

高強度マルテンサイト鋼の水素脆性破壊と 微視組織の関係

柴田 暁 伸*

1. はじめに

水素脆性とは材料中に水素が侵入することによって、材料が著しく脆化してしまう現象である⁽¹⁾。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く傾向があり、引張強度が 1.2 GPa を超えるような超高強度材料では、通常の大気環境下においても水素脆性により脆性破壊が生じてしまう危険性が提唱されている⁽²⁾。水素脆性研究の対象となる材料は常に変遷している。2000年代までは高力ボルトが主な対象であったが、2010年代頃からは自動車用鋼板における水素脆性が問題となり、現在国内外において研究が活発に行われてきている。そして、近年掲げられたカーボンニュートラル社会構想においては、水素エネルギーインフラ材料における水素脆性が重要な課題となる。つまり、これまで以上に様々な材料・環境における耐水素脆性特性を担保していかなければならない状況となっており、個々の材料の対処療法的な研究では対応していくことはもはや不可能である。耐水素特性に優れた材料開発のためには、破壊挙動とマイクロ組織の相関といったような破壊メカニズムの基礎を理解し、そのメカニズムに基づいたマイクロ組織制御が必要となる。

代表的な構造用金属材料である鉄鋼材料において高強度を実現するためには、マルテンサイト組織を積極的に利用することが重要である。マルテンサイト組織は複雑なマイクロ階層構造となっており、ラス、ブロック、パケット、旧オーステナイト粒といった種々の大きさのマイクロ組織単位で構成されている⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。これらのマイクロ組織間の境界のうち、ラス境界は方位差が最大 5° 程度の小角境界であるが、ブロック境界やパケット境界のほとんどは、旧オーステナイト粒界と同

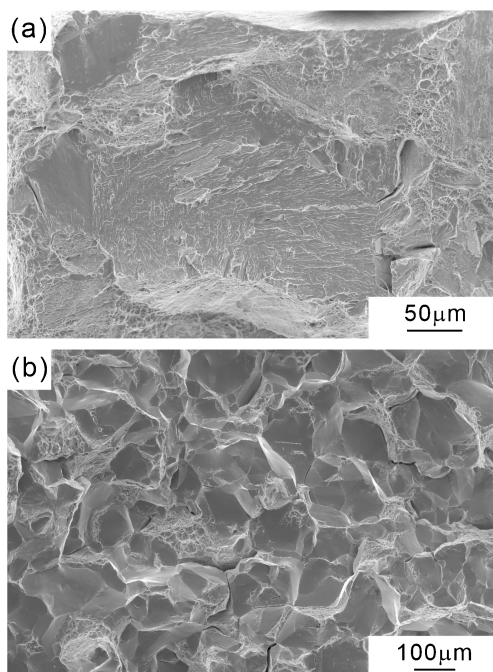


図1 鉄鋼材料における典型的な水素脆性破面：(a)擬へき開破面、(b)粒界破面。

様に大角境界であり、これらのマイクロ組織単位がマルテンサイト鋼の力学特性に大きな影響をおよぼすことがわかっている。本稿では、鉄鋼材料における典型的な水素脆性破壊様式である擬へき開破壊と粒界破壊(図1)に関して、著者がその破壊挙動とマルテンサイト組織の関係を調べた研究⁽⁷⁾⁻⁽¹⁷⁾を概説する。

* 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点; グルーブリーダー(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1) Relationship between Hydrogen-related Fracture and Microstructure in High-strength Martensitic Steels; Akinobu Shibata* (*Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba)
Keywords: hydrogen embrittlement, martensitic steel, quasi-cleavage fracture, intergranular fracture, microstructure
2022年7月20日受理[doi:10.2320/materia.61.860]

