

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19H00817

研究課題名（和文）水素トラップ状態に及ぼす応力の影響と水素脆化の解明

研究課題名（英文）Effect of stress on hydrogen trapping state and elucidation of hydrogen embrittlement

研究代表者

秋山 英二（Akiyama, Eiji）

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：70231834

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 35,400,000円

研究成果の概要（和文）：高強度鋼の水素脆化機構解明に向けて、応力下での水素昇温脱離分析を可能とする装置を開発した。これは、引張試験機と真空チャンバー、四重極質量分析計から成り、昇温は通電加熱による。水素添加した引張強度1500 MPaのSCM435鋼では、水素の昇温脱離ピークは500 MPaまでの応力負荷によって低温側にシフトし、粒界、転位、空孔などの水素トラップサイトと水素との結合力の低下が示唆された。更に応力を増加させると、ピークは高温側に戻った。これは、微小な塑性変形により転位、空孔等が導入され水素トラップ密度が高くなったためと考えられた。電気化学的水素透過試験では応力負荷は水素拡散を促進する結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素脆化は、ボルトや自動車用鋼板などの高強度化のニーズが高まる中で、また水素エネルギー利用のため高圧水素ガスにさらされる金属材料の安全を保证する上で重要課題である。水素脆化に及ぼす金属中の水素の存在状態を解析するための昇温脱離分析は、応力条件下で行われた例は無い。本研究では、応力下での水素昇温脱離分析を可能とする、これまでに世界でも例を見ない装置を開発して応力が水素存在状態に及ぼす効果を明らかとした。本手法は水素脆化挙動の解明に有効で、今後更なる発展が期待されるもので、学術的意義があり、また得られる知見は金属材料の水素脆化問題の解決に資すると期待され、社会的意義があると考えられる

研究成果の概要（英文）：An apparatus has been developed to achieve hydrogen thermal desorption spectroscopy under stress to elucidate the mechanism of hydrogen embrittlement in high-strength steels. It consists of a tensile testing machine, a vacuum chamber and a quadrupole mass spectrometer, and the temperature is raised by energized heating. In a hydrogenated SCM435 steel with a tensile strength of 1500 MPa, the hydrogen desorption peak shifted towards lower temperatures with stress loading up to 500 MPa, suggesting a decrease in the binding energy between hydrogen and hydrogen trapping sites such as grain boundaries, dislocations and vacancies. The peak returned to the high temperature side when the stress was further increased. This was considered to be due to the introduction of dislocations, vacancies, etc. due to microplastic deformation, which increased the hydrogen trap density. Electrochemical hydrogen permeation tests showed that stress loading enhanced hydrogen diffusion.

研究分野：水素脆化，腐食科学

キーワード：水素脆化 遅れ破壊 高強度鋼 水素トラップ 昇温脱離分析 水素拡散 水素 破壊

1. 研究開始当初の背景

金属材料の水素脆化は、各種構造材料の高強度化や水素エネルギー利用が進む今日、安心・安全のために大きな課題となっている。金属材料の水素脆化メカニズムを理解する上では、金属組織内での水素の存在状態を明らかにすることが不可欠である。金属中の水素は格子間、転位、粒界、空孔、炭化物等の種々のトラップサイトとの結合力に支配され分配される。従来これらの水素トラップサイトと水素の関係は昇温脱離分析によって解析されている。水素脆化は、応力負荷条件下で水素が侵入した金属材料で起こる破壊現象であるが、破壊が生じる応力負荷条件下での測定が行われた論文例は皆無であった。水素脆化を理解するためには、応力条件下での水素トラップ挙動に及ぼす応力の影響を知ることが望まれる。

