

解説

協会プロジェクト報告

水素脆化における潜伏期から破壊までの 実態解明における新展開

New Developments in Elucidation of Hydrogen Embrittlement
Phenomena from the Incubation Stage to Fracture

上智大学
理工学部
教授

高井健一
Kenich Takai

京都先端科学大学
工学部
准教授

松本龍介
Ryosuke Matsumoto

九州大学
大学院工学研究院
教授

松永久生
Hisao Matsunaga

東北大学
金属材料研究所
准教授

小山元道
Motomichi Koyama

九州大学
大学院工学研究院
助教

小川祐平
Yuhei Ogawa

物質・材料研究機構
構造材料研究拠点
グループリーダー

柴田曉伸
Akinobu Shibata

島根大学
次世代たたら協創センター
教授

荒河一渡
Kazuto Arakawa

佐賀大学
理工学部
准教授

武富紳也
Shinya Taketomi

千葉大学
大学院工学研究院
教授

藤浪真紀
Masanori Fujinami

1 はじめに

鉄鋼協会研究プロジェクト「高強度鋼の水素脆化における潜伏期から破壊までの機構解明」は、2019年4月に大学8機関、鉄鋼3社（アドバイザー 日本製鉄：大村朋彦、JFEスチール：高木周作、神戸製鋼所：湯瀬文雄）で発足し、2022年9月に開催した最終報告会（会場：福岡工業大学、参加者：133名）にて活動を終了した。発足2年目からはコロナ禍の影響でオンラインでの開催となり、今まで通りの活発な議論ができるか心配されたが、委員の移動時間なく開催できたため会合の回数と時間を増やすことができ、逆に研究内容の相互理解を深められ、連携研究も発展させることができた。

本研究プロジェクトでは、長年の課題である水素脆化に関して、従来の様々な鋼種の断片的・部分的解析結果からの考察といった発想から脱却し、同一鋼種を世界最高レベルの材料解析技術により、水素脆化の潜伏期から破壊までを実験および計算科学の両面から、先導的な複数の解析手法によりマルチスケール（原子空孔からき裂進展まで）で実態解明を試みることを目的とした。これらの成果は、最終報告会のテキ

スト¹⁾にまとめられており、本解説ではその一部を紹介する。

2 高強度化すると水素疲労特性はどう変化するか？

機械・構造物の破壊事故の約8割は金属疲労により起るとされており²⁾、水素環境中で使用される機器に対しても水素の影響を考慮した疲労強度設計が求められる。疲労寿命特性は、切欠き、欠陥、応力比、部材寸法、負荷速度といった様々な因子の影響を受けるが、それらの影響度が水素環境中でどのように変化するかについて系統的な研究はなされていない。一方、疲労寿命特性に比べて短期間で試験可能な疲労き裂進展特性については、各種水素環境下で比較的多数の調査例がある^{3,5)}。

Fig.1は、種々の低合金鋼と炭素鋼について、90～115MPaの常温水素ガス環境中における疲労き裂進展速度 da/dN の水素ガス中／大気中の相対値と、引張強さ σ_B の関係を整理したものである。 $\sigma_B < 900$ MPaでは、疲労き裂の加速率は大気中に対して20～30倍にとどまり、繰返し速度に依らず

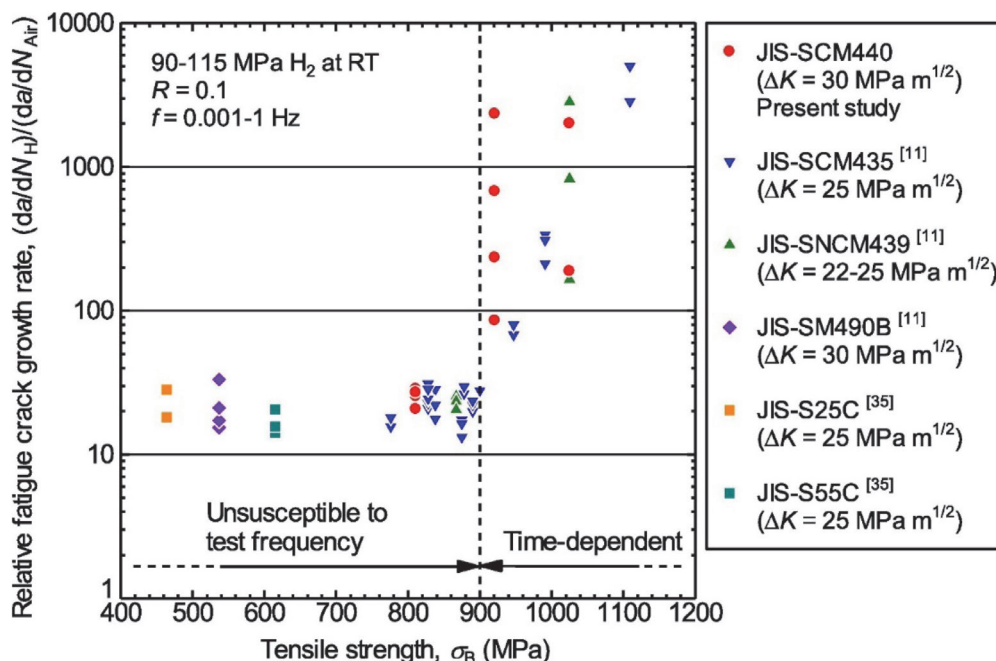


Fig.1 Relationship between relative fatigue crack-growth rate and tensile strength in low-alloy and carbon steels³⁾. (Online version in color.)