2. 水素脆性擬へき開破壊

水素脆性擬へき開破壊は、材料強度が比較的lowく、水素濃度が低い場合に生じる傾向がある。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* が存在するものを擬へき開破壊(擬へき開破面)と呼んでいる(図1(a))。ところが、これまでのほとんどの研究は擬へき開破壊の特徴を正確にキャラクターゼーションできていない。つまり、その本質がわかっていないにもかかわらず、多くの研究で「擬へき開破壊」という言葉が使用されているのが現状である。図2(a),(b)は、マイクロクラックの発生サイト近傍のSEM像および同一視野のEBSD方位マップである⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾。結晶方位解析により同定したブロック境界、パケット境界、旧オーステナイト粒界を黒実線、黄色実線、白破線でそれぞれ表している。赤色で示したマイクロクラックは、旧オーステナイト粒界上もしくはその近傍に発生していることがわかる。図2(c)は擬へき開クラック近傍領域の高倍のSEM像であり、このクラックはラス内を伝播している。破面ファセットの結晶方位を二面トレース解析によって同定したところ、破面ファセットは{011}面とほぼ平行であった(図2(d))。以上より、水素脆性擬へき開破壊は、旧オーステナイト粒界もしくはその近傍に発生したクラックがラス内の{011}面に沿って伝播することによって生じる粒内破壊であると言える。マルテンサイト組織のうち、ラス境界は

{011}面と平行に近いため、擬へき開破壊はラス境界での粒界破壊であるとの報告もある⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾。しかし、上述のようにラス境界は方位差が最大5°程度の小角境界であり、旧オーステナイト粒界などの大角境界よりも整合性が高い。そのため、ラス境界がクラック伝播経路として選択される要因を説明することは難しい。また図2(c)では、クラックがラス境界ではなく、明らかにラス内を伝播している。より低強度なフェライト鋼においても、水素チャージ下での引張試験により水素脆性擬へき開破壊が生じる場合がある。フェライト鋼において生じた擬へき開破面を二面トレース解析した結果、破面ファセットは{011}面とほぼ平行であることが明らかとなった⁽¹¹⁾。つまり、単純フェライト組織およびマルテンサイト組織の両方において擬へき開破壊は{011}面で生じることから、{011}面に沿った破壊は体心立方晶(もしくは正方晶)構造を有する鉄鋼材料における水素脆性破壊の本質的特徴であると言える。また、擬へき開破壊はへき開破壊とは異なる結晶面で生じていることから(体心立方晶のへき開面は{001}面)、破壊メカニズムもへき開破壊とは異なると考えられる。図3はフェライト鋼の擬へき開クラックの先端を観察した高倍のSEM像である⁽¹⁷⁾。いくつかの微小なボイドが連結することで、白破線で示した{011}面のトレースと平行に近いファセット状のマイクロクラックが形成されている⁽¹⁷⁾。水素によって{011}面の凝集エネルギーが低下する可能性を否定することはできないが、図3のクラック形態から、擬へき開破壊は原子レベルでのへき開に起因した破壊ではないことは明白である。松本らの第一原理計算によると、水素は空孔拡散の活性化エネルギーを大幅に増加させ、

