

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420758

研究課題名(和文) マイクロ材料試験による相変態を伴う水素脆化機構の解明

研究課題名(英文) Micromechanical characterization of hydrogen embrittlement related to martensitic transformation

研究代表者

峯 洋二 (Mine, Yoji)

熊本大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：90372755

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：水素存在下で変形により発達する組織が準安定オーステナイト鋼の水素脆化に及ぼす影響を調査するため、マイクロ引張、曲げ試験を実施した。き裂先端部で発達した変形組織のマイクロ曲げ試験では、水素存在下で変形した試験片では、容易に割れを生じた。高圧ねじり加工を施した試料のマイクロ引張試験により、塑性変形に及ぼすマルテンサイト変態の中間相の影響を示した。未チャージ材では、変形双晶が中間相の役割を担い、強度-延性バランスの向上に寄与する。水素チャージにより中間相として、マルテンサイトが生成し、ひずみの局在化をもたらす。動的なマルテンサイト変態による余剰水素の発生が擬へき開による水素脆性に必要な条件である。

研究成果の概要(英文)：Micro-bending and micro-tensile testing was employed to clarify the effect of microstructure developed by deformation with hydrogen on hydrogen embrittlement of metastable austenitic steel. Micro-bending testing of microstructures developed at the crack tip revealed that cracking readily occurred in the specimen deformed with hydrogen. Micro-tensile testing of samples processed by high-pressure torsion revealed the effect of intermediate phase for martensitic transformation on plasticity. Deformation-twinning in the uncharged steel acts as an intermediate phase in the transformation to alpha prime martensite, which contributes to a good balance between strength and ductility. Hydrogen charging in the steel facilitates the formation of epsilon martensite as an intermediate phase in the transformation, thereby leading to the strain localization. However, dynamic alpha prime martensitic transformation in the presence of hydrogen is requisite for severe HE with quasi-cleavage.

研究分野：材料工学・構造材料

キーワード：水素脆化 変形誘起マルテンサイト変態 ステンレス鋼 マイクロ材料試験

1. 研究開始当初の背景

オーステナイト系ステンレス鋼は、水素脆化感受性が低いことから様々な産業分野において耐水素材料として使用されているが、古くからオーステナイト安定度に関連して水素脆化感受性が大きく異なることが指摘されている。しかし、析出強化された 660 型鋼のように、オーステナイトが安定であっても水素脆化に敏感である合金もある。研究代表者らの調査⁽¹⁾では、比較的オーステナイト安定度の高い合金 (316 型 (Fe-18Cr-12Ni-2Mo) 以上) の場合、水素脆化感受性を強度レベルによって整理することができ、水素固溶による強度増加の影響と塑性変形の局在化によって延性低下を説明することができた。一方、304 型鋼 (Fe-18Cr-8Ni) など、加工誘起マルテンサイト変態を起こしやすい合金では、比較的低強度にもかかわらず、上記の塑性変形の局在化を主たる機構とした合金に比べて水素脆化の形態が劇的に変化し、延性低下の度合いも大きい。Ni の含有量が少ないものほど経済的にも有利であるため、この問題は学術的のみならず、工業的にも重要な課題といえる。そのため、相変態を伴う水素脆化に注目した研究が多くなされてきた。変形により形成されるマルテンサイト中または界面での割れが延性低下の主たる原因であるという報告がなされている。また、水素による時間依存型のき裂進展に関する研究では、変形により誘起されるマルテンサイトは、水素の拡散性がオーステナイト中よりも格段に高く、そのためにき裂先端へ短絡的に水素を運ぶバイパスの役割をすることも考えられている。一方、研究代表者らの調査⁽²⁾では、水素の存在はむしろマルテンサイトの形成自体を妨げるという実験結果が得られている。このように、水素脆化における相変態の役割は一見相反する現象が見られ、完全に解明されていないのが現状である。

き裂の先端では強変形を受けて生来の組織とは異なる組織が局所的に発達する。そのため、き裂進展特性に直接寄与するこれらの局所組織の機械的性質を把握することが重要であるが、従来の材料試験では、材料全体の平均的な特性しか評価することができない。ところで、研究分担者は、MEMS デバイスやマイクロマシン用材料の機械的性質を評価するために、ミクロンサイズの微小試験片に対して、引張、圧縮、曲げ試験が行える材料試験機ならびに試験法を世界に先駆けて開発⁽³⁾するとともに、薄膜材料に対する引張試験、疲労試験等の国際規格を策定 (IEC 62047-2 (2006), IEC 62047-6 (2009)) してきた。また、研究代表者と分担者は、共同して、材料構成組織の微小領域から 10-50 μm サイズの試験片を切り出し、機械的性質の評価を行っており^(4,5)、従来のバルク材料に対する材料試験では解明できなかった材料構成組織そのものの intrinsic な機械的性質を

