

令和元年5月31日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18268

研究課題名(和文) 結晶粒を超微細化した鉄およびフェライト系ステンレス鋼の水素脆化特性

研究課題名(英文) Hydrogen embrittlement characteristics of ultrafine-grained iron and ferritic stainless steels

研究代表者

岩岡 秀明 (IWAOKA, Hideaki)

横浜国立大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：90751496

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではHigh-Pressure Torsion (HPT)加工により結晶粒を超微細化した純鉄に対して水素をチャージしながら引張試験を行った。試料としてHPT加工後に種々の温度で熱処理を行い結晶粒径を変化させたものを用いることで、結晶粒界が水素脆化に与える影響について調査した。全ての試料において水素脆化による延性の低下が見られたが、特に粒界体積割合が大きいものは水素をチャージすることで破壊形態がポイド合体型からせん断型へと変化した。せん断型の破壊が起きる場合の水素脆化感受性指数は粒界体積割合とともに増加しており、結晶粒界が水素脆化に強く影響を及ぼしていることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属材料は強度が高いほど水素脆化を起こしやすいことが知られており、強度が求められる構造物において水素脆化は深刻な問題である。結晶粒微細化は高強度を得るための代表的な手法ではあるが、高密度に導入された結晶粒界が水素脆化に及ぼす影響についてはこれまで十分に調査は行われていない。本研究では破壊形態によって結晶粒界の水素脆化への影響が異なることを明らかにし、結晶粒径をせん断型破壊が起こらないサイズに制御することで高強度かつ水素脆化が起こりにくい材料が得られる可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：In present study, the tensile tests while hydrogen charging were performed for the ultrafine-grained pure iron obtained by High-Pressure Torsion (HPT) processing. The effect of grain boundaries on hydrogen embrittlement was investigated by using a specimen whose grain size was changed by heat treatment at several temperatures. The deterioration in elongation by hydrogen embrittlement was confirmed in all specimens. Especially, when the volume fraction of grain boundaries is large, the fracture type changes from void coalescence type to shear type by charging hydrogen. The hydrogen embrittlement index increases with the volume fraction of grain boundary when shear-type fracture occurs, indicating that the grain boundary has a strong influence on hydrogen embrittlement.

研究分野：金属組織学

キーワード：水素脆化 HPT加工 結晶粒界

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素脆化は金属中に水素原子が入り込むことによって金属の強度や延性が低下し、破壊や破断が起こりやすくなる現象である。水素がき裂先端などの応力集中部に集まることによって起こるため、金属内の水素原子の動きやすさと水素脆化は密接に関係している。例えば、準安定オーステナイト系ステンレス鋼である SUS304 は変形を加えることによって水素脆化しやすくなるが、これは変形によってオーステナイト相が水素の拡散しやすいマルテンサイト相へと部分的に変態し、水素が通りやすい経路を形成するためとされている [Kanazaki et al., Int. J. Hydrogen energy, 33 (2008) 2604]。一般的に金属中に存在する溶質原子の拡散速度は結晶格子内と結晶粒界内では異なる。申請者がこれまで高圧ねじり (High-Pressure Torsion : HPT) 加工により結晶粒を超微細化した金属に対して水素透過試験を行ったところ、純 Fe において転位や空孔が水素のトラップサイトとして働くのに対し、結晶粒界は水素の低速拡散経路として働き、結晶格子中よりも遅く水素が拡散していることが明らかとなった。一方、この結晶粒界が水素脆化に及ぼす影響については、結晶粒界に水素原子がトラップされることで金属原子同士の結合が弱まり、破壊が起こりやすくなるとするシミュレーション予測もあるが [陸ら, 材料, 59 (2010) 589]、実験的な調査は十分なされていない。

