

日本鉄鋼協会研究会Ⅱ
「水素脆化評価法に必須の要素技術の抽出
研究会」
最終報告会 シンポジウム

2025年9月18日

一般社団法人 日本鉄鋼協会

日本鉄鋼協会研究会Ⅱ
「水素脆化評価法に必須の要素技術の抽出研究会」
最終報告会 シンポジウム

本研究会は 2022 年度に発足し、高強度鋼の水素脆化破壊の実態解明、および水素脆化評価法に必須の要素抽出を目的に、8 研究機関と 4 企業で連携して研究を進めてきました。潜伏期を含めた水素脆化の進行過程において、材料内で生じる現象を各要素に分割して、新たな実験・解析手法および計算科学を用いて、原子スケールからの理解に取り組んできました。また、共通試験片を低ひずみ速度引張試験、定荷重試験、疲労試験で評価し得られたそれぞれ特有の現象について、実態解明で得られた知見を基に考察してきました。これら 3 年間の成果を報告します。鉄鋼材料と水素に関わる最先端の研究成果を共有化し、理解を深め、科学的小および工学的な重要度が益々増加している水素脆化研究に残された課題、さらには今後の新たな展開を見据えた総括的な討論も実施する予定です。

1. 日時：2025 年 9 月 18 日(木) 9:20～15:20

2. 場所：北海道大学 札幌キャンパス (第 190 回秋季講演大会 会場 9 (北海道大学 高等教育推進機構 3 階 E301))

〒060-0808 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目

JR 線「札幌」駅 北口改札から構内まで徒歩約 7 分

3. プログラム：

(1) 9:20 - 9:30 研究Ⅱの概要説明

高井健一 (上智大)

第1部 水素脆化破壊の潜伏期からき裂発生までの水素-転位-原子空孔の挙動は？

座長：大村朋彦 (日本製鉄)

(2) 9:30 - 10:00 「鉄における空孔集合体形成およびき裂進展過程の TEM による研究」

荒河一渡 (島根大)

(3) 10:00 - 10:30 「純鉄中水素関与欠陥のオペランド計測と焼戻しマルテンサイト鋼の水素脆化粒界破面直下の欠陥計測」

藤浪真紀 (千葉大, 現上智大)

(4) 10:30 - 11:00 「bcc 鉄中の水素-刃状転位-原子空孔相互作用：Dragging/Depinning/Twinning 応力と遷移条件」

松本龍介 (京都先端科学大)

第2部 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？

座長：河盛誠 (神戸製鋼所)

(5) 11:10 - 11:40 「マルテンサイト鋼のクラック発生・伝播挙動とマクロ破壊特性の相関」

柴田曉伸, Ivan Gutierrez-Urrutia, 中村晶子, 諸永 拓, 岡田和歩, 原 徹 (NIMS)

(6) 11:40 - 12:10 「純鉄の水素脆化破壊の素過程とは？：原子シミュレーションによる評価」

武富紳也 (佐賀大)

(7) 12:10 - 12:40 「フェライト鋼における水素ガス誘起疲労き裂進展 ～現象論と潜在機構～」

小川祐平 (NIMS), 高桑脩 (九州大), 柴田暁伸 (NIMS)

【昼食】

第3部 高強度鋼の各種水素脆化評価法で得られる現象の理解は？

座長：高木周作 (JFE スチール)

(8) 13:40 - 14:10 「焼戻しマルテンサイト鋼の引張試験で得られる弾性・塑性域水素脆化破壊の実態解明」

奥野一樹 (上智大院), 齋藤圭 (上智大院, 現 NIMS), 高井健一 (上智大)

(9) 14:10 - 14:40 「引張試験から理解できる他手法で評価された水素脆化試験の結果」

小山元道, 益田遥太 (東北大)

(10) 14:40 - 15:10 「水素陰極チャージによる高強度マルテンサイト鋼の疲労寿命低下とその影響因子」

松永久生 (九州大)

(11) 15:10 - 15:20 総合討論

4. 資料： 講演大会サイトよりダウンロードできます

5. 参加費： 無料

6. 申込方法：当日申込

【シンポジウムのみに参加される方】

講演大会当日, 大会受付にてお申込みください。(WEB 申込は不要です)

【講演大会に参加される方】

別途, 参加登録が必要です。協会 WEB ページ (<https://www.isij.or.jp>) をご確認ください, 期間内にお申込みください。

7. 問い合わせ先：

上智大学 高井健一 E-Mail : takai-k@sophia.ac.jp

(2)

鉄における空孔集合体形成およびき裂進展過程の TEM による研究
TEM study on the processes of vacancy-cluster formation and crack propagation in iron

島根大学 次世代たたら協創センター (NEXTA)、大阪大学 超高压電子顕微鏡センター 荒河一渡
島根大学 自然科学研究科 三明優衣、福田英、水谷琢朗、井上喬仁、植田大地、木村嵩
島根大学 次世代たたら協創センター (NEXTA) 植田靖子
広島工業大学 小松正雄

1. 緒言

水素存在下での鉄鋼材料の変形過程において、多量の空孔やキャビティが形成され、これらの水素誘起空孔および空孔集合体が水素脆化の支配因子になり得ることが明らかにされている [1]。我々は、純鉄に対する水素イオン照射下引張変形—透過型電子顕微鏡 (TEM) その場観察によって、水素は、らせん転位のピン止めを起点とした、二重交差すべりに伴う微小空孔型プリズマティック転位ループ形成を促進することを明らかにした [2]。これらの転位ループは、水素誘起空孔集合体の一形態であり得る。しかし、キャビティの形成過程については未解明のままである。さらに、これらのキャビティのき裂進展における役割も必ずしも明らかではない。そこで我々は、水素イオン照射無・有での引張変形—TEM その場・その後観察によって、キャビティ形成における水素の役割、及びき裂進展における水素の役割について調査してきた。本発表では、本研究会の期間に得られた結果について報告する。

2. 実験方法

試料は、高純度鉄 (純度: 99.998 mass%) を 電解研磨によって TEM 薄膜化したものとした。水素イオン H^+ 照射有での引張変形を、イオン加速器結合型 TEM (JEOL JEM-2010 + オリジン RIB-20S (島根大学)) および独自開発した引張ホルダーを用いておこなった。この TEM では、転位を可視化することはできるが、直径数ナノメートルを下回る微小キャビティを可視化することはできない。そこで、水素イオン照射無および有での引張変形試料における微小キャビティの TEM その場観察を、原子分解能無磁場 TEM (JEOL MARS (島根大学)) を用いておこなった。この TEM は、電解研磨によって作製したミリメートルサイズの比較的大きな強磁性鉄試料の引張変形—原子分解能 TEM/ STEM その場観察を可能とするユニークなものである [3, 4]。引っ張り変形における温度は室温、変位速度は 3—225 nm/s、水素イオン照射における加速電圧は 3 kV とした。また、水素イオン照射無および有での水素イオン照射無および有での引張変形・破断試料における破面の結晶学的特徴を調べた。

さらに水素有での変形における転位周りの水素コットレル雰囲気の効果、水素無での変形における固溶炭素雰囲気によって (部分的にでも) 模擬すべく、より純度の低い鉄 (純度: 99.99+ mass%) に対して、高温 (600 °C まで) での引張変形—TEM その場観察もおこなった。

2. 実験結果および考察

TEM その場観察の結果を Fig. 1 に示す。白い粒状のコントラストがキャビティである。水素イオン照射無での破断部 (a) には高密度で小さいキャビティが存在するのに対して、水素イオン照射有での破断部 (b) にはより大きなキャビティが存在する。一方で、水素イオン照射有での無変形部 (c) にはキャビティが存在しない。これらの結果は、(1) キャビティの構成要素は塑性変形によって生成された空孔であること、および (2) 水素は、空孔の移動・集合の促進 [5, 6] によってキャビティ形成を促進する効果をもつこと、を示唆する。

水素イオン照射無および有での引張変形・破断試料における破面の結晶学的特徴の一例を Fig. 2 に示す。水素イオン照射無 (a) に比べて、水素イオン照射有 (b) では、破面が特定の結晶学的方向に沿わない傾向が見て取れる。これは、き裂進展が水素誘起キャビティに沿って起こり得ることを示唆する。

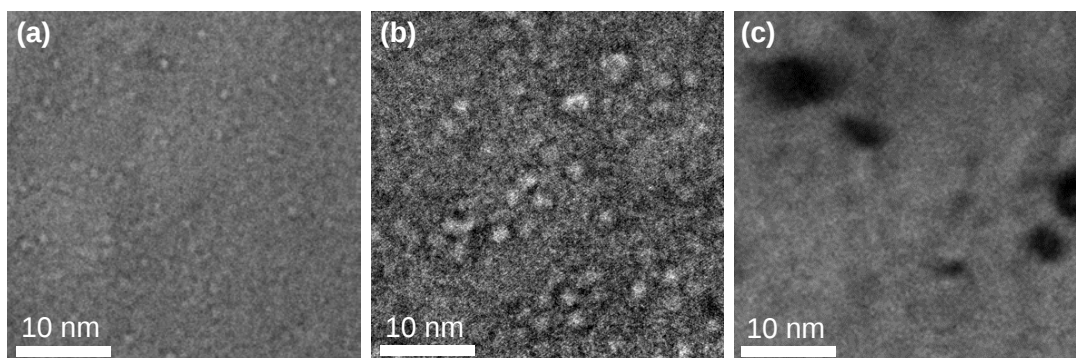


Fig. 1. Ex-situ TEM observation of Fe. (a) Fracture under vacuum, (b) Fracture under H^+ irradiation*, (c) Non deformation under H^+ irradiation*, * H^+ irradiation intensity: 1.6×10^{17} ions/ $m^2 \cdot s$.

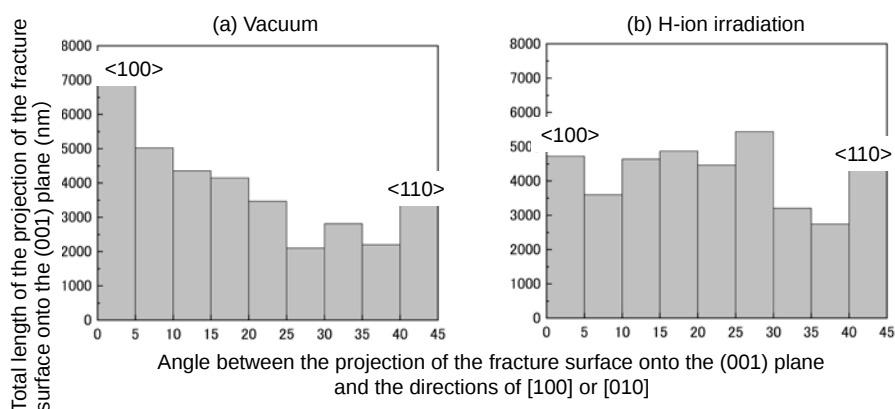


Fig. 2. Nanoscale crystallographic feature of the fracture surface. (a) Fracture under vacuum, (b) Fracture under H^+ irradiation*. * H^+ irradiation intensity: 1.6×10^{17} ions/ $m^2 \cdot s$.

参考文献

- 1) M. Nagumo and K. Takai: *Acta Materialia* **165** (2019), 722.
- 2) 荒河一渡 ら: 鉄鋼協会シンポジウム「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」(2022年9月).
- 3) N. Shibata *et al.*: *Nature Commun.* **10** (2019), 2308.
- 4) T. Maekawa, Y. Kohno, A. Yasuhara, S. Morishita, T. Inoue, Y. Ueda, and K. Arakawa: *Ultramicroscopy* **276** (2025), 114181.
- 5) J.P. Du, W.T. Geng, K. Arakawa, J. Li, and S. Ogata: *J. Phys. Chem. Lett.* **11** (2020), 7015.
- 6) K. Arakawa, A. Kageyama, H. Hiroshima, H. Yasuda, and S. Ogata: *ISIJ Int.* **61** (2021), 2305.

謝辞

本研究は、日本鉄鋼協会研究会Ⅱ「水素脆化評価法に必須の要素技術の抽出」の一環として行われた。

(3)

純鉄中水素関与欠陥のオペランド計測と

焼戻しマルテンサイト鋼の水素脆化粒界破面直下の欠陥計測

Operando measurement of hydrogen-related defects in pure iron and measurement of defects beneath fracture surfaces at grain boundaries in tempered martensitic steel subjected to hydrogen embrittlement

上智大理工, 元千葉大院工 藤浪真紀

1. はじめに

水素社会の実現にあたり、水素環境下において金属材料の力学特性が劣化する水素脆化の解決が課題である。水素脆化機構の解明には素過程における支配欠陥を明らかにすることが必須である。一方、水素脆化をもたらす発生機構には様々な説が提案されており、未だ統一的な見解に至っていない。第一原理計算からは水素により空孔形成エネルギーは低下し、空孔-水素複合体の形成が示唆されている。我々は、水素脆化の素過程の仮説としては変形に伴う転位間での反応により空孔が形成、水素は空孔を安定化し、すべり面における転位の集積に伴い空孔が局所的に高密度形成し、延性低下が誘発されると考えている。そこでその過程を明らかにするため、非破壊・高感度 (ppm オーダー) で空孔型欠陥を検出可能な陽電子寿命測定法 (Positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS) を用いてきた。しかしながらその仮説実証のためには、不安定な水素関与欠陥を検出するための水素添加かつ応力負荷状態でのオペランド欠陥測定法の開発と破断領域近傍の局所欠陥分析が必要となった。ここでは、それらの成果についてまとめた。

2. 水素脆化素過程におけるオペランド欠陥計測

従来研究では昇温脱離法にて液体窒素温度から水素脱離温度を測定したところ、100 °Cの水素脱離ピークが出現し、単・複レベルの欠陥成分と帰属している¹⁾。一方、PALSにおいて水素添加延伸材を室温で数時間かけて測定したところ空孔クラスター形成の促進が示唆されており²⁾、また水素添加延伸材を液体窒素温度で凍結した試料では、水素感受性の高い低速延伸材で小空孔クラスター形成促進が示唆され³⁾、両者の結果に不一致が生じている。

ここで両者の不一致の原因が空孔は大気中で不安定であり、室温大気中で水素が脱離し欠陥種が変化しているためと考え、その水素脆化支配欠陥を決定するため、純鉄を試料として水素環境下でその場測定する水素添加その場 PALS 装置を開発し、単・複空孔-水素複合体を検出することに成功した。その結果は、水素関与欠陥は不安定であり、その支配欠陥帰属にはその場計測が必要であることを示唆していた。また、実用材では水素環境下かつ応力負荷状態で水素脆化に至る。そのため本研究では水素添加かつ一定応力・ひずみ下で測定可能な水素添加・応力負荷オペランド PALS を開発し、純鉄の塑性変形領域における水素脆化支配欠陥の測定を目的とした。

開発した水素添加・応力負荷オペランド PALS 装置を Fig. 1 に示す。従来の PALS 法では陽電子源 ^{22}Na から発生した陽電子がすべて試料で消滅するように二枚の同一試料で陽電子源をサンドイッチして測定するが、本実験では延伸機を用いて二枚の試料を一樣に応力負荷するのが困難であり、線源に RI を使用するため高温・高圧や酸性・塩基性溶液など汚染の恐れがある環境下での測定が困難であるため、単一試料での測定を試みた。 α 鉄での室温での水素の拡散係数は $7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ と大きく、試料片の厚さが 0.5 mm 程度であれば片側か

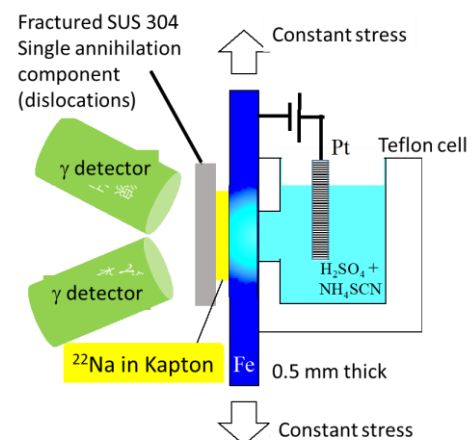


Fig. 1 Operando PALS system with H charging and stress loading for pure iron

ら水素を導入すれば試料全体に水素は侵入する。テフロン製電解セルの側面に孔をあけ、その孔にダンベル状 α 鉄試料を密着させ、孔を通じて陰極電解法で片面のみに水素添加を行った。試料と電解セルの間を O リングでシールし、かつシール状態で延伸できるように用に設計した。室温で延伸速度 0.015 mm/min で 4 %, 6 % および 10 % のひずみ量まで水素添加しながら延伸し、そのまま一定応力下で延伸した試料の片面に ^{22}Na 陽電子源と SUS304 破断材（陽電子寿命既知で 160 ps）を設置し、オペランド PALS 測定を行った。PALS 測定のスペクトルは純鉄成分、破断 SUS 成分、線源成分の 3 つに分離でき、破断 SUS 成分と線源成分を差し引くことで測定試料のみを抽出することが可能であった。

