

水素脆化の基盤構築研究の進展と今後の展望

Recent Progress and Future Directions on Constructing Fundamentals for Hydrogen Embrittlement

> 上智大学 理工学部 機能創造理工学科 教授

高井健一 Kenichi Takai JFEスチール(株) スチール研究所 界面科学研究部 主任研究員

。 高木周作 Shusaku Takagi

新日鐵住金(株) 技術開発本部 鉄鋼研究所 水素・エネルギー材料研究部 上席主幹研究員

大村朋彦 Tomohiko Omura

し はじめに

水素脆化研究の基盤構築研究会は、日本鉄鋼協会平成21 年度知識集約型 (A型)研究会として発足し、平成25年2月 に活動を終了した。この4年間に参加した大学:21名、独法: 9名、企業:42名の合計72名の委員・顧問の方々による活発 な活動が展開された。

本研究会以前には、平成5年から4年間、日本鉄鋼協会「高 強度鋼の遅れ破壊研究会」(主査:南雲道彦教授)が設置され た。昇温脱離水素分析装置が普及し始めた時期でもあり、鉄 鋼中の微量水素を定量化し、さらには水素の存在状態の重要 性に関する国際的にも先駆的な知見を多く見出した研究会で あった。この当時の主な興味の対象は腐食によって高強度鋼 へ侵入する水素であったが、本研究会では水素エネルギー社 会実現に伴う高圧水素ガス環境で侵入する水素も対象とし、 扱う材料についても高強度鋼だけでなく幅広い金属材料の水 素脆化へと視野をひろげた。

研究会発足の時点では、水素添加方法、水素分析方法、水 素脆化評価方法などの試験条件の研究機関ごとの独自性が 強く、他の機関が発表した水素脆化に関するデーターを共通 的に相互利用できる状況に無かった。そこで、本研究会では、 水素脆化の研究において必須でありながら、一研究機関では 解決できない共通基盤技術を構築し、各機関から報告された 結果を共通的な基盤で相互利用できるようにすることを目標 とした。基礎的な事項に関する検討は非常に手間がかかり、 水素脆化の研究の中で見過ごされてきたが、本研究会では、 発足に先立ちアンケートを実施し、要望の高かった3つの共 同研究テーマを柱として遂行した。

①「水素脆化を適正に評価できる最適な水素添加法の提案」 ②「欠陥検出と水素脆性における組織の機能」

③「水素脆化評価法」

これらの成果は、2013年10月17、18日の最終報告会のテキ スト¹⁾、およびISIJ International、Vol.52, No.2 (2012)の特集 号"Common Bases for Hydrogen Embrittlement Studies"²⁾、 にまとめられている。本解説では、これらの共同研究テーマの 成果の一部を紹介する。

2 水素脆化を適正に評価できる最適な水素添加法の提案

2.1 活動目標

水素脆化評価のための水素添加法には、酸浸漬試験³、PC (Pre-stressed Concrete) 鋼棒の評価に用いられる Fédération Internationale de la Précontrainte (FIP) 浴⁴⁾、大気腐食環境 を実験室内で模擬したサイクル腐食試験⁵⁾、さらには鋼材を 腐食させることなく水素を添加する方法として陰極電解法⁵⁷⁾ 等が広く用いられる。また近年、燃料電池自動車や水素ステー ション用の金属材料が曝される高圧水素ガス環境においても、 水素侵入と脆化特性の相関が調査されている⁷⁸⁾。

実環境と比べて、これらの各種水素チャージ法がどの程度 厳しいのか、実環境を適正に再現する水素チャージ法は何 か、を把握することは水素脆化評価法の適正化のため重要で ある。ただし、これまで種々の水素チャージ法を広い範囲で 分野横断的に調査した例は無い。本グループは「水素脆化を 適正に評価できる水素添加法の提案」を目標に活動を行い、 共通素材を用いて多数の研究機関がそれぞれの得意な試験技 術や装置を駆使し、種々の方法で水素チャージと水素分析を 行う共同研究を推進した。

具体的な項目は、実環境を再現できる適正水素チャージ法 や条件の提案、各種チャージ法における影響因子とそれらの 作用機構の解明、材料因子とひずみ・応力の影響の明確化、 水素存在状態 (昇温脱離曲線)の比較、時間安定性や試験誤 差の検討である。本章ではその成果概要をまとめた。詳しく は別報を参照されたい⁹¹¹⁾。

2.2 供試材と試験条件

共通素材には、低合金鋼 (JIS-SCM435鋼、Vを含有する水 素トラップ鋼)ならびにステンレス鋼 (SUS304鋼、SUS316L 鋼)を用いた。低合金鋼には焼入れ焼戻しを施した線材を用 いたが、SCM435については冷間伸線した材料 (予ひずみ材) も評価に供した。ステンレス鋼は0.77mm厚の板材で、固溶 化熱処理、ならびにその後の引張試験により予ひずみを加え た試材も用いた。

