

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14497

研究課題名（和文）応力・ひずみ・水素拡散の分布解析に基づくプレス成形鋼板の水素脆化特性の解明

研究課題名（英文）Investigation of hydrogen embrittlement characteristics of stretch-formed steel based on stress, strain, hydrogen diffusion distribution analysis

研究代表者

味戸 沙耶 (Ajito, Saya)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：20903834

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、プレス成形鋼板の水素脆化特性解明を目的に、凹凸のある試験片へ適用可能な水素可視化法の開発に取り組んだ。スプレー法を用いて成膜した金属錯体と水素との色調変化を利用し、プレス成形鋼板を透過した水素の拡散挙動解析を試みた。その結果、張出し成形鋼板に導入された塑性ひずみに対応した水素拡散挙動の分布解析に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、凹凸のある試験片へ適用可能な水素可視化法の開発に成功した。この水素可視化法を用いることで、プレス成形鋼板のような実用部材について水素脆化割れの影響因子の一つである水素拡散挙動解析が可能となる。その結果、プレス成形を施された鉄鋼材料の水素脆化特性の解明や水素脆化割れにくい材料開発への貢献が期待される。

研究成果の概要（英文）：In order to elucidate the hydrogen embrittlement characteristics of press-forming steel sheets, a hydrogen visualization technique that can be applied to specimens with uneven surfaces was developed. The Ir complex film was formed on the specimen surfaces by a spray method and the hydrogen diffusion behavior in the stretch-formed specimen was analyzed using the color change of the Ir complex upon reaction with hydrogen. The distribution of hydrogen diffusion behavior corresponding to the plastic strain introduced into the stretch-formed specimen was successfully analyzed.

研究分野：腐食科学

キーワード：鉄鋼材料 水素脆化 水素可視化 プレス成形

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、1 GPa を超える引張強さの鉄鋼材料が自動車用部材に実用化され、自動車の燃費向上や省資源化へ貢献している。しかし、鉄鋼材料は高強度化するにつれて、鋼内部に侵入した水素による破壊現象（水素脆化割れ）に対する感受性が高まる欠点がある。水素脆化割れとは、鋼内部に侵入した水素と金属組織との相互作用による破壊現象である。水素脆化を引き起こす影響因子は主に金属組織、応力、そして侵入水素量であると認識されてきた。そのため、これまでの水素脆化特性の評価は、予め水素を均一に導入した引張試験片に、定荷重試験や低ひずみ速度引張試験で変形を均一に加え、水素が機械的特性へ与える影響を調べるものが主である。

水素脆化割れは、使用中に環境から水素が侵入することで発現するため、高強度鋼を安全に利用するためには、実用環境での水素脆化特性の評価が必要である。高強度鋼板の多くは自動車用鋼板として各種部品形状にプレス成形して使用されるので、プレス成形鋼板には残留応力や塑性ひずみが不均一に導入される。さらに、環境から侵入した水素の拡散は、残留応力勾配によって促進され、また、塑性ひずみによって抑制される。その結果、鋼内に侵入した水素は局在化する。したがって、残留応力、塑性ひずみ、水素拡散挙動のそれぞれの分布を考慮した水素脆化特性の解明が必要である。

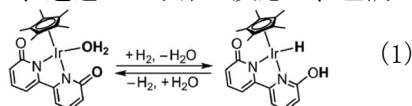
プレス成形鋼板特有の水素脆化影響因子のうち、残留応力と塑性ひずみの解析は、X線回折法や有限要素法（FEM）により可能である。一方、プレス成形鋼板の水素拡散挙動は計測された例がない。なぜならば、プレス成形鋼板の水素拡散挙動計測には、①数 cm 以上の広い観察視野をもつこと、②サブミリメートルスケールの空間分解能をもつこと、③凹凸のある試料に適用可能であること、④時間分解能をもつこと、の4要素が必須であり、すべてを満たす水素検出法がないからである。そのため、残留応力、塑性ひずみと水素拡散挙動のそれぞれの分布が鋼板の水素脆化特性にどのように影響するのかも未解明である。

2. 研究の目的

本研究では、プレス成形鋼板に適用可能な水素可視化法を確立することを目的とした。確立した水素可視化法を利用し、プレス成形の1種である張出し成形を取り上げ、張出し成形鋼板の水素拡散挙動を解析した。得られた結果と FEM 解析結果をもとに、鋼板の残留応力、塑性ひずみが水素拡散挙動へ与える影響を検討した。

3. 研究の方法

水素可視化には、Ir 錯体を水素指示薬として用いた (S. Ajito et al., *Int. J. Hydrog. Energy*, 45 (2020) 25580)。金属板表面に Ir 錯体を成膜し、金属板の反対側表面から水素を導入（チャージ）した。Ir 錯体は、金属板に侵入し、透過した水素と反応し、色調が変化する (式 1)。