オペランド PALS 測定は各ひずみ量まで水素添加を行いながら延伸したのち、水素添加・応力一定、水素添加を停止し大気中で応力一定、大気中応力除荷の 3 条件でそれぞれ 30 時間ずつ測定を行った。また、空孔水素複合体が形成される条件を検討するため、水素添加を行わずに大気中で 10% まで延伸を行った後、応力一定で水素添加オペランド測定、その後大気中でのオペランド測定を行った。

水素感受性の高い延伸速度 0.015 mm/min で 4 % 延伸を行った試料では水素添加・応力負荷状態で陽電子寿命値は 169 ps となった。これは転位成分（約 160 ps）や SUS 破断材の転位成分（160 ps）より長い寿命値であり、転位は延伸により必ず形成されることから、転位と空孔-水素複合体の混合成分と帰属した。次に、水素添加を停止した大気状態で 168 ps となり、ほとんど変化せず、除荷して大気状態で 173 ps となった。また空孔クラスター成分は見られなかった。この結果から、水素添加の有無にかかわらず応力が付加状態であれば、空孔水素複合体は安定していることが示された。

6% 延伸試料では水素添加・応力負荷状態および大気中・応力負荷状態で陽電子寿命値は 167 ps で一定であり、4% 試料と同様に転位と空孔-水素複合体の混合成分と帰属した。応力を除荷したところ、空孔成分は検出されず、160 ps の転位成分と 298 ps の成分が検出され、298 ps の成分を空孔クラスター成分と帰属した。大気中、応力除荷によって空孔クラスターが形成されたことから形成された空孔-水素複合体の高密度形成が示唆された。

10 % 延伸状態では水素添加状態で陽電子寿命値は 167 ps となった。これは 4 ~ 6% 延伸試料と同様、空孔-水素複合体と考えられる。水素添加を停止した大気状態で 169 ps となり、ほとんど変化しなかったが、除荷・大気測定で 320 ps の空孔クラスター成分が検出された。空孔成分は検出されず延伸量の増加により空孔量が増加し空孔クラスターの成長につながったと考えられる。

これらの結果から、水素環境下で延伸された試料は応力負荷状態では欠陥は安定しており、空孔-水素複合体を形成している状態を維持しているが、除荷すると水素を放出し、空孔が集合体を形成することを示唆している。また、10% 大気延伸を行った純鉄試料を応力一定状態で水素添加、その後水素添加を停止して行った PALS では、空孔成分や空孔クラスター成分は見られず、バルク成分と 160 ps の転位成分のみが検出された。このことから、延伸によって純鉄試料には転位が導入されているが、大気延伸した試料では一定応力下で水素を添加し続けても空孔の形成は見られなかった。水素によって空孔形成エネルギーが低下しても変形に伴う転位運動が無ければ空孔が形成されないことが示唆された。

以上、水素誘起欠陥が不安定であるという問題点から、室温時効無しに直接欠陥を測定するため水素環境下・応力負荷オペランド PALS 測定装置を開発し、純鉄の水素誘起欠陥測定を試みた。オペランド測定を行うことで、応力負荷状態では空孔-水素複合体は安定化していることを初めて明らかにした。また純鉄の水素脆化過程では空孔-水素複合体が関与し、除荷による室温時効で空孔クラスターが形成することから、変形組織において空孔-水素複合体の高密度形成が予想される。また空孔の形成には変形に伴う転位運動が必要であることが示唆された。今後、水素捕獲サイトが多量にある焼戻しマルテンサイト鋼といった実用鋼における水素脆化支配欠陥の検出に応用していく。

3. 水素脆化粒界破面直下の欠陥計測

水素脆化に伴う粒界破壊は、水素の粒界への拡散・蓄積が応力負荷によって発現することに起因すると考えられている。最近の研究では粒界に空孔と水素が共存すると破断を促進するという理論計算があり、破壊機構には水素だけではなく空孔が関

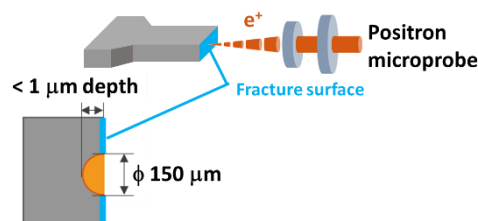


Fig. 2 Scheme for defect analysis just below fracture surface by PPMA

与している可能性があるが、未だ実証はされていない。局所的な応力集中により、破断面近傍では原子空孔形成が予想されるため、破断面直下の原子空孔挙動の理解は破壊の機構解明に必須である。本研究は、非破壊・高感度な空孔型欠陥プローブである陽電子を用いて金属材料の破断面直下の原子空孔計測を目的とした。従来法では数 mm 径の陽電子線源を試料で挟んで測定するため、その測定領域はスポット径数 mm、深さ約百 μm となり、そのままでは局所分析に適さない。そこで Fig. 2 に示すように試料に約百 μm 径で陽電子ビームを収束入射し、陽電子寿命測定が可能な陽電子プローブマイクロアナライザー (positron probe microanalyzer, PPMA) を破断面直下の空孔型欠陥の計測へ応用することを着想した。PPMA の測定領域はスポット径約百 μm 、深さ領域約百 nm である。破断面に対して陽電子ビームを垂直に照射することで破断面直下の欠陥挙動情報を獲得し、破断面直下の水素脆化における粒界破壊への空孔関与の実証を目指した。

産総研で開発された PPMA⁴⁾は、線形加速器による高強度陽電子源を用いて、パルス化陽電子ビームをマイクロビーム化することで、陽電子寿命測定を可能としている。陽電子の注入エネルギーを変化させることで測定深さを変化させることができるため、本実験では 8 keV と 19 keV の 2 種類のエネルギーで測定を行い、欠陥形成の深さ依存性を観察した。平均注入深さは 8 keV で 140 nm、19 keV で 565 nm で、ビーム径は半値幅で 200 μm 、時間分解能 240 ps であった。試料は丸棒状の焼戻しマルテンサイト鋼を用いた。Fig. 3 の左図に応力ひずみ曲線と破断面の SEM 像を示す⁵⁾。大気で延伸すると塑性領域で破断し延性破壊を呈するが、水素環境下で延伸すると延性低下し、弾性領域で破断する。水素脆化破断面の中心部は粒界破壊 (Fig. 3 右上) を呈し、外周に近い部分はディンプル状の延性破壊 (Fig. 3 右下) を呈していた。陽電子消滅法では得られた寿命値から欠陥の種類や量を同定することが可能であり、純鉄の第一原理計算より転位で消滅した陽電子の寿命値は 150~160 ps、空孔クラスターで消滅した陽電子の寿命値は 300 ps 以上となり空孔クラスターの強度が大きくなるほど平均寿命は長くなる。試料の破断面上を PPMA のビームで 200 μm ステップ、300 点測定し、それぞれ得られた寿命スペクトルの重心計算から平均寿命を算出し平均陽電子寿命マップを作成した。

大気延伸材と水素脆化材の均一伸び部を従来の陽電子寿命法でバルク分析したところ、どちらも 140 ps の転位成分のみが検出され、空孔は検出されなかった。PPMA で陽電子の注入エネルギーを 19 keV にして大気延伸材の破断面で得られた平均陽電子寿命マップを Fig. 4 に示す。赤丸内が破断面で平均寿命は約 180 ps であった。転位成分の寿命よりもやや長く、塑性変形領域の粒内破断面直下では空孔が形成されていることを示唆している。

同様に水素脆化材破断面の PPMA 測定による平均陽電子寿命マップを Fig. 5 の右図に示す。破断面全体で平均寿命が 180 ps 以上となっており、中心の粒界破断面ではさらに平均寿命が長く、200 ps から 210 ps の値となり粒界破断面直下での空孔量の増大が観測された。次に陽電子の注入エネルギーを 8 keV にして平均陽電子寿命マップ (Fig. 5 左図) を測定したところ、粒界破断面部では平均寿命が 215 ps から 220 ps となっており、粒内破壊部と比較して空孔量の増大がみられた。また、19 keV の結果と比較してさらに平均陽電子寿命が長くなっていることから、破断面近傍での空孔量の増大が示唆された。

PPMA による水素脆化材の破断面直下の分析において、破断面に向けて空孔量の増大が観察され、かつ粒内破断面よりも空孔量が多いことがわかった。以上の結果は、粒界破壊において破断面直下で空孔量

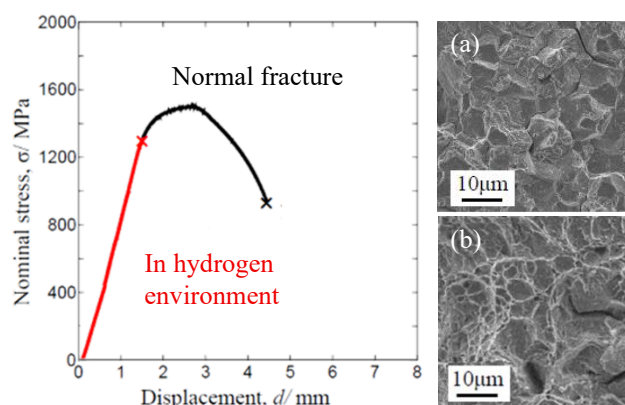


Fig. 3 Stress-strain curve and SEM image of tempered martensitic steel (a) Intergranular fracture surface with hydrogen (b) Ductile fracture surface without hydrogen

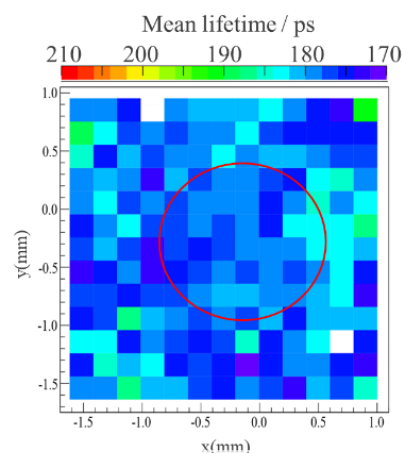


Fig. 4 Mean positron lifetime map of the normal fractured surface of the tempered martensitic steel.

の増加を初めて実証したものであり、粒界破壊に水素が関与している可能性が示唆された。水素脆化材は弾性領域での破壊であるが、ミクロ的には転位の運動があり、転位が粒界近傍で集積することにより空孔が形成され、水素により安定化される。それにより形成された空孔－水素複合体が粒界に集積することで、粒界に水素が集積・蓄積することを促進し、粒界破壊に至ると考察される。

PPMA により、従来検出が困難であった破断部近傍の空孔検出という局所分析が達成された。本結果は弾性領域での破壊においても空孔が形成されているという新発見とその挙動の粒界破壊への関与を示唆している。また、塑性領域での粒界破壊を呈す水素脆化ニッケルでも空孔形成が観察されており、本研究の成果は水素脆化粒界破壊の機構解明を大きく前進させるものである。

謝辞

これらの成果は千葉大学大学院工学研究院修士課程の松野明未さん、山本航大さん、阿部帆花さんによるものである。また、PPMA による破断面分析は産総研の満汐孝治博士、上智大学の齋藤圭博士、高井健一教授との共同研究である。感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Y. Sugiyama *et al.*: Acta Materialia **208** (2021) 116663.
- 2) K. Sakaki *et al.*: Scripta Mater. **55** (2006) 1031.
- 3) L. Chiari *et al.*: Mater. Sci. Eng. A **800** (2021) 140281.
- 4) N. Oshima *et al.*: Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 194104.
- 5) K. Chiba *et al.* : ISIJ Inter. **64** (2024) 1732.

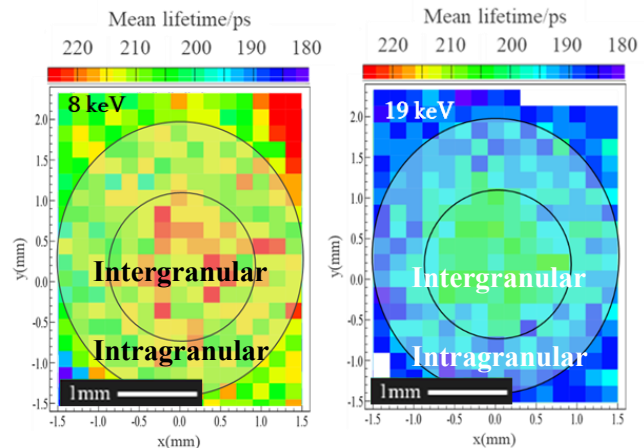


Fig. 5 Mean positron lifetime map of the fractured surface of the H-embrittled tempered martensitic steel.

(4)

bcc 鉄中の水素-刃状転位-原子空孔相互作用：

Dragging/Depinning/Twinning 応力と遷移条件

Interaction of Hydrogen-edge dislocation-atomic vacancy in bcc Fe:

Dragging, Depinning, and Twinning stresses and the transition conditions

京都先端科学大学 松本龍介

1. はじめに

水素が転位運動挙動に与える影響の理解は、水素環境での機械特性予測、耐水素材料の開発のための重要な基礎知見となる。本研究では、bcc 鉄中の{112}<111>刃状転位と水素の相互作用挙動を長時間の分子動力学シミュレーションにより解析し、その結果に基づいたボトムアップ的アプローチによって、溶質原子-刃状転位相互作用に関する理論モデルを構築した。また、原子空孔の影響についても検討を行った。

2. 解析方法

2.1 水素-刃状転位相互作用

約 8,230 原子で構成される板状結晶の中央に{112}<111>刃状転位を導入したモデルに対して、双晶変形方向の単純せん断を加える^{1,2)}。モデル寸法は、x, y, z 軸方向にそれぞれ 11.07 nm, 4.22 nm, 2.02 nm であり、板厚方向 (z) と転位運動方向 (x) には周期境界条件を適用する。本研究では最長で~0.6 μs の長時間計算 (水素原子に対して 72 億 MD ステップ) を実施するために、解析モデルを小さく設定している。原子間ポテンシャルには、Wen らが鉄-水素系に対してフィッティングした EAM(Wen2001)ポテンシャル³⁾を用いている。系の温度は、 $T = 100, 300, 350, 400, 450, 500$ K の 6 通りとし、転位運動速度は、 $V_d = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 1, 10$ m/s の 6 通りとした。また、転位線に沿って水素を導入した。トラップ水素濃度として、 $C_H = 5, 15, 30$ atoms/nm の 3 通りとした。

2.2 水素-刃状転位-原子空孔相互作用

2.1 節で説明したモデルと類似の解析モデルを採用した。転位の前方に原子空孔、あるいは、原子空孔が一つまたは二つの水素をトラップした空孔水素複合体を配置し、転位との相互作用を解析した。転位の運動速度として、0.1, 1, 10 m/s の 3 通りとして、温度は、300, 350, 400, 450, 500 K の 5 通りとした。

3. 解析結果と考察

3.1 種々の水素-刃状転位相互作用とモデリング⁴⁾

条件によって、(1)転位が水素雰囲気を引きずって運動するドラッグ運動、(2)水素によるピンニングと水素雰囲気からのデピンニングを繰り返すピンニング/デピンニング運動、(3)水素によって強くピンニングされた転位を起点とした双晶変形の 3 通りが発現することがわかった。ドラッグ運動は、常温以上で転位運動速度が 0.1 m/s 以下で主に観察される。また、高濃度側 (15 atoms/nm, 30 atoms/nm) と低温側 (主に 300 K 以下) において、双晶変形が発生する。中間的な条件において、ピンニング/デピンニング運動が生じる。また、挙動が遷移する境界近傍では、1 オーダー程度の転位運動速度 (ひずみ速度) 範囲、100K 程度の温度範囲において、機構の共存領域が存在する。

分子動力学シミュレーションの結果に基づき、ドラッグ運動時の負荷せん断応力として以下を得た。

$$\tau (= \tau_{\text{drag}}) = \frac{V_d k_B T C_H}{2 \nu_H b d_{\text{diff}}^2} \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{diff}}}{k_B T}\right) \quad (1)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 ν_H は水素原子の振動数 ($= 1.11 \times 10^{14}$ Hz)、 b はバーガースベクトルの大きさ ($= 0.248$ nm) である。 d_{diff} と ΔE_{diff} はそれぞれ転位芯内での水素拡散の距離 ($= b/2$) と活性化エネルギー ($= 0.45$ eV) である。

また、デピンニング条件として、以下を得た。

$$\tau(=\tau_{\text{depin}}) = \frac{k_b T \ln \frac{(\dot{\gamma}\mu)\Omega_{\text{depin}}}{\nu k_b T} + C_H \overline{E_{\text{trap}}}(T, C_H) l^*}{\Omega_{\text{depin}}} \quad (2)$$

