

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：32641

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22760077

研究課題名（和文） 水素誘起の接触破壊力学の構築と水素ぜい化感受性の短時間測定技術

研究課題名（英文） Mechanics of hydrogen induced contact fracture and evaluation method of hydrogen embrittlement cracking

研究代表者

米津 明生（YONEZU AKIO）

中央大学・理工学部・准教授

研究者番号：40398566

研究成果の概要（和文）：本研究では、ダイヤモンド製圧子の接触負荷によって発生する水素誘起の局所接触破壊（水素ぜい化の接触破壊）を利用した、水素ぜい化感受性の評価法を開発した。具体的には、水素を吸蔵した高強度鋼に対してダイヤモンド製圧子を押込み、圧痕から生成するき裂の支配力学を解明するとともに、そのき裂長さから  $K_{ISCC}$  を推定する。従来は、破壊力学試験法に基づいたき裂進展特性から評価されていたが、本手法は試験片の平滑面に圧子を押込み、発生したき裂長さから簡便に  $K_{ISCC}$  を推定できる。

研究成果の概要（英文）：This study investigates hydrogen embrittlement cracking (HEC) upon indentation in a high-strength steel. An experimental/computational investigation is carried out to elucidate the mechanism of such indentation cracks caused by hydrogen embrittlement. The value of stress intensity factor at indentation crack tip agrees well with the threshold value of crack propagation of HEC ( $K_{ISCC}$ ). Thus, the proposed method sheds some light on evaluation of HEC in a high-strength steel.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：機械工学

科研費の分科・細目：機械材料・材料力学

キーワード：水素ぜい化，接触破壊，水素ぜい化感受性評価法

## 1. 研究開始当初の背景

水素エネルギーシステムの構築が進められている中、材料に侵入した水素が破壊強度やき裂進展抵抗を大きく低下させる水素ぜい化は依然として避けられない問題であり、材料開発や設備設計において水素ぜい化に

対する強度信頼性と使用限界水素量の定量評価が必要不可欠である。著者は水素を吸蔵した高強度鋼にダイヤモンド製圧子を押込むと、圧痕隅から表面き裂（ラジアルクラック）が発生することを発見し、この試験法によって水素ぜい化感受性を評価できる可能

性を見出した。すなわち、水素ぜい化き裂の進展抵抗の下限界値 ( $K_{ISCC}$ ) を評価できれば、従来の破壊力学試験法よりも簡便な評価技術になりうる。そこで、本研究では水素を吸蔵させた高強度鋼において発生する押し込み負荷のき裂進展特性を明らかにすることにより、新たな水素ぜい化感受性の評価法を提案することを目的とした。

本手法は試験片の平滑面にダイヤモンド圧子を押し込み、発生したき裂長さから超簡便・超短時間で  $K_{ISCC}$  を測定するという特徴を有している。この方法により、吸蔵水素量と  $K_{ISCC}$  の関係や使用限界水素量を容易に評価できるため、先進高強度鋼材料の耐水素ぜい化指針を得ることができる。

## 2. 研究の目的

上述のとおり、本研究ではダイヤモンド製圧子の接触負荷によって発生する「水素誘起の局所接触破壊（水素ぜい化の接触破壊）」を利用した、水素ぜい化感受性の評価法を開発する。そのためには、

- (1) 圧痕から生成する水素ぜい化き裂の発生条件とその機構解明
- (2) き裂周辺の応力場計算（力学解析）
- (3) 水素ぜい化き裂長さからの  $K_{ISCC}$  推定法の提案。

を実施する。

## 3. 研究の方法

### ① 供試材

供試材には、低炭素マルテンサイト鋼である 18Ni マルエージ鋼 (350ksi) を用いた。試験片形状は  $\phi 20 \times 1$  mm である。試験片表面は機械研磨により鏡面仕上げを行った後、電解研磨を施した。供試材の機械的特性 (Boyer H.E. et al, Metals Handbook. Ninth ed., Vol. 1. ASM 1990.) を表 1 に示す。表中のき裂発生強度  $\sigma_{SCC}$  に関しては、以下に示すカソードチャージ法によって 72 時間水素を吸蔵させた試料に対して押し込み負荷によって得たき裂発生強度 (Yonezu A. et al. Mech. Res. Comm. 2010;37:230.) である。

### ② 実験方法

水素を吸蔵させるためチオ尿素を添加した酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 ( $N_2$  脱気中) のカソードチャージ法を用いた。電流密度は  $3 \text{ A/m}^2$  に固定し、72 時間の連続チャージを行った。昇温脱離分析 (TDS) で測定した吸蔵水素量は 49.1 ppm であった。水素チャージ後にビッカース圧子による押し込み試験を実施した。荷重負荷速度  $1 \text{ N/s}$  で最大試験力  $F_{max}=300 \text{ N}$  の試験を計 9 回実施した。