### 2. 研究の目的

本研究では HPT 加工によって純 Fe の結晶粒を超微細化した後、熱処理によって結晶粒径を変化させた試料に対して水素をチャージしながら引張試験を行う。引張試験によって得られた機械的特性を水素をチャージしていない場合と比較し、結晶粒界が水素脆化に及ぼす影響について明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

純度 99.99% の Fe を 1173 K で 3 h 熱処理を行ったものを Anneal 材とした。この Anneal 材に HPT 加工を施して結晶粒径をサブミクロンサイズにまで超微細化した後、結晶粒径を変化させるため 225~350°C の種々の温度で 1 h 熱処理を施した。なお各試料の結晶粒径が熱処理温度とともに増加していることを電子線後方散乱回折 (EBSD) 解析により確認した。これらの試料を水酸化ナトリウム水溶液の入った電解槽に入れ、陰極水素チャージを行いながら、初期ひずみ速度  $8.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  で引張試験を行い、機械的特性に対する水素の影響を調査した。また、引張試験後の試験片の破断部をレーザー顕微鏡や走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、水素の有無、熱処理温度の違いによる破壊形態や絞り (断面減少率) の違いを比較した。また、試料中に含まれる水素の量は同条件で 1 h 水素チャージを行った試料に対して、熱脱離分析 (TDA) を行い測定した。

### 4. 研究成果

HPT 加工後、熱処理を行った Fe に対して、水素をチャージせずに引張試験を行った結果を Fig.1(a) に示す。HPT 材は結晶粒微細化により、引張強度は大幅に増加し、伸びは減少した。その後の熱処理で結晶粒が成長し、引張強度は減少するものの、伸びは回復した。Fig.1(b) にはこれらの試料に対して水素をチャージしながら引張試験を行った結果を示している。熱処理温度によらず全ての試料で水素チャージにより伸びが減少しており、水素脆化が起きていることが分かった。SEM による破面観察から得られた絞り値も同様に減少しており、延性の低下が確認された。この水素チャージによる絞り値の減少率を水素脆化感受性指数とし、粒界体積割合に対してプロットしたのが Fig.2 である。こちらの図から 275°C 以下で熱処理をしたものは急激に水素脆化感受性が高くなっているのが分かる。Fig.3 に HPT+225°C 材に対して引張

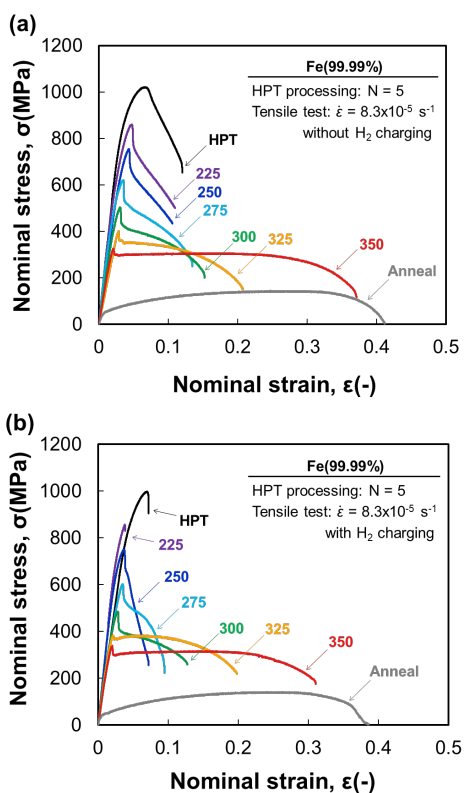


Fig.1 HPT 加工および熱処理した純 Fe の応力ひずみ曲線 ((a) 水素チャージなし、(b) 水素チャージあり)。図中の数字は HPT 加工後の熱処理温度。