ほぼ一定となるので疲労寿命設計が成立する。一方、 $\sigma_B > 900$ MPaでは、加速率は σ_B の上昇とともに増大し、 da/dN が負荷時間に比例する“時間依存型”の挙動を示す。この場合は、高圧水素ガス中で疲労き裂進展寿命を繰返し数で決定できないので、疲労寿命設計が成立しない。実際に、これまでに一連の実験データ・知見をもとに国内外で基準が検討され、低合金鋼については σ_B を900 MPa程度もしくはそれ未満に抑えた“強度低減材”が高圧水素ガスに対して使用されている。一方、低コスト化と軽量化を目指して、より高強度の材料を安全に使いこなすことへのニーズが高まっている。例えば、高圧水素蓄圧器において、使用材料の σ_B を800 MPaから1200 MPaに高めることができれば、約4割の軽量化を達成できる。

一般に弾塑性材料では、同じ応力拡大係数の下でのき裂先端近傍の特異応力場は材料の強度が高いほど厳しくなる。時間依存型破壊は、き裂進展の駆動力（き裂先端部の局所応力）がき裂進展に対する抵抗力（微視組織界面に時間依存型の割れを生じさせる応力）を上回った際に発現すると考えられる。しかしながら、 $\sigma_B \approx 900$ MPaを境にき裂進展が繰返し数依存型から時間依存型に移移するメカニズムは十分に明らかになっておらず、高強度と耐水素性を兼ね備えた低合金鋼は実用化に至っていない。このような状況の中、著者らは特にマルテンサイト組織に着目し、高圧水素中における時間依存型き裂進展の発現は、主に界面（旧オーステナイト粒界やブロック境界など）の「割れ」に支配されることを見出した³⁾。

この事実は、適切な加工熱処理を施してマルテンサイト組織を制御すれば、低合金鋼の高強度化と耐水素性の確保を両立できることを示唆する。疲労き裂進展特性に関しては、そのような微視組織の最適化が今後の重要課題である。

3 水素脆化破壊の潜伏期からき裂発生までの転位と原子空孔の挙動は？

3.1 TEMその場観察による刃状転位と水素の相互作用解析

TEMその場観察によって、ナノサイズの刃状転位ループの固有のすべり移動度が極めて高いことを明らかにした⁶⁾。この知見を踏まえて、高エネルギー粒子照射による転位ループ形成過程へ及ぼす水素効果⁷⁾を見直すと、水素は刃状転位のすべり移動を抑制する効果を持つことが示唆された。

点欠陥である自己格子間原子（および原子空孔）は、板状に集合して、ナノサイズのプリズマティック刃状転位ループを形成し得る。体心立方構造をもつ金属においては、格子間原子型プリズマティック刃状転位ループ（本節では以下「転位ループ」と呼称する）の主なバーガース・ベクトルは、 $b = 1/2 \langle 111 \rangle$ である。バーガース・ベクトル $b = 1/2 \langle 111 \rangle$ の転位ループは、完全転位ループであり、静的な異種原子等のトラップ・センターからいったんデトラップされれば、TEMの通常の時間分解能ではその移動過程を捉えられないほどの速さで次元すべり移動する（Fig.2）⁸⁾。このため従来、デトラップされた転位ループの移動がどの程度高速なの

かは実験的には未解明のままであった。転位ループは主要な照射欠陥でもあるため、そのような知見は核融合炉・原子炉材料学の分野において重要視されてきたものである。

我々は、鉄と同じ体心立方構造をもつ高純度タングステンにおける $1/2\langle 111 \rangle$ 転位ループを対象にして、超高压電子顕微鏡による高エネルギー電子照射場を駆使することによって、転位ループの固有のすべり移動度が極めて高いことを示す次の結果を得た⁶⁾。(i) 転位ループの移動は、古典的なアレニウス則に反して、極低温でも凍結されずに量子力学的な効果によって起こり得る。(ii) 移動の活性化エネルギーは、30–44 meV 以下である。これらの知見は、転位ループの移動を妨げるトラップ・センターがなければ、転位ループは材料中に留まれないことを示唆する。したがって転位ループの形成・蓄積過程は、実効的にはトラップ・センターによって支配されると言える。

このことを踏まえて、高純度鉄に対する電子照射および水素イオン照射による、母相原子のはじき出しによる点欠陥生成—転位ループ形成過程⁷⁾を眺めてみる。温度 235 K で形成される転位ループ密度は、水素イオン照射の場合、電子照射の場合に比べて、一桁程度高い。このことは、水素が転位ループの有効なトラップ・センターとして機能することを強く示唆する(ただしその具体的な機構については、今後の研究が待たれる)。

これらのことから、刃状転位の固有のすべり移動度は極めて高く、水素は刃状転位のすべり移動を抑制する効果を持つと結論できた。

3.2 潜伏期における原子空孔挙動

非破壊高感度な原子空孔分析法である陽電子寿命測定法 (positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS) により、純鉄・鋼・ステンレス鋼等の水素脆化を支配する格子欠陥の検出と挙動の考察が行なわれてきた^{9,10)}。通常の室温延伸では転位のみが検出されるが、水素環境下では原子空孔が集積した空孔クラスターの発生が検出される。これは、水素による空孔形成エネルギーの低下から空孔形成の促進で説明できる。ところが第一原理計算によれば、一つの空孔に二つの水素原子が捕獲した状態が最も安定であり、その空孔—水素複合体はほとんど拡散しないことがわかっている。また、空孔クラスターの挙動が必ずしも水素脆化を示すわけではなく、両者の相関はとれていない。これらの従来研究は、水素環境下で延伸した金属中の欠陥は不安定であり、室温で水素は容易に欠陥から脱離し、変化することを示唆している。そこで、室温・水素環境下での欠陥を調べるために、水素添加その場 PALSを開発し、純鉄中の原子空孔の挙動解明を行った。

純鉄中の水素の拡散係数は大きく、試料片面からの水素添加で水素は試料全体に拡散する。Fig.3のように片面から陰極電解法により水素を添加し、逆側の試料面上に陽電子源である ^{22}Na 線源とプラスチックシンチレーター (PS) を設置した。PS内で陽電子が消滅した成分は反同時計数回路により除去することで、純鉄試料で消滅した成分のみが計測できる¹¹⁾。純鉄試料 (厚さ 0.5 mm) を陰極電解法により水素添加しながら、0.015 および 15 mm/min の延伸速度で 25% のひずみ量まで延伸した。除荷後ただちに陰極電解法で水素添加しながら PALS 測定を行った¹²⁾。