各機関で以下a) ~d) の水素添加試験を行った。低合金鋼 に関してはa) ~d) のすべての条件で、腐食による水素侵入 が問題とならないステンレス鋼に関してはb) およびd) の条 件のみで試験を行った。

a) 浸漬試験

FIP浴 [50℃の20%チオシアン酸アンモニウム (NH₄SCN) 水溶液]⁴、常温の0.36% (0.1N) 塩酸と5%塩酸の3種の溶液 を用いて、24~96時間の範囲で浸漬試験を行った。

b) 陰極チャージ試験

溶液には常温の3%NaCl水溶液、ならびに3g/LのNH₄SCN を加えた3%NaCl水溶液を用い、カソード電流密度を0.01~ 1mA/cm²の範囲で制御した定電流試験、および電位を-0.9~ -1.5 V (vs. 飽和Ag/AgCl電極)の範囲で制御した定電位試 験を行った。試験時間は48時間とした。

c) サイクル腐食試験 (Cyclic Corrosion Test、CCT)

JASO M 609-91¹²⁾の規定に従い、塩水噴霧 (35℃、5%NaCl) 2h、乾燥 (60℃、RH20~30%) 4h、湿潤 (50℃、RH95%以上) 2h の、乾湿繰り返し試験を行った。試験時間は最大336時間とした。

d) 高圧水素ガス中曝露試験

水素圧98MPaおよび140MPa、温度85℃、1000時間の高 圧水素ガス中曝露試験をオートクレーブ中で行った。

e) 昇温脱離分析

試験片中に吸蔵された水素濃度を、昇温脱離法により測定 した。分析器には機関によってガスクロマトグラフもしく は四重極質量分析装置を用いた。昇温速度は100℃/hとし、 600℃まで昇温分析を行った。測定手順は研究会の前身であ るフォーラム「材料中の水素状態分析標準化の基盤構築」で 提案された標準条件¹³を踏襲した。

2.3 主要成果

図1に各種水素チャージ法による拡散性吸蔵水素濃度の 差異を整理した。吸蔵水素濃度が多い添加法としてはFIP

浴・触媒(NH₄SCN)を添加した溶液中の陰極チャージ・高 圧水素中の曝露試験が挙げられ、塩酸浸漬試験、3%NaCl水 溶液中の陰極チャージ試験、サイクル腐食試験 (CCT) では 吸蔵水素濃度は少なかった。V鋼の吸蔵水素濃度が最も多 く、SCM435無ひずみ材への吸蔵水素濃度が最も少なかっ た。図中の浸漬試験 (FIP 試験、塩酸浸漬試験)・高圧水素中 曝露試験では、上下のバンドは各機関間の測定値の差異を反 映している。 陰極チャージ 試験の上下のバンドは人為的な可 変範囲を示し、カソード電流密度や電位を制御することによ り、バンド中の任意の濃度の水素を吸蔵させることができ る。大気腐食模擬環境 (CCT) における水素吸蔵を再現する 水素チャージ方法としては、塩酸浸漬または3%NaCl中陰極 チャージが適当である。高圧水素ガス中環境を再現するに は、FIP浴または触媒 (NH₄SCN) を添加した溶液中での陰極 チャージが適切である。なお、FIP浴ではNH4SCNの濃度を 変化させることにより、吸蔵させる水素濃度を人為的に変化 させることも可能である^{14,15)}。

図2(a)にFIP浴、(b)にCCT後の昇温脱離曲線を示す。 図1の拡散性吸蔵水素濃度は、図2の室温から350℃までに放 出された水素を積分した値である。(a)(b)に共通の特徴は、 SCM435無ひずみ材のピーク温度が最も低いこと、SCM435 予ひずみ材は複数のピークを持つこと、V鋼はSCM435無ひ ずみ材よりもピーク温度が高くSCM435予ひずみ材と同様 に約300℃まで水素放出があること等である。

相違点には、SCM435予ひずみ材の低温側と高温側のピー クの水素の比率が、(a) と (b) で異なっていることが挙げら れる。陰極チャージ試験、高圧水素ガス中曝露試験のいずれ も、吸蔵水素濃度が多い場合には (a)、少ない場合には (b) の形状となったため、この形状の相違は水素チャージ法によ らず、吸蔵水素濃度の大小に依存した。この機構は、水素濃 度が少ない場合には250℃の高温側のトラップサイトに優先





図2 昇温脱離水素分析曲線(昇温速度100℃/h)

的に水素がトラップされ、さらに水素を吸蔵させると250℃ のトラップサイトが水素で飽和し、より低温側のトラップサ イトに水素が充填されていくことと推定される。別報¹⁰⁾では 昇温脱離曲線の数値解析によりピーク分離を行い、トラップ サイト間の水素の分配に関して詳細な議論を行っている。水 素トラップエネルギーと密度を仮定した複数のトラップサイ ト間の水素濃度比を数値計算し、吸蔵水素濃度が少ない場合 は高温側のトラップサイトの比率が多く、吸蔵水素濃度が多 い場合には低温側の水素トラップサイトの比率が多くなり、 (a) (b) に示す実測の昇温脱離曲線の形状を計算で再現でき ることが示されている。SCM435予ひずみ材の低温側 (100 ~150℃)の水素放出ピークは転位 (水素との結合エネルギー 27kJ/mol)、高温側 (250℃)の水素放出ピークは空孔 (結合 エネルギー41.5kJ/mol) と推察されている。

