

令和元年6月6日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05977

研究課題名(和文) 複相鋼におけるミクロ組織レベルの水素拡散解析に基づく微視的水素割れ限界条件の導出

研究課題名(英文) Microscopic critical condition of hydrogen induced cracking based on hydrogen diffusion analysis at microscopic scale in dual phase steel

研究代表者

三上 欣希 (MIKAMI, Yoshiki)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：40397758

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：一般的な金属材料は複数の微視組織により構成され、その結果、微視組織レベルでは、さまざまな特性が不均一である。本研究では複数の微視組織により構成される材料の代表例として二相ステンレス鋼を取り上げ、その水素割れを対象として微視組織レベルの応力および拡散性水素濃度の不均一分布を明らかにする数値解析手法を構築し、複相組織で構成される材料の水素割れ発生特性の評価に適用可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

既存の水素割れ限界評価は、導入した水素量と負荷応力を指標とした、「巨視的な」評価といえる。一方、多くの実用材料は複数の微視組織で構成され、不均一な応力および拡散性水素濃度分布によって割れが発生していると考えられる。本研究は、微視組織レベルの応力および拡散性水素濃度分布に基づいて水素割れ発生特性を議論しようとするものであり、本アプローチを発展させることで、耐水素割れ性に優れた材料の微視組織の特徴を提案することも可能になる。

研究成果の概要(英文)：Generally, metallic materials consist of multiple phase, and consequently, various properties are inhomogeneous. In this study, a numerical simulation model to calculate the microscopic distribution of stress and diffusible hydrogen concentration was proposed. The simulation method was applied to calculate the inhomogeneous distribution of the stress and diffusible hydrogen distribution at microscopic scale in the hydrogen cracking test. The characteristics of the distribution was in good agreement with the tendency of the observed cracks in the experiment. The approach is applicable to the evaluation of hydrogen cracking behavior of materials with multiple microstructure.

研究分野：溶接力学

キーワード：水素割れ 微視組織 数値解析

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

現在の水素割れ限界評価は、使用材料を規定することが主な目的となっている。そのため、水素を導入した試験片を用いた引張試験により、導入した水素量と負荷応力を指標として、水素割れ限界を定めることが一般的である。本評価法により得られる限界条件は、試験片に導入された水素の総量と試験片に作用する応力を用いた、「巨視的な」限界条件である。一方、水素割れは、拡散性水素のトラップなどにより結晶格子オーダーで微視的な変形挙動が変化することも関係しており、純鉄中の格子欠陥と拡散性水素の相互作用などを第一原理計算などにより明らかにする試みもなされている。このような理想化された系での基本的な挙動を把握することは、現象の理解に有効であるものの、現実の構造材料の水素割れを対象とするには、材料モデルやスケールの点で隔たりが大きいことも事実である。

例えば、二相ステンレス鋼は腐食環境下での使用で水素割れが懸念される材料であるが、強度特性および水素拡散特性の異なる微視組織を有しており、純鉄を想定したモデルとの乖離は明らかである。また、二相ステンレス鋼に限らず、材料によっては構成相は、フェライト、ベイナイト、マルテンサイト、オーステナイトなどであり、それぞれ強度や拡散係数が異なる。にもかかわらず、試験片に導入された水素の総量と試験片に作用する応力を用いた、「巨視的な」限界条件によって限界評価が行われることが一般的であり、マイクロ組織の影響が明示的に考慮されておらず、このようなスケールでの水素割れ評価手法も存在しないのが現状である。

### 2. 研究の目的

本研究では、複数の微視組織から構成される材料の水素割れに関し、主に次の二点に注目する。

1. 構成微視組織の強度特性の違いに起因する不均一な応力・ひずみ分布
2. 構成微視組織の水素拡散係数・溶解度の違いに起因する不均一な水素濃度分布

これらにより、微視組織レベルで、応力・ひずみ集中部と水素濃度が高い部分が局所的に生じていると予想される。水素割れは、このような局所的な応力・ひずみと水素濃度による限界条件（＝「微視的な」限界条件）で発生すると考えられる。「巨視的な」限界条件（例えば、試験片に導入された水素の総量と試験片に作用する応力）に代えて、「微視的な」限界条件を考慮することで、水素割れ評価を高度化することが期待できる。本研究ではまず、水素割れ発生時の微視的な応力および拡散性水素濃度分布を明らかにする手法を構築することを目的とした。さらに、複数の微視組織から構成される代表的な材料として二相ステンレス鋼の水素割れ発生特性の検討に適用した。

