



Title	自動車での実使用を考慮した高強度鋼板の水素脆化評価に関する研究
Author(s)	衣笠, 潤一郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15839号
Issue Date	2024-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15839
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/91806
Type	doctoral thesis
File Information	Kinugasa_Junichiro.pdf



学位論文

自動車での実使用を考慮した 高強度鋼板の水素脆化評価に関する研究

Study of Evaluation Method for Hydrogen Embrittlement of
High-Strength Steel Sheets for Actual Use in Automotive

衣笠 潤一郎

2024年2月

目次

第1章 序論

1.1	高強度鋼板の主な用途	1
1.2	鋼板の高強度化および高強度鋼板の適用拡大	2
1.3	高強度鋼板適用時の課題	4
1.3.1	加工性	4
1.3.2	溶接性	4
1.3.3	水素脆化	5
1.4	水素脆化	5
1.4.1	水素脆化とは	5
1.4.2	水素脆化メカニズムに関連する従来の研究	7
1.4.3	内圧説	8
1.4.4	表面エネルギー説	8
1.4.5	格子脆化説	8
1.4.6	自己触媒機構	9
1.4.7	水素助長局所塑性変形理論 (HELP)	9
1.4.8	水素助長歪み誘起空孔理論 (HESIV)	9
1.5	高強度鋼板を対象とした水素脆化評価の例	10
1.5.1	高強度鋼の水素脆化の評価法	10
1.5.2	実環境において鋼中に侵入する水素量の評価	12
1.5.3	鋼中水素の存在箇所の評価	12
1.6	本研究の目的と本論文の構成	14
1.6.1	従来の高強度鋼板の水素脆化評価法に関する課題	14
1.6.2	本研究の目的	15
1.6.3	本論文の構成	15
	第1章の参考文献	17

第2章 実環境下で鋼中に侵入する水素の評価

2.1	緒言	21
-----	----	----

2.2	実験方法	22
2.2.1	供試材	22
2.2.2	試験環境および試験片形状	24
2.2.3	分析方法	25
2.3	実験結果	26
2.3.1	大気暴露試験における腐食量とさび性状	26
2.3.2	鋼中に侵入した水素量の測定結果	27
2.3.3	U字曲げ試験片の加工度の違いと水素量	29
2.3.4	U字曲げ試験片の割れ挙動	30
2.4	考察	31
2.4.1	腐食量とさび性状が吸蔵水素量に与える影響	31
2.4.2	加工の違いが大気腐食環境下での吸蔵水素量に与える影響	33
2.4.3	鋼中の吸蔵水素量とU字曲げ試験片の遅れ破壊挙動	33
2.5	結言	34
	第2章の参考文献	35

第3章 積雪環境下での鋼材の腐食量および鋼中に侵入する水素の評価

3.1	緒言	37
3.2	実験方法	38
3.2.1	供試材	38
3.2.2	暴露試験環境および試験期間	38
3.2.3	評価方法	38
3.3	実験結果	39
3.3.1	暴露試験期間における試験環境	39
3.3.2	暴露試験後の鋼材の外観	41
3.3.3	暴露試験期間における鋼材の腐食量および腐食速度	44
3.3.4	暴露試験 140 d さびの XRD 分析	44
3.3.5	暴露試験 140 d さびと地鉄界面における EPMA 元素分布	45
3.3.6	雪中に含まれるイオン種	46
3.3.7	U字曲げ試験片の試験後外観	46

3.3.8	鋼中に侵入した水素量	47
3.4	考察	48
3.4.1	地面（建屋屋上の床面）からの高さが腐食速度に与える影響	48
3.4.2	暴露試験環境が腐食に与える影響	48
3.4.3	鋼材の腐食量とさび組成の関係	49
3.4.4	鋼中水素量と腐食速度の関係	50
3.4.5	埋雪環境下における地面（建屋屋上の床面）からの高さが腐食に与えるメカニズム	51
3.4.6	埋雪環境下にて鋼材表面で生じる電気化学反応	52
3.5	結言	53
第3章の参考文献		54
第4章 局所水素の評価		
4.1	緒言	56
4.2	実験方法	57
4.2.1	供試材	57
4.2.2	水素可視化を行うモデル試料	57
4.2.3	SIMS を用いた水素可視化	59
4.2.4	FEM による応力およびひずみの解析	59
4.3	実験結果	60
4.3.1	応力勾配を有するモデルでの評価	60
4.3.2	ひずみ分布を有するモデルでの評価	64
4.4	考察	65
4.4.1	応力勾配が水素分布に与える影響	65
4.4.2	ひずみが水素分布に与える影響	67
4.5	結言	69
第4章の参考文献		70
第5章 成形を考慮した新たな鋼板の水素脆化評価		
5.1	緒言	72

5.2	実験方法	73
5.2.1	成形方法(マルシニアック法)	73
5.2.2	水素脆化評価	75
5.2.3	SIMSによる水素可視化	76
5.2.4	EBSDによる組織解析	77
5.3	実験結果	77
5.3.1	各成形モードの試験片を用いた水素脆化評価	77
5.3.2	SIMSを用いた水素可視化	78
5.3.3	ひずみモードおよび相当塑性ひずみ量が水素脆化特性に与える影響	79
5.3.4	EBSDによる組織解析	80
5.4	考察	82
5.4.1	マルシニアック法を用いた水素脆化評価	82
5.4.2	EBSDによる組織解析	83
5.4.3	ひずみモードおよび相当塑性ひずみ量が水素脆化特性に与える影響	84
5.5	結言	85
	第5章の参考文献	86
	第6章 結論	88
	謝辞	91
	業績目録	92

目次

第1章 序論

1.1 高強度鋼板の主な用途	1
1.2 鋼板の高強度化および高強度鋼板の適用拡大	2
1.3 高強度鋼板適用時の課題	4
1.3.1 加工性	4
1.3.2 溶接性	4
1.3.3 水素脆化	5
1.4 水素脆化	5
1.4.1 水素脆化とは	5
1.4.2 水素脆化メカニズムに関連する従来の研究	7
1.4.3 内圧説	8
1.4.4 表面エネルギー説	8
1.4.5 格子脆化説	8
1.4.6 自己触媒機構	9
1.4.7 水素助長局所塑性変形理論 (HELP)	9
1.4.8 水素助長歪み誘起空孔理論 (HESIV)	9
1.5 高強度鋼板を対象とした水素脆化評価の例	10
1.5.1 高強度鋼の水素脆化の評価法	10
1.5.2 実環境において鋼中に侵入する水素量の評価	12
1.5.3 鋼中水素の存在箇所の評価	12
1.6 本研究の目的と本論文の構成	14
1.6.1 従来の高強度鋼板の水素脆化評価法に関する課題	14
1.6.2 本研究の目的	15
1.6.3 本論文の構成	15
第1章の参考文献	17

第2章 実環境下で鋼中に侵入する水素の評価

2.1 緒言	21
--------	----

2.2	実験方法	22
2.2.1	供試材	22
2.2.2	試験環境および試験片形状	24
2.2.3	分析方法	25
2.3	実験結果	26
2.3.1	大気暴露試験における腐食量とさび性状	26
2.3.2	鋼中に侵入した水素量の測定結果	27
2.3.3	U字曲げ試験片の加工度の違いと水素量	29
2.3.4	U字曲げ試験片の割れ挙動	30
2.4	考察	31
2.4.1	腐食量とさび性状が吸蔵水素量に与える影響	31
2.4.2	加工の違いが大気腐食環境下での吸蔵水素量に与える影響	33
2.4.3	鋼中の吸蔵水素量とU字曲げ試験片の遅れ破壊挙動	33
2.5	結言	34
	第2章の参考文献	35

第3章 積雪環境下での鋼材の腐食量および鋼中に侵入する水素の評価

3.1	緒言	37
3.2	実験方法	38
3.2.1	供試材	38
3.2.2	暴露試験環境および試験期間	38
3.2.3	評価方法	38
3.3	実験結果	39
3.3.1	暴露試験期間における試験環境	39
3.3.2	暴露試験後の鋼材の外観	41
3.3.3	暴露試験期間における鋼材の腐食量および腐食速度	44
3.3.4	暴露試験 140 d さびの XRD 分析	44
3.3.5	暴露試験 140 d さびと地鉄界面における EPMA 元素分布	45
3.3.6	雪中に含まれるイオン種	46
3.3.7	U字曲げ試験片の試験後外観	46

3.3.8	鋼中に侵入した水素量	47
3.4	考察	48
3.4.1	地面（建屋屋上の床面）からの高さが腐食速度に与える影響	48
3.4.2	暴露試験環境が腐食に与える影響	48
3.4.3	鋼材の腐食量とさび組成の関係	49
3.4.4	鋼中水素量と腐食速度の関係	50
3.4.5	埋雪環境下における地面（建屋屋上の床面）からの高さが腐食に与えるメカニズム	51
3.4.6	埋雪環境下にて鋼材表面で生じる電気化学反応	52
3.5	結言	53
	第3章の参考文献	54
第4章 局所水素の評価		
4.1	緒言	56
4.2	実験方法	57
4.2.1	供試材	57
4.2.2	水素可視化を行うモデル試料	57
4.2.3	SIMS を用いた水素可視化	59
4.2.4	FEM による応力およびひずみの解析	59
4.3	実験結果	60
4.3.1	応力勾配を有するモデルでの評価	60
4.3.2	ひずみ分布を有するモデルでの評価	64
4.4	考察	65
4.4.1	応力勾配が水素分布に与える影響	65
4.4.2	ひずみが水素分布に与える影響	67
4.5	結言	69
	第4章の参考文献	70
第5章 成形を考慮した新たな鋼板の水素脆化評価		
5.1	緒言	72

5.2	実験方法	73
5.2.1	成形方法(マルシニアック法)	73
5.2.2	水素脆化評価	75
5.2.3	SIMSによる水素可視化	76
5.2.4	EBSDによる組織解析	77
5.3	実験結果	77
5.3.1	各成形モードの試験片を用いた水素脆化評価	77
5.3.2	SIMSを用いた水素可視化	78
5.3.3	ひずみモードおよび相当塑性ひずみ量が水素脆化特性に与える影響	79
5.3.4	EBSDによる組織解析	80
5.4	考察	82
5.4.1	マルシニアック法を用いた水素脆化評価	82
5.4.2	EBSDによる組織解析	83
5.4.3	ひずみモードおよび相当塑性ひずみ量が水素脆化特性に与える影響	84
5.5	結言	85
	第5章の参考文献	86
	第6章 結論	88
	謝辞	91
	業績目録	92

第1章 序論

1.1 高強度鋼板の主な用途

世界における自動車の生産台数は1950年には約1000万台であったが、1970年で約3000万台、1990年で約4800万台¹⁾、2010年で約7800万台²⁾と成長を続け、2020年から2021年にかけてはCOVID-19の影響もあり約7800から8000万台と伸びは停滞したものの³⁾、2030年には約1億台⁴⁾の生産が予想されており、今後も伸張が見込まれている。自動車は主に鉄やアルミニウムなどの金属材料、ガラスなどの無機材料、ゴムやプラスチックなどの樹脂材料、潤滑油などの油脂類などから構成されているが、その中でも鉄鋼材料は重量比率の内訳で約6から7割程度を占めており、自動車製造において主要な材料と位置づけられる。自動車に用いられる鉄鋼材料は構造材や外板に用いられる鋼板、ばねやボルト等に用いられる線材、成形焼結させた上で種々部品に加工される鉄粉などがあるが、その中でも鋼板は最も使用量が多く重量比率の内訳で4割程度と言われており、自動車の製造に欠かせない材料のひとつと言える⁵⁻⁷⁾。

自動車車体における鋼板の適用先はフードやルーフ、ドア、フェンダーなどの車体外板、キャビン周りのボデー骨格、シャシー、足回りなど多岐にわたるため、適用部位に求められる特性(強度、伸びや絞りなどの加工性)に応じ、これまで国内外の鉄鋼会社にて鋼への種々の元素添加、熱処理パターン工夫により種々の特性を有する鋼板が開発されている⁸⁾。しかしながら Fig. 1-1 に示すように、基本的には代表的な鋼板特性の指標である鋼板強度と加工性(伸びなど)の関係はトレードオフとなっている。

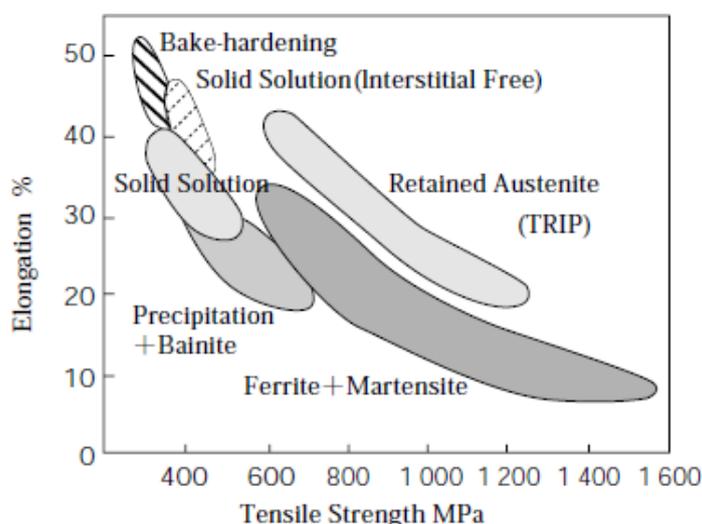


Fig.1-1 Elongation of high tensile strength cold rolled steel sheets as a function of tensile strength⁸⁾

1.2 鋼板の高強度化および高強度鋼板の適用拡大

近年問題とされている地球温暖化の主要因として、二酸化炭素（CO₂）やメタンなどの温室効果ガスが挙げられ、その約90%をCO₂が占めるとされている⁹⁾。CO₂の主な排出源として、エネルギー転換や産業部門、運輸部門などが挙げられる¹⁰⁾。日本のCO₂換算の排出量は、1990年度で1300百万トン弱、2000年度で1400百万トン弱、その後2013年度まで1300から1400百万トン弱と20年程度ほぼ一定の排出量であった。しかし環境意識の高まりやCO₂削減に関する各種宣言の影響もあり、2014年度以降CO₂排出量は低減が続いており、2020年度では1150百万トンまで低下している¹¹⁾。世界各国でCO₂の排出量を見かけ上ゼロ（排出と吸収の差し引きとして）にするカーボンニュートラル¹²⁾に関する宣言が世界各国から出されており¹³⁾、そのような中で日本でも2030年度までに温室効果ガスを2013年度から46%削減、さらに2050年までに実質ゼロにする宣言¹⁴⁾がなされている。しかしこの目標値に対してはまだまだ大きなギャップがあり、今後更なるCO₂排出量の削減が求められている。

ここで運輸部門に焦点を当てると、世界各国で制定されている自動車におけるCO₂排出目標値は年々厳しさを増している¹⁵⁾。自動車におけるCO₂排出は主に走行時の燃料燃焼に伴うものであるため、走行時の燃費を改善することにより、CO₂排出量を削減することが出来ると考えられる。**Fig. 1-2**は自動車の車体重量と燃費値の関係を示しており¹⁶⁾、車両重量の大きい車ほど燃費値が低い、すなわち車体重量とCO₂排出量は正の相関があることがわかる¹⁷⁾。

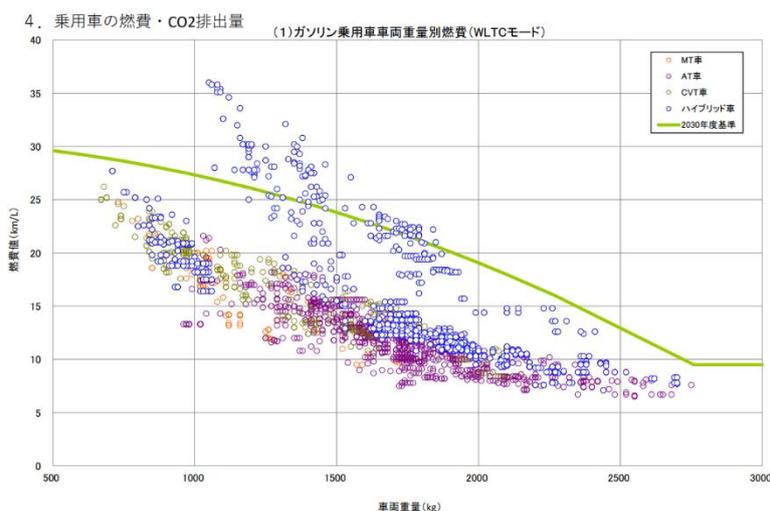


Fig.1-2 Vehicle weight as a function of fuel economy figures ¹⁶⁾

自動車の燃費を改善する手法として、内燃機関の高効率化、内燃機関とモータを併用したハイブリッド化などが挙げられ、近年ではより CO₂ 排出を抑制する目的で完全な電動化が指向されている。しかしながら電池製造に係るコスト、電池そのものの重量、充電施設の整備、また電極材の産地の地政学的リスクなど多くの課題があるため、普及速度は高まっているものの、世界全体で考えるとまだ限定的と言える。また燃料をガソリンなどの化石燃料から水素に転換する手法もあるが、こちらもエンジンやタンクなど車両に搭載する金属材料の水素に対する耐性の問題から現状では高コストな耐水素脆化特性を有する材料を使わざるを得ないこと、および水素供給施設の問題があり普及は限定的である。そのような中でこれら手法と比較するとその効果はやや小さいが、投資コストが比較的安く容易に適用出来る手法として、鉄鋼材料をより比重の小さい金属、例えばアルミニウムなどの軽量素材への置換は実用的な手段と考えられる。しかしながらアルミニウムは製造時に多量の電力を使用すること¹⁸⁾、また鉄鋼材料に比べて高価であることから、近年普及の速度は高まっているものの、その適用はまだ高価格帯の自動車を中心と言える。アルミ板材の場合、フードやドア、フェンダー、トランクなどの蓋物部品を中心として適用が進んでいる¹⁹⁾。

また、車両衝突時の乗員の安全を確保するため、自動車の衝突安全規制も強化されている。**Table 1-1** は自動車の衝突安全規制の状況であり²⁰⁾、各国、地域で複雑な衝突状況を考慮した厳しい規制が制定されている。

Table 1-1 Collision safety regulations in each country²⁰⁾

実施機関	試験方法	評価方法
米国運輸省道路交通安全局 (NHTSA)	フルラップ前面衝突試験 (対リジッド・バリア、速度35mph：約56km/h)	乗員傷害値による 5段階評価
	側面衝突試験 (対ムービングバリア、速度38.5mph：約62km/h)	
	ロールオーバー試験	
	ESC、サイドエアバック等装備有無	
	チャイルドシート使用性評価	
米国道路安全保険協会 (IIHS)	オフセット前面衝突試験 (対デフォームブル・バリア、速度64km/h)	車体変形、乗員傷害値による 4段階の総合評価
	SUV側面衝突試験 (対ムービングバリア、速度50km/h)	
	後突頭部傷害保護試験	
	ルーフ強度試験	
	ESC装備有無を評価	
欧州Euro NCAP	オフセット前面衝突試験 (後席子供の乗員含む) (対デフォームブル・バリア、速度64km/h)	左記全評価項目、 評価結果を重み付け集計し、 総合評価結果
	側面衝突試験 (後席子供の乗員含む) (対ムービングバリア、速度50km/h)	
	ボール側面衝突試験	
	後突頭部傷害保護試験	
	歩行者 (頭部・脚部) 保護性能試験	
	ESC 装備率評価	
	運転席、助手席、後席シートベルトリマインダー装備有無	
スピードリミッター装備有無		
オーストラリア/NZ 各州政府他 A-NCAP	オフセット前面衝突試験 (対デフォームブル・バリア、速度64km/h)	車体変形、 乗員傷害値による総合評価
	側面衝突試験 (ボール試験はオプション：対ボール29km/h) (対ムービングバリア、衝突、速度50km/h)	
	歩行者 (頭部・脚部) 保護性能試験	
	ESC装着有無	
韓国 韓国建設交通部 KNCA	フルラップ前面衝突試験 (対リジッド・バリア、速度56km/h)	乗員傷害値による 各項目別5段階評価
	側面衝突試験 (対ムービングバリア、速度55km/h)	
	歩行者 (頭部・脚部) 保護性能試験	
	後突頭部傷害保護試験	
	ブレーキ性能試験	
	ロールオーバー試験	
中国 中国自動車技術研究所 C-NCAP	フルラップ前面衝突試験 (後席AF05乗員含む) (対リジッド・バリア、速度50km/h)	車体変形、 乗員傷害値による総合評価
	オフセット前面衝突試験 (後席AF05乗員含む) (対デフォームブル・バリア、速度56km/h)	
	側面衝突試験 (ムービングバリア、速度50km/h)	
	シートベルトリマインダー、ISO-FIXアンカッジ有無	

自動車における燃費規制による CO₂ 排出量削減と衝突安全規制を両立し、さらにコストやリサイクル性の問題を満足出来るひとつの策として、高強度鋼板の適用が挙げられる。高強度鋼板を適用することで、部品として同一性能を維持しながら鋼板の板厚を薄くすることが可能であり、結果として部品重量を低減することが出来る²¹⁾。

1.3 高強度鋼板適用時の課題

1.3.1 加工性

鋼板強度と加工性（例えば伸び）は、1.1 で述べた通り一般的にトレードオフの関係にあることが知られている。従って鋼板強度が高くなると不可避免的に伸びの低下により加工性が低下することになるが、これは鋼板を使用する側としては好ましくない現象である。そのため高強度でも高い加工性を有する鋼板の開発が望まれている。

自動車ボデー骨格、周辺部品への高強度鋼板の適用が拡大している⁶⁾。一般的に鋼板強度が高くなると成形性の制約²²⁾やプレス成形後の反りやスプリングバックなどの問題など形状凍結性も劣化する²³⁾。これらを解決する手法として最高強度が 1500 MPa 級²⁴⁾や 1800 MPa 級の熱間プレス用鋼²⁵⁾が開発されている。しかし、熱間プレスを行うためには一般的に鋼板をオーステナイト単相域の温度帯まで加熱する必要があるため、加熱に必要なエネルギーとして電力等が必要となり従来の冷間プレスと比較して CO₂ 排出量の増加は不可避である。また加熱やプレスした金型内での部材の冷却工程が必須なことから生産性も低く、加熱炉などの投資コストも必要である。

そのため近年では合金元素および熱処理の工夫により高い加工性（例えば伸び）を有する 1180 MPa 級高強度鋼板^{26),27)}や、より高強度の 1470 MPa 級高強度鋼板²⁸⁾も開発されている。さらに先進事例として、新構造材料技術研究組合（ISMA : Innovative Structural Materials Association）では引張強度 1500 MPa－伸び 20%の鋼板を開発し²⁹⁾、実際にプレス成形を行い自動車部品への適用の可能性を示している³⁰⁾。ただしこの事例は鋼板の炭素量が 0.4%と高いため、次項に示すように自動車の製造において多用される抵抗スポット溶接に工夫が必要と考えられる。

1.3.2 溶接性

鋼板の強度を高める手法として、結晶粒の微細化、固溶強化、析出および分散強化、加工強化などの手法が挙げられ³¹⁾、工業的にはこれら手法を適宜組み合わせることで高強度鋼

が製造されている。この中で C は侵入型元素として鉄に固溶し、種々組織の形成や変態点などに影響を及ぼす重要な元素であること、また安価で強度を著しく向上させることの出来る元素であるが、過剰に添加すると延性や靱性、溶接性の劣化³²⁾、継手強度の劣化を招く³³⁾。

自動車車体の製造において、ボデー部分における鋼板の接合は主に抵抗スポット溶接が用いられ、その点数は一台あたり 4000~5000 打点程度³⁴⁾と言われている。また高強度鋼板のスポット溶接性は合金元素（例えば C や Si、Mn など）の添加により軟鋼板に比べて鋼板の電気抵抗が大きく発熱が大きいことから適正な溶接条件が狭くなる傾向にある³⁴⁾。抵抗スポット溶接だけでは無く、フレームやサスペンションなどに適用されるアーク溶接においても溶接時は急速に加熱・冷却を受けるが、炭素量が多いと溶接時の入熱による焼きが入った際の硬度が高く靱性が低くなるため、割れが発生する問題が生じる³⁵⁾。

1.3.3 水素脆化

水素脆化の詳細は 1.4 で述べるため、ここでは薄鋼板に議論の焦点を絞りその課題について述べる。

自動車ボデー骨格を構成する鋼成形体は、薄鋼板に対してプレス成形を行うことで複雑な形状に成形加工され部材として利用される。ここで水素脆化に影響を与える材料因子（強度など）は、部材に求められる特性で決まる。力学因子（残留応力）は主に部材の形状とプレス過程により決まるものであり、残留応力が低くなるように工程設計されるものの、形状の均一性を重視した工程が好まれるためその低減には限界がある。環境因子（環境から鋼中に侵入する水素）は、自動車は世界中の様々な環境で使用されるため、この値の把握が高強度鋼を安全に使用する際のひとつの目安となり、重要な要素と考えられる。

1.4 水素脆化

1.4.1 水素脆化とは

水素脆化とは、鋼部材を使用する際にその使用環境で発生した微量な水素が鋼中に侵入し、鋼材の強度や延性、靱性の低下を引き起こす現象のことであり、引張強さ 1180 MPa を超える強度レベルの鋼材で問題となることがある。**Fig. 1-3** は鋼材の引張強度と水中 100 時間の破断強度の関係を示しており³⁶⁾、引張強さ 1.2 GPa を超える強度レベルの鋼材では、鋼材の腐食反応に伴い鋼材に水素が侵入する環境である水中において、その破断強度が低

下する、すなわち脆化を示すことが知られている。素材の破壊現象である「水素脆化割れ」は自動車車体の安全性に影響を及ぼすものであり、高強度鋼を安全に使用するためにはその懸念を払拭する必要がある。

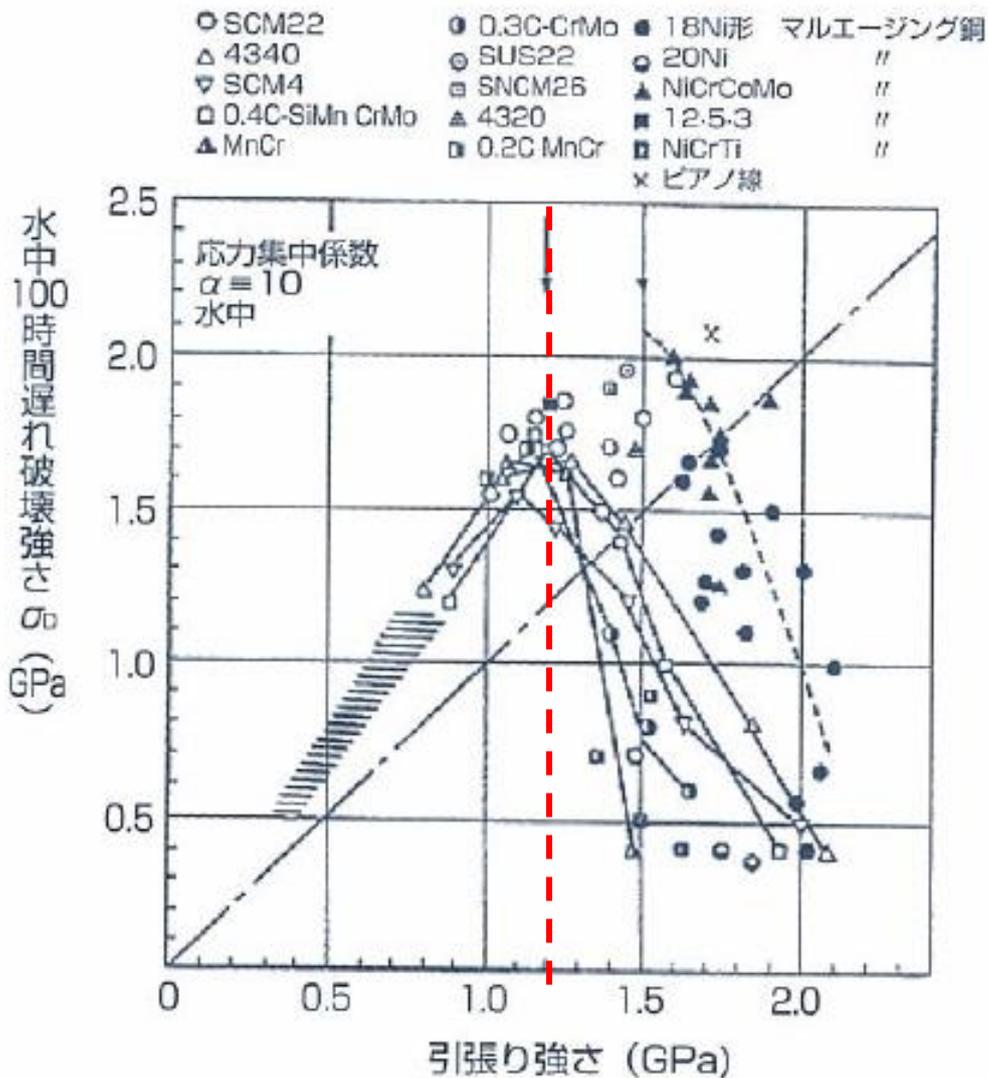


Fig.1-3 Fracture strength at 100 hours in water as a function of tensile strength of the steels ³⁶⁾

また実環境における水素脆化は、**Fig. 1-4** に示すように鋼材の腐食に伴い表面に応力集中の起点となるピットの発生、また腐食反応に伴う水素の発生が生じ、その後ピットの成長による応力集中と鋼中への水素侵入と応力集中部への水素の拡散と集中が生じ、ある時間経過後に微量の水素により生ずる脆性破壊であることから「遅れ破壊」とも言われている。