ここで、 $\overline{E_{\text{trap}}}(T, C_H)$ は温度 T 、水素濃度 C_H での水素の平均トラップエネルギーである（詳細は省略）． $\dot{\gamma}$ はひずみ速度であり、モデルサイズとせん断速度から決まる． μ は横弾性定数(= 68.6 GPa)， Ω_{depin} は活性化体積(= bl^*x_b)， ν は転位線の振動数(= $6.2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$)， l^* はデピンニング時のキンク対の幅(= 0.5 nm)である．活性化体積に含まれる x_b は水素の影響範囲であり、水素濃度の関数となる．水素濃度が非常に低い場合 ($C_H < 3 \text{ atoms/nm}$) を除いて、デピンニング応力は非常に大きくなる．

最後に、双晶発生条件として以下を得た．

$$\tau(=\tau_{\text{twin}}) = \frac{k_b T \ln \frac{(\dot{\gamma}\mu)\Omega_{\text{twin}}}{\nu k_b T} + E_{\text{nuc}}(T, C_H)}{\Omega_{\text{twin}}} \quad (3)$$

ここで、 Ω_{twin} は活性化体積($bl_{\text{nuc}}x_{\text{nuc}}$)， $E_{\text{nuc}}(T, C_H)$ は双晶形成の活性化エネルギー（詳細は省略）である．活性化体積に含まれる l_{nuc} と x_{nuc} は双晶核発生時の幅と長さである．

上式によって分子動力学シミュレーションの結果が良く再現されることを確認した．本稿では省略するが、これらの式を用いて、遷移条件、各種の実験結果（ドラッグ運動に関わる活性化体積や、変形の局所化と流動応力の増加）を説明できる．

3.2 原子空孔の影響の検討⁵⁾

原子空孔は、全ての条件で容易に転位に吸収されることがわかった．一方、空孔水素複合体は、転位運動速度が速い場合（1 m/s, 10 m/s）には、転位が通過時にピンニング力を生じた後にデピンニングする．転位運動速度が 0.1 m/s まで遅くなると、空孔水素複合体は転位に吸収されて、転位と一緒に運動するドラッグ運動を生じる．このピンニング／デピンニング作用と、ドラッグ運動の切り替わり条件は、3.1 節で述べた水素のみの場合と一致する．つまり、空孔水素複合体は、移動してきた転位の易動度を低下させる作用を持つ．また、低速度では転位に水素を供給することで、転位線に沿う水素密度を増加させる．デピンニングに必要な応力は非常に高く、3.1 での議論と同じく現実的にはデピンニングは低強度の鋼では生じないと考えられる．

空孔の形成機構としてらせん転位によるジョグの引きずり運動が考えられる．ひずみ速度が大きく、刃状転位の易動度が大きく低下する条件において、らせん転位が活発に運動する．つまり、空孔水素複合体は、高ひずみ速度側でさらに刃状転位の易動度を下げる方向に作用すると考えられる．

4. おわりに

分子動力学シミュレーションを用いて、鉄中の刃状転位と水素の相互作用を解析した．条件に応じて、ドラッグ運動、ピンニング／デピンニング運動、双晶変形の 3 通りが発現する．次に、シミュレーション結果に基づき、必要なせん断応力を、転位運動速度（ひずみ速度）、温度、水素濃度の関数として記述した．ここで得られた理論モデルの適用範囲は、鉄中の水素と刃状転位の相互作用に限定されない．また、刃状転位への空孔水素複合体の作用についても明らかにした．

参考文献

- 1) R. Matsumoto, “Twinning initiation from edge dislocations pinned by hydrogen atoms in bcc iron: A molecular dynamics study”, *Scri. Mater.*, 249 (2024), 116152.
- 2) R. Matsumoto, S.T. Oyinbo, M. Vijendran, and S. Taketomi, “Hydrogen effect on the mobility of edge dislocation in α -iron: A long-timescale molecular dynamics simulation”, *ISIJ Int.*, 62 (2022), pp. 2402-2409.
- 3) M. Wen, X.J. Xu, S. Fukuyama, and K. Yokogawa, “Embedded-atom-method functions for the body-centered-cubic iron and hydrogen”, *J. Mater. Res.*, 16 (2001), pp. 3496–3502,
- 4) R. Matsumoto and S. Taketomi, “Origins of large activation volume for dragging, serrated flow stress, and localized plasticity: Analyses based on atomistic simulations of hydrogen–edge dislocation interactions in α -iron”, (2025). (under review)
- 5) S.T. Oyinbo and R. Matsumoto, “Influence of high concentration vacancy-type defects on the mobility of edge dislocation in α -iron: An atomistic investigation”, 64 (2024), 756-764.

(5)

マルテンサイト鋼のクラック発生・伝播挙動とマクロ破壊特性の相関

Correlation between crack formation / propagation behavior and macroscopic fracture properties in martensitic steels

NIMS 柴田暁伸, Ivan Gutierrez-Urrutia, 中村晶子, 諸永 拓, 岡田和歩, 原 徹

1. 緒言

カーボンニュートラル社会の実現には、構造物金属材料の高強度化による輸送機器の車体重量軽量化・燃費向上・CO₂削減が喫緊の課題であり、鉄鋼材料の高強度化を目指した研究が盛んに行われている。高強度鋼を広く社会実装していく上での最大の障害が「水素脆性」である。材料の強度が上昇するにつれて水素脆性が発生する水素濃度が低下していき、引張強度 1.5 GPa を超える高強度鋼では大気環境下でも水素脆性が発現する危険性が高まる。高強度を維持しつつ、耐水素脆性特性にも優れた材料開発を行っていくためには、水素脆性におけるクラック発生・伝播挙動とミクロ組織の相関といったような破壊メカニズムの本質を理解し、そのクラック伝播挙動とマクロ破壊特性の相関を明らかにしていくことが重要となる。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 つが報告されている。粒界破壊は結晶粒界に沿った破壊である。代表的な高強度鋼であるマルテンサイト鋼の場合、水素脆性粒界破壊は基本的に旧オーステナイト粒界に沿って生じる。一方、擬へき開破壊は、低温脆性などで生じるへき開破壊と同様に粒内破壊であり、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 **tear ridge** もしくは **serrated marking** と呼ばれる模様が存在する。本研究では、主にマルテンサイト鋼の水素脆性粒界破壊を対象とし、クラック発生・伝播挙動を X 線 CT・FIB-SEM シリアルセクションング・STEM・ACOM-TEM を用いたマルチスケール解析により明らかにするとともに、そのクラック伝播挙動とクラック伝播挙動とマクロ破壊特性の相関を有限要素シミュレーションにより調べた。

2. 実験方法

本研究では、試料としてモデル鋼である 8Ni-0.1C (wt. %) 鋼の焼入れままマルテンサイトを用いた。本材料 (未チャージ) の降伏強度および引張強度はそれぞれ 920 MPa, 1191 MPa である。陰極電界チャージ (チャージ液: 3 % NaCl + 3 g L⁻¹ NH₄SCN 水溶液, チャージ電流密度: 0.625 ~ 3 A m⁻², チャージ時間: 3 days) により種々の濃度の水素を導入した。昇温脱離分析により測定した拡散性水素濃度は、0.28 wt. ppm ~ 4.00 wt. ppm であった。疲労予き裂とサイドグループを導入したコンパクトテンション試験片 (W = 25 mm, B = 12.5 mm, B_N = 10 mm) を用いた除荷コンプライアンス試験を行うことによって水素脆性特性を評価した。また、クラック伝播挙動を X 線 CT, FIB-SEM シリアルセクションング, STEM, ACOM-TEM により解析した。そして、Cohesive zone model を用いた有限要素シミュレーションにより、クラック伝播挙動とマクロ力学特性の相関を調べた。

3. 実験結果および考察

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クラック進展抵抗曲線 ($J - da$ 曲線) を作成したところ、水素チャージ材は非常に小さな J 積分値でクラックが進展し始めるが、クラック進展開始後に不安定破壊はすぐには生じず、クラックが巨視的に一種の安定成長していることがわかった¹⁾。またクラック進展抵抗の大きさを表すパラメータであるティアリングモデュラスは水素濃度の低下とともに減少するが、水素濃度が 4.00 wt. ppm と非常に高い場合であっても依然として一定のクラック進展抵抗が確認された。これはミクロ組織に依存した **intrinsic** なクラック進展抵抗であると考えられる。X 線 CT 解析によってマクロなクラック伝播形態を評価したところ、クラックは一樣に伝播しているわけではなく、巨視的な非破壊リガメントを多く残すような形で不連続・断続的に伝播していることが明らかとなった^{2,3)}。Figure 1 に FIB-SEM シリアルセクションングにより水素脆性粒界クラックの 3 次元形態を調べた結果を示す。主にクラックは旧オーステナイト粒界に沿って伝播するが、小角の方位差を有する粒界セグメントにおいて、クラックが旧オース

テナイト粒界から外れ、粒内へ擬へき開クラックとして伝播している領域が存在しており、一部の粒界クラック伝播が停止している領域では、超微細粒組織が形成されるほどの大きな塑性変形が生じていた⁴⁾。旧オーステナイト粒界から外れて粒内を擬へき開クラックとして伝播している領域を **STEM** および **ACOM-TEM** により解析したところ、高密度の転位および低エネルギー転位組織が観察された。また、き裂先端から $1\ \mu\text{m}$ 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、粒内を伝播する擬へき開クラックでは局所塑性変形を伴うことが明らかとなった。この粒界クラックの停止および擬へき開クラック伝播にともなう塑性仕事は、マイクロ組織に依存した **intrinsic** なクラック進展抵抗であると言える。

Figure 2 に **Cohesive zone model** を用いた有限要素シミュレーション結果の一例を示す。有限要素シミュレーションにおいて、直線的な **cohesive zone** を配置した場合、クラック進展開始後に荷重が急激に低下してしまい、パラメータをどれだけ変化させても、除荷コンプライアンス試験における荷重-変位曲線を再現することができなかった。一方、旧オーステナイト粒界の配置を模擬した湾曲した **cohesive zone** を配置し、かつ粒界凝集エネルギーの高い **strong cohesive zone** を導入すると、除荷コンプライアンス試験にて観察された荷重-変位曲線を再現することができた。つまり、クラックのマクロな伝播形態および粒界凝集エネルギーの高い粒界セグメントの存在が、マクロな破壊特性に大きな影響をおよぼしていることが明らかとなった。

粒界凝集エネルギーが高い小角粒界セグメント (**strong cohesive zone**) が増加した場合の力学応答を有限要素シミュレーションしたところ、破壊靱性

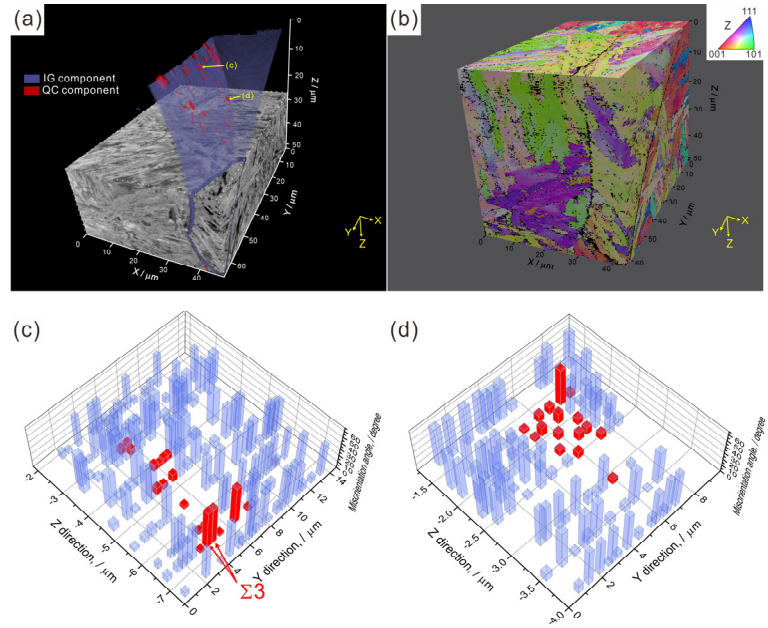


Figure 1 (a) 3D crack morphology (blue: intergranular crack component and red: quasi-cleavage crack component), (b) 3D-EBSD orientation map, and (c, d) misorientation of the prior austenite grain boundary segments at the regions indicated in (c) of the hydrogen-charged specimen with $H_D = 0.42\ \text{wt ppm}$ ⁴⁾.

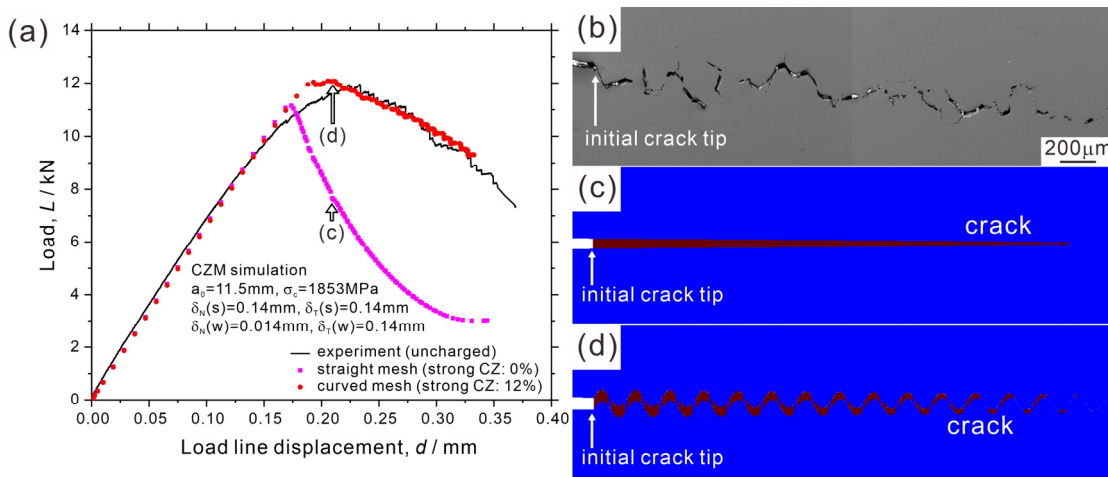


Figure 2 (a) An example of FE simulation results (black line: experimental result, pink plots: simulation result using a straight cohesive zone mesh with strong cohesive zone of 0 %, and red plots: simulation result using a curved cohesive zone mesh with strong cohesive zone of 12 %). (b) SEM image of the mid-thickness section after the test. (c, d) FE simulation results of crack propagation at the timings indicated in (a).

を向上させるためには、小角粒界セグメントは**40%**以上必要であるが、少量の小角粒界セグメントであっても、クラック進展抵抗には有効に働くことが明らかになった。つまり、加工熱処理などによって旧オーステナイト粒界における小角粒界セグメントの割合を増加させることができれば、水素脆化特性、特にクラック進展抵抗値を大きく改善できると考えられる。

参考文献

- 1) A. Shibata, Y. Madi, K. Okada, N. Tsuji, J. Besson: Int. J. Hydro Energy 44 (2019) 29034.
- 2) A. Shibata, I. Gutierrez-Urrutia, A. Nakamura, K. Okada, G. Miyamoto, Y. Madi, J. Besson, T. Hara and K. Tsuzaki: Int. J. Hydro. Energy 48 (2023), 34565.
- 3) A. Shibata, Y. Madi, J. Besson, A. Nakamura, T. Moronaga, K. Okada, I. Gutierrez-Urrutia and T. Hara: ISIJ Int. 64 (2024), 660.
- 4) A. Shibata, I. Gutierrez-Urrutia, A. Nakamura, T. Moronaga, K. Okada, Y. Madi, J. Besson and T. Hara: Corros. Sci. 233 (2024), 112092.

