

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B)）

研究期間：2019～2022

課題番号：19KK0095

研究課題名（和文）マルテンサイト変態可視化システムとX線CTによる水素脆性メカニズムの解明

研究課題名（英文）Mechanism study of hydrogen embrittlement by martensite transition visualization system and X-ray tomography

研究代表者

内一 哲哉（Uchimoto, Tetsuya）

東北大学・流体科学研究所・教授

研究者番号：70313038

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：相変態の観点からのオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆性のメカニズム解明を解明するために、水素チャージ材の材料試験時にマルテンサイト変態のその場観察を定量的に行う新しいシステムを開発し、水素チャージ材の引張り試験片と疲労試験片の相変態を評価した。引張り試験では、水素により加工誘起マルテンサイト変態が促進されることを確認した。考察のため、シンクロトロン放射光施設において引張り試験時のその場相分析を行い、水素チャージによりイプシロン相の生成が促進されマルテンサイト相が生成したことを確認した。疲労試験では、水素により亀裂周辺のマartenサイト変態が抑制され、かつ亀裂面が接触していることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素化社会に向けて、水素用材料の水素脆性メカニズムの解明が求められている。オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆性メカニズムの理解のためには、特に相変態の観点からの検討が重要である。本研究で開発した高分解能マルテンサイト可視化システムは水素チャージ材の材料試験時のマルテンサイト変態の定量的その場観察が可能であり、メカニズム解明のツールとなりうる。また本研究では、疲労試験では水素チャージがマルテンサイト変態を抑制し、引張り試験では逆に促進するという新たな知見を得ており、メカニズムの理解に向けて新たな展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：To understand the mechanism of hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels from the viewpoint of phase transformation, we developed a novel system for quantitative in-situ observation of martensitic transformation during material testing of hydrogen-charged materials and evaluated phase transformation in tensile and fatigue specimens of hydrogen-charged materials. In the tensile test, it was confirmed that hydrogen enhanced the work-induced martensitic transformation. For discussion, in-situ phase analysis during tensile tests was performed at the synchrotron radiation facility, and it was confirmed that the hydrogen charge promoted the formation of the epsilon phase and the martensitic phase. Fatigue tests confirmed that hydrogen suppressed martensitic transformation around the cracks and that the crack surfaces were in contact.

研究分野：材料評価

キーワード：非破壊評価 破壊力学 水素脆性 オーステナイト系ステンレス鋼

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 (共通)

1 . 研究開始当初の背景

水素化社会に向けて、燃料電池車用の水素ステーションの普及が課題となっているが、その一番の妨げとなっているのは、水素用材料として用いられるオーステナイト系ステンレス鋼が水素適合性(水素脆化)の観点から特殊かつ高価な鋼種に規制されている点である。この解決のためには、バルブ、配管類を含む高圧水素ガス利用機器用材料として期待されるオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆性メカニズムを明らかにすることが求められる。オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆性については、オーステナイト相の安定性と水素脆性感受性が相関することは明らかとなっているが、水素脆性メカニズムに対して相変態したマルテンサイト相がどのように寄与するかについては、統一的な見解が得られていない。

一方で申請者らは、水素曝露したオーステナイト系ステンレス鋼の低ひずみ速度引張り試験のマルテンサイト変態を、その磁気特性に着目して渦電流試験により評価しており、水素チャージによりマルテンサイト変態が促進されるというこれまでと異なる知見を得ており、マルテンサイト相の水素脆性に対する寄与を分析する必要性を示唆している。

2 . 研究の目的

本研究課題では、相変態の観点からのオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆性のメカニズム解明を解明するために、水素チャージ材の材料試験時にマルテンサイト変態のその場観察を定量的に行う新しいシステムを開発し、相変態のモニタリングを行う。開発したシステムを用いて、水素チャージしたオーステナイト系ステンレス鋼の引張り試験と疲労試験のモニタリングを行い、マルテンサイト変態が水素脆性に寄与するメカニズムを明らかにする。以上を達成するために、日仏の研究チームの連携により下記について研究を実施する。