ステンレス鋼に関しても同様に、高圧水素ガス環境からの 水素吸蔵を再現できる適切な陰極チャージ条件が検討されて いるが、高圧水素ガス中の曝露試験と陰極チャージ試験では 昇温脱離曲線は大きく異なる結果となった¹¹⁾。面心立方構造 のオーステナイト系ステンレス鋼では水素拡散係数が体心立 方構造の低合金鋼よりも小さいため⁸⁾、試験片の板厚方向に 水素濃度分布が生じることが理由である。試験片中の初期水 素濃度分布と水素拡散を考慮した計算により、昇温脱離曲線 は初期水素濃度分布に一義依存することが示され¹¹⁾、見かけ の昇温脱離曲線が異なっても水素の存在状態は同一であるこ とが示唆された。また、準安定オーステナイト系ステンレス 鋼のSUS304では引張塑性変形によりひずみ誘起マルテンサ イト相が生じ、母相のオーステナイト相との水素固溶度や水 素拡散係数の違いが、吸蔵水素濃度や昇温脱離曲線の形状に 反映されることが、実測と計算で確認されている¹¹⁾。

3 欠陥検出と水素脆性における組織の機能

本研究会が発足したときの課題として、水素の存在状態の 実験的・理論的解明、水素脆化における水素の機能解明、そ してそれらの問題解決に新研究手法を取り込むことに重点を おいた。具体的には、欠陥検出(陽電子消滅法、低温TDS、中 性子小角散乱)、水素の可視化(マイクロプリント法、トリチ ウムオートラジオグラフィ)、計算科学(第一原理)などを得 意とする各機関が連携することで、新たなブレークスルーを 目指した。得られた成果の一部を紹介する。

3.1 欠陥検出技術

3.1.1 陽電子消滅法による欠陥検出

水素脆化機構の一つとして水素助長ひずみ誘起空孔理論が あるように、原子空孔の関与が重要視されている。その実証 には、非破壊で原子空孔の直接観察手法である陽電子消滅法 が有力である。純鉄(4N) 試料を延伸した際に水素チャージ の有無によって得られる陽電子寿命の違いを測定した。10% ひずみを付与した試料では、水素有無によらず160 psの転 位による寿命成分が観察されるが、水素有りの場合にのみ 351 ps (強度8%) という空孔クラスターによる成分が検出さ れ、水素による空孔形成の促進を実証した¹⁶⁾。同様な結果は、 SUS304試料でも得られており、γ相でも空孔クラスターの 優先形成が起こっていることがわかった¹⁷⁾。一方、破壊現象 は局所挙動であり破断部近傍の情報を得る試みが、陽電子マ イクロビームを用いて実施された。それにより水素がない場 合には破断箇所から数十ミクロン領域でのみ空孔密度の上昇 がみられるが、水素が存在する場合は低ひずみ量でも数百ミ クロンにわたって高密度化していることがわかった¹⁸⁾。この 結果は水素の存在により広い領域で空孔クラスターが形成 し、塑性不安定性が生じていることを示唆している。

3.1.2 水素をプローブとした欠陥検出と水素疲労破壊

フェライト鋼は、水素によって切欠き引張強度が低下す

る。その主因は空孔性欠陥(原子空孔や空孔クラスター)と され¹⁹⁾、破断部での高密度の空孔クラスター形成が陽電子消 滅法によって認められている²⁰⁾。一方、侵入水素はひずみ繰 返し(疲労)での寿命を低下する²¹⁾。切欠き引張などと同様、 空孔性欠陥の関与が疑われる。そこで、繰返しひずみを加え、 水素をプローブとした昇温脱離分析 (TDS) を行い、ガウス 関数を利用したピーク分離²²⁾により、格子欠陥の種類と量 を定量した。測定結果の一例をピーク分離結果とともに図3 に示す。工業用純鉄や炭素鋼での測定結果²³⁾から、①水素侵 入が無くても、ひずみ繰返しにより空孔性格子欠陥 (原子空 孔と空孔クラスター)が形成され、②空孔性格子欠陥の形成 は水素侵入量に応じて助長され、③空孔性格子欠陥量と寿命 との相関が確認された。水素は高強度マルテンサイト鋼の粒 界破壊を通して疲労寿命を低下させる²⁴⁾。この場合について も、図3のようなピーク分離による水素トラップと破壊の関 連付けが望まれる。