Ir 錯体の色調をデジタルカメラで撮影し、色調変化から水素拡散挙動を解析した。この手法であれば、プレス成形鋼板の水素拡散挙動計測に求められる①広い観察視野、②サブミリメートルスケールの空間分解能、③時間分解能を両立することが可能である。さらに、Ir 錯体膜の成膜に、エアブラシを用いることで、凹凸のある鋼板に均一に成膜することが可能となり、凹凸のある試験片の水素拡散挙動解析が可能となった。

試験片には焼戻しマルテンサイト鋼を用いた。まず、球頭パンチを用いて、試験片に張出し成形を施した。その後、張出し成形鋼板の凸側表面に、Pd めっきと Ir 錯体の成膜を行い、水素検出面とした。張出し成形鋼板の凹み側表面は、研磨ままで水素チャージ面として用いた。このように準備した試験片を、図 1 に示す水素可視化セルに取り付けた。水素可視化セルを水溶液で満たし、試料を定電位カソード分極することで、試料に水素をチャージした。水素チャージにとも

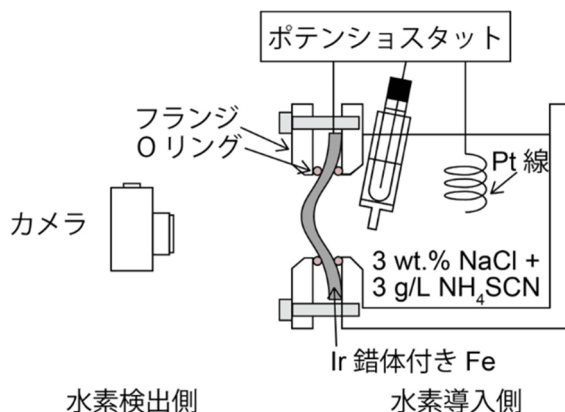


図 1 張出し成形鋼板の水素可視化試験の模式図。

なう Ir 錯体の色調変化を、デジタルカメラを用いて観察した。得られた画像を解析して張出し成形鋼板中の水素拡散挙動を検討した。

4. 研究成果

図2に張出し成形鋼板に成膜した Ir 錯体膜の光学写真を示す。図2 (a) に示した水素チャージ前の Ir 錯体膜の光学写真から、エアブラシを用いて概ね均一に Ir 錯体を張出し成形鋼板に成膜できることがわかった。図2 (b) は水素チャージ 20 時間後の Ir 錯体の光学写真である。Ir 錯体膜の色調は、水素チャージにともない黄色から暗いオレンジ色に変化した。この色調変化は、先行研究の結果と一致しており、エアブラシを用いて成膜した Ir 錯体膜でも、金属板を透過した水素を検出できることがわかった。

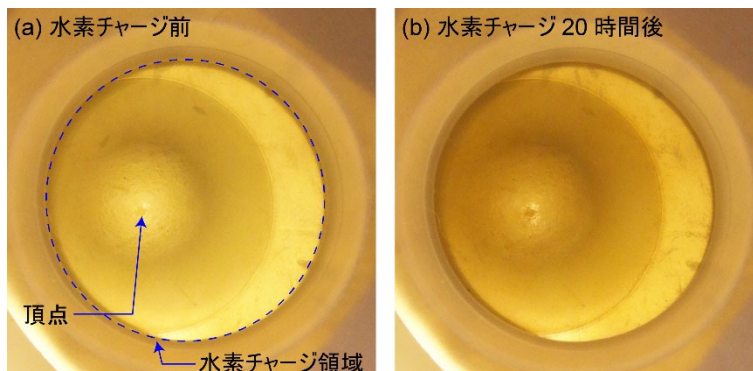


図2 張出し成形鋼板に成膜した Ir 錯体膜の光学写真。
(a) 水素チャージ前。(b) 水素チャージ 20 時間後。

Ir 錯体の色調変化を画像解析により定量した。まず、画像の RGB 値 (R : red, G : green, B : blue) を取得した。その後、以下の式を用いて RGB 値から HSV 色空間 (H : hue, S : saturation chroma, V : brightness value) に換算した。

$$H = \begin{cases} 60 \times \frac{G - R}{S} + 60 & (\min(R, G, B) = B) \\ 60 \times \frac{B - G}{S} + 180 & (\min(R, G, B) = R) \\ 60 \times \frac{R - B}{S} + 300 & (\min(R, G, B) = G) \end{cases}$$

$$S = \text{Max}(R, G, B) - \min(R, G, B)$$

$$V = \min(R, G, B)$$

ただし、 $\text{Max}(R, G, B)$ および $\min(R, G, B)$ は、それぞれ RGB 値の最大値および最小値である。水素との反応にともない Ir 錯体の色調は暗くなったので、明るさ V に着目した。場所によって水素チャージ前の Ir 錯体の明るさが異なったので、Ir 錯体の明るさ V を水素チャージ前の明るさ V_0 で除して規格化した明度比 V/V_0 を用いて色調変化を解析した。

