

令和 3 年 4 月 9 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01740

研究課題名（和文）水素脆化破面直下の局所かつ原子レベルでの結晶学的・格子欠陥解析と新試験法への展開

研究課題名（英文）Crystallographic and lattice defect analyses beneath hydrogen embrittlement fracture surface under local- and atomic-level toward new evaluation method

研究代表者

高井 健一（Takai, Kenichi）

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：50317509

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：水素脆化破壊した高強度鋼の破面および破面直下のより局所領域を解析し、破壊の結晶学的および格子欠陥形成の観点から、よりミクロな原子スケール（原子空孔・転位・結晶粒界スケール）で水素脆化破壊の本質を調査した。その結果、破壊の起点である擬へき開破壊においては、転位および原子空孔が多く形成され、一方、破壊の進展部である粒界破壊においては、これらの形成はほとんど検出されなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自動車用材料を始め、機械・構造材料は応力を負荷されながら使用され、かつ、腐食環境・高圧水素環境など過酷な条件下で使用されるため、ある時間経過後に突然破壊する水素脆化が懸念されてきた。これまで、この水素脆化に関して、様々な機構が提唱されてきたが、必ずしも統一した見解に至っていない問題点があった。そこで本研究では、従来の試験片全体の平均情報を解析する手法から脱却し、水素脆化破面直下の局所領域を解析することで、水素脆化破壊の本質に迫る知見が得られた。これらの知見は、今後の水素脆化評価方法の提案、さらには水素脆化特性に優れた材料設計指針に展開可能である。

研究成果の概要（英文）：Local areas near hydrogen embrittlement fracture surface of high strength steels has been analyzed to clarify the nature at atomic-level such as vacancies, dislocation and grain boundary on the bases of crystallographic and lattice defect aspects. As a results, dislocations and vacancies were formed in quasi-cleavage fracture area as a fracture initiation. In contrast, they were not formed in intergranular fracture area as a fracture propagation area.

研究分野：材料工学

キーワード：水素脆性 高強度鋼 水素 破壊 格子欠陥

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

自動車用材料を始め、機械・構造材料は応力を負荷されながら使用され、かつ、腐食環境・高圧水素環境など過酷な条件下で使用されるため、ある時間経過後に突然破壊する水素脆化が懸念されてきた。従来は、マクロな側面から水素脆化特性が評価され、近年では、「材料中の微量な水素量・形成した格子欠陥量」と「水素脆化特性」を関連付ける試みがなされてきた。しかし、材料の破壊は局所で起こる現象であり、「材料全体の平均情報（平均水素量・平均格子欠陥量）」を測定しても、必ずしも一致しない問題点があった。

### 2. 研究の目的

本研究では、従来の破壊した試験片の平均情報の解析から脱却し、水素起因で破壊した「破面および破面直下のより局所領域」を抽出し、破壊が起きた箇所を結晶学的および格子欠陥形成の観点から、「よりミクロな原子スケール（原子空孔・転位・結晶粒界スケール）」で解析し、水素起因破壊の本質を探究することを目的とした。

### 3. 研究の方法

供試材として高周波焼入れ焼戻しマルテンサイト鋼（0.34% C, 0.27% Si, 0.80% Mn）を用いた。丸棒試験片（ $\phi$ : 7 mm, G.L.: 30 mm）に水素添加条件を変化（0.1N NaOH + 0~5 g/L  $\text{NH}_4\text{SCN}$  水溶液、電流密度 100  $\text{A}/\text{m}^2$ , 温度 30  $^{\circ}\text{C}$ ）させて水素予添加し、引き続き水素添加しながら引張速度 0.01 mm/min で破壊させることで粒界破面および擬へき開破面を作製した。また、比較のため、供試材をオーステナイト化（1050  $^{\circ}\text{C}$ , 2 h）後、水焼入れ・サブゼロ処理（-200  $^{\circ}\text{C}$ ）を行いシャルピー試験によりへき開破面も作製した。得られた各種破面に対し、SEM 観察および破面上を直接 EBSD 測定した。また、破面にニッケルめっきを施したのち平板状に切断し、破面を側面からトレース解析した。

