

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02464

研究課題名(和文) マルチスケール力学試験による耐水素強靱化設計の指導原理の探求

研究課題名(英文) Multi-length scale mechanical characterisations towards comprehensive understanding of the microstructure - hydrogen embrittlement relationship

研究代表者

峯 洋二 (Mine, Yoji)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・教授

研究者番号：90372755

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ双晶を導入したSUS304準安定オーステナイト系ステンレス鋼においてマイクロ引張試験により、ハード方位およびソフト方位において、水素脆化に及ぼすナノ双晶の影響を調べた。その結果、ナノ双晶束の導入は、降伏応力の増加に寄与するのみならず、水素誘起双晶界面分離を抑制することを明らかにした。また、マイクロ疲労試験により、疲労き裂進展抵抗と組織発達の間関係を調査した。ナノ双晶材では、双晶方位にかかわらず、高き裂進展抵抗が得られることを明らかにした。さらに、水素チャージによって、疲労き裂進展速度の増加が認められるが、その程度は、双晶境界が単体で存在する場合よりも軽減されることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

材料の微視組織から微小試験片を選択的に採取し、組織構成要素のマイクロ力学特性評価と変形および疲労き裂進展の素過程の直接観察を可能にする手法を利用して、変形過程における微視組織変化が問題となるオーステナイト鋼の水素脆化および水素助長疲労き裂進展を支配する双晶境界の役割を明らかにできた。これにより準安定オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化を克服する糸口を見つけ、水素システム構造部材の軽量化・レアメタルの省資源化を達成でき、持続可能な社会の実現に大きく貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Microtensile tests were performed on nano-twinned 304 stainless steel with hard and soft orientations to determine the effect of nano-twins on hydrogen embrittlement in the metastable austenitic steel. The introduction of nanotwins retarded the typical premature-fracture mode of hydrogen embrittlement, i.e. quasi-cleavage in the soft orientation and twin-boundary separation in the hard orientation, despite significant increases in yield stresses. Microstructure-sensitive fatigue crack growth in 304 steel containing nanotwin bundles was studied using a miniature compact tension specimen combined with post-fatigue metallographic examinations. The nanotwinned specimens exhibited high crack growth resistance compared to the coarse-grained specimen without nanotwin bundles, regardless of lamellar orientation. Increase in crack growth rate due to hydrogen charging was mitigated by the introduction of nanotwins when compared to the single twin boundary specimen.

研究分野：材料強度学

キーワード：強度・破壊靱性

1. 研究開始当初の背景

昨今のエネルギー問題、ならびに二酸化炭素排出量の削減要求から、水素をエネルギー媒体として利用した燃料電池システムの普及が急速に進められている。これに関連するシステムを構成する構造部材には、水素脆化感受性が低いことから、安定オーステナイト系ステンレス鋼が多く使用されている。経済的観点からレアメタルの含有量を低減させた準安定オーステナイト系ステンレス鋼で代替させたいが、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。比較的オーステナイト安定度の高いステンレス鋼(316型(Fe-18Cr-12Ni-2Mo)以上)の場合、穏やかな水素脆性を示し、それは水素による塑性変形の局在化によって引き起こされることが説明されている。一方、本研究で対象とする304型鋼(Fe-18Cr-8Ni)など、変形誘起マルテンサイト変態を起こしやすいステンレス鋼では、平坦ファセットや擬へき開といった一見脆性的に見える破壊特徴を呈し、水素による延性低下の度合いが大きい。しかし、前述したように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、この相変態の関与した水素脆化の克服は学術的のみならず、工業的にも重要な課題といえる。

また、構造材料としてオーステナイト系ステンレス鋼に求められるもう1つの克服すべき課題は高強度化である。しかし、引張強度が1200MPaを超える材料では水素脆化が顕著となることが経験的に知られている。果たして水素脆化感受性を高めることなく、高強度化を達成することはできないのであろうかというのが本研究課題の核心をなす「問い」である。鉄鋼材料の強度は微視組織スケールの事象が支配しており、さまざまな障害物の導入により転位の運動を妨げることで力学特性を発現している。相変態に伴う水素脆化において問題となる平坦ファセットと擬へき開についても、それぞれ双晶境界とマルテンサイトに関連して形成されることが指摘されており、水素脆化機構の指導原理の探究には、微視組織レベルでの力学特性と変形挙動を直接関連づけて検討することが有用である。