3.2 水素脆化と欠陥検出

3.2.1 ステンレス鋼の水素脆化と欠陥

γ系ステンレスSUS304は、約30ppmの水素を均一に添加 したバルク試料で室温引張試験による顕著な延性低下(水 素脆化)を示し、陽電子消滅法から空孔クラスターの形成 がSUS316Lよりも顕著となることを明らかにした^{17,25)}。図4 は、SUS304水素チャージ材の破面近傍と、同24%引張ひず みを付与したSUS316L水素チャージ材のEBSDによるKAM マップである。KAMマップは局所的な方位差に基づく定性 的なひずみ分布を示しており、ひずみ量が高いほど高輝度と なる。SUS304のγ相は、水素により結晶内部で塑性変形に



図3 ガウス分布によるピーク分離例。水素予添加の後,100回のひ ずみ繰返しを実施して測定。A1,A2,BおよびCは順に転位, 粒界,空孔および空孔クラスターを表す

伴うひずみの不均一性が顕著となり、変形の局所化が進行した。同材でα'相の生成は確認されず、このような水素による 変形の局所化が水素脆化の本質であると結論される。γ相の 水素脆化に対して、純鉄と同様な水素助長ひずみ誘起空孔モ デルの指摘と検討は今回の論文¹⁷⁾が初めてである。

3.2.2 高強度鋼の水素脆化と欠陥検出

純鉄の塑性変形過程において、低ひずみ速度であれば可動 転位によって水素が輸送され、転位と水素の相互作用が起こ る²⁶⁾。この条件下では、水素を含んで塑性変形させると格子 欠陥が形成促進され、延性低下に直接関与する27)。一方、弾 性応力下での水素の欠陥形成作用は不明であったため、水素 をトレーサーとして一定荷重下における焼戻しマルテンサイ ト鋼中の格子欠陥量変化を図5に示す²⁸⁾。水素添加しながら 一定弾性応力を負荷すると、ミクロには可動転位がすべり、 応力負荷初期に格子欠陥量は一旦減少し、その後、応力負荷 時間とともに増加する。特に、破面近傍部の格子欠陥量は破 面から離れた部分に比べ著しく増加する。 陽電子プローブマ イクロアナライザーにより、破面近傍において200ps以上の 長寿命成分が検出され、新たに形成した格子欠陥は空孔クラ スターであることが判明した。以上より、一定荷重下での遅 れ破壊において、水素量と負荷応力だけでなく、欠陥形成・ 蓄積に要する時間も重要な因子であることが見出された^{28,29)}。

3.3 格子欠陥と水素の相互作用の計算

3.3.1 転位と水素の相互作用

BCC 金属ではらせん転位の移動障壁エネルギーが高いため、塑性変形の速度は熱活性化過程によるらせん転位の移



図4 (A) SUS304水素チャージ材の破面近傍と (B) 同24% 引張ひ ずみを与えた SUS316L水素チャージ材の EBSD による KAM マップ

動頻度で決まる。純鉄では水素チャージによる転位の速度 上昇および応力低下が実験的に観測されていて、水素によ る塑性変形の促進がいわゆるHELP (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity) 機構により水素脆化の原因となってい るという説が提唱されてきた。らせん転位の移動は、熱活性 過程により転位線上に数nmの大きさの張り出し(キンク核) が生成されることで起こる。そこでこの過程に水素が与える 影響を第一原理計算によって調べた。その結果、らせん転位 の芯に水素原子が約0.26eVのエネルギーで吸着されること、 また熱活性化エネルギーが水素により0.13eV低下し、限ら れた温度範囲で実際に転位の運動が促進されることが分かっ た³⁰⁾。図6にバルク水素濃度が0.1 appmの場合に転位運動の 促進による軟化が起こりうる温度・応力領域を計算結果から 推測した図を示す。

3.3.2 原子空孔と水素の相互作用

純鉄では原子空孔は自由表面に次いで強く水素をトラップ する³¹⁾。これまでにも、水素による平衡空孔濃度の増加³²³⁴⁾ や、塑性変形に伴う空孔生成量の増加^{19,27,3537)}が報告されて いる。ここでは、α鉄中で原子空孔濃度が増加する機構を第



図5 定荷重試験下におけるトレーサー水素量(格子欠陥量)と応力負荷 時間の関係。○と●は水素を添加しながら0.6∑_Bと0.8∑_Bの一定 応力を負荷した際の試験片平行部のトレーサー水素量,△と▲は 0.6∑_Bと0.8∑_Bの一定応力下で破断した試験片の破面近傍部のト レーサー水素量 一原理計算に基づき検討した(表1参照)³⁸⁾。水素によって見 かけの空孔生成エネルギーは低下するが、平衡空孔濃度は脆 化に直結するほど高くはならないことがわかった。一方で、 空孔拡散の活性化エネルギーは増加し、拡散頻度は極めて小 さくなることが明らかになった。このことから、塑性変形の 過程において、らせん転位のジョグの引きずり運動などに よって過飽和に生成される原子空孔が、拡散/消滅すること なく高濃度に残存する。つまり、すべり帯内で局所的に空孔 濃度が高くなり、破壊を助長する機構が示唆される。