- A) マルテンサイト変態に伴う磁気特性分布を高分解能で測定することが可能な磁気光学効果磁気センサを用いた高分解能マルテンサイト可視化システムを構築し、システムの検証を行う。
- B) 高分解能渦電流可視化システムを用いて水素チャージ材の途中止め材料試験を行った試験片を測定すると共に、同試験片のEBSD分析、シンクロトロン放射光シンクロトロン放射光施設において引張り試験時のその場相分析を行い、検証と考察を行う。

3 . 研究の方法

(1) 高分解能渦電流可視化システムの構築

高分解能渦電流可視化システムと磁気光学素子を用いたプローブの概略図を図1に示す。偏光ビームスプリッター(PBS)を用いて、磁気光学素子における偏光面の回転角を高精度に測定する。波長 650 nm 赤色レーザー光源から発振したレーザーは、ハーフミラーを透過しファラデー素子に入射する。素子に成膜した反射膜でレーザーは反射し、半波長板を通過したのちに PBS に至る。それぞれを PD によって受信し出力の差動信号を磁気光学素子の偏光面の回転角としてロックインアンプにて測定する。プローブは、励磁コイルと、磁気光学素子から構成される。素子としてビスマス置換鉄ガーネット膜(Bi:YIG[1])を使用した。信号発生器よりコイルに励磁電流を流すと同時に、これをロックインアンプの参照信号として入力し、ノイズの除去を試みる。

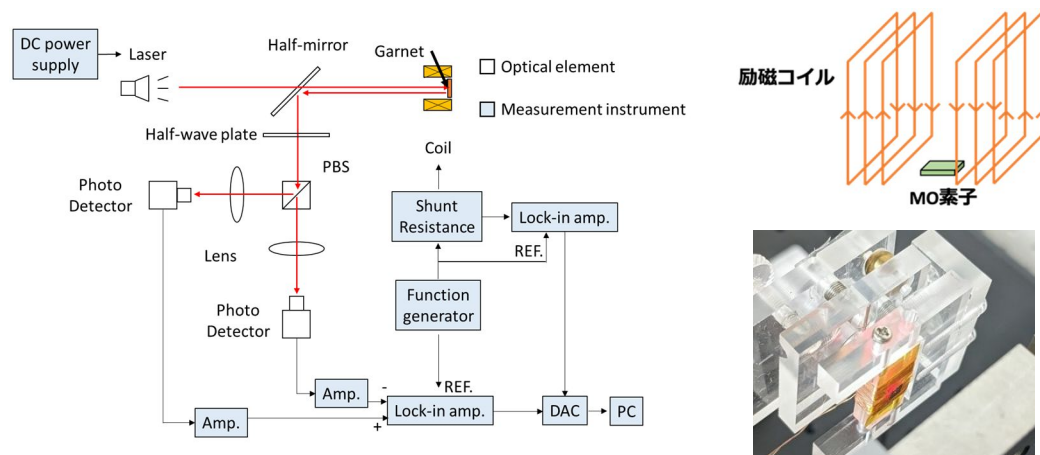


図1 高分解能渦電流可視化システム(左)と磁気光学素子を用いたプローブ(右)

本システムの検証のために、ASTM-E647 に準拠した CT 試験片を用いた疲労試験を行い、この疲労亀裂の測定を行った。供試材はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の溶体化処理材である。作製した CT 試験片のうち半数を高圧水素ガスに曝露し、水素チャージを行う。曝露条件

は 270°C, 100 MPa 環境下で 300 h である。疲労試験は室温・大気雰囲気中において行い, 応力拡大係数と応力比をパラメータとして試験を行った。

(2) 水素チャージ材の途中止め材料試験を用いたマルテンサイト変態の評価

試験片には, 厚さ 2.0 mm のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 板材を JIS Z2241 14B に則りドッグボーン形状(全体で 144 mm × 32 mm)に加工したものを使用した。試験片に対し, 100 MPa, 543 K の条件で 200 時間の高圧水素チャージを行った。水素チャージ前後の試験片に対する低ひずみ速度引張試験は, 島津製作所 AG-X plus 万能試験機を用いて行った。ひずみ速度は $5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で一定とし, 付与するひずみを 0, 5, 10, 15% と変化させて試験を行った。

