

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360304

研究課題名(和文) 高密度格子欠陥を有する純Feを利用した水素脆化メカニズムと支配因子の検討

研究課題名(英文) Study of hydrogen embrittlement behavior by using pure Fe containing high-density lattice defects

研究代表者

戸高 義一 (TODAKA, YOSHIKAZU)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50345956

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円、(間接経費) 3,990,000円

研究成果の概要(和文)：単純な組織である純Feを、巨大ひずみ加工の一つであるHPT(高圧下ねじり)加工により、高密度に格子欠陥を導入すると共に高強度化し、水素脆化の特徴を顕在化させた。10⁻³～10⁺³ s⁻¹の広い歪速度範囲で引張試験を行なうことで、格子欠陥と水素との変形中における動的な相互作用に注目して水素脆化挙動を調査した。また、その痕跡となる破面・破断形態の系統的な調査を行ない、破壊に及ぼす水素のミクロな作用とマクロな破壊現象・力学特性とを関連付けて、水素脆化メカニズムを考察した。

研究成果の概要(英文)： Grain refinement is important to create high strength metals, since both strength and toughness can be improved by grain refining. During the past decade, fabrication of bulk nano- / submicron- structured metals by severe plastic deformation (SPD), such as high-pressure torsion (HPT) straining, has evolved. Such SPD-processed metals often show extraordinary high strength and ductility. However, increase in tensile strength over 1.2 GPa in steels generally lead to hydrogen embrittlement (HE).

In this study, HE behavior was investigated by means of tensile test with wide-range strain rate of 10⁻³～10⁺³ s⁻¹ in the nano-structured pure Fe produced by HPT-straining, since this investigation focused on the interaction of lattice defects and hydrogen in the sample during tensile test. In addition, we made the correlation between the influence of hydrogen on the void formation / crack propagation and the fracture / dynamic response by means of fractography.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 構造・機能材料

キーワード：強度 韌性 水素脆化 ナノ組織 格子欠陥 巨大ひずみ加工

1. 研究開始当初の背景

環境から不可避免的に進入する水素によって、金属が脆化する現象を水素脆化と呼ぶ。水素脆化は、金属の強度が高くなるほど発生確率が高くなるため、金属の高強度化を阻害する最大の要因となっている。低炭素社会構築のためには、移動体(自動車, etc)を中心とした軽量化は必須であり、耐水素脆化特性に優れた高強度金属の開発が重要な課題である。

水素脆化の機構として、歪誘起空孔モデル [Nagumo et al, Metall. Mater. Trans. A 32 (2001) 339], 局部塑性変形モデル [Beachem, Metall. Trans. 3 (1972) 437], 亀裂表面エネルギー低下モデル [Oriani et al, Acta Metall. 22 (1974) 1065] 等が提案されている。これらのモデルで表わされる水素のミクロな作用により、下記のマクロな破壊現象につながると考えられている。

- i. 応力集中部への応力誘起拡散に伴う水素の濃化 → より低応力でのボイド・亀裂の発生
 - ii. 亀裂先端の応力場に起因する水素の濃化 → より低応力での亀裂の進展
- ※ 亀裂の発生・進展のための十分な水素が予め存在する場合、水素が濃化するための時間を必要とせず、脆性的な破壊となる。

水素脆化の程度および破壊・破断形態を、単純に水素量をパラメータとして整理するだけではなく、原因となる「水素の挙動(拡散)」と「水素のミクロな作用」とを関連付けて考察する必要がある。ここで、これまでに提案・報告されているモデル・現象と矛盾しない、統一的な解釈が必要となる。

2. 研究の目的

単純な組織である純 Fe を、巨大ひずみ加工の一つである HPT (High - Pressure Torsion, 高圧下ねじり) 加工により高密度に格子欠陥(粒界, 転位, 空孔(クラスター)等)を導入すると共に高強度化し、水素脆化の特徴を顕在化させる。格子欠陥と水素との変形中における動的な相互作用および協調運動に注目し、 $10^{-3} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ の広い歪速度範囲で引張試験を行なうことで、水素脆化を生じさせる水素と格子欠陥種の組合せとその濃化の程度を調査する。また、その痕跡となる破面・破断形態の系統的な調査を行ない、破壊に及ぼす水素のミクロな作用とマクロな破壊現象・力学特性とを関連付けて、水素脆化メカニズムを考察する。