また、水素脆化破面を含む破面近傍に形成された格子欠陥を解析する目的で、平行部直径 7 mm、平行部長さ 40 mm の平滑丸棒試験片に加工した高周波焼入れ焼戻しマルテンサイト鋼（0.30% C, 0.21% Si, 0.72% Mn, 0.019% P, 0.002% S）を用意した。30  $^{\circ}\text{C}$  の 0.1 N NaOH 水溶液に 5 g/L の  $\text{NH}_4\text{SCN}$  を添加し、電流密度 100  $\text{A}/\text{m}^2$  で 96 h 水素添加した。水素予添加した試験片を引張速度 0.01 mm/min で水素添加しながら引張試験し、弾性域で破壊させた。走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて破断面観察をした後、延性破面の一つであるディンプルを含まないようにき裂の起点部、および進展部から 1.5 $\times$ 1.5 mm の試験片を採取し、機械研磨、化学研磨することで、厚さ 0.3 mm の破面を含む 2 種類の試験片を作製した。30  $^{\circ}\text{C}$  の 0.1N NaOH 水溶液中で電圧 1.5 V (vs. Ag/AgCl) でトレーサー水素添加し、L-TDS を用いて昇温速度 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、温度範囲 -200~200  $^{\circ}\text{C}$  で水素分析することで、き裂の起点部、および進展部の格子欠陥の種類を特定した。

### 4. 研究成果

図1にへき開破壊ファセット、および図2に比較的フラットな粒界破壊ファセットのSEM像、および各ファセット上を直接EBSD測定した結果を示す。図1(b)はへき開破壊が{001}面に沿って発生したことを示しており、破面上の直接EBSD測定の妥当性が確認された。図2(b)は粒界破壊が{110}、{112}、{123}面のいずれにも沿っていないこと示している。このことから、フラットな粒界破壊においては、すべりの関与が少ないことが示唆される。また、図3に擬へき開破壊の二面トレース解析結果を示す。{110}面や{112}面に沿った破壊の割合は小さく、他の結晶面に沿った破壊をしている可能性が高い。この結果から、擬へき開破壊においては、bcc格子特有の交差すべりを起こした結果、さまざまな結晶面が破面に現れたと推察される。

図4に水素予添加後に引張破断させた破面のSEM像を示す。本実験で用いた試験片は介在物を起点として、擬へき開(QC)、粒界(IG)、ディンプル(MVC)と放射状にき裂が進展している。また、き裂の起点部から採取した破面は介在物、QC、IGを、進展部から採取した破面はIGのみを含んでいることも確認された。

図5にL-TDSによって得られた(a)起点部、および(b)進展部のトレーサー水素放出スペクトルを示す。(b)進展部のトレーサー水素放出スペクトルは、 $-20 \sim 100$  °Cの水素放出範囲である。一方、(a)起点部のトレーサー水素放出スペクトルは、 $-20 \sim 100$  °Cの水素放出範囲だけでなく、 $70$  °C以上の高温に肩が出現する。き裂の起点部と進展部で格子欠陥の形成挙動が異なることから水素の作用も異なることが推察される。