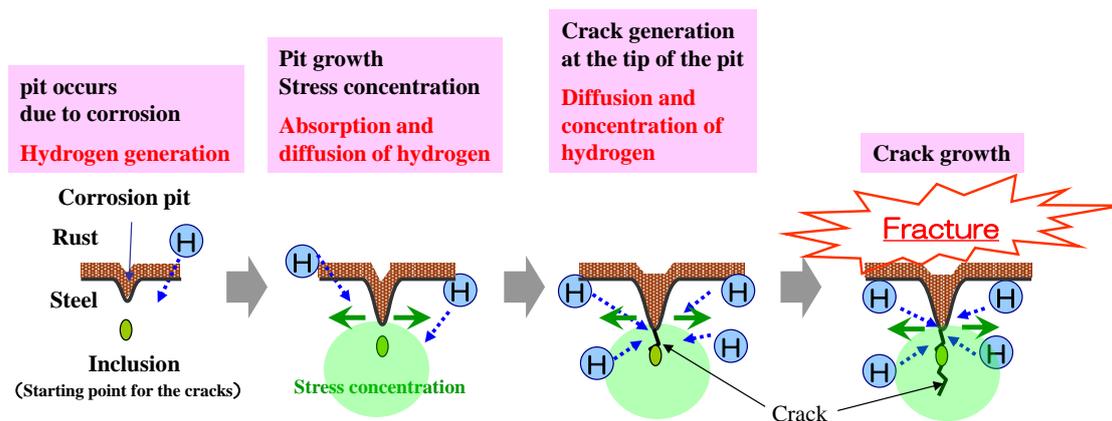


Fig.1-4 Schematic representative of hydrogen embrittlement mechanisms that may occur in an actual environment

水素脆化に影響を及ぼす因子として、**Fig. 1-5** に示すように材料因子（鋼材強度、母材組織）、力学因子（締付応力：ボルト、残留応力：薄鋼板）、環境因子（使用環境から鋼材に侵入する水素）が挙げられ、これらが重畳することで水素脆化が発生すると考えられる。

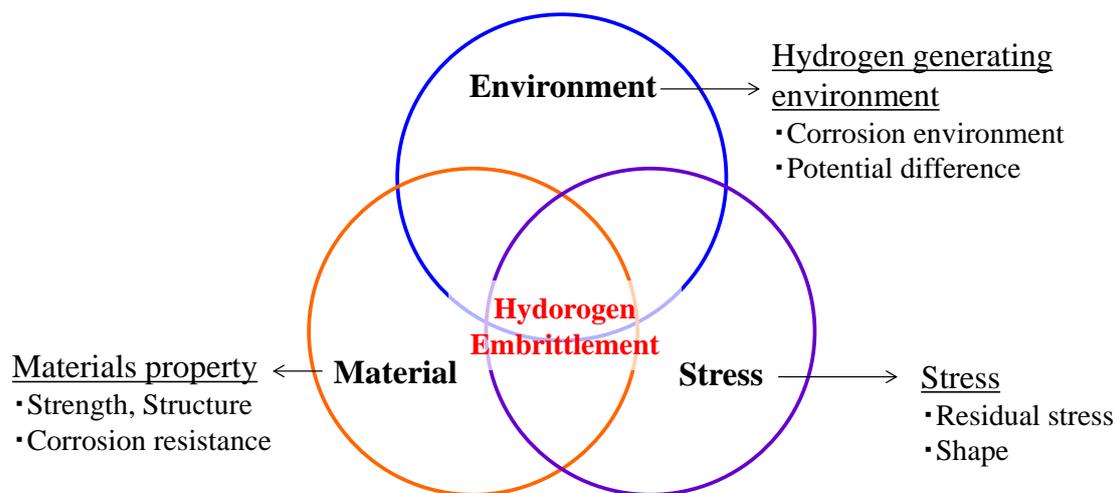


Fig.1-5 Factors affecting hydrogen embrittlement

1. 4. 2 水素脆化メカニズムに関連する従来の研究

水素脆化のメカニズムについては諸説があるが、これまで主だって議論されたものとして内圧説、表面エネルギー説、格子脆化説、自己触媒説、水素助長局所塑性変形理論 (HELP: Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity)、水素助長歪み誘起空孔理論 (HESIV: Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancies) などが挙げられる。これらは松山³⁷⁾や南雲³⁸⁾による詳細な解説があるため、ここでは例示した説の概要のみ述べる。なお近年の研究から、実環境で生じる可能性の高いと考えられる、応力やひずみが付与された高強度鋼

が 1 ppm 未満の少ない水素量で破壊する現象（いわゆる「遅れ破壊」）については、高強度鋼の使用のされ方（加工、応力、環境など）や破断形態（粒界破壊を伴わない破面）などを考慮すると、水素助長歪み誘起空孔理論（HESIV）により水素脆化が生じている可能性が高いと考えられる^{39),40)}。

1.4.3 内圧説

石油産業では掘削した原油中に含まれる硫化水素（ H_2S ）が起因となり、古くから比較的 low strength の鋼材でも外部から侵入した水素が鋼材内部（例えば MnS などの鋼中介在物と母材界面に生じるすきま）に分子状水素として析出してすることで生じるふくれ（ブリストア）や割れなどが生じることが知られている。Zapffe ら⁴¹⁾ は水素が溶接部、鍛鋼材などに存在する介在物などの不均一部分に水素ガスとして析出し、それに伴い発生する内部応力に起因した割れを生じさせることを指摘している。

1.4.4 表面エネルギー説

き裂表面への水素吸着による表面エネルギーの低下でき裂の不安定化が進行する説であり、Petch⁴²⁾ が提唱したものである。これによると、表面エネルギー γ を温度 T 、圧力 P の二原子分子気体が乖離して Langmuir 吸着したときの表面エネルギーは吸着が無いときの表面エネルギーを γ_0 として

$$\gamma = \gamma_0 - 2\Gamma_s k T \ln[1 + (AP)^{1/2}]$$

Γ_s : Γ の飽和値 k : Boltzmann 定数 A : 定数

として、室温の Fe への水素吸着について、 $A = 5 \times 10^4 \text{ mm}$ として、 P の値から Sievert 則を用いて計算した水素濃度と γ の関係を求めており、わずかな水素吸着でも γ の低下が顕著になることを示している。

1.4.5 格子脆化説

Troiano らにより水素が原子間結合力を低下させる考え⁴³⁾ が提案され、それに対し Oriani らはき裂先端における水素濃度の増加を加味して定式化を行った^{44),45)}。Oriani らはき裂の進展が塑性変形ではなく原子結合の切断による場合、き裂先端にごく近い非線形弾性領域における局所引張応力 σ' が最大原子間結合力 F_m （理想強度）を超えること

$$\sigma' = \kappa \sigma (L/\rho)^{1/2} \geq n F_m(c')$$

σ : 負荷外部応力 L : き裂長さ ρ : き裂先端の曲率半径 n : 結晶面の単位面積あたりの原子数 c' : 最大結合力の場所における局所水素濃度 κ : 比例定数
で、 F_m が水素の影響を受けるとしている。

1. 4. 6 自己触媒機構

水素が塑性不安定性を助長し、局所化した塑性域で微小割れの生成を助長する現象から、Hirth は水素が第二相粒子の界面剥離、すなわち不均一サイトの生成を助長すれば、それを起点とした局所せん断変形域の中で塑性不安定化が起き、その局所変形帯の中で新たな不均一サイトの生成が連鎖的に進行し、水素による局所せん断変形とボイド生成が進んでいく説⁴⁶⁾を提唱している。

1. 4. 7 水素助長局所塑性変形理論 (HELP)

水素による応力緩和やクリープ速度の増加など、水素が転位の運動を助長することはほぼ確かであり、Tabata と Birnbaum らが行った実験では、水素環境においてき裂先端からの転位の発生が容易になってき裂が活性化する結果⁴⁷⁾が得られている。このことから水素が転位の易動度を増加させ、き裂先端領域のせん断変形を局在化して延性破壊の進行を助長する考えである水素助長局所塑性変形理論 (HELP : Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity) が提唱された。この考えは固溶水素濃度が高まる局所領域で起きれば良いので、試料のマクロ的な変形応力の低下は観察されなくても良い。

1. 4. 8 水素助長歪み誘起空孔理論 (HESIV)

水素脆化における水素の作用として、塑性変形に伴う原子空孔の生成とその凝集を助長し、延性的な破壊の進行を容易にしたもの^{48),49)}が、南雲により提案された水素助長歪み誘起空孔理論 (HESIV : Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancies) である。これまでの理論は水素によるき裂の内圧の増加や第二相界面剥離を別にすれば固溶水素の作用を想定している。一方、本理論は比較的弱いトラップ状態の水素と材料中に存在する空孔との相互作用に着目したものであり、空孔が塑性変形に伴って生成される動的過程における水素との作用が重要である。水素分析法として昇温脱離法 (TDA : Thermal Desorption Analysis) の普及に伴い、TDA における水素放出曲線における温度のパラメータが材料中の各種欠陥と水素との結合エネルギーに対応するため、塑性変形に伴う水素吸蔵量の増加や放出曲線

の変化から、格子欠陥の変化に伴う水素量や脆化挙動の変化に関する考察が行われている^{50),51)}。なお TDA における水素放出曲線は鋼中に水素トラップサイトとして種々存在する格子欠陥から放出された水素の合算値であるため、理論計算を用いた放出ピークの分離⁵²⁾や放出温度と格子欠陥の解析⁵³⁾もなされている。

1.5 高強度鋼板を対象とした水素脆化評価の例

1.5.1 鋼板の水素脆化の評価法

これまでに種々の水素脆化試験法が提案されており、**Fig. 1-6**にその一例の模式図を示す³⁷⁾。その手法は基本的に1.4.1で述べたように、水素脆化に影響を与える因子である力学因子（応力や形状）、環境因子（水素量）を調整したものであり、試験片に対してテコや環状治具などを使い引張応力やひずみを付与し、電気化学的手法や酸浸漬を用いて鋼材に水素を供給し、割れを発生させる手法である。評価結果の出力のひとつとして、鋼材にある水素量や応力を付与し、一定時間が経過した後に割れるか割れないかを評価する“寿命評価”（例えば定荷重試験、定ひずみ試験）が挙げられる。ここで力学因子や環境因子の程度を変えることで、どんな環境でどれ位の応力がかかると水素脆化するかわからないか、また水素脆化しない限界値（応力や水素量）を求める手法である。

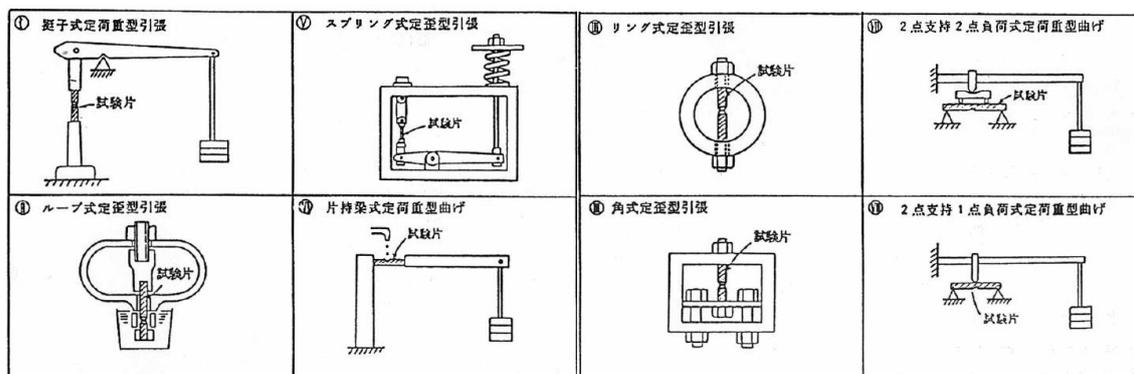


Fig.1-6 Example of proposed hydrogen embrittlement test apparatus³⁷⁾

しかしながら寿命評価は試験片に“割れ”が生じないと優劣評価が出来ないため、その評価に時間を要することが大きな欠点である。また試験条件によっては破壊しないため、その試験条件が適切かどうかの判断が付かない。これらの課題を解決する手法のひとつとして、微速度引張試験（SSRT : Slow Strain Rate Technique）⁵⁴⁾が提案されている。**Fig. 1-7**にSSRTの模式図を、**Fig. 1-8**にSSRTによる鋼材の水素脆化の評価例を示す。SSRTは試験

片に水素を付与、または付与しながら、 $\mu\text{m}/\text{min}$ オーダーの極めて遅いひずみ速度を付与し続けることで試験片を強制破断させる手法であり、鋼材間の耐水素脆化特性を相対的に迅速、簡便に評価できる手法として知られている。また SSRT で得られる結果は定荷重試験との相関もあることが報告されている⁵⁵⁾。

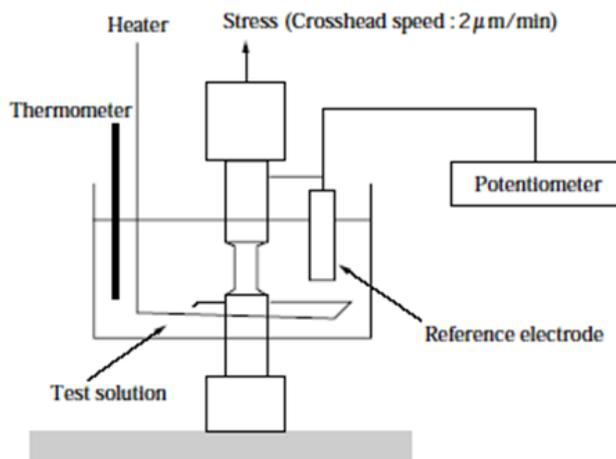


Fig.1-7 Scheme drawing of SSRT test equipment⁵⁴⁾

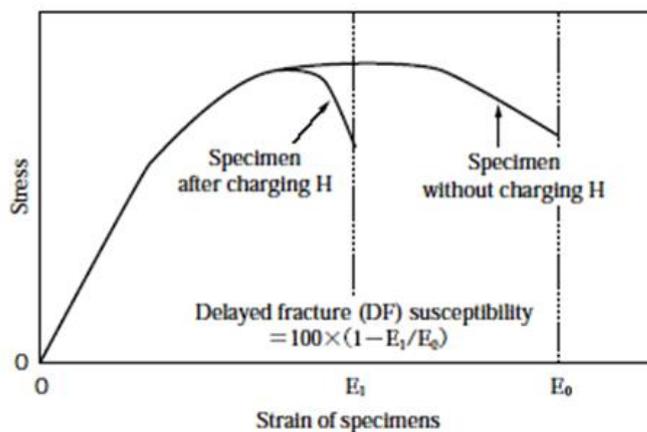


Fig.1-8 Evaluation method of SSRT test⁵⁴⁾

また水素量を基準とした水素脆化評価法として、鋼材にある応力を負荷しても水素脆化が生じない水素量 (H_C) と、使用環境から鋼材に侵入する水素量 (H_E) を比較し、 $H_C > H_E$ の関係ならば水素脆化が生じないという考え方がある。Fig. 1-9 に考え方の模式図を示す。これは鈴木ら⁵⁶⁾ が概念を作り、山崎ら⁵⁷⁾ が発展させたものであり、使用環境において鋼材に水素脆化が発生するか否かを簡易的に評価する手法と考えられる。

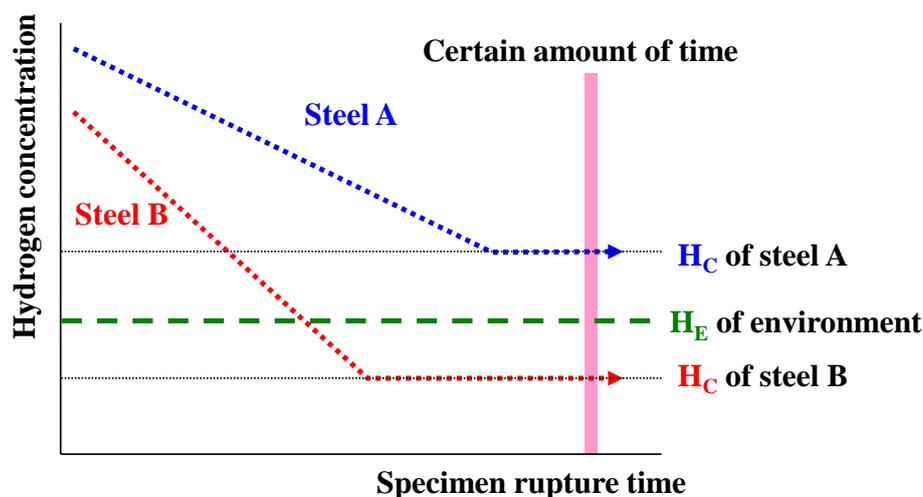


Fig.1-9 Concept of hydrogen embrittlement evaluation using H_C and H_E

1. 5. 2 実環境において鋼中に侵入する水素量の評価

実環境における鋼中への水素の侵入は、鋼板表面で生じる腐食反応に起因するものであると考えられ、詳細メカニズムは 2. 1 で述べる。これまで高強度鋼を題材として、実環境下における鋼材中に侵入する水素量を評価した研究例⁵⁸⁾があるが、引張強度が 1180 MPa 級以上の実用的な自動車用高強度鋼板を想定した研究例はほとんどない。

1. 5. 3 鋼中水素の存在箇所の評価

1. 4. 8 に記載したように TDA を用いることで鋼中に吸蔵される水素量や鋼中での水素トラップサイトの同定が可能になったものの、TDA では原理的に測定する試料全体からの情報しか得られないため、鋼中の具体的にどの箇所に水素が存在しているかは評価出来ない。水素脆化は前述の通り、材料強度、残留応力、水素量が重畳した点で生じると考えられるため、本質的には局所水素の評価が重要であるが、それが可能な手法はごく限られているのが現状である。

局所水素の観察（可視化）技術についても、水素マイクロプリント法（HMT : Hydrogen Microprint Technique）⁵⁹⁻⁶¹⁾、銀デコレーション法（Ag-crystaldecoration technique）⁶²⁾、トリチウム・オートラジオグラフィー（TAR : Tritium AutoRadiography）⁶³⁾、二次イオン質量分析法（SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry）⁶⁴⁾、3D-AP（Three-dimensional Atom Probe）⁶⁵⁾、表面電位⁶⁶⁾、半導体化学センサ⁶⁷⁾、 WO_3 薄膜⁶⁸⁾、オペランド水素顕微鏡⁶⁹⁾、ケルビンプローブ⁷⁰⁾ など、種々の手法が提案されている。これらの詳細な手法は原著および解説記事⁷¹⁾ に詳細が記載されている。**Fig. 1-10** はこれら水素可視化の手法を空

間分解能と水素検出感度でマッピングしたものになる。

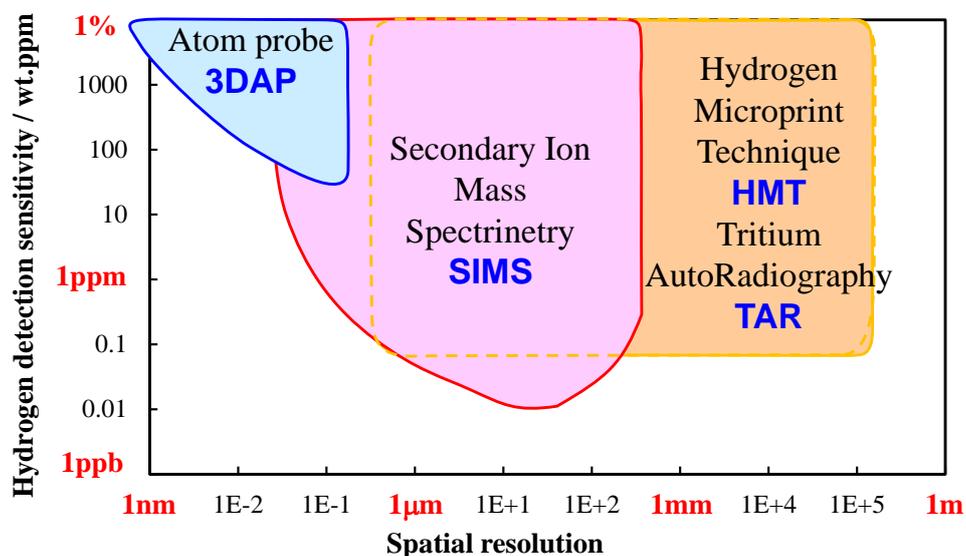


Fig.1-10 Spatial resolution of various evaluation methods capable of hydrogen visualization as a function of hydrogen detection sensitivity

局所水素の観察（可視化）技術の中でも SIMS は以下の点で水素脆化を考える上での局所水素分析に適した装置のひとつと考えられる。その理由として水素原子に関連した化学反応を介さず直接イオン種を検出出来ること、および水素脆化を考える際のスケール感として想定されるサブ μm 領域⁷²⁾を ppb から ppm オーダーの高感度で分析出来る⁷³⁾ことが挙げられる。

SIMS の分析部（質量分析計）はセクター型（磁場型）、四重極型、TOF 型（飛行時間型）に分類される。またアプリケーションでの分類は、照射イオンの量の多い方から①バルク分析（極微量元素の検出：湿式分析レベル）、②深さ方向分析（深さ方向における微量元素の偏析、拡散挙動）、③面分析（二次元空間における微量元素の偏析、拡散挙動）、④状態分析（極表面における官能基の同定）がある。

鋼中水素の分析は、このうち③の特徴を主に使用する。ここで SIMS による水素分析の課題として、水素の高いバックグラウンド、分布の経時変化への対応が必要となる。前者の水素バックグラウンドの発生要因は SIMS のチャンバー内や試料表面に付着した水 (H_2O)、炭化水素 (C_xH_y)、その他有機化合物 ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) によるものであり⁷⁴⁾、水素を含まない試料でも水素が検出されることが 1970 年代から認識されていた。

前者のバックグラウンドに対しては、バックグラウンドの無い希少同位体（水素の場合は重水素 D、三重水素 T）を利用する⁷⁵⁾、試料に付着する水の量を低減する、水素チャージ

材の測定の前後に水素チャージ材と同一区間から採取した未チャージ材の水素強度を測定し、バックグラウンド水素強度を予測する方法⁷⁶⁾、などの手法が挙げられる。また、後者の経時変化に対しては、水素の分布に関して考えた場合、水素は鋼中から外部へ拡散することを考慮する必要がある。水素化物など安定な状態で存在する水素の分析は1970年代に確立されていたが、金属中を拡散する水素の分析は現在まで試行錯誤が続いており、例えば冷却ステージを用いて試料を冷却し水素の拡散速度を低下させて逃散を防止する方法^{77),78)}や、水素を in-situ 注入する方法^{79),80)} が検討されている。

鋼中における水素存在位置の分析については、限られた資源(水素)をいかに効率良く(高感度で)分析するかが鍵となるため、①二次イオン化率の最大化(シグナル量を増やす:一次イオンにCsを使用すること、負イオンを検出することで、水素の二次イオン化率を最大化出来る)、②透過率の最大化(シグナルを無駄にしない:走査二次イオン像による検出により、発生した二次イオンのロスを最小化出来る)、③バックグラウンド回避(ノイズレス:自然界に存在する比率として、軽水素の1/6000である重水素を活用し、同位体標識により水に起因するバックグラウンドを無視出来る手法、さらにバックグラウンドとなる鉄基材の結晶方位に由来するイオン収率差を解消するため、基材(^{72}FeO)からのイオン強度で規格化することにより⁸¹⁾を採用することにより、従来では検出が難しかったサブ μm 領域、1ppmオーダーの水素を高感度に検出することが出来る。

1.6 本研究の目的と本論文の構成

1.6.1 従来の高強度鋼板の水素脆化評価法に関する課題

高強度鋼板を安全に使用するために、適切な水素脆化評価法の確立が求められている。従来は、力学因子(ボルトやばねなどの線材や条鋼を対象とした評価法では短軸引張、薄鋼板を対象とした評価法ではU字曲げ試験片)に対し環境因子(促進試験では塩酸などの強酸に浸漬、実環境においては散発的な大気暴露試験)を組み合わせることで、高強度鋼の水素脆化挙動を評価してきた。しかし、力学因子や環境因子、その両方に対して自動車用高強度鋼板の使用状況を適切に考慮した評価法は無い。

自動車の実使用および鋼板の水素脆化メカニズムから、以下の課題がある。1) 大気暴露試験により鋼板の割れや鋼中水素量の評価に関して、特に1470 MPa程度の強度レベルを想定した場合、0.4%-C程度またはSCM440などのボルト用鋼の成分を参考にしたもの⁵⁸⁾がほとんどであり、自動車用高強度鋼板として工業的・実用的な成分系(抵抗スポット溶接

性を考慮すると 0.2%-C 程度) での検討例はほとんどない。2) 鋼中の水素分布の推算に関して、水素脆化が生じると考えられるサブ μm 領域における局所水素の評価手法は極めて限られる。従って、多くの手法は TDA で求めたバルクの水素量と、FEM などを用いて推算した応力を加味して計算から求められている⁸²⁻⁸⁴⁾。そのため、実際に水素脆化が生じると考えられる領域で特に応力やひずみと水素の存在状態の関係を適切に評価している例は無い。3) 鋼板に特有のプレス成形の影響を加味した評価法が存在しないことである。これまでに提案されている試験法の多くは U 字曲げ試験片を用いたものであり、U 字曲げ試験片の曲げ部の半径および曲げ部への負荷応力を変化させ、そこに水素を添加することで水素脆化が発生する水素量进行评估する手法⁸⁵⁾ や曲げ半径および負荷応力を系統的に変化して水素量と共に水素脆化が生じる領域を三次元的に示したもの⁸⁶⁾ がある。しかし、いずれも曲げ加工しか考慮出来ておらず、プレス成形に伴い生じる複雑なひずみの状態は考慮出来ていない。

1.6.2 本研究の目的

工業的には水素量を基準として、H_c (鋼材に割れが発生する (最小) 水素量) と H_E (ある環境中において鋼材に吸蔵される (最大) 水素量) の大小関係で割れの有無を評価する場合が多い。しかし、水素脆化リスクを適切に評価出来ているとは言いがたい。適切な評価のためには、1) 種々の環境における工業的・実用レベルでの 1470 MPa 級高強度鋼板 (0.2%-C) を用いた水素脆化の有無および鋼中水素量の評価法の開発、2) 鋼中における水素存在位置の可視化技術の開発、3) 薄鋼板に特有のプレス成形を加味した新たな水素脆化評価手法の開発が必要である。

これらの課題を解決する研究開発を行うことで、これまでに例の無い力学因子と環境因子の両方に対して自動車の使用状況を適切に考慮した新たな水素脆化評価法を構築することを目的とする。

1.6.3 本論文の構成

第 1 章では本研究に取り組む背景として、自動車における高強度鋼板の適用例の増加と更なる高強度化の進展、高強度鋼板の適用における課題を述べた。さらにその中で製品の安全性に関わる水素脆化に関して、評価法の例やその課題に関して従来技術の整理を行った。

第 2 章では、実環境下での 1470 MPa 級高強度鋼の水素脆化挙動および鋼中に吸蔵され

る水素量の評価として、日本国内で腐食環境の異なる試験地に U 字曲げ試験片を長期間暴露し、水素脆化の有無および水素量の経時変化を調査することを目的とした。

第 3 章では、第 2 章での検討に加え、自動車の使用環境として想定される積雪（埋雪）環境下での鋼板の腐食、および鋼中に侵入する水素量を調査するため、降雪地である北海道札幌市の冬～春期（2021 年 12 月～2022 年 4 月）に暴露試験を行い、埋雪環境の違いが鋼板の腐食量および水素量に与える影響を調査することを目的とした。

第 4 章では、水素脆化が発生すると考えられるサブ μm 領域に集積する 1 ppm 未満の微量水素を評価する手法が無い場合、二次イオン質量分析法を用いる水素可視化技術の構築、および応力やひずみ集中部における水素濃化の可視化を検討することを目的とした。

第 5 章では、鋼板はプレス成形されて部品として使用されるが、プレス成形を考慮した適切な評価手法が存在しないため、鋼板の成形性評価で用いられる成形限界線図を用い、プレス成形に伴うひずみモードが水素脆化特性に与える影響を評価する手法を検討することを目的とした。

第 6 章は本論文の総括である。

第1章の参考文献

- 1) 日本国際情報学会紀要 : No2, (2005), 50
- 2) 国際自動車工業連合会, 2010 年生産統計 : <https://www.oica.net/category/production-statistics/2010-statistics/> (参照 2023-08-20)
- 3) 一社) 日本自動車工業会 : <https://www.jama.or.jp/statistics/facts/world/index.html> (参照 2023-08-20)
- 4) 矢野経済研究所プレスリリース No.2799 : https://www.yano.co.jp/press-release/show/press_id/2799
- 5) M. Tone, S. Hayashi, and S. Sudo : *TOYOTA Technical Review*, **53** (2004), 40.
- 6) H. Kawasaki : *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **20** (2015), 308.
- 7) Y. Omiya : *Kobe-Steel Eng. Rep.*, **57** (2007), 2.
- 8) Y. Okano, and H. Shirasawa : *Kobe-Steel Eng. Rep.*, **47** (1997), 38.
- 9) 環境省 2020 年度温室効果ガス排出量 (確報値) 概要 : <https://www.env.go.jp/content/900518857.pdf> (参照 2023-08-20)
- 10) 環境省 2020 年度温室効果ガス排出量 (確報値) 概要 : <https://www.env.go.jp/content/000128749.pdf> (参照 2023-08-20)
- 11) 環境省 2020 年度温室効果ガス排出量 (確報値) について : <https://www.env.go.jp/content/900518858.pdf> (参照 2023-08-20)
- 12) 環境省ホームページ、脱炭素ポータル : https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon_neutral/about/
- 13) 日本貿易振興機構ホームページ、COP27 に係る各国・地域の反応 : <https://www.jetro.go.jp/biznews/feature/COP27.html> (参照 2023-08-20)
- 14) 環境省ホームページ、脱炭素ポータル https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon_neutral/road-to-carbon-neutral/ (参照 2023-08-20)
- 15) 環境省「諸外国における車体課税のグリーン化の動向」, 平成 28 年 12 月
- 16) 国土交通省 : 「自動車燃費一覧 (令和 5 年 3 月) 4.乗用車の燃費・CO2 排出量」, <https://www.mlit.go.jp/jidosha/content/001597634.pdf> (参照 2023-11-13)
- 17) 国土交通省ホームページ, 自動車燃費目標基準について . http://www.mlit.go.jp/jidosha/jidosha_fr10_000005.html (参照 2023-08-20)
- 18) T. Murakami : *Materia Jpn.*, **58** (2019), 553.