研究提案の少し前、Momotani らは、水素添加した低炭素マルテンサイト鋼の破断伸びが引張試験の変異速度の低下に伴って減少すること、また、変位速度が小さい場合には、旧オーステナイト粒界に水素が集積したことを示唆する結果を水素マイクロプリント法により得て報告していた (Y. Momotani, A. Shibata, D. Terada, N. Tsuji, Int. J. Hydrogen Energy 42 (2017) 3371-3379.)。この結果は、応力による水素存在状態の変化があることを示すものであり、応力の効果を解析できる手法の開発のモチベーションを高めるものであった。

本研究に先立って、研究代表者は、真空中引張試験装置を開発していた。この装置は、真空チャンパー中に設置した小型の真空対応の引張試験装置と放出水素を検出するための四重極質量分析計および水素分圧から水素放出量を求めるための標準リークガスシステムから成る。この装置は、オーステナイト鋼および TRIP 鋼のオーステナイト相の応力/ひずみ誘起マルテンサイト変態による水素の固溶度の著しい低下によって放出される水素を検出するものであった。後に試験片を冷却しながら引張試験を行い、温度が変態とそれに伴う水素放出挙動に及ぼす影響を検討するためにも用いることとなるが、低温ではなく、逆に高温側に一定速度で昇温することが出来れば、一定応力下での昇温脱離分析が可能となる。そこで、チャレンジングではあるが、その実現の可能性は低くないと期待し、応力下での水素昇温脱離分析を行える装置の開発と、それをういた実験の研究提案を行なった。

2. 研究の目的

本研究は、応力下での昇温脱離分析を可能とする装置を開発し、金属中の水素と水素トラップの間の結合状態を反映する昇温脱離分析の結果に及ぼす応力の効果を明らかにすることを目的とする。

対象材料は、初期に水素含有量の多いオーステナイトステンレス鋼などを用いるが、最終的には、水素脆化感受性の高い、引張強度 1500 MPa 級のマルテンサイト鋼について、応力負荷が昇温脱離曲線に与える影響を明らかにする。

新規開発装置を用いた実験結果から、「水素トラップサイトと水素の結合にいかに応力が影響するか？」そして「それがいかに破壊に寄与するか？」の学術的問いに答えることを目的とするものである。

3. 研究の方法

開発した応力下での水素昇温脱離分析装置は、引張試験機と、四重極質量分析計 (Q-mass) を備えた真空チャンパーと加熱部から成る。水素添加した試験片に応力を加えた状態で、一定の速度で昇温し、脱離した水素ガスを Q-mass で検出し、昇温脱離曲線を得る。水素量の校正のために、水素の標準リークガスシステムを加えた。

開発した応力下水素昇温脱離分析装置の概観を図 1 に示す。引張試験部には、図 1(a)の中央に写る門型の引張試験機を用いた。図 1(a)の左の黒いボックスは制御部であり、真空系の操作を行う。またここには通電加熱用の電源が設置されている。引張試験機に接続された、真空チャンパー内のジグに試験片を固定し、一定の昇温速度で加熱し、Q-mass で放出水素を検出し定量する。水素検出の効率のため、Q-mass アナライザは試験片近傍に設置した。

図 1(a)の右端に写るコンピュータは、引張試験機の制御および、Q-mass のデータの取り込みにも用いるものである。また、放射温度計の制御にもこのコンピュータを用いた。

本装置の重要な要素の一つは、一定の荷重で試験片を引張りながら一定の昇温速度で加熱することである。加熱すると金属試験片は熱膨張するため、熱膨張に応じてクロスヘッドの変位を制御し、負荷荷重を一定に制御する機能を用いた。

応力負荷試験片を昇温する方法として、通電加熱を用いた。このため、安全性の観点もあり、試験片温度の測定には、当初非接触の放射温度計を用いた。ところが、放射温度計の測定温度下限は 50°C と比較的高く、この温度は水素放出ピークに近いことや、測定スポットサイズが試験片の並行部の幅に近いこと、また、金属光沢のある試験片の温度測定の精度の懸念があることなどから、最終的には、温度測定に熱電対を用いることとした。