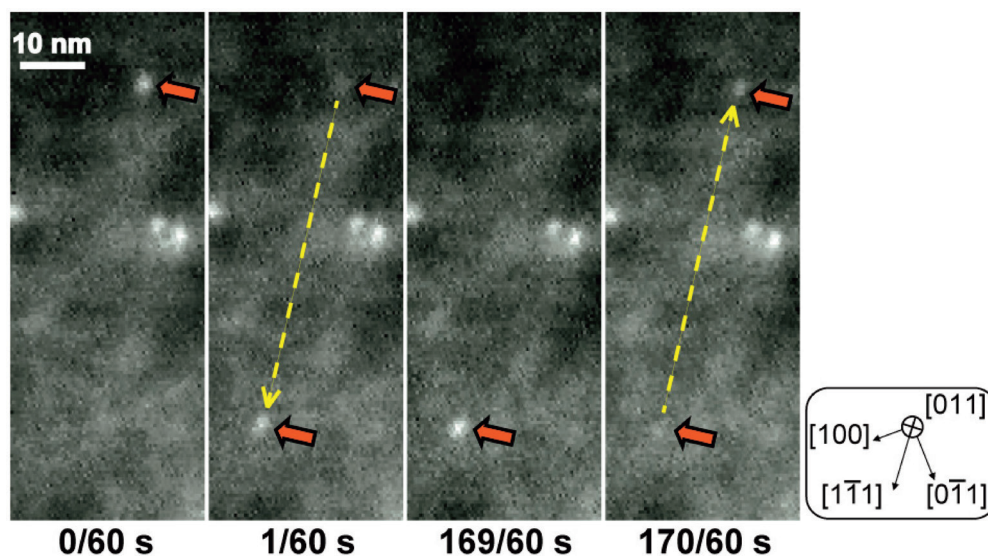


Fig.2 Fast one-dimensional glide motion of a $1/2$ $[1-11]$ prismatic dislocation loop in high-purity iron at 190 K. The several-nm "jump" of the loop de-trapped from static trapping centers finishes within a single frame interval $1/60$ s⁹⁾. (Online version in color.)

水素脆化感受性の高い低速延伸試料を水素添加しながら測定すると、欠陥成分として185 psのみが検出された。この陽電子寿命値は転位成分より長く、単・複空孔成分と近い値であることから、それらが混在した欠陥と帰属された。単・複空孔はStage III温度以上の室温では不安定であることから、空孔が水素と結合した空孔-水素複合体として安定化していると考察された。その後、水素添加を停止し、大気測定すると150 psの転位成分と300 ps以上の空孔クラスター成分が検出された。これは、空孔-水素複合体から水素が脱離し、空孔が拡散・凝集したと考えられる。次に水素脆化感受性の低い高速延伸材を水素添加しながら測定すると、転位成分以外に300 ps以上の空孔クラスター成分が観察された。また、大気測定でもその結果に変化はなかった。低速延伸材では生

成した空孔が水素により捕獲され、それらが局所に高密度で蓄積することでボイド・クラックの核となるが、高速延伸材では空孔形成速度が速く水素の捕獲前に空孔は凝集し安定化してしまうためそれ以上成長しないと考察された。以上、水素環境下その場PALSにより、水素脆化における破壊の潜伏期に空孔-水素複合体が重要な役割を果たしていることを見出した。

3.3 変形過程における原子空孔・転位と水素の相互作用解析

水素脆化の実態解明に向け、水素の直接的な作用のみでなく、変形初期から破壊に至るまでの材料内での微視的变化(格子欠陥形成有無)について、-200 °Cから昇温可能な低温昇温脱離分析装置(L-TDS)を用いて、純鉄の塑性変形過程において形成する原子空孔および転位の水素による助長を定量的に評価した。900°Cでアニールした純鉄(6 mass ppm C)に水素添加有無で種々の塑性ひずみを付与し途中除荷した。その後、L-TDSを用いて昇温速度1 °C・min⁻¹、測定温度範囲-200~200 °Cで昇温脱離分析を行い、水素脱離スペクトルを比較した。水素添加しながら25%の塑性ひずみを付与後、直ちに除荷した純鉄に平衡に達するまでトレーサー水素添加し、L-TDSにより得られた水素脱離スペクトルをFig.4 (a)に示す¹³⁾。単一ピークではないためガウスフィットによりピーク分離を行った。水素脱離スペクトルは低温側ピーク(Peak 1)、高温側ピーク(Peak 2)の2つのピークに分離される。Peak 2に関しては、水素添加有で25%ひずみ付与した方が、ここでは省略するが水素添加無しで25%ひずみ付与した場合よりピークが大きく、かつ明瞭である。ピーク温度の昇温速度依存性から水素脱離の活性化エネルギー(E_a)をそれ

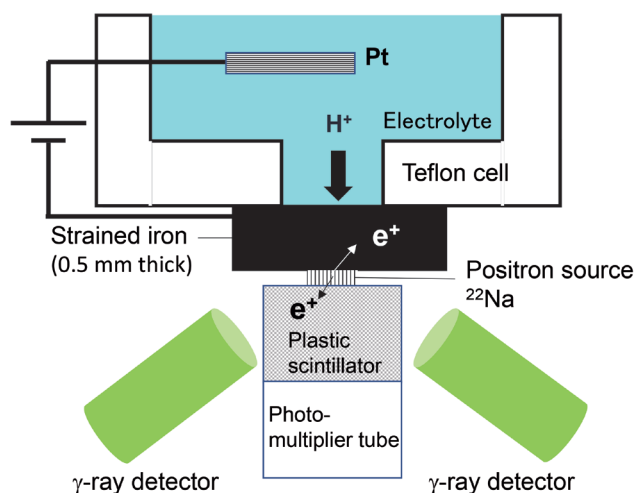


Fig.3 Schematic diagram of the H-charge *in situ* positron annihilation lifetime measurement system. (Online version in color.)