図3に明度比 V/V_0 の経時変化の一例を示す。張出し成形鋼板に水素をチャージして 1 時間程度経過すると、明度比が減少し始めた。時間の経過にともない明度比の減少は緩やかになり、その後、明度比はほぼ一定となった。明度比の変化の様子は、張出し試験片の場所によらず概ね同じであった。ただし、明度比の減少が始まる時間や、減少中の明度比の傾きは、場所によって違いが見られた。そこで、場所による Ir 錯体の色調変化の違いから水素拡散挙動の分布を検討した。

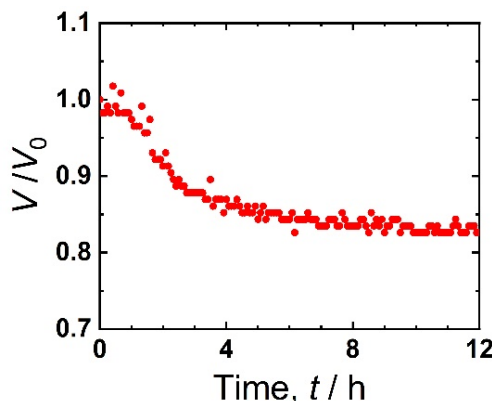


図3 水素チャージにともなう張出し成形鋼板に成膜した Ir 錯体の明度比 V/V_0 の経時変化。

まず、Ir 錯体の明度比の変曲点を求め、変曲点における接線を求めた。この接線と $V/V_0=1$ との交点を求めた。この交点は、Ir 錯体の色調変化が開始した時間に概ね対応することから、水素透過時間と定義した。ところで、水素の拡散時間 (t) と拡散長 (L) は以下の関係があることが知られている。

$$L = \sqrt{2Dt}$$

ただし、 D は金属中の水素拡散係数である。拡散長が一定であるとき、拡散に要する時間 t は、拡散係数に反比例する。したがって、本研究で定義した水素透過時間は、水素拡散係数の指標になると考えられる。

図 4 に張出し試験片の水素透過時間の分布を示す。図の原点は、張出し試験片の頂点である。試験片の頂点から 5 mm 程度までの範囲では、水素透過時間が 2 時間から 3 時間と比較的長かった。一方、6 mm から 12 mm までの範囲では、水素透過時間が 1 時間未満と短いことがわかった。したがって、張出し試験片の頂点から 5 mm 程度までの範囲では、水素拡散係数は小さく、6 mm から 12 mm までの範囲では水素拡散係数は大きいと見積もることができる。FEM 解析から、塑性ひずみは、張出し試験片の頂点付近で大きく、すそ野部で小さいことが分かっている (H. Nishimura, T. Hojo, S. Ajito et al., *ISIJ Int.* 61 (2021) 1170)。したがって、本研究で観察された水素拡散係数の変化は、張出し成形鋼板に導入された塑性ひずみ分布に起因すると考えられる。

次に、Ir 錯体の明度比の変曲点における接線の傾きの分布を求めた。これまでの検討から Ir 錯体の色調変化は、反応した水素の積算値に概ね対応することがわかっている。したがって、色調変化の傾きは、以下の式に示す水素フラックス (J) に対応する。

$$J = -\frac{D\Delta C}{L}$$

ただし、 ΔC は水素チャージ側表面と検出側表面の水素濃度の差である。

図 5 に張出し成形鋼板に成膜した Ir 錯体の明度比の変曲点における接線の傾きの分布を示す。図の原点は、張出し試験片の頂点である。Ir 錯体の明度比の傾きは頂点付近で大きく、すそ野部では小さかった。すなわち、張出し成形鋼板中の水素フラックスは、頂点付近で大きく、すそ野部では小さいことがわかった。図 4 の水素透過時間から見積もられた水素拡散係数や FEM 解析結果と併せて検討すると、頂点付近において塑性ひずみが大きいため、水素拡散係数は小さいものの、水素固溶量が大きく、結果として水素フラックスは大きかったと考えられる。一方、すそ野部では、塑性ひずみが小さいため、水素拡散係数は大きいものの、水素固溶量は小さく、結果として水素フラックスは小さかったと考えられる。