また、試験を行いながらトライアルアンドエラーにより、その他の装置構造、設定や試験条件を最適化しながら、装置を完成形にした。

この新規に開発した応力下水素昇温脱離分析装置を用い、電気化学的に水素添加したオーステナイトステンレス鋼およびマルテンサイト SCM435 鋼などについて昇温脱離曲線に及ぼす応力負荷の効果を検討した。

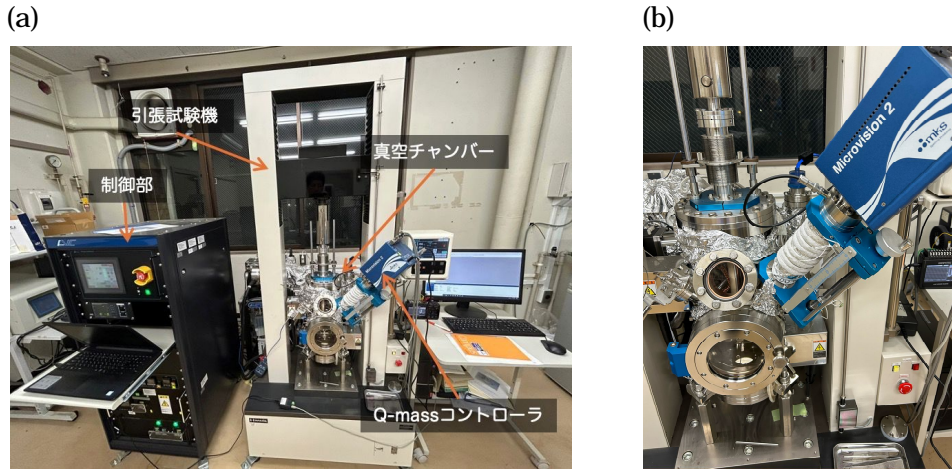


図1 応力下水素昇温脱離分析装置 (a)全体概観 (b)真空チャンバー部

なお、標準的な試験片形状は、標準的には図2に示すドッグボーン型で、並行部の幅は、放射温度計で温度測定した場合に精度を上げる目的で、6 mmとした。

試験片に電気化学的に水素添加した後に真空チャンバー内のジグにこれを固定し、一定の応力を加え、一定速度で昇温して水素昇温脱離曲線を求めた。

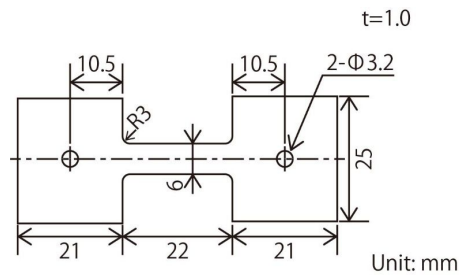


図2 試験片形状

4. 研究成果

4-1 応力下水素昇温脱離分析

まず、水素の固溶度が高く、水素の拡散係数が小さく、測定前の水素の逃散の影響が小さいと考えられる SUS304 ステンレス鋼を用いた測定を行なった。水素を電気化学的に添加した SUS304 ステンレス鋼試験片からの水素放出ピークは、負荷応力によって低温側にシフトした。オーステナイトステンレス鋼の場合には、水素の脱離の活性化エネルギーは小さいものの、水素拡散の活性化エネルギーは大きいため、水素放出ピーク温度は水素拡散の影響を受けることが知られており、水素放出ピークの変化はこの水素拡散の変化の影響を受けたものと考えられた。応力/ひずみ誘起マルテンサイト変態により生成したマルテンサイト相中の水素の拡散係数は母相のオーステナイト相よりも大きいことから、マルテンサイト相が拡散パスとなることにより、全体の水素の拡散が促進されたことが影響したと考えられる。

引張強度が 1500 MPa の SCM435 鋼の平滑試験片に電気化学的に水素添加し、荷重を加えた状態で測定した水素放出曲線を図 3(a)に示す。ここでは室温から 100 までのプロットを示しているが、応力を付加しているため、300 を超える温度ではクリーブにより試験片は破断する。