(6)

純鉄の水素脆化破壊の素過程とは？：原子シミュレーションによる評価

What is the elementary process of hydrogen embrittlement fracture in alpha iron:
Evaluation from atomistic simulations

佐賀大学 理工学部 武富紳也

1. 緒言

鉄鋼材料の水素脆化は古くより知られるものの、いまだ未解明の部分が残っており、産業界にとっても克服すべき課題となっている。巨視的に観察される水素脆化の代表的な特徴は流動応力の上昇や延性の低下であり、転位や空孔などの微視的格子欠陥の挙動が水素脆化の素過程となることが指摘されている。水素脆化破壊に関しては、一般的に高強度鋼の水素脆化では粒界破面が多く観察される一方、低強度鋼では擬へき開破面が観察される場合が多い。しかしながら、高強度鋼の水素脆化破面であっても、例えばマルテンサイト鋼の粒界破面上に塑性変形の跡と見られる痕跡の残った擬粒界破面が観察される。このことは粒界面の単純な剥離でなく、破壊プロセスにおける塑性の寄与を強く示唆する結果と言える。一方、低強度鋼で観察される擬へき開破壊でも、局所塑性理論 (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity; HELP)や、ひずみ誘起空孔理論 (Hydrogen Enhanced Strain Induced Vacancy; HESIV)に代表されるように、これまでも水素脆化プロセスにおける格子欠陥の挙動が注目されている。つまり、水素脆化破壊のプロセス解明には格子欠陥が関与した素過程の解明が不可欠であると考えられる。

本研究では水素脆化破壊の素過程に着目し、水素脆化破壊プロセスを粒界破壊と粒内すべり面破壊に大別し、それぞれの破壊プロセスに直結しうる格子欠陥とその発展について調べる。鉄鋼材料の母材となる純鉄を用いた解析を実施し、LAMMPS を用いて分子静/動力学解析を行う。

2. 解析方法

2.1 水素脆化粒界破壊のモデル化

水素脆化粒界破壊では、粒界が水素をトラップするために生じる粒界凝集エネルギーの低下が原因だと一般的に考えられる⁽¹⁾。一方で、水素環境下で鉄鋼材料に塑性変形が生じると空孔濃度が大きく上昇することも報告されているが⁽²⁾、粒界は空孔との結合エネルギーが強いため空孔を容易に吸収する⁽³⁾。粒界への水素トラップについては多くの研究がなされているが、空孔の吸収により損傷が蓄積した粒界に水素が及ぼす影響については明らかではない。そこで本研究では、空孔が吸収された粒界を模擬し⁽³⁾、損傷粒界に及ぼす水素の影響を評価する。解析モデルを Fig.1 に示す。モデル中央の yz 平面に $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界を作成した。モデル寸法は x 方向長さを 100 nm、 z 方向長さを 0.810 nm とし、 y 方向長さは粒界の周期構造を考慮して 39.8 ~ 40.7 nm とした。粒界の作成方法は 2 つの結晶粒を結合距離 $Disx$ だけ重なるように結合し、原子間距離が R_{cut} 以内の原子対に対して片方の原子を削除しもう一方を中間に置く操作を行うことで粒界構造を作成した。粒界を含まないバルクモデルは Grain1 と同じ結晶方位でモデルを作成した。

原子間ポテンシャルは Wen の EAM ポテンシャル⁽⁴⁾、温度は 0 K とした。また、周期境界条件を y 方向と z 方向に適用した。構造緩和は共役勾配法により行い、セルサイズの緩和も行った。空孔の結合エネルギーが高い粒界近傍 0.5 nm の範囲⁽³⁾を空孔の導入位置とした。空孔を粒界面積当たり 1.0 atom/nm² の濃度でランダムに導入して構造緩和を行う操作を繰り返すことで粒界への段階的な空孔吸収を模擬した。

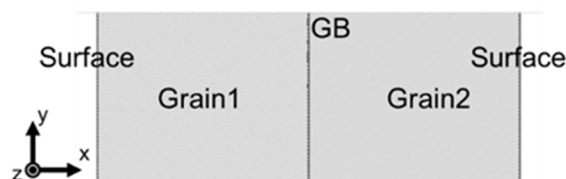


Fig. 1 Analysis model

水素のトラップエネルギーと占有体積の相関関係が指摘されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾ことと、トラップエネルギーとトラップサイト占有率の関係がわかっていること⁽⁷⁾から、粒界への水素導入位置は占有体積が 0.00221 nm^3 を超える T サイトに導入した。

原子対の削除基準距離 R_{cut} と結晶粒接合距離 $Disx$ の値によって粒界エネルギーが異なるため、2つのパラメータを変化させた粒界構造を各粒界について 1000 通り作成し、最小の粒界エネルギーとなる安定な粒界構造を探索した。粒界エネルギーは以下の式で求めた。

$$\gamma_{GB} = \frac{E_{GB} - E_{bulk}}{S} + (n_{GB} - n_{bulk})E_{atom} \quad (1)$$

ここで E_{GB} は粒界モデルのポテンシャルエネルギー、 E_{bulk} はバルクモデルのポテンシャルエネルギー、 S は粒界面積、 n_{GB} は粒界モデルの原子数、 n_{bulk} はバルクモデルの原子数、 E_{atom} は鉄原子一個当たりのポテンシャルエネルギーである。 $\Sigma 19(\theta=26.53^\circ)$ 粒界での探索結果を Fig. 2 に示す。横軸が R_{cut} 、縦軸が $Disx$ であり、各点における粒界エネルギーの値を色付けしている。粒界構造探索の結果得られた各粒界における最小の粒界エネルギーと、既報⁽⁴⁾の値とほぼ同程度の粒界エネルギーとなる粒界構造が得られたため、以降の解析ではこの粒界構造を初期粒界構造とする。

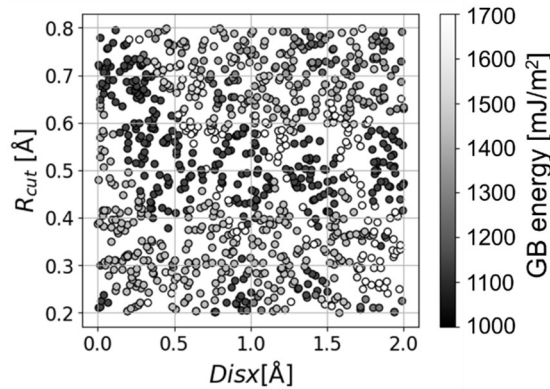


Fig. 2 Search result for GB structure of $\Sigma 19$

2.2 水素脆化粒内破壊のモデル化

原子間ポテンシャルには Meng らの開発した Neural Network Interatomic Potential (NNIP)⁽⁸⁾を使用した。材料中にき裂が生成するためには、エネルギー要件と応力要件をともに満足する必要がある⁽⁹⁾。エネルギー要件とは局所領域においてき裂生成により系のポテンシャルエネルギーが減少する熱力学的要件であり、表面形成エネルギーを用いて後述する Gilman crack⁽¹⁰⁾モデルから求める。表面形成エネルギー(γ_{sf})は、 $\gamma_{sf} = (PE_{After} - PE_{before})/2A$ で定義する。ここで、 PE_{After} は表面形成後のポテンシャルエネルギー、 PE_{before} は表面形成前のポテンシャルエネルギー、 A は断面積である。Gilman crack モデルより、エネルギー要件を満たす転位集積長さ(L)は、 $L = 2E\gamma_{sf}/\pi\sigma_n^2$ で表される。ここで、 E はヤング率、 σ_n は垂直応力である。Gilman と同様の考え方を用いてエネルギー要件を満たす空孔凝集長さを求める。応力要件とは、局所領域において局所応力が原子面結合力を超える力学的要件である。解析モデルを(110)面法線方向に引張り破断垂直応力を求める。

まずはじめに、転位の局所集積とそれに伴う水素濃度上昇がき裂生成に与える影響について解析を行う。Fig.3(a)に解析モデルを示す。解析モデル中心に(110)面[111]方向刃状転位を導入した。 x 、 y 方向に周期境界条件を適用しているため、転位間距離は解析モデル y 方向のモデルサイズと対応する。転位間距離は $1.6 \sim 12.4 \text{ nm}$ まで変化させた。水素導入位置を Fig.3(b)に示す。水素導入位置は解析モデルをボロノイ分割することで Tsite を特定し、水素のトラップエネルギーが最も高い Tsite に 1 個ずつ導入した。水素濃度は転位芯長さあたりの水素原子の個数で表され、 $0.7 \sim 4.3 \text{ atom/nm}$ と変化させた。

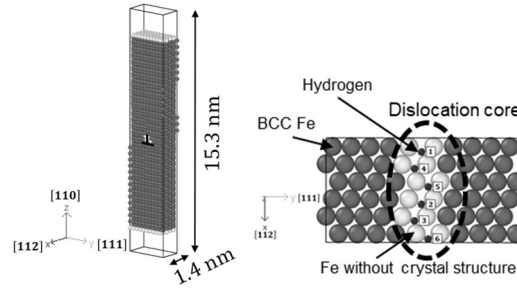


Fig.3 A simulation model of edge dislocation: (a) Analysis model (b) The hydrogen distribution

次に、空孔濃度および水素濃度がき裂生成に与える影響について解析を行う。解析モデルを Fig.4(a)に示す。特定の(110)面上の一層にある原子をランダムに選択し、取り除く原子の数を 0～20 個まで変化させることで単位面積あたりの空孔濃度を 0～5.3 /nm² と変化させた。この空孔濃度は最大で特定の(110)面の約 30%の原子数に相当する。空孔と水素を導入した(110)面を Fig.5(b)に示す。水素吸着位置は、第一原理計算より室温かつ 70 MPa の水素ガス環境では 1 つの空孔に 2 つの水素原子がトラップされることが明らかとなっている⁷⁾。よって本研究では、すべての空孔に 2 つの水素原子をトラップさせ、水素原子は空孔を挟んで向かい合う 2 つの O サイトに配置した。空孔濃度が高くなると、Fig.4 に示すように空孔が隣接する確率が高くなる。その場合には重複する水素原子のうち一つを削除した。

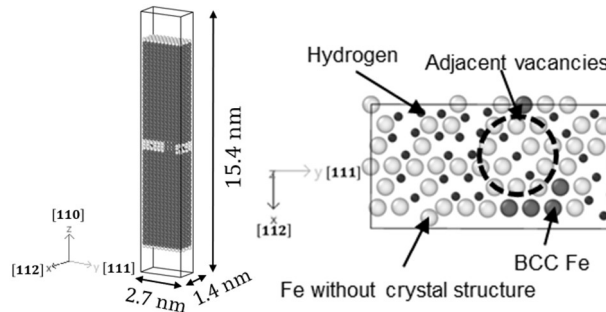


Fig.4 A simulation model of vacancies:(a) Analysis model (b) The hydrogen distribution

3. 解析結果

3.1 水素脆化粒界破壊

空孔を導入し構造緩和を行った後に粒界面を分離し、粒界凝集エネルギー γ_{coh} を以下の式より求めた。

$$\gamma_{coh} = \frac{E_{GB} - E_{suf}}{S} \quad (2)$$

ここで E_{suf} は表面形成し構造緩和を行った後の系のポテンシャルエネルギーである。解析結果を Fig. 5, Fig. 6 に示す。Fig. 5 が水素なし、Fig. 6 が粒界に水素を導入し 1V1H で空孔水素複合体を導入した条件である。水素がない場合は $\Sigma 3 (\theta = 70.53^\circ)$ の粒界以外で、空孔濃度が 5 /nm² 以上になると空孔の導入による粒界凝集エネルギーの低下が生じない。一方で水素を導入するとすべての粒界で空孔の導入に伴い粒界凝集エネルギーが低下する。Fig.7 に水素なし、Fig. 8 に水素導入での構造緩和前後の原子構造変化を示す。白の原子が結晶構造を示さない鉄原子、灰の原子が BCC 構造を示す鉄原子、黒の原子が水素原子であり、(A)が空孔導入直後、(B)が構造緩和後である。水素がない場合は粒界に空孔が吸収されたが、水素を導入した場合は粒界に空孔が吸収されなかった。第一原理計算による NEB によってバルク中の単空孔に水素が付着すると空孔移動のエネルギー障壁が大きくなることが報告されており⁷⁾、水素が粒界の空孔吸収を阻害したと考えられ、これにより水素を導入した解析では導入された空孔が粒界に吸収されずに残り粒界凝集エネルギーを低下させたと考えられる。

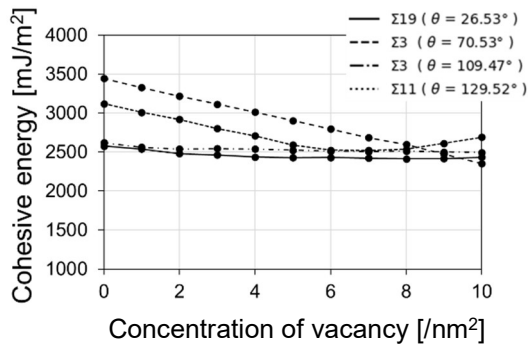


Fig. 5 Cohesive energy without H

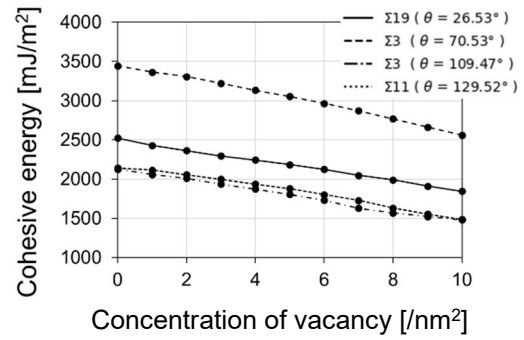


Fig. 6 Cohesive energy with H

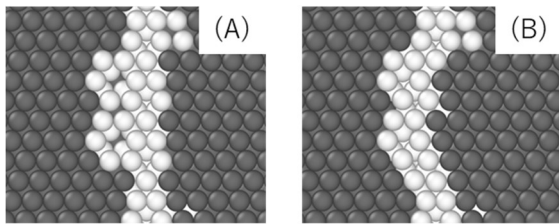


Fig. 7 Snapshots of GB structure without H
(A) before relaxation, (B) after relaxation

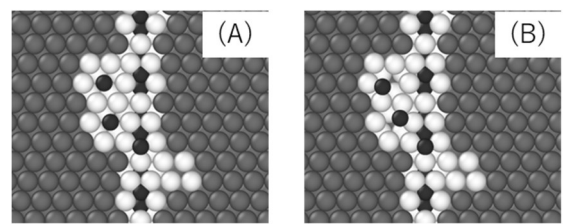


Fig. 8 Snapshots of GB structure with H
(A) before relaxation, (B) after relaxation

3.2 水素脆化粒内破壊

エネルギー要件と応力要件をともに満たしたき裂生成条件を Fig.9 に示す。縦軸は破断垂直応力、横軸は格子欠陥（転位，空孔）集積長さである。Fig.9 に直線で表される両要件より上側の領域で、き裂が生成する。刃状転位と水素によるき裂生成では約 0.7 nm 以上の転位集積長さではき裂生成条件は応力要件のみで決定され、この時の応力要件は最低でも約 23 GPa 必要であった。空孔と水素によるき裂生成条件では、約 0.6 nm 以上の空孔集積長さでき裂生成条件が応力要件のみから決定され、この時の応力は最低でも約 18 GPa 必要であることが分かった。

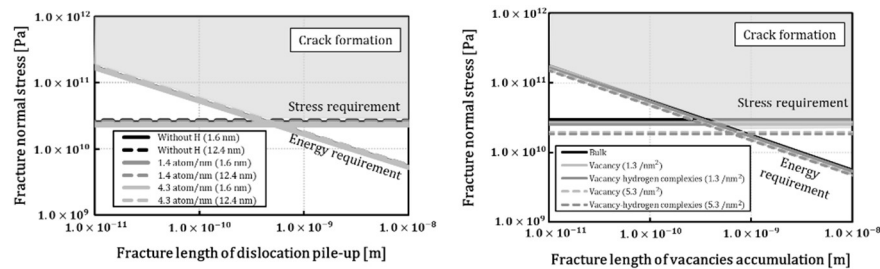


Fig.9 Crack formation conditions of (a) edge dislocation and (b) vacancy

4. まとめ

純鉄を対象とした原子シミュレーションによって、水素脆化による粒界および粒内破壊と格子欠陥の影響を調べた。水素脆化による粒界破壊では、水素によって拡散能が低下した原子空孔が粒界に吸収されにくくなることで、粒界凝集エネルギーが低下することが示唆された。粒内破壊に関して、刃状転位の局所集積や原子空孔の局所凝集による、き裂生成条件を評価したところ、どちらの場合であっても垂直応力で約 20GPa という非常に高応力が負荷されなければき裂が生成しないことが示された。

水素脆化破壊プロセスにおける素過程は、実験的な直接観察が非常に困難であるため、原子シミュレーションによるモデル化によって検討を行った。巨視的な実験事実と整合する格子欠陥損傷場の特定にはさらなる検討が必要である。

参考文献

- 1) R. A. Oriani and P. H. Josephic , *Acta Metallurgica* ,22 1065-1074 (1974)
- 2) M. Nagumo and K. Takai ,*Acta Mater.* ,165 ,722-733(2019)
- 3) M. A. Tschopp, K. N. Solanki, F. Gao, X. Sun, M. A. Khaleel and M. F. Horstemeyer ,*Phys. Rev. B*, 85 ,064108(2012)
- 4) M. Wen ,*Comp. Mater. Sci.* ,197 ,110640 (2021)
- 5) K. Ito ,Y. Tanaka ,K. Tsutsui and H. Sawada , *Comp. Mater. Sci.* ,225 ,112196 (2023)
- 6) D. Yaojun A. ,I. Lars ,R. Jutta ,H. Tilmann ,N. Jörg and D. Ralf , *Phys. Rev. B* ,84 ,144121 (2011)
- 7) R. Matsumoto, N. Nishiguchi, S. Taketomi and N. Miyazaki, *材料*, 63, 182-187(2014)
- 8) F. S. Meng, J. P. Du, S. Shinzato, H. Mori, P. Yu, K. Matsubara, N. Ishikawa, S. Ogata: *Phys. Rev. Materials*, 5, 11 (2021), 113606.
- 9) A. H. Cottrell, "The Mechanical Properties of Matter", John Wiley, (1964)
- 10) J. J. Gilman: *Trans. Metallurgical Soc. AIME*, 212 (1958), 783-791