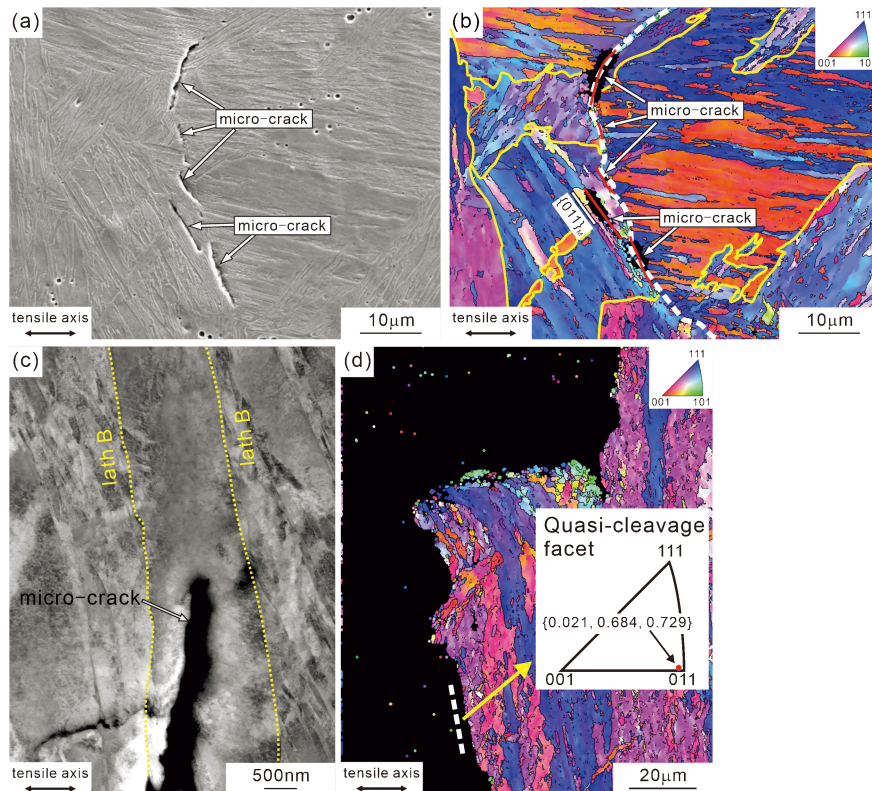


図2 マルテンサイト鋼の水素脆性擬へき開破壊挙動⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾: (a),(b)マイクロクラックの発生(SEM像, EBSD方位マップ), (c)クラック伝播挙動(SEM像), (d)破面(SEM像, EBSD方位マップ). (オンラインカラー)

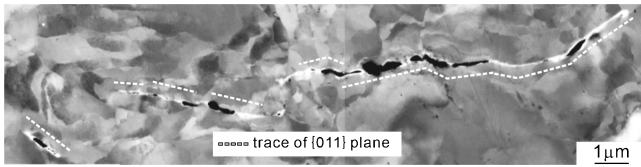


図3 フェライト鋼の水素ぜい性擬へき開破壊挙動(SEM像)⁽¹⁷⁾.

空孔の拡散頻度を極めて低下させる⁽²¹⁾. そのため、転位運動により導入された空孔が水素との相互作用によって{011}すべり面上に高密度で残存し、これらの空孔(ポイド)が連結することによって、{011}面に沿った水素脆性擬へき開破壊が生じると考えられる⁽¹⁷⁾.

3. 水素脆性粒界破壊

マルテンサイト組織中には種々の大角境界が存在する. しかし、水素脆性における粒界破壊は、ほとんどの場合、旧オーステナイト粒界において発生・伝播する⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾. 変形中に水素が旧オーステナイト粒界近傍に優先的に集積することは水素マイクロプリント法などで確認されているが⁽⁹⁾⁽¹³⁾⁽²²⁾⁽²³⁾, なぜ旧オーステナイト粒界という特定の粒界に水素が集積して粒界破壊を引き起こすのか、その要因は明らかになっていない. 著者は、以下の3つの可能性を考えている⁽¹³⁾. (I)ラス境界、ブロック境界、パケット境界といった境界は水冷時などのマルテンサイト変態によって形成される. 一方で、旧オーステナイト粒界はマルテンサイト変態前の母相オーステナイト組織時に粒界であった場所である. そのため、旧オーステナイト粒界における不純物元素の偏析量は他の境界よりも多いと考えられ、偏析不純物元素と水素の相互作用によって旧オーステナイト粒界近傍に水素が集積

する. (II)ラス境界は方位差が最大5°程度の小角境界であり、ブロック境界やパケット境界はマルテンサイトバリエーション間の境界であるため、一定の結晶方位関係を有する. 一方、旧オーステナイト粒界は基本的に特定の方位関係を持たないランダム境界であるため、整合性は他の境界に比べて低い. 整合性が低く、多くの自由体積を含んでいるために、旧オーステナイト粒界に水素が優先的に集積する. (III)マルテンサイト組織の強度を支配する有効結晶粒界・境界は、ブロック境界であると報告されている⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾. しかし、降伏後の塑性変形過程において応力・ひずみが旧オーステナイト粒界近傍に局部的に集中する可能性が考えられ、旧オーステナイト粒界での局所的な応力・ひずみ集中が水素集積を促進する.

