

研究終了報告書

「高強度鋼における水素脆性クラック伝播挙動のマルチスケール解析」

研究期間: 2020 年 11 月～2023 年 3 月

研究者: 柴田 暁伸

1. 研究のねらい

「水素脆性」とは材料中に水素が侵入することによって、材料が著しく脆化する現象である。二酸化炭素排出量削減などの観点から、燃費向上を目的とした輸送機器の車体重量軽量化が急務な状況となっており、近年、鉄鋼材料のような構造用金属材料の高強度化を目指した研究が盛んに行われている。しかし、実際に高強度鋼を使用していく上で最も大きな問題となるのが水素脆性である。通常、材料の強度が上昇するにつれて水素脆化感受性が増加していき、引張強度が 1.2 GPa を超えるような超高強度鋼では、通常の大気環境下においても水素脆性が発現してしまう危険性が提唱されている。引張強度 1.5 GPa 以上の自動車用超高強度鋼板はすでに開発されつつあるが、水素脆性を克服しない限り、そういった新規超高強度鋼の社会実装を具現化することはできない。水素脆性は、このように実用上重要な研究トピックスであるとともに、破壊メカニズムなどの学術的観点においても多くの研究課題が残されている。本研究の目的は、一般的な破壊とは異なる複雑な挙動を示す高強度鋼における「水素脆性」の破壊メカニズムとマクロ力学特性の起源の解明である。まず、クラック発生と伝播過程に対応する力学特性をクラック進展抵抗曲線から評価するとともに、ミクロ組織観察・解析技術を駆使して、X 線 CT, FIB-SEM シリアルセクショニング, STEM 観察を組み合わせたマルチスケール解析という全く新しいクラック伝播挙動解析手法を確立する。この独自手法を使って、破壊メカニズムに基づいてマクロ力学特性の起源を解明する水素誘起破壊の学理の構築を目指すとともに、破壊研究分野の発展および 1.5 GPa を超える超高強度鋼の開発・普及に貢献するものである。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、X 線 CT, FIB-SEM シリアルセクショニング, STEM 観察などによるマルチスケール解析によって、高強度マルテンサイト鋼における水素脆性粒界破壊挙動を調べた。破壊靱性試験の結果、マクロ破壊特性であるクラック伝播抵抗が水素濃度の増加と伴に減少することがわかった。しかし、水素濃度が非常に高い場合であっても、一種の安定クラック成長段階が確認された。つまり、水素濃度が高い場合であっても、水素脆性破壊は完全な不安定破壊ではなく、安定クラック成長がある程度生じているということが明らかとなった。X 線 CT を用いたマクロレベル 3 次元解析の結果から、破壊がある特定の領域で不連続に伝播し、多くの非破壊リガメントが存在していることがわかった。分解垂直応力とクラック開口変位の間に相関は確認できなかったため、マクロな力学因子よりもミクロ組織に起因した力学条件がクラック伝播に大きな影響をおよぼしていると考えられる。また、水素濃度が増加するにつれて、クラックの伝播形態はより連続的になる傾向が確認された。FIB-SEM シリアルセクショニングによるミクロレベル 3 次元解析により、水素脆性粒界クラック上にナノメートルオーダーの微細な非破壊リガメントが小角粒界セグメ

ントにおいて形成されていることが明らかとなった。これは、小角粒界セグメントが高い粒外凝集力を有していることに起因していると考えられる。STEM によりクラック伝播に伴ってクラック先端の局所領域で変形微視組織の発達および急激な方位変化が生じているがわかった。以上の結果より、局所的な塑性変形と不連続・断続的なクラック伝播が水素脆性における安定クラック成長の要因であると考えることができる。

(2) 詳細

低炭素鋼を用いて、オーステナイト化処理後に焼入れ処理を行うことによって、焼入れままマルテンサイト組織を得た。熱処理後の試験片に対して、3% NaCl + 3 g / L NH_4SCN 水溶液を用いた陰極電解水素チャージにより水素を導入した。水素チャージ材および未チャージ材に対して引張試験および除荷コンプライアンス試験を行った。引張試験は丸棒試験片および環状切り欠き付丸棒試験片（ノッチ径: 1.2 mm, 2.4 mm, 6 mm）を用い、除荷コンプライアンス試験はコンパクトテンション試験片を用いた。