4 水素脆化評価法

21世紀に入り、実用的に使用される鋼材の強度レベル が引張強さ(TS)1000MPaを超える事例が増加している。 TS1000MPaを超える鉄鋼材料は遅れ破壊と呼ばれる水素脆 化現象が大気腐食環境でも発生する可能性があり、F13Tクラ スの高力ボルトで遅れ破壊が発生した事例³⁹⁾が有名である。 遅れ破壊発生の有無を評価するためには、実環境で実際にボ ルト等を暴露する実環境暴露試験を実施することが有益であ るが、試験期間が数年から十数年の長期にわたるため、短期 間で破壊危険性を判断できる評価法に対するニーズが高い。 遅れ破壊発生の危険性評価には、水素に対する鋼板の抵抗力、 すなわち水素割れ感受性評価と鋼板中への水素侵入量を評価 する水素侵入特性評価の両者が必要と考えられている⁴⁰⁾。本



図6 水素とらせん転位の第一原理計算に基づく,水素による軟化が起 こると推測される温度・応力領域

	生成エネルギー W _f [eV]	平衡空孔濃度	拡散の活性化 エネルギー <i>W</i> _m [eV]	拡散頻度 Γ[s ⁻¹]
水素無し	2.14	$1.12 imes 10^{-36}$	0.62	$1.71 imes 10^2$
水素を2個トラ ップした空孔	1.68	6.00×10^{-29}	1.07	$1.62 imes 10^{-8}$

表1 水素が空孔の生成と拡散に及ぼす影響(温度300 K)

共同研究では、両者のうち、水素割れ感受性に関する検討を 行った。

水素割れ感受性の評価法には種々の手法があるが、代表的な 評価手法として、CLT (定荷重試験、Constant Load Test)^{40,41)}、 SSRT (低ひずみ速度法、Slow Strain Rate Test)⁴²⁴⁸⁾、CSRT (通常速度法、 Conventional Strain Rate Test)⁴⁹⁻⁵²⁾、4点曲げ 法 (4 Point Bending method)⁵³⁾ がある。また、薄鋼板は種々 の形状に加工された後に使用されることが大半であるため、 塑性加工後の遅れ破壊発生の危険性をも評価する必要があ る54)。加工した薄鋼板の水素脆化限界を調査する手法とし てはU曲げボルト締め法5558)がある。これらの多くの評価法 の中から、評価の目的や対象となる部材の形状、使用環境に 応じて、評価者が適切と考える方法が選択されるが、選択さ れる手法は評価者によって異なる場合がある。しかし、異な る手法で得られた水素割れ限界条件の差異を明確にした研 究はなかった。そこで本研究では、丸棒⁵⁹⁾および薄板⁶⁰⁻⁶¹⁾に ついて、同一材料を用いて、数種類の異なる手法で水素割れ 限界条件を求め、得られた条件の比較を行った。本章では本 研究会の共同研究成果のうち、共通試験片として使用した TS1100MPa級JIS-SCM435焼戻しマルテンサイト鋼につい て丸棒試験片を用いて得られた結果の概要を紹介する。丸棒 試験片を用いた研究結果の詳細および薄板試験片を用いた研 究結果は別報5961)を参照いただきたい。

4.1 実験方法

図7⁵⁹⁾ に示す応力集中係数が約5のノッチ付き丸棒試験片 を用いて、以下の3種の試験方法により水素割れ限界評価を 行った。

4.1.1 CLT (定荷重試験、Constant Load Test)

CLTは水素チャージした試験片に一定荷重を負荷する評価法である。本研究では、高濃度の水素を導入する条件は新日鐵住金 (NSSMC) で実施し、水素チャージは陰極電解法により行った。一方、低濃度の水素を導入する条件は高周波熱錬 (NC) で実施し、FIP (Fédération Internationale de la

Précontrainte) 試験⁴⁾に使用されるチオシアン酸アンモニウ ム (NH₄SCN) 水溶液による浸漬法⁶²⁾を用いた。

4.1.2 SSRT (低ひずみ速度法、Slow Strain Rate Test)

SSRTは極低速度で水素チャージした試験片を引張変形、 破壊させる試験である。本研究では、新日鐵住金 (NSSMC) および物質・材料研究機構 (NIMS) で試験を行った。試験 片へは陰極電解法によるチャージにより水素を導入し、その 後、試験片にNSSMCではZnめっきを、NIMSではCdめっ きを施し、水素の逃散を防止した。SSRTの引張速度はクロ スヘッド変位速度0.005 mm/minの条件とした。

4.1.3 CSRT (通常速度法、Conventional Strain Rate Test)

CSRTは水素チャージした試験片を通常の引張試験を行 う速度で引張変形、破壊させる試験である。本研究では、上 智大学 (SPU)、新日鐵住金 (NSSMC)、三菱製鋼 (MSM) で 行った。陰極電解法で水素をチャージし、その後、すみやか に1mm/minのクロスヘッド変位速度で引張試験を行った。

4.1.4 水素分析方法

試験片中の拡散性水素量は、ガスクロマトグラフィーもし くは質量分析計を用いた昇温脱離分析法により求めた。昇温 速度は100℃/hとし、300℃以下の第一ピーク終了までに放 出された水素の合計を拡散性水素量とした。