3. 研究の方法

供試材として、均質化処理(1000 °C, 1 h)した純 Fe (11 ppm C) を用いた。HPT 加工は、直径 20 mm, 厚さ 0.85 mm の円板試料を、回転回数 N 5, 圧縮応力 P 5 GPa, 回転速度 ω 0.2 rpm の条件下で行なった。HPT 加工(HPT 加工まま材)およびその後の熱

処理(200 °C, 1 h)により、格子欠陥種を変化させた試料(HPT 加工後熱処理材)を作製した。それらの試料から引張試験片(平行部長さ $2.8 \times$ 幅 $2 \times$ 厚さ 0.5 mm^3)を切り出し、機械研磨, 電解研磨後に陰極水素チャージ(3 g/L $\text{NH}_4\text{SCN} + 3 \text{ mass\% NaCl}$, 電位 -1.2 V vs SCE , 24 h)した。その後、室温にて引張試験(初期歪速度 $10^{-3} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$)に供した。

4. 研究成果

水素脆化は、水素と格子欠陥との相互作用が重要な役割を担うことが知られている。そのため、HPT 加工まま材における格子欠陥(ナノ組織)の定量化を、SEM-EBSD 法, X線回折法により行なった。結晶粒径 250 nm 程度, 転位密度 10^{15} m^{-2} オーダーの高密度格子欠陥組織であった。

HPT 加工まま材に陰極水素チャージすることで、20 mass ppm 程度も水素を吸蔵できることが、TDS (Thermal Desorption Spectrometer) 分析の結果、明らかとなった(無加工材では $< 1 \text{ mass ppm H}$ である)。また、結晶粒径を大きく変化させず、転位密度を一桁減少させた、200 °C, 1 h の熱処理後の試料(HPT 加工後熱処理材)においても、HPT 加工まま材と同程度の水素を吸蔵することが分かった。

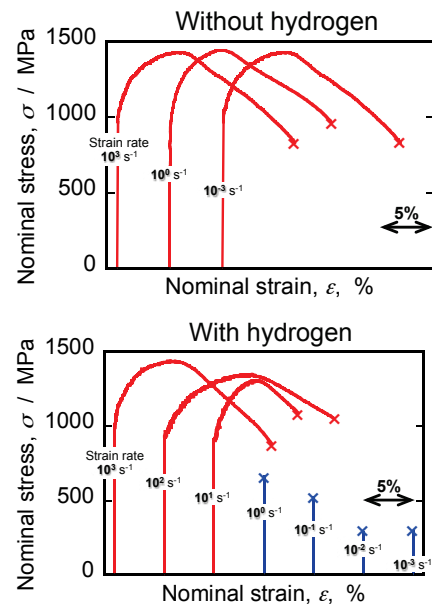


図1 HPT 加工まま材における $10^{-3} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ の広い歪速度範囲での引張試験結果。上段: 未水素チャージ材, 下段: 水素チャージ材。歪速度 10^3 s^{-1} において、水素チャージの有無に関係なく、同程度の力学応答を示した。また、 $10^0 \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ の間で脆性破壊から延性破壊へ遷移した。

HPT 加工 および その後の熱処理により、格子欠陥種・量を変化させた試料について、 $10^{-3} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ の広い歪速度範囲で引張試験を行なった。また、水素チャージ後真空脱気することで、引張試験片中の水素量を変化させた試料についても調査した。図 1 に、HPT 加工まま材における引張試験の結果を示す。歪速度 10^3 s^{-1} では、水素チャージの有無に関係なく、同程度の力学応答を示した。しかしながら破面形態においては、図 2 に示すように、明瞭な違いが認められた。水素チャージ材では、未水素チャージ材に比べて、ディンプルサイズが著しく小さく、水素が破面の形成に影響したことが分かった。 $10^0 \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ の間で脆性破壊から延性破壊へ遷移する。比較的脆性的に破壊した歪速 10^1 s^{-1} で引張試験した水素チャージ材では、 10^3 s^{-1} の場合に比べて、ディンプル深さが浅くなること分かった (図 2)。