図 1 に除荷コンプライアンス試験結果を解析することによって得られたクラック進展抵抗曲線 ($J - \Delta a$ 曲線, 図 1a) および開口変位とクラック距離の関係 (図 1b) を示す。水素濃度が高い水素チャージ材では、未チャージ材に比べて非常に低い J 積分値でクラックが進展開始している。また、クラックが進展開始した後、この $J - \Delta a$ 曲線の傾きがゼロではなく、正の値となっていることがわかる。これは、クラックが一種の安定成長していることを意味している。つまり、水素濃度が高い場合であっても、水素脆性破壊は完全な不安定破壊ではなく、安定クラック成長がある程度生じているということが明らかとなった。また図 1b から、水素チャージ材では未チャージ材と比べて同じ J 積分値では開口変位が大きくなるためにクラック伝播が容易に起こるのではなく、水素脆性は開口変位が小さくてもクラックが伝播できるという特徴があることが明らかとなった。

除荷コンプライアンス試験後の試験片の中心断面近傍付近を切り出し、X 線 CT により、マクロレベルでのクラック伝播挙動を調べた (図 2)。図 2a は未チャージ材の低倍の X 線 CT 像であり、疲労予き裂部分に比べて、粒界クラック部分は非常に不規則に伝播している。図 2b にクラック先端領域の高倍の X 線 CT 像を示す。黄色矢印で示す部分に一定の大きさの非破壊リガメントが存在している。そのため、3 次元的にクラックは不連続伝播しており、あるサイトでクラック伝

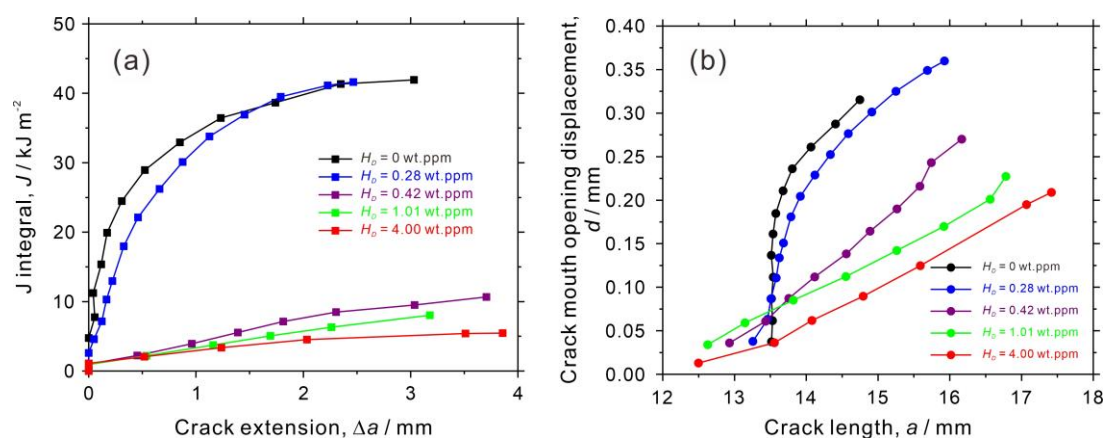


図 1 (a) クラック進展抵抗曲線, (b) 開口変位とクラック距離の関係。

播が停止していると言える。図 2c は各クラックセグメントの開口変位量を色の变化で示したものであり、先端に行くほど開口変位が減少していることがわかる。隣接する 4 つの粒界クラック (GB1, GB2, GB3, GB4) において、マクロな引張方向と粒界面の幾何学的関係を調べたが、分解垂直応力とクラック開口変位の間に相関は確認できなかった。そのため、マクロな力学因子よりもミクロ組織に起因した力学条件がクラック伝播に大きな影響をおよぼしていると考えられる。未チャージ材と水素チャージ材におけるマクロクラック 3 次