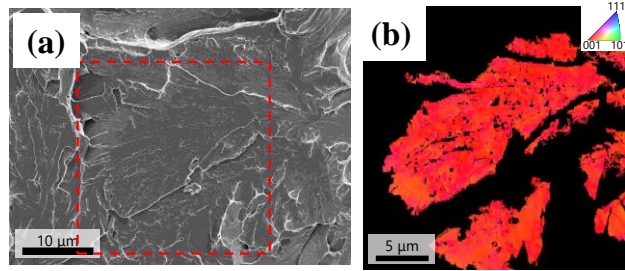


図1 へき開破面の(a)SEM像および(b)IPFマップ

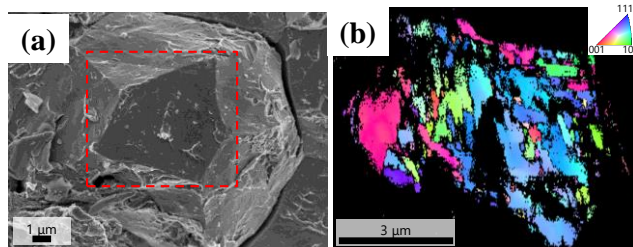


図2 粒界破面の(a)SEM像および(b)IPFマップ

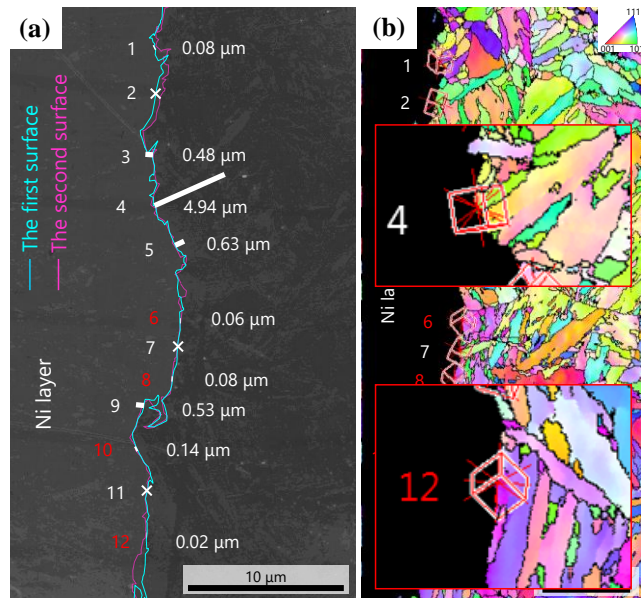


図3 擬へき開界破面の二面トレース解析結果 (a)SEM像および(b)IPFマップ

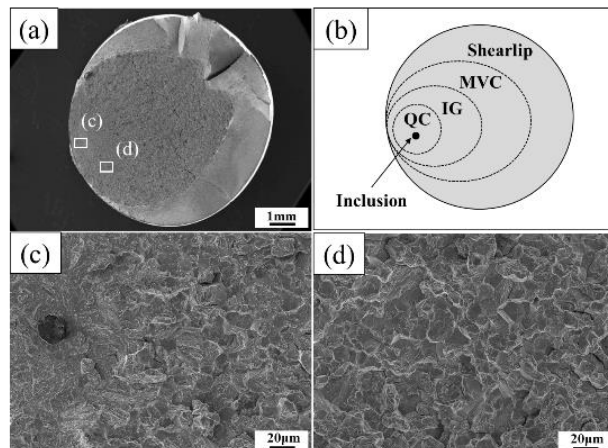


図4 水素脆化破面とその破壊形態の模式図

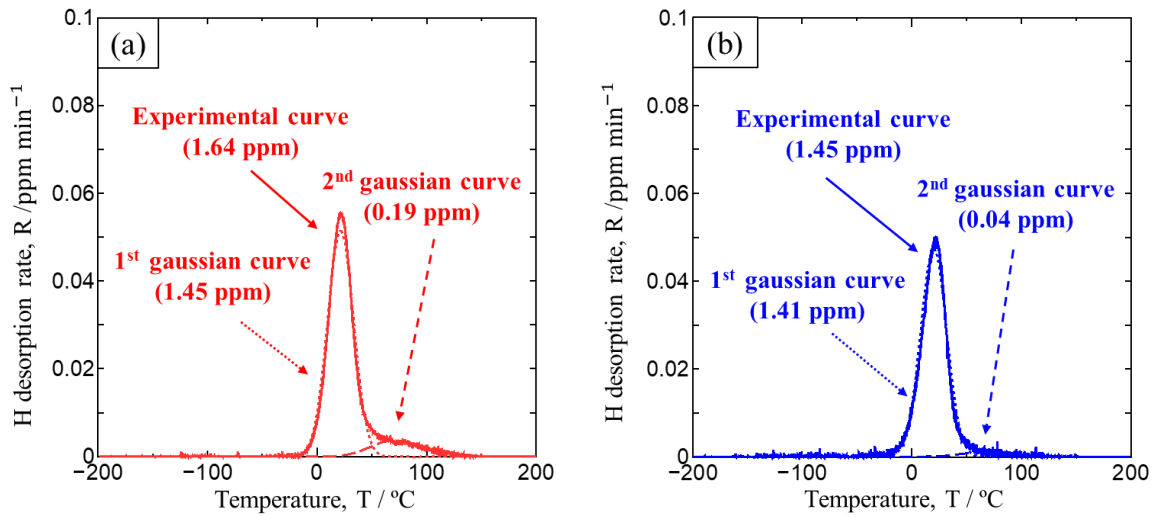


図5 低温TDSによる破面を含む破面近傍におけるトレーサー水素スペクトル：(a) 介在物を含む破壊起点近傍の擬へき開、粒界破面領域、(b) き裂進展領域である粒界破壊領域