- 19) T. Anami : *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **67** (2016), 639.
- 20) 国土交通省、自動車総合安全情報、諸外国のアセスメント、
<https://www.mlit.go.jp/jidosha/anzen/02assessment/foreignCountries.html> (参照 2023-08-20)
- 21) K. Saito : *Materia Jpn.*, **53** (2014), 585.
- 22) Y. Tamai, Y. Yamasaki, A. Yoshitake, and T. Imura : *J. Jpn. Soc. Technol. Plast.*, **51** (2010) 68.
- 23) 磯前保広、西野創一郎 : 自動車技術論文集, **53** (2022), 1122.
- 24) N. Kojima : *Press Working*, **42** (2004), 38.
- 25) K. Hikida, T. Nishibata, H. Kikuchi, T. Suzuki, and N. Nakayama : *Materia Jpn.*, **52** (2013), 68.
- 26) T. Murata, S. Hamamoto, Y. Utsumi, T. Yamano, Y. Futamura, and T. Kimura : *Kobe-Steel Eng. Rep.*, **66** (2017), 17.
- 27) Y. Toji, K. Hasegasa, K. Kawamura, H. Kawanabe, and H. Shigemoto : *Materia Jpn.*, **48** (2009), 129.
- 28) 佐藤健太郎、二塚貴之、堺谷智宏、吉岡真平、玉井良清 : 自動車技術会論文集, **53** (2022), 675.
- 29) 新構造材料技術研究組合 ISMA, 革新鋼板の開発, <https://isma.jp/steelsheet/>, (参照 2023-04-03)
- 30) 革新構造材料とマルチマテリアル [下], オーム社 (2023 年)
- 31) Y. Okada : *J. of the Jpn. Soc. of Prec. Eng.*, **51** (1985), 897.
- 32) K. Ushioda, H. Yoshimura, H. Kaido, and K. Kimura : *Tetsu-to-Hagane*, **100** (2014), 716.
- 33) S. Kabasawa : *J. Jpn. Weld. Soc.*, **60** (1991), 495.
- 34) T. Konishi : *J. Jpn. Weld. Soc.*, **74** (2005), 512.
- 35) H. Suzuki : *Tetsu-to-Hagane*, **70** (1984), 2179.
- 36) S. Yamamoto, and T. Fujita : *Kobe-Steel Eng. Rep.*, **18** (1968), 93.
- 37) S. Matsuyama : Okurehakai, Nikkankogyoshinbunsha, Tokyo, (1989), 1.
- 38) M. Nagumo : Fundamentals of Hydrogen Embrittlement, Uchidaroukakuho, Tokyo, (2008),
- 39) Y. Tsuchida : *J. High Press. Inst. Jpn.*, **57** (2019), 34.
- 40) T. Chiba, T. Chida, T. Omura, D. Hirakami and K. Takai : *Scr., Mat.* **233** (2023), 115072.
- 41) C. A. Zapffe and C. E. Sims : *Trans. AIME*, **145** (1941), 225.
- 42) N. J. Petch : *Phil. Mag.*, **1** (1956), 331.
- 43) R. P. Frohberg, W. J. Barnett and A. R. Troiano : *Trans. ASM*, **47** (1955), 892.

- 44) R. A. Oriani and H. Josephic : *Acta Metall.*, **22** (1974), 1065.
- 45) R. A. Oriani and H. Josephic : *Acta Metall.*, **25** (1977), 979.
- 46) J. P. Hirth, in “Hydrogen Effects in Materials”, Eds. A. W. Thompson and N. R. Moody, pp. 507-522, TMS, Warrendale, (1996)
- 47) T. Tabata and H. K. Birnbaum : *Scr. Metall.*, **18** (1984), 231.
- 48) M. Nagumo : *Mater. Sci. Tech.*, **20** (2004), 940.
- 49) M. Nagumo, M. Nakamura and K. Takai : *Metall. Mater. Trans. A*, **32A** (2001), 339.
- 50) K. Suzuki : *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **68** (2018), 581.
- 51) K. Takai : *Zairyo-to-Kankyo*, **60** (2011), 230.
- 52) Y. Tsuchida, and K. Ebihara : *Tetsu-to-Hagane*, **103** (2017), 653.
- 53) K. Ebihara : *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **71**, (2022) 481
- 54) W. Urushihara, F. Yuse, T. Nakayama, Y. Namimura, and. Ibaragi : *Kobe-Steel Eng. Rep.*, **52** (2002), 57.
- 55) E. Akiyama : *Zairyo-to-Kankyo*, **60** (2011), 184.
- 56) S. Suzuki, S. Ishii, T. Miyagawa, and H. Harada : *Tetsu-to-Hagane*, **79** (1993), 227.
- 57) S. Yamazaki, and T. Takahashi : *Tetsu-to-Hagane*, **83** (1997), 454.
- 58) T. Kushida : Okurehakai-Kaimei-no-Shintenkai, ISIJ, Tokyo, (1997), 145.
- 59) E. Perez and J. Qvejero-Garcfa : *Scr. Metall.*, **16** (1982), 161.
- 60) J. Ovejero-Garcia : *J. Mater. Sci.*, **80** (1985), 2623.
- 61) A. Nagao, S. Kuramoto, M. Kanno and T. Shiraga : *Tetsu-to-Hagane*, **86** (2000), 24.
- 62) T. Schober and C. Dieker : *Metall. Trans.A*, **14A** (1983), 2440.
- 63) J. P. Laurent and G. Lapasset : *Int. J. Appl. Radiation*, **24** (1973), 213.
- 64) K. Takai, J. Seki and Y. Homma : *Mater. Trans. JIM*, **36** (1996), 1134.
- 65) J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi and T. Tarui : *Scripta Materialia*, **63** (2010), 261.
- 66) H. Katayama, T. Katsumura, T. Akashi, and Y. Tsutsumi : *ISIJ Int.*, **61** (2021), 1215.
- 67) K. Miyamoto, M. Kaneko, M. Wang, C. F. Werner and T. Yoshinobu : *ISIJ Int.*, **61** (2021), 1330.
- 68) Y. Sugawara, H. Saito : *ISIJ Int.*, **61** (2021), 1201.
- 69) N. Miyauchi, K. Hirata, Y. Murase, H. A. Sakaue, T. Yakabe, A. N. Itakura, T. Gotoh, and S. Takagi : *Scripta Materialia*, **144** (2018), 69.
- 70) C. Larignon, J. Alexis, E. Andrieu, L. Lacroix, G. Odemer, and C. Blanc : *Electrochimica Acta*,

- 110** (2013), 484.
- 71) E. Akiyama : *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **21** (2016), 630.
- 72) M. Koyama, M. Rohwerder, C. C. Tasan, A. Bashir, E. Akiyama, K. Takai, D. Raabe, and K. Tsuzaki : *Mat. Sci. and Tech.*, **33** (2017), 1481.
- 73) K. Takai : *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 271.
- 74) C. W. Magee and E.M. Botnickm : *J. Vac. Sci. Tech.*, **19** (1981), 47.
- 75) K. Takai, Y. Chiba, K. Noguchi and A. Nozue : *Metall. Mater. Trans. A*, **33** (2002), 2659.
- 76) T. Awane, Y. Fukushima, T. Matsuo, S. Matsuoka, Y. Murakami, and S. Miwa : *Anal. Chem.*, **83** (2011), 2667.
- 77) A. Nishimoto, T. Awane et al. : *ISIJ Int.*, **55** (2015), 335.
- 78) O. Sobol, G. Holzlechner, G. Nolze, T. Wirth, D. Eliezer, T. Boellinghaus, W. E.S. Unger : *Mat. Sci and Eng. A*, **676** (2016), 271.
- 79) J. Kim, and C. C. Tasan : *Int. J of Hydro. Energy*, **44** (2019), 6333.
- 80) O. Sobol, F. Straub, Th. Wirth, G. Holzlechner, Th. Boellinghaus and W. E.S. Unger : *Scientific Reports*, (2016), 1.
- 81) S. Yabu, M. Kawamori, J. Kinugasa and F. Yuse: *Proc. JSSE Conf. on Springs and Restitution Effect*, Japan Society of Spring Engineers, Tokyo, (2016), 13.
- 82) A. Nozue : *Okurehakai-Kaimeino-Shintenkai*, ISIJ, Tokyo, (1997), 197.
- 83) S. Takagi, T. Inoue, T. Hara, M. Hayakawa, K. Tsuzaki, and T. Takahashi : *Tetsu-to-Hagane*, **86** (2000), 689
- 84) E. Perez and J. Qvejero-Garcfa : *Scr. Metall.*, **16** (1982), 161.
- 85) K. Hayashi, N. Fujita, S. Takebayashi, M. Takahashi, and Y. Sakuma : *Materia Japan*, **44** (2005), 254
- 86) Y. Toji, S. Takagi, M. Yoshino, K. Hasegawa, and Y. Tanaka : *Tetsu-to-Hagane*, **95** (2009), 887.

第 2 章 実環境下で鋼中に侵入する水素の評価

2.1 緒言

近年自動車において乗員の安全確保の観点から種々の衝突安全性に関する規制¹⁾が制定されている。また CO₂ 排出削減の観点から燃費規制²⁾が制定されている。この双方の課題を解決する手段のひとつとして自動車への高強度鋼の適用が進んでいる。しかしながら 1180 MPa を超える強度レベルでは鋼材に水素が侵入することで生じる水素脆化³⁾が懸念される。

自動車は世界中の種々の環境で走行することが想定されるが、鋼材が曝される環境は降雨や降雪による濡れ、好天時の乾きが繰り返される「大気腐食環境」と考えられる。これら大気腐食環境下での鋼材の腐食は Evans モデル⁴⁾により整理されている。鋼材表面が濡れている状態ではアノード反応 (Fe の溶解: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) とカソード反応 (O₂ の還元: $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$) が生じ、これら反応に伴ってさび (Fe の酸化物、水酸化物) が生じる。また鋼材表面が乾燥する際には生成したさびの酸化反応が生じ、さらに加水分解を起こすことで Fe 水酸化物や水素イオンが発生、蓄積 ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$) していき^{5), 6)}、これら反応で発生した水素イオンが電子を受け取り原子化 ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ad}}$) することで鋼中に侵入⁷⁾する。

大気腐食環境下では一般的に時間の経過に伴い鋼材表面はさびに覆われていくが、そのさび性状を制御することによって耐食性を改善した鋼材として耐候性鋼^{8), 9)}が挙げられる。耐候性鋼は 1930 年代に米国で開発されたものであるが、Cu、Ni、P 等の元素を少量添加することにより大気腐食環境下で鋼材表面に緻密で密着性の良いさび層を形成させることで腐食を抑制した鋼¹⁰⁾である。その後の研究¹¹⁻¹⁵⁾により、Cu、Ni はより保護性の高い非晶質さびの形成促進作用があるという知見が得られている。

前述の Evans モデルに基づくと、大気腐食環境下で水素脆化の原因となる水素の発生、および鋼材への水素侵入は腐食反応に起因するものと考えられる。第 2 章では鋼材表面に形成するさび性状を制御することによって鋼材への長期的な水素侵入性を低減できるかについて、自動車の使用環境として想定される大気腐食環境下で検討を行った。また自動車用部材へ適用される鋼板は種々の形状に加工されることが想定されるため、鋼板に加わった加工が鋼材に侵入する水素量に与える影響についても検討を行った。さらに大気腐食環境下において水素脆化が発生するか否かの判断については、環境から侵入する水素量 (H_E)

と割れが発生する水素量 (H_c) において、 $H_c < H_E$ の関係になった場合に水素脆化が発生する考え方^{16),17)} が提唱されている。第2章では 1180~1470 MPa 級の高強度鋼板において、鋼板の強度レベル、組織形態、および鋼板に加えた加工や応力状態が大気腐食環境下の水素脆化においても当てはまるかについても検討を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材

供試材には A 鋼 (1470 MPa 級 TBF 鋼)、B 鋼 (1470 MPa 級 DP 鋼)、C 鋼 (1180 MPa 級 DP 鋼) を用いた。TBF (Trip-aided Bainitic Ferrite) 鋼¹⁸⁻²⁰⁾ は母相を高い転位密度を持つラス状ベイニティックフェライト組織とし、炭化物を含まない組織としている。またラス状ベイニティックフェライトの間に安定な微細な残留オーステナイトを存在させることで、高い延性と水素トラップ能を兼備させた鋼組織である。DP (Dual Phase) 鋼²¹⁾ は母相をマルテンサイト、第二相をフェライトとした鋼板であり、980 MPa を超える高強度鋼において強度と延性の確保が容易²²⁾ なため一般的に用いられている。

Table 2-1 に A~C 鋼の化学組成を示す。いずれも真空溶製にて鋼塊を作成し、熱間圧延、冷間圧延を行った後、A 鋼は Fig. 2-1 の左図に示したオーステンパ処理¹⁸⁻²⁰⁾、B 鋼、C 鋼は Fig. 2-1 の右図に示した焼入れ焼戻しを行い所望の強度レベルに調整した。Fig. 2-2 に A~C 鋼の代表的な組織 (SEM 像) を示す。A 鋼はベイニティックフェライト組織、B 鋼、C 鋼はマルテンサイト主体で一部フェライトを含む組織である。

Table 2-1 Chemical composition of sample steels / mass %

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ti	Others
A	0.2	1.5	2.5	0.01	0.001	0.05	Mo, Nb, Cu, Ni
B	0.2	0.4	1.9	0.01	0.001	0.05	Cu, Ni
C	0.1	0.7	1.9	0.01	0.001	0.05	-

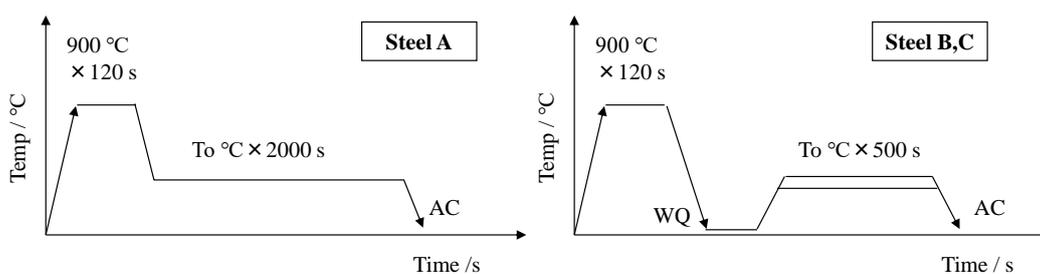


Fig. 2-1 Heat treatment condition

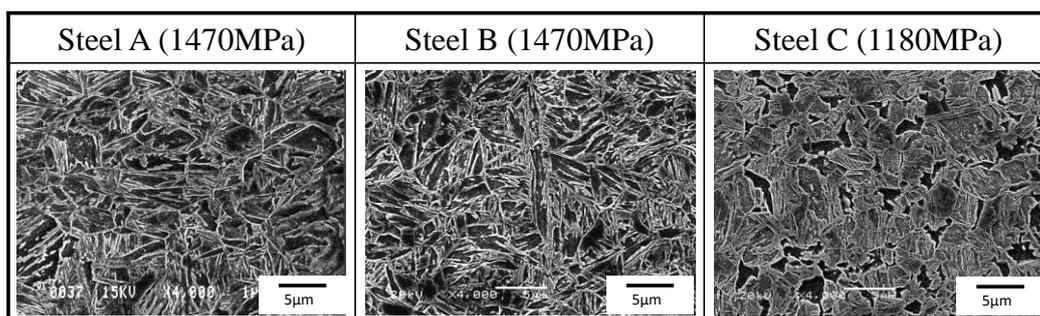


Fig. 2-2 SEM microstructure of steel A to C

鋼中への侵入水素量の評価、および水素脆化試験に供する試験片形状は、自動車用部材への適用を想定して曲げ加工となる U 字曲げ試験片を用いた。Fig. 2-3 に U 字曲げ試験片の作製手順を示す。供試材から圧延方向を長手とする 150 mm×30 mm×1.2 mm の短冊状鋼片を採取し、鋼片長辺端面はシャー切断のせん断加工時に生じる加工ひずみの影響を排除するためフライス加工を行った。短冊状鋼片の長手方向の中央部に対し曲げ半径 5 mm、10 mm、15 mm、20 mm とした三点曲げによる U 字形状の曲げ加工を行った後、曲げ加工部にひずみゲージを貼り付け、U 字形状に曲げた鋼片の足部に通したボルトとナットを締め付けることにより曲げ加工部に応力を負荷した。なおここでの負荷応力は、曲げ加工部にひずみゲージを貼り付け、ボルトを締め付けることでヤング率とひずみ量を乗じた値に相当するひずみとしている。腐食量の調査は供試材から圧延方向を長手とする 150 mm×70 mm×1.2 mm の試験片を採取し、150 mm×70 mm の一面以外の不要な腐食を防止するため樹脂でマスキングを行い試験材とした。

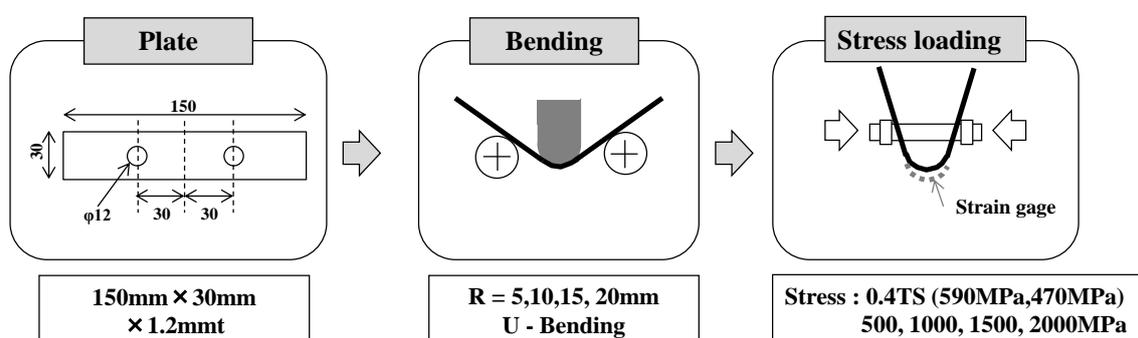


Fig. 2-3 Preparation procedure of U-bend test pieces

2.2.2 試験環境および試験片形状

前述のように自動車は世界中の様々な地域で使用されることが想定されるため、環境が腐食へ与える影響として鋼板の腐食量を指標として試験環境を選定した。腐食試験は大気腐食環境下に U 字曲げ試験片および腐食量調査用試験片を直接暴露²³⁾とし、試験地による腐食量の違い²³⁾を考慮して銚子、加古川、宮古島海岸の 3 箇所で行った。鋼中に侵入する水素量 (H_E) については A~C 鋼の曲げ半径 10 mm、曲げ加工部への付加応力を 0.4 TS (1470 MPa 級 : 590 MPa、1180 MPa 級 : 470 MPa) とした U 字曲げ試験片に対し、試験期間は銚子で 48 ヶ月、加古川および宮古島海岸で 12 ヶ月とし、定期的にサンプリングを行った。

また自動車用部材では鋼板は種々の形状に加工されて使用されることが想定される。そこで鋼板に加わる加工の違いが鋼材への水素侵入量に与える影響を検討するため、曲げ半径と曲げ加工部への応力負荷状態の異なる 2 種類の U 字曲げ試験片 (曲げ半径 10 mm、曲げ加工部への負荷応力を 1500 MPa としたものと、曲げ半径 5 mm 曲げ加工部への負荷応力を 2000 MPa としたもの) に対し、銚子で 12 ヶ月間の暴露試験を行い侵入水素量の比較を行った。いずれの U 字曲げ試験片も定期的にサンプリングし、回収から水素量測定までは鋼中に侵入した水素の逃散を抑制するため極力氷点下の温度で取り扱った。**Fig. 2-4** に U 字曲げ試験片の模式図と曲げ頭頂部からの水素量分析試料の取り出し位置を示す。鋼中に侵入した水素量の測定はサンプリングした U 字曲げ試験片の曲げ頭頂部から約 10 mm×10 mm の水素量測定用の鋼片を温度が上がらないように冷却水で冷却しながら数分以内に切り出し、試験片表面に付着したさびを温度が上がらないように液体窒素での冷却を適宜加えながらショットブラストにて 1 分以内に除去した後に行った。長期的な U 字曲げ試験片の割れ挙動の確認は A~C 鋼に対して曲げ半径を 5~20 mm、曲げ加工部への負荷応力を 500~2000 MPa とした U 字曲げ試験片を銚子に 48 ヶ月間暴露し、定期的に割れの有無を観察した。

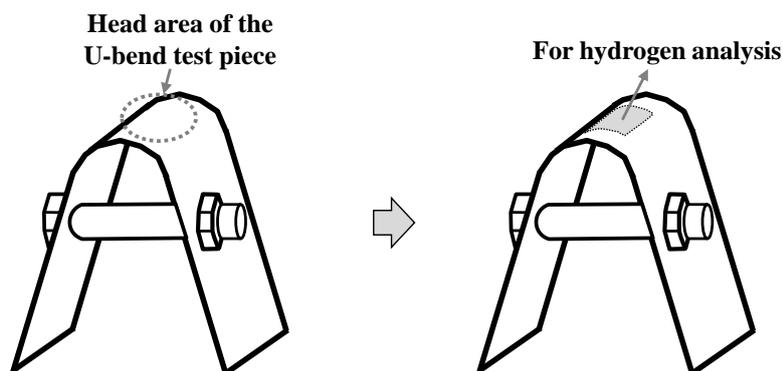


Fig. 2-4 Image of head area of the U-bend test piece and the collection point of hydrogen analysis sample

2. 2. 3 分析方法

鋼中の水素量は大気圧イオン化質量分析計（Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer : API-MS）²⁴⁾を用いて測定した。API-MSの水素定量下限は0.01 ppm以内である。昇温速度を12°C/minとして室温から昇温させ、室温から300°Cまでに放出される水素の積算値を水素脆化に影響を与えると考えられる「拡散性水素量」と定義した。鋼材の腐食量は銚子暴露12ヶ月の暴露試験前後の重量変化から求めた。また鋼材表面に形成したさびの性状を調査するため、XRDにて結晶質のさび（ α -、 β -、 γ -FeOOH、およびFe₃O₄）の分率を測定し、さびの全量から結晶質のさびの分率の合計を差し引くことで非晶質さびの分率を求めた²⁵⁾。

U字曲げ試験片の割れ発生水素量（H_c）は次の手法を用いて求めた。透明な樹脂製容器中に0.5 M-H₂SO₄+0.01 M-KSCN溶液を入れ、容器底に白金製の対極を配置し、対極から約10 mm程度上部にU字曲げ試験片の曲げ頭頂部（30 mm×30 mm）を対置させ印加電流密度を変化させることで鋼中に侵入する水素量を変化させた。電流印加時はU字曲げ試験片の頭頂部を観察し、割れが発生した時点で直ちに電流印加を中止し試験溶液からU字曲げ試験片を取り出した。その後素早く水洗、冷風乾燥した後、割れ頭頂部において割れ部を含む位置から約10 mm×10 mmの水素量測定用の鋼片を切り出して拡散性水素量を測定し、その値を割れ発生水素量（H_c）とした。

2.3 実験結果

2.3.1 大気暴露試験における腐食量とさび性状

Fig. 2-5 に A~C 鋼の銑子 12 ヶ月の腐食量の測定結果を示す。耐食性向上元素である Cu、Ni が添加されていない C 鋼が 258 g/m² と最も多く、次に Cu、Ni が添加されている A 鋼が 226 g/m²、B 鋼が 216 g/m² の順である。

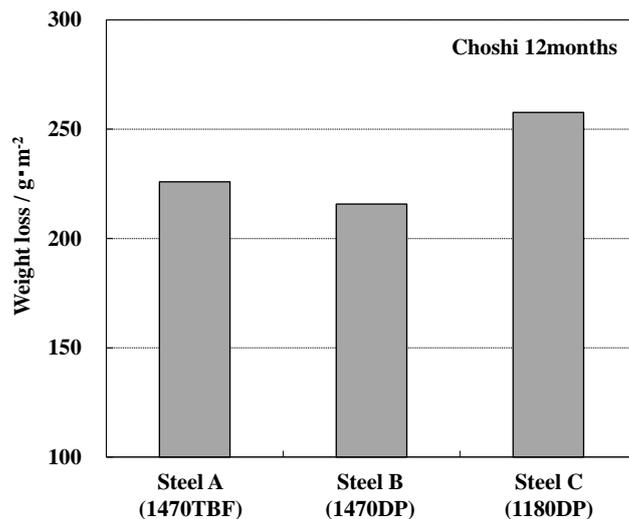


Fig. 2-5 Weight loss of specimens under atmospheric corrosion condition in Choshi for 12 months

Fig. 2-6 に A~C 鋼の銑子 12 ヶ月のさび中の非晶質さび分率を示す。Cu、Ni が添加されている A 鋼では 42 wt.%、B 鋼では 39 wt.% と、Cu、Ni が添加されていない C 鋼の 33 wt.% よりも高い値を示す。

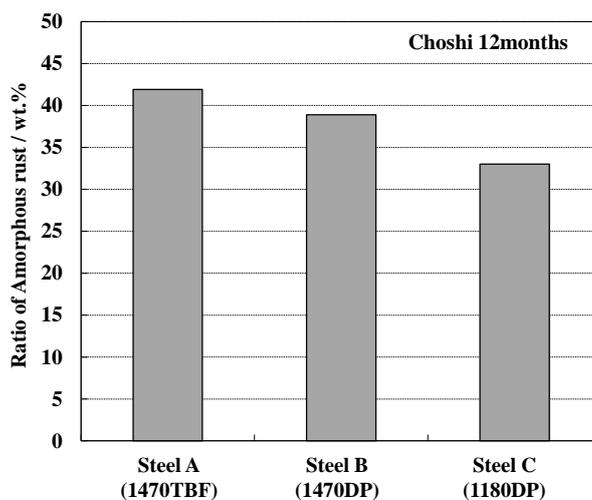


Fig. 2-6 Fraction of amorphous rust in the rust formed in steels A to C that were exposed in Choshi for 12 months

2.3.2 鋼中に侵入した水素量の測定結果

Fig. 2-7 に大気腐食環境における曲げ半径 10 mm、曲げ頭頂部へ 590 MPa の応力を負荷した A 鋼の各暴露試験地での曲げ頭頂部水素量経時変化を示す。銚子、宮古島、加古川のいずれの暴露試験地においても試験開始から 12 ヶ月以内に 0.12~0.16 ppm と各試験地における最大値を取るが、その後試験時間の経過と共に水素量が増加する傾向は認められない。また試験時間を 48 ヶ月とした銚子において 12 ヶ月以降は多少の水素量のばらつきは認められるものの、ほぼ一定の値を示している。なお、銚子での 48 ヶ月の暴露試験における鋼中水素量の最大値は 0.12 ppm、平均水素量は 0.09 ppm であった。

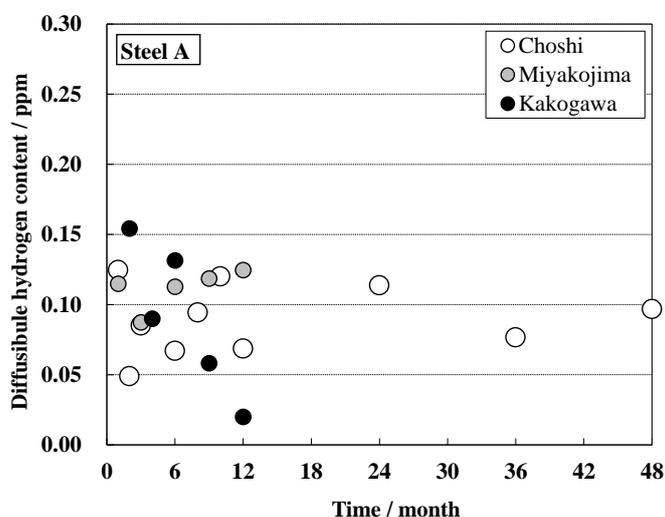


Fig. 2-7 The temporal change in the amount of diffusible hydrogen content in the head area of a U-bend test piece (R10 mm -590 MPa) of steel A under atmospheric corrosion condition

Fig. 2-8 に大気腐食環境における曲げ半径 10 mm、曲げ頭頂部へ 590 MPa の応力を負荷した B 鋼の各暴露試験地での曲げ頭頂部水素量経時変化を示す。銚子では試験開始から 10 ヶ月で 0.18 ppm の最大値を取るが減少し、その後水素量はやや増加して 0.10 ppm 前後の値を示している。宮古島では試験開始から 6 ヶ月まで水素量は減少し、その後増加に転じて 12 ヶ月で最大値の 0.18 ppm を取るが、試験時間と水素量の相関は認められなかった。加古川では試験開始から 2 ヶ月、6 ヶ月で 0.14 ppm と最大値を取り、その後水素量は減少した。なお銚子における 48 ヶ月の暴露試験での鋼中水素量の最大値は 0.18 ppm、平均水素量は 0.11 ppm であった。