2. 研究の目的

変形過程において局所的に階層的なマルテンサイト組織を形成し、力学特性や水素の挙動が大きく変化すること、マルテンサイト変態が変形に寄与すること、マルテンサイト変態のしやすさが双晶境界や合金元素のミクロ偏析などの微視組織要素の影響を強く受けることなど、動的に起こる相変態が水素脆化機構の解明を妨げている。研究代表者らは、バルク材の所望の構成相またはその境界から超小型試験片を切り出し、微視組織要素の機械的性質に加え、降伏、加工硬化、破壊過程および疲労き裂進展過程における微視的な変形

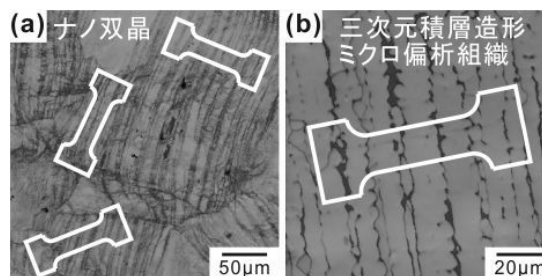


図1 微視組織要素からの超小型試験片の切り出し例

挙動を直接計測できるマイクロ力学試験法を独自に開発している。本研究では、微視組織要素の力学特性評価に加えて、透過電子線後方散乱回折(t-EBSD)解析や透過電子顕微鏡観察(TEM)とその場観察を組み合わせた金属組織学的評価で変形挙動を調査することにより、水素脆化に直接影響を与えているマルテンサイト変態の役割を検討する。本研究では、力学特性の基礎となる情報が得られる単調引張負荷下の変形と実用上重要な疲労き裂進展について、マイクロ力学試験により計測し、準安定オーステナイト鋼の水素脆化の相変態の役割を明らかにするとともに、相変態がもたらす悪影響を効果的に排除できる可能性を探究するため、図1に示すように、2つの微視組織要素に集中して研究を進める。1つは温間加工によりマルテンサイトの発生を抑制して作製するナノ双晶ラメラ組織(図1a)であり、もう1つは三次元積層造形により作製される周期的ミクロ偏析組織(図1b)である。例えば所望の方位を有するナノ双晶ラメラ組織や周期的ミクロ偏析組織を有する超小型試験片をバルク材から切り出し、単調引張、疲労荷重下における変形挙動およびき裂進展挙動を結晶学的見地からシンプルに解析できる。これにより、汎用性の高い準安定オーステナイト鋼において水素脆化に及ぼす相変態の悪影響を無害化する手段を検討する。また、このマイクロ力学試験で得られたデータに基づいて結晶塑性解析を組み合わせることで、力学的な特徴づけを可能とし、今後世界的に大いに発展が予想されるマルチスケールシミュレーションに展開する。

3. 研究の方法

供試材料には、市販のオーステナイト系ステンレス鋼SUS304を使用した。溶体化熱処理により結晶粒を粗大化させた後、673Kで圧下率約40%まで温間圧延することで、ナノ双晶束を含むオーステナイト単相組織(図1a)を得た。研磨により薄膜化した後、EBSD測定により結晶方位を同定し、所望の双晶方位となるように試験片を作製した。単結晶ナノ双晶材における変形挙動に及ぼす水素の影響を調べるため、集束イオンビーム(FIB)加工装置を用いて、試験部寸法20μm×20μm×50μmのマイクロ引張試験片を作製した。ナノ双晶と荷重軸が垂直となるハード方