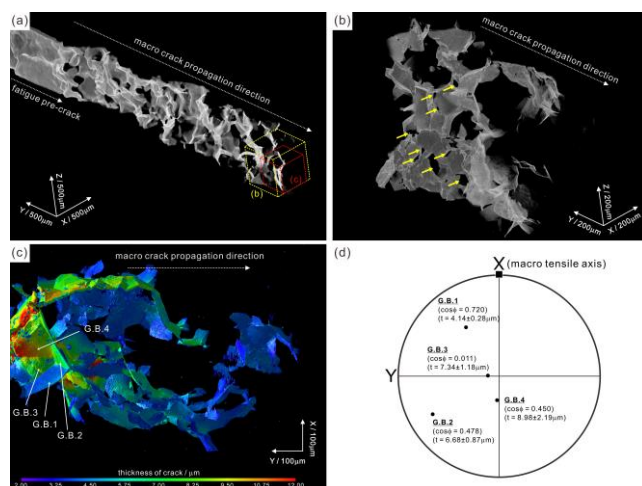


図 2 未チャージ材のマクロレベルクラック伝播挙動；(a) 低倍の X 線 CT 像，(b, c) クラック先端領域の X 線 CT 像，(d) 粒界クラック法線方向をプロットしたステレオ投影図。

元形態を比較した結果、水素チャージ材の方が非破壊リガメントの数・サイズが小さく、より連続的なクラック伝播が生じていることがわかった。この連続的なクラック伝播がマクロ力学特性であるクラック伝播抵抗の低下の一因であると考えられる。

図 3 に未チャージ材の FIB-SEM シリアルセクションングにより調べたミクロレベルでのクラック 3 次元形態を示す。最初の観察断面 (図 3a) において、粒界面上でクラック伝播が停止しており、クラック先端が鈍化している。図 3b, c はクラック形態の 3 次元像と 3D-EBSD 像であり、図 3b ではクラックの開口変位量を色の变化で表してある。クラック先端の鈍化程度は様々ではなく、ひとつの連続するクラックであっても、その先端の鈍化程度は場所によって異なることがわかった。図 3e に示すように、クラック先端が鈍化していた領域ではクラックは V1a と V2a の粒界セグメントにおいて伝播が停止しており、この粒界セグメントの方位差が 2.9° と非常に小さい (図 3f)。つまり方位差の小さな粒界セグメントがクラック伝播の障害となると言える。また、先端が鈍化している領域では、比較的大きなマルテンサイトバリエーションが粒界面を挟んだ両方の領域に存在していた。そのため、塑性緩和を阻害するような境界がないため、塑性緩和が十分に生じた結果、クラック先端が鈍化したものと考えられる。一方、図 3h は同一クラックであるが、クラック先端が鈍化していない領域を示したものであり、クラック先端にお互いの方位差が大きい複数のマルテンサイトバリエーションが存在していることがわかる。これは塑性緩和の障害となるバリエーション境界が多数存在するため、塑性緩和が十分に生じないため、クラック先端が鈍化していないものと考えられることができる。

水素チャージ材 (水素濃度 (H_D): 0.42 wt. ppm, 4.00 wt. ppm) について、クラック伝播挙動を FIB-SEM シリアルセクションングにより調べた。図 4 に FIB-SEM シリアルセクションング結果を用いて再構築した水素チャージ材 (4.00 wt. ppm) の 3 次元クラック伝播挙動を示す。未チャージ材の場合 (図 3) とは異なり、クラック先端は鈍化していないことがわかる。また黄色矢印で示した部分 (図 4a) ではクラックが連続していない、つまりナノメートルオーダーの微小な非破壊リガメントが多く存在している。このような微小な非破壊リガメントは未チャージ材ではほとんど観察