### 3. 研究の方法

二相ステンレス鋼の水素割れ発生特性に及ぼす微視組織の影響を把握することを目的として、水素チャージした試験片を、低ひずみ速度引張（SSRT: slow strain rate tensile）試験により破断させ、試験後の破面および断面観察を行った。また、微視組織レベルの応力および拡散性水素の分布を把握するため、数値解析を行った。これらの方法について以下に示す。

#### 3.1. 供試材料および水素チャージ条件

供試材は板厚 12 mm の 22%Cr 系二相ステンレス鋼圧延鋼板（以下、母材）とした。二相ステンレス鋼母材より、平行部直径 3 mm、平行部長さ 25 mm の平滑丸棒引張試験片を採取した。供試材の微視組織を図 1 に示す。

採取した試験片に電気化学的に水素をチャージした。チャージ条件は、電解液を pH2.5-硫酸+1%NH<sub>4</sub>SCN 水溶液（25℃）とし、電流密度 1.0 mA/cm<sup>2</sup> で、チャージ期間を 1 週間および 3 週間とした。なお、引張試験片の平行部と同じ直径 3 mm、長さ 25 mm の丸棒試料に対して同条件で水素チャージを行い、100℃/hr の速度で室温から 600℃の範囲で昇温脱離ガス分析法により拡散性水素量を測定した結果、チャージされた拡散性水素の濃度は、1 週間で 86 ppm、3 週間で 136 ppm となった。この結果に基づき、SSRT 試験に用いる丸棒引張試験片にも同程度の拡散性水素がチャージされるものとする。また、これらの 1 週間および 3 週間の水素チャージ試験片に加え、比較のため、水素未チャージ試験片についても SSRT 試験を行った。

#### 3.2. 低ひずみ速度引張試験方法

水素チャージ試験片および未チャージ試験片について SSRT 試験（クロスヘッド変位速度 0.005 mm/min）を行った。拡散性水素の放出を防ぐための試験片表面へのめっきは施さず、水素チャージ終了後、直ちに試験を開始した。ただし、SSRT 試験中に拡散性水素が試験片から放出される可能性があるため、チャージ期間 3 週間の試験片に対して、試験後の破面および断面観察に支障のない部分で試験片平行部を切断し、拡散性水素濃度を測定した。その結果、チャージ期間 3 週間で得られた拡散性水素濃度 136 ppm に対し、SSRT 試験後も試験片には 116 ppm の濃度の拡散性水素が残留しており、試験片に十分な拡散性水素が存在する状態で SSRT 試験が実施されたと考えられる。

#### 3.3. 微視組織レベルの応力および拡散性水素濃度分布の数値解析

本研究で行う数値解析の目的は、微視組織レベルで生じると予想される応力、ひずみ、および拡散性水素濃度の不均一な分布を把握することである。そこで、微視組織の形態を有限要素

モデル化し、弾塑性解析および水素拡散解析を行う。

### 3.3.1 微視組織の有限要素モデルの作成方法

二相ステンレス鋼母材の組織写真に基づいて微視組織の有限要素モデルを作成した。作成には、アメリカ国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST) によって提供されている微視組織を対象とした有限要素解析ソフトウェア OOF2 を使用した。本ソフトウェアは、微視組織写真などの画像に基づいて有限要素モデルを作成し、各種の数値解析を行う機能を有する。本研究では、微視組織写真に基づく有限要素モデルの作成には OOF2 を、弾塑性解析および水素拡散解析には汎用有限要素解析ソフトウェア Abaqus/Standard を用いた。