## 4. 研究成果

### ① 実験結果

Table 1 Mechanical properties of 18Ni maraging steel (350ksi) employed in this study

Young's modulus $E$ (GPa)	Poisson's ratio $\nu$	Yield strength $\sigma_y$ (GPa)
210	0.3	2.4*
Work hardening coefficient $n$	Strength for HE cracking $\sigma_{SCC}$ (GPa)	
0.025*	0.65**	

\*Boyer et al., (1990) Metals Handbook

\*\*Yonezu et al., (2010)

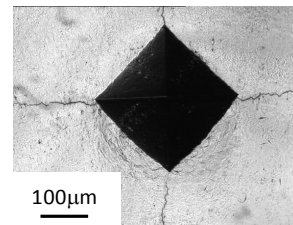


Fig.1 Micrographs of the impression produced in a hydrogen-charged steel (hydrogen content is 49 ppm).

押し込み試験で得られた圧痕のレーザー顕微鏡写真を図 1 に示す。圧痕の四隅から  $192.7 \mu\text{m} \pm 9.7 \mu\text{m}$  のき裂が生じた。一方、水素未吸蔵の納入材ではき裂は発生しない。図 1 のき裂先端では、圧痕付与による引張の残留応力が作用しており、その駆動力が材料固有のき裂進展抵抗値と釣り合っていると考えられる。すなわち、完全除荷におけるき裂停止条件は、水素環境下のき裂進展抵抗に依存している。したがって、このき裂先端における駆動力 (応力拡大係数) を計算することにより、水素ぜい化き裂の進展抵抗値の推定を試みた。

### ② 力学解析

押し込み試験中におけるき裂進展の力学解析を実施するため、3 次元有限要素解析を行った。市販の非線形構造解析汎用パッケージソフト (MSC 社製, Marc Mentat2010 64bit) を用い、表 1 に示した機械的特性を用いて弾塑性解析を実施した。FEM モデルを図 2(a) に示す。圧子はビッカース圧子であり、剛体と仮定した。試験片は 1/4 モデルで、圧痕やき裂長さよりも十分に大きなサイズにした。なお、要素数は 30,000 以上である。最大押し込み力  $F_{max}$  を 300 N に設定して、荷重制御の負

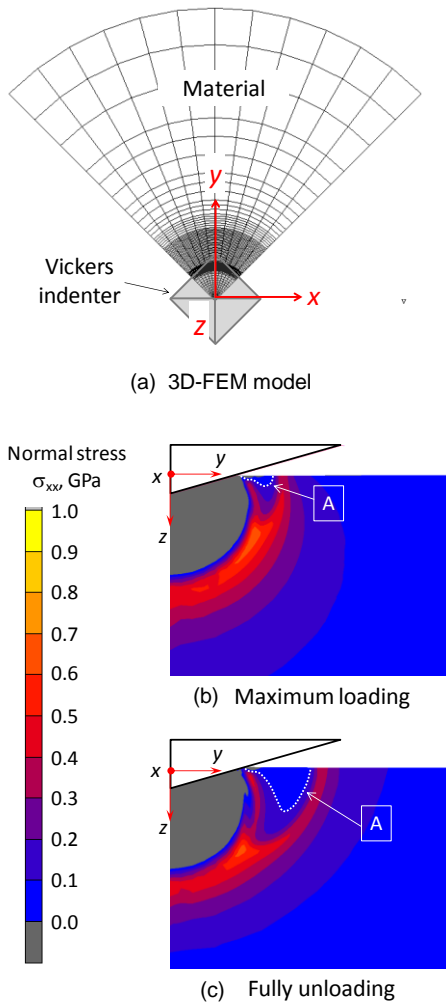


Fig.2 3D-FEM model for Vickers indentation (a). Snapshot of normal stress  $\sigma_{xx}$  distribution at maximum loading (b) and fully unloading (c). In Figs.(b) and (c), the white dash lines (marked with **A**) indicate the area where the normal stress becomes almost zero due to the crack propagation.