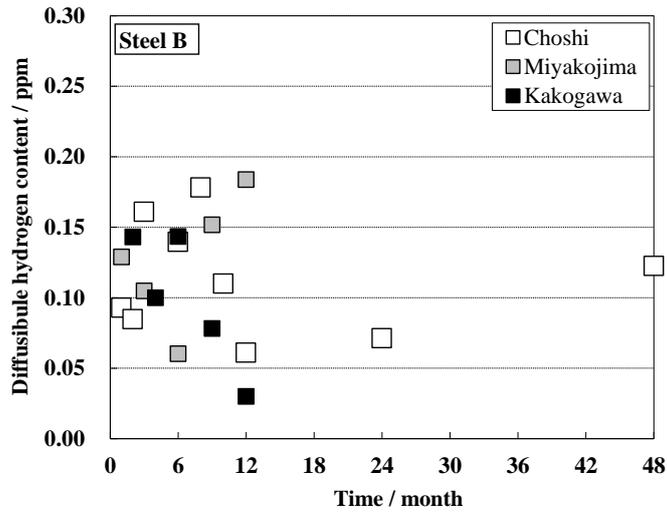


Fig. 2-8 The temporal change in the amount of diffusible hydrogen content in the head area of a U-bend test piece (R10 mm -590 MPa) of steel B under atmospheric corrosion condition

Fig. 2-9 に大気腐食環境における曲げ半径 10 mm、曲げ頭頂部へ 470 MPa の応力を負荷した C 鋼の各暴露試験地での曲げ頭頂部水素量経時変化を示す。銚子では試験開始から水素量は 0.06~0.20 ppm の範囲でばらつきを有した値を示している。宮古島では試験開始から 9 ヶ月で他よりも高い 0.27 ppm を示し、それ以外の測定値はおおよそ 0.15 ppm 前後の値を示している。加古川では試験開始から 6 ヶ月で最大値 0.18 ppm を取り、その後水素量

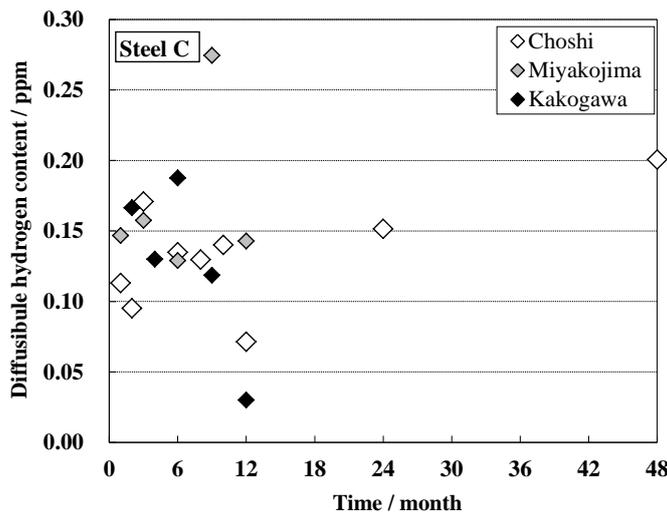


Fig. 2-9 The temporal change in the amount of diffusible hydrogen content in the head area of a U-bend test piece (R10 mm – 470 MPa) of steel C under atmospheric corrosion condition

は減少している。Cu、Ni が添加されていない C 鋼は Cu、Ni が添加された A 鋼、B 鋼よりも試験期間の平均値、最大値とも高い水準で水素量が推移している。なお銚子における 48 ヶ月の暴露試験での鋼中水素量の最大値は 0.27 ppm、平均水素量は 0.13 ppm であった。

2.3.3 U 字曲げ試験片の加工度の違いと水素量

Fig. 2-10 に銚子における曲げ半径 10 mm、曲げ加工部へ 1500 MPa の応力を負荷した A～C 鋼の U 字曲げ試験片の水素量経時変化を示す。12 ヶ月の試験期間において Fig. 2-7～9 での傾向と同じく水素量は耐食性向上元素である Cu、Ni が添加されていない C 鋼が試験期間の平均値として 0.15 ppm と最も多く、次に Cu、Ni が添加されている B 鋼は 0.12 ppm、A 鋼は 0.08 ppm の順である。また、水素量は試験開始から 6～8 ヶ月まで増加した後、多少のばらつきは伴うもののほぼそれぞれの鋼においてほぼ一定値となっている。

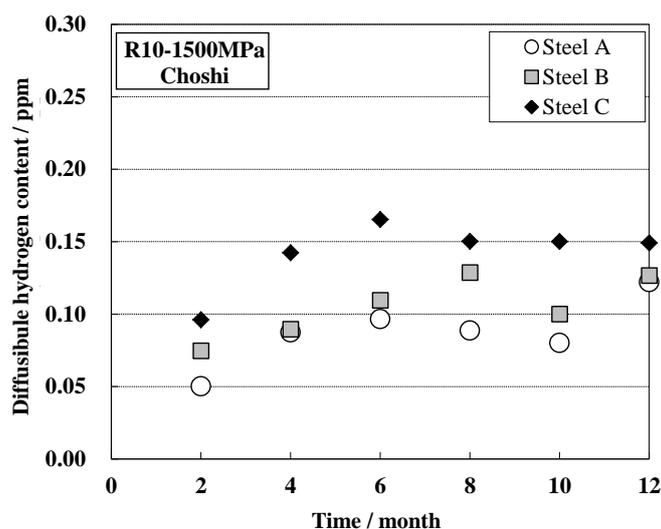


Fig. 2-10 The temporal change in the amount of diffusible hydrogen content in the head area of a U-bend test piece (R10 mm -1500 MPa) under atmospheric corrosion condition(Choshi)

次に Fig. 2-11 に銚子における曲げ半径 5 mm、曲げ加工部へ 2000 MPa の応力を負荷した A～C 鋼の U 字曲げ試験片の水素量経時変化を示す。12 ヶ月の試験期間においてこちらも Fig. 2-7～9 での傾向と同じく、水素量は耐食性向上元素である Cu、Ni が添加されていない C 鋼が試験期間の平均値として 0.14 ppm と最も多く、次に Cu、Ni が添加されている B 鋼が 0.10 ppm、A 鋼が 0.09 ppm の順である。また、水素量は 3 ヶ月時点が最も高くその後 9 ヶ月まで減少するが、12 ヶ月時点ではやや増加している。

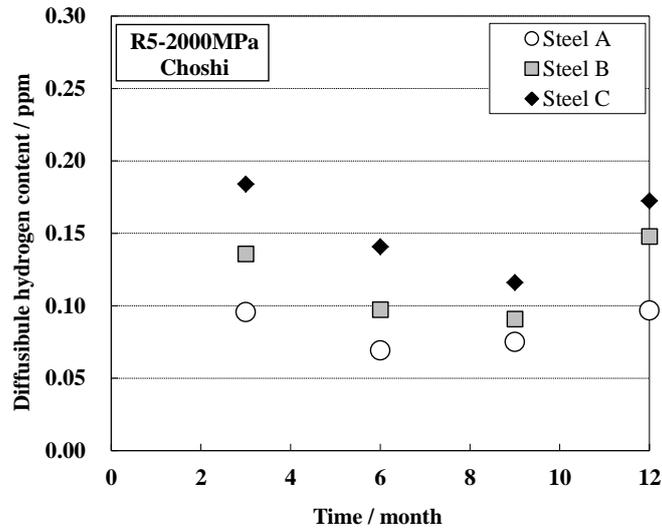


Fig. 2-11 The temporal change in the amount of diffusible hydrogen content in the head area of a U-bend test piece (R5 mm-2000 MPa) under atmospheric corrosion condition (Choshi)

Fig. 2-10 および Fig. 2-11 に示した 2 つの形状の U 字曲げ試験片においても、12 ヶ月の試験期間中における A~C 鋼の水素量最大値は Fig. 2-7~9 で示した銚子での曲げ半径 10 mm、曲げ頭頂部への応力負荷 0.4 TS の A~C 鋼の各 U 字曲げ試験片での同じ試験期間の水素量とほぼ同等である。また水素量の大小関係も C 鋼が最も多く、次いで B 鋼、A 鋼の順で同じであった。

2. 3. 4 U 字曲げ試験片の割れ挙動

Fig. 2-12 に A~C 鋼の曲げ半径 5~20 mm、曲げ加工部への負荷応力 500~2000 MPa の U 字曲げ試験片を銚子に 48 ヶ月暴露した際の割れ有無を示す。試験期間中に U 字曲げ試験片に割れが生じたのは B 鋼の一部（曲げ半径によらず負荷応力 1500 MPa 以上）のみであり、その他の試験片に割れは発生していない。A 鋼は TBF 組織であり B 鋼と同じ 1470 MPa 級の強度レベルであったが、B 鋼で割れが発生した U 字曲げ試験片の形状でもいずれも割れは生じていない。

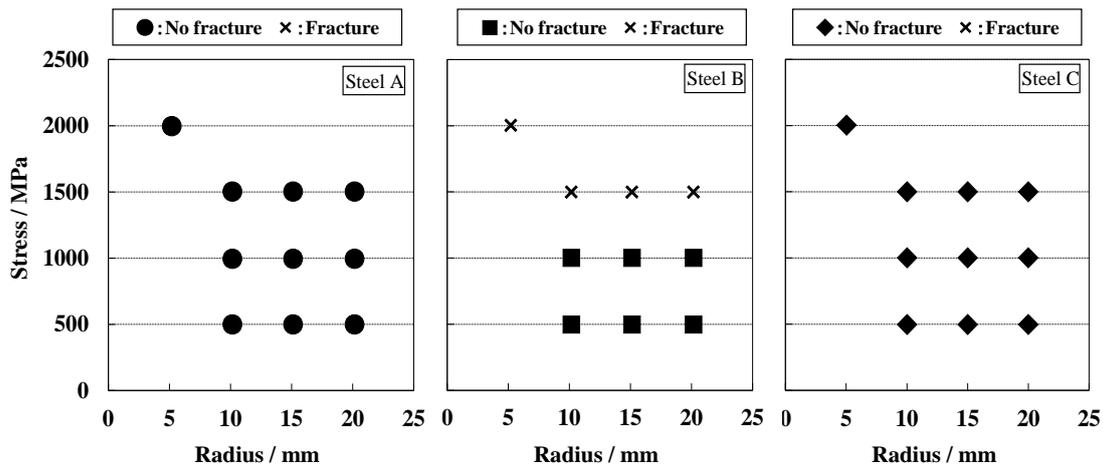


Fig. 2-12 Evaluation result of delayed fracture of U-bend specimen under atmospheric corrosion condition at Choshi 48 months

Table 2-2 に A～C 鋼の U 字曲げ試験片の割れ発生水素量 (H_c) を示す。Fig. 2-12 で示した暴露試験において B 鋼に割れが発生した試験片形状を中心に A～C 鋼の割れ発生水素量 (H_c) 測定を行った。いずれも U 字曲げ試験片の加工が厳しくなる、すなわち曲げ半径が小さく、曲げ加工部への負荷応力が高いほど低水素量で割れが発生する傾向を示している。U 字曲げ試験片に割れが発生する水素量 (H_c) と試験片の形状、負荷応力の関係は今回調査した 1470 MPa 級でも 1180 MPa 級²⁶⁾ や 1670 MPa 級²⁷⁾ の報告例と類似の傾向を示している。

Table 2-2 Critical hydrogen content for delayed fracture (H_c : ppm) of each shape U-bend specimens steel A to C measured in laboratory

R(mm)/Stress(MPa)	Steel A				Steel B				Steel C			
	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000
5	-	-	-	0.49	-	-	-	0.22	-	-	-	1.23
10	-	-	0.67	-	0.44	0.39	0.34	-	-	-	1.32	-
15	-	-	-	-	0.49	0.45	0.41	-	-	-	-	-

2.4 考察

2.4.1 腐食量とさび性状が吸蔵水素量に与える影響

大気腐食環境下での水素量は C 鋼が最も多かったが、これは耐食性向上元素であり保護性の高い非晶質さびの形成促進作用のある Cu、Ni が添加^{11),12)} されていないためと考えられる。今回の 12 ヶ月の大気暴露試験で得られた A～C 鋼の腐食量は一般的な炭素鋼 (SM400B) の銚子での一年間の腐食量 (300 g/m^2)²⁸⁾ よりも低く、特に Cu、Ni が添加

されている A 鋼、B 鋼では一般的な炭素鋼に比べて腐食量が 2~3 割低い値を示した。大気腐食環境下で鋼材表面に形成したさび中における非晶質さびの割合と Fig. 2-7~9、および Fig. 2-10~11 に示した水素量の関係から考えると、Fig. 2-13 に示すように非晶質さびの割合の高いさびが鋼材表面に形成している A 鋼および B 鋼の方が C 鋼よりも長期的な鋼中水素量の水準が低い傾向が認められた。これは Cu や Ni などの耐食性向上元素の添加により緻密な非晶質さびが生成する^{11),12)} ことにより、腐食因子 (Cl⁻, H₂O) が鋼素地へ到達するのを抑制し、耐食性が向上したためと考えられる。南雲ら²⁷⁾ は高強度鋼の陰極水素添加における供給電気量と吸収水素量の関係について報告しており、供給電気量が増加するに従い吸収水素量が増加することを報告している。鋼材の腐食量は陰極水素添加における供給電気量と相関するものと考えられる。鋼材の耐食性を向上させ保護性の高い非晶質さびの形成を促進させる Cu、Ni を添加することで腐食反応が低減されたことに伴い発生する H⁺量も低減されると考えられる。また A~C 鋼のいずれも同一環境に暴露していることから、例えば硫黄 (S) のような H⁺の原子化に影響を与えると考えられる触媒毒作用を及ぼす元素の状態にも違いは無いと考えられる。これらを総合すると、腐食反応により鋼材表面に形成するさびを制御することで、腐食反応の低減による H⁺が低減することから、侵入水素量の低減、および長期的な水素量水準の低減につながったと考えられる。なお加古川での 12 ヶ月の水素量が徐々に減少したのは瀬戸内の穏やかな環境であったため、鋼材表面に形成するさびが安定化し腐食量が少なかったためと考えられる。

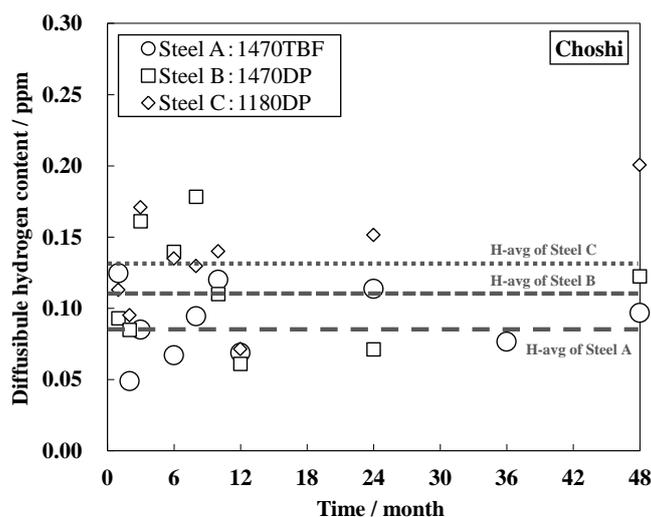


Fig. 2-13 Outdoor exposure test time as a function of the amount of diffusible hydrogen content of a U-bend test piece(R10 mm-0.4 TS) of steel A to C at Choshi

2. 4. 2 加工の違いが大気腐食環境下での吸蔵水素量に与える影響

Fig. 2-7~9 での水素量測定に用いた U 字曲げ試験片と **Fig. 2-10~11** での水素量測定に用いた U 曲げ試験片とでは曲げ頭頂部での曲げ半径、負荷応力が異なるために鋼板表面（曲げ頭頂部外側）に加わるひずみが異なり^{26),30)}、定性的には曲げ半径が小さく負荷応力が高い方が水素量も多くなると想定される。しかしながら今回の実験結果では U 字曲げ試験片の形状、曲げ頭頂部への負荷応力の大小によらずほぼ同等の水素量となった。本研究の水素量分析値は 10 mm×10 mm×板厚の水素量分析試料の平均値であるが、田路らの報告²⁶⁾のように鋼板の板厚方向において引張応力が加わる曲げ外側では水素量が多く、圧縮応力が加わる曲げ内側では鋼板の加工に伴う水素量の増加は生じないと考えられる。本質的にはひずみ量が増すにつれ鋼中に存在する水素量は増加³¹⁾すると考えられるが、水素分析試験片の板厚中心を境に曲げ外側で引張、内側で圧縮の応力分布が存在し、それが対称性を持つことから、ガス分析で測定できる板厚全体としての平均水素量では分布が測定値に現れず差異が生じなかったと考えられる。

2. 4. 3 鋼中の吸蔵水素量と U 字曲げ試験片の水素脆化挙動

A~C 鋼の U 字曲げ試験片の割れについては、割れ発生水素量 (H_C) が低い B 鋼でのみ発生しているが、**Table 2-2** で示した H_C は H_E を超えていない。 H_C と H_E の差は小さいこと、また今回評価した水素量はある一定の試験時間で回収した際の水素量であるが、鋼材表面の水素は一日の中でも温度や湿度の変化に対応して変動³²⁾しており、U 字曲げ試験片に割れが発生した際には鋼材表面の水素量が一時的に高くなったことが考えられる。それに加え鋼材の腐食反応に伴い表面に凹凸が形成³³⁾しており、凹部に応力と水素が集中することで耐水素脆性が低下³⁴⁾し、**Table 2-2** に示した H_C よりも低い水素量で割れが生じる可能性が考えられる。河盛ら³⁵⁾は引張強度を 1500 MPa 級に調整した SCM435 鋼（板厚 1.6 mm）を用いた U 字曲げ試験片を函館、銚子、宮古島に暴露し、同時に電気化学的手法で鋼中への水素侵入性をモニタリングしている。これによると、水素量分析から得られた H_E は鋼材の割れ発生水素量 H_C よりも低い、水素侵入性のモニタリング試験では台風などの影響で特異的に水素侵入性が高くなっている時があり、U 字曲げ試験片もこの時に割れている。このことから本検討でも一時的に $H_E \geq H_C$ の関係になり U 字曲げ試験片に割れが発生したと考えられる。

2.5 結言

大気腐食環境下で 1180~1470 MPa 級の高強度鋼板の曲げ加工部に侵入する水素量はおよそ 0.1~0.2 ppm 程度であり、耐食性向上元素の添加や鋼材表面に生成するさびの形態することにより、鋼中に侵入する水素量を低減させることができた。大気腐食環境下で鋼板に侵入する水素量は鋼板に加わる加工の状態（曲げ半径、曲げ部に負荷された応力）によらずほぼ一定であった。また、1470 MPa 級の鋼板組織では、TBF 組織は同強度レベルの DP 組織よりも耐水素脆化特性に優れた。

本章は “J. Kinugasa, F. Yuse, M. Tsunetzawa and M. Nakaya : *ISIJ Int.*, **56**, (2016), 459.” および “衣笠潤一郎、湯瀬文雄、経澤道高、中屋道治 : *R&D 神戸製鋼所技報*, **66**, (2017), 52” に基づいて執筆された。

第2章の参考文献

- 1) 国土交通省 自動車総合安全情報、諸外国のアセスメント
<http://www.mlit.go.jp/jidosha/anzen/02assessment/foreignCountries.html> (参照 2016-03-28)
- 2) 国土交通省 自動車燃費目標基準について
http://www.mlit.go.jp/jidosha/jidosha_fr10_000005.html (参照 2016-03-28)
- 3) S. Matsuyama : Okurehakai, Nikkankogyoshinbunsha, Tokyo, (1989), 1.
- 4) U. R. Evans : *Corros. Sci.*, 1969, No.9, p.813.
- 5) S. Misawa : Okurehakai-Kaimei-no-Shintenkai, ISIJ, Tokyo, (1997), 82.
- 6) M. Nagumo : Fundamentals of Hydrogen Embrittlement, Uchidaroukakuho, Tokyo, (2008),132.
- 7) M. A. V. Devanathan, and Z. Stachurski : *Proc. Roy. Soc. A*, **272**(1962), 90.
- 8) I. Matsushima : Teigoukin-Taishokuko, Chijin-Shokan, Tokyo, (1995), 15.
- 9) T. Watanabe : *Journal of JWS*, 1978, Vol.47, p.804.
- 10) I. Matsushima : *Corrs. Eng.* 1980, Vol.29, p.631.
- 11) H. Kawano, S. Okano, M. Sakai, T. Nakayama, F. Yuse, and K. Hase : *Kobe-Steel Eng. Rep.* **52**, 1 (2002), 25.
- 12) S. Okano, H. Kawano, Y. Kobayashi, T. Nakayama, F. Yuse, and N. Furukawa : *Kobe-Steel Eng. Rep.* **52**, 1 (2002), 39.
- 13) T. Nakayama, K. Mionoya, H. Shirasawa, H. Tomari, and H. Satoh : *Tetsu-to-Hagane*, 76 (1990),1333.
- 14) A. Sedricks : Corrosion of Stainless Steel, John Wiley & Sons., Inc., New York, 1979.
- 15) T. Kawabata, H. Tanabe, S. Komazaki, S. Misawa and T. Nakayama : *Proceedings of the 47th Japan Conference on Materials and Environments*, C-211S (2000), 313.
- 16) S. Suzuki, S. Ishii, T. Miyakawa, and H. Harada : *Tetsu-to-Hagane*, **79** (1993), 97.
- 17) S. Yamasaki, and T. Takahashi : *Tetsu-to-Hagane*, **83** (1997), 454.
- 18) K. Sugimoto, T. Iida, J. Sakaguchi, and T. Kashima : *ISIJ Int.*, **40** (2000), 902.
- 19) T. Hojo, K. Sugimoto, Y. Mukai, and S. Ikeda : *Tetsu-to-Hagane*, **93** (2007), 234.
- 20) K. Kasuya, M. Nakaya, M. Tsunezawa, and Y. Mukai : *Kobe-Steel Eng. Rep.* **61**, 2 (2011), 36.
- 21) Y. Okano, and H. Shirasawa : *Kobe-Steel Eng. Rep.* **47**, 2 (1997), 38.
- 22) Y. Mukai : *Kobe-Steel Eng. Rep.* **55**, 2 (2005), 30.
- 23) Z 2381 General requirements for atmospheric exposure test : The Japanese Industrial Standards,

- Tokyo, (2001), 1.
- 24)T. Iwata : *Koberunikusu*, **12** Oct. (2003), 7.
- 25)N. Shibata and H. Kunimi : *Transaction ISIJ*, **28** (1988), 578.
- 26)Y. Toji, S. Takagi, M. Yoshino, K. Hasegawa, and Y. Tanaka : *Tetsu-to-Hagane*, **95**(2009), 887.
- 27)K. Hayashi, N. Fujita, S. Takahashi, M. Takahashi, and Y. Sakuma : *Materia Japan*, **44**(2005), 254.
- 28)Handbook of outdoor exposure testing : JWTC, Tokyo, (2007), M-13..
- 29)M. Nagumo, H. Uyama, and M. Yoshizawa : *Scr. Mater.*, **44**(2001), 947.
- 30)榎田隆弘 : 構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究Ⅱ , 日本鉄鋼協会, 2000, p.1-13.
- 31)M. Nagumo, and H. Matsuda : *Phil. Mag. A*, **82**(2003), 3415.
- 32)T. Omura, K. Kushida, F. Nakasato, and I. Oyamada : *Tetsu-to-Hagane*, **91** (2005), 478.
- 33) J. Kinugasa, F. Yuse, M. Tsunetzawa, and Y. Mukai : *Kobe-Steel Eng. Rep.* **61**, 2 (2011), 65.
- 34)T. Nakayama, A. Inada, M. Shimotsusa, N. Ibaraki, and K. Kawata : *Materia Japan*, **41**(2002), 230.
- 35)K. Kawamori, F. Yuse : *Corros. Sci.*, 219 (2023) 11212.

第3章 積雪環境下での鋼材の腐食量および鋼中に侵入する水素の評価

3.1 緒言

地球環境保護の観点から世界的な省資源化、高効率化の流れが加速していく中で、鋼構造物においても高強度鋼の適用による軽量化、鋼材使用量の低減志向が高まっている。鋼構造物は鋼材の特性に起因する強度、剛性面で優れることから多種多様な環境で使用されている。しかしながら屋外での使用を考えると腐食問題に対しての配慮が必要である。

近年使用が拡大している高強度鋼の実適用における課題のひとつに水素脆化が挙げられる。鋼材の腐食量はその要因のひとつである鋼中への水素侵入量に影響を与える^{1),2)}。

大型の鋼構造物の代表例のひとつとして橋梁が挙げられる。橋梁は日本国内において寒冷地（北海道）から亜熱帯（沖縄）にかけての種々の環境で使用されること、その構造にも特徴を有することから、これまで腐食挙動に関して種々の研究がなされている³⁻⁵⁾。

亜熱帯地域における腐食については、主に高温、多湿、飛来塩分の観点から研究がなされている⁶⁻⁸⁾。一方、寒冷地域における腐食については、主に融雪塩（NaClなど）の観点から研究がなされており⁹⁻¹²⁾、橋梁の構造からCl⁻イオンが堆積しやすい構造である下フランジ部の腐食が激しいと報告されている¹³⁻¹⁵⁾。

積雪量は年によってばらつきはあるものの、一般的には大きさ（高さ）を有する鋼構造物に対して同一の構造物中で着雪、埋雪状態に違いを生じさせることから、不均一な腐食環境を与えるものと考えられる。従って、橋梁以外の鋼構造物（例えば送電線の鉄塔や鋼製ポールなど）についても積雪による影響を考慮する必要がある。また、雪の核は海塩を起点とする場合が多く、塩による水の凝固点降下により融点が0℃以下になることが想定される。雪／金属界面に塩分を含む水が存在することで、氷点下においても腐食が進行する可能性が指摘されており^{16),17)}、実際、近年の研究で雪に埋もれた状態でも鋼材の腐食が進行することが明らかにされている¹⁸⁾。

このように寒冷地域での鋼構造物の腐食に関して検討されているが、飛来塩分および融雪塩の観点での検討が主であり、積雪（埋雪）の影響を検討した例は少ない。そこで第3章では、積雪地において高強度鋼を安全に使用するための基礎知見を取得するため、積雪環境下における鋼材の埋雪深さが腐食挙動および鋼中水素量に与える影響を調査した。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

供試材には C、Si、Mn を主体とし、熱処理により引張強度を 1500 MPa 級に調整した厚さ 1.2 mm の冷延鋼板を用いた。

鋼板の腐食量測定に供する試験片として 70 mm×150 mm を切り出し、圧延油などの不要な油分や汚れを除去するためにアセトン中にて 5 分間の超音波脱脂後、腐食試験面である中央部 60 mm×140 mm 以外の部分の不要な腐食を避けるためシールテープと樹脂でマスキングを行った。

鋼板の水素量測定に供する試験片は、自動車用部材の曲げ加工を想定した U 曲げ形状とし、曲げ部の半径を 5 mm、曲げ部への負荷応力を 590 MPa とした。なお、水素量評価部以外の不要な腐食を防止するため、ボルト・ナットおよびその周囲を樹脂でマスキングした。

3.2.2 暴露試験環境および試験期間

積雪環境下での暴露試験は北海道札幌市（建物名：北海道大学工学部、材料・化学棟屋上 3 階部分）にて 2021/12/2 から 2022/4/20 までの 140 d で実施した。

積雪深さおよび試料への着雪状況の影響を評価するため、地面（建屋屋上の床面）から 100 mm および 800 mm の 2 水準の高さに南向き、水平（0 度）に試験片を設置した。この高さは暴露試験地である北海道札幌市における例年の積雪量を鑑み、100 mm 高さは積雪により試験片が試験期間において多くの時間で埋雪環境になることを、800 mm 高さは降雪時に試験片は雪に覆われるが、融雪に伴い雪が消えた後は試験片が大気に露出する非埋雪環境になることを想定して設定した。それぞれの高さでの試験面における着雪の影響を評価するため、試験面を上向き（雪の堆積あり）、下向き（雪の堆積なし）の 2 水準で評価した。

3.2.3 評価方法

試験片の回収は試験開始から 36 d、63 d、106 d、140 d の 4 回実施した。36 d および 63 d では雪の中に埋まった試験片を回収するため周囲の雪を除去したが、その後の降雪により翌日には試験片の回収前と同等の積雪状態になっていた。一方、106 d と 140 d では試験片は雪に埋まっていないため、除雪の影響は無い。試験期間中の気温（最低気温／最高気温）と積雪量、風向き、風速については、札幌管区気象台発表データを用い、暴露試験現地

の温度湿度データは、暴露試験架台に設置したデータロガー（LASCAR electronics 製 EL-USB-2）で計測した。

回収した試験片は目視および写真による外観観察（試験前、各暴露試験期間後、脱錆後）を行った。その後、暴露試験による腐食により試験片表面に生成、付着したさびはブラシを用いた水洗にて除去後、残存したさびを 10%クエン酸二アンモニウム水溶液中で 11×10^{-3} A/cm² の電流を 2 h 印加して除去し、試験前との重量差から腐食量を求めた。