以上、水素脆化破壊した高強度鋼の破面および破面直下のより局所領域を解析し、破壊の結晶学的および格子欠陥形成の観点から検討した結果、破壊の起点である擬へき開破壊においては、転位および原子空孔が多く形成され塑性変形が関与、一方、破壊の進展部である粒界破壊においては、格子欠陥の形成はほとんど検出されず、塑性変形の関与は認められなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 KEI SAITO, TETSUYA HIRADE, and KENICHI TAKAI	4. 巻 50A
2. 論文標題 Hydrogen Desorption Spectra from Excess Vacancy-Type Defects Enhanced by Hydrogen in Tempered Martensitic Steel Showing Quasi-cleavage Fractur	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A	6. 最初と最後の頁 5091-5102
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11661-019-05450-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Kippei OGAWA, Yu MATSUMOTO, Hiroshi SUZUKI and Kenichi TAKAI	4. 巻 59
2. 論文標題 Hydrogen Embrittlement Susceptibility Evaluation of Tempered Martensitic Steels Showing Different Fracture Surface Morphologie	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1705-1714
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-130	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Ogawa Kippei, Matsumoto Yu, Suzuki Hiroshi, Takai Kenichi	4. 巻 105
2. 論文標題 Hydrogen Embrittlement Susceptibility Evaluation of Tempered Martensitic Steels Showing Different Fracture Surface Morphologies	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Tetsu-to-Hagane	6. 最初と最後の頁 112 ~ 121
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-107	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsumoto Yu, Miyashita Tomonori, Takai Kenichi	4. 巻 735
2. 論文標題 Hydrogen behavior in high strength steels during various stress applications corresponding to different hydrogen embrittlement testing methods	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 61 ~ 72
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.msea.2018.08.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kamei H, Matsumoto Y, Suzuki H, Takai K	4. 巻 461
2. 論文標題 Change in dislocation mobility of tempered martensitic steel through charged hydrogen	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 012034 ~ 012034
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1757-899X/461/1/012034	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ohori M, Chiba T, Matsumoto Y, Suzuki H, Takai K	4. 巻 461
2. 論文標題 Changes in the substructure of tempered martensitic steel during the application of cyclic elastic stress in the presence of hydrogen	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 012062 ~ 012062
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1757-899X/461/1/012062	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計8件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 千葉隆弘, 安川昂志, 高井健一
2. 発表標題 焼戻しマルテンサイト鋼における水素起因割れの起点部/進展部近傍の格子欠陥解析
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第178回秋季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 千葉隆弘, 安川昂志, 高井健一
2. 発表標題 焼戻しマルテンサイト鋼の水素起因割れにおけるき裂の起点・進展挙動解析
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第178回秋季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenichi Takai
2. 発表標題 States of hydrogen and hydrogen embrittlement of high-strength steels
3. 学会等名 CORROSION OIL&GAS 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenichi Takai
2. 発表標題 Crystallographic analysis and hydrogen-enhanced lattice defect evaluation beneath hydrogen-related fracture surface of high-strength steels
3. 学会等名 DSL2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenichi Takai
2. 発表標題 Hydrogen trapping sites and hydrogen embrittlement of iron and steels
3. 学会等名 Thermec 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenichi Takai
2. 発表標題 Hydrogen trapping sites and hydrogen embrittlement of iron and steels
3. 学会等名 ISOPE-2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenichi Takai
2. 発表標題 Trapping states of hydrogen and hydrogen embrittlement of high strength steels
3. 学会等名 ECF22 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenichi Takai
2. 発表標題 Crystallographic analysis and hydrogen-enhanced lattice defect evaluation beneath hydrogenrelated fracture surface of highstrength steels
3. 学会等名 HYDROGENIUS, I2CNER AND HYDROMATE JOINT RESEARCH SYMPOSIUM (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関