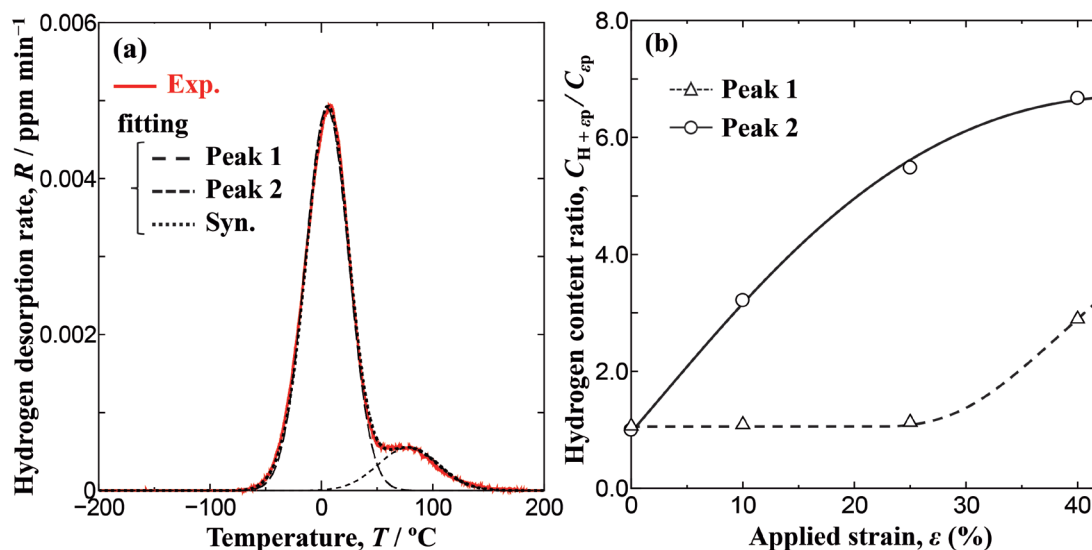


Fig.4 (a) L-TDS spectrum and Gaussian fitting curves for iron specimen applied strain of 25% with hydrogen and (b) tracer hydrogen content ratio corresponding to Peak 1 and Peak 2 as a function of applied plastic strain¹³⁾. (Online version in color.)

ぞれ算出した。Peak 1の E_a は $30.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、Peak 2の E_a が $54.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる¹³⁾。従来の報告からPeak 1は転位、Peak 2は空孔型欠陥からの水素脱離に対応する¹⁴⁾。

25%ひずみ以外についてもFig.4(a)と同様にガウスフィットにより分離し、水素添加有無でひずみ付与した際の両ピークのトレーサー水素量の比(水素添加有で予ひずみ/水素添加無しで予ひずみ)と付与したひずみの関係をFig.4(b)に示す¹³⁾。Peak 1の比はひずみの増加とともに25%塑性ひずみまで一定となり、水素による影響は認められない。一方、Peak 2の比は変形初期から増大し、水素添加有りで予ひずみを付与すると水素添加無しで予ひずみ付与した場合に比べ、6~7倍まで差が広がる。変形過程において、空孔型欠陥の形成が水素により助長され、一方、転位密度もひずみとともに大きく増加するが、水素による助長はほとんどないことがわかる。同様の関係は焼戻しマルテンサイト鋼^{15,16)}でも得られている。さらに、ここでは省略するが、EBSDを用いた下部組織解析から、局所的に見ると塑性変形中の水素の存在により、結晶粒界近傍へのひずみの局所化が観察されたことから、同一ひずみ付与における全体の平均転位密度は水素有り無しで差はないが、ひずみの局所化を水素が助長することが見出された。

3.4 純鉄中の刃状転位と水素／空孔型欠陥の相互作用解析

水素存在時の転位運動の変化は、水素脆化研究における重要なトピックの一つであり続けてきた。ここで、転位への水素の影響を考える場合には、転位にトラップされた水素自体

の直接的影響と、3.2節と3.3節で示された通り、水素存在下での変形によって生成した高濃度空孔型欠陥(空孔/複空孔/空孔水素複合体)による水素の間接的影響の両方を考える必要がある。本研究では、長時間の分子動力学計算により刃状転位の易動度に水素/空孔型欠陥が及ぼす影響を解析し、以下のことがわかった。

刃状転位—水素間相互作用：室温付近では、転位運動速度が 0.1 m/s よりも速い場合にはピンニング効果が現れる(Fig.5)¹⁷⁾。大気圧以下の水素ガス環境で実現する低い水素濃度の場合にも、ピンニング応力は約 700 MPa となる。純鉄中や低強度鋼ではこのような高い応力が発生する前に別の場所での変形や破壊が生じると考えられ、水素をトラップした刃状転位がそのピンニングから抜け出すのは困難である。一方、転位運動速度が 0.1 m/s 以下の場合にはドラッグ効果が現れることがわかった。次に、ドラッグ運動時の水素拡散の挙動から、応力依存熱活性化モデルに基づき、より低速での転位運動に必要な応力を見積もった。その結果、 100 MPa 程度のせん断応力下では運動速度が 1 mm/s のオーダーかそれ以下になる。

刃状転位—空孔型欠陥相互作用：運動速度が速い場合も含めて、刃状転位はすべり面上にある水素を含まない空孔/複空孔を吸収する。また、空孔を吸収することで刃状転位にはジョグが形成されるが、転位運動に必要なせん断応力はほとんど変化しない。次に、空孔水素複合体との相互作用では、転位運動速度が 1 m/s 以上の場合には、空孔のみが吸収されて水素は格子中に取り残されて拡散する。この相互作用時にピンニング力を受ける。一方、 0.1 m/s 以下の場合には、刃状