(7)

フェライト鋼における水素ガス誘起疲労き裂進展 ～現象論と潜在機構～
Gaseous hydrogen-assisted fatigue crack growth in ferritic steels
～phenomenology and mechanisms～

物質・材料研究機構 小川祐平、九州大学 高桑脩、物質・材料研究機構 柴田暁伸

1. はじめに

近年、脱炭素社会の実現に向けた水素エネルギーの利活用が急速に進展しており、水素を高压ガスとして貯蔵・輸送・供給するためのインフラ整備が、世界規模で進められている。これに伴い、水素インフラ用の構造材料には、一般的な機械的性質に加え、水素ガス環境下での信頼性が強く要求されるようになってきている。フェライト鋼はその汎用性と経済性の高さから、水素輸送用パイプライン等を構成する中核的な材料であるが、体心立方（BCC）結晶格子内を高速で拡散する水素原子による機械的性質の劣化、いわゆる水素脆化が安全上の懸念となる。特に、圧力の変動に伴う繰り返し応力が不可避免的に作用する配管や容器においては、水素による疲労き裂進展速度の著しい増加が発生し、設計上の寿命予測に深刻な影響を及ぼす。このような水素ガス誘起疲労き裂進展（Gaseous Hydrogen-Assisted Fatigue Crack Growth, HA-FCG）に関しては、従来から様々な鋼種を対象に研究が蓄積されてきた。しかしながら、疲労き裂進展の巨視的特性と、き裂進展加速を律速する破壊メカニズムとの関係性については、今なお未解明な部分が多い。

著者らは、高純度フェライト鉄と低炭素鋼をモデル材料とした疲労き裂進展試験を最大 100 MPa 級の高压水素ガス環境中で系統的に実施し、環境要因（ガス圧力、温度）や力学条件（応力拡大係数、負荷周波数）等によるき裂進展特性の変化を定量的に評価するとともに、破面形態やき裂周辺における変形組織の分析を通じて、き裂進展加速要因の本質的解明をミクロスケールで試みてきた⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。本講演では、著者らが蓄えてきた知見を中心に据えつつ、フェライト鋼における水素誘起疲労き裂進展の特徴をレビューする。

2. 水素ガス中における疲労き裂進展の巨視的特性

高純度鉄およびフェライト鋼における疲労き裂進展挙動は、通常の大気環境と高压水素ガス中とで大きく異なり、水素ガス環境下では最大で大気中の速度の数十倍に及ぶ顕著なき裂進展の加速が発生する。Fig. 1 に例⁽¹⁾を示すように、1 負荷サイクルあたりのき裂進展量 da/dN と、き裂先端における力学的負荷の厳しさを表す応力拡大係数範囲 ΔK の間には、大気中において両対数グラフ上での直線関係、いわゆる Paris 則が成立する。これに対して、水素ガス中における da/dN - ΔK 曲線は、低 ΔK 領域（Stage A）での緩やかな加速（または加速なし）と、ある閾値 ΔK_T を超えた高 ΔK 領域（Stage B）での急激な加速の 2 段階から構成される。また、両段階を隔てる遷移点 ΔK_T は、一般に水素ガス圧力の上昇に伴って低 ΔK 側へ移行する傾向⁽¹⁾⁽²⁾を示し、高い圧力の下では Stage B がより広い ΔK 範囲を支配するようになる。この二段階のき裂進展挙動は Fig. 1 に例示した材料 2 種だけでなく、他の低炭素鋼やパイプライン鋼などのフェライト系材料⁽²⁾⁽³⁾においても一貫して報告されており、フェライトを主な組織構成要因とした鋼材に共通する一般的性質と言ってよい。

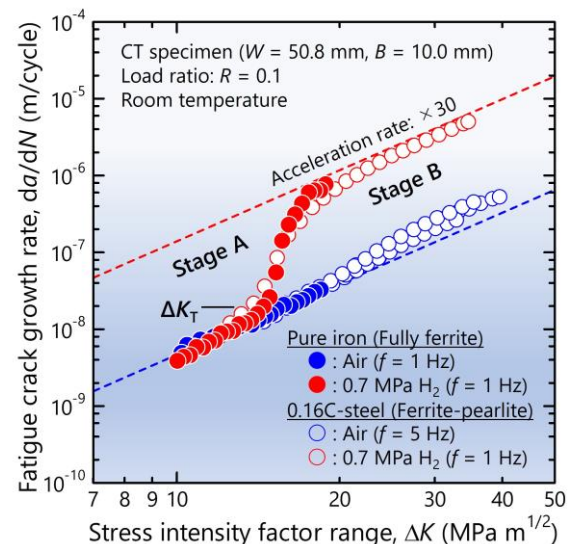


Fig. 1. da/dN - ΔK curves of pure iron and 0.16% carbon steel in air and 0.7 MPa H_2 gas at room temperature. The graph represents the two-stage H-effects on the FCG rate, which has been found in a majority of ferritic iron and steels [1].

3. 破壊面の特徴と遷移挙動

巨視的なき裂進展速度が水素の有無および ΔK に応じて異なる特徴を示すように、疲労破面の微視的特徴も同様にして、これら因子への強い依存性を示す。大気中における破面の全域にわたって認められるのは、延性き裂進展に典型的な、疲労ストライエーション（き裂進展方向に対して垂直な間隔の狭い縞状模様）を伴った粒内延性破壊である。一方で水素ガス中では、Stage A から Stage B にかけてき裂進展加速量の遷移に付随する形で、破壊形態が明瞭に変化する⁽⁷⁾。

Stage A に相当する低 ΔK 領域で支配的となるのは粒界破壊（Intergranular fracture, IG）⁽³⁾⁽⁴⁾であり、破面上でのその面積率は、水素ガス圧力の上昇とともに増加する傾向にある。多くの場合、Stage A での粒界破面上には微細な波状の凹凸が観察されるが、それら凹凸の波長は実測されるき裂進展速度を 1 桁以上も上回っており、一般的な疲労ストライエーションとは異なる起源を有するものと考えられる。このような粒界破壊の出現は、Stage A での比較的緩やかなき裂進展加速量に反して、水素がき裂の進展メカニズムに顕著な変化を与えていることを明示する。

一方、Stage B に突入すると水素ガス中の破壊様式は一変し、擬劈開破壊（Quasi-Cleavage, QC）⁽¹⁾⁽²⁾が破面全体を支配するようになる（Fig. 2 (a)）。この擬劈開破面は結晶粒径スケールの平坦なファセットを構成単位とし、き裂進展方向に平行な河川状模様（Serrated markings）や、き裂進展速度と非常によく対応した間隔を持つ脆性ストライエーション等の特徴（Fig. 2 (b)）を伴う。特に後者の脆性ストライエーションの存在は、き裂が先端部分での局所的脆性破壊を、1 負荷サイクル毎に繰り返しながら進展していることを示唆するものである。このように、水素ガス中での破面形態は ΔK に依存して IG から QC へと遷移し、巨視的なき裂進展速度において認められる二段階の挙動と密接に対応している。以下では、そのき裂進展加速量に対する影響の大きさと重要性から、Stage B で現れる擬劈開破壊に焦点を絞って話を進める。

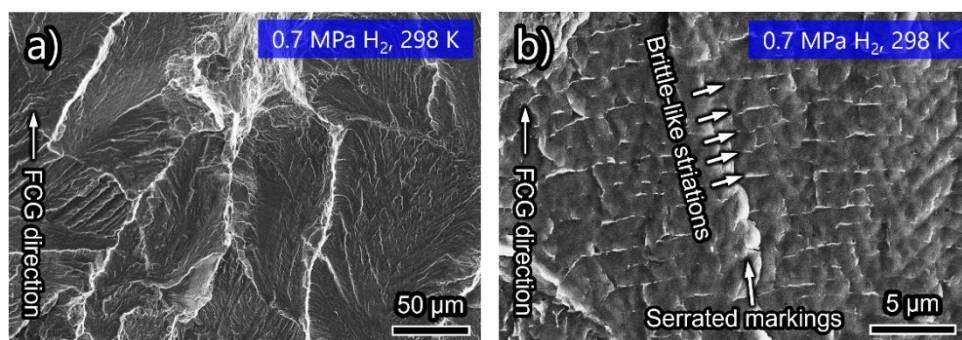


Fig. 2 Fracture surface of a pure ferritic iron tested in 0.7 MPa H₂ gas at room temperature [1]: (a) a low magnification image; and (b) an enlarged micrograph focusing on a quasi-cleavage facet. The ΔK level employed for the test corresponds to Stage B in Fig. 1.

4. 擬劈開破壊に伴う塑性変形量変化と、破面の結晶学的特徴

Fig. 3 (a)-(c) ⁽¹⁾⁽²⁾は、Stage B に対応する ΔK 値の下での高純度鉄の疲労き裂断面部を EBSD 法によって観察した結果であり、Fig. 3 (d)-(f)ではき裂周辺の塑性変形の様子を GROD（Grain reference orientation deviation）値（各結晶粒内における粒平均方位からの方位差）として表示している。大気中のき裂周辺では塑性域内部での繰返し変形が大きな方位回転を引き起こしていることが伺えるが、対して水素ガス中では、ガス圧力の上昇に伴い、そのような有意な方位変化はき裂の極近傍においても認められなくなる。このことは、き裂面から侵入した水素が何らかの形で、き裂先端における塑性変形を抑制する役割を演じていることを示唆する。加えて注目すべきは、大気中と水素ガス中におけるき裂伝播経路の形状の違いである。各結晶粒内を蛇行・屈曲しながら伝播する大気中のき裂に対し、水素ガス中のき裂は 1 個の結晶粒を単位として直線的に進展し、この特徴は Stage B での擬劈開破面上に現れる結晶粒スケールのファセットを反映するものと考えられる。EBSD の方位情報を基にしたトレース解析の結果、これらの直線的なき裂は、部分的に各結晶粒の劈開面 {001} に沿って進展していることが明らかとなった。なお、ここでの EBSD 観察で得られるのは二次元的情報のみであるが、劈開面に沿ったき裂伝播が生じていることは、破面上から直接薄片試料を採取した後の TEM 観察⁽⁷⁾⁽⁸⁾によっても立証済みである。

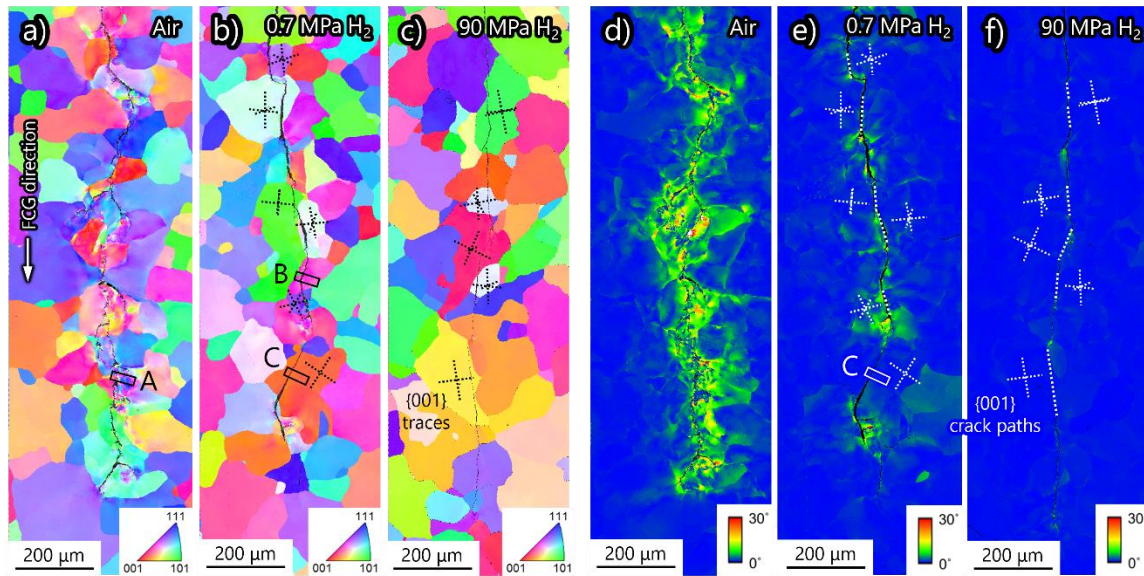


Fig. 3. (a)~(f) cross sections of the fatigue crack paths in pure iron tested in (a)(d) air, as well as in (b)(e) 0.7 and (c)(f) 90 MPa H₂ gas at 298 K under $\Delta K = 17 \text{ MPa m}^{1/2}$ (Stage B HA-FCG): (a)~(c) IPF maps; (d)~(f) GROD maps [1].

5. 擬劈開破壊領域におけるき裂進展メカニズム

擬劈開破壊を伴う Stage B 領域に関しては、き裂先端に侵入・集積した水素が (i) 原子間結合力の低下を引き起こすことや、(ii) 塑性変形を局所化させて延性破壊の進行を促進する効果、(iii) 微小ボイドの発生・連結を促す作用等を仮定したメカニズムが複数提案されてきた。しかしながらこれらは、Stage B でのき裂進展挙動を部分的には捉えつつも、その結晶学的特徴 (Fig. 3) やき裂進展加速量の環境因子・力学因子への依存性を全て矛盾なく説明できるものではない⁽¹⁾。

BCC 鉄を対象とした近年の分子動力学計算⁽⁶⁾では、転位芯の内部および近傍にトラップされた水素原子が強い障害物となり、転位固着や水素雰囲気ドラッグ等を通じて転位運動を阻害する効果を持つことが示されている。これらのシミュレーション結果を基に著者らは、き裂先端に集積した水素がき裂先端から射出された転位を固着してき裂の鈍化を抑制し、鈍化による応力集中の緩和を妨げて局所的な劈開破壊を誘起するという新たなモデル⁽¹⁾⁽⁶⁾を提案した。本稿では詳細は割愛するが、このようなメカニズムを仮定することで、現状は定性的にはあるが、き裂が{001}結晶面を優先的に伝播することや、Stage A から Stage B への遷移、さらには環境要因 (ガス圧力、温度) と力学条件 (応力拡大係数、負荷周波数) によるき裂進展加速量の変化を矛盾なく説明することが可能となる。講演では、著者らが提案した機構を立証するために行った一連の実験を含め、新たなモデルの詳細と妥当性を議論する。

参考文献

- 1) Ogawa, Y., Takakuwa, O., & Shibata, A. (2025). *International Journal of Hydrogen Energy*, 102, 1507-1529.
- 2) Birenis, D., Ogawa, Y., Matsunaga, H., Takakuwa, O., Yamabe, J., Prytz, Ø., & Thøgersen, A. (2018). *Acta Materialia*, 156, 245-253.
- 3) Ogawa, Y., Birenis, D., Matsunaga, H., Takakuwa, O., Yamabe, J., Prytz, Ø., & Thøgersen, A. (2018). *Materials Science and Engineering: A*, 733, 316-328.
- 4) Ogawa, Y., Umakoshi, K., Nakamura, M., Takakuwa, O., & Matsunaga, H. (2020). *International Journal of Fatigue*, 140, 105806.
- 5) Takakuwa, O., & Ogawa, Y. (2025). *Science and Technology of Advanced Materials*, 26(1), 2436345.
- 6) Matsumoto, R., Oyinbo, S. T., Vijendran, M., & Taketomi, S. (2022). *ISIJ International*, 62(11), 2402-2409.