位 (NT-N) と 45° となるソフト方位 (NT-I) の試験片について未チャージ材 (-U) と水素チャージ材 (-H) を準備した。水素チャージはマイクロ引張試験前に陰極チャージ法により行った。マイクロ引張試験は自作のマイクロ力学試験機を用いて変位速度 $0.1 \mu\text{m s}^{-1}$ で室温、大気下において実施した。また、微小疲労き裂進展挙動を調査するために、厚さ $50 \mu\text{m}$ 、幅 1mm の超小型コンパクトテンション (CT) 試験片をレーザ加工と微細放電加工により作製した。切欠き先端はFIB加工装置を用いて形状を整えた。切欠き先端の結晶粒において双晶境界が切欠き方向に対して、平行 (P) と垂直 (N) に配置したものを準備した。比較材としてナノ双晶を含まない単結晶材も作製した。疲労き裂進展試験は、自作のマイクロ力学試験機を用いて繰返し速度 1Hz 、応力比 0.1 の条件の下、室温大気中にて行った。試験後の変形組織を EBSD、 t -EBSD および TEM 観察により評価した。また、周期的マイクロ偏析組織の作製を試みて、ワイヤーク式積層造形法により作製した試料 (図 1b) も準備した。

4. 研究成果

準安定オーステナイト鋼の水素脆化に及ぼすナノ双晶の影響を調べるために、ハード方位とソフト方位のナノ双晶単一バリエーション SUS304 ステンレス鋼に対してマイクロ引張試験を実施した。図 2 にナノ双晶導入試験片および単一双晶材の真応力 - 真ひずみ対応に及ぼす水素の影響を示す。ソフト方位では、ナノ双晶の導入により、未チャージ状態での降伏応力が 540MPa に増加した。水素チャージにより破壊モードがチゼルエッジから擬へき開に変化した。均一ひずみはほとんど変わらない。ハード方位では、降伏応力は、未チャージ状態でナノ双晶導入により、 647MPa に増加した。水素チャージしたナノ双晶材は双晶境界分離により破壊したが、破壊に必要な応力は、単一の双晶境界をもつ双結晶試料と比較して増加した。絞りと最大引張強さの関係 (図 3) から、SUS304 ステンレス鋼において、ナノ双晶の導入が、降伏応力の大幅な増加にもかかわらず、水素脆化の典型的な早期破壊モードであるソフト方位での擬へき開とハード方位での双晶境界分離を遅らせることが明らかになった。この遅延は、ナノ双晶の導入が支配的な変形機構を変化させたことに起因している。これらのことより、ナノ双晶の方位と分布の制御が、準安定オーステナイト鋼の水素誘起延性低下を軽減しながら強化を可能にすることを示唆している。変形誘起マルテンサイト変態に伴う局所的な水素濃化が、ナノ双晶の導入により、分散されることが示唆される。

超小型試験片を用いて、微小疲労き裂進展挙動を調べた結果、粗大粒材では、き裂先端前方にマルテンサイトを形成し、その中をき裂進展した。また、粗大粒材でのマルテンサイト形成は、せん断応力の高い面を晶へき面としたバリエーションから優先的に形成されていた。ナノ双晶束を導入したナノ双晶材では、粗大粒材よりも高いき裂進展抵抗を示した (図 4)。EBSD 測定によって得られた逆極点図マップと、き裂進展速度を対応させると、ナノ双晶材では、き裂がナノ双晶束中を進展するとき、き裂進展速度が低下した。NT-N 試