有限要素モデルの作成に用いた微視組織写真の視野は  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$  であり、この領域を  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  の二次元 4 節点四辺形要素により分割した。弾塑性解析には二次元 4 節点平面ひずみ要素を、水素拡散解析には二次元 4 節点質量拡散要素を用いた。各要素は、微視組織写真に基づいてフェライト相またはオーステナイト相のいずれかに分類されており、その分類に応じた材料特性を設定する。作成した微視組織モデルを図 2 に示す。

### 3.3.2 弾塑性解析および水素拡散解析

数値解析は、弾塑性解析および水素拡散解析を順次行う。まず、作成した微視組織の有限要素モデルに対して巨視的な引張負荷を与える弾塑性解析を行い、微視組織レベルの応力分布を数値解析する。続いて、得られた応力勾配を拡散の駆動力として水素拡散解析を行う。

弾塑性解析で用いたフェライト相およびオーステナイト相の応力-ひずみ関係を図 3 に示す。これらは、静的引張試験で得られた二相ステンレス鋼の応力-ひずみ曲線から、フェライト相とオーステナイト相の割合をそれぞれ 50% として、各相のビッカース硬さ試験結果に基づいて線形の混合則が成り立つと仮定して推定したものである。

図 2 に示した微視組織の有限要素モデルの各相に相当する要素に、図 3 に示した応力-ひずみ関係を定義し、引張負荷を与えた。有限要素モデルの上下左右の端部は直線を保持するような境界条件を設定し、水平方向に強制変位を付与した。SSRT 試験結果より、水素チャージ試験片では、大幅に伸びが低下しており、破断ひずみのレベルに至らずとも、比較的早期に微視組織レベルの水素割れが生じているものと予想した。そこで、数値解析における負荷ひずみは一樣伸び程度とすることとした。SSRT 試験ではクロスヘッド変位を測定しているため、必ずしも厳密ではないが、最大荷重を示すときの伸び  $2.45\ \text{mm}$  を試験片平行部の長さ  $25\ \text{mm}$  で除したひずみ量 9.8% が負荷されるように、変位量を決定した。

以上の弾塑性解析によって得られる材料組織レベルの不均一な応力分布を考慮した水素拡散解析を行う。水素拡散解析は Sofronis らの定式化に基づいて行った。本研究では、水素拡散の駆動力は、正規化濃度勾配と静水圧力勾配となる。

フェライト相およびオーステナイト相の水素拡散係数および水素溶解度は二相ステンレス鋼に関する Olden らの文献値を参照した。拡散性水素濃度の初期値は、数値解析対象とした領域では、局所的に平衡状態に達しているものと仮定し、全領域で等しい正規化濃度となるように、フェライト相およびオーステナイト相にそれぞれ  $0.033\ \text{ppm}$  および  $32.51\ \text{ppm}$  の初期水素濃度を設定した。これらは、正規化濃度が 1 となるように設定したものである。また、局所的な拡散性水素濃度分布の変化を検討することを目的としているため、数値解析モデル全体の拡散性水素量は保存される、すなわち、拡散性水素の流出あるいは流入は考慮していない。

## 4. 研究成果

### 4.1. 低ひずみ速度引張試験後の破面観察

SSRT 試験後に試験片の破面を走査型電子顕微鏡で観察した。図 4 に、未チャージ試験片と 1 週間チャージ試験片の破断面の全体写真および特徴的な破面の拡大写真を示す。

供試材料である二相ステンレス鋼母材は、図 1 に示すような圧延組織を有しているため異方向性があり、SSRT 試験後の破断面は扁平化してくびれている。未チャージ試験片の方が扁平化の程度は大きく、チャージ試験片はより早期に破断するため、未チャージ試験片ほどには扁平化していない。

未チャージ試験片では、破面全面にディンプルが確認でき、典型的な延性破壊を生じたものと考えられる。一方、チャージ試験片では、ディンプルが確認される領域だけでなく、擬へき開破面も生じていた。擬へき開破面は、主に破断面の外周部に存在しており、拡散性水素が表面からチャージされたことにより、表面近傍で影響がより顕著に現れたものと予想される。