荷・除荷の解析を実施した。押し込み負荷中のき裂進展挙動を計算するため、結合力モデル (Cohesive Zone Model: CZM) を用いた。圧子の稜線が接触する y-z 面上、すなわち図 1 の表面き裂が進展する方向に CZM のインターフェイス要素を挿入し、き裂先端に結合力が作用しているモデルを作成した。ここで、CZM の結合則は単純な指数関数型とし、き裂進展量の支配パラメータはエネルギー解放率  $G$  である。なお、水素ぜい化き裂の進展はモード I 型の開口型が支配的であるため、 $G_I (= (1-\nu^2)K_I^2/E)$ 、 $E$ : ヤング率、 $K_I$ : 応力拡大係数、 $\nu$ : ポアソン比) を変化した解析を行った。この入力したき裂進展抵抗値を  $K_{critical}$  と称する。また、結合則に

必要な最大応力  $\sigma_{max}$  は表 1 の  $\sigma_{scc}=0.65$  GPa を用いた。  $K_{critical}=5$  MPa  $\cdot$  m<sup>1/2</sup> の解析結果を図 2(b)および(c)に示す。図 2(b)は最大負荷時、図 2(c)は完全除荷時における垂直応力分布 ( $\sigma_{xx}$ ) を示す。圧痕の圧縮塑性域の外側で生成する引張応力  $\sigma_{xx}$  が、き裂の発生および進展の駆動力になるが (Yonezu A. et al. Mech. Res. Comm. 2010;37:230.), 図中に **A** で示す箇所ではき裂の発生・進展に伴い、 $\sigma_{xx}$  は解放されることがわかる。また、図 2(c)のように除荷過程ではき裂は大きく成長することがわかった。

### ③ $K_{ISCC}$ 評価法の確立

き裂進展抵抗値を計算するため、 $K_{critical}$  を変化させた (3 ~ 8 MPa  $\cdot$  m<sup>1/2</sup>) 解析を行った。解析から得られた表面き裂長さと  $K_{critical}$  との関係を図 3 に示す。この結果から、 $K_{critical}$  が増加すると、き裂長さは減少することがわかった。この関係に実験から得られた表面き裂長さ (192.7 $\pm$ 9.7  $\mu$ m) を代入すると、図 3 の破線のようになり、 $K_{critical}$  は 4.41 ( $\pm$ 0.14) MPa  $\cdot$  m<sup>1/2</sup> と求まった。

最後に、この推定した  $K_{critical}$  を従来法である破壊力学試験で得られている水素ぜい化き裂の進展抵抗の下限界値  $K_{ISCC}$  と比較した。結果を表 2 に示す。比較した材料のグレードおよび水素吸蔵量は異なるが、本研究の推定結果は、既往の結果 (Presentation Material on High Strength Corrosion Resistant Steel Sumitomo Precision Products CO., Ltd, 1992, および Gangloff R.P., Hydrogen Assisted Cracking of High Strength Alloys, Comprehensive Structural Integrity, Elsevier Science, New York, 2003.) とおおよそ一致した。

(図 3 および表 2 は次頁に記載)

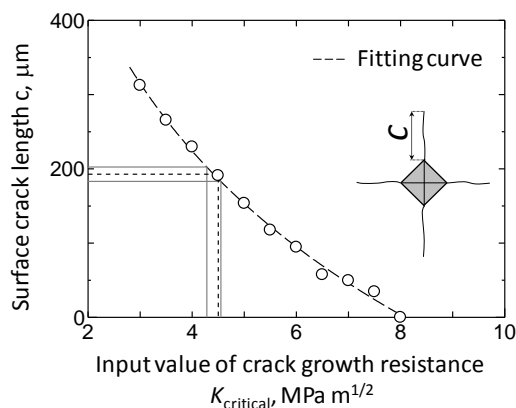


Fig.3 Relationship between input value of crack growth resistance  $K_{critical}$  and the length of surface crack. The actual crack length obtained from experiment is also shown by the lines.

Table 2 Comparisons of threshold stress intensity factor,  $K_{ISCC}$  among 18Ni maraging steels.

	Steel grade	Yield stress (GPa)	Tensile strength (GPa)	Fracture toughness (MPa m <sup>1/2</sup> )	$K_{ISCC}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )
This study	350ksi	2.4	2.45	40	4.28~4.55
Ref <sup>(i)</sup>	250ksi	1.65	1.72	120	20
Ref <sup>(ii)</sup>	300ksi	2.07	2.17	75	5.5~11

(i) Gangloff et al.(2003), in pressure H<sub>2</sub> (P<sub>H2</sub>=0.17 MPa).

(ii) Sumitomo precision products report (1992), in 3.5% NaCl.

#### ④まとめ

本研究では、押込み法によって発生する水素ぜい化き裂進展の力学解析を実施した。結合力モデルを用いた3次元有限要素解析を実施し、圧痕隅から生成するき裂の進展挙動を計算した。そして、き裂進展抵抗値を変化させた解析を行い、実験のき裂長さと照合することで、押込み負荷による水素ぜい化のき裂進展抵抗値を推定した。この結果は、従来の破壊力学試験によって得られているき裂進展抵抗の下限値 ( $K_{ISCC}$ ) とほぼ一致した。これにより、押込み法で水素ぜい化感受性評価を行える可能性を示した。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