暴露試験 140 d 脱錆時に採取した 100 mm および 800 mm 高さの上向き試験片のさびは XRD にて結晶質のさび（ α -、 β -、 γ -FeOOH、および Fe₃O₄）の分率を測定し、さびの全量から結晶質のさびの合計を差し引くことで非晶質さびの分率を求めた¹⁹⁾。さらに暴露試験 140 d については、さびと地鉄界面に存在する元素の存在状態を調査するため、EPMA 分析を行った。

暴露試験期間中、降雪があった任意の 5 回（2021/12/17、2022/1/6、2022/1/14、2022/2/6、2022/2/22）で新雪を採取し、pH（ガラス電極法）、電気伝導度（電気伝導度計）、雪中に含まれるイオン種（イオンクロマトグラフ法：Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻）の定量評価を行った。

水素量評価の試験片も地面（建屋屋上の床面）から 100 mm および 800 mm の 2 水準の高さに水平（0 度）に設置し定期的に回収した。試験片の回収から水素分析までは、吸蔵された鋼中水素の逃散防止のため氷点下の温度で取り扱った。

鋼中水素量は U 字曲げ試験片の曲げ頭頂部から約 10 mm×10 mm の鋼片を切り出し、表面に形成したさびをショットブラストで除去後、昇温脱離法（TDA：Thermal Desorption Analysis）を用いて測定した。昇温速度を 12°C/min とし、室温から 260°C まで昇温した時に放出した水素の積算値を、“拡散性水素量”として定義した。

3.3 実験結果

3.3.1 暴露試験期間における試験環境

Fig. 3-1 に暴露試験期間における札幌管区気象台発表の道央（札幌）の気温（最低／最高）、および札幌市発表の積雪深（北区太平：試験地から北に約 8 km）の推移を示す。今回の暴露試験を実施した 2021 年から 2022 年にかけての冬季の気温は、気象庁発表データ²⁰⁾と比較すると過去 10 年のほぼ中央値であるが、例年比 2 倍以上の積雪がある、まれに見る大雪の冬であった。積雪深は、2021/12/16～2022/3/25 の期間で 100 mm 以上、2022/2/24～2022/3/7 の期間で 800 mm 以上である。

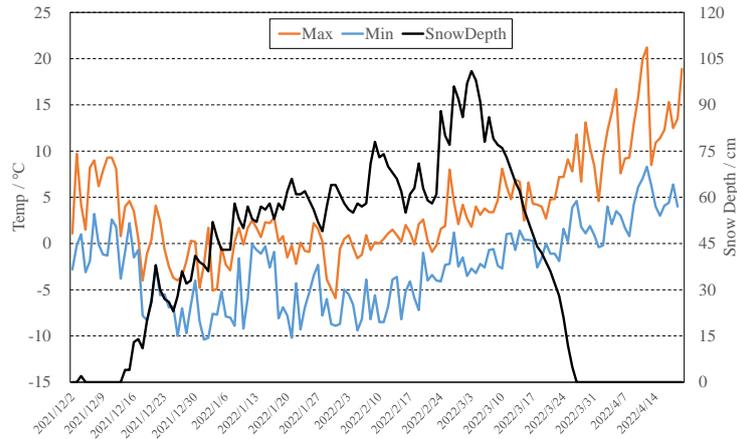


Fig. 3-1 Highest / lowest temperatures and snowfall in Sapporo

Fig. 3-2 に暴露試験架台に設置したロガーで計測した気温および湿度の推移を示す。ロガーで計測した気温は Fig. 3-1 に示す気象台発表の最高気温より高い値を示しており、特に 3 月中旬以降は 20℃を超える値が散見される。これはロガーに直接太陽光が当たることで黒色のロガー本体が暖められたことによるものと推察される。なお、2022/2/22～2022/3/9 の期間で温度および湿度が一定となっている部分がある。この期間は Fig. 3-1 において積雪深が 800 mm を超える期間であり、大雪によりロガーが雪に埋まった状態であった。ロガー自体は周囲に防雪用の保護カバーを設置しており 2022/3/9 以降は正常にデータを取得していることから故障はしていないと考えられる。この現象は多量の雪により測定部の周りが雪に埋まり断熱されたことで、湿度が測定上限で一定値を取り、温度も 0℃付近でほぼ一定の値になったと考えられる。そこでこの期間（2022/2/22～2022/3/9）の暴露試験架台の気温は近隣に設置していた温度計付きカメラの温度データで補足した。

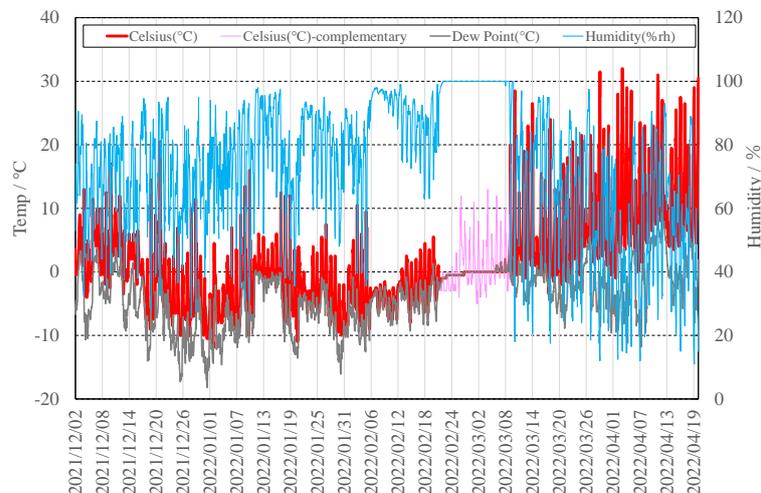


Fig. 3-2 Temperature, dew point and humidity measured at the exposure test site

Fig. 3-3 に暴露試験期間中の暴露架台の外観写真を示す。ピンポイントの写真は無いが、100 mm 高さの試験片は 2021/12/17～2022/3/16 の期間 (90 d) において常時雪に埋もれた状態であった。一方、800 mm 高さでは 2022/2/2～2022/3/10 の期間 (37 d) において常時雪に埋もれた状態であったが、2022/3/10 以降に急速に融雪が進み 2022/3/17 にはいずれの高さも埋雪環境では無くなっている。それ以外の期間においては例えば 2022/1/5 や 2022/1/14 の写真に示すように、降雪時に試験片表面に雪が堆積するが、降雪が止まると融雪や雪の昇華に伴い堆積した雪の量が減り、しばらくすると腐食試験面は再度大気に露出する状態を繰り返している。



Fig. 3-3 Photographs of the exposed test

3. 3. 2 暴露試験後の鋼材の外観

Fig. 3-4-1～4 に暴露試験期間と試験後 (マスキング除去時) の試験片外観を示す。上向き試験片では 100 mm および 800 mm 高さのいずれにおいても 36 d から腐食試験面の全面がさびに覆われ、試験期間の経過に伴いさびが厚くなっている。下向き試験片では上向き試験片よりも腐食の進行が遅く、試験開始から 63 d までは腐食試験面にまばらにさびが点在しているのみで、全面での腐食は生じていない。100 mm 高さでは 140 d 経過時でも試験面に腐食痕が点在し、全体に均一には腐食は生じていない。100 mm 高さと 800 mm 高さでさびの散在状況に若干の差はあるものの、さびの厚さの差異はほとんど無い。

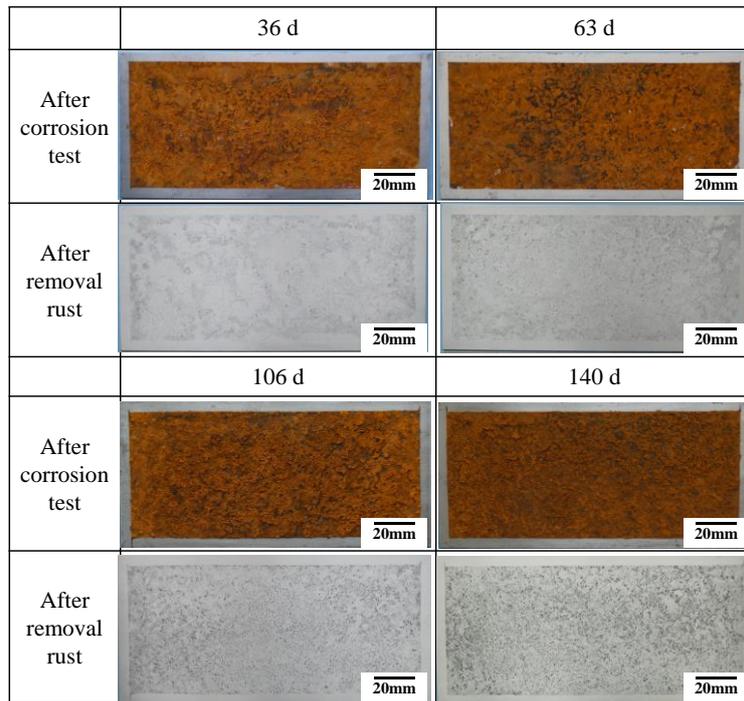


Fig. 3-4-1 Optical images of 100 mm upward specimens after corrosion test and after removal rust.

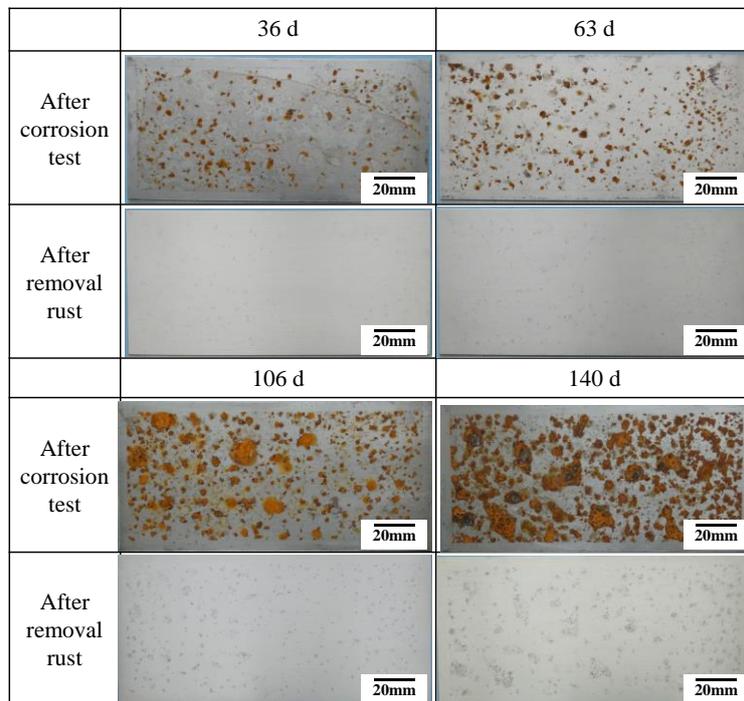


Fig. 3-4-2 Optical images of 100 mm downward specimens after corrosion test and after removal rust.

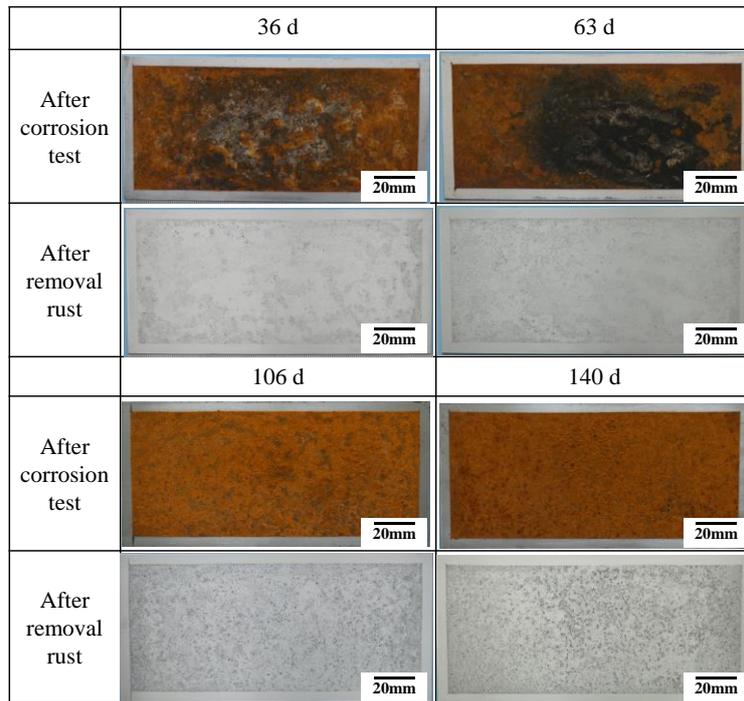


Fig. 3-4-3 Optical images of 800 mm upward specimens after corrosion test and after removal rust.

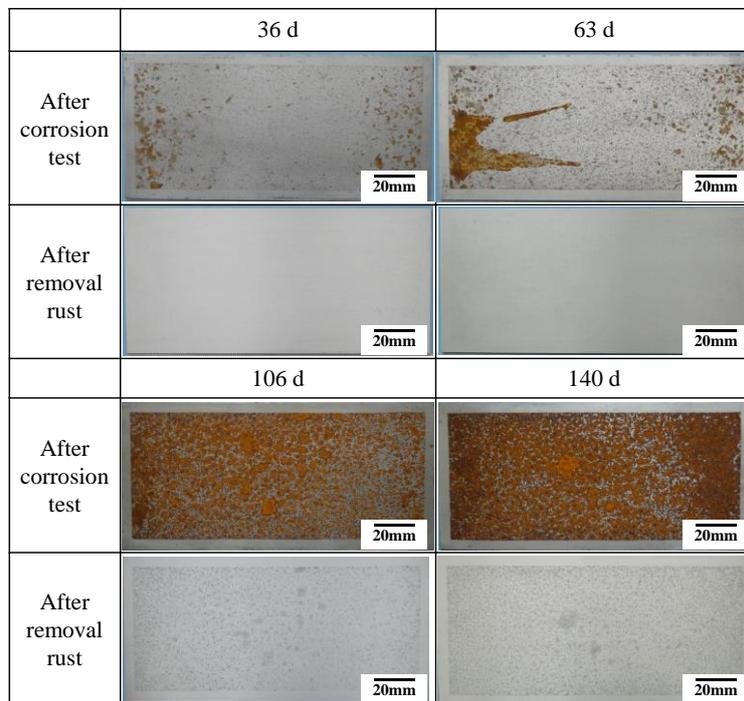


Fig. 3-4-4 Optical images of 800 mm downward specimens after corrosion test and after removal rust.

3.3.3 試験期間における鋼材の腐食量および腐食速度

Fig. 3-5 に試験期間と腐食量の関係を示す。上向き試験片では試験期間の経過と共に線形に腐食量が増加している。暴露試験終了時の 140 d での上向き試験片の腐食量 (n=2 平均値) は 100 mm 高さで 2.14 g (腐食速度 655 g/m²/y)、800 mm 高さで 0.96 g (腐食速度 293 g/m²/y) となり、100 mm 高さの腐食量は 800 mm 高さの約 2.2 倍となっている。一方、下向き試験片では試験開始から 63 d までは 100 mm 高さおよび 800 mm 高さのいずれも腐食量はほとんど増加していない。その後、106 d から 140 d にかけてわずかに増加している。140 d での腐食量は 100 mm 高さで 0.22 g (腐食速度 68 g/m²/y)、800 mm 高さで 0.32 g (腐食速度 97 g/m²/y) であり、腐食量は上向き試験片の 100 mm および 800 mm 高さに対してそれぞれ 0.10 倍、0.33 倍である。

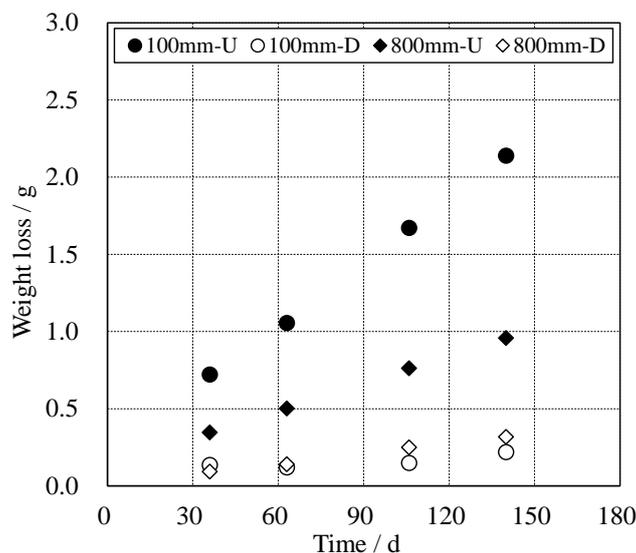


Fig. 3-5 Weight loss of exposed specimens as a function of exposure period.

3.3.4 暴露試験 140 d さびの XRD 分析

Fig. 3-6 に暴露試験 140 d の 100 mm および 800 mm 高さの上向き試験片から採取したさびの XRD 分析結果を示す。いずれも各種 FeOOH および Fe₃O₄、その他 (非晶質さびを含む) から構成されているが、100 mm 高さの方が 800 mm 高さよりも α-FeOOH と Fe₃O₄、その他成分の構成率が高く、γ-FeOOH の構成率が低い。また、800 mm 高さのみわずかに β-FeOOH が存在している。

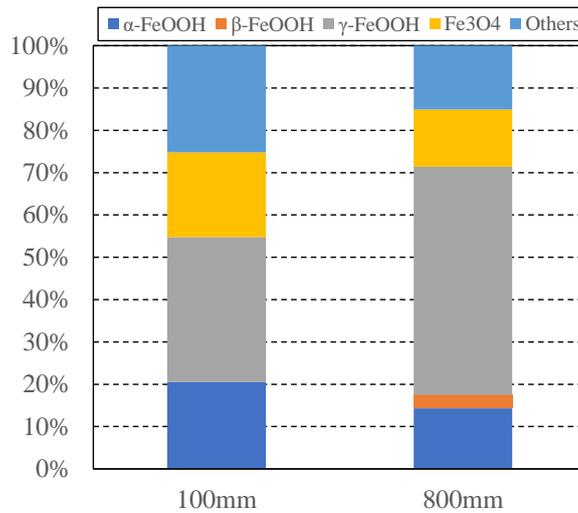


Fig. 3-6 Rust composition after 140 days in upward specimen

3. 3. 5 暴露試験 140 d のさびと地鉄界面における EPMA 元素分布

Fig. 3-7 に暴露試験 140 d の 100 mm および 800 mm 高さのさび／地鉄界面の EPMA 結果を示す。100 mm 高さではさび層中に空洞が散在しているが、さび層は 100 mm および 800 mm 高さのいずれも主に Fe と O から構成されており、試験片の設置高さによるさび構成元素 (Fe、O、Na、Cl) の分布に大きな違いは認められない。鋼材の腐食に影響を及ぼす Cl に着目すると、100 mm および 800 mm 高さのいずれもさび層の表層から内層に向けて数～10 μm 程度の位置に局在化している。100 mm 高さにおいて、さび層表層から 10 μm 程度の領域に Cl が局在化しているが、これはさび層が粗な構造のため、樹脂埋め込み時に Cl が樹脂に混ざり流れ出たためと推察される。また、Cl はさび層の粗な部分に偏在しており、Na は検出されなかった。

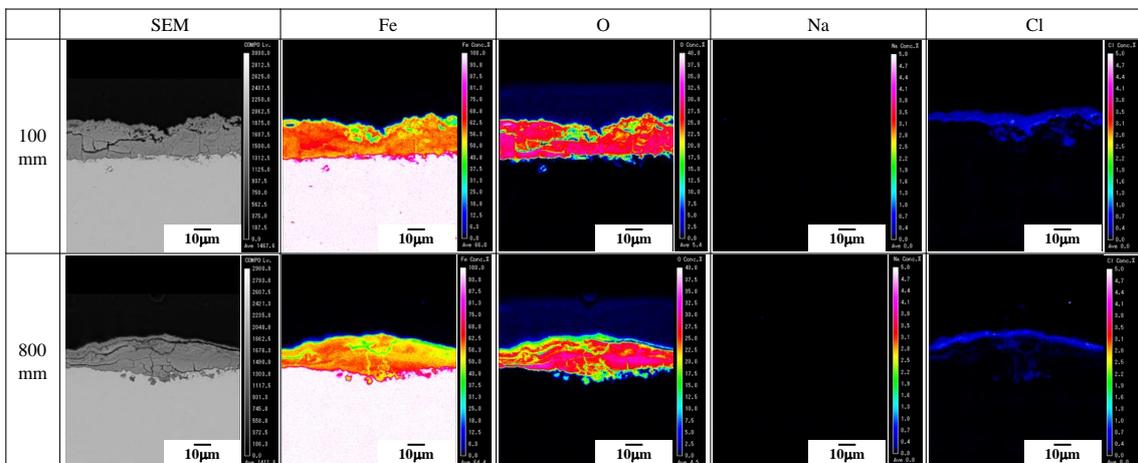


Fig. 3-7 Photographs of the top view of U-bend test pieces

3.3.6 雪中に含まれるイオン種

Table 3-1 に暴露試験期間で採取した 5 回の雪の分析結果を示す。pH は 4.9～5.6 の弱酸性であり、雪の採取時期との相関は認められない。電気伝導度は、1.08～8.84 mS/m と採取時期により差異が認められるが、イオン種濃度が高い場合、電気伝導度は高い値を示している。Cl⁻と SO₄²⁻、NO₃⁻濃度は、雪の採取時期による変動が大きく、それぞれ 2.4～24 mg/L、0.78～3.8 mg/L、0.21～0.81 mg/L である。

Table 3-1 Analysis results of collected snow

	Hydrogen ion (H ⁺)	Electric conductance	Chloride ion (Cl ⁻)	Sulfate ion (SO ₄ ²⁻)	Nitrate ion (NO ₃ ⁻)
	pH	mS/m	mg/L	mg/L	mg/L
2021/12/17	5.1 (16.6°C)	1.08	1.4	0.78	0.34
2022/01/06	4.9 (16.7°C)	6.26	15	2.9	0.81
2022/01/14	5.6 (16.7°C)	8.84	24	3.8	0.33
2022/02/06	5.3 (16.7°C)	1.34	2.4	0.97	0.23
2022/02/22	5.6 (16.9°C)	8.03	22	3.3	0.21

3.3.7 U 字曲げ試験片の試験後外観

Fig. 3-8 に回収した U 字曲げ試験片の曲げ頭頂部の写真を示す。63 d で回収した試験片は回収時に周囲に存在した雪が付着しているが、それ以外の試験片の回収時には埋雪環境ではなかったため、雪の付着は認められない。また、試験期間が増加しても U 字曲げ試験片の曲げ頭頂部に形成したさびは同程度であり、外観上の変化はほとんど無い。なお、曲げ部分を詳細に観察した結果、いずれの試験期間で回収した U 字曲げ試験片も水素脆化と見られる割れは認められなかった。

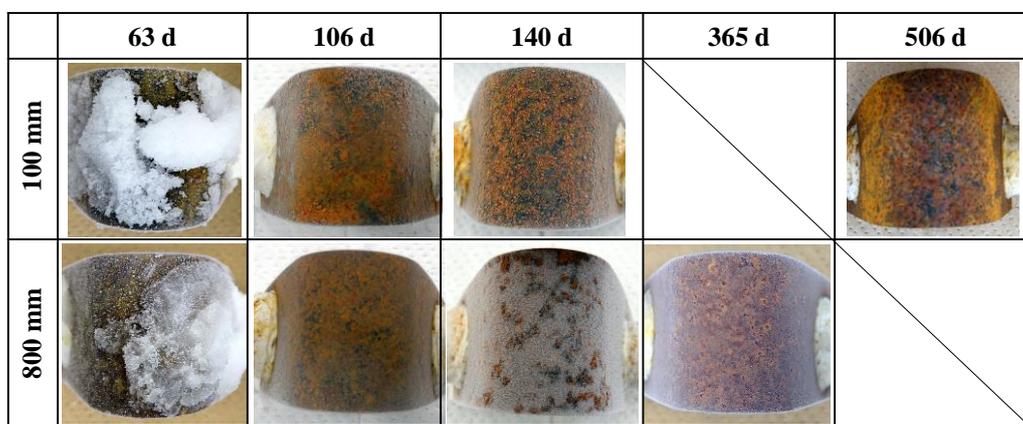


Fig. 3-8 Photographs of the top view of U-bend test pieces

3.3.8 鋼中に侵入した水素量

Fig. 3-9 に試験期間と鋼中水素量の関係を示す。鋼中水素量は試験期間および試験片高さによらずほぼ一定値を示し、試験期間との相関関係は認められない。また、365 d と 506 d の2つの試料の水素量はそれぞれ 0.09 ppm、0.07 ppm であり、一冬の埋雪環境後一夏、さらに一冬を越えても鋼中水素量はほぼ一定であり変化は無い。

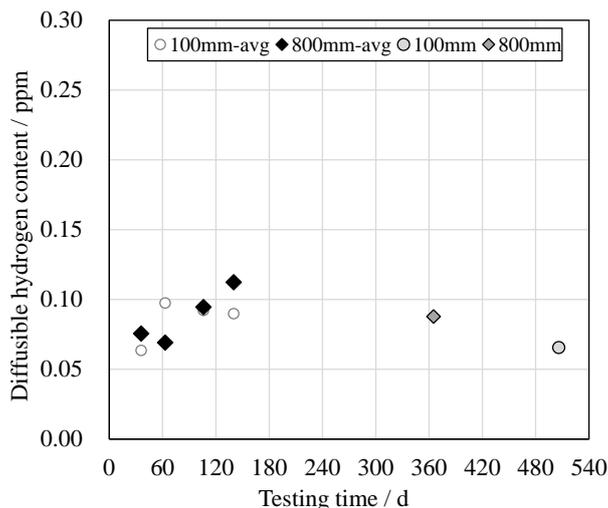


Fig. 3-9 Diffusible hydrogen content as a function of exposed time

Fig. 3-10 に今回測定した試験片の水素放出曲線の一部を示す。100 mm 高さ (略号 L), および 800 mm 高さ (略号 H) のそれぞれ 36 d (それぞれ追番-1)、および 140 d (それぞれ追番-1) のデータである。水素放出曲線の形状はほぼ同じであり、鋼中に吸蔵された水素の存在状態は試験期間や試験片高さの影響が無いことがわかる。

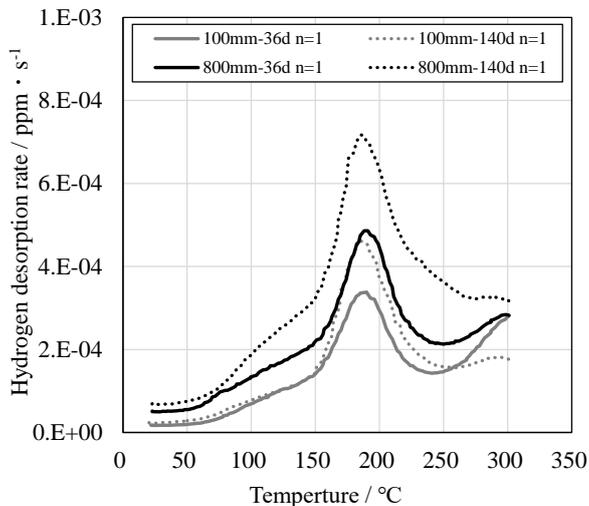


Fig. 3-10 Hydrogen release curve of exposed samples obtained by TDA

3.4 考察

3.4.1 地面（建屋屋上の床面）からの高さが腐食速度に与える影響

ここで、腐食速度が大きくなった上向き試験片について主に議論する。3.3.3で述べたように、暴露試験 140 d の腐食速度は 100 mm 高さで 655 g/m²/y、800 mm 高さで 293 g/m²/y であり、札幌での年間腐食速度 115 g/m²/y のそれぞれ 5.70 倍、2.55 倍と非常に大きい値となる。試験期間の平均気温 (-0.8°C) を e-Asia で報告されたデータ^{21),22)}に当てはめると、離岸距離が短い冬季の刈羽の上向きに対応する。その腐食速度 (573 g/m²/y) と比較すると、100 mm 高さで 1.14 倍となる。さらに、一般的に厳しい腐食環境とされる宮古島の年間腐食速度 (427 g/m²/y) と比較しても 100 mm 高さで 1.53 倍、800 mm 高さで 0.69 倍であり、今回の腐食環境は厳しいと言える。このことより、冬季の埋雪環境下においても鋼材の腐食は進行し、その度合いは通常の大気腐食環境よりも厳しい場合があることが示唆される。

Fig. 3-1 の積雪深、**Fig. 3-3** の試験風景から、3.3.1で述べた通り、腐食速度の大きい 100 mm 高さの方が雪に埋まっている時間が長い (100 mm 高さで 90 d に対し 800 mm 高さでは 37 d)。篠原らが実施した冬季の暴露試験結果¹⁸⁾によると、埋雪環境にある場合に腐食速度が大きくなることが報告されており、今回得られた結果も埋雪期間の長い 100 mm 高さの方が埋雪期間の短い 800 mm よりも腐食速度が大きいことに一致する。

Fig. 3-4-1~4 に示す通り、上向き試験片では腐食試験面の全面に均一にさびが生じているのに対し、下向き試験片では不均一にさびが散在している。なお雪の中から回収した上向き試験片は試験面に水分が存在し濡れの状態であったことから、雪中における鋼材と雪の接触状態、そこでの融雪に関連して生じる水に起因した濡れの状態が鋼材の腐食に大きな影響を与えるものと推察される。このことから埋雪期間の長さや濡れ時間は正の相関があると考えられるため、100 mm 高さの方が 800 mm 高さよりも長い時間、濡れ状態にあり、この時間の差が腐食速度に影響を与えたことが示唆される。