(8)

焼戻しマルテンサイト鋼の引張試験で得られる弾性・塑性域水素脆化破壊の実態解明

Elucidation of hydrogen embrittlement fracture behavior in the elastic and plastic regions of tempered martensitic steels under tensile testing

上智大理工（院） 奥野一樹，上智大理工（院）（現 NIMS） 齋藤圭，上智大理工 高井健一

1. はじめに

高強度鋼を適用し自動車の車体を軽量化することで低炭素社会の実現，また，水素をエネルギーとした自動車・建設機械・船舶・発電への転換により脱炭素社会の実現に大きく前進するが，水素脆化が懸念される。最近，原子スケールでの実験と計算が連携した要素研究の積み重ねにより，水素脆化の実態も解明されつつある。本研究では，焼戻しマルテンサイト鋼中の格子欠陥（原子空孔，転位，結晶粒界）と水素の相互作用を中心に，水素脆化破壊の潜伏期からき裂発生・進展，そして破壊まで実態を概説する。

2. 各種格子欠陥と水素の相互作用エネルギー

焼戻しマルテンサイト中には水素をトラップする各種格子欠陥が存在する。従来，昇温脱離法を用いて各種格子欠陥と水素の相互作用エネルギー値が求められてきたが，報告者によって値が大きく異なっていた。その理由として，第 1 に試験片サイズが考慮されておらず，拡散律速により複数のサイトからの重ね合わせの水素放出ピークであった。第 2 に水素量が考慮されておらず，低水素量の場合は深いサイトのみのトラップであるが高水素量の場合は浅いサイトのトラップも含んでいた。第 3 に試験片に含まれる格子欠陥の種類の分離（刃状転位とらせん転位，小角粒界と大角粒界）が考慮されていなかったためなどが挙げられる。

これらの要因をできるだけ取り除くため，試験片板厚を 0.3 mm 以下と薄くし，昇温速度を 1°C/min と遅くし，目的の格子欠陥のみにトラップされる水素量に制御し，可能な限り目的以外の水素トラップサイトを消滅させた試験片を準備して，-200°C から昇温可能な低温昇温脱離法（L-TDS）を用いて水素脱離の活性化エネルギー（ E_a ）を求めた。Table 1 にフェライト鉄中の各種格子欠陥の E_a を示す¹⁻³⁾。25% 塑性ひずみを付与した純鉄中に十分な水素を添加して求めた E_a は 30.4 kJ/mol¹⁾であったことから，この値は刃状・らせん転位，およびその周りの弾性応力場にトラップされた水素の E_a に相当する。この試験片中の水素量を減らしていくと， E_a は徐々に増加し 53.1 kJ/mol²⁾の値に収束したことから，この値は刃状転位芯近傍にトラップされた水素の E_a に相当する。また，冷間圧延 90% の純鉄に回復・再結晶・粒成長を施すことで小角粒界を消滅させ大角粒界の面積のみ変化させた試験片を作製して求めた E_a は 43.7 kJ/mol³⁾であったことから，この値は大角粒界にトラップされた水素の E_a に相当する。さらに，水素を含んで 25% 塑性ひずみを付与した純鉄における高温側ピークの E_a は 54.9 kJ/mol¹⁾であったことから，この値は原子空孔およびそのクラスターにトラップされた水素の E_a に相当する。

Table 1 Activation energies of hydrogen desorption of various lattice defects in iron.

lattice defects	E_a (kJ/mol)	reference
dislocations and elastic field	30.4	1)
edge dislocation core	53.1	2)
high-angle grain boundary	43.7	3)
vacancy	54.9	1)

3. 弾性変形過程における潜伏期～水素の挙動～

焼戻しマルテンサイト鋼（0.30% C，0.21% Si，0.72% Mn：以下 L-Si 鋼）の弾性ひずみ下にて，水素起因のき裂発生・進展・破壊を引き起こす前の潜伏期における水素の挙動について検討した。なお，L-Si 鋼に水素添加して引張試験すると，粒界破壊を主とする破壊形態となる。Fig. 1 に，(a) 水素を含んで弾性域の 1300 MPa を負荷後，-196°C で除荷および室温（R.T.）で除荷し，その後 (b) -196°C で引張試験した際の公称応力-変位曲線を示す⁴⁾。弾性域で水素分布を凍結すると，(b) に示されるように，その後に著しく延性低下するが，室温で除荷した後の水素分布を凍結しても延性低下しない。また，-196°C で除荷すると，その後の -196°C で

引張試験にて粒界破面が現れるが、一方、室温で除荷するとディンプルとへき開の混合破面からなり、粒界破面は現れない。以上より、室温で弾性域の応力負荷・除荷過程で粒界上に集積・脱離する可逆的な水素が粒界破壊に直接関与することが見出された。

4. 塑性変形過程における潜伏期～格子欠陥の挙動～

焼戻しマルテンサイト鋼 (0.31% C, 1.64% Si, 0.75% Mn : 以下 H-Si 鋼) の塑性変形過程における格子欠陥の形成挙動について検討した。なお、H-Si 鋼に水素添加して引張試験すると、擬へき開破壊を主とする破壊形態となる。Fig. 2(a) に、水素添加せずに塑性ひずみ 3.3% 付与した $[0\text{H} + 3.3\% \varepsilon_p]$ 材、(b) に水素添加して塑性ひずみ 3.3% 付与した $[0.5\text{H} + 3.3\% \varepsilon_p]$ 材の L-TDS により得られたトレーサー水素放出スペクトルとトレーサー水素量を示す。ガウス関数を用いてピーク分離した結果も重ねて示す。それぞれ 2 つのピークが検出され、低温側のピークは転位からの放出に対応し、高温側のピークは空孔型欠陥からの放出に対応する。低温側ピークのトレーサー水素量は水素添加有り無しでひずみ付与してもそれぞれ 0.18 ppm と 0.17 ppm でありほぼ一致することから、同一ひずみを付与した際に形成される転位量は水素添加有り無しの影響を受けないことがわかる。一方、高温側ピークのトレーサー水素量は水素添加無し有りでひずみ付与すると、それぞれ 0.03 ppm と 0.14 ppm であることから、水素を含んで塑性変形が付与されると空孔型欠陥の形成が促進されることがわかる。

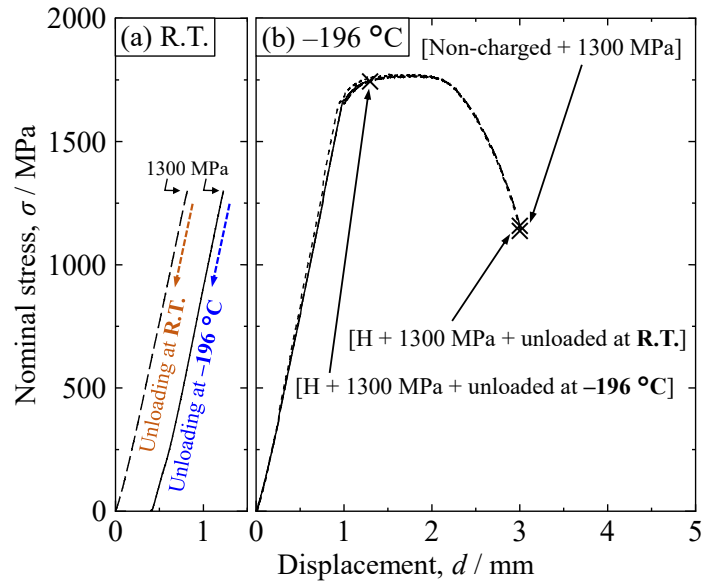


Fig. 1 Nominal stress-displacement curves for the $[H + 1300 \text{ MPa} + \text{unloaded at R.T.}]$ specimen and $[H + 1300 \text{ MPa} + \text{unloaded at } -196 \text{ }^{\circ}\text{C}]$ specimen (a) preloaded at R.T., unloaded at R.T. or $-196 \text{ }^{\circ}\text{C}$, and (b) subsequently tensile tested at $-196 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and compared with the $[\text{Non-charged} + 1300 \text{ MPa}]$ specimen.

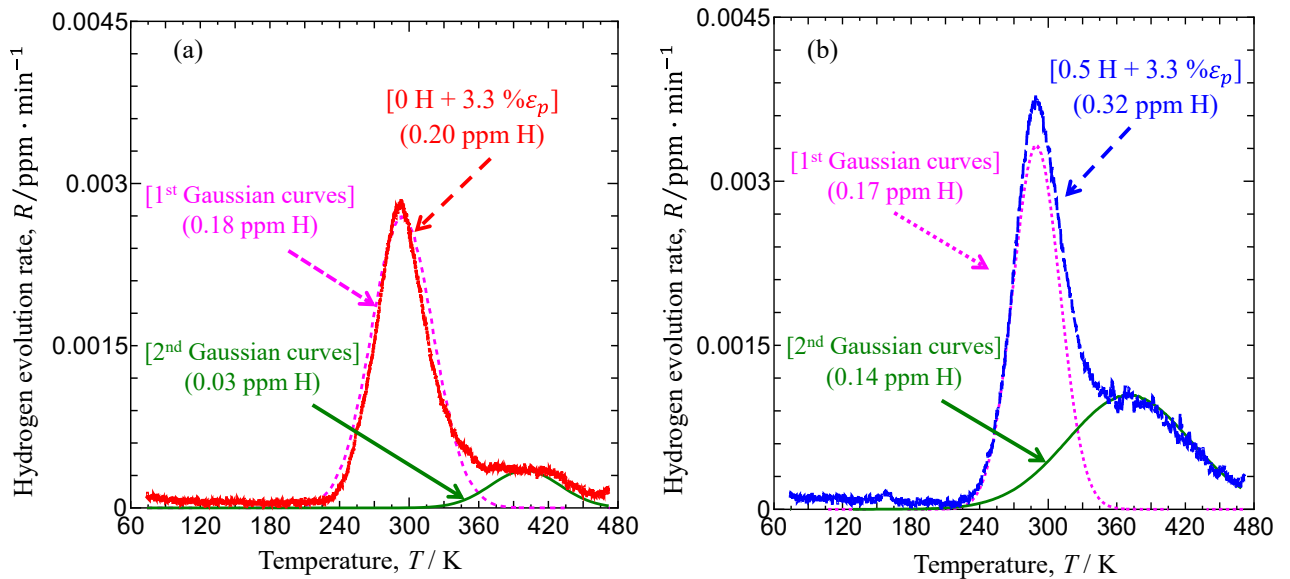


Fig.2 Comparison of hydrogen desorption spectra between experiment and fitting using Gaussian function: (a) $[0 \text{ H} + 3.3\% \varepsilon_p]$ specimen, (b) $[0.5 \text{ H} + 3.3\% \varepsilon_p]$ specimen.

5. き裂の発生・進展挙動

焼戻しマルテンサイト鋼（L-Si 鋼, H-Si 鋼）の水素起因のき裂発生箇所の特定、および進展挙動について検討した。Fig. 3 に、水素添加有りの切欠き付き試験片を引張試験中に途中除荷した際の (a) L-Si 鋼と (b) H-Si 鋼の切欠き近傍の IPF マップを示す⁶⁾。白矢印がき裂発生点、赤点線が旧オーステナイト粒界を示す。(a) より、L-Si 鋼のき裂は切欠き先端から数十マイクロメー

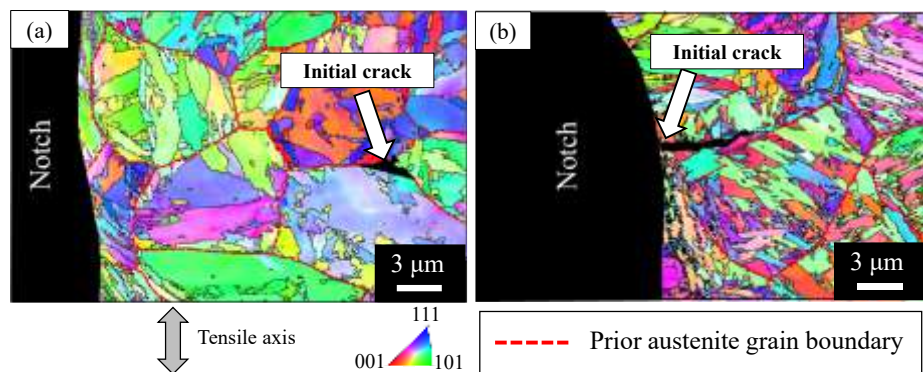


Fig. 3 Crack initiation sites observed by SEM overlaid with IPF maps analyzed by EBSD: (a) L-Si and (b) H-Si specimens obtained by the unloading test.

トル離れた粒界三重点から発生していることがわかる。一方、(b) より、H-Si 鋼のき裂は切欠き先端の旧 γ 粒内から発生していることがわかる。き裂発生と力学因子との関係を明らかにするため、両鋼が水素脆化破壊する応力で FEM 解析した結果と破壊形態を総合すると、L-Si 鋼のき裂は最大主応力位置近傍で粒界破壊として発生する。一方、H-Si 鋼ではき裂は切欠き先端の最大相当塑性ひずみ位置で擬へき開破壊として発生する。

以上、同一強度の焼戻しマルテンサイト鋼においても、最大主応力点でのき裂発生、あるいは最大相当塑性ひずみ点でのき裂発生となり、炭化物の析出形態の違いでそれぞれ水素脆化き裂の発生メカニズムが異なることが示唆される。

参考文献

- 1) Y. Sugiyama and K. Takai: *Acta Mater.*, **208** (2021), 116663.
- 2) K. Akiyama, Y. Sugiyama, K. Saito and K. Takai: *CAMP-ISIJ*, **37** (2024)-679.
- 3) R. Sato and K. Takai: *Scr. Mater.*, **228** (2023), 115339.
- 4) K. Okuno and K. Takai: *Acta Mater.*, **259** (2023), 119291.
- 5) K. Saito, T. Hirade and K. Takai: *Metall. Mater. Trans. A*, **50** (2019), 5091.
- 6) N. Uemura, T. Chiba and K. Takai: *Tetsu-to-Hagané* **109** (2023), 406-416.

(9)

引張試験から理解できる他手法で評価された水素脆化試験の結果

Tensile-behavior-based interpretation of hydrogen embrittlement test results with different evaluation methods

東北大 小山元道、益田遥太

1. はじめに

引張試験において、水素チャージされたマルテンサイト鋼の破断モードは水素含有量に応じて、延性破断 → 擬へき開破壊¹⁾ → 擬粒界破壊²⁾ → 粒界破壊、と遷移していることが報告されている。水素助長粒界破壊が発生する場合、き裂は旧オーステナイト粒界 (PAGB) に沿って発生し、伝播する。例えば、拡散可能な水素含有量が 6.3 mass ppm で引張強度が 1.5 GPa の場合、粒界破断は弾性領域で発生し、塑性の影響は顕著ではない³⁾。さらに、疲労き裂進展抵抗の測定および関連する微視組織観察をするために Compact tension (CT) 試験を行った結果、大気中の水素ガス圧力が 90 MPa の場合、疲労き裂進展は主に粒界での脆性/擬脆性的なき裂進展によって支配されることが示された⁴⁾。ここで、疲労き裂進展が脆性的であるか擬脆性的であるかはき裂進展に局所的な塑性発達を伴っているか否かで判定されている。引張強度 900 MPa を境に著しい粒界き裂進展が確認され、1 GPa 超級の鋼では有意な塑性発達を伴わない粒界き裂進展が観察された。この特長は引張試験と同様の傾向であり、粒界き裂が疲労き裂進展の主たる役割を果たしている場合は引張試験からその挙動を予測可能であることが示された。本講演では、引張試験と CT 試験における粒界き裂進展の共通点に焦点をあて、その詳細を報告する。また、定荷重試験結果にも触れ、引張破壊挙動からどのように低荷重試験における破壊を理解できるかについても示す。

2. 実験方法

2.1 引張試験

引張破壊挙動を調査するため、引張強度 1.5 GPa の焼入れマルテンサイト鋼を用いて引張試験を行った。化学組成は Fe-0.3C-0.21Si-0.72Mn-0.019P-0.002S-0.01Cu-0.03Ti-0.0016B (mass%) である。粒界および擬粒界破壊で破断した試料を得るため、水素チャージ後、引張試験中に定電流でその場水素チャージを行った。最初の条件は、0.1 N NaOH 水溶液に 5 g/L NH₄SCN を含む水溶液中で電流密度 100 A/m² とし、この場合は 6.0 mass ppm の水素が導入され、粒界破壊が起こった。二番目の条件は、0.1 N NaOH 水溶液中で電流密度 100 A/m² とし、4.3 mass ppm の水素侵入とともに擬粒界破壊が起こることを確認した。試験前の水素チャージは 30℃ で 96 時間行った。水素予チャージ後、試料は常温下で初期ひずみ速度 5.56×10^{-6} s⁻¹ で引張変形され、破断直前に除荷をすることでき裂を含む未破断試料を得た。水素に関連するき裂を含む未破断試料を対象に EBSD 測定を行った。EBSD データに基づく局所塑性評価のため、各ピクセルの Grain Reference Orientation Deviation の粒平均値として計算された Grain Orientation Spread (GOS) を用いた。

2.2 定荷重試験

定荷重試験には、Table 1 に示す化学組成を有する引張強度 1516 MPa の焼戻しマルテンサイト鋼を用いた。本実験では、まず水素予チャージ後に負荷中は水素チャージをせずに定荷重試験を行った。次に、水素予チャージはせずに定荷重試験中にその場水素チャージを行って試験を行った。以降、これらを水素予チャージ試験および負荷中水素チャージ試験とそれぞれ呼称する。これら 2 つの定荷重試験の結果から、破壊限界応力の差を調査した。試験には、直径 5 mm、切欠き底半径 0.12 mm (切欠き深さ 0.4 mm) の切欠き付丸棒試験片を用いた。水素チャージは陰極チャージ法を用い、0.1 M NaOH + 3 g/L NH₄SCN 水溶液、電流密度 8 A/m² の条件で対極に Pt を用いて行った。水素予チャージの時間は 72 時間とした。この条件では 1.5 mass ppm の水素が導入される。負荷応力は、負荷中水素チャージ試験では 900-1300 MPa、水素予チャージ試験では 600-1000 MPa の範囲で選択した。試験開始後、100 時間経過しても破断しない場合は試験終了とし、破断しなかった最大の応力を破壊限界応力とした。

