

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360054

研究課題名（和文） その場観察統合化ナノメカニカルテストによる
環境ぜい化機構の解明研究課題名（英文） Investigation into the degradation mechanism of environmental
embrittlement using integrated in-situ nano mechanical testing

研究代表者

箕島 弘二（MINOSHIMA KOHJI）

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：50174107

研究成果の概要（和文）

材料中に侵入・吸蔵する水素によって強度特性や機械的特性が低下する水素ぜい化機構を、ナノスケールにおける塑性変形特性の観点から検討した。ナノインデンテーション法を用いて高強度鋼やそのモデル材を調べた結果、水素吸蔵によって塑性変形を助長することがわかった。この傾向は別途実施した薄膜を対象とした界面破壊じん性試験でも確認され、水素によってき裂周辺にある薄膜の塑性変形が助長されるため、見かけの破壊じん性値が変化することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In the light of plastic deformation at nano scale, this study investigated the mechanism of hydrogen embrittlement which is caused by hydrogen diffusion into a material. Nano indentation applying to high strength steels and model materials revealed that hydrogen absorption enhanced plastic deformation. This finding was also observed in the interfacial fracture toughness test, indicating that plastic deformation of thin film (which surrounds crack propagation) was promoted by hydrogen absorption, leading the variation in apparent fracture toughness.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2009年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：その場観察，ナノメカニカルテスト，水素ぜい化，高強度材料，塑性特性

1. 研究開始当初の背景

高強度鋼は使用環境からの水素の侵入・吸蔵によって、機械的特性が著しく劣化し、ぜい性的に破壊する「水素ぜい化割れ」を生じることが古くから知られている。この水素ぜい化感受性は、材料の機械的特性や化学成分、前処理（予ひずみ、冷間加工、硬化処理など）に大きく依存し、材料中に侵入・吸蔵された

水素が変形・破壊特性に及ぼす影響を解明する必要がある。

水素ぜい化のメカニズムは、水素が原子間結合力を低下させる格子ぜい化説、もしくは水素が転位の移動を容易にさせる局所塑性変形助長説などが有力と考えられているが、材料に侵入した水素は変形を促進するのか、もしくは抑制するのかというメカニズムの

本質は未だに不明である。

高強度鋼の水素ぜい化に関する研究について、従来は mm オーダの試験片を用いた遅れ破壊試験などによって検討されているため、水素ぜい化の端緒となるナノ領域の変形特性を実験的に解明することは困難である。加えて水素ぜい化感受性が高い高強度鋼は、複雑な微視組織（固溶強化、析出強化、結晶粒微細化強化など）を nm 領域で制御することで高強度化を目指している。したがって、nm オーダの局所領域の変形特性（ナノ変形特性）に及ぼす水素の影響を解明することが水素ぜい化のメカニズム解明や耐水素ぜい化指針を得るうえで必要不可欠であり、これらの知見は先進高強度鋼の開発に貢献する。

2. 研究の目的

本研究では、高強度鋼を始めとする各種材料の変形や破壊に対する水素の影響を明らかにする目的で、ナノスケールの局所領域を対象にした実験技術を構築する。これにより、水素ぜい化の端緒となるナノ変形特性に及ぼす水素の影響を明らかにし、その知見に基づいてき裂進展特性（破壊じん性）の解明や新たな水素ぜい化評価法を検討した。すなわち、1) ナノ変形特性に及ぼす水素の影響を明らかにしたうえで、2) ナノ薄膜-基板界面という理想材料モデルを用いた破壊じん性に及ぼす吸蔵水素の影響を検討した。さらには 3) 新たな水素ぜい化感受性の評価法を検討することを目的とした。それぞれの研究概要を以下に示す。

1) ナノ領域の変形特性評価には、ナノインデンテーション法を用い、高強度鋼のナノ塑性変形に及ぼす水素の影響を調べた。複数の高強度鋼とそれらをモデル化した単純組織材料を対象にして、水素によるナノ塑性変形の抑制や助長の条件について調べた。