4.2 実験結果

図8⁵⁹にCSRTにより得られた水素割れ破壊限界データを 切欠き断面部の公称破壊応力と鋼中の拡散性水素量で整理 した結果を示す。3つの機関でほぼ同等な公称破壊応力と拡 散性水素量の関係が得られた。SSRTについても、試験を実 施した2機関でほぼ同等な公称破壊応力-拡散性水素量曲線 が得られた。図9⁵⁹に実施した3種の評価法で求めた水素割 れ破壊限界、すなわち拡散性水素量と切欠き断面部の公称 破壊応力の関係を示す。CLT法では、破壊した最も少ない水 素量の結果をプロットし、破壊しなかった最も多い水素量の



図7 ノッチ付き丸棒水素脆化試験片形状⁵⁹⁾

結果を誤差範囲にて表記した。SSRT法とCSRT法で得られ た拡散性水素量と破壊応力の関係は、両試験法ともに低水素 量領域では拡散性水素量の増加に対して破壊応力が徐々に 低下したのに対し、ある水素量を超えると破壊応力が急激に 低下する変化を示した。破壊起点の破面は、破壊応力が徐々 に低下した低水素量領域では擬へき開破壊が主体であり、破 壊応力が急激に低下した領域では、旧オーステナイト粒界破 壊が混在していた。また、同じ破壊応力レベルで比較すると CSRT法ではCLT法およびSSRT法よりも破壊するためによ り多くの水素量を必要とする結果となった。この一つの大き な要因は以下のように考えられる。すなわち、CLT法および SSRT法はいずれも破壊までに長時間を要するため、試験片 中の水素が応力誘起拡散により試験片内平均量の数倍の濃度 まで破壊起点部に集積して破壊する。一方、CSRT法では試 験片が水素の応力誘起拡散が生じない短時間で破壊するた め、破壊起点部での拡散性水素量は試験片内平均値と同じで ある。そのため、CSRT法においてCLT法もしくはSSRT法 と同一応力で試験片を破壊させるためには、より多くの拡散 性水素を試験片中に含有させる必要がある。

上記の結果から、破壊起点での局所応力と破壊起点での局 所拡散性水素濃度を用いて水素割れ破壊限界を整理した。図 10⁵⁹ に CLT法、SSRT法での破壊起点の局所拡散性水素量を 式(1)を用いて求め⁶³⁻⁶⁷⁾、CSRT法の破壊限界と比較した結 果を示す。

ここで、Hは昇温脱離分析により求められた試験片中の平 均拡散性水素量、 σ_h は応力集中部での静水圧応力、 σ_{hmin} は試 験片中の切欠き底から十分離れた位置での静水圧応力、 ΔV



はbcc Fe中の水素の部分モル体積で2×10⁻⁶m³/mol⁶⁵、Rは 気体定数、Tは試験温度で300Kである。σ_hは有限要素弾塑 性解析によって求めた。なお、図10の縦軸は、破壊起点での 局所応力ではなく試験片の最小断面積部での公称破壊応力で あるが、本検討では試験片形状がすべての試験において同一 であるため、公称破壊応力と応力が最大となる局所応力は一 対一の対応関係にあり、局所応力で整理した結果と同じ傾向 となる。

局所的に集積した拡散性水素を考慮して水素割れ破壊限 界を評価すると、破断する水素量の序列はSSRT法<CLT法 <CSRT法となった。この結果は、CSRT法とSSRT法によっ て得られた水素割れ破壊限界が局所応力と局所拡散性水素 量を用いて整理することでほぼ同一の結果となった萩原ら の実験結果⁴⁹⁾と異なっている。その理由として、実験に用 いた鋼材強度の差異が考えられる。つまり、萩原らが評価し





図10 各種試験法で得られた水素脆化特性の局所拡散性水素濃度を 用いた整理⁵⁹⁾

たTS1300MPa級鋼よりも本研究で用いたTS1100MPa級鋼 は軟質であるため、破壊の際に塑性変形の寄与が大きいと考 えられる。高井ら²⁷⁾は、水素脆化は水素と転位の相互作用に よって促進されると報告している。SSRT法は転位が低速で 移動するため、転位の移動に水素が拡散により追随できるた め、転位と水素の相互作用が大きくなると推定される。それ に対し、CSRT法は転位が高速で移動するため、水素は転位 の移動に追随できず、転位と水素の相互作用が小さいと推定 される。したがって、局所的に同じ水素濃度の条件で試験を 行った場合でもSSRT法よりCSRT法は水素脆化感受性が小 さくなる可能性が考えられる。一方、CLT法は応力負荷時に は急激に転位が移動するため水素と転位の相互作用は小さい と思われるが、試験中のリラクゼーションによって転位が移 動し水素との相互作用を発生するため、水素割れ破壊限界は SSRT法とCSRT法の間になったと推定される。