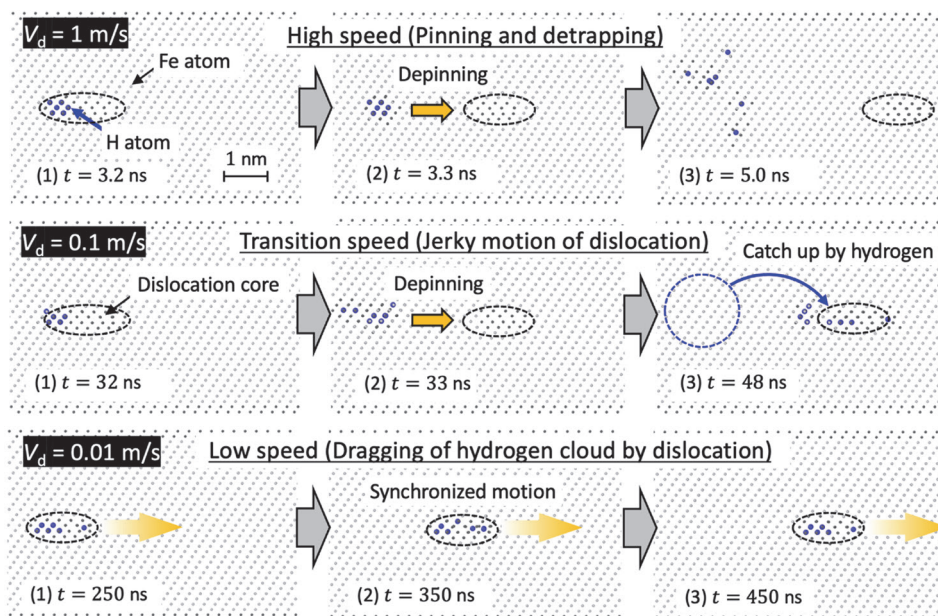


Fig.5 Hydrogen-Dislocation interaction at different dislocation speeds¹⁷⁾. (Online version in color.)

転位は空孔水素複合体を吸収して一緒に運動することでドラッグ力を受ける。この時のドラッグ力は、上述の水素から受けるドラッグ力とほぼ同じである。

以上の結果から、水素あるいは空孔水素複合体が存在すると、刃状転位の易動度が顕著に低下することがわかった。その結果として、水素が存在しない時と同等の変形を生じるためには、らせん転位がより多くの変形を担う必要がある。その結果、より多くの空孔型欠陥が生成し、これらの空孔型欠陥が水素をトラップすることで後続の刃状転位の運動を阻害するサイクルが生じることが予想される。

4 水素脆化破壊に至るき裂発生からき裂進展・破壊までのプロセスは？

4.1 水素助長き裂進展におけるラスマルテンサイト界面と局所塑性発達の影響

1.5 GPa級焼戻しマルテンサイト鋼の水素脆化抵抗を引張試験で評価した場合、介在物や旧オーステナイト粒界などで形成したき裂の進展経路は侵入した水素量およびひずみ速度に依存する。低ひずみ速度かつ水素量が多いとき、旧オーステナイト粒界がき裂進展経路として優先的に選択される。例えば、6.3 mass ppmの拡散性水素を含む試料をひずみ速度 $5.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ で引張試験をした場合、破面は全域にわたり粒界破壊の様相を呈する¹⁸⁾。同試験条件で導入拡散性水素量を4.0 mass ppmまで低下させると、粒界破面の一部に塑性の痕

跡とみられる平滑ではない部分が現れる。これは、粒界き裂進展時におけるき裂先端領域での大きな塑性発達が原因である。塑性発達にともなうき裂の鈍化、き裂前方でのき裂発生・合体、ならびにわずかに粒内へ進展する現象が粒界き裂進展に含まれるようになるため、粒界破面に平滑でない領域が現れる。柴田ら¹⁹⁾は、わずかに粒内に入ったき裂進展は{110}擬へき開き裂進展である、と報告している。つまり、水素誘起粒界破壊への塑性の寄与を理解するためには擬へき開破壊の学理を深化させることが重要である。

さらに拡散性水素量が少なくひずみ速度が速い条件で引張試験を行うと、擬へき開破壊が起こる（例えば、ひずみ速度 $5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、拡散性水素量2.9 mass ppm²⁰⁾）。擬へき開破壊の場合、多くのき裂はラスおよびブロックを横切るように進展する。この際、ブロック境界ではき裂が鈍化または屈曲することが観察された。つまり、ブロック境界の存在はき裂進展抵抗に寄与している。しかし、鈍化き裂前方においてナノボイドが形成し（Fig.6）、これらき裂とナノボイドの合体の結果、ブロック境界を横切ると考える。擬へき開破壊の場合は、き裂先端が旧オーステナイト粒界に近づくとき大きなき裂鈍化が起こり、一時的にき裂進展が停止する。先端が鈍化したき裂の近傍で新たなき裂発生が起こり、一結晶粒分だけ進展した後に主き裂と合体する。このプロセスの繰り返しで擬へき開破壊が起こる。ここでは、引張試験における成果を紹介したが、疲労試験では強度レベルによって考え方を整理する必要がある。第2節で紹介されたように、強度レベルの