2) 破壊現象を規定する力学パラメータの一つである破壊じん性に及ぼす水素の影響を調べた。材料中のき裂は、き裂先端における原子間結合の切断と周囲の塑性変形を伴って進展するが、水素はその双方に影響を及ぼすことが予想される。このため、メカニズムの本質的理解には、水素が原子間結合力に及ぼす影響と局所の塑性変形特性に及ぼす影響とを切り分けて考え、それらとじん性の関係を明らかにすることが有効である。そこで、基板上に成膜したナノ薄膜という理想化した系をモデル材とし、破壊箇所を薄膜と基板の界面に限定すること、また、ナノ薄膜によりき裂周囲の塑性変形が制御可能なことを利用した系で、界面破壊じん性に及ぼす水素の影響について検討した。

3) 上述 1) のインデンテーション法（押し込み法）は簡便な力学特性評価法である。この試験法によって水素ぜい化によるき裂を発生

させることができれば、新たな評価法になりうる。そこで、この方法に基づく評価技術の開発についても検討した

3. 研究方法と成果

1) ナノ塑性特性に及ぼす水素の影響

ナノ領域の塑性変形特性に及ぼす水素の影響を明らかにするために、水素を吸蔵した各種高強度鋼に対するナノインデンテーション試験を実施した結果、マルテンサイト鋼（SCM435）では吸蔵水素によりナノ硬さが増加した⁽¹⁾。これは、押し込み負荷中に発生する交差すべりが水素によって抑制されることに起因すると考えられ、これは既往研究⁽²⁾でも支持されている。一方、別の高強度鋼であるマルエージ鋼では異なった結果を示した。図1に水素吸蔵前後の硬さと圧痕サイズの関係を示すが、圧痕サイズが結晶粒径より十分小さいナノ領域において、水素吸蔵後にナノ硬さが減少した。この結果は、既往の研究では見られない傾向であり、交差すべりの抑制とは異なる機構が働いていると考えられる。

そこで、単純組織である Ni 多結晶材料を用いて検討した。不純物や転位などの潜在欠陥の有無の影響も検討するために、Ni 多結晶焼なまし材および納入材を用いた。水素吸蔵前後のナノインデンテーション試験を実施し、水素吸蔵によるナノ硬さの変化を求めた。水素吸蔵時のナノ硬さ (H_{hydrogen}) を未吸蔵時のそれ (H_{virgin}) で除して整理した結果を図2に示す。焼なまし材ではナノ硬さの増加、納入材ではナノ硬さの減少という、相反する結果となった。この原因を検討するために、微視組織を TEM で観察した（図3）。マルエージ鋼（図3(a)）には微細な析出物が存在し、Ni 多結晶の納入材（図3(c)）でも、焼なまし材と比較して多くの不純物や転位が存在している。これらの潜在欠陥は押し込み中の転位運動を阻害すると考えられる。しかし、水素が吸蔵されると図1や図2のとおりナノ硬さは減少することから、水素による「転位と障害物間の弾性相互作用の減少⁽³⁾」が生じ、塑