### 4.2. 低ひずみ速度引張試験後の断面観察

以上のように、拡散性水素の影響によって破壊形態が変化することが確認できたので、引き続き、破断した試験片を、長手方向と平行な面（供試材の圧延方向と板厚方向とで構成される面）で切断し、この面において、割れ発生位置と微視組織の関係に注目して観察した。断面は鏡面研磨後、水酸化カリウム水溶液による電解腐食によって組織を現出し、割れ発生位置を確認した。

未チャージ試験片では破断面の近傍で微視組織が引張負荷方向に伸長しているが、観察視野内で破断面から離れた領域では、割れは確認されなかった。一方で、チャージ試験片においては、試験片平行部の全長にわたって、表面付近を中心に割れが観察された。

断面観察は、破断した試験片に対して行っているため、進展あるいは大きく開口した状態の割れも多く存在する。このような状態に至った割れに基づいて微視組織の影響を考察することは困難であると考えられるので、本研究では、微視組織の影響が明確に現れると考えられる、比較的小さな割れ、具体的には、図5に示すような概ね数個のフェライト相あるいはオーステナイト相にわたる割れに注目した。

このような比較的小さな割れはフェライト相およびオーステナイト相の双方で生じているが、フェライト相で生じたと思われる割れが多い。また、割れの生じたフェライト相に隣接するオーステナイト相では割れていない場合も確認される。特定の断面における観察であるため、1つの割れの前縁においてフェライト相のみが割れているのか、あるいは、独立したフェライト相の割れが隣接して存在しているのかといったことは判断が困難であるが、いずれにしてもフェライト相とオーステナイト相との間で割れ発生特性が異なることに起因するものと推察される。

#### 4.3. 微視組織レベルの応力および拡散性水素濃度の分布の数値解析

4.2に示した断面観察結果によって明らかになったように、二相ステンレス鋼母材の水素割れ発生特性には、強度および水素拡散特性の異なるフェライト相およびオーステナイト相から構成される微視組織の影響があると考えられる。すなわち、微視組織レベルでは、応力、ひずみ、および拡散性水素濃度分布が不均一になっており、これが主にフェライト相側での割れが多く観察された要因のひとつであると予想される。そこで、本研究では、微視組織レベルの応力、ひずみ、および拡散性水素濃度の分布の観点から水素割れ発生特性を考察するために数値解析を活用した。

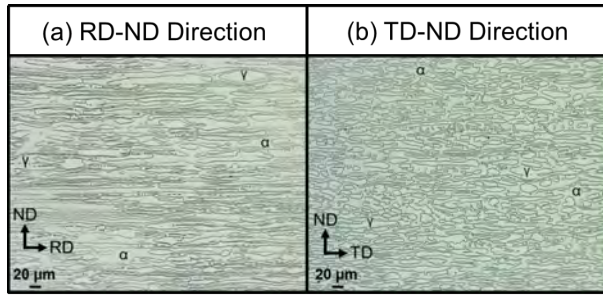
まず、微視組織レベルの応力分布を図6に示す。図6には、静水圧力分布を示すが、水素割れの発生に関係すると思われる最大主応力分布も同様の傾向を示すことを確認している。なお、静水圧力が負に大きな値を示すということは、高い引張応力が作用している状態であるということである。静水圧力が負に大きな値を示しているのはフェライト相であり、これは数値解析に用いた応力-ひずみ関係から明らかではあるが、フェライト相の中でも厚さが周囲に比べて小さい領域で高い値を示す傾向もあり、微視組織形態の影響もある。

静水圧力を拡散の駆動力として考慮した水素拡散解析の結果を図7に示す。図7には、質量濃度分布の値ではなく、フェライト相とオーステナイト相とで溶解度に大きな差があることを考慮し、質量濃度を溶解度で除した正規化濃度を示した。正規化濃度分布を用いることで、溶解度の差に関係なく、拡散性水素の集積の度合いを把握することができる。