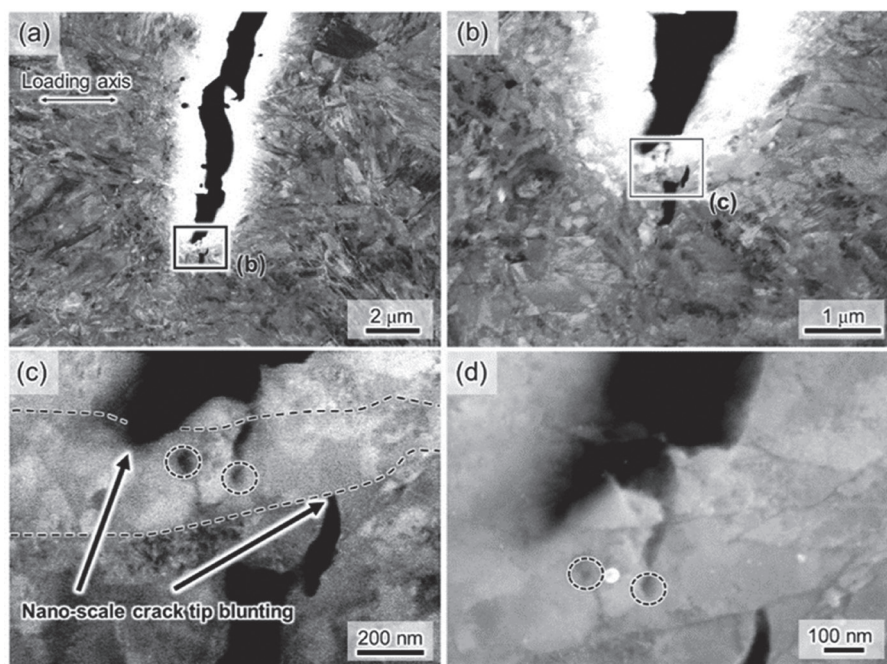


Fig.6 Electron channeling contrast images showing (a) an overview of a crack, (b, c) magnifications of the crack tip. (d) SE image of the crack tip and nano-void. The circles in (c, d) indicate nano-voids, and the dashed lines in (c) indicate the lath/block boundary²⁰⁾.

上昇によって疲労き裂進展はサイクル数依存型から時間依存型へと変化する。時間依存型疲労き裂進展は引張試験におけるき裂進展挙動との類似点が多い。一方サイクル数依存型疲労き裂進展では、引張試験では主たるき裂進展経路として選択されないブロック境界が優先経路として選択される。サイクル数依存型疲労き裂進展の経路がブロック境界となる理由を理解するためには、繰り返し変形中のマルテンサイト内部における組織境界と局所塑性ひずみ発達の関係を変えて調査し、理解を深化させる必要がある。

4.2 水素脆性擬へき開破壊のマイクロメカニズム

水素脆性における典型的な破壊様式として、粒界破壊と擬へき開破壊の2つが挙げられる。粒界破壊は文字通り結晶粒界に沿った破壊である。擬へき開破壊は、低温脆性などで生じるへき開破壊のように、粒内破壊であり平坦な破面が形成されるが、へき開破面上のリバーパターンとは異なる形態の筋状模様である tear ridge もしくは serrated marking が存在するものである。フェライト鋼やマルテンサイト鋼のような

BCC鋼では、 $\{011\}$ 結晶面と平行に生じる粒内破壊であることが報告されているが、 $\{011\}$ 面はBCC金属のへき開面には対応しておらず、その破壊挙動の詳細には依然として不明な点が多い。

低炭素フェライト鋼における水素脆性擬へき開破面直下の領域からFIBによって垂直に切り出した試料をTEMにより解析した結果をFig.7²¹⁾に示す。Fig.7 (a) と (b) から serrated markingsは擬へき開破面上の段差に起因したものであることがわかる。本研究では、FIB加工前にステレオSEM像を撮影することによって破面3次元像を構築しているため、各ファセットの観察面奥行き方向の傾きから、破面ファセットの面方位を同定することが可能である。Fig.7 (d) は観察領域内に存在する6つの破面ファセットの面方位をステレオ3角形上にプロットした結果であり、ミクロレベルの破面ファセットは $\{011\}$ 面と平行に近い。また、Fig.7 (e) に示すように、serrated markingsは $\langle 011 \rangle$ 方向に伸長したものであることがわかった。観察されたミクロ破面ファセット直下の結晶方位を菊池線回折図形から測定し、 $\{011\}\langle 111 \rangle$ す