Table 1 Chemical composition for the constant load tests (mass %).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Ti	B
0.36	0.26	0.74	0.014	0.007	0.01	0.01	0.032	0.0015

2.2 疲労試験

疲労き裂進展に関して引張試験と同様の EBSD 解析を実施するため、常温下で水素ガス圧力 90 MPa 下で CT 試験を行い、このき裂進展部を解析対象とした。すべての試験は、ASTM-E647 規格に基づき、応力拡大係数範囲一定の $\Delta K = 30 \text{ MPa m}^{1/2}$ 、荷重比 0.1、周波数 1 Hz の条件下で行った。本試験では Fe-0.4C-0.17-Si-0.63Mn-0.011P-0.003S-0.011Cu-0.07Ni-1.04Cr-0.17Mo (mass%) の化学組成を有する焼戻しマルテンサイト鋼を用い、焼戻し温度は 550℃、600℃、650℃の三つを選択した。それぞれのマルテンサイト鋼の引張強度は、焼戻し温度 550℃、600℃、650℃の場合にそれぞれ 1025MPa、921MPa、811MPa であった。

3. 実験結果および考察

引張試験において、擬粒界き裂付近の GOS 値は粒界き裂付近の GOS 値よりも高く、き裂進展経路の方位差を調べたところ、GOS 値の発達には顕著な方位依存性が存在していた。具体的には、小角 PAGB セグメントでは、擬粒界き裂付近の粒の GOS 値が方位差の減少に伴い増加していた。一方、大角 PAGB セグメントでは、ほとんどのき裂はほぼ一定の GOS 値を示していた。例外は $\Sigma 3$ PAGB セグメントで、60°の結晶方位差を有しながら高い GOS 値が確認された。これらの結果は、小角および $\Sigma 3$ PAGB セグメントにおけるき裂の伝播には、前駆段階として塑性変形が必要であることを示唆している。つまり、粒界性格制御により耐水素性を向上させることが可能である。この点は柴田らの焼入れままマルテンサイト鋼を対象とした先行研究⁵⁾に合致しており、マルテンサイト鋼共通の知見であるといえる。

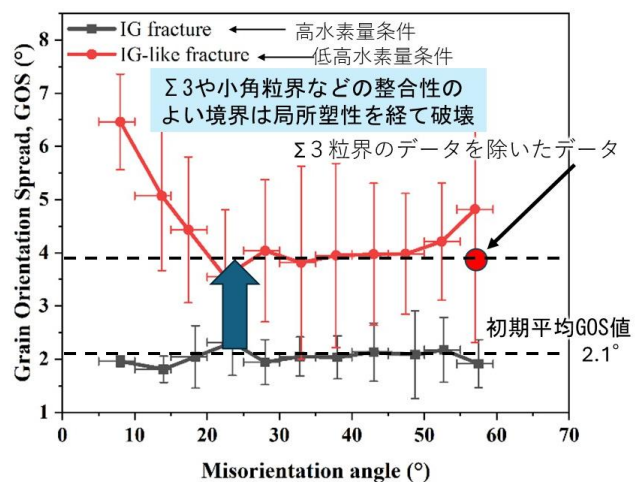


図1 粒界き裂進展経路における GOS 値とき裂を挟む結晶粒間の方位差の関係

CT 試験材については、引張強度 1025 MPa の鋼において、水素が疲労き裂の進展を著しく促進することが示され。高圧水素環境における疲労き裂の進展経路は引張強度に依存しており、引張強度が 811 MPa の場合はブロック境界が主たるき裂進展経路に、引張強度が 1025 MPa の場合には、PAGB が主たる進展経路となっていた。き裂周りの塑性発達の観点では、1025 MPa の鋼の PAGB に沿ったき裂近傍における GOS 値は、811 MPa の鋼の場合よりも低く、かつ引張試験における粒界および擬粒界破壊の場合と同様の粒界性格依存性が確認された。これらの結果は、1025 MPa の引張強度を有する鋼における水素助長疲労き裂進展が、引張荷重誘起の粒界または擬粒界き裂を介して引き起こされていたことを示唆している⁴⁾。この引張強度依存性の主たる理由は、強度上昇に伴ってき裂先端近傍の最大主応力の最大値が上昇したことにある。

定荷重試験における各水素チャージ条件における破壊限界応力は、水素予チャージ試験においては 700 MPa、負荷中水素チャージ試験においては 1200 MPa であった。つまり、500 MPa の差異が存在していた。破断した最小の応力における破面については、水素予チャージ試験と負荷中水素チャージ試験の試料の両方で、粒界破壊が確認された。粒界破面の領域に着目すると、水素予チャージ材の試料では、粒界破面が局所的に観察され、かつ放射状の模様も観察された。これら観察事実は、ある 1 点でのき裂発生後、伝播していくことで破断に至ったことを示唆している。一方、負荷中水素チャージ試験においては、試験片の外周付近に円環状に粒界破面が観察され、中心部はディンプルが観察され、延性的な破壊が見られた。したがって、負荷中水素チャージ試験においては、試験片外周付近から中心部に向けてき裂が徐々に進展し、最終的にリガメント部の延性破壊が起こることで最終破断に至ったと考える。これら水素チャージ条件に依存した破壊挙動の差異は、負荷時または負荷直後の格子欠陥と水素の相互作用に由来していると考えられる。事実、水素予チャ

ージ後に 900 MPa で 30 秒負荷した後に脱水素処理を行い、その後その場水素チャージ環境で 900 MPa 負荷を行った場合は、水素誘起遅れ破壊が起こった。このような塑性（転位）の影響を受けた破壊モードは引張試験で言えば擬へき開破壊に対応する。遅れ破壊試験における水素チャージ条件は平滑材を対象とした引張試験よりも弱い条件または低応力条件を選択することが一般的である（そうでない場合、高応力を負荷した倍は脆性的に一瞬で破壊してしまうため、高速引張試験をしているのと変わらない）。今回の試験条件でも導入された水素量は 1.5 mass ppm であり、粒界破壊が確認された 6 mass ppm より有意に低い値である。このため、低水素濃度側の破壊挙動、すなわち擬粒界破壊がその破壊挙動を支配していたと考えることは妥当である。

4. 見出された共通点

水素チャージ条件が厳しくなると、引張破断だけでなく、脆性メカニズムによって誘発された疲労き裂の進展においても粒界き裂が発生する。この脆性粒界割れは、単調引張試験における粒界破壊と次の二つの点で共通している。①PAGB に沿って粒界破壊が起こる場合、著しい塑性変形の発達を伴わずに進展する。②水素の影響が相対的に小さくなると、き裂進展に塑性変形を伴うようになり、進展経路となる粒界の粒界性格に依存したき裂進展抵抗が現れる。疲労き裂進展に着目すると、近年問題となっている爆発的な水素によるき裂進展の加速やその周波数依存性の発現⁹⁾はこの粒界き裂進展に起因しており、つまり、一般に試験が高コストとなりやすい高圧水素環境下の CT 試験の代わりに、引張試験でその挙動の一部を予測可能であることが示唆された。より具体的には“水素の影響による爆発的なき裂進展が起こるか否か”を判定するために、電解水素チャージによる引張試験を用いて、粒界破壊における塑性発達を調査することが有用であると考えられる。また、引張破断と疲労き裂進展の両方において、擬粒界破壊抵抗は粒界の特性に依存しており、いずれの破壊様式においても疲 PAGB を対象とした粒界工学が有効であると考えられる。定荷重試験では、低水素量または低荷重条件では擬粒界破壊が問題になっていると考えられ、破断限界応力を改善するためには、引張試験や疲労試験と同様に PAGB における粒界性格に依存したき裂発生または進展抵抗を向上させることが重要である。

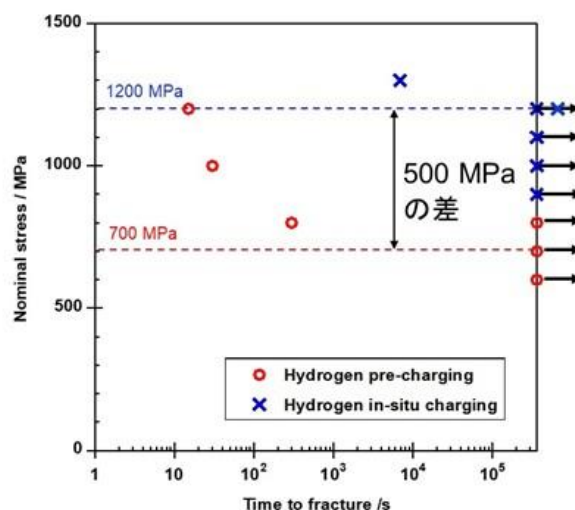


図2 異なる水素チャージ条件における破断応力と破断時間の関係。矢印は未破断を意味する。

参考文献

- 1) T. Chen, T. Chiba, M. Koyama, A. Shibata, E. Akiyama and K. Takai: *Metallurgical and Materials Transactions A* **52** (2021), 4703. <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06423-1>.
- 2) T. Chen, T. Chiba, M. Koyama, E. Akiyama and K. Takai: *Metallurgical and Materials Transactions A* **53** (2022), 1645. <https://doi.org/10.1007/s11661-022-06608-2>.
- 3) T. Chen, M. Koyama, T. Chiba, E. Akiyama and K. Takai: *Materials Science and Engineering: A* **886** (2023), 145718. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145718>.
- 4) T. Chen, M. Koyama, Y. Ogawa, H. Matsunaga and E. Akiyama: *Metallurgical and Materials Transactions A* (2023). <https://doi.org/10.1007/s11661-023-07041-9>.
- 5) A. Shibata, I. Gutierrez-Urrutia, A. Nakamura, T. Moronaga, K. Okada, Y. Madi, J. Besson and T. Hara: *Corrosion Science* **233** (2024), 112092. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112092>.
- 6) A. Setoyama, Y. Ogawa, M. Nakamura, Y. Tanaka, T. Chen, M. Koyama and H. Matsunaga: *International Journal of Fatigue* **163** (2022), 107039. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2022.107039>.

(10)

水素陰極チャージによる高強度マルテンサイト鋼の疲労寿命低下とその影響因子 Fatigue Life Degradation of High-Strength Martensitic Steel by Hydrogen Cathodic Charging and Its Influencing Factors

九州大学 松永久生, 福石涼太, 池田直人, 村上幸治

1. 緒言

プレストレストコンクリート構造物は、下水道や橋、建築物などに幅広く使用されている。プレストレストコンクリートとは、予め引張を与えた PC 鋼をコンクリートで覆った材料であり、コンクリート部分に予圧縮を加えることで強度改善が図られている。しかし、長期間の使用後に、PC 鋼表面における腐食やそれに伴う PC 鋼の破断、コンクリートのひび割れなどの問題が報告されている¹⁾。PC 鋼の破断の原因として、金属材料表面での腐食反応による水素の発生と、材料中への侵入による水素脆化が挙げられる。したがって、プレストレストコンクリートの健全性を保証するためには、PC 鋼の強度特性に及ぼす水素の影響を把握することが必要である。

Matsumoto らは PC 鋼を用いて大気環境下と水素陰極チャージ下において引張試験を行っている²⁾。その結果、水素チャージ材は未チャージ材と比較して早期に破断し、水素が破壊プロセスを促進したことが報告されている。しかし、水素がき裂進展に及ぼす影響とそのメカニズムについては不明な点が多く残されている。

本研究では、水素が侵入した PC 鋼の疲労寿命特性に注目する。これまでに著者らが行った実験で、水素環境下において粒界破壊の割合が試験周波数によって変化することや、同一の負荷周波数においても負荷波形により疲労寿命が異なることが確認された。本稿では、上記の結果に加えて、種々の長さの予き裂を有する丸棒試験片を用いて一定荷重試験を行うことで、水素陰極チャージ下での荷重保持とき裂進展の関係を調査し、き裂の進展に及ぼす影響因子について更なる検討を行う。

2. 供試材及び試験方法

2.1 供試材

供試材は、980℃での焼入れ後、441℃にて焼戻しを施した PC 鋼である。Table 1 に化学成分を示す。0.2% 耐力は $\sigma_{0.2} = 1390\text{MPa}$ 、引張強さは $\sigma_B = 1479\text{MPa}$ である。試験片表面にはダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨により鏡面仕上げを施した。室温・大気中、および陰極チャージ下で応力比 $R=0.1$ の軸荷重疲労試験を行った。Fig. 1 に疲労試験片の形状と寸法を示す。試験片の中央部に、き裂発生起点として Fig. 2 に示す半径 150 μm の半円状切欠きを導入した。

2.2 大気中・陰極チャージ下における試験条件

大気中においては、負荷周波数 $f=20\text{ Hz}$ で正弦波荷重を試験片に負荷した。水素チャージ下での試験では、負荷波形を正弦波または台形波とし、負荷周波数を $f=1, 0.1$ または 0.01 Hz とした。また、一定荷重試験を行うにあたり、水素チャージ下で正弦波を用いて予き裂を導入し、荷重制御にて試験を行った。水素チャージに用いた電解液は 0.1 mol/L NaOH 水溶液、電解液温度は 30°C 、電流密度は 50 A/m^2 である。疲労試験開始前の水素予添加 96 h に加え、試験中も同様の条件で継続してチャージを行うことで試験片内の水素量を一定に保持した。

Table 1 Chemical composition (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Ti	B	Fe
0.36	0.26	0.74	0.014	0.007	0.01	0.01	0.032	0.0015	Bal.

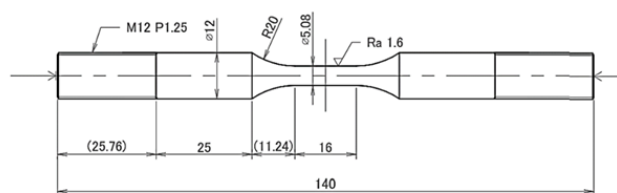


Fig. 1 Shape and dimensions of fatigue specimen (mm).

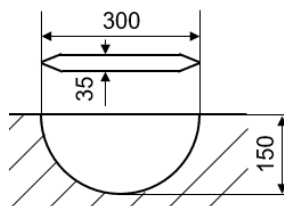


Fig. 2 Shape and dimensions of notch (μm).

3. 実験結果および考察

3.1 試験片中の固溶水素量の測定

水素陰極チャージ（以下、水素チャージと略す）を施した試験片の固溶水素量を TDA により測定した。疲労試験片平行部と同様の直径、長さの形状を持つ丸棒試験片を別途作製し、同じ条件下で水素チャージを行った。Fig. 3 に未チャージ材、及び水素チャージを 48 h、96 h 施した 3 つの試験片に関する水素放出プロファイルを示す。これらの放出水素の積分値から、それぞれの試料中における残留水素量を求めた。未チャージ材の試料における固溶水素量は 0.0 mass ppm であった。一方、上記の条件における 48 h 水素チャージを施した試料における固溶水素量は 0.8 mass ppm、同様の条件で 96 h 水素チャージを施した試料における固溶水素量は 0.7 mass ppm であった。

96 h チャージ材の固溶水素量は 48 h チャージ材と比較して若干低いものの、いずれの試料でも 100°C 付近、400°C 付近で放出水素量がピークに達しており、両者で同様の水素放出プロファイルが得られた。このことから、96 h の水素チャージを施した試験片では、水素は試験片内部まで飽和していると考えられる。

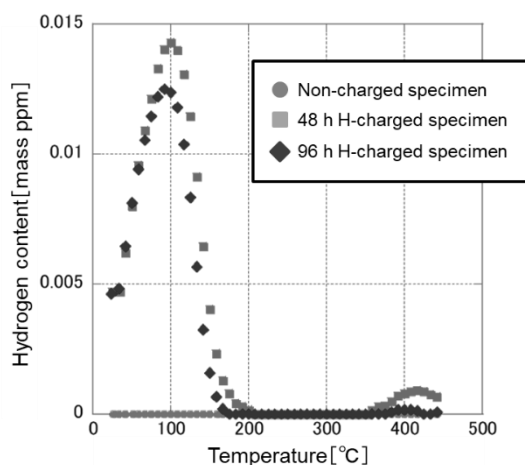


Fig. 3 Hydrogen desorption profiles of non-charged specimen, 48 h H-charged specimen, and 96 h H-charged specimen.