5 今後の展望

本研究会では4年間の活動を通して、水素脆化研究におい て必須である共通基盤技術を構築し、さらに水素フォーラム (NIMS 秋山座長)および毎年開催したシンポジウムを通 して成果を共有することで、研究会委員だけでなく、この分 野に携わる研究者全体の共通認識が形成され、全体のレベル アップに繋がった。水素脆化の研究は、環境・エネルギー問 題解決に大きく貢献できるものであり、特に、輸送機器の軽 量化、機械・構造物の安全性向上、さらには今後の水素エネ ルギー社会実現において、日本鉄鋼協会への期待は益々高ま ることが予想される。今後は、本研究会で残された課題、新 たに明確となった課題、さらには皆様からの要望に対し、再 度、新たな体制を構築し、日本鉄鋼協会が中心となって解決 に取り組む必要性を実感した。

参考文献

- 1)水素脆化研究の基盤構築研究会:水素脆化研究の基盤構 築研究会報告書,日本鉄鋼協会編,(2013)
- 2) K.Takai and E.Akiyama, Co-Editors
:<code>ISIJ</code> Int., 52 (2012)2.
- 3) 松山晋作:遅れ破壊,日刊工業新聞社,東京,(1989)
- 4) Fédération Internationale de la Précontrainte : Report on Prestressing Steel 5, Sep., (1980), 1.
- 5) 山崎真吾, 高橋稔彦: 鉄と鋼, 83 (1997), 454.
- 6)櫛田隆弘,松本斉,倉富直行,津村輝隆,中里福和,工藤赴 夫:鉄と鋼,82 (1996),297.
- 7)大村朋彦,小林憲司,宮原光雄,工藤赳夫:材料と環境, 55 (2006),139.
- 8) 大村朋彦, 小林憲司, 宮原光雄, 工藤赳夫: 材料と環境,

55 (2006), 537.

- 9)大村朋彦,鈴木啓史,岡村司,山田紘樹,三輪則暁,渡邊義 典,多田雅史,齋藤博之,早川正夫,大熊隆次,岩本隆,漆 原亘,平上大輔,今出政明,長沢尚三,平下紀夫:鉄と鋼, 100 (2014),1289.
- K.Ebihara, K.Ichimiya, Y.Matsubara and T.Omura : ISIJ Int., 54 (2014), 153.
- M.Enomoto, L.Cheng, H.Mizuno, Y.Watanabe, T.Omura, J.Sakai, K.Yokoyama, H.Suzuki and R.Okuma : Metall. Mater.Trans.B, (2014) 投稿中.
- 12) JASO M 609-91.
- 13) H.Suzuki and K.Takai : ISIJ Int., 52 (2012) , 174.
- 14) S.Takagi and Y.Toji : ISIJ Int., 52 (2012), 329.
- 15) 土信田知樹,高井健一,市場幹之: 材料と環境,61(2012),249.
- 16) 中本智之, 土信田知樹, 高井健一, 久保祐介, 藤浪真紀: CAMP-ISIJ, 25 (2012), 1210, CD-ROM.
- 17) M.Hatano, M.Fujinami, K.Arai, H.Fujii and M.Nagumo : Acta Mater., 67 (2014), 342.
- 18) 久保祐介, 藤浪真紀: CAMP-ISIJ, 26 (2013), 334, CD-ROM.
- 19) M.Nagumo : Mater.Sci.Technol., 20 (2004) , 940.
- 20)藤浪真紀:水素脆化研究の基盤構築研究会報告書,日本 鉄鋼協会編, (2013),35.
- 21) 鈴木 剛,山下 慧,土田 豊:熱処理,53 (2013),47.
- 22) Y.Tsuchida : ISIJ Int., 54 (2014) , 963.
- 23) 土田 豊:水素脆化研究の基盤構築研究会報告書,日本鉄 鋼協会編,(2013),37.
- 24) チットギァア キッティナン,山本浩太,佐藤 将,清水達也, 土田 豊: 圧力技術,50 (2012),254.
- 25) 秦野正治,藤井秀樹,大宮慎一:水素脆化研究の基盤構 築研究会報告書,日本鉄鋼協会編,(2013),31.
- 26) H.Shoda, H.SuzukiK.Takai and Y.Hagihara : ISIJ Int.,50 (2010), 115.
- 27) K.Takai, H.Shoda, H.Suzuki and M.Nagumo : Acta Mater., 56 (2008), 5158.
- 28) T.Doshida, H.Suzuki, K.Takai, N.Oshima and T.Hirade : ISIJ Int., 52 (2012), 198.
- 29) T.Doshida, M.Nakamura, H.Saito, T.Sawada and K.Takai : Acta Mater., 61 (2013) , 7755.
- 30) M.Itakura, H.Kaburaki, M.Yamaguchi and T.Okita : Acta Mater.61 (2013) ,6857.
- 31) 関章一, 松本龍介, 井上義規, 武富紳也, 宮崎則幸: 材料, 61 (2012),175.
- 32) Y.Tateyama and T.Ohno: Phys.Rev.B, 67 (2003),

174105.