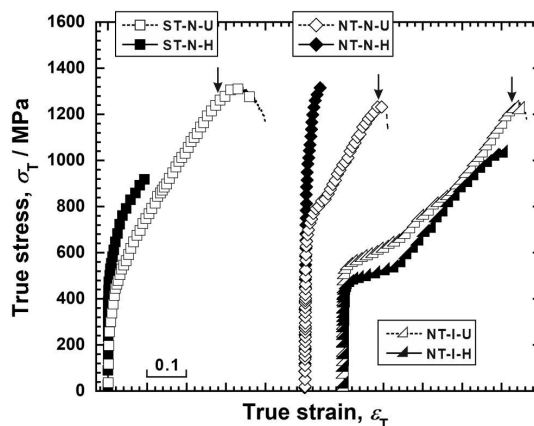


図 2 SUS304 ナノ双晶材および単一双晶材の未チャージ状態および水素チャージ状態における真応力 - 真ひずみ曲線

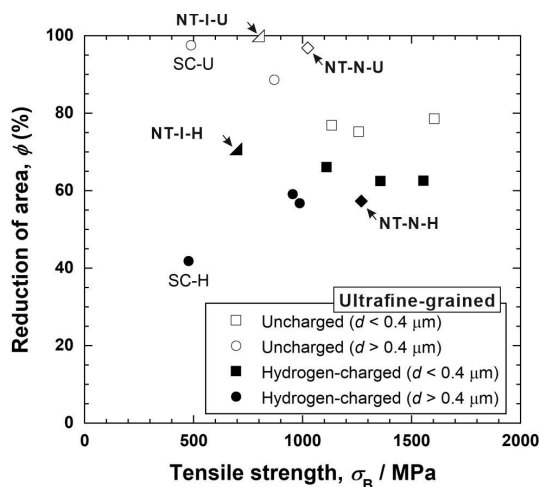


図 3 SUS304 ナノ双晶材、超微細粒材および単結晶材 (SC) の絞り - 引張強度関係

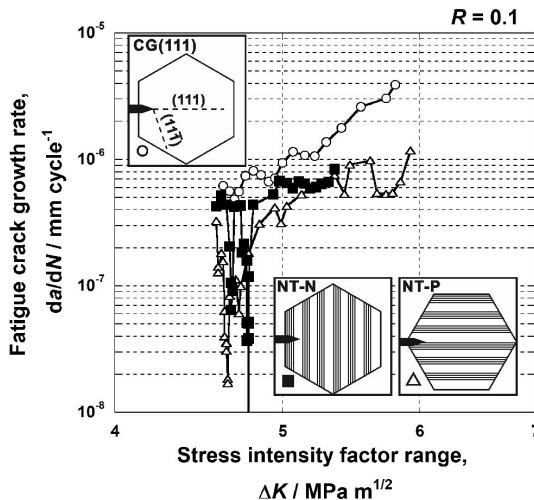


図 4 SUS304 ナノ双晶材および粗大粒材 (CG) の疲労き裂進展抵抗曲線

試験片のき裂先端における TEM 観察(図5)では、き裂先端前方にはマルテンサイトとナノ双晶が途切れたオーステナイト領域が観察された。回折像よりこの領域は母相と同一の方位を有していることが示された。ナノ双晶材では、き裂から射出された転位とナノ双晶の反応により detwinning が起こり、残された反応転位を核にマルテンサイトが形成され、その中をき裂進展したと考えられる。したがって、ナノ双晶束の detwinning およびマルテンサイト形成によって、損傷蓄積過程が変化することで、き裂進展が遅延したと考えられる。

以上のことより、ナノ双晶を導入した SUS304 鋼では、双晶方位にかかわらず、高き裂進展抵抗が得られることを明らかにした。また、水素チャージによって、疲労き裂進展速度の増加が認められるが、その程度は、双晶境界が単体で存在する場合よりも小さいことが明らかになった。一方、積層造形により作製した フェライト/オーステナイト層状組織はラメラ間隔が大きく、期待した耐水素脆化特性の改善は見られなかった。今後、結晶塑性解析を用いたき裂先端でのナノ双晶とマルテンサイト変態の関係のマルチスケール解析に必要な基礎データを取得することができた。

