HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高強度低合金鋼の高圧水素ガス中における脆化挙動に関する研究［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	荒島, 裕信
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15172号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87132
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Hironobu_Arashima_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　荒島　裕信

学 位 論 文 題 名

高強度低合金鋼の高圧水素ガス中における脆化挙動に関する研究
(Study on embrittlement behavior of high-strength low-alloy steels in high-pressure hydrogen gas.)

水素社会への動きが加速している現在、材料の入手性や経済性などの観点から様々な機器で低合金鋼の使用が検討されているが、これらの材料は水素の影響を受け脆性的な挙動を示すことから、一般社会の中で安心して使用出来るようにするには、水素による影響を正確に把握し理解することが必要である。鋼の高圧水素ガス環境脆性に関しては古くから数多くの研究が行われ様々な知見が得られているが、水素は鋼中を高速で拡散することから直接観察が難しく、水素脆性メカニズムには現在も未解決である。本研究では、室温高圧水素ガス中における低合金鋼の破壊に及ぼす水素の影響について微視的に解析し、破壊挙動メカニズムを解明することを目的とした。供試材は、一般的な構造用材料で、水素社会で使用される可能性の高い低合金鋼の一つである JIS G 4053SNCM439 を対象に、低ひずみ速度引張試験 (Slow Strain Rate Test:SSRT 試験) や低速度で荷重を負荷してき裂の進展開始を評価する手法: ライジングロード試験を高圧水素ガス環境下で行い、電子顕微鏡観察等を中心に水素中でき裂発生および進展挙動におよぼす水素の影響について検討を行った。

第 2 章では、室温、20 MPa の高圧水素ガス環境下で SSRT 試験を行い、引張特性に及ぼす水素の影響を評価し、電子顕微鏡による破面観察により高圧水素ガス中の破壊の特徴について検討を行った。その結果、水素の影響は最大荷重を超えた局部収縮段階の大きな塑性変形が加わることで顕著に現れるが、1000 MPa class 以下の引張強さの試験片では水素中で降伏強さが低下し塑性変形開始時より水素の影響による軟化が表れ、水素により転位運動が促進され、大気中より低い応力で変形が開始したことと、転位運動により内部に水素が運ばれたことで金属中に侵入した水素が転位の弾性応力場と相互作用して転位の周辺に雰囲気を形成し, 転位芯近傍の弾性応力を遮蔽する転位の弾性シールディング効果が減少したことが要因と考えられた。水素中の破壊は大気中と異なり、水素と接触する外周部で発生したき裂が進展することで破壊に至っていることが示され、水素脆性の影響が大きく表れた引張強さの大きな素材は 1 箇所を起点として内部に向かって粒界型 (IG) 破面が大きく拡がっているのに対し、引張強さが小さくなるにつれ外周部には起点の数が増え、いくつもの箇所から擬へき開 (QC) 破面が内部へ向かって広がっており、き裂が発生してもその進展の抵抗が大きく、破壊が進行するまでにより大きな荷重の増加を必要とし、一気に破壊が進行しなかったためと考えられた。つまり、水素中のき裂進展抵抗の大きさの程度が、引張特性における水素脆性の感受性を支配ししていると考えられた。

第 3 章では、切欠引張試験を行うことで塑性変形領域を固定し、き裂発生における応力、ひずみの観点から水素脆性の影響について、評価、検討を行った。その結果、水素中切欠き引張試験においても大気中切欠き引張試験の荷重―変位曲線と同じ挙動を辿るが、大気中の破断荷重より低い値で最大荷重点に到達し破断した。水素中では最大荷重点に到達前に表面にき裂は認められず、最大荷重到達後急激に荷重低下し破断したことは、最大荷重点に到達後、き裂が発生し、進展したものと考えられた。引張強さが 1000 MPa を超え水素の影響が急激に大きくなり切欠引張強さの低下が大きくなるほど粒界破面の割合も大きく、水素脆性の影響の大きさと、破面形態は密接に関係していることがわかった。また、水素中試験後の切欠底の破面観察の結果、破断後の全ての試験片で、切欠底直下に凹凸やクラックの少ない塑性変形の影響を大きく受けた平坦な擬へき開破面が認められ