図7より、正規化濃度の高い領域はフェライト相に生じており、この領域は図6に示した静水圧力が負に大きな値を示す領域、すなわち、引張応力の高い領域と対応していることがわかる。一方、オーステナイト相では、フェライト相に比べて相内の濃度分布は均一に近く、拡散性水素が集積する挙動は明確には確認できない。オーステナイト相は、水素割れ発生に至る限界の拡散性水素濃度自体も高いと想定されるが、これに加えて、微視組織レベルの応力分布による拡散および集積も生じにくいことが予想される。

微視組織レベルの応力分布および拡散性水素濃度分布の数値解析結果をふまえると、供試材料とした二相ステンレス鋼母材における水素割れ発生特性は、以下のように考えられる。まず、微視組織レベルでは平衡状態で分布する拡散性水素が、引張負荷によって生じる微視組織レベルの応力分布を駆動力として、拡散および集積し、局所的に高い水素濃度の領域が生じる。拡散性水素が集積する領域は、水素拡散係数が大きく、かつ、静水圧力が高くなる領域の生じるフェライト相であり、結果的にこの領域の最大主応力も高い値を示す。このようにして拡散性水素が集積したフェライト相に高い最大主応力が作用することで、水素割れが生じたものと考えられる。また、フェライト相で比較的多くの割れが観察された結果は、数値解析結果とも定性的に対応している。

本研究のように数値解析を用いることで、微視組織レベルの応力分布や拡散性水素濃度分布の観点から考察することが可能になる。今後、異なる微視組織形態における応力分布や拡散性水素濃度分布を検討して、水素割れ発生特性に及ぼす微視組織形態の影響を明らかにすることや、微視組織レベルでの水素割れ発生の限界条件を推定することなどに活用できると考えられる。



(a) RD-ND direction. (b) TD-ND direction.

図1 二相ステンレス鋼母材の微視組織.

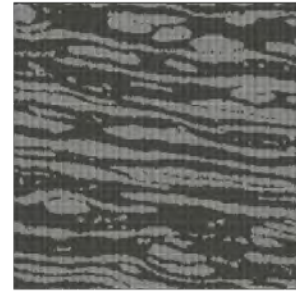


図2 二相ステンレス鋼母材の微視組織の有限要素モデル.

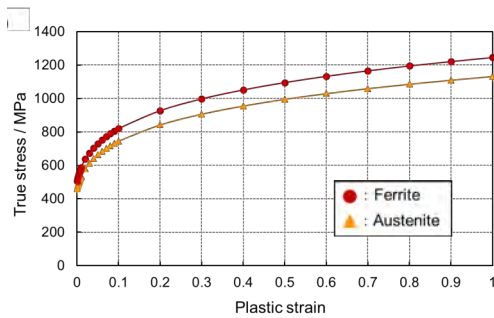


図3 二相ステンレス鋼のフェライト相およびオーステナイト相の応力-ひずみ関係.

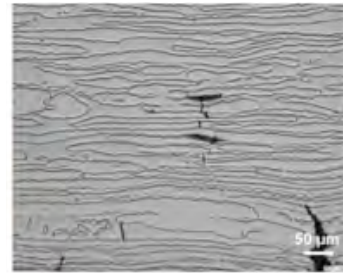
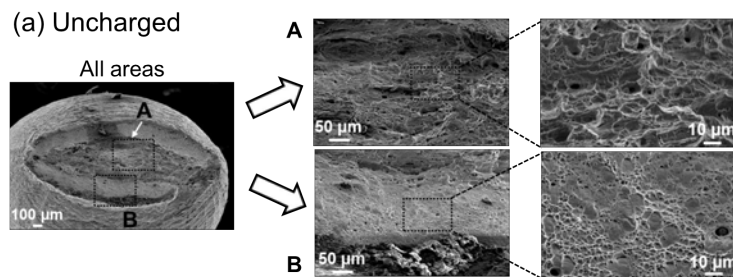
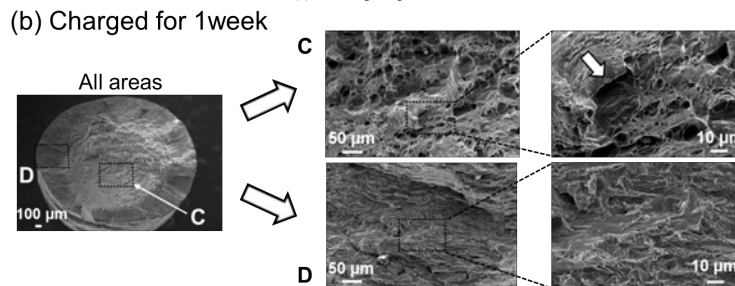


図5 二相ステンレス鋼の水素チャージ試験片の断面観察結果.