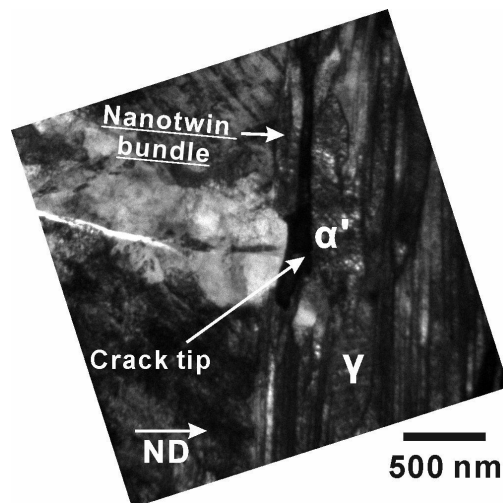


図5 SUS304 NT-N 試験片き裂先端における組織発達

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 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ueki Shohei, Oura Ryuji, Mine Yoji, Takashima Kazuki	4. 巻 45
2. 論文標題 Micro-mechanical characterisation of hydrogen embrittlement in nano-twinned metastable austenitic stainless steel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 27950 ~ 27957
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2020.07.120	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 Shohei Ueki, Yoji Mine, Kazuki Takashima	4. 巻 773
2. 論文標題 Microstructure-sensitive fatigue crack growth in lath martensite of low carbon steel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 138830 ~ 138830
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.msea.2019.138830	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 Shohei Ueki, Takuya Matsumura, Yoji Mine, Shigekazu Morito, Kazuki Takashima	4. 巻 173
2. 論文標題 Microstructural fatigue crack growth in single-packet structures of ultra-low carbon steel lath martensite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 80 ~ 85
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scriptamat.2019.08.004	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 Matsushita Aya, Ueki Shohei, Mine Yoji, Takashima Kazuki	4. 巻 61
2. 論文標題 Comparative Study of Microstructure-sensitive Fatigue Crack Propagation in Coarse- and Fine-grained Microstructures between Stable and Metastable Austenitic Stainless Steels Using Miniature Specimen	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1688 ~ 1697
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/ISIJINTERNATIONAL.ISIJINT-2020-659	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 Matsushita Aya, Mine Yoji, Takashima Kazuki	4. 巻 201
2. 論文標題 Enhanced resistance to fatigue crack propagation in metastable austenitic stainless steel by nanotwin bundles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 113976 ~ 113976
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2021.113976	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 Ueki Shohei, Mine Yoji, Lu Xinyu, Chiu Yu Lung, Bowen Paul, Takashima Kazuki	4. 巻 203
2. 論文標題 Effect of geometric lath orientation on fatigue crack propagation via out-of-plane dislocation glide in martensitic steel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 114045 ~ 114045
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2021.114045	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 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 植木翔平, 古賀薫, 峯洋二, 高島和希
2. 発表標題 マイクロ引張試験によるステンレス鋼SUS304の水素誘起双晶界面分離の結晶学的評価
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第181回春季講演大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松下 彩, 峯 洋二, 高島 和希
2. 発表標題 粗大粒および微細粒オーステナイト系ステンレス鋼における短いき裂の進展挙動の調査
3. 学会等名 日本金属学会2020年春季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 池部 由樹子、峯 洋二、Yu-Lung Chiu、高島 和希
2. 発表標題 ハード方位を有するTi-6Al-4Vラメラコロニーにおける微小疲労き裂進展挙動
3. 学会等名 日本金属学会2020年春期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Mine, K. Takashima
2. 発表標題 Microstructural fatigue crack growth in martensitic steel and titanium alloy with hierarchical structure
3. 学会等名 International Conference on Plasticity, Damage and Fracture (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 峯 洋二、高島和希
2. 発表標題 階層的組織材料の組織依存疲労き裂進展挙動
3. 学会等名 日本金属学会研究会 微小領域の力学特性評価とマルチスケールモデリング
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Ueki, Y. Mine, K. Takashima
2. 発表標題 Micro-mechanical characterisation of hydrogen-induced twin boundary separation in type 304 stainless steel under tensile loading
3. 学会等名 EUROMAT2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ikebe, Y. Mine, Y.L. Chiu, P. Bowen, K. Takashima
2. 発表標題 Crystallographic study of microstructurally-short fatigue crack growth in Ti-6Al-4V lamellar alloy
3. 学会等名 EUROMAT2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 峯洋二, 松下彩, 高島和希
2. 発表標題 ナノ双晶SUS304鋼における組織発達に伴う疲労き裂進展
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第182回秋季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 植木翔平, 峯洋二, LU Xinyu, CHIU Yu-Lung, BOWEN Paul, 高島和希
2. 発表標題 炭素鋼ラスマルテンサイトにおける組織依存疲労き裂伝播の3D-EBSD解析
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第182回秋季講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

熊本大学先端材料科学研究室
<http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/~sentan/>

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	眞山 剛 (Mayama Tsuyoshi) (40333629)	熊本大学・先進マグネシウム国際研究センター・准教授 (17401)	
研究 分 担 者	高島 和希 (Takashima Kazuki) (60163193)	熊本大学・国際先端科学技術研究機構・卓越教授 (17401)	

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			
英国	University of Birmingham			
ドイツ	Karlsruhe Institute of Technology			