1. **Akio Yonezu**, Ryota Kusano, Xi Chen, On the mechanism of intergranular stress corrosion cracking of sensitized stainless steel in tetrathionate solution, Journal of Materials Science, Vol.48, No.6 (2013) pp.2447-2453 (査読有)

2. **Akio Yonezu**, Michihiro Niwa, Jiping Ye, Xi Chen, Contact fracture mechanism of electroplated Ni-P coating upon stainless steel substrate, Materials Science & Engineering A, Vol. 563 (2013) pp.184-192 (査読有)
3. **Akio Yonezu**, Takuma Hara, Toshiyuki Kondo, Hiroyuki Hirakata, Kohji Minoshima, Evaluation of Threshold Stress Intensity Factor of Hydrogen Embrittlement Cracking by Indentation Testing Materials Science & Engineering A, 531, 2012, pp.147-154 (査読有)
4. **米津明生**, 東田祐弥, 金学貴, 米田敬詞, 崎原雅之, 箕島弘二, 押込み試験法に基づくオーステナイト系ステンレス鋼低サイクル疲労材の余寿命推定 日本機械学会論文集 A 編, 77, 2011 pp.1859-1870 (査読有)
5. **Akio Yonezu**, Keishi Yoneda, Hiroyuki Hirakata, Masayuki Sakihara and Kohji Minoshima, A Simple Method to Evaluate Anisotropic Plastic Properties Based on Dimensionless Function of Single Spherical Indentation - Application to SiC Whisker Reinforced Aluminum Alloy - Materials Science and Engineering A, 527 2010, pp.7646-7657 (査読有)
6. **Akio Yonezu**, Masanori Arino, Toshiyuki Kondo, Hiroyuki Hirakata, and Kohji Minoshima, On Hydrogen-induced Vickers Indentation Cracking in High-strength Steel, Mechanics Research Communications, 37, 2010, pp.230-234 (査読有)

[学会発表] (計 9 件)

1. **米津明生**, 箕島弘二 「押込み法による高強度鋼の水素脆化感受性の評価法」日本非破壊検査協会 平成 24 年度春季講演大会講演概要集, pp.155-156, (2012/5/23) 東京
2. **米津明生**, 箕島弘二 「微小押込み試験法に基づくオーステナイト系ステンレス鋼低サイクル疲労材の余寿命推定」日本非破壊検査協会 平成 24 年度春季講演大会講演概要集, pp.153-154 (2012/5/23) 東京
3. **Akio Yonezu** "Finite Element Modeling of Indentation Fracture Mechanics for Environmentally-induced Cracking", International Mini-Symposium, Modeling Material Behavior at Multiple Scales, p.9, invited, WCU program, Hanyang University (2012/4/9), Seoul, Korea (招待講演)
4. **Akio Yonezu**, Takuma Hara, Toshiyuki Kondo, Kohji Minoshima, Characterization of Indentation-Induced Hydrogen Cracking

Using Cohesive Zone Modeling, Materials Science & Technology 2011 Conference & Exhibition 2011年10月19日 Columbus, Ohio, USA

5. **Akio Yonezu**, Takuma Hara, Toshiyuki Kondo, Kohji Minoshima, Indentation Method to Characterize Degradation of High-strength Steel in Hydrogen Environment, International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2011 (招待講演) 2011年9月19日 Kobe, Hyogo, Japan
6. **米津明生**, 東田祐弥, 金学貴, 米田敬詞, 崎原雅之, 箕島弘二 押込み試験法に基づくオーステナイト系ステンレス鋼の低サイクル疲労寿命の評価, 日本機械学会 2011年度年次大会 2011年9月12日 東京工業大学
7. **米津明生**, 原琢磨, 箕島弘二 押込み法による高強度鋼の水素ぜい化感受性評価法の提案, 日本機械学会 M&M2011 材料力学カンファレンス 2011年7月17日 九州工業大学
8. **Akio Yonezu**, Keishi Yoneda, Kohji Minoshima, Indentation Method to Evaluate Anisotropic Plastic Properties of SiC Whisker Reinforced Aluminum Alloy International Indentation Workshop 4 2011年7月6日 Seoul, Korea
9. **Akio Yonezu**, Indentation Method as a Tool of Quantitative Mechanical Testing - Its Application of Deformation, Fracture and Environmental Assisted Cracking-, Seminar, World Class University (WCU) program at Hanyang University (漢陽大学校) (Mutliscale Simulation and Nano Fusion Technologies for Sustainable Infrastructures, <http://msnf.hanyang.ac.kr/>), Seoul, Korea, July 2011 (2011/7/5) (招待講演)

[図書] (計0件)

なし

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

なし

○取得状況 (計0件)

なし

[その他]

ホームページ等

<http://mater.mech.chuo-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

米津 明生 (YONEZU AKIO)

中央大学・理工学部・准教授

研究者番号: 40398566