(a) Uncharged specimen.



(b) The specimen charged for a week.

図4 二相ステンレス鋼の水素チャージ試験片および未チャージ試験片の破面.

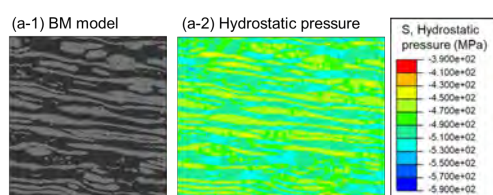


図6 二相ステンレス鋼の微視組織レベルの静水圧力分布.

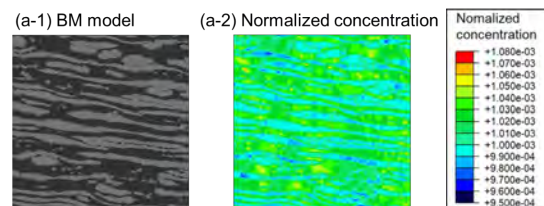


図7 二相ステンレス鋼の微視組織レベルの正規化濃度分布.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 1 件）

1. Shibamoto Yuhei, Mikami Yoshiki, Mochizuki Masahito, Modeling of Hydrogen Diffusion Behavior Considering the Microstructure of Duplex Stainless Steel Weld Metal, 溶接学会論文集, 35 (2017) 23s-27s, <https://doi.org/10.2207/qjaws.35.23s>

その他, 2 件を投稿予定.

〔学会発表〕（計 4 件）

1. 松本 幸樹, 荻田 玄, 三上 欣希, 伊藤 和博, 二相ステンレス鋼母材および溶接金属の水素割れ発生特性評価, 一般社団法人日本鉄鋼協会 第 176 回秋季講演大会, 仙台, 材料とプロセス 31-2 (2018) 794.
2. 芝本 優平, 荻田 玄, 三上 欣希, 望月 正人, 二相ステンレス鋼溶接金属の微視組織形態を考慮した水素拡散・集積挙動の解析, 溶接構造シンポジウム 2017, 一般社団法人溶接学会 溶接構造研究委員会, 大阪, 溶接構造シンポジウム 2017 講演論文集 (2017) 387-394.
3. Y. Mikami, Y. Shibamoto, G. Ogita, K. Ito, M. Mochizuki: Numerical modeling of diffusible hydrogen localization in duplex stainless steel weld metal, WSE & CAWE 2017, 7th International Conference on Welding Science and Engineering in conjunction with 3rd International Symposium on Computer-Aided Welding Engineering, Jinan, China (18-20 October, 2017), Proceedings of WSE & CAWE 2017, 145-148.
4. Yuhei SHIBAMOTO, Yoshiki MIKAMI and Masahito MOCHIZUKI, Modeling of hydrogen diffusion behavior considering the microstructure of duplex stainless steel weld metal, International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW 2016), Joining and Welding Research Institute (JWRI), Osaka University, Osaka, Japan, October 17th-18th (2016) PT-61, 115-116.

その他, 1 件を発表予定.

〔図書〕（計 1 件）

1. 三上 欣希: 4.2.2.3 溶接部の応力分布を考慮した水素拡散集積解析 (第 I 編 溶接冶金現象のコンピュータ・シミュレーション / 第 4 章 溶接割れシミュレーション), 溶接冶金現象のシミュレーションと可視化, 溶接学会技術資料 (JWS BULLETIN) No. 16, 一般社団法人 溶接学会 溶接冶金研究委員会 編, (2016) 278-292.

その他, 1 件 (分担執筆) を予定.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

研究代表者のみ

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。