

令和 4 年 5 月 11 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04099

研究課題名(和文) 耐水素脆化特性に優れた高強度材料開発のための指導原理構築

研究課題名(英文) Construction of a guiding principle for developing high-strength steels with excellent resistance to hydrogen embrittlement

研究代表者

山辺 純一郎 (Yamabe, Junichiro)

福岡大学・工学部・教授

研究者番号：20532336

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：熱処理条件の異なる2種類の析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼(H900とH1150)の強度特性に及ぼす水素の影響について検討を行った。H900がピーク時効材で引張強さは1354MPaであり、H1150は過時効材で引張強さは1013MPaである。引張試験における延性低下は水素量が高くなるほど顕著になった。破面や縦割り断面の詳細観察から、H1150では水素量が少ない場合にはHELPが主体で、水素量が多くなるとHEDEが関与するようになり、H900では水素量によらずHEDEの関与が高いことが予想された。このように、同じ材料においても水素脆化を1つのメカニズムで説明するのは困難であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素社会の実現には、水素機器に利用される材料の水素脆化(水素によって材料の強度特性が劣化する現象)を的確に把握し、水素機器の安全性を十分に保証する必要がある。特に、引張強さが1000MPa程度を境に材料の水素脆化挙動が顕著に変化するため、この引張強さ付近の水素脆化挙動を注意深く調査することが重要である。本研究では引張強さ1000MPa程度の2種類のステンレス鋼の水素脆化挙動を調査した。その結果、水素脆化のメカニズムを1つのメカニズムで説明することは困難であることを示すとともに、水素脆化を起こしやすい強化機構との関連についての知見を得た。これらは今後の材料開発に役立つ有益な結果といえる。

研究成果の概要(英文)：Effect of hydrogen on tensile properties of two precipitation-hardened martensitic stainless steels with different heat-treatment conditions (H900 and H1150) was investigated. H900 was peak-aged and its tensile strength was 1354 MPa, while H1150 was over-aged and its tensile strength was 1013 MPa. The hydrogen-induced ductility loss was more enhanced with higher hydrogen contents. The detailed observations of fracture surfaces and longitudinal cross-sections revealed that in the case of H1150, the HELP mechanism was dominant at lower hydrogen content and the HEDE was activated at higher hydrogen content. On the other hand, it was expected that the HEDE mechanism dominantly contributed to the ductility loss of H900, irrespective of hydrogen content. These imply that even in the same material, it is difficult to explain the mechanism of its hydrogen embrittlement by the sole mechanism.

研究分野：水素脆化，材料強度，表面皮膜

キーワード：水素脆化 高強度鋼 強度特性 水素拡散特性 フラクトグラフィー

## 1. 研究開始当初の背景

CO<sub>2</sub>削減や国内のエネルギーセキュリティ向上などの観点から、水素エネルギーの普及・拡大が期待されている。国内においては、燃料電池自動車が市販化され、関連する水素ステーションの建設も開始された。このような水素機器の安全性を保証するためには、材料中に侵入した水素によって生じる延性低下（水素脆化）を的確に把握し、水素の影響を考慮した強度設計が不可欠である。水素脆化に関して、これまで多くのメカニズムが提案されているが、有力なものは以下の3つである。

- HELP 理論：水素が転位間あるいは転位と他の応力場との相互作用を弱め、結果として局所変形が助長されるという理論
- HEDE 理論：水素の影響によって原子間や粒界の結合力が低下するという理論
- HESIV 理論：塑性変形に伴う原子空孔性損傷の生成を水素が助長するという理論

高圧水素ガス環境中における種々の金属材料の水素脆化に関する従来の研究から、引張強さが 900 MPa 以下の鉄鋼材料においては、疲労き裂進展は水素によって加速するものの加速上限値が存在することやこれらの材料の水素脆化は HELP 理論にもとづく延性破壊であることが示されている。一方で、引張強さが 900 MPa を超えると、水素ガス中において疲労き裂進展の加速上限値が消失するとともに、HELP 理論では水素脆化挙動を説明できない場合がある。例えば、水素チャージした軸受鋼（SUJ2、引張強さ 1900 MPa）の疲労き裂進展試験では、塑性変形をしていない疲労き裂前方の粒界近傍に多数の二次き裂が発生しており、透過型電子顕微鏡を用いた疲労き裂直下の組織観察から、水素によって助長された変形双晶が疲労き裂進展加速の要因であると報告されている。これに対して、粒界破壊を HELP+HEDE をもとに説明している研究例もあり、高強度鋼の水素脆化メカニズムについては統一した見解が得られていない。