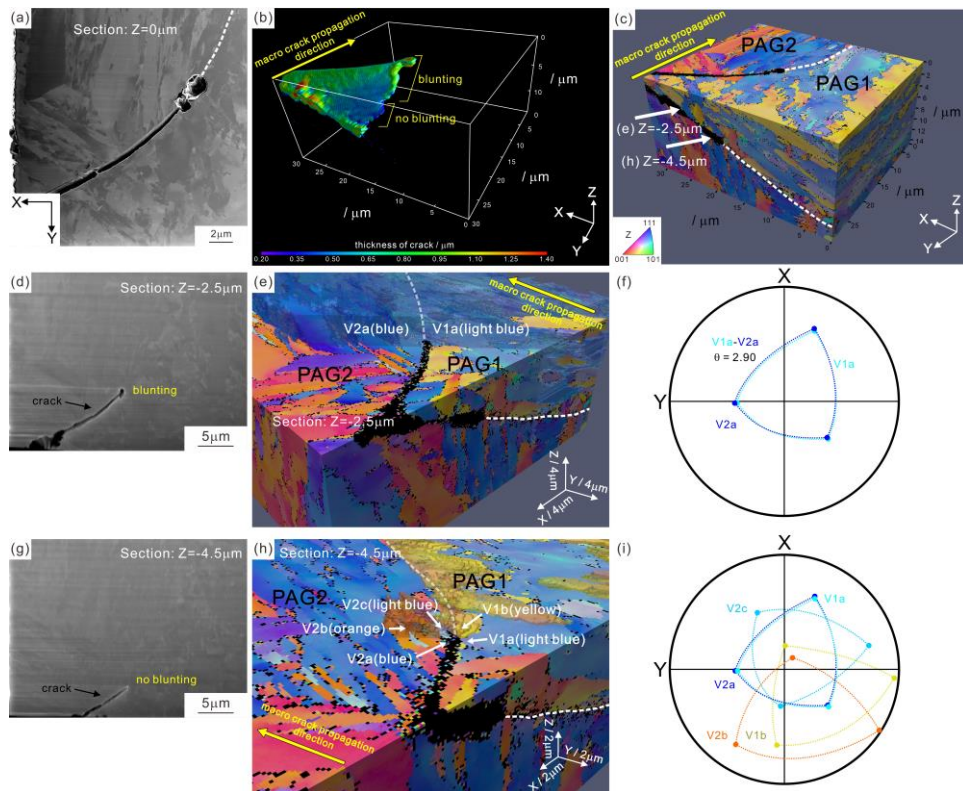


図 3 未チャージ材のミクロレベルクラック伝播挙動；(a) 最初の観察断面，(b) クラック 3 次元像，(c) 3D-EBSD 方位マップ，(d, g) SEM 像，(e, h) 3D-EBSD 方位マップ，(f, i) マルテンサイトバリエーションの<001>極点図．

されなかった．図 4b はクラック開口変位量を色の変化で表したものであり，同じ粒界面であっても開口変位量は一定ではなく，非破壊リガメント周辺は開口変位が小さいことがわかる．そして，クラック先端に注目すると，非常に不規則な形状をしている．これはクラック伝播にマルテンサイト組織が大きな影響をおよぼしていることを意味している．どのような粒界セグメントにおいて非破壊リガメントが形成されるかを 3D-EBSD により結晶学的に調べたところ，非破壊リガメントは，方位差の小さな粒界セグメントおよび $\Sigma 3$ のような整合性の高いセグメントにおいて形成されていることがわかった．このため，未チャージ材とは異なり，水素チャージ材では方位差が小さい数マイクロ程度の粒界セグメントであっても，クラック伝播の障害となると言える．また，粒界クラック先端での局所塑