水素脆性粒界クラックをSEMおよびEBSDにより解析した結果を図4に示す⁽¹²⁾. 旧オーステナイト粒界を主にクラックは伝播しているが、図4(c)に示すように、クラック伝播挙動は一樣ではなく、一部が旧オーステナイト粒内部を伝播している(赤色矢印). さらに黄色矢印で示す領域では、クラックが旧オーステナイト粒界上で連続していない、つまり、ナノスケールの非破壊リガメントが多く存在している. これまで、粒界破壊におけるクラック伝播は、少なくとも一つの粒界面では連続的であると考えられていた. しかし、図4に示した結果から、粒界クラック伝播は不連続・断続的であり、一樣ではないことが明らかとなった. 図5はクラック先端領域のSEM像である((a)未チャージ材、(b)水素チャージ材)⁽¹⁶⁾. 本研究で使用した合金(Fe-8Ni-0.1C)は未チャージ材であっても粒界破壊が生じるモデル合金である. 未チャージ材ではクラック先端が顕著に鈍化しており、これはクラック先端領域の塑性緩和が比較的広範囲で生じたことに起因している. 一方、水素チャージ材では、未チャージ材と比べるとクラック先端がほとんど鈍化していない. また、粒界

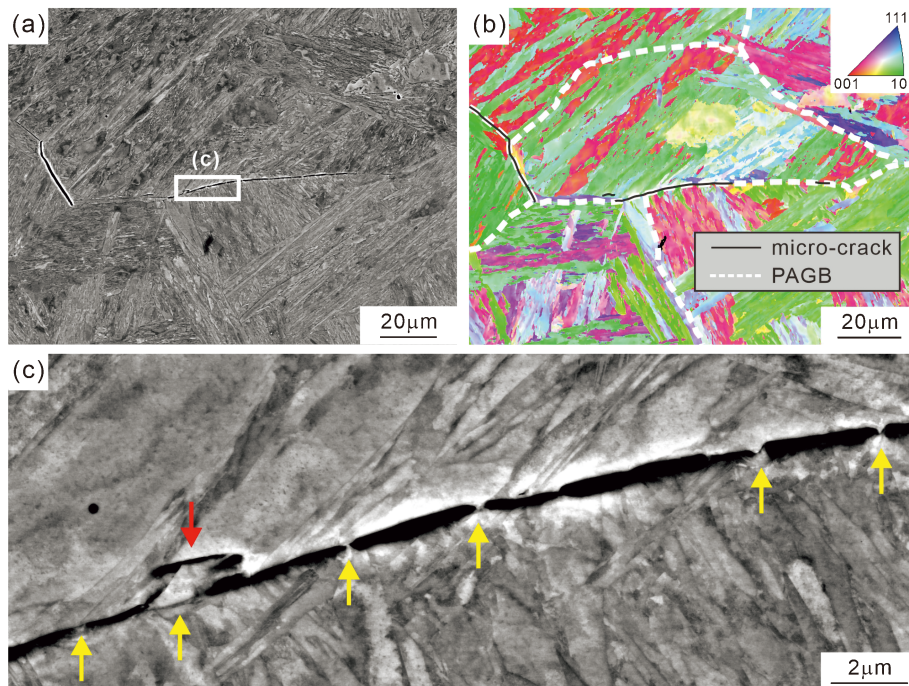


図4 マルテンサイト鋼の水素脆性粒界破壊挙動⁽¹²⁾: (a),(b)マイクロクラックの発生(SEM像, EBSD方位マップ), (c)クラック伝播挙動(SEM像). (オンラインカラー)