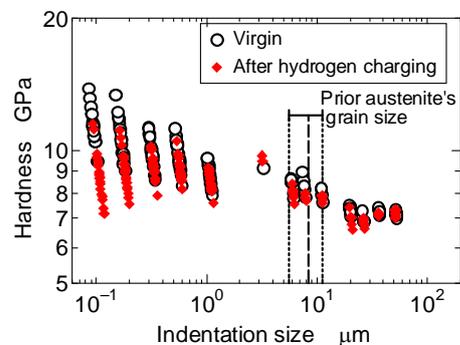


図1 マルエージ鋼の硬さに及ぼす水素の影響。水素吸蔵により、ナノ領域の硬さが減少した。

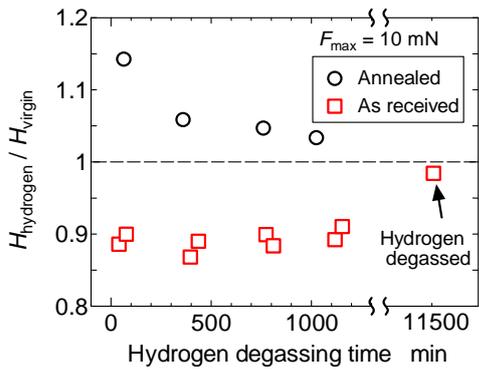


図 2 Ni 多結晶の水素吸蔵後の時間経過による硬さの変化。熱処理の有無により、ナノ硬さに及ぼす水素の影響が異なった。

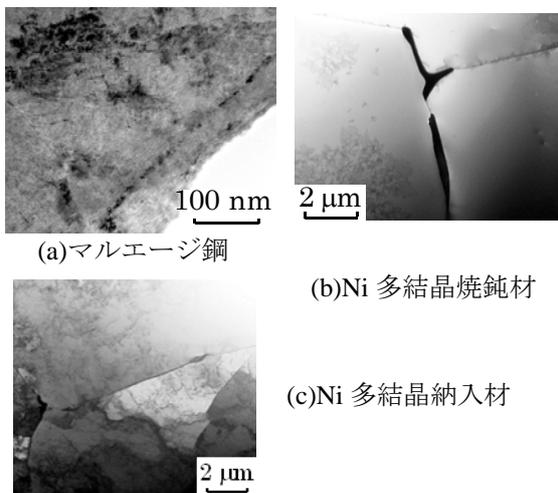
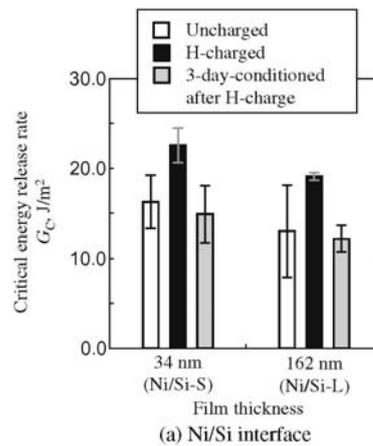


図 3 TEM 観察結果：水素吸蔵により硬さが減少した材料(a)(c)では、析出物や転位組織が存在し、水素による転位と障害物間の弾性相互作用の減少が働いたと考えられる。

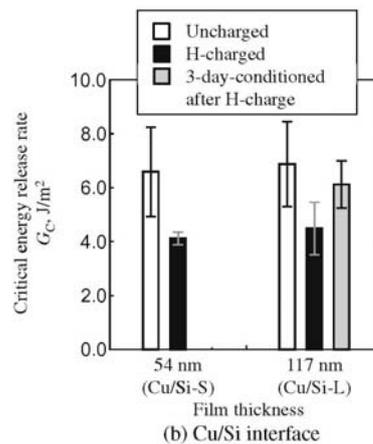
性変形が助長されたと思われる。つまり、この機構が交差すべりの抑制よりも強く働いたため、ナノ硬さが減少したものと結論づけた。

2) ナノ薄膜-基板界面破壊じん性に及ぼす水素の影響

ナノ薄膜と基板の界面破壊じん性を対象にし、破壊とその周辺の局所塑性変形特性を切り分け、それらの水素の影響を調べた。Si 基板上に成膜した Ni と Cu 薄膜(膜厚は Ni: 34, 162 nm, Cu: 54, 117, 212 nm) の試料を用意した。この試験片に水素を吸蔵したのちに薄膜/基板界面の破壊じん性を評価するために、4点曲げ試験法による界面き裂進展試験を実施した。試験から得られたき裂進展荷重より、限界エネルギー解放率 G_c を算出した結果を図 4 に示す。なお、薄膜の塑性変形は考慮していないため、 G_c は弾性体を仮定した見かけの強度値(界面破壊じん性)である。Ni 薄膜



(a) Ni/Si interface

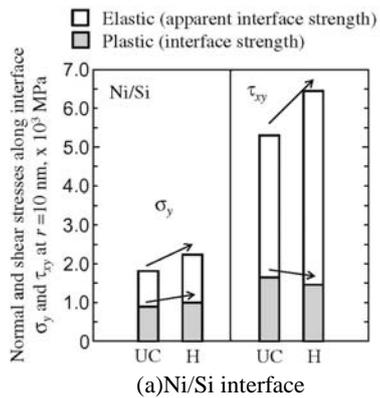


(b) Cu/Si interface

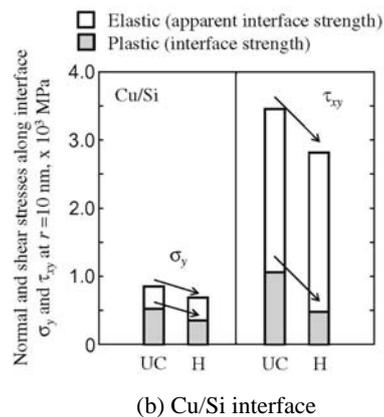
図 4 4点曲げ試験より求めた界面破壊じん性値 G_c : G_c は弾性変形のみを見かけの破壊じん性値であり、水素吸蔵によって変化することがわかる。