3.4.2 暴露試験環境が腐食に与える影響

雪を採取した 5 回について、採取日 12 時の風向き、および風速との関係を検討する。**Fig. 3-11** に札幌管区気象台発表の雪を採取した日の 12 時における風速および風向き²²⁾の関係を示す。Cl⁻濃度が 15 mg/L を超える 3 点はいずれも風向きが北から西になっており、暴露試験地 (札幌市) の北西約 15 km の石狩湾からの風が強い場合、海から巻き上げられた塩分が雪の核となり暴露試験地に運ばれた結果、Cl⁻濃度が高くなると考えられる²³⁾。

なお、札幌市では風向きにより北西に位置する石狩湾から飛来する海塩に起因して、雪中のイオン濃度が大きく変動することが報告されている²⁴⁾。今回の雪の分析で得られた Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻のそれぞれの値も札幌市の公表データの範囲内であり、特異な値では無いと考えられる。さらに、電気伝導度については、札幌市が公表している直近 10 年の平均値 (4.8 ~ 5.2 mS/m)²⁵⁾ と大差なく、平均的な値と考えられる。これらのことから今回の暴露試験期間に降った雪も、量は多かったものの雪の特性としては例年と変わらないものと言える。環境が同等にも関わらず札幌の腐食速度の報告値²²⁾ に比べて大きい値となったのは、マクロな環境とは別の因子が影響を与えていると考えるのが妥当である。その因子として考えられるのが、3.4.1 で述べた埋雪深さと暴露試験時の試験片の設置向きである。埋雪深さの影響は 3.4.5 で議論するためここでは試験片の設置向きのみ議論する。一般的な大気暴露試験では試験面での水たまりを避けるため、水平に対して 30 度または 45 度の角度を付けて設置する²⁶⁾。しかし、今回の上向き試験片は 0 度 (水平) であることから、試験面での水たまりの影響が強く出たと推察される。

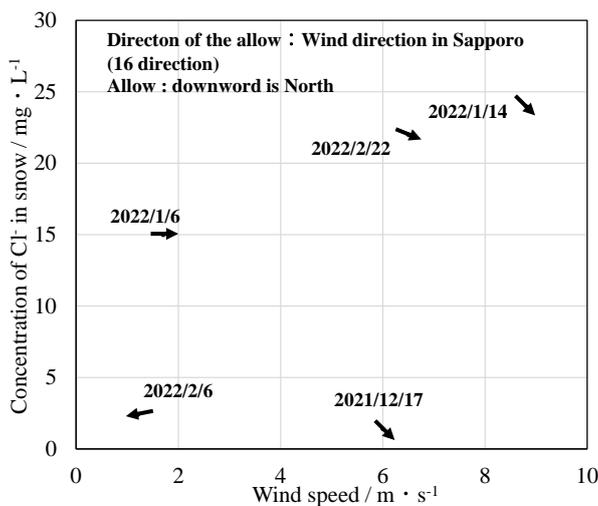


Fig. 3-11 Wind speed as a function of together with wind direction and Cl

3.4.3 鋼材の腐食量とさび組成の関係

Fig. 3-6 に示した採取したさびの 100 mm 高さ と 800 mm 高さの構成率の差について考察する。100 mm 高さで 800 mm 高さに対して γ -FeOOH が少なく非晶質さびが多くなった。西村らによると γ -FeOOH が濡れ過程で消費され、非晶質さびに変化する²⁷⁾ と報告していることから、生成したさびの構成率の観点からも 100 mm 高さの方が 800 mm 高さよりも濡れ時間が長かったと考えることができる。

一般的に緻密な非晶質さびを含むさびは保護性を有し、腐食速度の低減に寄与する²⁸⁾ことが報告されている。本研究の結果は、非晶質さびの構成率の高い 100 mm 高さの方が非晶質さびの構成率の低い 800 mm 高さよりも腐食速度が高くなった。理由として、3.4.1 で述べた濡れ時間の影響が挙げられる。濡れ時間が短い乾湿が繰り返される条件ではこの保護性の高い緻密なさびによって腐食面に腐食因子（水分や Cl⁻など）が到達するのを妨げる効果が期待される。一方、今回の 100 mm 高さの試験片のように濡れ時間が長い場合は、保護性の高い緻密なさびであってもさび層に不可避免的に存在する微細なすきまを通して腐食面に腐食因子が到達してしまうことが想定され、その効果が発現しなかったと推察される。

なお、800 mm においてわずかに β -FeOOH が検出されている。 β -FeOOH は Cl⁻イオン存在下で酸性化した際に形成するさびで、腐食反応を駆動出来る活性さび²⁸⁾と言われている。**Fig. 3-4** から 800 mm の腐食速度は 100 mm の腐食速度より低いことから、今回の環境において生成量が少なかったため腐食に対する影響は小さかったものと言える。

Fig. 3-7 に示すさびと地鉄界面の EPMA 結果から、100 mm 高さの方が 800 mm 高さよりもさび層が粗な構造を有している。前述の濡れ時間の長さ合わせ、融けた雪に起因した水分が鋼材表面に到達しやすくなることから、密なさび層を有する 800 mm 高さよりも腐食速度が大きくなる。なお、Cl⁻のカウンターイオンと考えられる Na⁺に起因する Na は観察視野において観察されなかった。今回の結果から、電荷の収支は Na⁺では無く多量に存在する Fe²⁺で取られていると考えるのが妥当である。

3.4.4 鋼中水素量と腐食量の関係

Fig. 3-12 に別途実施した鋼板の暴露期間における腐食量から求めた腐食速度²⁹⁾と今回測定した水素量の関係を示す。100 mm 高さでは腐食速度の高い 36 d の水素量が最も少なく、試験開始からの時間が経過し腐食速度が低下した 63 d、106 d、140 d の方が水素量が多い。また 800 mm 高さでも同様の傾向を示している。**Fig. 3-12** に示す腐食速度と鋼中水素量の関係は逆相関を示しており、必ずしも鋼材表面の活性が高い（＝腐食速度が高い）試験初期に鋼中水素量が多くなる訳では無い。これは鋼材表面で腐食が進行しさびが形成し、さび下での溶液 pH が低下する反応³⁰⁾が生じることで、鋼中への水素侵入の要因となる H⁺の発生量が増加したためと考えられる。

しかしながら大気暴露した試料の回収、その後の昇温脱離法での水素分析では、原理的にその場測定が出来ないため、“その時点における”鋼材の腐食速度と水素量の関係を求められない。一方、その場測定が可能な電気化学的手法³¹⁾では鋼材への水素侵入をH原子の酸化に伴う電流として検出するため、ガス量として求めることが出来ない。このように測定手法の制約があるため腐食と水素量の関係について詳細な議論は行えないが、埋雪環境下で鋼中に吸蔵される水素量は、宮古島や銚子³²⁾よりも少なかった。

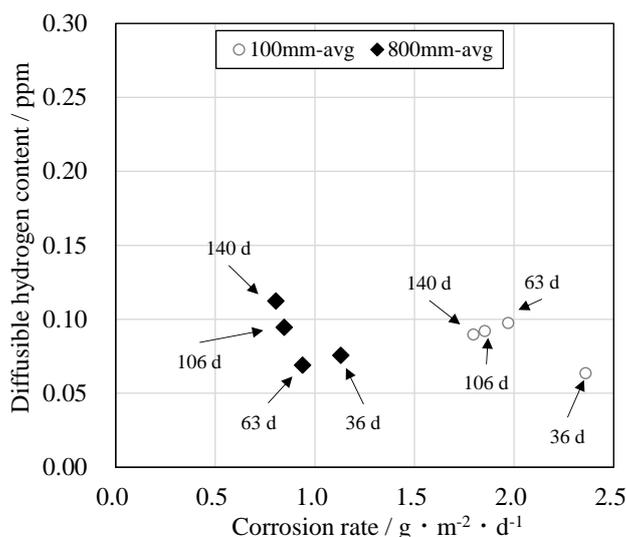


Fig. 3-12 Relationship between corrosion rate and the amount of diffusible hydrogen content

3. 4. 5 埋雪環境下における地面（建屋屋上の床面）からの高さが腐食に与えるメカニズム

3. 3. 1 で述べた通り 100 mm 高さは試験期間のうち 2021/12/17 から 2022/3/16 までの 90 d が埋雪環境、それに対して 800 mm 高さは試験期間のうちの 2022/2/2 から 2022/3/10 までの 37 d が埋雪環境であり、それ以外の期間では降雪があった際にのみ試験片が雪に埋まる非埋雪環境であることを前提とし、**Fig. 3-13** に 100 mm 高さの方が 800 mm 高さよりも腐食量が多くなった想定メカニズムを示す。両者の違いは地面（建屋屋上の床面）からの熱の影響が考えられる。この熱は地面から近い 100 mm 高さの方が 800 mm 高さよりも大きな影響を受けるため、鋼材表面に付着した雪がより融けた状態、すなわち液体（水膜）となっている時間が長くなる。また融ける雪の量も多くなるため、100 mm 高さの方が 800 mm 高さよりも鋼材表面の濡れ時間が長くなると考えられる。この濡れ状態で表面に形成した水膜中に Fe²⁺が溶け出し、水膜中の溶存酸素や周囲の酸素により Fe²⁺の酸化が進むこ

とでさびが形成される。ここで前述の通り 100 mm 高さでは 800 mm 高さより濡れ時間の長さに起因した水膜が維持される時間が長いため、 Fe^{2+} の酸化（すなわちさびの生成）が進み、さらに水溶液腐食に近い状態が維持されることで腐食量が多くなったと考えられる。

一方、800 mm 高さでは地面（建屋屋上の床面）からの熱の影響が小さく、それよりも大気から伝わる熱の方が支配的と考えられる。この熱により鋼材表面の雪が溶けて水膜を形成するが、濡れ時間の観点では 100 mm 高さよりも短く、溶け出した Fe^{2+} の酸化（さびを形成する反応）が進行しやすい。ここで形成されたさびによる遮蔽効果により、鋼材表面への腐食因子の到達が抑制されたため、結果として腐食量が 100 mm 高さに対して低位で推移したと考えられる。

さらに地面（建屋屋上の床面）からの熱による影響として、主に以下の 2 点の影響が想定される。ひとつ目として 800 mm 高さの架台の一部が日光に温められ、その熱が架台を伝わることで 100 mm 高さの試験片表面に付着した雪の融雪を促進し、さらに濡れ時間を長くしたことが考えられる。ふたつ目として融雪に伴い生じる水分は重力に従い下方に落ちていくため、800 mm 高さよりも 100 mm 高さの雪の方が多く水分を含有していると考えられる。これらを併せて考えると、埋雪環境下においてより地面に近い方が鋼材の濡れ時間が長くなることで、より腐食が促進されるものと推察される。

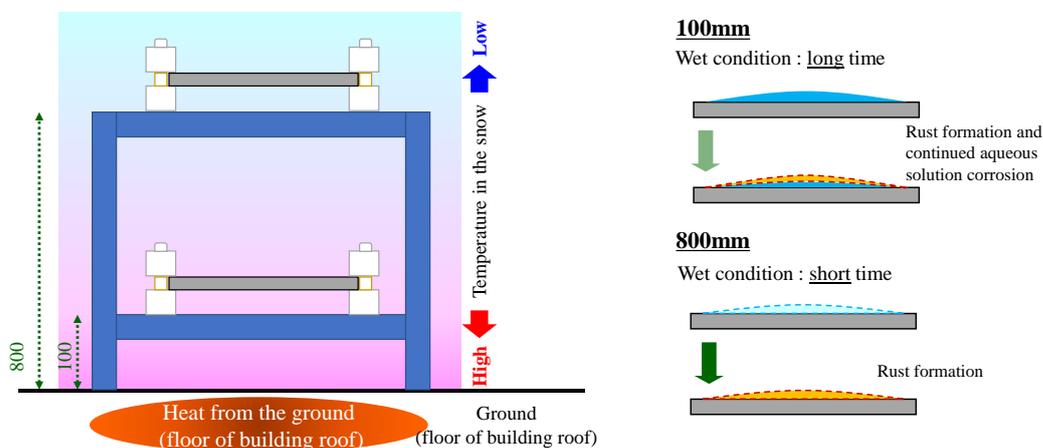


Fig. 3-13 Schematic diagram of the effect of height difference from the ground (floor of building roof) on corrosion

3. 4. 6 埋雪環境下にて鋼材表面で生じる電気化学反応

谷口らが実施した氷点以下での垂鉛上に極薄い水膜が存在する際の電気化学特性³³⁾を参考として考察する。鋼材表面に極薄い水膜が形成している場合、空气中に存在する酸素が薄い水膜を通して鋼材表面に供給されるため、カソード反応は溶存酸素の還元反応が律速過

程となる。また氷点下の液温で水膜が薄くなると、拡散限界電流が増加する、すなわち酸素還元反応が活発化する。加えて反応面である鋼材の表面の周囲には雪に起因した多量の水が存在している。この水の pH は **Table 3-1** に示す測定結果²⁹⁾ から 4.9～5.6 程度であり、反応面である鋼材表面は常にこの水に置き換えられていることになり、電気化学反応に伴う水膜の pH 低下もほとんど起こらないと考えられる。また触媒毒となるような元素も検出されていない。

これらを総合すると、鋼材表面での主たるカソード反応は酸素還元であり水素イオンの発生が少ないこと、また周囲に多量に存在する水によって水溶液の pH 低下が抑制されることにより、より形成したさびの酸化還元反応に伴う H⁺形成、電子の授受による H_{ad}～H_{ab}に至る反応が少ないことなどから、埋雪環境下で鋼中に吸蔵される水素量は多くなると考えられる。

3.5 結言

積雪地において高強度鋼を安全に使用するための基礎知見を取得する取組として、積雪環境下における鋼材の埋雪深さが腐食挙動に与える影響を評価した。

地面からの高さ、および試験面の向きが腐食に影響を与えることが明らかとなった。試験面が下向きの場合、雪と直接接触する部分にのみ水膜が形成するため、まばらな腐食が生じ腐食量も少なくなったと考えられた。一方上向きの場合、形成した水膜が広がるため全面で腐食が生じ腐食量が多くなったと考えられた。

また地面（建屋屋上の床面）からの高さの差によって地面（建屋屋上の床面）から受ける熱の影響に違いが生じることで鋼材表面での融雪状況に差異が生じ、それが腐食挙動に影響を与えたと推察された。

積雪環境下における鋼材の埋雪深さが鋼中水素量に与える影響を評価した結果、地面からの高さ、試験期間の影響は小さく、また腐食量との相関は認められなかった。以上の結果から、埋雪環境下では鋼材の腐食は進行するが、鋼中への水素侵入はそれほど多くはないことが明らかとなった。

本章は“衣笠潤一郎、坂入正敏：材料と環境, **72**, (2023), 48”および“衣笠潤一郎、坂入正敏：材料と環境, **73**, (2024), 4月号掲載承認済”に基づいて執筆された。

第3章の参考文献

- 1) A. Komatsu, A. Nishikata, and T. Tsuru : *Zairyo-to-Kankyo*, **58**, (2009) 269.
- 2) J. Kinugasa, F. Yuse, M. Tsunezawa, and M. Nakaya : *ISIJ Int.*, **56**, (2016) 459.
- 3) R. Oura, K. Arimura, and T. Yamaguchi : *J. of structural eng.*, **67A**, (2021) 26.
- 4) 玉越隆史、中洲啓太、石尾真理、武田達也、水津紀陽：道路橋の局部腐食に関する調査研究, 国土技術政策総合研究所資料, **294**, (2006)
- 5) E. Iwasaki, and M. Nagai : *J. of structural eng.*, **53A**, (2007) 739.
- 6) T. Shimozato, H. Honda, Y. Arizumi, and H. Fuchiwaki : *Steel const. eng.*, **21**, (2014) 79.
- 7) Y. Tamaki, T. Shimozato, M. Tai, H. Fuchiwaki, and H. Taira : *Steel const. eng.*, **26**, (2019) 43.
- 8) T. Shimozato, Y. Tamaki, Y. Arizumi, T. Yabuki, S. Ono, and C. Miki : *J. of structural eng.*, **62A**, (2016) 785.
- 9) T. Shirakwa, and N. Otsu : *Summaries of JSSI & JSSE joint conference on snow and ice research*, **277** (2014-Hachinohe)
- 10) M. Nakatsu, and K. Sasahara : *Zairyo-to-Kankyo*, **62**, (2013) 462.
- 11) K. Katoh, S. Yasukawa, H. Nishimura, and M. Yasuda : *Boshoku-Gijutsu (presently Zairyo-to-Kankyo)* , **30**, (1981) 337
- 12) 丸山隆雄、大泉毅、福崎紀夫：新潟県保健環境研究所年報, **13**, (1997) 76.
- 13) E. Iwasaki, T. Nagato, A. Yuasa, and T. Nishi : *J. of stru. Eng.*, **58A**, (2012) 655.
- 14) 畑佐陽祐、井上茂之、坂井田実：土木学会第65回年次学術講演会, (2010) 331.
- 15) Y. Natori, K. Nishikawa, J. Murakoshi, and T. Ohno : *J. of Jpn. Soc. of Civil Eng.*, **668**, (2001) 299.
- 16) M. Sakairi, and R. Sakaki : *Zairyo-to-Kankyo*, **66**, (2017) 401.
- 17) I. Nishioka, and K. Azumi : *Tetsu-to-Hagane*, **107**, (2021) 1057.
- 18) T. Shinohara, T. Tatsuoka, M. Sakariri, K. Azumi, and N. Ohtsu : *Proc. JSCE Materials and Environments 2022*, JSCE (2022) 29.
- 19) N. Shibata, and H. Kunimi : *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28**, (1998) 578.
- 20) 気象庁発表データ
<https://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/view/monthly_s3.php?prec_no=14&block_no=47412&year=&month=&day=&view=> [Accessed July 16, 2022]
- 21) NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE, JAPAN: NIMS CORROSION DATA SHEET No.6“DATA SHEET ON ATMOSPHERIC CORROSION PROPERTIES OF CARBON

- STEELS - EFFECT OF ATMOSPHERIC ENVIRONMENTAL FACTORS –“, (2019).
- 22) Lien L.T.H, Shinohara T, Amnuaysak C, Tahara A, Ekkarut V, Hong H.L, San P.T., Nga N. T. T :
Proc. 20th International Corrosion Congress (ICC20), Paper No. 99815 (2017).
- 23) Y. Tamura, T. Saeki, and T. Saito : *Concrete research and technology*, **33**, (2022) 1.
- 24) 石井吉之、秋田谷英次 : 低温科学, 物理編資料集 **51**, (1993) 23.
- 25) 札幌市 : 酸性雨調査結果 (平成 23 年度 ~ 令和 3 年度)
<https://www.city.sapporo.jp/kankyo/taiki_osen/kekka/sanseiu/index.html> [Accessed July
16, 2022]
- 26) 財団法人日本ウエザリングテストセンター 大気暴露試験ハンドブック [II] 金属編. 2007,
p.金 3
- 27) T. Nishimura, K. Tanaka, and Y. Shimizu : *Tetsu-to-Hagane*, **81**, (1995) 1079.
- 28) H. Kihira, K. Shiotani, H. Miyukim, T. Nakayama, S. Takemura, and Y. Watanabe : *J. of Jpn. Soc.
of Civil Eng.*, **745**, (2003) 77.
- 29) J. Kinugasa, and M. Sakairi : *Zairyo-to-Kankyo*, **72**, (2023) 48.
- 30) S. Misawa : *Okurehakai-Kaimei-no-Shintenkai*, ISIJ, Tokyo, (1997), 82.
- 31) T. Omura, T. Kushida, T. Kudo, F. Nakasato, and S. Watanabe, *Zairyo-to-Kankyo*, **54**, pp.61-67
(2005).
- 32) D. Katsuno, T. Hiramatsu, M. Kawamori, J. Kinugasa, F. Yuse and Y. Fujita : *Zairyo-to-Kankyo*,
70, (2021) 323.
- 33) M. Taniguchi, and M. Sakairi : *Bosei Kanri*, **64**, (2020) 212.

第4章 局所水素の評価

4.1 緒言

自動車の衝突安全性向上と車体軽量化による燃費向上が指向されており、引張強度が 1180 MPa を超える高強度鋼の適用が進んでいる。1180 MPa を超える高強度鋼では使用中に鋼材に水素が侵入することが原因と考えられる水素脆性¹⁾の発生が懸念される。水素脆化は材料、環境、応力の各因子が重なり合うことで生じると考えられ、それぞれの観点から精力的に研究が進められている。その中でも環境因子である水素は元素の中でも最も小さいため、その検出や定量が難しい²⁾。

高強度鋼の水素脆化メカニズムを考察するにあたり、鋼中での水素挙動を把握することは有効な手段のひとつと考えられる。これまでの水素脆化に関する研究は水素量を基準とした評価^{3),4)}が主流である。特に昇温脱離法 (TDA : Thermal Desorption Analysis) の普及によって鋼中の析出物や介在物に起因した水素トラップ、空孔や転位などの格子欠陥に起因した水素の存在状態が明らかにされており⁵⁻⁹⁾、これら実験結果に基づき材料中の転位や空孔に関連した水素脆化メカニズムとして HELP (Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity)¹⁰⁾ や HESIV (Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancies)¹¹⁾ が提案され、検証が進められている。

しかしながら水素量を基準とした評価の課題として、現状の昇温脱離法に代表される水素分析では測定手法の制約、例えば検出感度や分析試料の取扱いから一定体積 (例えば mm 領域) を対象とした評価にならざるを得ないことが挙げられる。実際に水素脆化が生じると考えられる局所の水素挙動を明らかにするためには、より小さい領域 (例えばサブ μm 領域) において定量的な評価を行う必要がある。これまでに鋼中の水素分布や水素脆化が生じると考えられる局所に存在する水素を評価、観察 (可視化) する手法について種々の検討がなされてきた。計算を用いた局所水素量の評価例として、Fick の第一法則の拡散項に応力誘起の拡散項を付与した水素濃度線図の提案¹²⁾、FEM や Weible 解析により求められた局所応力を加味したローカルアプローチ法¹³⁾ やべき条則¹⁴⁾ など、種々の手法が提案されている。局所水素の観察 (可視化) 技術については、水素マイクロプリント法 (HMT : Hydrogen Microprint Technique)¹⁴⁻¹⁶⁾、銀デコレーション法 (Ag-crystaldecoration technique)¹⁷⁾、トリチウム・オートラジオグラフィー (TAR : Tritium AutoRadiography)¹⁸⁾、二次イオン質量分析法 (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry)¹⁹⁾、3D-AP (Three-dimensional

Atom Probe)²⁰⁾、表面電位²¹⁾、半導体化学センサ²²⁾、WO₃薄膜²³⁾、オペランド水素顕微鏡²⁴⁾、ケルビンプローブ²⁵⁾など、種々の手法が提案されている。これらの詳細な手法は原著および解説記事²⁶⁾に詳細が記載されている。

前述の局所水素の観察（可視化）技術の中でも SIMS は以下の点で水素脆化を考える上で局所水素分析に適した装置のひとつと考えられる。

- ①水素原子に関連した化学反応を介さず直接イオン種を検出出来る
- ②破壊現象を前提とした水素脆化メカニズムを考察する際に必要なサブ μm 領域²⁷⁾を ppb から ppm オーダーの高感度で分析出来る²⁸⁾

このことから SIMS を用いて鋼中での水素分布の観察を行うことで、実際に水素脆化が生じると考えられる箇所での水素挙動を正しく理解出来る可能性があると考えられる。従来 SIMS を用いた鋼材中の水素の局所分析の例として、CaS 周囲に集積する水素¹⁹⁾、MnS 周囲に集積する水素²⁹⁾など、介在物周囲に局在化する水素の分析例や、オーステナイト相に存在する水素を分析した例³⁰⁾が報告されている。しかしながら実際の水素脆化を考える場合、応力やひずみの分布など力学因子に起因して生じる鋼中での水素挙動を検討する必要があるが、これまでにこれら部位における水素分布を可視化した例はほとんど見当たらない。

そこで第 4 章では、鋼中での水素集積箇所として想定される応力勾配、およびひずみ集中の二つの状態を想定したモデル試料を用いて、SIMS を用いた同位体標準法を組合せ、鋼中のこれらの箇所に存在する水素の可視化を試みた。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材

供試材には低炭素鋼をオーステナイト域より水焼入れし、300℃以下の低温焼戻しによって強度レベルを 1500 MPa 級に調整したマルテンサイト鋼板を使用した。本鋼板の組織は SEM 観察により、マルテンサイト単一組織であることを確認している。

4.2.2 水素可視化を行うモデル試料

鋼中の水素分布の観察に用いた試験片は、応力勾配、およびひずみ集中、を評価する観点でそれぞれ作製した。応力勾配のモデル試料は SIMS での観察視野となる鋼板の板厚内に簡便に応力勾配を生じさせることが出来る U 字曲げ試験片³¹⁾を用いた。Fig. 4-1 に U 字

曲げ試験片の作製要領を示す。鋼板から 1.2 mmt×34 mmW×6 mmL の試験片を切り出し、板厚が 0.5 mmt になるまで両面から研磨で減厚した。その後 R = 5 mm のポンチとダイ（ダイ間距離 22 mm）を用いて U 字形状に曲げ加工を行った。続いて U 字形状の足部に設けた穴間隔 22 mm の穴を M3 ボルトとナットを用いて締結することで、曲げ加工部に応力を付与した。なお付与する応力はボルトの締付量（U 字曲げ試験片の足間内側の距離” d”）で制御し、d = 11.5 mm と 10.0 mm の二水準とした。

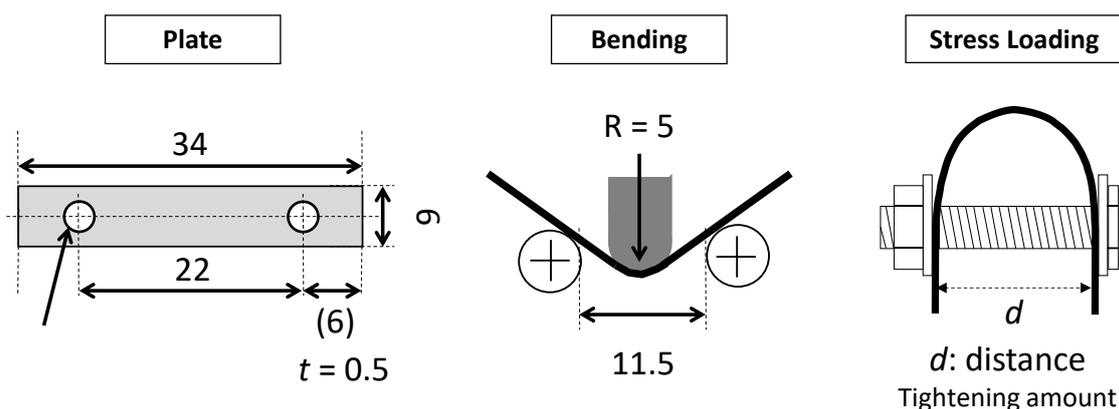


Fig. 4-1 Schematic drawing of used specimens

ひずみのモデル試料は加工に伴う塑性変形の集中を生じさせることが出来る³²⁾せん断加工により切断した鋼板の端部を用いた。**Fig. 4-2** にシャー切断の模式図を示す。せん断加工は板厚 1.2 mmt、幅 50 mm の鋼板に対し、刃先形状 90 度、板抑え圧 22 kN とし、切断速度 60 mm/s にてクリアランス（上/下パンチ間のすきまを板厚で除したもの）を 10% とした条件で行った。鋼中水素の観察は自由端側（板抑えされていない面）の破面近傍を評価部位とした。

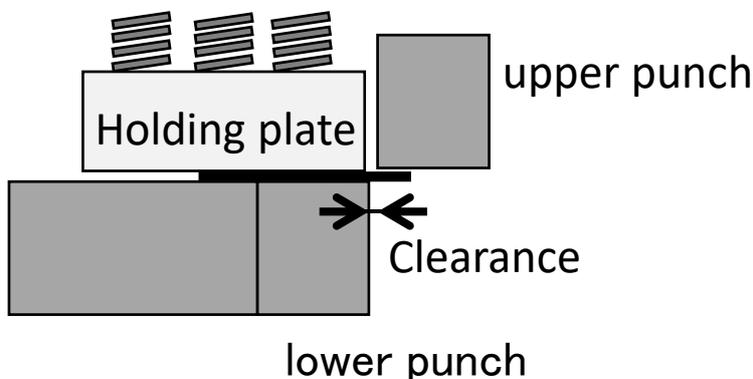


Fig. 4-2 Schematic diagram of shearing

4.2.3 SIMS を用いた水素可視化

鋼中への水素導入は、所定の形状に加工した試験片をエポキシ樹脂に埋め込み、観察面である板厚方向を湿式研磨で鏡面とした後、3 mass% NaCl 重水溶液中で陰極電解を行った。ここで軽水素 (H) ではなく重水素 (D) を用いた理由は、軽水素では環境由来の水分などに起因したものがノイズとして検出されるため、環境にはほとんど存在しない希少同位体である重水素を使用することで、天然に存在する水 (H_2O) に起因するバックグラウンドを低減するためである。エポキシ樹脂に埋め込んだ試料と白金対極を配置し、試料を陰極、白金対極を陽極としてガルバノスタット (北斗電工製 HA-151A) を用いて前述の溶液中で電流密度 $0.1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ で 24 h 通電することで鋼中に重水素を導入した。試料に重水素を導入後、直ちに観察面をコロイダルシリカによる湿式研磨を行い、SIMS を用いて分析した。