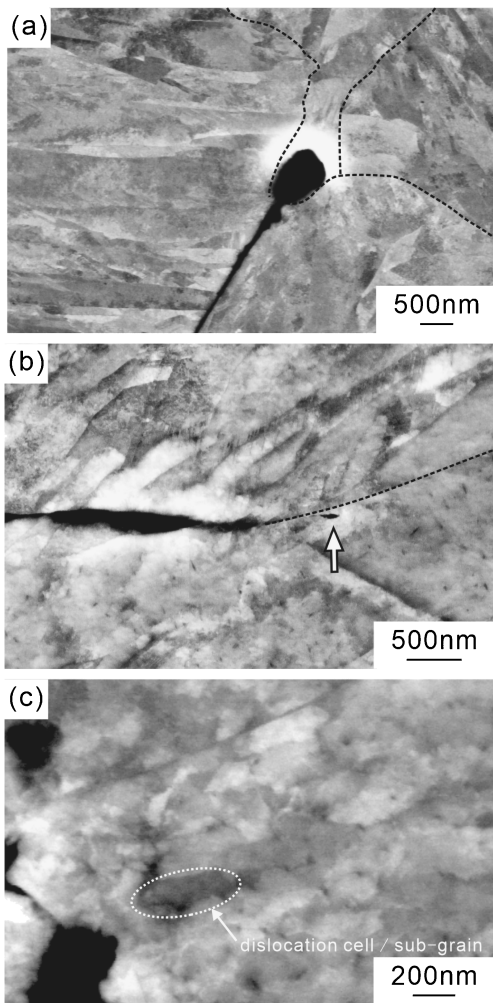


図5 マルテンサイト鋼の粒界破壊挙動⁽¹⁶⁾ (a)未チャージ材, (b),(c)水素チャージ材).

クラック前方の旧オーステナイト粒内に別のクラック(擬へき開クラック)が発生していることを確認できる。図5(c)に示したクラック先端領域では、変形下部組織(転位セルもしくはサブグレイン)が顕著に発達している。これはクラック先端で局所的な塑性緩和が生じていることを意味している。この結果より、未チャージ材では、クラック伝播が一旦停止するとクラック先端が顕著に鈍化するため、そのクラックはもはや伝播することができなくなり、最終破断時のリガメントの破壊によってクラック同士が合体する。一方、水素チャージ材ではクラック先端がほとんど鈍化せず、クラック伝播が一旦停止しても、クラック前方で局所的な塑性緩和が生じるために、旧オーステナイト粒内に新たなクラック(擬へき開クラック)が形成される。そして、粒内を伝播して別の旧オーステナイト粒界に到達すると、再び粒界クラックとして伝播していくものと考えられる。

4. おわりに

水素脆性という現象自体は1875年に発表された古い現象である。しかし、残念ながらその破壊メカニズムの理解は十分ではない。粒界破壊を例にとると、破壊素過程は凝集エネルギー低下による粒界分離(decohesion)と考えることができ

るが、図4, 5に示したように、クラック伝播は粒界分離のみでは説明することができない。水素脆性破壊の詳細を明らかにしていくためには、プラストンに代表されるような新たな概念を破壊現象に導入して、水素の影響下でのポイド発生挙動やクラック伝播挙動の要因を包括的に理解していくことが必要となるだろう。