このように、Ir 錯体を用いた水素可視化法を張出し成形鋼板に適用することで、張出し成形鋼板中の水素拡散挙動解析に成功した。また、FEM 解析の結果を組み合わせることで、プレス成形で導入された塑性ひずみと水素拡散挙動との関係について、明らかにすることができた。一方、張出し成形鋼板に導入された残留応力と水素拡散挙動との関係はみられなかった。これは、張出し成形鋼板に導入される塑性ひずみが大きかったため、張出し成形鋼板では、残留応力に比べて塑性ひずみが水素拡散挙動へ与える影響が大きかったためであると考えている。

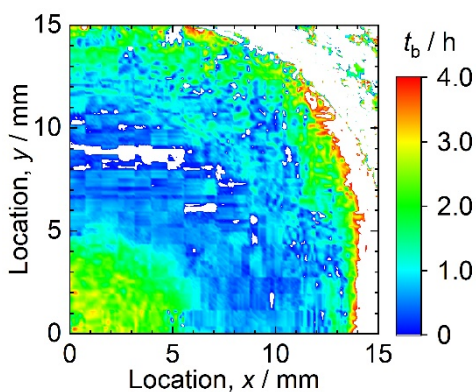


図 4 張出し成形鋼板の水素透過時間の分布。ただし、原点は張り出し試験片の頂点である。

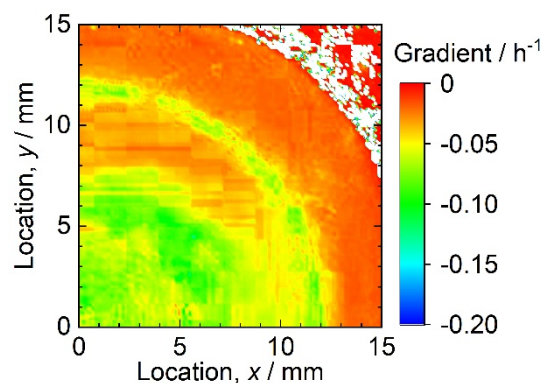


図 5 張出し成形鋼板の明度比 V/V_0 の傾きの分布。ただし、原点は張り出し試験片の頂点である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 味戸沙耶、張笑銘、柿沼洋、北條智彦、小山元道、秋山英二
2. 発表標題 鉄鋼材料中の水素拡散・固溶に与える変形の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会186回秋季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 味戸沙耶
2. 発表標題 電気化学的手法を用いた変形中における鉄鋼材料中の水素の挙動解析
3. 学会等名 電気化学会東北支部 第36回東北若手の会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 味戸 沙耶, 柿沼 洋, 北條智彦、小山 元道, 原卓也、大村朋彦、秋山 英二
2. 発表標題 焼戻しマルテンサイト鋼中の水素拡散挙動に与える応力の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第187回春季講演大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 S. Ajito, H. Kakinuma, T. Hojo, M. Koyama, T. Hara, T. Omura, E. Akiyama
2. 発表標題 HYDROGEN DIFFUSION BEHAVIOR IN TEMPERED MARTENSITIC STEEL : EFFECT OF STATIC LOADING
3. 学会等名 24th European Conference on Fracture (ECF24) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1 . 発表者名 S. Ajito, H. Nishimura, T. Hojo, M. Koyama, K. Fujita, Y. Shibayama, H. Kakinuma, and E. Akiyama
2 . 発表標題 Visualization of Hydrogen permeated through stretch-formed high strength steel using an iridium complex
3 . 学会等名 2nd Int. Symposium “Hydrogenomics” (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2022年

1 . 発表者名 S. Ajito, T. Hojo, M. Koyama, and E. Akiyama
2 . 発表標題 Electrochemical detection of hydrogen desorption during deformation in austenitic stainless steels
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 H. Nishimura, S. Ajito, T. Hojo, M. Koyama, K. Fujita, Y. Shibayama, H. Kakinuma, and E. Akiyama
2 . 発表標題 Hydrogen diffusion behavior in a stretch-formed high strength steel
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 X. Zhang, S. Ajito, T. Hojo, M. Koyama, and E. Akiyama
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 味戸沙耶, 西村隼杜, 北條智彦, 小山元道, 藤田健一, 柴山由樹, 柿沼洋, 秋山英二
2. 発表標題 Ir錯体を用いた張出し成形高強度鋼板の水素拡散挙動解析
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第184回秋季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 味戸沙耶, 西村隼杜, 北條智彦, 小山元道, 藤田健一, 柴山由樹, 柿沼洋, 秋山英二
2. 発表標題 Hydrogen diffusion analysis in a stretch-formed high-strength steel sheet with an Ir complex
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022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