ECT 試験には, 同軸 TR(transmitter-receiver)型プローブを使用した。励磁コイルの外径, 内径, 高さ, 線径, 巻き数はそれぞれ 3.0 mm, 1.5 mm, 3.0 mm, 0.05 mm, 415 回とした。検出コイルの外径, 内径, 高さ, 線径, 巻き数はそれぞれ 1.0 mm, 0.7 mm, 2.5 mm, 0.05 mm, 300 回とした。励磁周波数, 励磁電圧, リフトオフはそれぞれ 50 kHz, 0.5 V, 0.1 mm で一定とした。ECT 信号は試験片の平行部中央付近にプローブを置いた状態で測定した。

ECT 試験で得られた信号を辺要素有限要素法に基づく数値解析により得られた値と比較することで, 透磁率と導電率を推定した。数値解析には, 変形磁気ベクトルポテンシャル法(Reduced A method, Ar 法)を解く電磁場解析手法を用いた。比透磁率, 導電率, リフトオフの 3 つを変化させた解析を行う事で, それぞれのパラメータが ECT 信号に与える影響を調べた。

上述した低ひずみ速度引張試験とは別に, 引張試験をしながらシンクロトロン放射光による X 線回折を用いて相分析を行う in-situ 試験も行った。シンクロトロン試験は, European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)にて行った。シンクロトロンの波長は 0.140883 \AA であり, CeO_2 粉末を標準物質として校正した。試験片と検出器の距離を 0.35 m で一定とし, ピクセルサイズを $47.2 \mu\text{m} \times 47.2 \mu\text{m}$ とした。ECT 試験に用いた試験片ではシンクロトロン試験には大きすぎるため, より小さな試験片を用いた。ECT 試験に用いたものと同じロットの SUS304 板材を全体で $36 \text{ mm} \times 8.0 \text{ mm}$ のドッグボーン形状に加工し試験片とした。ひずみ速度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で一定とし, 15% までひずみを付与した。

4. 研究成果

(1) 高分解能渦電流可視化システムの構築

応力比 $R = 0.5$, 応力拡大係数 $K = 30 \text{ MPa}$ の疲労試験片の疲労亀裂について構築したシステムを用いて渦電流信号を取得した。水素チャージ材, 未チャージ材, EDM スリットの渦電流信号を比較したものを図 2(左)に示す。水素チャージにより信号強度が著しく低下し, かつマルテンサイト変態が抑制されていることが示唆される結果である。電磁場数値解析を用いて渦電流信号を計算し, 実験信号との比較に基づいて, 亀裂周辺の比透磁率, 即ちマルテンサイト変態量を評価した。図 2(右)に示されるように, 疲労試験条件にかかわらず, 水素チャージによりマルテンサイト変態が抑制されていることがわかる。同様に, 数値解析との比較により, 水素チャージにより亀裂面の接触の度合いも増していることもわかった。これは, 破面の形態が水素により変化していることを示唆しており, 構築したシステムにより, マルテンサイト変態量と亀裂面の接触を定量的に評価できることがわかった。