## 2. 研究の目的

本研究では析出強化型マルテンサイト系ステンレス鋼 JIS-SUS630（17-4 PH）の水素脆化メカニズムを明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

溶体化処理（ST）材を異なる条件で時効処理し引張強さを変化させた 2 種類の材料（引張強さ 1,354 MPa、1,013 MPa）を高温・高圧水素チャージし、室温・大気中で引張試験を実施した。さらに、これらの材料の水素拡散特性を取得するとともに、走査型電子顕微鏡を用いた電子線後方散乱回折（SEM-EBSD）と走査型透過電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分光（STEM-EDX）を用いてマイクロ組織の解析を行い、水素助長延性低下を水素の存在状態やマイクロ組織と関連付けて検討した。

## 4. 研究成果

- (1) STEM-EDX から、H900 には平均粒径 11 nm の Cu 析出物と平均粒径 199 nm の Nb 炭化物が粒内に分散していた。一方、H1150 には平均粒径 19 nm の Cu 析出物と平均粒径 166 nm の Nb 炭化物の粒内分散に加えて、粒界付近に Cr 析出物の偏析と Ni の濃化が認められた。
- (2) H900 材と H1150 材の水素拡散係数はほぼ同じで、ST 材に対して 1 オーダー程度小さかった。また、飽和水素量については、H900 が ST 材の 4 倍程度、H1150 材が ST 材の 6 倍程度であった。ST 材に対して H900 材の水素拡散係数が小さく飽和水素量が多かったのは、析出硬化を発現する Cu 析出物の水素トラップによるものといえる。さらに、H1150 材の飽和水素量が H900 材よりも多いのは、粒界付近の Cr 析出物の偏析と Ni の濃化により、粒界付近に水素がトラップされたためと考えられる。
- (3) 引張試験による相対絞りは、H900 材において、RRA=0.42（35MPa 水素チャージ）、RRA=0.11（100 MPa 水素チャージ）、H1150 材において、RRA=0.43（35MPa 水素チャージ）、RRA=0.31（100 MPa 水素チャージ）であり、水素ガス圧が高くなるほど延性が低下した（図 1）。35MPa と 100MPa の水素ガス中でチャージした H900 材の破面の主体はへき開状破面であった。一方、H1150 材については、35 MPa 水素チャージの破面の主体は擬へき開であり、100 MPa 水素チャージの破面では擬へき開に粒界が混在していた（図 2）。
- (4) 縦断面観察から、水素チャージした場合には、ボイドが引張方向に垂直方向に進展していた。ボイドには先端がシャープな形状と鈍化した形状のものがあった（図 3）。鈍化した形状のボイドは主として擬へき開破面に対応し、ボイド形状から水素によって局所変形が助長された結果として生じたものと示唆された。一部は粒界付近で発生し粒界破面を形成しており、水素による局所変形の助長と粒界強度の低下の重畳効果が示唆された。一方、シャープな形状のボイドの開口面はへき開面に平行であり、水素によって結合力が低下している可能性が示唆された（図 4）。
- (5) H900 材と H1150 材ともに、低温・シャルピー衝撃試験における下部棚のエネルギーが、水素チャージによって低下した。水素と転位の相互作用な生じない試験条件での結果であり、水素によってへき開面や粒界の強度が低下したといえる。このような水素による結合力の

低下も、水素による局所変形の助長に加えて引張試験における延性低下に関与していたといえる。このように、水素脆化のメカニズムは材料の引張強さや水素チャージ条件に依存して変化し、条件によっては複数の水素脆化メカニズムが重畳することにより水素助長延性低下が生じていたと結論づけられる (図 5)。