- 33) Y.Fukai and N.Okuma : Phys.Rev.Lett., 73 (1994), 1640.
- 34) P.R.Monasterio, T.T.Lau, S.Yip and K.J.V.Vliet : Phys. Rev.Lett., 103 (2009), 085501.
- 35) H.K.Birnbaum, C.Buckley, F.Zeides, E.Sirois, P.Rozenak, S.Spooner and J.S.Lin : J.Alloy.Compd., 253 (1997), 260.
- 36) K.Sakaki, T.Kawase, M.Hirato, M.Mizuno, H.Araki,Y.Shirai and M.Nagumo : Scr.Mater., 55 (2006), 1031.
- 37) M.Nagumo, M.Nakamura and K.Takai : Metall.Mater. Trans.A, 32 (2001), 339.
- 38) 松本龍介, 西口直, 武富紳也, 宮崎則幸: 材料, 63 (2014), 182.
- 39) 松山晋作:遅れ破壊,日刊工業社,東京,(1989),25.
- 40) 山崎真吾, 高橋稔彦: 鉄と鋼, 83 (1997), 454.
- 41) 櫛田隆弘, 松本斉, 倉富直行, 津村輝隆, 中里福和, 工藤赴 夫: 鉄と鋼, 82 (1996), 297.
- 42) M.Q.Wang, E.Akiyama and K.Tsuzaki : Mater.Sci.&Engng, A398, (2005), 37.
- 43) M.Wang, E.Akiyama and K.Tsuzaki : Corros.Sci., 49 (2007), 4081.
- 44) M.Q.Wang, E.Akiyama and K.Tsuzaki : Mater.Sci. Technol., 22 (2006), 167.
- 45) M.Q.Wang, E.Akiyama and K.Tsuzaki : Scr.Mater., 52 (2005), 403.
- M.Wang, E.Akiyama and K.Tsuzaki : Scr.Mater., 53 (2005), 713.
- 47) D.G.Enos and J.R.Scully : Metall.Mater.Trans.A, 33A (2002), 1151.
- 48) 漆原亘, 湯瀬文雄, 中山武典, 並村裕一, 茨木信彦: 神戸 製鋼技報, 52 (2002), 57.
- 49) 萩原行人, 伊藤睦人, 久森紀之, 鈴木啓史, 高井健一, 秋山 英二: 鉄と鋼, 94 (2008), 215.
- 50) 萩原行人, 伊藤睦人, 切替大善, 久森紀之, 鈴木啓史, 高井 健一: 鉄と鋼, 95 (2009), 489.
- 51) Y.Hagihara : ISIJ Int., 52 (2012) , 292.

- 52) Y.Hagihara, T.Shobu, N.Hisamori, H.Suzuki, K.Takai and K.Hirai : ISIJ Int., 52 (2012), 298.
- 53) T.Hojo, K.Sugimoto, Y.Mukai and S.Ikeda : ISIJ Int., 48 (2008), 824.
- 54) 田路勇樹, 長谷川浩平, 重本晴美, 川邉英尚, 藤田毅, 田中靖, 中村肇, 石田博, 坂本博之:自動車技術会論文集, 39 (2008), 133.
- 55) 細谷佳弘,津山青史,長滝康伸,金藤秀司,出石智也,高田 康幸:NKK技報,145(1994),33.
- 56) 岩谷二郎, 岡野洋一郎, 白沢秀則, 澤木慎路: 神戸製鋼技 報, 47 (1997) 2, 42.
- 57) 田路勇樹, 髙木周作, 吉野正崇, 長谷川浩平, 田中靖: 鉄 と鋼, 95 (2009), 887.
- 58) Y.Toji, S.Takagi, M.Yoshino, K.Hasegawa and Y.Tanaka: Mater.Sci.Forum, 638-642 (2010), 3537.
- 59) 千田徹志, 萩原行人, 秋山英二, 岩永健吾, 高木周作, 大 石裕之, 早川正夫,平上大輔, 樽井敏三: 鉄と鋼,100 (2014), 1298.
- 60) 北條智彦, 脇裕之, 西村文仁: 鉄と鋼, 100 (2014), 1306.
- 61) 髙木周作,萩原行人,北條智彦,漆原亘,川崎薫:鉄と鋼, 100 (2014),1315.
- 62) JSCE S 1201: 腐食防食協会, (2012)
- 63)野末章:遅れ破壊解明の新展開,材料の組織と特性部会 編,日本鉄鋼協会,東京,(1997),197.
- 64) J.P.Hirth and B.Carnahan : Acta Metall., 26 (1978) , 1795.
- 65) J.O'M.Bockris, W.Beck, M.A.Genshaw, P.K.Subramanyan and F.S.Williams : Acta Metall., 19 (1971) , 1209.
- 66) 髙木周作, 井上忠信, 原徹, 早川正夫, 津崎兼彰 高橋稔 彦:鉄と鋼, 86 (2000), 689.
- 67) S.Takagi, S.Terasaki, K.Tsuzaki, T.Inoue and F.Minami : ISIJ Int., 45 (2005), 263.

(2014年7月31日受付)