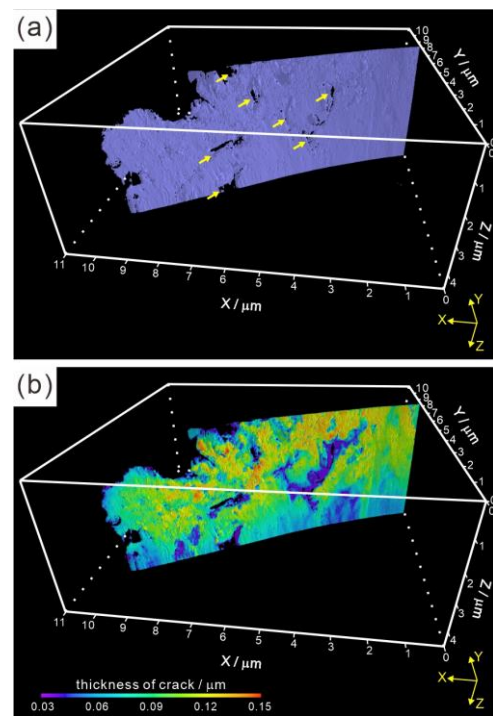


図 4 水素チャージ材 ($H_D = 4.00$ wt. ppm) の 3 次元クラック形態．

性変形挙動について調べた結果、開口変位の大きいクラックの先端において、大きな塑性変形が局所的に生じていることがわかった

図 5 に水素チャージ材 ($H_D = 4.00$ mass ppm) におけるクラック近傍の STEM 像を示す。クラックが旧オーステナイト粒界から外れて旧オーステナイト粒内を擬へき開クラックとして伝播していることがわかる。擬へき開クラック先端には転位セルが形成しており、クラック先端から $1\ \mu\text{m}$ 以内の領域で 10° 程度の大きな方位変化が確認された。そのため、水素脆性におけるクラック伝播では、クラック先端で大きな塑性変形が局所的に生じていることが明らかとなった。以上より、クラック先端での局所的な塑性変形および擬へき開クラックが混在する不連続なクラック伝播が、巨視的な安定クラック成長の要因であると考えられる。

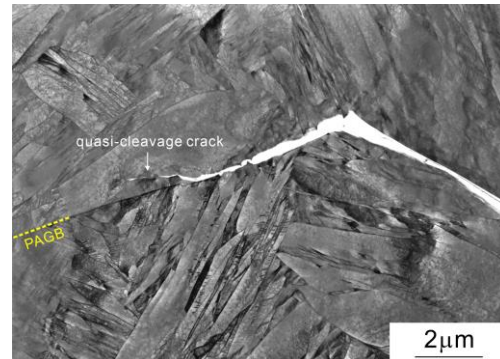


図 5 水素チャージ材 ($H_D = 4.00$ wt. ppm)

3. 今後の展開

本研究により、高強度マルテンサイト鋼の水素脆性粒界破壊におけるマクロ力学特性をクラック伝播挙動の観点から定性的に説明することができるようになった。小角粒界セグメントが水素脆性粒界クラック伝播の障害として働くことが明らかとなったため、加工熱処理などにより、小角粒界セグメントの割合が増加するようなマイクロ組織制御法の探索を行っていく予定である。

4. 自己評価

高強度マルテンサイト鋼の水素脆性粒界破壊を破壊力学試験、X線CT解析、FIB-SEMシリアルセクションング、STEM観察、などマルチスケールでの解析を行い、8件の論文発表(筆頭著者)、5件の国際会議招待講演、5件の国内会議招待講演、など当初予定通りの成果を挙げることができた。当該研究費による装置設備導入・装置使用料支払い・研究業務員雇用によって、本研究を円滑に実施することができた。

上述(2.研究成果)のように多くの有益な知見が得られたが、その中でも粒界性格が水素脆性粒界クラック伝播に大きな影響をおよぼすことを明らかにした点は、今後の耐水素脆性特性向上のための材料設計指針として大きなインパクトを与えたと言える。また、本研究で確立した破壊挙動のマルチスケール解析は、様々な金属材料・破壊現象への展開を通して、従来の破壊研究分野を大きく発展させていくと期待できる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 8件