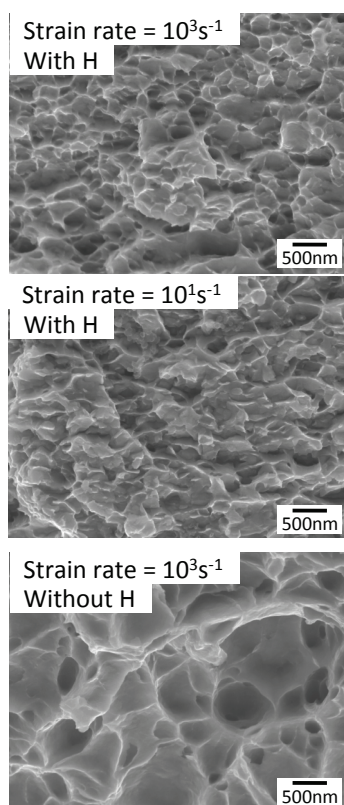


図 2 HPT 加工まま材における引張試験後の破面形態。同じ歪速度 (10^3 s^{-1}) においても、水素チャージの有無により、破面形態が異なることが分かる。また、脆性破壊へ遷移することで、ディンプルの深さが浅くなることが分かる (10^1 s^{-1})。

引張試験後の破断面付近の組織観察の結果、延性的な破壊を示した試料 (高歪速度)

では、ボイドの数密度が未水素チャージ材と比べて多かったことから、水素がボイドの形成を助長することが明らかとなった (図 3)。これにより、水素チャージ材では破面のディンプルサイズが著しく小さくなったと考えられる。また、この現象は初期転位密度を減らした HPT 加工後熱処理材においても認められた。このことから、水素チャージした HPT 加工まま材 および HPT 加工後熱処理材の TDS 分析の結果を踏まえ、水素のトラップサイトは結晶粒界を構成する空孔クラスターであることが示唆された。

一方で、低歪速度での引張試験では、応力誘起拡散で濃化した水素によりボイド縁のすべり変形が促進されるため、ボイドが引張方向と垂直に亀裂として進展する (図 4)。それらが連結することで脆性的な力学応答となり、セパレーションの破面形態を示したと考えられる。このことは、水素チャージ後真空脱気した試料の結果と矛盾しない。

以上のことから、破壊に及ぼす水素のミクロな作用とマクロな破壊現象・力学特性とを関連付けて、水素脆化過程を考察する。破壊の第 1 段階として、引張変形下において、水素によりボイドの形成が助長される。これは、Nagumo らの歪誘起空孔モデルと矛盾しない。次いで、ボイド縁へ水素が応力誘起拡散することで、ボイド縁での塑性変形が促進され、低ひずみ速度ではクラックの成長に伴って平面的な破面形態 (セパレーション) を形成する。これは、Beachem らの局部塑性変形モデルや Oriani らの亀裂表面エネルギー低下モデルと矛盾しない。本研究では、高密度に格子欠陥を導入した、単純な組織である純 Fe を試料とすることで、破壊に及ぼす水素のミクロな作用とマクロな破壊現象・力学特性とを関連付けて考察することができた。

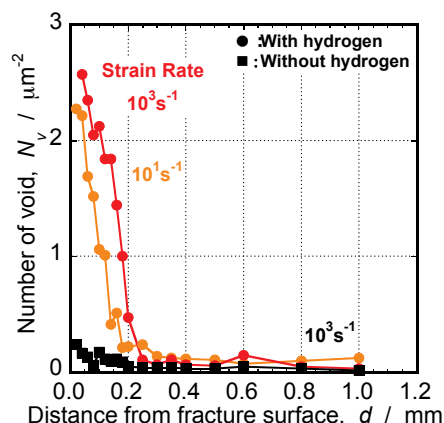


図 3 HPT 加工まま材における引張試験後の破断面近傍に形成したボイドの分布 (単位面積当たりの数密度)。水素チャージ材においては、歪速度に依らず、未水素チャージ材に比べて、破断面近傍に高密度にボイドが形成したことが分かる。