SIMS による水素分析はセクター型 SIMS (CAMECA IMS-7F) を用いた。重水素を導入した試料表面に対し Au を用いて導電性コーティングした後、1 h 予備排気した分析チャンバー内に試料を導入した。SIMS での測定箇所 (約 1 mm 角の領域) をクリーニング目的で事前にスパッタした。測定にはイオン源として Cs^+ を使い、15 keV の一次イオン条件にて $600 \mu\text{m}$ 角の領域を分析し、負の重水素イオン ($^2\text{D}^-$) を走査イオン像モードにて取得した。なお基材の Fe の結晶方位に依存した二次イオン収率差が見かけの重水素イオン強度に影響を与える³³⁾ ため、水素存在箇所を明確化する目的で Fe のバックグラウンドとして $^{72}\text{FeO}^-$ を取得し、得られた $^2\text{D}^-$ 強度を $^{72}\text{FeO}^-$ で検出したピクセル毎に除することで二次イオン像の規格化 ($^2\text{D}^- / ^{72}\text{FeO}^-$) を行った。なお負イオン検出の条件で $^{56}\text{Fe}^-$ は感度が低いため感度の高い $^{72}\text{FeO}^-$ を用いた。本報では、今後特に断りが無い場合、重水素を水素として表記する。

4.2.4 FEM による応力およびひずみの解析

またそれぞれのモデル試料に生じる応力、ひずみ分布は FEM を用いて二次元平面ひずみモデルの解析を行った。解析プログラムはいずれも Abaqus Explicit を用いた。応力勾配は、U 字曲げ試験片では足間の締め込み量 $d = 11.5 \text{ mm}$ の条件で、ひずみは、クリアランスを 10% としたせん断加工の端面の条件で実施した。

4.3 実験結果

4.3.1 応力勾配を有するモデルでの評価

Fig. 4-3 に U 字曲げ試験片の外観（ボルト締め込み量 $d = 11.5 \text{ mm}$ ）と曲げ頂点部の板厚方向断面における重水素 ($^2\text{D} / ^{72}\text{FeO}$ image) のフラックス強度を示す。板厚のほぼ中央を境界として、曲げ外側（視野上部）の方が内側（視野下部）よりも重水素のフラックス強度が強い。また曲げ外側では、端部（材料表面）よりも $100 \mu\text{m}$ 程度内側に入った部分の方が重水素のフラックスが強い。Fig. 4-4 に U 曲げ頭頂部の曲げ外側から内側への水素分

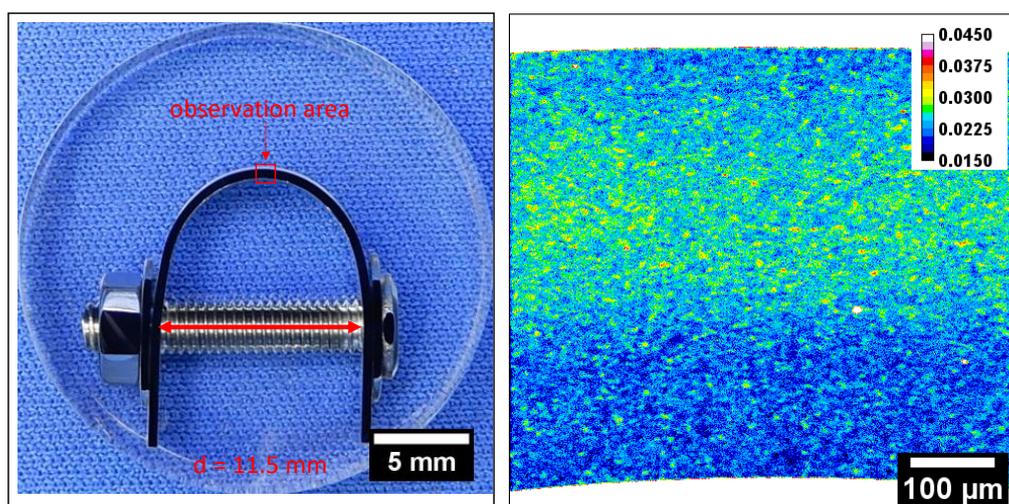


Fig. 4-3 Appearance of the U-bend specimen ($d = 11.5 \text{ mm}$) and hydrogen flux intensity ($^2\text{D} / ^{72}\text{FeO}$ - image)

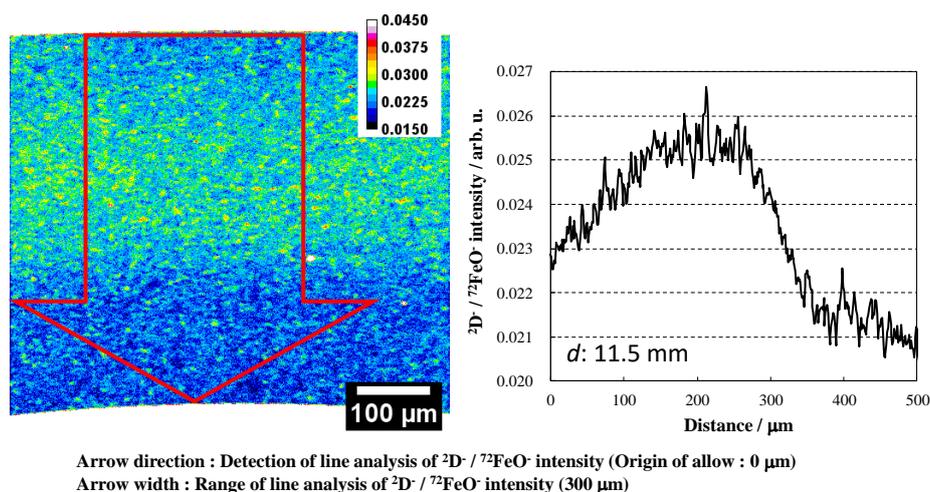
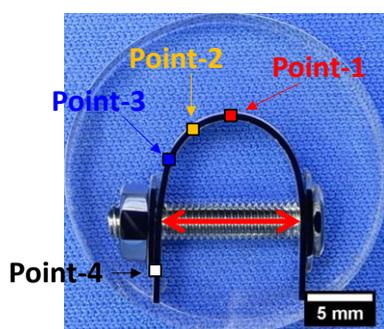
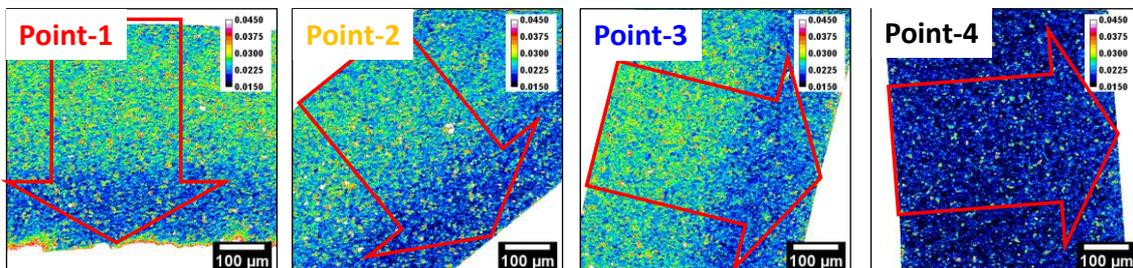


Fig. 4-4 Line analysis of hydrogen distribution in the bent-portion of U-bend specimen ($d = 11.5 \text{ mm}$)

布のライン分析結果を示す。ライン分析は SIMS のシグナルにおいて、頭頂部を中心として 300 μm 幅のデータを平均化し、図中の矢印の方向に従って評価した。水素フラックス強度は曲げ最外層から板厚中心部に進むにつれて強くなり、曲げ外側から曲げ内側方向に 200 ~ 250 μm 入った領域、すなわち板厚中央部近傍で最大となっている。そこから曲げ内側に進むにつれて水素フラックス強度は弱くなる。水素フラックス強度の比は、高シグナル部として 150 ~ 250 μm 位置、低シグナル部として 350 ~ 450 μm 位置のそれぞれ 100 μm の区間 (86 点) の平均値を求め、その比から求めた結果、水素フラックス強度が最も弱い曲げ内側と最も強い板厚中央部での強度比は約 1.2 倍であった。



d: 10.0 mm



Arrow direction : Detection of line analysis of $^{2}\text{D}^- / ^{72}\text{FeO}^-$ intensity (Origin of allow : 0 μm)
 Arrow width : Range of line analysis of $^{2}\text{D}^- / ^{72}\text{FeO}^-$ intensity (300 μm)

Fig. 4-5 Appearance of the U-bend specimen (d = 10.0 mm) and hydrogen flux intensity ($^{2}\text{D}^- / ^{72}\text{FeO}^-$ image)

次に曲げ外側に生じる引張応力の影響を検討するため、ボルト締込み量 d = 10.0 mm とした試料でも同様の評価を行った。本試料では曲げ加工部の位置による影響を検討するため、曲げ頭頂部 (分析点 1)、曲げ頭頂部から 3 mm (分析点 2)、曲げ頭頂部から 6 mm (分析点 3) の 3 箇所と同様の分析を行った。なお塑性変形および引張応力の影響を比較するための参考点として、応力付与のための締め込みに用いたボルトよりも外側の部分 (分析点 4) についても同様の分析を行った。Fig. 4-5 に分析点 1~4 の水素フラックス強度の測定結果を示す。いずれの曲げ部 (分析点 1~3) でも d = 11.5 mm の場合と同様に、曲げ外側から

板厚中心部にかけて水素フラックス強度が強く、板厚中心部から曲げ内側に進むにつれて水素フラックス強度は弱くなっている。塑性変形および引張応力が作用していない部分（測定点 4）では、板厚全体における水素フラックス強度が一様であり鋼中での水素の分配は認められない。Fig. 4-6 に Fig. 4-5 で示した $d = 10.0$ mm、測定点 1~4 の曲げ外側から内側における水素分布のライン分析結果を示す。ライン分析の手法および水素フラックス強度の比較は Fig. 4-4 で実施した方法と同様である。前述のボルト締込み量 $d = 11.5$ mm の場合と同様に、曲げ加工部である点 1~3 のいずれの箇所でも水素フラックス強度が最も弱い曲げ内側と水素フラックスが最も強い板厚中央部での強度比は約 1.2 倍であった。なお Fig. 4-5 および Fig. 4-6 に示した測定点 4（平均水素フラックス強度は $150 \sim 250 \mu\text{m}$ 位置の $100 \mu\text{m}$ 、86 点の平均として求めた）と曲げ加工部外側（測定点 1~3）の平均水素フラックス強度を比較すると、その比は約 1.4 倍であった。

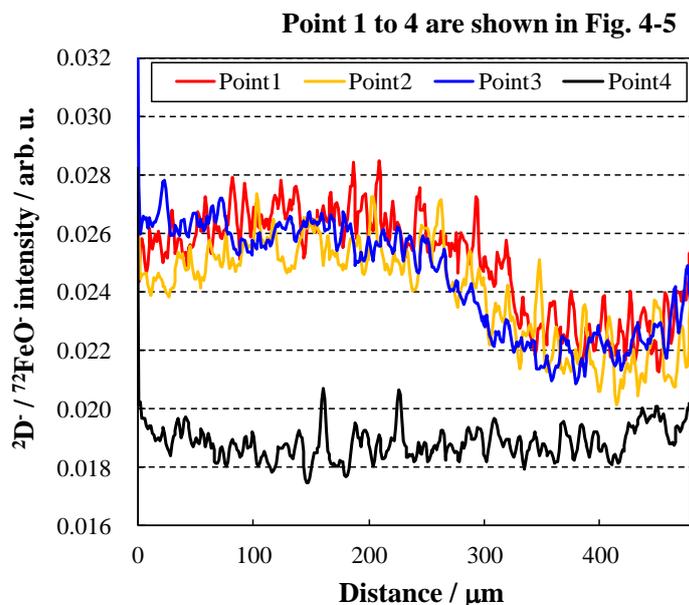


Fig. 4-6 Line analysis of hydrogen distribution in different sites of U-bend specimen
($d = 10.0$ mm)

Fig. 4-7 に FEM で求めた曲げ頭頂部での応力、ひずみ解析結果を示す。Fig. 4-8 は Fig. 4-7 における曲げ頭頂部中心（図の中央部）の応力分布を抜き出した図である。応力の分布は曲げ外側（最表層）から $200 \mu\text{m}$ 程度内側に入った領域で最大値を取り、そこから板厚中心部に進むにつれて引張応力は急激に低下し、板厚中央部ではほぼ 0 MPa となっている。そこから曲げ内側に進むにつれて負の値、すなわち圧縮応力となり、板厚表面から $300 \mu\text{m}$ 程度の位置で最小値を取った後、圧縮応力は曲げ内部に進むにつれて小さくなっている。一方、

ひずみ分布は板厚中心で 0 であり、そこから曲げ外側および内側に対して対称となっている。

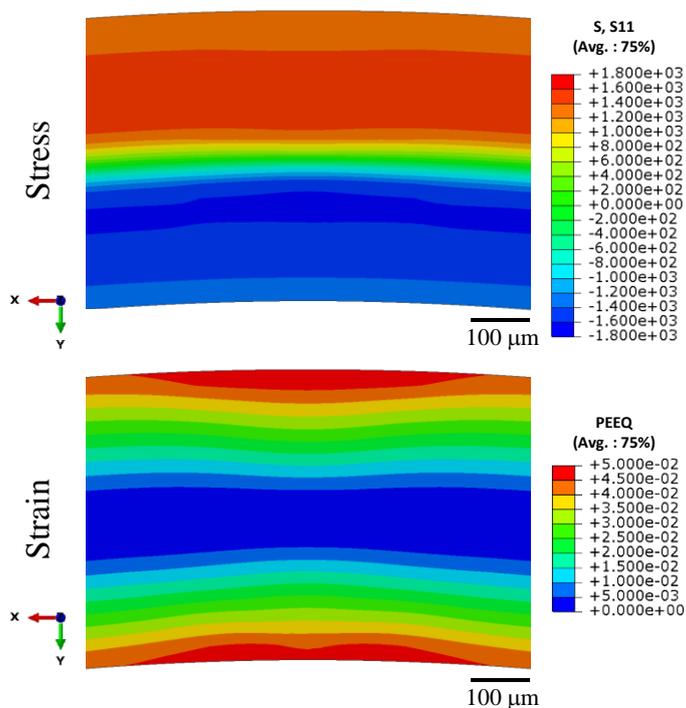


Fig. 4-7 Stress and Strain distribution at the bent top portion ($d = 11.5 \text{ mm}$)
obtained by FEM

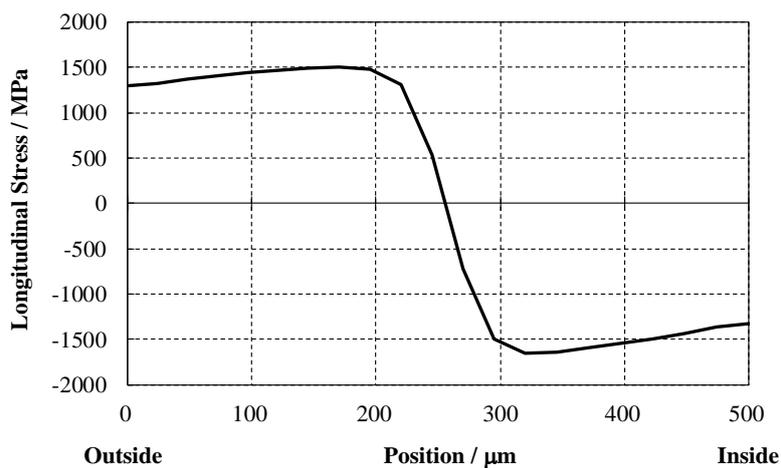


Fig. 4-8 Stress distribution extracted from the center of the U-bend specimen ($d = 11.5 \text{ mm}$)

4.3.2 ひずみ分布を有するモデルでの評価

Fig. 4-9 にクリアランス 10%で切断したせん断加工面（自由端側）における水素フラックス強度の評価結果を示す。視野右側の元板の表面に相当する部分、および視野右側の端部から約 300 μm 程度板厚中心方向に入ったせん断域の部分、さらに視野左側端部の最終破断部において水素フラックス強度が局所的に強い領域が存在している。観察視野中の平均的な水素フラックス強度の傾向は、視野右側のせん断領域に比べ視野左側の破断領域の方が強い。最終破断部近傍は切断の最終工程で生じる伸びに伴う組織の変形（切断に伴う流れ）に応じ、水素フラックスの強い箇所が存在している。なおせん断加工の影響を考慮するため、参考として破面から十分に離れた未変形部（切断端面から 7.5 mm 離れた箇所）についても水素フラックス強度を評価したが、せん断域近傍とは異なり視野全体でほぼ均一である。なお **Fig. 4-9** における高シグナル部（Shearing part の切断面では無い右側の部分）と低シグナル部（Unprocessed part）の強度比は 5 倍程度あることから、Shearing part におけるシグナルの変化は十分な有意差を有する。

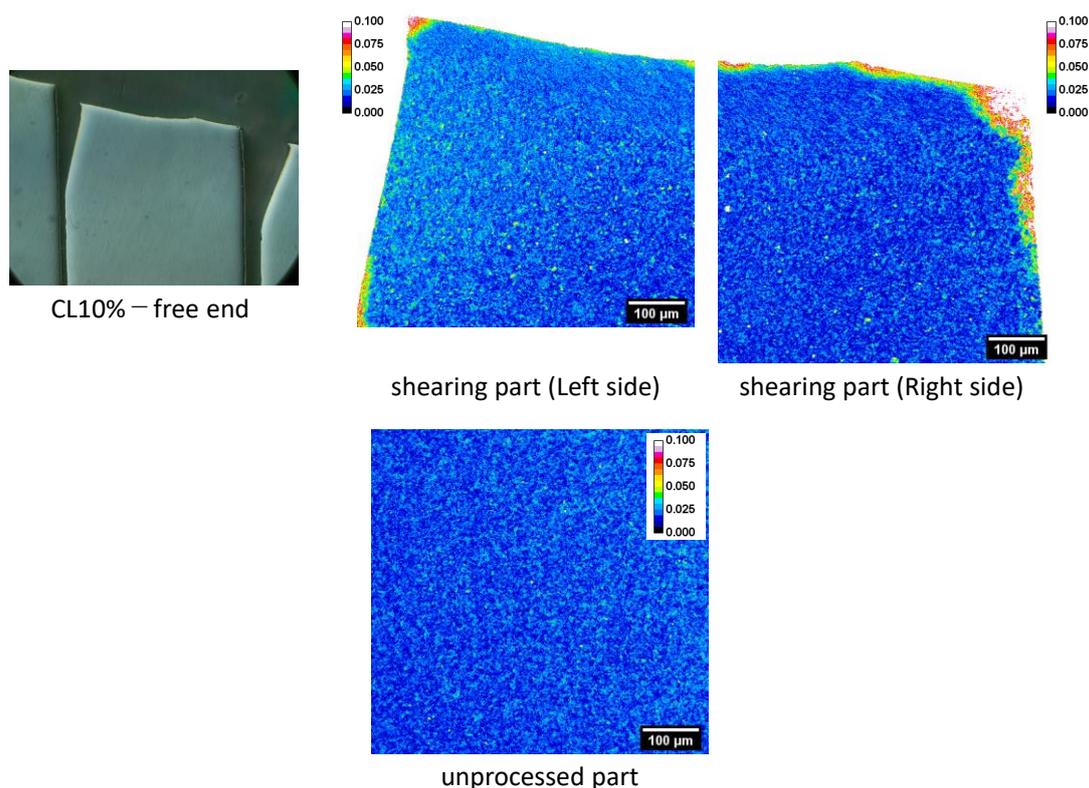


Fig. 4-9. Hydrogen flux intensity on the shearing surface (free end) cut with a clearance of 10%

Fig. 4-10 にクリアランス 10%で切断したせん断加工面（自由端側）での FEM による応力、相当塑性ひずみの解析結果を示す。応力は視野右側の元板の表面に相当する部分、および視野左側端部の最終破断部近傍で高い値を示し、特に最終破断部近傍では元板の表面から 500 μm 程度内側に入った領域まで高い。破面近傍の応力はこれら部位よりも低い。それに対し相当塑性ひずみは切断面より若干内側に入った部分に高い領域が集中している。相当塑性ひずみが最も高くなった箇所は最終破断部近傍である。

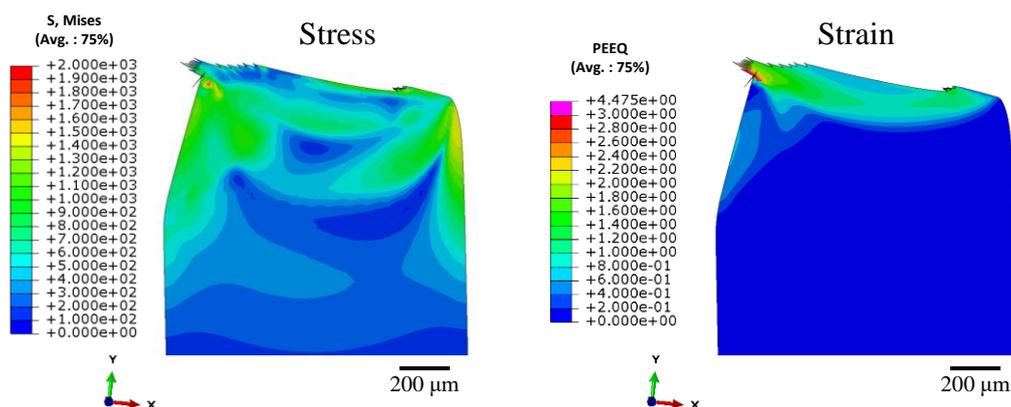


Fig. 4-10 FEM analysis of stress and equivalent plastic strain on the shear plane (free end side) cut with a clearance of 10%

4.4 考察

4.4.1 応力勾配が水素分布に与える影響

Fig. 4-4 および Fig. 4-6 に示すように、試験片内に応力勾配が存在する U 字曲げ試験片中の水素フラックス強度の分布は、曲げ外側から板厚中心部に進むにつれて強くなり、表層から 200~250 μm の領域、すなわち板厚中央部近傍で最大となった。そこから板厚内側方向に進むにつれて水素フラックス強度は弱くなっている。鋼中での水素分布は応力勾配に従う²⁶⁾ ことが報告されていることから、U 字曲げ試験片の曲げ部における水素分布について、計算結果と実験結果の関係を比較した。

Fig. 4-11 に U 字曲げ試験片の曲げ頭頂部における FEM から求めた応力分布に応じた水素分配の計算結果を示す。計算条件は既報^{12),13),26)} を参考とし、 $H^* = H \exp(\sigma_m \Delta V / RT)$ に従うとして計算した。ここで H^* は応力を負荷した時の水素量、 H は応力が無い場合の水素量、 σ_m は静水圧応力（引張応力を正とする）、 ΔV は水素のモル体積変化で $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ 、 R は気体定数、 T は温度 ($T = 298 \text{ K}$ と仮定した) である。また H は単純化するため 1 ppm

と仮定して計算した。計算の結果、既報と同じく鋼中の水素分布は FEM で求めた Fig. 4-8 に示す応力分布に従い、曲げ外側から 150~200 μm の位置で水素量は最大値を取った後、曲げ内側に進むにつれて減少した。その後応力が最小となる 320 μm の位置で水素量は最小値を取った後、そこからさらに曲げ内側に進むにつれて増加した。

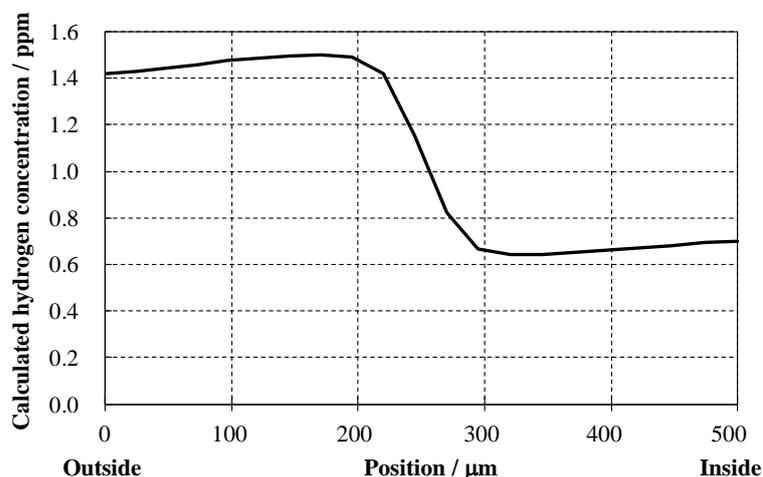


Fig. 4-11 Calculated results of hydrogen distribution according to the stress distribution obtained from FEM

この結果を Fig. 4-4 および Fig. 4-6 で示した水素フラックス強度と比較した。SIMS で得られた水素フラックス強度は曲げ外側で計算値よりも減少幅が大きいですが、最大値を取る領域はほぼ一致した。しかしながらそこからさらに曲げ内側、すなわち引張応力が低下して圧縮応力に転じていく領域において水素フラックス強度は計算値ほど急激に低下せず、圧縮応力が最大となる箇所よりもより内側の領域で最小となり、そこから曲げ最内部にかけてほぼ一定の値となった。この結果から、応力勾配が生じるモデル試料における鋼中の水素分布は従来の報告通り、基本的には引張応力の高い箇所に集積すると考えられる。しかしながら実際の鋼中での水素分布は従来の計算結果ほど応力勾配に追従せず、応力最大点を中心とした分布を持つ可能性が示唆された。本実験の SIMS で求めた曲げ加工部での応力勾配に応じた水素分配比（最大値を最小値で除したもの）は約 1.2 倍となったが、従来法の計算で求めた水素分配比は約 2.3 倍となり、計算よりも水素分配比が小さくなった。なお今回の実測値 (Fig. 4-4 および Fig. 4-6) と計算値 (Fig. 4-11) は異なる手法で求めた値のため両者の定量的な比較は適切でない可能性がある。両者の傾向が異なる理由として、塑性変形に伴う転位の増加の影響が考えられる。これは曲げ加工部では曲げ内側でも塑性変形に伴い水素の存在箇所となる転位が増加しており、そこにも水素が存在することから基準とな

る水素量が上がっているため、結果として曲げ内側と外側での水素分配の差が小さくなったと考えられる。これは未加工部の測定点4 (Fig. 4-5 および Fig. 4-6) の水素フラックス強度の関係から説明出来る。一方、既報の計算ではこのような塑性変形に伴う転位の増殖は考慮されておらず、実験結果よりも大きな差異が生じたものと推察される。この現象を Fig. 4-12 の模式図に示す。

これらを合わせて考えると、従来の静水圧応力と Fick 第一法則に基づいた式から計算された水素分布は塑性変形の影響を考慮しても応力集中部における水素濃化を適切に評価出来ていない可能性が示唆される。

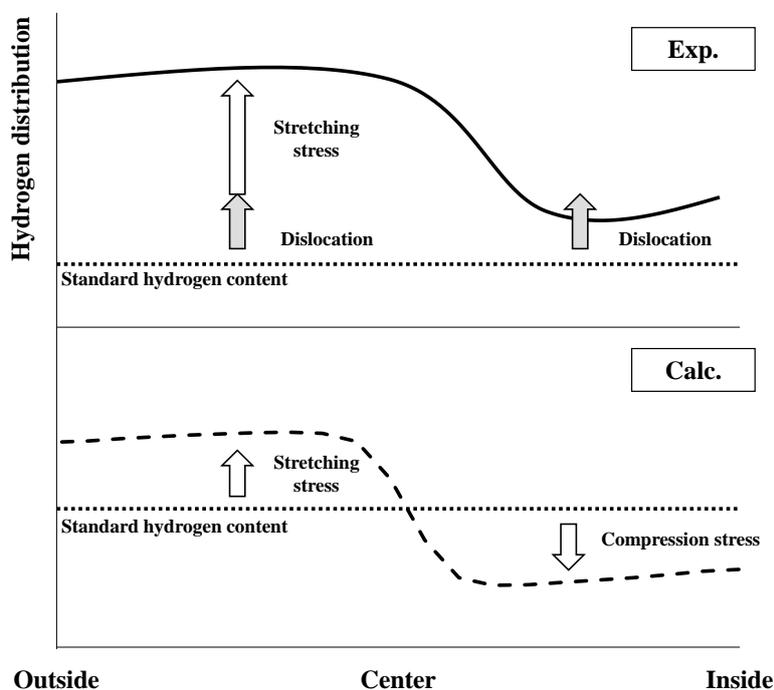


Fig. 4-12 Schematic drawing of comparison of calculated and measured hydrogen distribution in a bending part

4. 4. 2 ひずみが水素分布に与える影響

応力およびひずみの影響を検討するため、Fig. 4-10 に示した FEM による応力およびひずみの解析結果と SIMS での水素フラックス強度の関係を比較した。応力およびひずみは FEM 解析における $40 \times 40 \mu\text{m}$ の領域での平均値とし、それに対応する水素フラックス強度は Fig. 4-13 に示す箇所 (FEM 解析結果から応力、ひずみの変化の観点で選んだそれぞれ $40 \times 40 \mu\text{m}$ の領域：記号○、△、□で示す) の平均値として評価した。せん断加工部など極

端に大きな加工が加わった部分の FEM 解析の精度については、松野ら²⁹⁾、福村ら³⁰⁾の報告がある。これによると今回の解析に用いる各箇所は切断端面からいずれも数十 μm 以上離れており、十分な精度を有する。Fig. 4-14 にせん断加工試験片における応力、およびひずみと水素フラックス強度の関係を示す。応力に対する水素フラックス強度の関係は、応力が増加するにつれて水素フラックス強度が高くなっており、ほぼ正の相関がある。一方、ひずみに対する水素フラックス強度の関係は、ひずみ量が増加しても水素フラックス強度はほぼ一定の値である。なおひずみが 0 付近で水素フラックス強度が高い点 (Δ) は、他と比べて応力が高い (1500 MPa) 点である。このことから塑性変形が加わった鋼において、鋼中での実質的な水素の分配はひずみよりも応力の影響が大きいと考えられる。