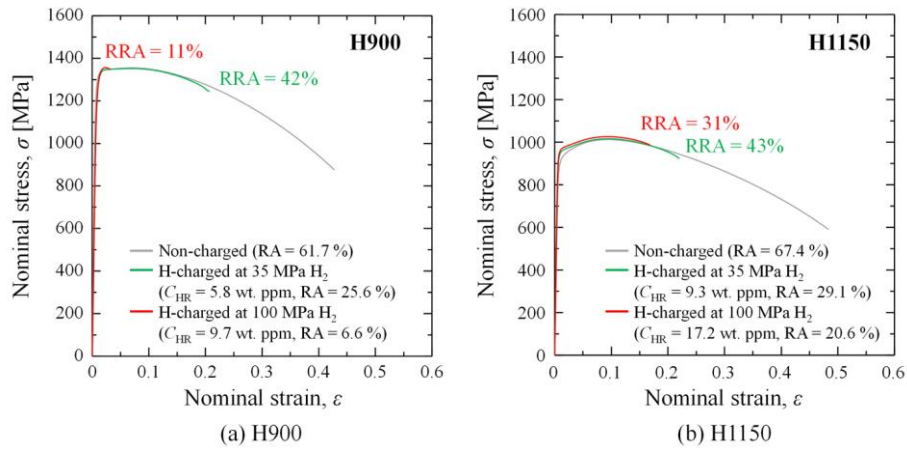


図 1 SUS630 の引張特性に及ぼす水素の影響

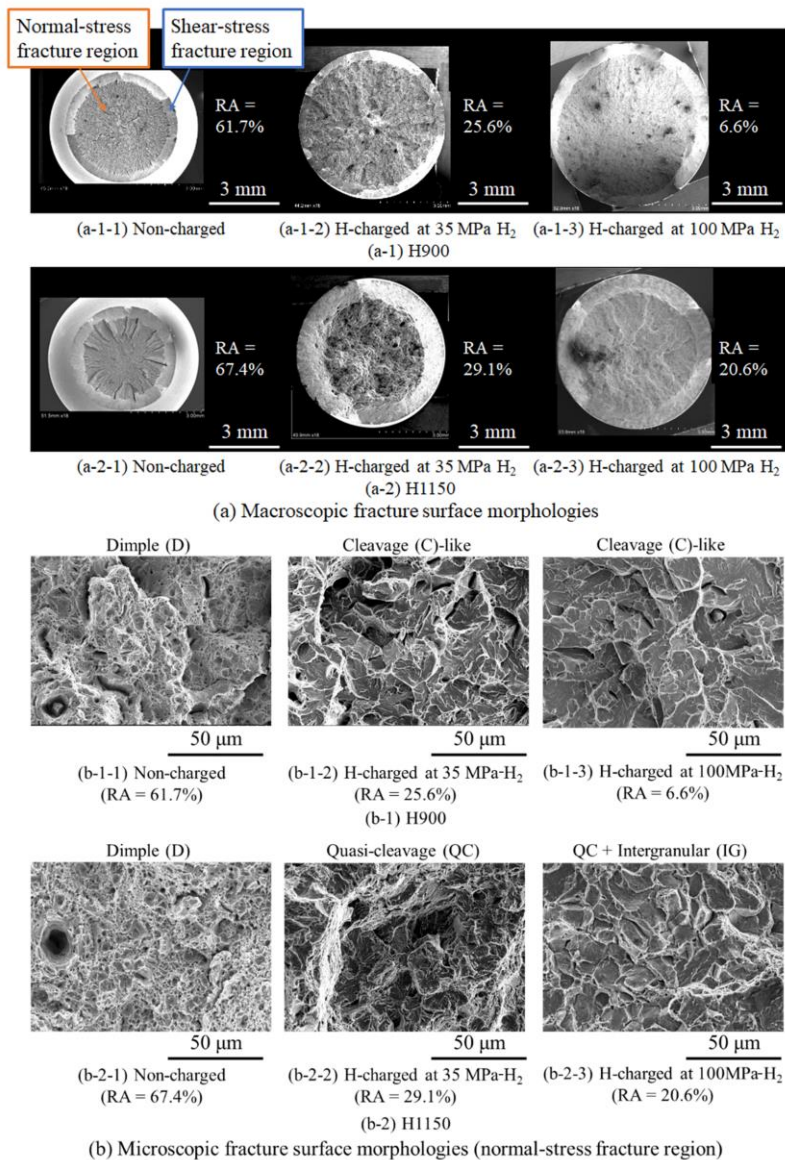


図 2 SUS630 の破面観察結果

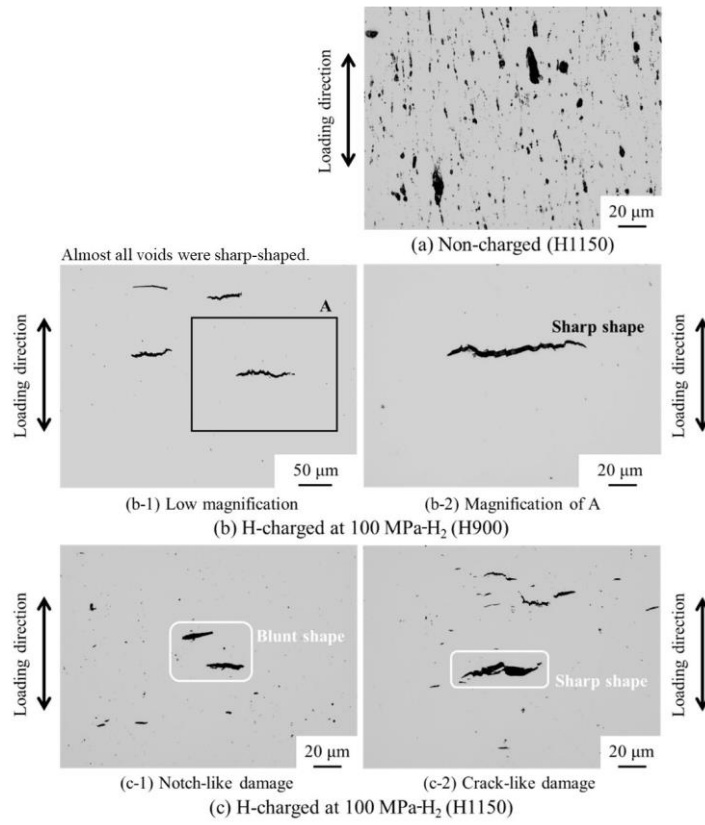


図3 縦断面の光学顕微鏡写真

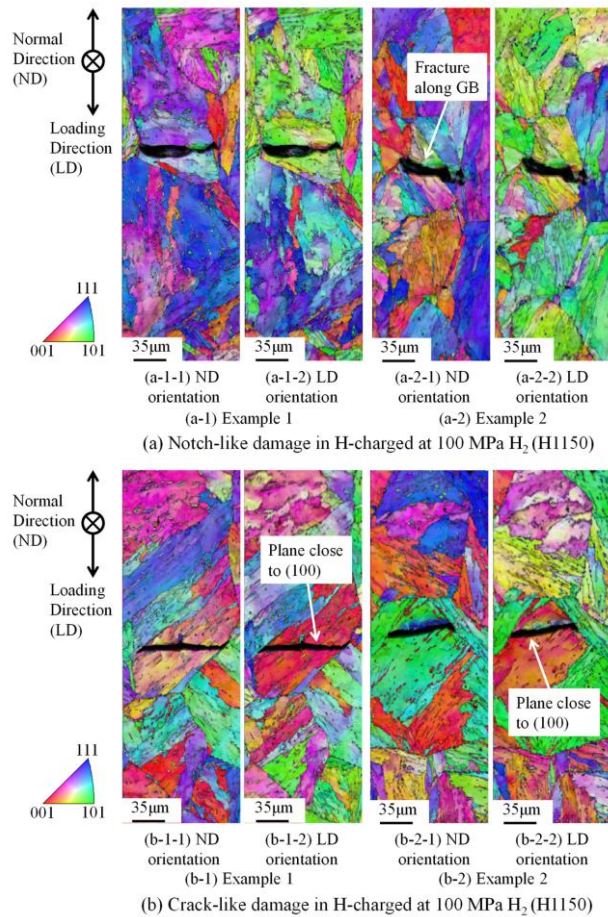


図4 縦断面のSEM/EBSD観察



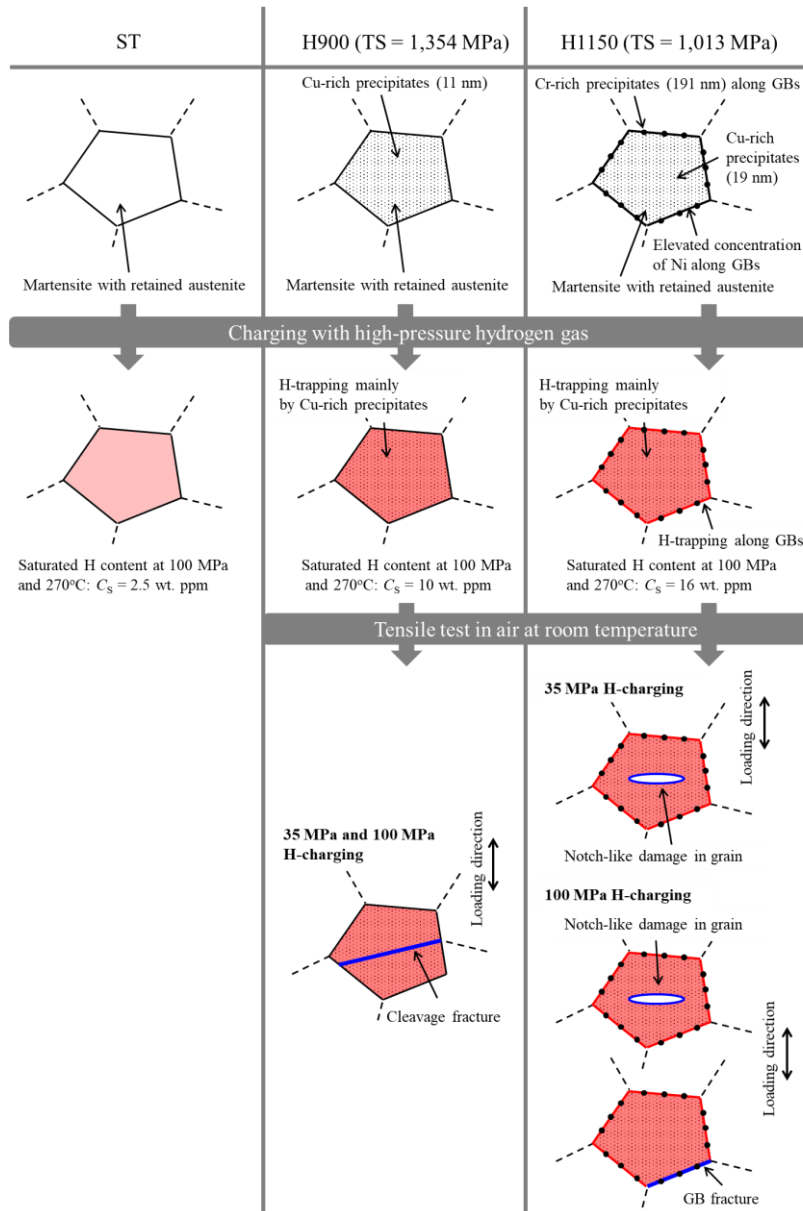


図5 水素助長延性低下のプロセス

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 SEZGIN Jean-Gabriel, YAMABE Junichiro	4. 巻 -
2. 論文標題 Tensile and Fatigue Failure of 17-4 PH Martensitic Stainless Steels in Presence of Hydrogen Depending on Frequency and Heat Treatment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of the ASME 2020 Pressure Vessels and Piping Conference: ASME PVP2020-21122	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1115/PVP2020-21122	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 SEZGIN Jean-Gabriel, YAMABE Junichiro	4. 巻 19