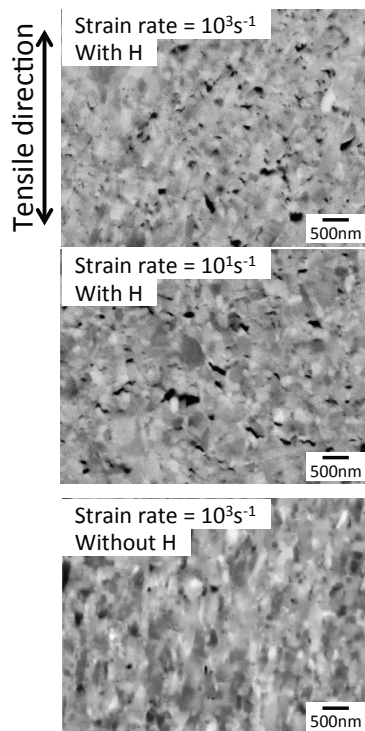


図 4 HPT 加工まま材における引張試験後の破断面近傍に形成したボイドの形態。(観察は破断面から 0.04 mm の領域で行なった。) 水素チャージ材においては、未水素チャージ材に比べて、高密度にボイドが形成したことが分かる。また、水素チャージ材(特に低歪速度 (10^1 s^{-1})) では、引張方向に垂直にボイド・亀裂が成長していることが分かる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- (1) T. Nagoshi, A. Shibata, Y. Todaka, T. Sato, M. Sone, Mechanical behavior of a micro-sized pillar fabricated from ultrafine-grained ferrite evaluated by a microcompression test, *Acta Materialia*, Vol. 73 (2014) P. 12 - 18. 査読有
DOI:10.1016/j.actamat.2014.03.048
- (2) H. Sato, Y. Shiota, Y. Todaka, T. Shinohara, T. Kamiyama, M. Ohnuma, M. Furusaka, Y. Kiyonagi, Radiographic and tomographic neutron bragg imaging for quantitative visualization of wide area crystalline structural information, *Materials Science Forum*, Vols. 783 - 786 (2014) P. 2109 - 2114. 査読有
DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.2109
- (3) R. Ueji, Y. Takagi, N. Tsuchida, K. Shinagawa, Y. Tanaka, T. Mizuguchi, Crystallographic orientation

dependence of ε martensite transformation during tensile deformation of polycrystalline 30% Mn austenitic steel, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 576 (2013) P. 14 - 20. 査読有

DOI:10.1016/j.msea.2013.03.071

- (4) R. Ueji, D. Kondo, Y. Takagi, T. Mizuguchi, Y. Tanaka, K. Shinagawa, Grain size effect on high-speed deformation of Hadfield steel, *Journal of Materials Science*, Vol. 47 (2012) P.7946-7953. 査読有
DOI:10.1007/s10853-012-6604-y
- (5) T. Mizuguchi, R. Ueji, H. Miyagawa, Y. Tanaka, K. Shinagawa, Fracture behavior transition by change of strain rate in dislocation-induced Si steels, *Materials Science Forum*, Vols. 706 - 709 (2012) P. 2187 - 2192. 査読無
DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.2187
- (6) G. Dini, R. Ueji, Effect of grain size and grain orientation on dislocations structure in tensile strained TWIP steel during initial stages of deformation, *Steel Research International*, Vol. 83 (2012) P.374 - 378. 査読有
DOI:10.1002/srin.201100308
- (7) R. Ueji, T. Yoshisako, Y. Todaka, T. Mizuguchi, Y. Tanaka, K. Shinagawa, Effect of solute carbon on high speed deformation of Hadfield steel, *Proceedings of the 3rd International Symposium on Steel Science, ISSS-2012*, (2012) P.203-206. 査読有
<http://www.steelscience.org/symposiums/2012/index.html>
- (8) 高木勝規, 上路林太郎, 水口隆, 土田紀之, 準安定オーステナイト系ステンレス鋼 SUS301L の TRIP 硬化におよぼすひずみ速度の影響, *鉄と鋼*, Vol. 97 (2011) P. 44-50. 査読有
DOI:10.2355/tetsutohogane.97.450

[学会発表] (計 28 件)

- (1) Y. Todaka, T. Otsuki, S. Morooka, S. Harjo, M. Umemoto, Origin of Uniform Tensile Elongation in Pure Fe after High-Pressure Torsion - Straining, *The 6th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (NanoSPD6)*, 2014. 6. 30 - 7. 4, France, Metz
- (2) 大槻匠, 戸高義一, 富永尚吾, 東利樹, 梅本実, 諸岡聡, その場中性子同折法によるサブミクロン結晶粒極低炭素鋼の引張変形挙動解析, *日本鉄鋼協会* 第