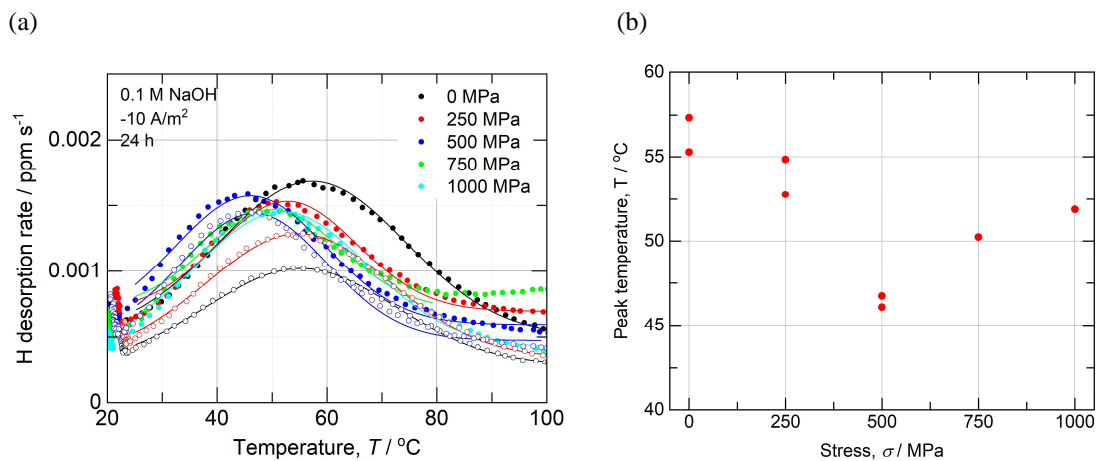


図3 応力負荷した SCM435 鋼試験片の水素昇温脱離曲線 (a) と水素放出ピーク温度の応力依存性 (b)

ピーク形状は概ねガウス関数であることから、フィッティングしてピーク温度を求めた。得られた水素放出のピーク温度と応力の関係を図 3(b)に示す。

負荷応力の増加に伴い、ピーク温度は低温側にシフトし、500 MPa で下限値を示し、その応力を超えるとピークは高温側にシフトした。測定結果には再現性があり、このピークシフトの傾向は有意であると考えられる。

500 MPa までのピークの低温側へのシフトは、応力による水素と水素トラップサイトの結合エネルギーの低下、もしくは試験片中の水素の拡散の促進によると考えられる。結合エネルギーの増加による高温側へのピークシフトを当初予想していたが、それに反した結果となった。500 MPa を超えての高温側へのピークシフトは、見かけ上の降伏応力以下ではあるが、微小な塑性変形が見られるため、ある程度導入された転位、空孔、空孔クラスターが水素トラップサイトとして働き、水素トラップ密度を増加させて水素の拡散を抑制したことによると推定される。

昇温速度を変化させ、水素脱離の活性化エネルギーを求めたところ、応力に依存した変化は明らかには見られなかった。このため、応力によるピーク温度の低下は試験片の水素拡散の促進によるものの可能性が高く、水素拡散に影響する因子としては、水素トラップサイトとの結合エネルギーが低下し、吸着・脱離の局所平衡に応力が作用したものではなく、格子内の拡散が格子間隔の増加に伴って速くなったことが影響したことが示唆される。