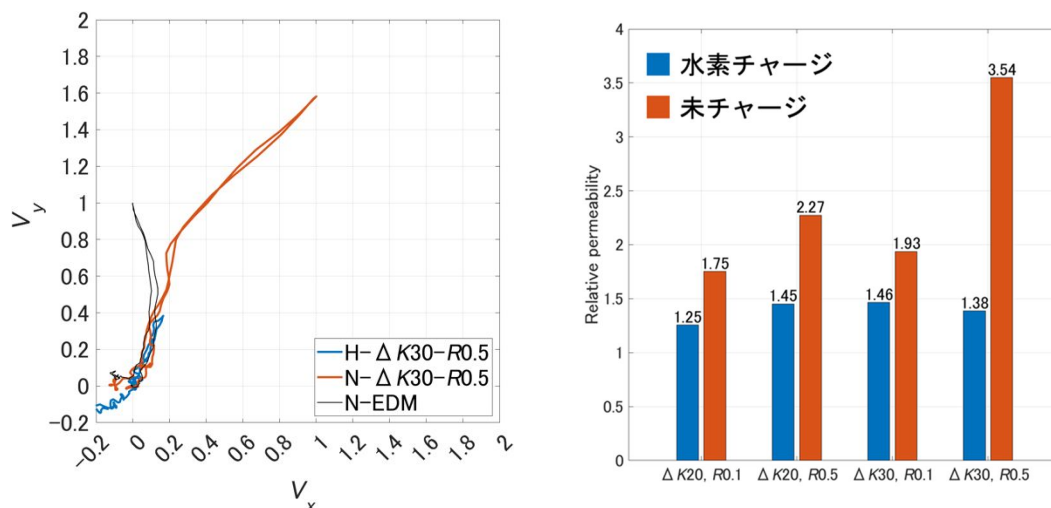


図 2 構築したシステムにより取得した渦電流信号 (左) と推定した亀裂周辺の比透磁率 (右)

(2) 水素チャージ材の途中止め材料試験を用いたマルテンサイト変態の評価

ECT 試験の結果として、試験片に付与したひずみと推定した比透磁率との関係を図 3 に示す。水素チャージの有無に関わらず、付与ひずみの増加に伴い試験片の比透磁率は増加した。この結果から、比透磁率の増加は加工誘起マルテンサイト変態によるものだと考えられる。また、おなじ付与ひずみ量でも水素チャージ後の試験片のほうがより高い比透磁率を示すことから、水素チャージが相変態に影響を与えることが示唆された。また、この ECT 試験結果の妥当性を調べるため電子後方散乱回折像法 (Electron backscatter diffraction: EBSD) による相分析や振動試料型磁力計 (Vibrating-sample magnetometer: VSM) による磁気特性評価も行ったが、いずれも ECT 試験と同様の結果を示し、その妥当性を裏付ける結果となった。

次に、in-situ シンクロトロン回折試験の結果を図 4 に示す。代表例として、0、5、10、15% のひずみを付与したときと、15% のひずみを付与して除荷した後の試験片の回折パターンを示す。未チャージ試験片ではひずみを増加させても相はわずかに確認できたただけであったが、水素チャージ試験片では相はより顕著に増加しており、10% 以上のひずみ付与でほぼ一定となった。相については、未チャージ試験片からは全く確認できなかったのに対し、水素チャージ試験片では若干の膨らみが確認され、除荷後僅かに増加した。

一般に水素チャージはオーステナイト系ステンレス鋼のオーステナイト相 (γ 相) を安定化さ

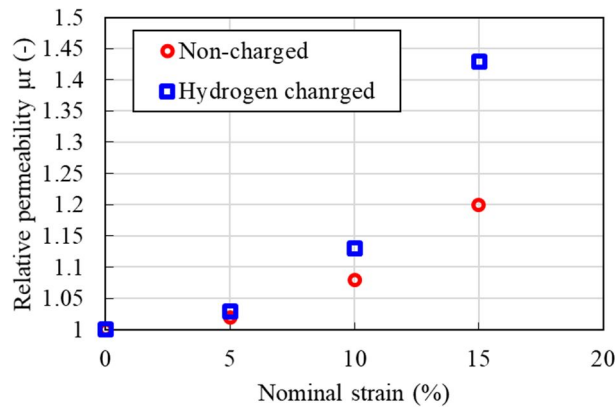
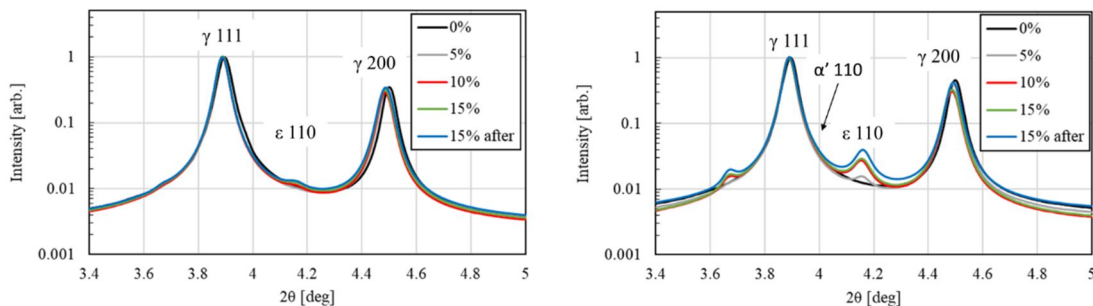