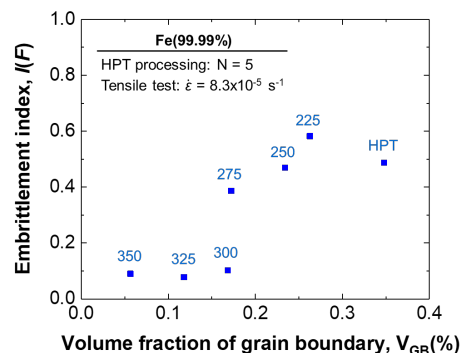


Fig.2 HPT 加工および熱処理した純 Fe の粒界体積割合に対する水素脆化感受性指数の変化。

試験を行った後の破断部をレーザー顕微鏡で 3D 観察をした結果を示す。未チャージ材は表面が凹型のポイド合体型、水素チャージ材は斜めに切ったようなせん断型の破壊が起きていることが分かる。その他の試料においては、300 ~ 350°C で熱処理したものは水素チャージの有無に依らずポイド合体型で破壊が起きていたが、225~275°C で熱処理したものは水素チャージによってせん断型の破壊が起きた。したがって Fig.2 で見られた水素脆化感受性指数の急激な増加はこの破壊形態の変化を反映したものであると考えられる。また、水素脆化感受性指数はポイド合体型で破壊する場合は粒界体積割合に依らず一定の低い値を取るのに対し、せん断型で破壊する場合には粒界体積割合とともに高くなっている。TDA の結果によると HPT 材は Anneal 材に比べ多量の水素を含んでおり、これらの水素は結晶粒界中に存在していると考えられる。そのため、結晶粒内で発生するポイドの発生成長に結晶粒界中の水素は影響しないのに対し、せん断型の破壊においては局所的な変形領域が結晶粒界を横切るため、そこに水素が供給され脆化が起こりやすくなっていると考えられる。

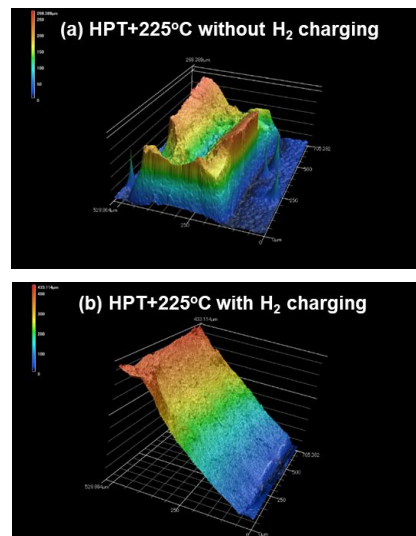


Fig.3 レーザー顕微鏡によって観察した HPT+225°C 材破断部の 3D 像((a)水素チャージなし、(b)水素チャージあり).

## 5 . 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 2 件)

[1] Hideaki Iwaoka, Tatsuya Ide, Makoto Arita, Zenji Horita, “Mechanical property and hydrogen permeability of ultrafine-grained Pd-Ag alloy processed by high-pressure torsion”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (2017) 24176-24182. 査読有  
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.235

[2] Hideaki Iwaoka, Tatsuya Ide, Makoto Arita, Zenji Horita, “Hydrogen diffusion in ultrafine grained iron with the body centered cubic crystal structure”, *Philos. Mag. Lett.*, 97 (2017) 158-168. 査読有  
DOI: 10.1080/09500839.2017.1300702

### 〔学会発表〕(計 2 件)

[1] 岩岡秀明, 森本修平, 廣澤渉一, “純鉄の水素脆化に及ぼす結晶粒径の影響” 日本金属学会 2018 年秋期講演大会, 2018.9.19-21, 東北大学 (宮城県)

[2] Hideaki Iwaoka, Shuhei Morimoto, Shoichi Hirosawa, “Effect of grain size on hydrogen embrittlement of ultrafine-grained iron processed by high-pressure torsion”, The 10th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 10), 2019.8.18-22, Xi'an (China)

### 〔図書〕(計 0 件)

### 〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：

取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
なし

## 6．研究組織

(1)研究分担者  
なし

(2)研究協力者  
なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。