- 167 回春季講演大会, 2014. 3. 21-23, 東京工業大学 【努力賞受賞】
- (3) 佐藤宏和, 戸高義一, 大塚晃生, 富永尚吾, 梅本実, サブミクロン結晶粒極低炭素鋼におけるボイドの形成・連結に及ぼす水素の影響, 日本鉄鋼協会 第 167 回春季講演大会, 2014. 3. 21-23, 東京工業大学
- (4) 大槻匠, 戸高義一, 橋本元仙, 梅本実, 諸岡聡, その場中性子回折法によるサブミクロン結晶粒純 Fe の引張変形挙動解析, 日本金属学会・日本鉄鋼協会 東海支部 第 23 回学生による材料フォーラム, 2013. 11. 1, 名古屋大学 【優秀ポスター賞受賞】
- (5) 佐藤宏和, 戸高義一, 富永尚吾, 大塚晃生, 梅本実, 高密度格子欠陥を導入した純 Fe の力学的特性に及ぼす水素の影響, 日本金属学会・日本鉄鋼協会 東海支部 第 23 回学生による材料フォーラム, 2013. 11. 1, 名古屋大学
- (6) 東利樹, 戸高義一, 梅本実, 橋本元仙, 寄本真久, 高密度格子欠陥を導入した純 Fe の引張特性に及ぼす熱処理の影響, 日本金属学会・日本鉄鋼協会 東海支部 第 23 回学生による材料フォーラム, 2013. 11. 1, 名古屋大学 【優秀ポスター賞受賞】
- (7) 戸高義一, 梅本実, 大塚晃生, 富永尚吾, 上路林太郎, 陰極水素チャージしたサブミクロン結晶粒極低炭素鋼における引張ひずみ速度による破面形態の変化, 日本鉄鋼協会 第 165 回秋季講演大会, 2013. 3. 27-29. 東京電機大学
- (8) 戸高義一, 巨大ひずみ加工した高密度格子欠陥鉄鋼材料の水素脆化挙動, 鉄鋼協会 材料の組織と特性部会 シンポジウム 『革新的水素侵入抑制表面の構築に向けて』, 2013. 3. 27, 東京電機大学
- (9) 大塚晃生, 戸高義一, 巨大ひずみ加工により高密度格子欠陥を導入した極低炭素鋼の水素脆化挙動に及ぼす力学的特性と破壊形態の関係, 日本金属学会・日本鉄鋼協会 東海支部 第 22 回学生による材料フォーラム, 2012.11.22, 豊橋サイエンスコア 【優秀ポスター賞受賞】
- (10) R. Ueji, Y. Nagaki, A. Otsuka, Y. Todaka, Strain Rate Dependence of Hydrogen Embrittlement of Low Carbon Steel Martensite, The 5th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM- 2012), 2012. 11. 5-8, Japan, Toyohashi
- (11) Y. Todaka, K. Morisako, A. Otsuka, R. Ueji, T. Omura, K. Kobayashi, M. Umemoto, Tensile Property of Hydrogen-Charged Submicrocrystalline Ultra-Low Carbon Steel Produced by High-Pressure Torsion - Straining, The 5th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM- 2012), 2012. 11. 5-8, Japan, Toyohashi
- (12) 戸高義一, 橋本元仙, 富永尚吾, 梅本実, 高密度格子欠陥を有するサブミクロン結晶粒極低炭素鋼の加工硬化挙動, 日本金属学会 第 151 回秋期講演大会, 2012. 9. 17-19, 愛媛大学
- (13) 永木裕子, 森岡篤志, 上路林太郎, 大塚晃生, 戸高義一, 低炭素鋼マルテンサイトの室温引張変形のひずみ速度依存性と水素脆性, 日本鉄鋼協会 第 164 回秋季講演大会, 2012. 9. 17-19, 愛媛大学
- (14) Y. Todaka, K. Morisako, R. Ueji, A. Otsuka, M. Umemoto, Influence of strain rate on hydrogen embrittlement in submicrocrystalline ultra-low carbon steel produced by high-pressure torsion straining, The 2012 International Hydrogen Conference, 2012. 9. 9-12, U.S.A., Moran, Wyoming
- (15) 永木裕子, 森岡篤志, 上路林太郎, 大塚晃生, 戸高義一, 極低炭素ナノ結晶粒鋼と低炭素鋼マルテンサイトの室温引張変形のひずみ速度依存性と水素脆性, 日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 鉄鋼第 55 回・金属第 52 回合同講演大会, 2012. 8. 9, 鳥取大学
- (16) R. Ueji, T. Yoshisako, Y. Todaka, T. Mizuguchi, Y. Tanaka, K. Shinagawa, Effect of solute carbon on high speed deformation of Hadfield steel, The 3rd International Symposium on Steel Science (ISSS 2012), 2012. 5. 27-30, Japan, Kyoto
- (17) Y. Todaka, K. Morisako, Y. Matsumoto, R. Ueji, A. Otsuka, M. Umemoto, Influence of punching velocity in small punch test on hydrogen embrittlement in ultra-low carbon steel with ultrahigh density lattice defects, The 3rd International Symposium on Steel Science (ISSS 2012), 2012. 5. 27-30, Japan, Kyoto
- (18) 戸高義一, 梅本実, 極低炭素鋼の加工硬化挙動, 日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会 加工硬化特性と組織研究会シンポジウム 「鉄鋼材料の加工硬化特性への新たな要求と基礎研究」, 2012. 3. 31, 神田エッサム
- (19) 戸高義一, HPT加工により高密度格子欠陥を導入した極低炭素鋼の力学特性に及ぼす水素の影響, 日本鉄鋼協会 自主フォーラム 「多階層組織金属材料の組織・機械的特性の関係解明」, 2012. 3. 2,