図 4 公称ひずみと推定した比透磁率との関係

せることが知られている [2] が、今回の結果は逆に水素チャージによってオーステナイト相がマルテンサイト相へと変態しやすくなっていることを示している。これらの結果は、変態の中間相である ϵ 相の影響であると思われる。準安定オーステナイト系ステンレス鋼である SUS304 に水素をチャージすると、 γ 相は安定化するものの α 相への中間相である ϵ 相に変態しやすくなることが知られている [3]。今回の実験では引張試験後の ECT 試験から α 相の現出が確認され、更に in-situ 試験によってひずみが付与されている状態において相が生じていることが確認されている。従って、水素チャージ試験片は中間相である ϵ 相が生成されたことで、マルテンサイト変態に至ったのではないかと考えられる。



(a) Non-charged specimen.

(b) Hydrogen charged specimen.

図 5 in-situ シンクロトロン回折試験結果

参考文献

[1] T. Ishibashi, "Magneto-optical Imaging Using Bismuth Substituted Iron Garnet Films Prepared by Metal Organic Decomposition", J. Magn. Soc. Jpn., 44, (2020), 108-116
 [2] K. J. L. Iyer, "Comments on the influence of hydrogen on austenite to martensite transformation," Scripta Materialia, 6, 8, (1972), 721-725.
 [3] M. Hatano, Y. Kubota, T. Shobu, S. Mori, "Presence of ϵ -martensite as an intermediate phase during the strain-induced transformation of SUS304 stainless steel," Philosophical Magazine Letters, 96, 6, (2016), 220-227.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sho Takeda, Yoshikazu Ohara, Tetsuya Uchimoto, Hiroto Enoki, Takashi Iijima, Eri Tokuda, Takumi Yamada, Yuzo Nagatomo	4. 巻 47
2. 論文標題 Characterization of fatigue crack of hydrogen-charged austenitic stainless steel by electromagnetic and ultrasonic techniques	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 32223 ~ 32234
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2022.07.105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shurui Zhang, Benjamin Ducharne, Gael Sebald, Sho Takeda, Tetsuya Uchimoto	4. 巻 134
2. 論文標題 Magnetic indicators for evaluating plastic strains in electrical steel: Toward non-destructive assessment of the magnetic losses	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 NDT and E International	6. 最初と最後の頁 102780 1~12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ndteint.2022.102780	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 G. Diguët, B. Ducharne, S. El Hog, F. Kato, H. Koibuchi, T. Uchimoto, H.T. Diep	4. 巻 579
2. 論文標題 Monte Carlo studies of skyrmion stabilization under geometric confinement and uniaxial strain	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 170819 1~13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmmm.2023.170819	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Sho TAKEDA, Tetsuya UCHIMOTO, Damien FABREGUE, Justine PAPILLON, Joel LACHAMBRE
2. 発表標題 Evaluation of the Hydrogen Effect on Stress Field during Fatigue Testing of Austenitic Stainless Steel by Digital Image Correlation
3. 学会等名 20th International Symposium on Applied Electromagnetics and Mechanics (ISEM 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Benjamin DUCHARNE, Gael SEBALD, Shurui ZHANG, Sho TAKEDA, Tetsuya UCHIMOTO
2. 発表標題 Inductance spectroscopy for electrical steel characterization
3. 学会等名 20th International Symposium on Applied Electromagnetics and Mechanics (ISEM 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 滝上紘大, 武田翔, 内一哲哉