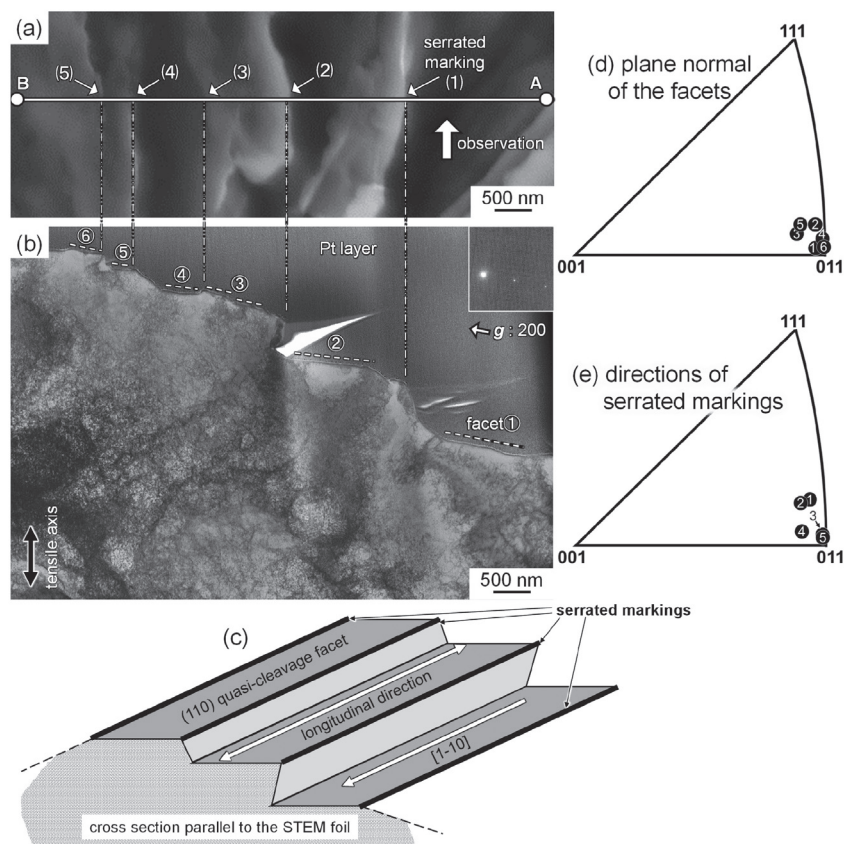


Fig.7 (a) SEM image of the hydrogen-related quasi-cleavage fracture surface, (b) STEM image of the microstructure beneath the white solid line in (a). The white chain lines indicate the positions of the serrated markings. (c) Schematic illustration of the three-dimensional morphology of the quasi-cleavage fracture surface. Stereographic triangles showing the crystallographic orientation of (d) normal directions of the fracture facets and (e) directions of serrated markings. The number of each pole indicated in (d) and (e) corresponds to each fracture facet component in (b) and serrated marking in (a), respectively²¹⁾.

べり系のシュミット因子を算出することによって、擬へき開破壊とすべり変形の関係調べたところ、Fig.7 (b) の破面ファセットを活動できるすべり系のシュミット因子は最大0.202であり、この値は12個のすべり系の最大シュミット因子 (0.462) と比較して非常に小さかった。複数の結晶粒においても同様の傾向が確認されたため、シュミット因子が大きい {011} 面が擬へき開破壊のクラックパスに選択されるわけではないことが明らかとなった。また、マイクロ破面ファセット直下の結晶方位から、破面ファセットにかかる分解垂直応力の影響調べたところ、破面ファセットと最も平行に近い {011} 面が引張軸と成す角は、6つの等価な {011} 面の中で最大もしくは最大に近い場合がほとんどであった。つまり、擬へき開破壊過程において、分解垂直応力が大きな役割を果たしていると考えられる。擬へき開破壊における前駆段階はらせん転位による空孔形成や水素によるその空孔安定化であるが²²⁾、すべり面でのせん断破壊のようなものではなく、塑性変形により導入された空孔の連結・合体によるクラック形成プロセスにおいて {011} 面にかかる垂直応力が重要となる。つまり、擬へき開破壊ではモードIによるクラック形成が生じているといったことがわかった。

4.3 純鉄中の粒界/空孔/転位と破壊への素過程解析

水素脆化による破壊プロセスの微視的メカニズム解明には、結晶粒界のみならず種々格子欠陥の静的/動的挙動に及ぼす水素の影響素過程を解明することが重要となる。既報の電子・原子シミュレーション結果²³⁾より、現実的に想定される水素濃度条件下では、純鉄中の格子欠陥のうち原子空孔、

転位、結晶粒界そして破壊によって生じる自由表面が水素の影響を受けることが指摘されている。このことから、鉄鋼材料においてもこれら格子欠陥の相互作用と時間発展が、水素脆化による破壊プロセスの素過程になり得ると考えられる。

粒界破壊に関して、高強度鋼では破壊前に高応力状態が生じるため、粒界近傍にも高応力が作用することになる。高応力状態が粒界水素量に及ぼす影響を評価するため、第一原理計算を用いて、 $\Sigma 3$ (111) 対称傾角粒界の粒界面近傍に存在する水素トラップサイトの水素占有率を求め、70MPa, 300Kの水素ガス環境における平衡水素濃度を求めた。最大で3%の垂直ひずみを負荷させたところ、無ひずみ状態と比べて約20%の水素濃度上昇が認められた。高強度鋼の水素脆性による破壊直前には、従来の数値計算から推定されるよりも高い粒界水素濃度となることが示唆される。

また、水素脆化破壊では空孔型欠陥の挙動が重要な素過程のひとつとなることが指摘されている。さらに4.2節で述べたように粒内破面は {110} に沿う場合が多いことも報告されている。分子動力学法を用いて、原子数比で 10^{-3} 個の高真空孔濃度 (単空孔) 状態の純鉄を用いて、{110} 法線方向への引張解析を行った結果のスナップショットをFig.8 (a) に示す。解析初期モデルには、単空孔に平衡状態でトラップされる水素2原子を配置した。本解析では空孔の有無や水素の有無で、力学挙動に有意な差は見られなかった。そこで、Fig.8 (b) に示すように特定の {110} 面に原子空孔と水素を配置し、空孔濃度と表面形成エネルギーを評価した結果をFig.8 (c) に示す。空孔濃度の上昇に伴って表面形成エネルギーが減少し、その傾向は水素によって助長されることが示された。

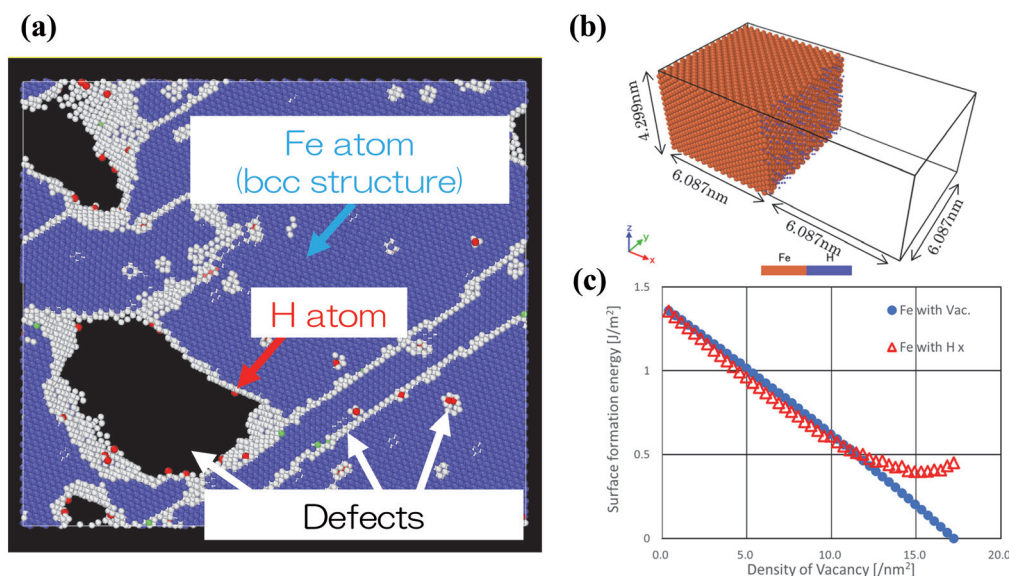


Fig.8 (a) Snap-shot of the molecular dynamics (MD) simulation for alpha iron with 10^{-3} atomic vacancies and hydrogen atoms. (b) Analysis model of the locally accumulated vacancy model and (c) Relationship between surface formation energy and vacancy density. (Online version in color.)