ており、擬へき開破面の幅は、最大荷重が負荷された時点において切欠底に形成された塑性域の範囲とほぼ同等の値であったことからも、き裂の発生は最大荷重点に到達した時点と考えられた。き裂発生時の切欠底における局所的なひずみ値は切欠形状によらずほぼ一定の値であり、その値は、平滑引張試験における最大荷重点での真ひずみに近い値であった。このことから、材料中にボイドが生成し合体し始める程のひずみが発生した時点で水素性のき裂が発生していると考えられた。更に、引張速度を大きくすることで水素の影響による特性変化は小さくなり、大気中の荷重‐変位曲線に近づいた。破面観察の結果、引張速度の大きなものほど、ディンプル破面の領域が広く、水素の影響を受けている破面の領域が狭くなっており、転位の移動速度に水素が追い付かなかった結果と考えられた。

第 4 章では、CT 試験片を用いた大気中および水素中のライジングロード試験を行い、荷重負荷中の任意の荷重に達したところで除荷し、疲労き裂前縁における水素性のき裂発生および進展状態について、破壊力学的な手法を用いて水素中のき裂発生および進展に関して検討を行った。その結果、水素中の荷重-COD 曲線が大気中の線図から離れ始める荷重においては、予き裂前縁で水素の影響によるき裂がすでに進展していることが観察され、線図上でマクロ的に変化が認められる値より低い荷重において、水素の影響を受けたき裂の発生が始まっていると考えられた。水素の影響によってき裂の発生する応力拡大係数 K_{IHi} 値より更に低い値においても、部分的に予き裂前縁にき裂の発生が認められ、塑性域が発達している段階で進展に至らないまでもすでに部分的にき裂が発生し、き裂先端の応力の増加と共に拡大しているものと考えられた。水素中でのき裂進展開始点の K_{IHi} 値は、大気中の試験でストレッチゾーンが観察され始めた K 値と同等以下の値であり、大きな塑性すべりが発生し転位の射出が増える段階で、予き裂前縁で急激にき裂発生が増加したと考えられた。水素中の試験では、予き裂前縁にストレッチゾーンのような塑性鈍化の痕跡はほとんど認められず、予き裂前縁から直接き裂の発生が観察された結果とも一致する。破壊におよぼす水素の影響として、転位の易動度向上による転位の局所化や空孔の生成が引き起こしているものと考えられたが、水素が鋼中に運ばれ水素が存在することによる結合エネルギーの低下など、格子脆化説の働きなどが複合的に影響を及ぼし割れに至っている可能性が、破面観察などから推測された。

第 5 章では、これまで評価、検討して得られた結果が、市販されている鋼材に対する評価にも適用でき、安全な材料選定の判断基準となるかを評価するため、市場で購入可能な 4 種類の素材を用いて、大気中および水素中の SSRT 特性を評価し、介在物を起点とした初期き裂発生による影響で評価できることが示された。市販されている材料の使用可否についてもこれらの知見で説明できることを確認し、実製品の安全性に対する考え方を示した。

以上、低合金鋼における高圧水素ガス中の水素脆性について、機械的特性評価と破面観察を中心に評価、検討を進めた結果、以下のような破壊形態であることが推察された。水素ガスとの接触により転位の易動度が高くなりひずみの局所化が進むことで、マクロ的に水素の影響が認められるより早い段階で、部分的に割れが発生する。その後、更に負荷が大きくなり、大きなすべり変形が発生し大量に転位の移動が行われる応力状態になった時点で、き裂が急激に増加し、破壊に至ることを明らかにした。基本的には、水素の存在により転位の移動が促進され、転位の局所化が進むことで破壊に至る延性破壊であるが、水素中の特徴的な破面形態から、必ずしも転位の集積だけで破壊したものではなく、水素が存在することによって結合エネルギーを低下させるなどの格子脆化説との複合的な説が合わさって水素脆性が起きているものと考えられた。