3.2 大気中・水素環境下における S-N データ

Fig. 4 に、正弦波の軸荷重疲労試験により得られた S-N データを示す。全ての応力振幅において水素チャージにより疲労寿命が低下し、特に高応力振幅下では疲労寿命の低下が顕著であった。大気中では疲労寿命は $f=20\text{ Hz}$ と 1 Hz ではほぼ同等であり、負荷周波数依存性は認められなかった。Fig. 5 に走査型電子顕微鏡によって得られた破面写真を示す。水素チャージ下では、大気中では確認されなかった粒界破壊が見受けられた。この結果から、材料中に侵入した水素が粒界破壊を促進したことが疲労寿命低下の原因と考えられる。

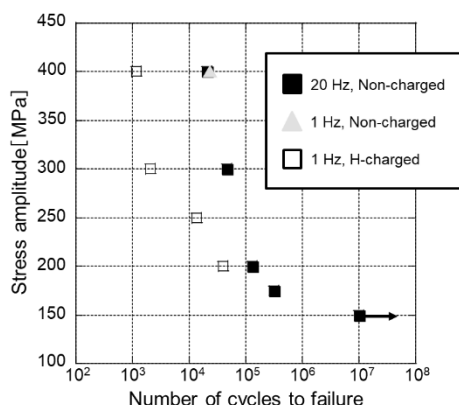


Fig. 4 S-N data obtained by sinusoidal-wave fatigue test.

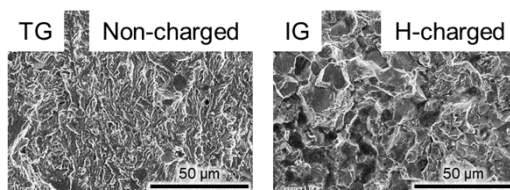


Fig. 5 SEM images of the fracture surfaces of non-charged and hydrogen-charged specimens.

3.3 水素チャージ下の疲労寿命に及ぼす各因子の影響

3.3.1 負荷周波数の影響 水素環境下で疲労寿命の低下に及ぼす負荷周波数の影響を明らかにするために、 $\sigma_a = 400\text{ MPa}$ で負荷波形を正弦波として $f=1, 0.1, 0.01\text{ Hz}$ にて疲労試験を実施した。Fig. 6 に試験結果を示す。

f を 1 Hz から 0.1 Hz に低下させることで、破断繰返し数は約 $1/10$ に低下した。一方、 $f=0.01\text{ Hz}$ においては、疲労寿命は $f=0.1\text{ Hz}$ とほぼ同等であった。 $f=1\text{ Hz}$ では、破面に粒界破壊、擬へき開破壊およびディンプル破壊が混在していた。一方、 $f=0.1$ および 0.01 Hz では、より広範囲が粒界破壊で占められていた。 f を 1 Hz から 0.1 Hz に低下させたことによる顕著な疲労寿命低下は、1 サイクルあたりの負荷時間の増加によって、より多くの水素がき裂先端に集積したためと考えられる。 $f=0.1$ と 0.01 Hz で疲労寿命と破壊形態に明確な違いが確認されなかった理由として、 f が 0.1 Hz よりも小さい領域ではき裂先端に集積する水素量が頭打ちになったことで水素の疲労寿命低下に及ぼす影響度が飽和したことが考えられる。

3.3.2 負荷波形の影響 水素による疲労寿命の低下に及ぼす負荷波形の影響を明らかにするために、Fig. 7 に示すような 3 種類の試験を $\sigma_a = 400\text{ MPa}$ で実施した。Fig. 7(a)は $f=0.1\text{ Hz}$ の正弦波である。Fig. 7(b)は $\sigma_{\max} = 888\text{ MPa}$ を 10 s 保持し $\sigma_{\min} = 88\text{ MPa}$ で折り返す台形波である。Fig. 7(c)は $\sigma_{\min}$ を 10 s 保持し $\sigma_{\max}$ で折り返す逆台形波である。Fig. 7(b)と(c)の負荷波形では 1 サイクルに約 10 s を要することから、以降、これらを $f \approx 0.1\text{ Hz}$ の試験として取り扱う。

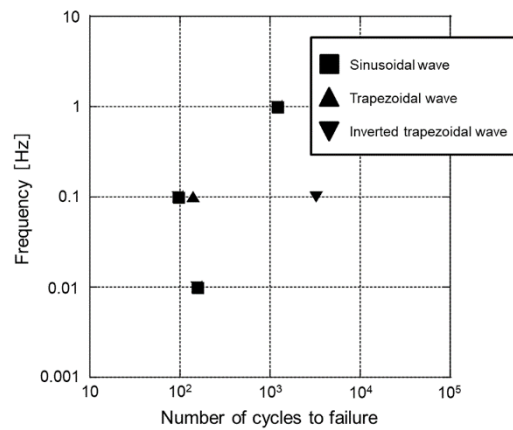


Fig. 6 Relationship between test frequency and number of cycles to failure under cathodic charging ($\sigma_a = 400$ MPa).

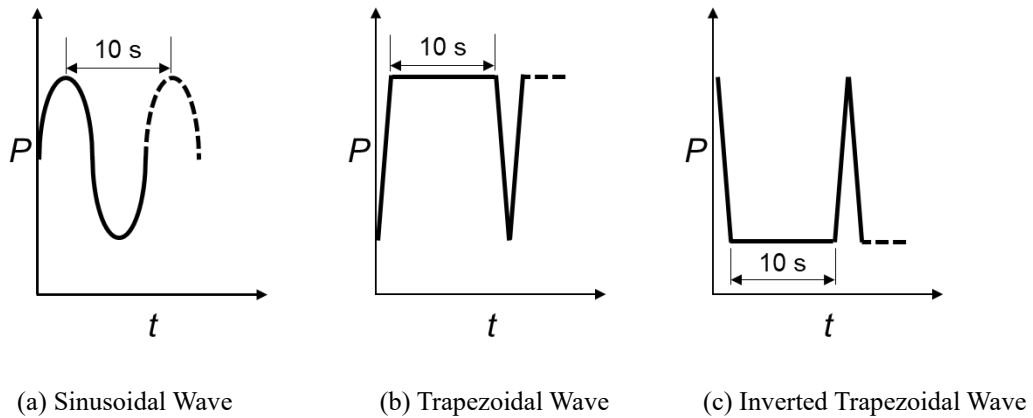


Fig. 7 Various waveforms at an equivalent test frequency.

Fig. 6 に示した疲労試験結果において、破断繰返し数は台形波と正弦波でほぼ同等であった。しかし、逆台形波では、台形波・正弦波に比べて約 30 倍長寿命となった。Fig. 8 に、SEM による破面観察の結果を示す。台形波での破壊形態は、正弦波の場合と同様に粒界破壊とディンプル破壊で占められていた (Fig. 8(a))。一方、逆台形波により形成された破面では、粒界破壊とディンプル破壊に加えて、擬へき開破壊が観察された (Fig. 8(b))。このように破面様相が変化した原因として、負荷波形によって高荷重負荷を受ける時間が異なり、水素の応力誘起拡散による (i) 粒内から粒界への集積³⁾⁴⁾や、(ii) き裂先端部への集積の量が変化したことなどが考えられる。

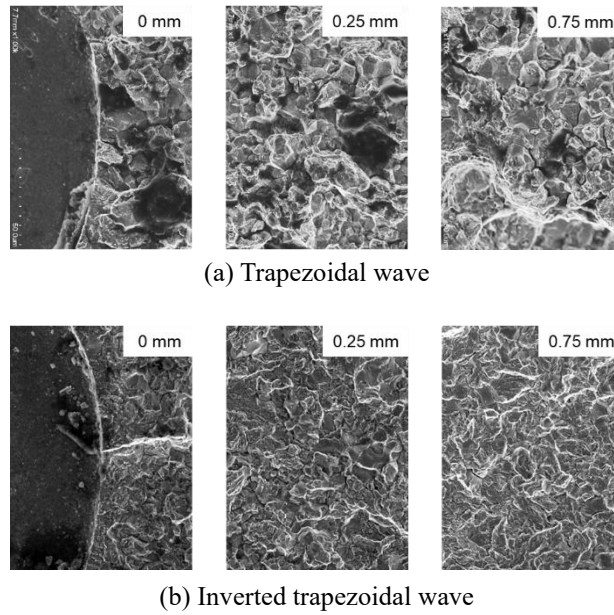


Fig. 8 SEM images of the fracture surfaces.

3.3 高荷重保持の影響

台形波における高荷重保持の時間がき裂進展に及ぼす影響を明らかにするために、水素チャージ下で Fig. 9 に示す 2 つの波形を用いて試験を行った。Fig. 9(a)の試験では、図 2 に示した切欠きを導入した試験片に、始めから台形波の $\sigma_{\max}$ ($= 888 \text{ MPa}$) に相当する荷重を負荷し保持した。一方、Fig. 9(b)の試験では、水素チャージ下において $N/N_f \approx 0.5$ となるサイクル数を正弦波で負荷し、切欠きから予き裂を導入した後、 $\sigma_{\max}$ ($= 888 \text{ MPa}$) を一定に保持した。これらの試験によって、き裂先端における応力場の違いがき裂進展に及ぼす影響を調査した。

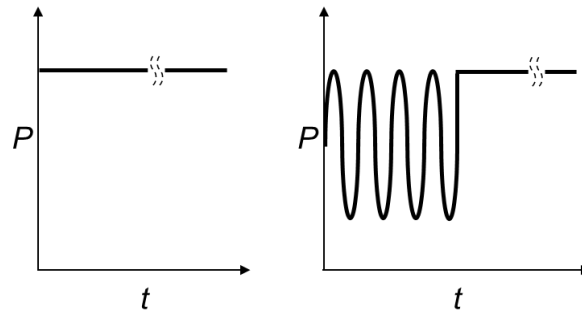


Fig. 9 Schematic of waveforms in additional tests.

Fig. 9(b)の $\sigma_{\max}$ 保持試験では、 $N/N_f \approx 0.5$ の正弦波による繰返し負荷で切欠きの両端からそれぞれ約 $560 \mu\text{m}$ のき裂が進展し、き裂の総長 $2a$ が 1.43 mm に達したため、これを予き裂とした (Fig. 10)。き裂形状を半円と仮定して K_I 値を計算したところ、Fig. 9(a)の試験片では $K_I = 12.8 \text{ MPa m}^{1/2}$ 、Fig. 9(b)の試験片では $K_I = 30.7 \text{ MPa m}^{1/2}$ となった⁵⁾。Fig. 9(a)に示した試験では、24 h の荷重保持後未破断となり、き裂の進展は確認されなかった。一方、Fig. 9(b)に示した試験では、Fig. 11 に示すように高荷重保持下においても、き裂は進展し、約 360 s 後に試験片は破断した。この結果は、台形波においても少なくとも $K_I > 30.7 \text{ MPa m}^{1/2}$ においては、一定荷重負荷の下でもき裂が進展することを示唆する。

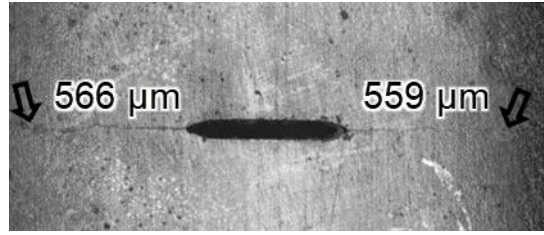


Fig. 10 Pre-crack ($R = 0.1$, $\sigma_a = 400$ MPa, $N = 600$ cycles)

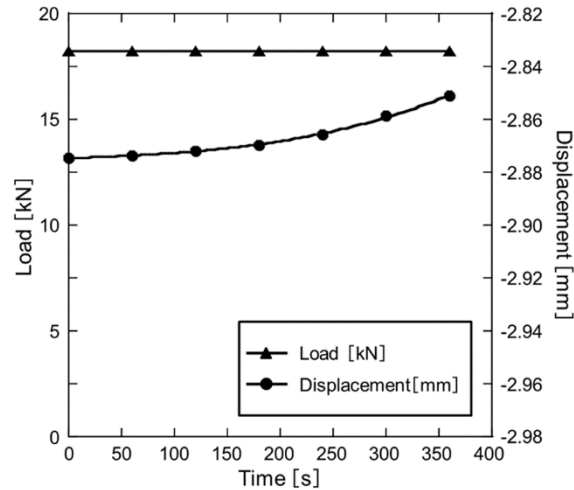


Fig. 11 Result of load holding test ($2a = 1.43$ mm, $\sigma = 888$ MPa).

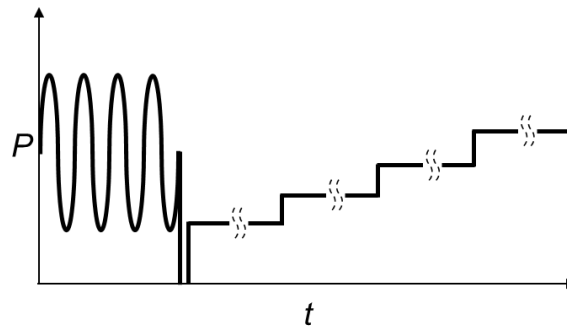


Fig. 12 Schematic of stepwise test.

本試験結果から、 K_I が小さい場合にはき裂進展には繰返しの負荷を要するが、応力拡大係数がある閾値を超えるときき裂は静的荷重負荷だけでも進展することが示唆される。その閾値を明らかにするために、追加試験を実施した。Fig. 12 に示すように、水素チャージ下において Fig. 9(b) と同様に $N/N_f \approx 0.5$ となるサイクル数を正弦波で負荷し、予き裂を導入した。切欠きの両端からそれぞれ約 $470 \mu\text{m}$ ($2a = 1.25$ mm) のき裂を進展させ、これを予き裂とした。荷重を段階的に上昇させ、 K_I 値を変化させた。試験開始時の K_I を $2.5 \text{ MPa m}^{1/2}$ とし、24 h 後に試験片が未破断であった場合は K_I を $2.5 \text{ MPa m}^{1/2}$ ステップで増加させた。これを試験片が破断するまで行った。

その結果、 K_I を $22.5 \text{ MPa m}^{1/2}$ ($\sigma = 725$ MPa) に上昇させた直後、変位が時間とともに増加し始め、試験片は約 300 s 後に破断した。本試験結果から、疲労試験においては、 $K_I \approx 20 \text{ MPa m}^{1/2}$ までは、き裂は荷重の繰返しによって進展し、その段階ではき裂進展速度に及ぼす荷重保持の影響は小さいと考えられる。一方、 K_I が

20 MPa m^{1/2}を上回ると、き裂は繰返し荷重だけでなく、高荷重保持によっても進展するため、き裂進展に及ぼす負荷周波数や負荷波形の影響が顕著になり、水素の影響はより複雑となる。

ここで、Fig. 12 に示したステップ荷重試験では、予き裂導入時の $\sigma_{\max}$ が 888 MPa と大きく、き裂先端部ではき裂閉口が生じている可能性に注意が必要である。き裂閉口が存在する場合、本試験で得られた閾値 ($K_I \approx 22.5 \text{ MPa m}^{1/2}$) は予き裂導入条件によって変化する見かけの値となる。今後、き裂閉口の影響の有無やその影響を調査することにより、疲労き裂進展プロセスに及ぼす水素の影響を段階ごとに分類し、定量的に評価していく予定である。

4. 結言

本研究では半円状切欠きを有する PC 鋼の疲労試験を大気下と水素チャージ下で実施し、負荷周波数と負荷波形が疲労寿命や破壊形態に及ぼす影響を調査した。以下に得られた知見を示す。

- (1) 水素チャージ下では、大気下と比較して疲労寿命が著しく低下した。高応力振幅では、疲労寿命に及ぼす水素の影響はより顕著であった。
- (2) 水素チャージ下での疲労寿命や破面形態は、負荷波形によって変化した。この結果は、水素が疲労き裂先端に集積する時間がき裂の加速率を左右する重要因子であることを示唆する。
- (3) 疲労き裂進展に及ぼす水素の影響は、応力拡大係数 K_I によっても変化する。すなわち、 K_I が小さい領域では、き裂は繰返し応力のみによって進展する。一方、 K_I が比較的大きい領域では、繰返し応力による進展に加えて静的荷重負荷による時間依存型の進展も関与する。
- (4) 本試験片の疲労寿命は、上記のような複雑な因子の関与の結果決まる。それを定量的に評価するためには、各因子の影響をさらに詳細に明らかにする必要がある。

参考文献

- 1) 伊藤保裕, 劣化 PC 管の調査・診断手法, 建設の施工企画 (2009).
- 2) Y. Matsumoto, et al., ISIJ International, 53 (2013).
- 3) W. Y. Choo and J. Y. Lee, Metall. Trans. A, 13A, 135 (1982).
- 4) K. Ono and M. Meshii, Acta Metall. Mater., 40, 1357 (1992).
- 5) AFRL-VA-WP-TR-2003-3002, "USAF Damage Tolerant Design Handbook: Guidelines for the Analysis and Design of Damage Tolerant Aircraft Structures" (2002).

書名(和文) 日本鉄鋼協会研究会Ⅱ「水素脆化評価法に必須の要素技術の抽出研究会」
最終報告会報告書

非売品

発行日 2025年9月18日

編 集 一般社団法人日本鉄鋼協会 研究会Ⅱ
「水素脆化評価法に必須の要素技術の抽出研究会」

発行所 一般社団法人日本鉄鋼協会
〒103-0025東京都中央区茅場町3-2-10 鉄鋼会館5階

著作権者の許可なく、転載およびコピーを禁じます。