{110}に沿った破壊の前駆段階として、このような空孔の局所凝集が生じる可能性については今後の検討が必要である。

さらに、{110}はbccのすべり面であることから、刃状転位の局所集積によるすべり面分離破壊の可能性も検討した。き裂の生成に必要なエネルギー要件と応力要件の双方を満足する条件について分子静力学的に評価した結果、水素が無い場合にはすべり面分離の可能性は無いことが示された。また、水素濃度の上昇による表面エネルギー減少を仮定した場合、転位間距離が凡そ数nm程度になれば、き裂生成に繋がることが示唆された。

5 おわりに

持続可能な開発目標 (SDGs) に掲げられている低炭素社会、さらには脱炭素社会実現に向けて、水素脆化の克服は材料工学の観点から貢献できる重要な課題の一つである。自動車の環境負荷低減に向け、さらなる高強度鋼を適用するためには水素脆化の課題は避けて通れない。また、水素エネルギー社会構築においても同様である。本プロジェクトでは、これまでにない新たな装置・手法を見出し、複数の解析手法から水素脆化の潜伏期～破壊までをマルチスケールで実態解明することに取り組んできた。本プロジェクトで見出されたこれら装置・手法を活用して、今後は、自動車用材料検討部会の推薦を受けて2022年度から発足した「水素脆化評価法に必須の要素技術の抽出」研究会Ⅱにて、各水素脆化試験法で得られる水素脆化破壊の共通点・相違点の解明、さらには実環境破壊を再現しうる評価法構築のために必須要素の抽出へと展開する計画である。

最後に本プロジェクトの発足準備から終了まで活動をサポートいただいた日本鉄鋼協会に感謝するとともに、3回のシンポジウム開催を通して貴重なご意見をいただきました多くの皆様にこの場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- 鉄鋼協会研究プロジェクト「高強度鋼の水素脆化における潜伏期から破壊までの機構解明」：「高強度鋼の水素脆化における潜伏期から破壊までの機構解明」報告書，日本鉄鋼協会編，(2022)。
- 疲労設計便覧，日本材料学会編，養賢堂，(1995)。
- A.Setoyama, Y.Ogawa, M.Nakamura, Y.Tanaka, T.Chen, M.Koyama and H.Matsunaga : Int. J. Fatigue, 163 (2022), 107039.
- B.P.Somerday, P.Sofronis, K.A.Nibur, C.San Marchi and R.Kirchheim : Acta Mater., 61 (2013), 6153.
- A.Laureys, R.Depraetere, M.Cauwels, T.Depover, S.Hertelé and K.Verbeke : J. Nat. Gas Sci. Eng., 101 (2022), 104534.
- K.Arakawa et al. : Nature Materials, 19 (2020), 508.
- K.Arakawa, H.Mori and K.Ono : J Nucl. Mater., 307-311 (2002), 272.
- K.Arakawa, T.Amino and H.Mori : ISIJ Int., 54 (2014), 2421.
- L.Chiari and M.Fujinami : ISIJ Int., 62 (2022), 832..
- K.Sugita, M.Mizuno, H.Araki, Y.Shirai, T.Omura, K.Tomatsu and Y.Sakiyama : ISIJ Int., 61 (2021), 1056.
- M.Yamawaki, Y.Kobayashi, K.Hattori and Y.Watanabe : Jpn. J. Appl. Phys., 50 (2011), 086301.
- 藤浪真紀，松野明未，山脇正人，大島永康，佐藤礼，高井健一 : CAMP-ISIJ, 35 (2022), 200, CD-ROM.
- Y.Sugiyama and K.Takai : Acta Mater., 208 (2021), 116663.
- Y.Sugiyama N.Kurihara, Y.Matsumoto and K.Takai : Scr. Mater., 202 (2021), 114031.
- K.Saito, T.Hirade and K.Takai : Metall. Mater. Trans. A, 50A (2019), 5091.
- T.Chiba, T.Chida, T.Omura, D.Hirakami and K.Takai : Scr. Mater., 223 (2023), 115072.
- R.Matsumoto, S.T.Oyinbo, M.Vijendran and S.Taketomi : ISIJ Int., 62, (2022) 11, 2402.
- T.Chen, T.Chiba, M.Koyama, E.Akiyama and K.Takai : Metall. Mater. Trans. A, 53 (2022), 1645.
- A.Shibata, T.Murata, H.Takahashi, T.Matsuoka and N.Tsuji : Metall. Mater. Trans. A, 46 (2015), 5685.
- T.Chen, T.Chiba, M.Koyama, A.Shibata, E.Akiyama and K.Takai : Metall. Mater. Trans. A, 52 (2021), 4703.
- K.Okada, A.Shibata, H.Matsumiya and N.Tsuji : ISIJ Int., 62 (2022), 2081.
- K.Okada, A.Shibata, W.Gong and N.Tsuji : Acta Mater., 225 (2022), 117549.
- S.Taketomi and R.Matsumoto : Handbook of Mechanics of Materials, Springer, (2018), 283.

(2022年12月26日受付)