明らかにしている。したがって、この手法を用いて、き裂先端近傍に発達する組織からマイクロ試験片を切り出して試験することにより、相変態を伴う水素脆化に直接影響を与えている局所強変形組織の機械的性質の評価が可能になる。

2. 研究の目的

本研究では、水素の存在によりき裂先端に発達する微視組織が変化することに注目し、マイクロ材料試験技術を適用して、各微視組織構造の機械的性質を評価することで、相変態を伴う水素脆化機構を明らかにする。(1) ミリサイズ試験片を用いて、疲労き裂進展試験を行い、き裂先端における微視組織の発達をその場観察により観測する手法を確立する。(2) き裂周辺の微視組織よりマイクロ材料試験片を採取し、微視的な強度特性および変形挙動を評価する手法を確立する。(3) 開発した手法を用いて、準安定オーステナイト系ステンレス鋼未チャージ材および水素チャージ材のき裂先端に形成される微視組織を特徴付けるとともに、(4) それぞれの試験片の典型的な微視組織構造体の変形機構を明らかにする。

3. 研究の方法

供試材料には 304 型準安定オーステナイト系ステンレス鋼を使用した。(1) の実験での観察を容易にするため、図 1 に示すような試験片幅 $W = 10 \text{ mm}$ 、厚さ $B = 0.8 \text{ mm}$ のミニチュア CT 試験片を放電加工により作製し EBSD 解析により予め切欠き前方の結晶方位マップを取得した。その場観察用疲労試験機を用いて、き裂進展試験を実施するとともに、所定のサイクルで試験を中断して白色干渉を利用した三次元表面形状測定によるその場観察を行った。その後のマイクロ材料試験に適した結晶方位関係や応力拡大係数レベルを考慮し、疲労き裂進展試験を終了し、き裂周辺の組織について再び EBSD 解析を実施した。この解析から変形により誘起されるマルテンサイト相を識別した。

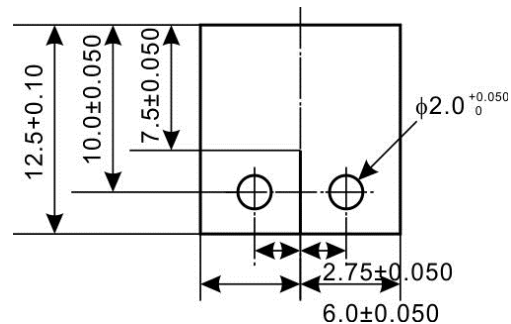


図 1 ミニチュア CT 試験片の寸法

(2) の実験については、(1) の手法で特徴付けを行ったき裂近傍の組織を含んだ部分について、現有の電解研磨装置および精密平面研磨機を用いて試料表面を調整した。図 2 に示すように、き裂周辺の局所強変形組織より

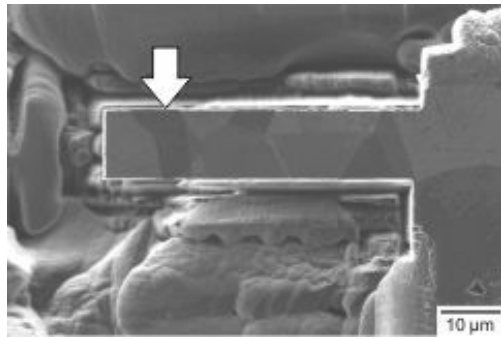


図2 き裂先端部から採取したマイクロ曲げ試験片

マイクロ曲げ試験片を採取した。マイクロ試験片の加工は集束イオンビーム（FIB）加工機を用いて行った。本研究室で開発した白色干渉を利用した局所変形挙動観察装置を用いて、マイクロ引張試験を行うとともに、適宜試験を中断し、その場観察を行った。これに加えて、事前の EBSD 解析により得られた結晶学的情報と照らし合わせることで、局所強変形組織の変形挙動をメソスコピックな視点から考察することが可能となった。

(3)の検討については、水素チャージを陰極チャージ法により行った。ここで、短い疲労き裂進展の場合ではあるが、水素濃度分布の影響があることが研究代表者らの調査⁽⁶⁾で明らかになっている。そのため、あえて表面から内部にかけて水素濃度分布が生じるような水素チャージ条件を選択した。(1)で確立する手法を用いて、未チャージ材と水素チャージ材を比較しながら、疲労き裂周辺の局所強変形組織を詳細に観察し、組織発達に及ぼす水素の影響とその機構を検討した。

(4)の検討については、(3)の特徴付けに基づき、未チャージ材および水素チャージ材において典型的な発達組織よりマイクロ曲げ試験片を採取した。しかし、曲げ試験は応力勾配をもっているため解析が複雑となる。そこで、発達組織が及ぼす脆化への影響の詳細な検討については、引張試験での評価を実施した。ただし、き裂先端部からの試験片採取が困難であったため、水素チャージを行った試料に高圧ねじり加工を加え、き裂先端部の高ひずみ域を模擬した組織より、ゲージ部寸法 $50 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ の試験片を採取した。