2. 論文標題 Tensile and fatigue properties of 17-4PH martensitic stainless steels in presence of hydrogen	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Procedia Structural Integrity	6. 最初と最後の頁 249 ~ 258
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.prostr.2019.12.027	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 YAMABE Junichiro, SEZGIN Jean-Gabriel, WADA Kentaro	4. 巻 823
2. 論文標題 Interpretation of complex, tensile-fracture phenomena in precipitation-hardened, martensitic stainless steels, 17-4PH, in presence of hydrogen	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 141717 ~ 141717
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.msea.2021.141717	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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 SEZGIN Jean-Gabriel, YAMABE Junichiro
2. 発表標題 Tensile and Fatigue Failure of 17-4 PH Martensitic Stainless Steels in Presence of Hydrogen Depending on Frequency and Heat Treatment
3. 学会等名 ASME 2020 Pressure Vessels and Piping Conference（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 SEZGIN Jean-Gabriel, YAMABE Junichiro
2. 発表標題 Effect of hydrogen on the failure of 17-4PH martensitic stainless steels under tensile and fatigue loading
3. 学会等名 International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 SEZGIN Jean-Gabriel, YAMABE Junichiro
2. 発表標題 Tensile and fatigue properties of 17-4 PH martensitic stainless steel in presence of hydrogen
3. 学会等名 Fatigue Design 2019 (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