1. A. Shibata, I. Gutierrez-Urrutia, A. Nakamura, G. Miyamoto, Y. Madi, J. Besson, T. Hara, K. Tsuzaki: “Multi-scale three-dimensional analysis on local arrestability of intergranular crack in high-strength martensitic steel”, Acta Materialia, 2022, 234, 118053.	
高強度マルテンサイト鋼における粒界破壊挙動をマルチスケール3次元解析により調べた。マクロレベル解析(X線CT)によって、粒界クラックの伝播形態が不連続であることがわかった。各クラックの開口変位の解析から、分解垂直応力だけがクラック伝播経路を決定する要因ではないことが明らかになった。ミクロレベル解析(FIB-SEM)では、小角粒界セグメントおよび比較的大きなマルテンサイトバリエーションに囲まれた粒界三重点でクラック伝播が停止していることが示唆された。	
2. A. Shibata, G. Miyamoto, S. Morito, A. Nakamura, T. Moronaga, H. Kitano, I. Gutierrez-Urrutia, T. Hara, K. Tsuzaki: “Substructure and crystallography of lath martensite in as-quenched interstitial-free steel and low-carbon steel”, Acta Materialia, 2023, 246, 118675.	
マルテンサイト組織と水素脆性クラック伝播挙動の相関を解明するために、IF鋼および0.2C鋼で生成するマルテンサイトの内部微視組織や結晶学的特徴をキャラクター化し、従来ラス状と呼ばれていた最小組織単位のマartenサイト晶は幅に対して厚さが著しく薄い板状の形態を呈しており、それぞれのマルテンサイト晶が複雑に入り組んでいる領域が存在することなどを明らかにした。	
3. A. Shibata, I. Gutierrez-Urrutia, A. Nakamura, K. Okada, G. Miyamoto, Y. Madi, J. Besson, T. Hara, K. Tsuzaki: “Three-dimensional propagation behavior of hydrogen-related intergranular crack in high-strength martensitic steel”, International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48, 34565-34574.	
X線CTおよびFIB-SEMを利用してマルテンサイト鋼における水素脆性粒界クラックの3次元伝播挙動を調べた。水素チャージ材ではクラック形態がより連続的であり、非常に微細な小角粒界セグメントがクラック伝播の障害となることがわかった。そのため、各粒界セグメントの方位差が水素脆性粒界クラック伝播の局所的な抑制に大きな影響を与えると言える。	

(2)特許出願

研究期間全出願件数: 件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

1	発 明 者	
	発 明 の 名 称	
	出 願 人	
	出 願 日	
	出 願 番 号	
	概 要	
2	発 明 者	
	発 明 の 名 称	
	出 願 人	
	出 願 日	
	出 願 番 号	
	概 要	

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- ・ 国際会議招待講演

1. A. Shibata, et al., “Microstructural and Crystallographic Studies on Hydrogen-related Fracture in Martensitic Steels”, International Conference on Martensitic Transformation (ICOMAT), 2022.
2. A. Shibata, et al., “Hydrogen-related crack propagation behavior in martensitic steel”, International Conference on Advanced Steels (ICAS), 2022.
3. A. Shibata, et al., “Hydrogen-related intergranular fracture in martensitic steel”, International Welding/Joining Conference (IWJC), 2022.
4. A. Shibata, et al., “Substructure and crystallographic features of as-quenched lath martensitic steels”, MS&T23, 2023.
5. A. Shibata, et al., “Three-dimensional analysis on hydrogen-related fracture in high-strength martensitic steel”, MRM2023/IUMRS-ICA2023, 2023.

- ・ 国内会議招待講演

1. 柴田暁伸ら, 「マルテンサイト鋼の水素脆性粒界クラック」, 日本金属学会春期講演大会, 2021.
2. 柴田暁伸ら, 「マルテンサイト鋼の水素脆性クラック伝播挙動」, ISSS 2021 ポストシンポジウム, 2021.
3. 柴田暁伸ら, 「高強度マルテンサイト鋼の水素脆性」, 第 63 回材料強度と破壊総合シンポジウム, 2022.
4. 柴田暁伸ら, 「マルテンサイト鋼の水素脆性クラック伝播に伴う変形下部組織発達」, 日本鉄鋼協会春季講演大会, 2023.
5. 柴田暁伸ら, 「日本機械学会 M&M2023 材料力学カンファレンス」, 2023.

- ・ 受賞

1. 日本金属学会 第 79 回功績賞 (2021.3.16)
2. 日本鉄鋼協会「学術記念賞 (西山記念賞)」(2023.3.8)