では、吸蔵水素によって G_c が増加しており、この傾向は膜厚によらず見られる。一方、Cu 薄膜では Ni 薄膜の場合とは逆に、水素吸蔵によってじん性の低下が見られる。この吸蔵水素による界面破壊じん性の増加・減少には、界面き裂先端近傍の局所塑性変形が大きく影響していると考えられる。そこで、別途ナノインデンテーション試験により、薄膜の塑性変形特性を評価し、これを基に有限要素解析を併用して応力-ひずみ曲線を推定した結果、Ni および Cu 薄膜ともに水素の吸蔵により、降伏応力が低下し軟化する傾向を示した。

つぎに、界面破壊じん性試験のき裂進展駆動力を求めるために、4点曲げ試験の有限要素解析を実施した。Ni/Si 界面のき裂先端(き裂先端から 10 nm)の垂直およびせん断応力値を図 5(a)に示す。この結果、垂直応力に比べてせん断応力が支配的になっていることがわかる。図の弾性解析では、水素吸蔵によりき裂先端の応力場を支配するせん断応力分布は上昇したため、見かけのじん性が高くなったと考えられる。一方、薄膜の塑性変形



(a) Ni/Si interface



(b) Cu/Si interface

図5 界面破壊実験のき裂先端における垂直およびせん断応力：弾性解析および弾塑性解析の応力値と水素吸蔵の有無の比較

を考慮した弾塑性解析では、水素吸蔵後のせん断応力場は非吸蔵材とほぼ変わらない。したがって、塑性変形を考慮した Ni/Si における真の界面破壊じん性には、水素の影響はほとんどない。換言すれば、図4に示した水素による見かけの破壊じん性の変化は、き裂先端に集積した水素による薄膜の降伏応力低下に起因し、塑性変形の助長によるものと考えられる。

Cu/Si 界面の結果も同様に図5(b)に示す。き裂先端の応力場は Ni 薄膜と同様にせん断応力が支配的であった。薄膜の塑性変形を考慮することで、応力分布を支配するせん断応力分布は、水素吸蔵材と非吸蔵材は大きく異なっている。つまり、この材料でも水素による薄膜の塑性変形を助長すると考えられるが、図4のように見かけの破壊じん性も低下している。これより、この材料では界面の結合力を示す真の破壊じん性値も低下したと考えられる。

3) 押し込み試験法を利用した水素ぜい化感受性評価法の検討

先の 1) で検討したマルエージ鋼に水素を

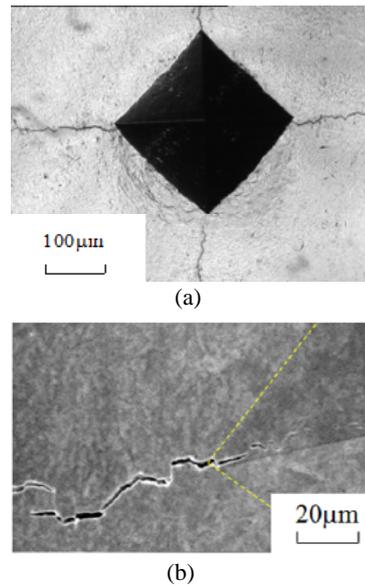


図6 水素吸蔵のマルエージ鋼に生じた押し込み負荷による表面き裂（ラジアルクラック）。

吸蔵させたのちに大荷重の押し込み試験（300 N）を実施すると、図6(a)に示すように圧痕四隅からき裂が生じることがわかった。図6(b)に圧痕隅の拡大 SEM 写真を示すが、き裂は結晶粒界に沿って進展することがわかり、本供試材の水素ぜい化破壊と同様な傾向を示している。しかも、水素未吸蔵材ではき裂は発生しなかったことから、このき裂は水素ぜい化によって生じたものである。

つぎに、き裂発生強度を求めるために、有限要素解析を用いて応力解析を行った。FEM モデルは供試材と同じ時効処理を行ったマルエージ鋼の材料特性とし、3次元 1/4 モデルで弾塑性解析を行った。水素ぜい化き裂の発生駆動力は、き裂面に作用する引張垂直応力が支配することから、アコースティック・エミッションを併用してき裂発生時期を同定し、その時の垂直応力を調べた結果、0.65 GPa と求まった。この破壊強度値は、未吸蔵材の引張強度よりも相当に低い値となり、水素ぜい化によるものである。以上のように、押し込み試験法を利用した水素ぜい化特性の評価法を提案した。