- 四季の湯 強羅静雲荘
- (20) 永木裕子, 大塚晃生, 森岡篤志, 上路林太郎, 戸高義一, HPT加工された極低炭素鋼と低炭素マルテンサイト鋼における水素脆性挙動の比較, 日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部 第24回「若手フォーラム」, 2012. 2. 29, 岡山国際交流センター
 - (21) 富永尚吾, 戸高義一, 熱処理によるサブミクロン結晶粒極低炭素鋼の引張特性変化, 日本金属学会・日本鉄鋼協会 東海支部 第21回学生による材料フォーラム, 2011. 12. 1, 名古屋工業大学
 - (22) 名越貴志, 柴田暁伸, 曾根正人, 戸高義一, HPT加工されたフェライト鉄における粒界性格の変化が機械的特性に及ぼす影響, 日本金属学会 第149回秋期講演大会, 2011. 11. 7, 沖縄コンベンションセンター
 - (23) 森迫和宣, 大塚晃生, 戸高義一, 梅本実, 松本佳久, 高密度格子欠陥を導入した極低炭素鋼の水素脆化に及ぼすスモールパンチ試験速度の影響, 日本鉄鋼協会 第162回秋季講演大会, 2011. 9. 21, 大阪大学
 - (24) 大塚晃生, 戸高義一, 梅本実, 高密度格子欠陥を導入した極低炭素鋼の水素脆化におよぼす引張ひずみ速度の影響, 日本鉄鋼協会 第162回秋季講演大会, 2011. 9. 20, 大阪大学
 - (25) 橋本元仙, 戸高義一, 梅本実, HPT加工により高密度格子欠陥を導入した極低炭素鋼の加工硬化挙動, 日本鉄鋼協会 第162回秋季講演大会, 2011. 9. 20, 大阪大学
 - (26) 寄本真久, 戸高義一, 梅本実, HPT加工による極低炭素鋼の組織変化, 日本鉄鋼協会 第162回秋季講演大会, 2011. 9. 20, 大阪大学
 - (27) 吉迫竜也, 上路林太郎, 大塚晃生, 森迫和宣, 戸高義一, High Pressure Torsion加工された極低炭素鋼の高速変形, 日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部鉄鋼第54回・金属第51回 合同講演大会, 2011. 8. 8, 岡山理科大学
 - (28) 永木裕子, 上路林太郎, 大塚晃生, 森迫和宣, 戸高義一, 水素チャージされた高強度鋼におけるひずみ速度変化に伴う破壊形態の遷移, 日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 鉄鋼第54回・金属第51回 合同講演大会, 2011. 8. 8, 岡山理科大学

[その他]

ホームページ等

豊橋技術科学大学 機械工学系 材料機能制御研究室: <http://martens.me.tut.ac.jp/>

大阪大学 機能性診断学分野 (藤井研究室): <http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/dpt9/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

戸高 義一 (TODAKA, Yoshikazu)
豊橋技術科学大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 50345956

(2) 研究分担者

上路 林太郎 (UEJI, Rintaro)
阪大学・接合科学研究所・准教授
研究者番号: 80380145