2. 発表標題 渦電流磁気指紋法を用いた炭素鋼における圧縮残留応力の定量的評価
3. 学会等名 日本機械学会 M&M 2022 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金井一樹, 武田 翔, 内一哲哉, 石橋隆幸
2. 発表標題 磁気光学効果を利用した高解像渦電流試験プローブの性能評価
3. 学会等名 日本非破壊検査協会 2022年度 秋季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuki Kanai, Sho Takeda, Tetsuya Uchimoto, Takayuki Ishibashi
2. 発表標題 Performance Evaluation of High Resolution Eddy Current Probe Using Magneto-Optical Effect
3. 学会等名 The 19th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 呉 泰成, 武田 翔, 内一 哲哉, 味戸 沙耶, 小山 元道, 秋山 英二
2. 発表標題 渦電流試験による水素チャージしたオーステナイト系ステンレス鋼のマルテンサイト相変態とマイクロクラックの評価
3. 学会等名 日本機械学会東北支部 東北学生会 第53回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 宮内陽奈, 武田翔, 内一哲哉, Nicolas Mary, 味戸沙耶, 秋山英二, 榎浩利, 飯島高志
2. 発表標題 電磁非破壊試験を用いた準安定オーステナイト系ステンレス鋼におけるマルテンサイト変態と水素脆化との関係性の検討
3. 学会等名 腐食防食学会：第68回材料と環境討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hina Miyuchi, Tetsuya Uchimoto, Sho Takeda, Nicolas Mary, Hiroto Enoki, Takashi Iijima
2. 発表標題 Investigation of Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steels by Electromagnetic Nondestructive Testing Method
3. 学会等名 Eighteenth International Conference on Flow Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内一 哲哉, 武田 翔, 徳田 衣莉, 高木 敏行, 山本 宏樹, 飯島 高志, 榎 浩利
2. 発表標題 電磁非破壊評価を用いたオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆性試験における相変態評価
3. 学会等名 鉄鋼協会 2020年秋季講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Sho TAKEDA, Tetsuya UCHIMOTO, Toshiyuki TAKAGI, Hiroki YAMAMOTO, Hirotoishi ENOKI, and Takashi IIJIMA
2. 発表標題 EDDY CURRENT TESTING AS AN EVALUATION METHOD OF THE PHASE TRANSITION OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS BY HYDROGEN CHARGING
3. 学会等名 The 24th International Workshop on Electromagnetic Nondestructive Evaluation (ENDE2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武田 翔, 徳田 衣莉, 内一 哲哉, 高木 敏行, 山本 宏樹, 飯島 高志, 榎 浩利
2. 発表標題 オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆性試験における渦電流試験による相変態評価
3. 学会等名 日本機械学会 M&M2019 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Eri Tokuda, Sho Takeda, Tetsuya Uchimoto, Toshiyuki Takagi, Hirotoishi Enoki, Takashi Iijima
2. 発表標題 Hydrogen Embrittlement Evaluation Using Eddy Current Testing on Fatigued Specimens of Hydrogen Charged Austenitic Stainless Steel
3. 学会等名 Sixteenth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳田衣莉, 武田翔, 内一哲哉, 高木敏行, 榎浩利, 飯島高志
2. 発表標題 電磁非破壊評価による水素曝露したオーステナイト系ステンレス鋼の疲労き裂 進展過程の検討
3. 学会等名 日本機械学会東北支部 第55期総会・講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	武田 翔 (Takeda Sho) (10826225)	東北大学・流体科学研究所・助教 (11301)	
研究分担者	榎 浩利 (Enoki Hirotoshi) (90160374)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員 (82626)	
研究分担者	飯島 高志 (Iijima Takashi) (90356402)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・招聘研究員 (82626)	
研究分担者	鯉淵 弘資 (Koibuchi Hiroshi) (00178196)	茨城工業高等専門学校・国際創造工学科・研究員 (52101)	
研究分担者	Kim Hyunjeong (Kim Hyunjeong) (00614645)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------