文 献

- (1) 南雲道彦: 水素脆性の基礎, 内田老鶴圃, (2008).
- (2) 松山晋作: 遅れ破壊, 日刊工業新聞社, (1989).
- (3) A. R. Marder and G. Krauss: *ASM Trans. Quart.*, **62**(1969), 957-964.
- (4) G. Krauss and A. R. Marder: *Metall. Trans.*, **2**(1971), 2343-2357.
- (5) S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi and T. Maki: *Acta Mater.*, **51**(2003), 1789-1799.
- (6) S. Morito, X. Huang, T. Furuhashi, T. Maki and N. Hansen: *Acta Mater.*, **54**(2006), 5323-5331.
- (7) A. Shibata, H. Takahashi and N. Tsuji: *ISIJ Int.*, **52**(2012), 208-212.
- (8) A. Shibata, T. Murata, H. Takahashi, T. Matsuoka and N. Tsuji: *Metall. Mater. Trans. A*, **46A**(2015), 5685-5696.
- (9) Y. Momotani, A. Shibata, D. Terada and N. Tsuji: *Int. J. Hydro. Energy*, **42**(2017), 3371-3379.
- (10) A. Shibata, Y. Momotani, T. Murata, T. Matsuoka, M. Tsuboi and N. Tsuji: *Mater. Sci. Technol.*, **33**(2017), 1524-1532.
- (11) K. Okada, Y. Takeda, A. Shibata and N. Tsuji: *Int. J. Hydro. Energy*, **43**(2018), 11298-11306.
- (12) A. Shibata, Y. Madi, K. Okada, N. Tsuji and J. Besson: *Int. J. Hydro. Energy*, **44**(2019), 29034-29046.
- (13) Y. Momotani, A. Shibata, T. Yonemura, Y. Bai and N. Tsuji: *Scr. Mater.*, **178**(2020), 318-323.
- (14) A. Shibata, T. Yonemura, Y. Momotani, M.H. Park, S. Takagi, Y. Madi, J. Besson and N. Tsuji: *Acta Mater.*, **210**(2021) 116828.
- (15) Y. Momotani, A. Shibata and N. Tsuji: *Int. J. Hydro. Energy*, **47**(2022), 3131-3140.
- (16) A. Shibata, I. Gutierrez-Urrutia, K. Okada, G. Miyamoto, Y. Madi, J. Besson and K. Tsuzaki: *Mater. Sci. Eng. A*, **831**(2022), 142288.
- (17) K. Okada, A. Shibata, W. Gong and N. Tsuji: *Acta Mater.*, **225**(2022), 117549.
- (18) Y. H. Kim and J. W. Morris Jr: *Metall. Trans. A*, **14A**(1983), 1883-1888.
- (19) Y. H. Kim, H. J. Kim and J. W. Morris Jr: *Metall. Trans. A*, **17A**(1986), 1157-1164 (1986).
- (20) A. Nagao, C. D. Smith, M. Dadfarnia, P. Sofronis and I. M. Robertson: *Acta Mater.*, **60**(2012), 5182-5189.
- (21) 松本龍介, 西口直, 武富紳也, 宮崎則幸: *材料*, **63**(2014), 182-187.
- (22) J. Ovejero-Garcia: *J. Mater. Sci.*, **20**(1985), 2623-2629.
- (23) K. Takai, J. Seki and Y. Homma: *Mater. Trans. JIM*, **36**(1995), 1134-1139.
- (24) S. Morito, H. Yoshida, T. Maki and X. Huang: *Mater. Sci. Eng. A*, **438-440**(2006), 237-240.
- (25) A. Shibata, T. Nagoshi, M. Sone, S. Morito and Y. Higo: *Mater. Sci. Eng. A*, **527**(2010), 7538-7544.



柴田曉伸

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2007年3月 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 博士後期課程修了
 2007年4月 東京工業大学精密工学研究所 助教
 2010年4月 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 助教
 2014年10月 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 准教授
 2020年5月-現職
 専門分野: 材料組織学, 材料強度学
 ◎鉄鋼材料を主な研究対象とし, 相変態によるミクロ組織形成メカニズムや破壊挙動とミクロ組織の関係などの研究に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★