4. 研究成果

き裂周辺における EBSD 解析と白色干渉を利用した三次元表面形状測定的手法を確立し、局所変形により発達する微視組織の特徴付け、ならびに疲労き裂進展に伴う局所変形組織の形成機構の考察を行った。また、疲労試験に供するミニチュア CT 試験片について、 $\text{pH} = 1$ の硫酸水溶液を用いて液温 353 K 、電流密度 27 A m^{-2} で陰極チャージを行い、水素プリチャージ材における疲労き裂進展挙動の調査を行った。未チャージ材との比較を行

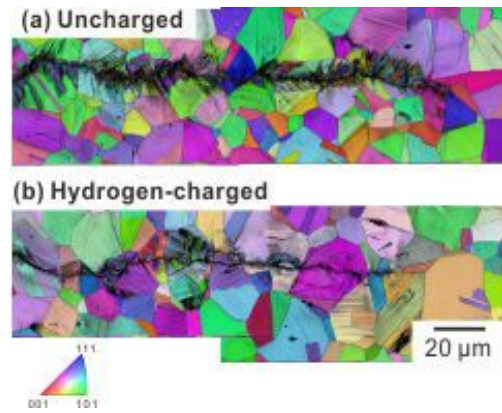


図3 疲労き裂周辺部の EBSD マップ

うことで、き裂先端に発達するマルテンサイト組織の明確な相違と水素による疲労き裂進展速度の増加が認められた。図3に未チャージ材および水素チャージ材の疲労き裂進展後の組織発達の様子を示す。疲労き裂と基底組織との関係を調べた結果、水素チャージ材では双晶に沿ってき裂進展する傾向がみられた。そこで、双晶界面を含むマイクロ双結晶試験片を用いて引張試験を行ったところ、顕著な水素脆化を示した。双晶界面に沿ったき裂の進展には、すべりが関与した痕跡が認められた。また、き裂先端部から採取したマイクロ曲げ試験片を用いた試験の結果、未チャージ状態で発達した組織はき裂進展が観察されなかったのに対して、水素チャージ材から採取した試験片では、微小な割れが観察された。図3(b)に示すように、水素チャージ材では、疲労き裂進展時には、マルテンサイト/オーステナイト界面が応力集中部になり、割れを生じたことが示唆される。

また、き裂先端での強ひずみ域を模擬した高圧ねじり加工材のマイクロ引張試験を行い、水素存在下で発達した特徴的な組織ごとの力学特性評価を行った。図4に高圧ねじり

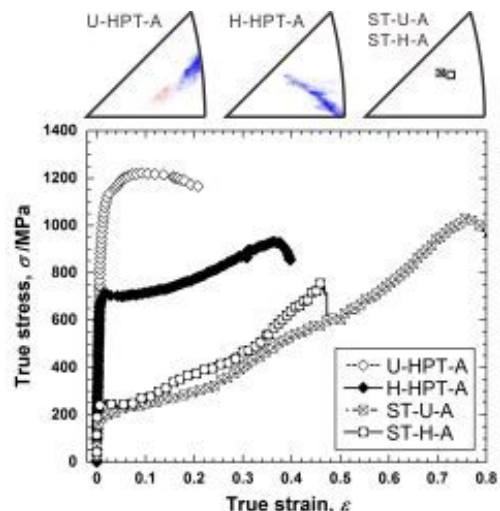


図4 マイクロ試験の応力 - ひずみ曲線

加工で発達したオーステナイト組織より採取したマイクロ引張試験片を用いて得られた応力-ひずみ曲線を示す。未チャージ材で見られる変形双晶は、マルテンサイト変態の中間相として働き、強度-延性バランスの向上に寄与する。一方、水素チャージにより中間相としてマルテンサイトが形成されるようになる。マルテンサイトの存在により変形挙動に影響を及ぼすが、動的なマルテンサイト変態による余剰水素の発生が擬へき開による水素脆性に必要な条件であることが示された。

<引用文献>

- (1) Y. Mine, T. Kimoto: Hydrogen uptake in austenitic stainless steels by exposure to gaseous hydrogen and its effect on tensile deformation, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2619-2629.
- (2) Y. Mine, Z. Horita, Y. Murakami: Effect of hydrogen on martensite formation in austenitic stainless steels in high-pressure torsion, *Acta Mater.* 57 (2009) 2993-3002.
- (3) 高島和希: 微小試験片を用いた材料評価試験, *材料試験技術* 51 (2006) 118-123.
- (4) Y. Mine, K. Hirashita, M. Matsuda, M. Otsu, K. Takashima: Effect of hydrogen on tensile behaviour of micrometre-sized specimen fabricated from a metastable austenitic stainless steel, *Corros. Sci.* 53 (2011) 529-533.
- (5) Y. Mine, K. Hirashita, H. Takashima, M. Matsuda, K. Takashima: Micro-tension behaviour of lath martensite structures of carbon steel, *Mater. Sci. Eng. A* 560 (2013) 535-544.
- (6) Y. Mine, A. Orita, K. Murakami, J.-M. Olive: Fatigue crack growth in type 316L stainless steel subjected to superficial and entire hydrogenation, *Mater. Sci. Eng. A* 548 (2012) 118-125.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