参考文献

- (1) 箕島ら, 日本機械学会創立 110 周年記念 2007 年度年次大会講演論文集, Vol.1 (2007), pp.91-92.
- (2) K. A. Nibur et al., Acta Materialia, Vol. 54 (2006), pp. 2677-2684.
- (3) P.J. Ferreira et al., Acta Materialia, Vol. 47 (1999), pp. 2991-2998.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

1. Masanori Nakatani, Kohji Minoshima, "Influence of activation energy and sensitivity to hydrogen embrittlement on fatigue strength degradation by irreversible hydrogen in high-strength steels", *Fatigue & Fracture of Engineering Materials and Structures*, Vol. 34, Issue 5, pp.363 - 373, (2011). (査読有り)
2. Masanori Nakatani, Kohji Minoshima, "Fatigue Strength Degradation by Irreversible Hydrogen in Cold Drawn Eutectoid Steels", *Key Engineering Materials*, Vols. 462-463, pp.188-193, (2011). (査読有り)
3. 中谷正憲, 藤原弘章, 崎原雅之, 箕島弘二, "非拡散性水素吸蔵条件下における伸線強加工高強度鋼の疲労き裂進展特性と脱離水素の可視化", *日本機械学会論文集 A 編*, Vol. 76, No. 769, pp. 1214-1220, (2010). (査読有り)
4. Hiroyuki Hirakata, Takeshi Yamada, Yoshiaki Nobuhara, Akio Yonezu and Kohji Minoshima, "Hydrogen Effect on Fracture Toughness of Thin Film/Substrate Interfaces", *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 77, pp. 803-818, (2010). (査読有り)
5. Akio Yonezu, Masanori Arino, Toshiyuki Kondo, Hiroyuki Hirakata, and Kohji Minoshima, "On Hydrogen-induced Vickers Indentation Cracking in High-strength Steel", *Mechanics Research Communications*, Vol. 37, pp. 230-234 (2010). (査読有り)

[学会発表] (計 6 件)

1. Akio Yonezu, Masanori Arino, Toshiyuki Kondo, Hiroyuki Hirakata and Kohji Minoshima, "Evaluation of Susceptibility to Hydrogen Embrittlement Cracking in High Strength Steel using Indentation Test", 2009 ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition. Orlando, FL, 2009/11/17.
2. Akio Yonezu, Masanori Arino, Toshiyuki Kondo, Hiroyuki Hirakata and Kohji Minoshima, "Acoustic Emission from Hydrogen Embrittlement Cracking in Maraging Steel subjected to Contact Loading", The 13th Asia-Pacific Conference on Non-Destructive Testing. Yokohama, 2009/11/14.
3. 米津明生, 有野雅規, 近藤俊之, 平方寛之, 箕島弘二, 押込み法による水素ぜい

化き裂発生強度特性の評価, 腐食防食協会 材料と環境討論会, 2009/9/28.

4. 米津明生, 有野雅規, 近藤俊之, 平方寛之, 箕島弘二, "局所接触負荷による高強度鋼の水素ぜい化破壊機構", 日本機械学会 M&M2009, 2009/7/26.
5. 近藤俊之, 米津明生, 平方寛之, 箕島弘二, "ナノ塑性特性に及ぼす吸蔵水素の影響", 日本機械学会関西支部第 84 期定時総会講演会, 2009/3/16.
6. 山田剛司, 延原由起, 崎原雅之, 平方寛之, 箕島弘二, "ナノ薄膜と基板の界面破壊じん性に及ぼす吸蔵水素の影響", 日本機械学会関西支部第 84 期定時総会講演会, 2009/3/16.

[その他]

ホームページ等

<http://www-micro.mech.eng.osaka-u.ac.jp/home.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

箕島 弘二 (MINOSHIMA KOHJI)
大阪大学・工学研究科・教授
研究者番号：50174107

(2) 研究分担者

平方 寛之 (HIRAKATA HIROYUKI)
大阪大学・工学研究科・准教授
研究者番号：40362454

米津 明生 (YONEZU AKIO)
大阪大学・工学研究科・助教
研究者番号：40398566