4 - 2 電気化学的水素透過試験

応力が水素拡散に及ぼす影響について、電気化学的水素透過試験による検討を行なった。応力を加えた引張強度 1500 MPa の SCM435 鋼の平滑試験片に Devanathan-Stachurski ダブルセルを固定して水素透過電流密度を測定し、室温での水素の拡散係数を求めた。ここで、応力と微小な塑性変形の効果を切り分けるために、試験片にはあらかじめ 1000 MPa の応力を与えて塑性ひずみ条件を一定として除荷し、その後に段階的に応力を増加させ、各応力条件で電気化学的水素透過試験を行なった。その結果、水素の拡散係数は、図 4(a)に示すように、応力の増加とともに大きくなることを見出された。この結果は、前述の応力下水素昇温脱離分析で応力に伴い水素放出ピークが低温にシフトする原因として、水素拡散の促進が影響した可能性を支持するものである。

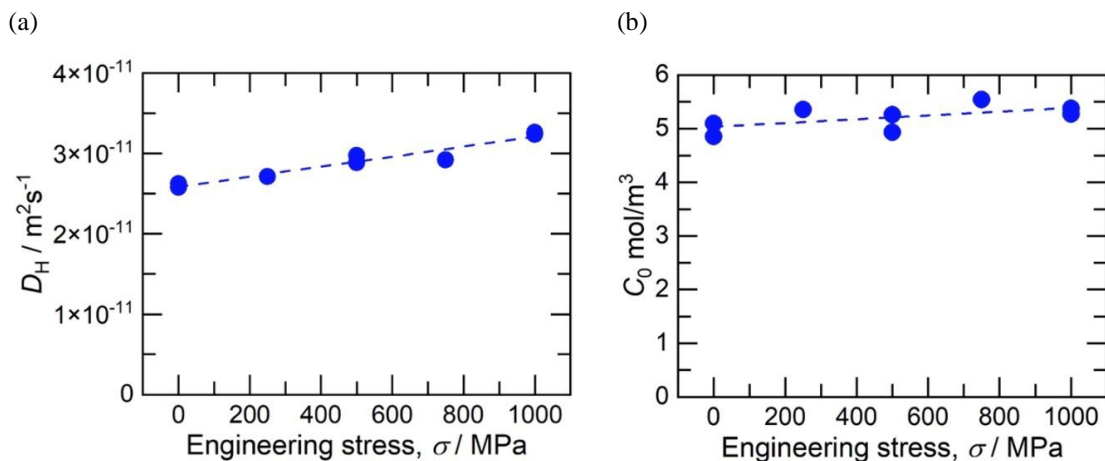


図 4 室温での水素の拡散係数(a)と水素添加表面直下の水素濃度(b)に及ぼす応力の効果

また、水素透過試験の結果から、電気化学的に水素を添加した表面直下の水素濃度を求めたところ、応力の増加とともにわずかに増加する傾向が見られた。

以上、本研究では、応力下での水素昇温脱離分析を可能とする装置を新規に開発することに成功し、これを用いた分析を行なった。このような装置を用いた実験結果はこれまでに報告されておらず、独自性の高いものと思われる。実験結果から、高強度鋼中の水素は、応力の負荷により、より低温側にシフトするが、応力が高くなると、微小な塑性変形による水素トラップ密度の増加が影響し、高温側にシフトするという結果が得られた。

本研究で開発した応力下での水素昇温脱離分析法は、今後の水素脆化研究の発展に資するものであり、研究期間後もこれを用いた検討を継続する予定である。また、計算科学を導入することによって、応力の効果の根源について更に研究を進めていく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Xiaoming Zhang
2. 発表標題 Hydrogen diffusion behavior in iron under static loading
3. 学会等名 ECF23, European conference on fracture 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 秋山英二
2. 発表標題 高強度鋼の水素脆化と腐食誘起水素侵入
3. 学会等名 電気化学会 (招待講演)
4. 発表年 2023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
研究分担者	小山 元道 (Koyama Motomichi) (20722705)	東北大学・金属材料研究所・准教授 (11301)	
研究分担者	味戸 沙耶 (Ajito Saya) (20903834)	東北大学・金属材料研究所・助教 (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究 分 担 者	北條 智彦 (Hojo Tomohiko) (50442463)	東北大学・金属材料研究所・助教 (11301)	

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