- (1) Y. Mine, D. Haraguchi, T. Ideguchi, N. Horita, Z. Horita, K. Takashima: Hydrogen embrittlement of ultrafine-grained stainless steels with different stabilities of the austenitic phase, *ISIJ Int.* 56 (2016), in press, 査読有.
DOI:10.2355/isijinternational.ISIJ

INT-2015-664

- (2) Y. Mine, K. Koga, K. Takashima, Z. Horita: Mechanical characterisation of microstructural evolution in 304 stainless steel subjected to high-pressure torsion with and without hydrogen pre-charging, *Mater. Sci. Eng. A* 661 (2016) 87-95, 査読有.
DOI:10.1016/j.msea.2016.03.018
- (3) Y. Mine, K. Koga, O. Kraft, K. Takashima: Mechanical characterisation of hydrogen-induced quasi-cleavage in a metastable austenitic steel using micro-tensile testing, *Scr. Mater.* 113 (2016) 176-179, 査読有.
DOI:10.1016/j.scriptamat.2015.11.013
- (4) Y. Mine, D. Haraguchi, Z. Horita, K. Takashima: High-pressure torsion of metastable austenitic stainless steel at moderate temperatures, *Phil. Mag. Lett.* 95 (2015) 269-276, 査読有.
DOI: 10.1080/09500839.2015.1051602

[学会発表](計20件)

- (1) 峯 洋二, 高島和希, 堀田伸明, 堀田善治: オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 超微細粒材の水素脆化, 日本鉄鋼協会第171回春季講演大会, 2016年3月24日, 東京理科大学(東京).
- (2) Y. Mine, R. Matsuoka, K. Koga, K. Takashima, O. Kraft: Characterization of hydrogen embrittlement related to martensitic transformation in a type 304 austenitic stainless steel, 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2015年11月30日, ボストン(米国).
- (3) Y. Mine, K. Koga, S. Nakamichi, K. Takashima, Z. Horita: Microtension testing of single-crystalline austenitic stainless steel with mechanical twins, 17th International Conference on the Strength of Materials, 2015年8月10日, プルノ(チェコ共和国).
- (4) Y. Mine, S. Nakamichi, K. Koga, K. Takashima, Z. Horita: Microtension Behavior of Single Crystals with Mechanical Twins in Stable Austenitic Stainless Steel, 2015 MRS Fall Meeting and Exhibits, 2014年12月1日, ボストン(米国).
- (5) Y. Mine, K. Takashima: Micromechanical characterization of hierarchical micro/nano

- structures in steels, The 4th International Symposium on Steel Science, 2014年11月6日, 関西セミナーハウス(京都).(招待講演)
- (6) 峯 洋二, 高島和希: 鉄鋼材料を構成する微視組織要素のマイクロ引張挙動, 日本鉄鋼協会第168回秋季講演大会, 2014年9月24日, 名古屋大学(名古屋).
- (7) Y. Mine, T. Ideguchi, K. Takashima, Z. Horita, J.-M. Olive: Hydrogen effect on deformation behaviour of type 304 austenitic stainless steel processed by high-pressure torsion at warm temperature, The 6th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, 2014年7月1日, メッス(仏国).
- (8) 峯 洋二, 井手口貴弘, 高島和希, 堀田善治, Jean-Marc Olive: 温間高圧ねじり加工により作製した超微細粒SUS304の引張変形挙動, 日本金属学会2014年春期講演大会, 2014年3月23日, 東京工業大学(東京).
- (9) Y. Mine, K. Koga, K. Takashima, Z. Horita: Microtension behavior of heterogeneous microstructures of type 304 stainless steel formed by high-pressure torsion in the presence of hydrogen, THERMEC' 2013, 2013年12月4日, ラスベガス(米国).(招待講演)
- (10) 峯 洋二, 古賀 薫, 高島和希, 堀田善治: マイクロ引張試験による準安定オーステナイト鋼の水素脆化挙動の評価, 日本金属学会2013年秋期講演大会, 2014年9月18日, 金沢大学(金沢).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/~senta/n/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

峯 洋二 (MINE YOJI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号: 90372755

(2) 研究分担者

高島和希 (TAKASHIMA KAZUKI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号: 60163193