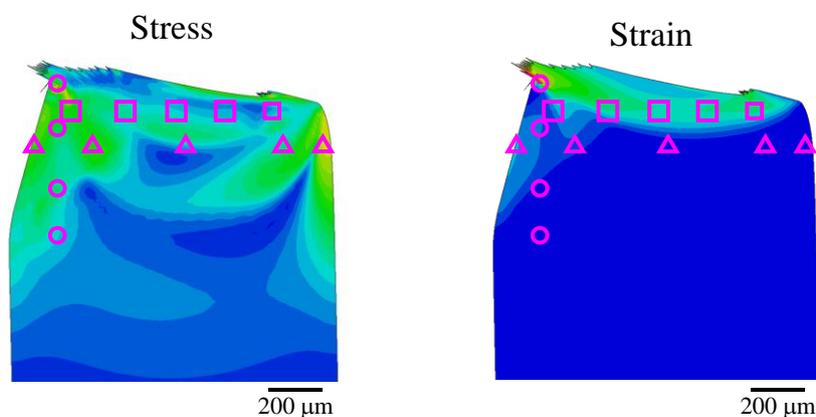


Fig. 4-13 Comparison of stress/strain and hydrogen flux intensity in shearing specimens

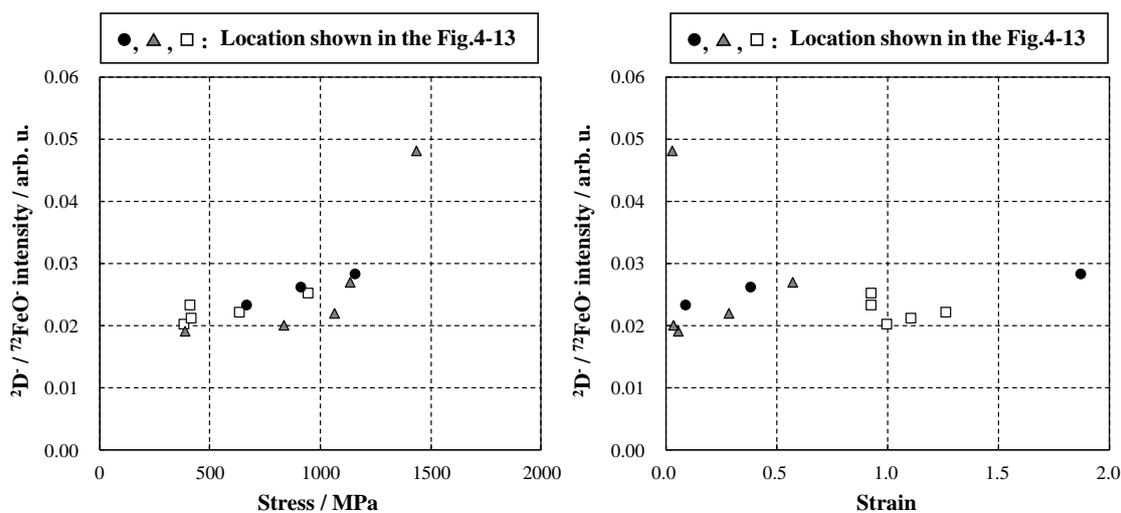


Fig. 4-14 Relationship between the stress and strain in the shearing specimen and hydrogen flux intensity

鋼中の水素存在サイトは転位や空孔などの格子欠陥と報告されている⁵⁻⁹⁾。Shamsujjoha は低 C のマルテンサイト鋼にて変形に伴う転位密度の変化について検討³⁶⁾しており、転位密度は塑性ひずみ量 2%で飽和することを報告している。塑性変形に伴い増殖した転位が水素存在サイトとなっている場合、**Fig. 4-13** に示す塑性ひずみ量と水素フラックス強度の関係と傾向として一致する。一方、高井らは純鉄を用いて変形に伴う転位密度と水素の存在状態について検討しており、TDA における水素の放出スペクトルの強度は塑性ひずみが 20%まで単調に増加することを報告している³²⁾。この結果は **Fig. 4-13** に示す結果とは異なるが、これは材料中に存在する初期の転位量の差によるためと考えられる。一般的にマルテンサイト組織は初期から転位密度が高いため、そこに加工を加えても転位量はそれほど増加しないが、フェライトは初期の転位密度が低いため、加工を加えると転位量が増加していくため、結果として組織形態の差が塑性ひずみ量と水素の関係に影響を与えたものと考えられる。応力については、既報および 4. 4. 1 での議論の通り、引張応力の高い箇所に水素が集積するため、水素フラックス強度は引張応力に応じた変化を取ったと考えられる。

4. 5 結言

- ・ 応力勾配を有するモデルとして U 字曲げ試験片の曲げ加工部での水素フラックスを評価した結果、曲げ加工部に存在する応力勾配に応じ、板厚のほぼ中央を境界として、曲げ外側では内側より強い水素フラックスが高かった。また、従来の静水圧応力と Fick 第一法則に基づいた式から計算された水素分布は塑性変形に伴うひずみの影響を考慮しても応力集中部における水素濃化を適切に評価出来ていない可能性が示唆される。
- ・ ひずみ集中を有するモデルとしてシャー切断端面での水素フラックスを評価した結果、応力が増加するにつれて水素フラックス強度が高くなっており、ほぼ正の相関があった。一方、ひずみが増加しても水素フラックス強度はほぼ一定の値を取った。このことから鋼中での実質的な水素の分配はひずみよりも応力の影響が大きいと考えられた。
- ・ 二次イオン質量分析と同位体標識法を組み合わせた高感度水素可視化手法を用い、引張応力発生部と圧縮応力発生部の間での水素分配挙動、また大きなひずみ分布が発生する領域における水素分配挙動を半定量的に可視化することができた。

本章は、” J. Kinugasa, S. Yabu, K. Shibata, T. Hiramatsu, M. Kawamori, and F. Yuse : *ISIJ Int.*, **61**, (2021) 1091.”に基づいて執筆された。

第4章の参考文献

- 1) S. Matsuyama : *Okurehakai*, Nikkankogyoshinbunsha, Tokyo, (1989), 1.
- 2) M. Nagumo : *Zairyo-to-Kankyo*, **55** (2006), 42.
- 3) E. Akiyama: *ISIJ Int.*, **52** (2012), 307.
- 4) M. Q. Wang, E. Akiyama, and K. Tsuzaki : *Corros. Sci.*, **48** (2006), 2189.
- 5) K. Takai : *Trans. Jap. Soc. Mech. Eng. A*, **70** (2004), 1027.
- 6) K. Takai, and A. Nozue : *J. Jpn Inst. Met.*, **64** (2000), 669.
- 7) K. Takai, J. Seki and Y. Homma: *Tetsu-to-Hagane*, **81** (1995), 1025.
- 8) K. Takai, G. Yamaguchi, M. Nakamura and M. Nagumo : *J Jpn Inst. Met.*, **62** (1998), 267.
- 9) K. Takai : *Zairyo-to-Kankyo*, **60** (2011), 230.
- 10) M. Nagumo : *Zairyo-to-Kankyo*, **56** (2007), 343.
- 11) M. Nagumo : *Mater. Sci. Tech.*, **20** (2004), 940.
- 12) A. Nozue : *Okurehakai-Kaimei-no-Shintenkai*, ISIJ, Tokyo, (1997), 197.
- 13) S. Takagi, T. Inoue, T. Hara, M. Hayakawa, K. Tsuzaki, and T. Takahashi : *Tetsu-to-Hagane*, **86** (2000), 689
- 14) E. Perez and J. Qvejero-Garcfa : *Scr. Metall.*, **16** (1982), 161.
- 15) J. Ovejero-Garcia : *J. Mater. Sci.*, **80** (1985), 2623.
- 16) A. Nagao, S. Kuramoto, M. Kanno and T. Shiraga : *Tetsu-to-Hagane*, **86** (2000), 24.
- 17) T. Schober and C. Dieker : *Metall. Trans.A*, **14A** (1983), 2440.
- 18) J. P. Laurent and G. Lapasset : *Int. J. Appl. Radiation*, **24** (1973), 213.
- 19) K. Takai, J. Seki and Y. Homma : *Mater. Trans. JIM*, **36**, 1134 (1996)
- 20) J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi and T. Tarui : *Scripta Materialia*, **63** (2010), 261.
- 21) H. Katayama, T. Katsumura, T. Akashi, and Y. Tsutsumi : *ISIJ Int.*, **61** [4] (2021), 1215.
- 22) K. Miyamoto, M. Kaneko, M. Wang, C. F. Werner and T. Yoshinobu : *ISIJ Int.*, **61** [4] (2021), 1330.
- 23) Y. Sugawara, H. Saito : *ISIJ Int.*, **61** [4] (2021), 1201.
- 24) N. Miyauchi, K. Hirata, Y. Murase, H. A. Sakaue, T. Yakabe, A. N. Itakura, T. Gotoh, and S. Takagi : *Scripta Materialia*, **144** (2018), 69.
- 25) C. Larignon, J. Alexis, E. Andrieu, L. Lacroix, G. Odemer, and C. Blanc : *Electrochimica Acta*, **110** (2013), 484.

- 26) E. Akiyama : *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **21** (2016), 630.
- 27) M. Koyama, M. Rohwerder, C. C. Tasan, A. Bashir, E. Akiyama, K. Takai, D. Raabe, and K. Tsuzaki : *Mat. Sci. and Tech.*, **33** (2017), 1481.
- 28) K. Takai : *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 271.
- 29) F. Yuse, T. Nakayama, T. Tsuchida : *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 1239.
- 30) R. Silverstein, O. Sobol, Th. Boellinghaus, W. Unger, and D. Elizer : *J. of Alloy and Compounds*, **695** (2017), 2689.
- 31) Y. Toji, S. Takagi, M. Yoshino, K. Hasegawa, and Y. Tanaka : *Tetsu-to-Hagane*, **95** (2009), 887.
- 32) M. Usuda : The 96th Plastic Processing Symposium “Evaluation method in sheet metal forming” text, (1985), 25-, The Japan Society for Technology of Plasticity
- 33) S. Yabu, M. Kawamori, J. Kinugasa, and F. Yuse : *Proceedings of JSSE Conference on Springs and Restitution Effect*, (2016), 13.
- 34) T. Matsuno, Y. Kuriyama, S. Yonezawa, H. Murakami, and N. Ohtake : *J. of Jap. Soc. for Tech. of Plas.*, **53** (2012), 836.
- 35) M. Fukumura, Y. Zaizen, T. Omura, K. Senda, and Y. Oda : *J. of Jap. Soc. for Tech. of Plas.*, **59** (2018), 65.
- 36) M. Shamsujjoha : *Mat. Sci. and Eng. A*, **776** (2020), 139039.
- 37) K. Takai : *Zairyo-to-Kankyo*, **60** (2011), 230.

第5章 成形を考慮した新たな鋼板の水素脆化評価

5.1 緒言

自動車の衝突安全性向上と車体軽量化による燃費向上が指向されており、1180 MPa を超える高強度鋼の適用が進んでいる¹⁾。それに伴いドアインパクトビーム等の曲げ主体の形状からピラー等の複雑な形状の部品への高強度鋼板の適用が進められている。この強度クラス以上では使用中に鋼材に水素が侵入することが原因と考えられる水素脆性²⁾が懸念される。

水素脆化は材料、環境、応力の三因子により生じると考えられるが、プレス成形により複雑な形状に加工された高強度鋼板を使用するにあたり、加工に伴い生じるひずみや残留応力を考慮した耐水素脆化特性を考慮する必要がある。耐水素脆化特性の評価法の例として、曲げ加工部を考慮し鋼板を U 字形状に曲げ加工後、ボルト等で足部を締め付けることで曲げ部に応力を付加し、水素を添加することで割れの有無を評価する手法が提案されている³⁾。しかしながら、ピラーなどの複雑な形状の部品は、深絞り・曲げ・張出し・伸びフランジ等の加工モードにより複雑なひずみ状態になっているため、曲げのみを考慮した従来の U 字曲げ試験片を用いた評価では適切にひずみ状態の影響を評価出来ない可能性がある。そのため新たに複雑な形状の部品を模擬した水素脆化評価手法を検討する必要がある。

プレス成形を考慮した水素脆化試験法⁴⁾も提案されているが、水素を導入した鋼板に対して加工を行っていることから実際の使用状況を考慮した手法とは言いがたい。鋼板を成形する際の予測方法として成形限界線を用いた方法が知られている⁷⁾。これはひずみモード（単軸、平面、等二軸）毎にプレス成形を行い、算出される材料の割れ限界線を把握することで部品の成形を予測する技術である。複雑な形状の部品の成形を検討する際に成形限界線を用いる事は広く知られているが、これを水素脆化評価法に適応した例は少ない⁸⁾。

そこで第5章ではプレス成形を考慮した新たな鋼板の水素脆化評価法を提案するため、成形限界線図に基づき作成した試験片に水素および応力を付与し、ひずみモード、応力、水素量が水素脆化に与える影響を評価することで、水素脆化評価法として適用可能か検討を行った。さらにひずみモードの違いが鋼板に生じるひずみ状態に影響を与え、鋼中の水素挙動に影響を与えることが想定される。複雑なひずみ状態を考慮した鋼中の水素挙動に関する報告は少ないため、単軸、等二軸を対象にひずみ状態が鋼中での水素存在状態、および耐水素脆化特性に与える影響を検討した。

5.2 実験方法

5.2.1 成形方法(マルシニアック法)

C-Si-Mn を主体とし、焼入れ焼戻しにより強度レベルを 1500 MPa 級に調整したマルテンサイト鋼板を使用した。

成形面が一様に平滑であるマルシニアック法を抽出し、単軸、平面ひずみ、等二軸のひずみモードで成形できるように、それぞれ 40 mm×175 mm、135 mm×175 mm、175 mm×175 mm に切り出して成形を行った。**Fig. 5-1** にプレス成形概略を示す。試験片にとも板を当て、しわ押さえ力 40 t、φ100 mm の球頭パンチを用いてプレス成形を行った。**Fig. 5-2** に各ひずみモードでのプレス成形後の外観写真を示す。成形時のひずみは **Fig. 5-3** に示すように、試験面に予め転写した 1/4 inch のスクライブドサークルの変形量を、最小ひずみ、最大ひずみとして計測し、各ひずみモードの成形限界を算出した。

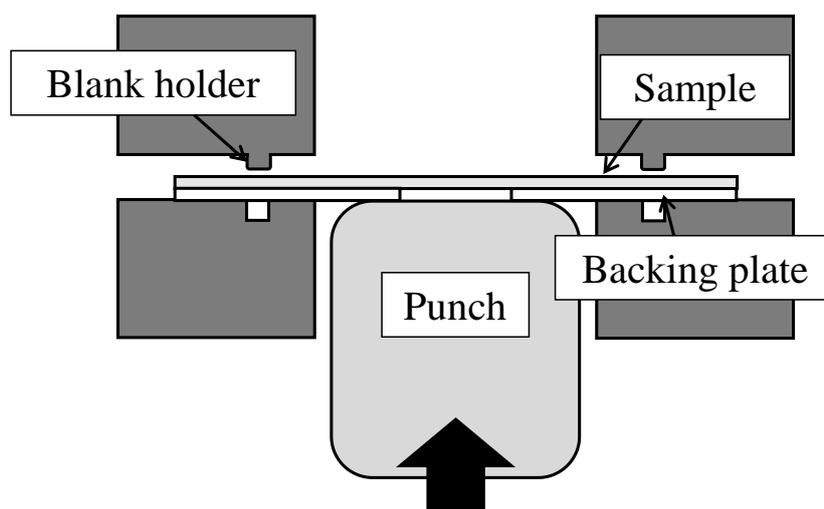


Fig. 5-1 Schematic of the press-forming process

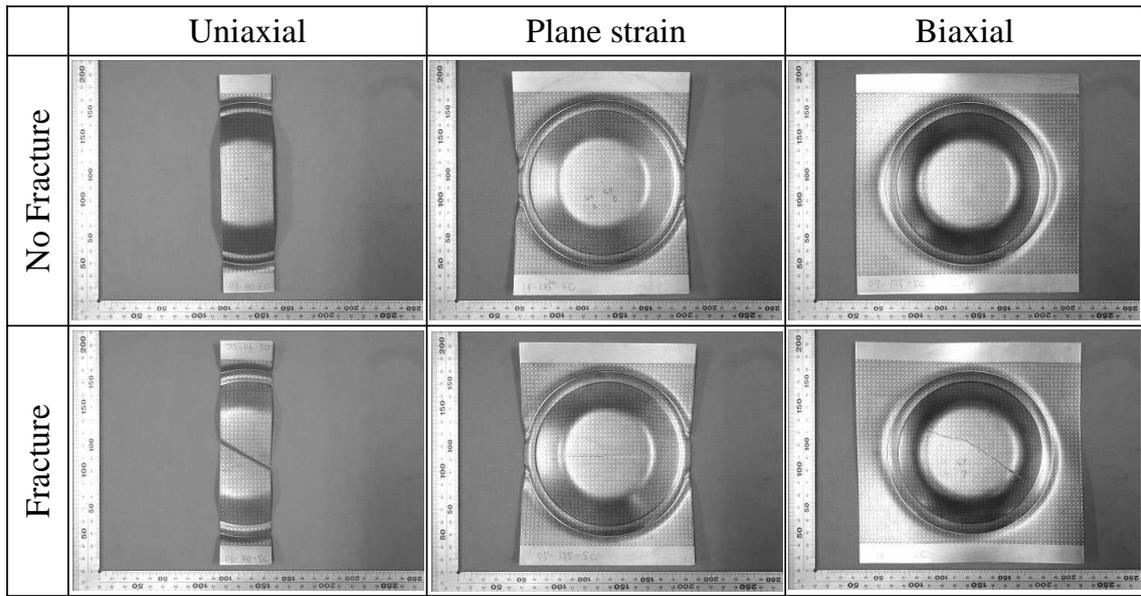


Fig. 5-2 Sample appearance after press forming in each strain mode

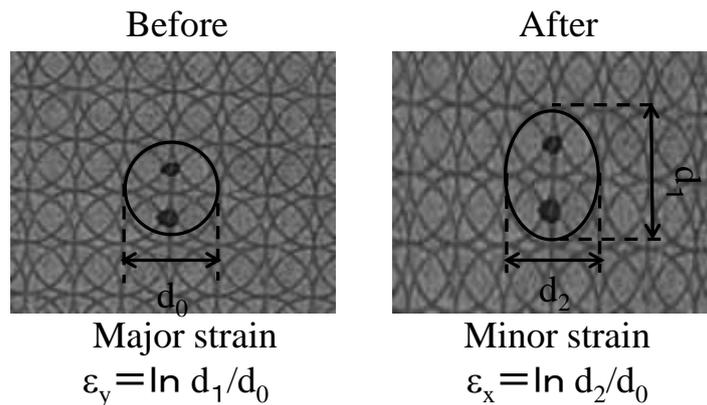


Fig. 5-3 Scribed circle method

最大ひずみ、最小ひずみの算出方法は成形後の変形量 d_1 、 d_2 より最大ひずみ ϵ_1 、最小ひずみ ϵ_2 を算出した。破断時の X 軸に最小ひずみ、Y 軸に最大ひずみをプロットすることで、**Fig. 5-4** に示す成形限界線を作成した。

成形限界図上の単軸、平面ひずみ、等二軸のひずみモードに対し、破断限界直前のプレス条件で作製した試験片に対し水素脆化評価を行い、ひずみモードによる破断限界や耐水素脆化特性の変化など、プレス成形を考慮した水素脆化評価が可能か検討した。さらに相当塑性ひずみ量の影響を評価するため、水素脆化特性の差が顕著な単軸、等二軸のひずみモードにおいて 2%の相当塑性ひずみを付与した試験片を作製した。

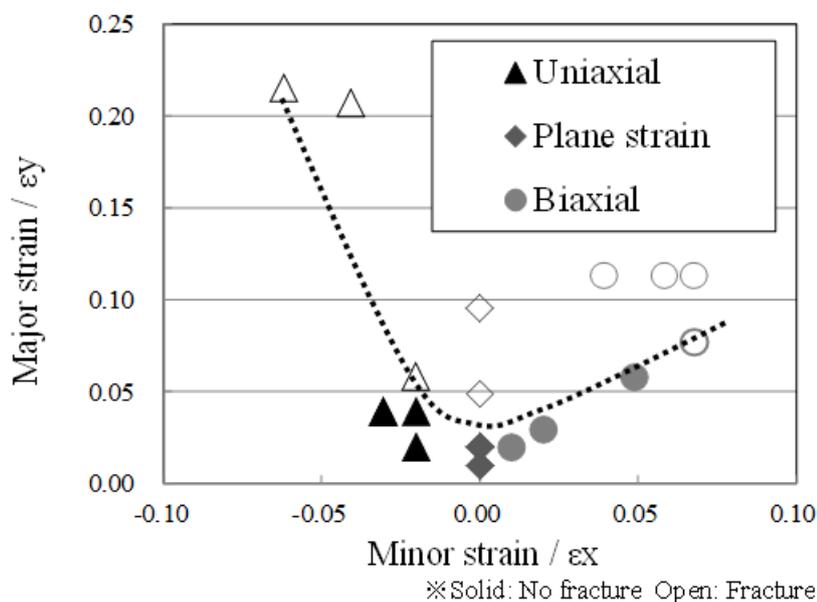


Fig. 5-4 Forming limit diagram for test samples

5. 2. 2 水素脆化評価

マルシニアク法で作製した一様な中央平滑面で加工後の鋼板の水素脆化評価を行うため、不要な部位への水素導入を避ける目的で試験面となる中央部以外は樹脂でマスキングした。中央部の評価面に応力を付与する場合は治具を取り付けた。評価面での応力は一様な中央平滑面に対して、プレスに起因した残留応力のみ、 $1.0 \sigma_{ys}$ (100%耐力) 相当の 1300 MPa の二水準とした。なお応力は板表面でのひずみゲージ値とヤング率から換算した値を用いた。鋼中水素の分布状態の調査には、マルシニアク法で作製した一様な中央平滑面から 35 mm×10 mm を切り出し、チタン製治具を用いて 4 点曲げにより試験片の曲げ外側に均一に 1300 MPa を付与した。なお試験片と治具間にはセラミックバーを挿入して電氣的に絶縁した。試験片の評価面外には破断検知用のひずみゲージを貼り付け、ひずみゲージの変動計測および目視観察により割れ発生の有無を評価した。

鋼中への水素導入法は既報^{9),10)}を参考にした。ひとつは酸浸漬法とし、pH1 に調整した塩酸中に 100 h 以上浸漬した(Test(a))。もうひとつは陰極チャージとし、3%-NaCl 水溶液に触媒毒として NH_4SCN を添加し、所定の電流を最大 48 h 印加して水素を導入した(Test (b, c))。鋼中に導入する水素量を制御する目的で NH_4SCN と印加電流密度の組合せを、3 g/L- 1.0×10^{-3} A/cm²、30 g/L- 0.1×10^{-3} A/cm²、30 g/L- 1.0×10^{-3} A/cm² とした。Fig. 5-5 に水素脆化試験概略図を示す。鋼中水素の分析は応力付与部より 5 mm×5 mm の試験片を切り出し、昇温脱離法 (TDA : Thermal Desorption Analysis) を用いて昇温速度 12 °C

/min に設定し、水素量は室温から 300 °C までに放出された水素の積算値を拡散性水素量として定義した。

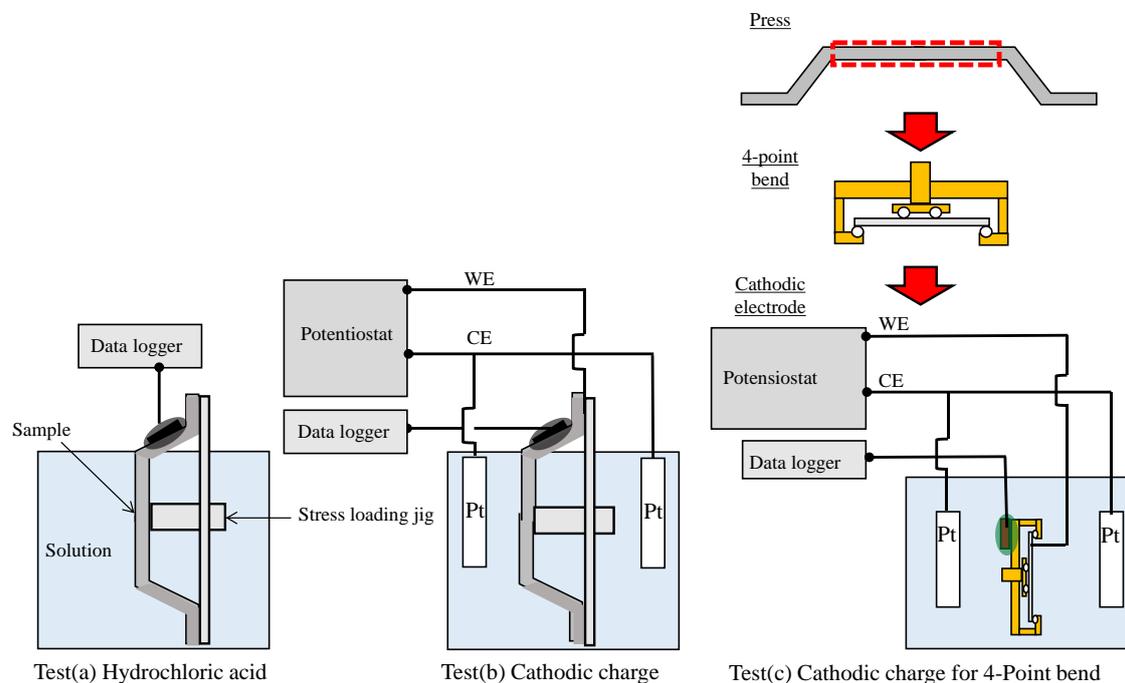


Fig. 5-5 Schematics of the hydrogen embrittlement test

5. 2. 3 SIMS による水素可視化

鋼中水素の分布状態の評価は、5. 2. 2 で記載した方法により作製した単軸および等二軸の相当塑性ひずみ量 2%、および破断限界直前まで成形したものの一様な中央平滑面から鋼片を採取し、さらに両面から板厚 0.7 mm まで研削して試験片とした。鋼板への水素導入は試験片をエポキシ樹脂に包埋し、観察面となる板厚方向断面を湿式研磨で鏡面とした後、3 mass%・NaCl 重水溶液に触媒毒として 30 g/L・NH₄SCN を添加した溶液中で、印加電流密度 $0.1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ の陰極電解法を用いた。ここで軽水素 (H) ではなく重水素 (D) を用いることで、天然に存在する水 (H₂O) に起因するバックグラウンドを低減することが出来る。鋼中の水素分布の分析は二次イオン質量分析計 (SIMS) を用い、重水素をトレーサーとして評価した。なお基材 Fe の結晶方位に依存した二次イオン収率差が見かけの ²D 強度に影響を与える¹¹⁾ ため、水素存在箇所を明確化する目的で Fe のバックグラウンドとして ⁷²FeO⁺ を取得し、得られた ²D 強度を ⁷²FeO⁺ で検出したピクセル毎に除することで二次イオン像の規格化 (²D / ⁷²FeO⁺) を行った。

5.2.4 EBSDによる組織解析

材料の塑性ひずみを測定する手法として透過電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) で得られる菊池線を利用した手法¹²⁾、後方散乱電子回折像法 (EBSD : Electron BackScatter Diffraction) が提案されている¹³⁾。EBSDはTEMよりも広範囲のデータを容易に取得出来るため¹⁴⁾、本報ではEBSD法を用いて成形モードの違いによる組織的な変形、ひずみ状態の解析を行った。SEM (日本電子社製 JSM-6500F) に付属させた EBSD システム (TSL 社製 OIM システム Ver.5.2) を用い、測定範囲を 50 μm \times 50 μm 、分析ステップを 0.125 μm とした。得られた結果は成形モードによる影響を把握するため、結晶粒の状況を IPF map で評価した¹⁵⁾。また結晶粒毎の変形度合い、ひずみ度合いを評価するパラメータは種々提案されているが^{16),17)}、今回は結晶粒に着目して検討するため、GAM (Grain Average Misorientation) により解析を行った¹³⁾。

5.3 実験結果

5.3.1 各成形モードの試験片を用いた水素脆化評価

Fig. 5-6 に水素脆化試験中の割れ検知結果の例として、単軸での評価結果を示す。酸浸漬 (Test(a)) では、試験時間中ひずみゲージ値に急激な変化みられず、また目視による外観観察でも割れ発生も見られなかった。一方陰極チャージ (Test(b)) では試験開始から 3.5 h 経過した点以降ひずみゲージ値が急激に変化しており、ここで試験片に割れが発生している。**Table 5-1** に単軸、平面ひずみ、等二軸の各ひずみモードで、破断寸前まで加工した試験片を用いた水素脆化試験および試験後の水素量測定の結果を示す。いずれのひずみモードでも試験面での応力がプレス加工に起因した残留応力のみの場合、水素導入条件が酸浸漬、陰極チャージのいずれの場合でも割れは発生しなかった。なおプレス加工に起因した残留応力は、切断開放試験で評価した結果、100 MPa 程度であった。試験面での応力を 1300 MPa とした場合、酸浸漬ではいずれのひずみモードでも割れは発生しなかったが、陰極チャージでは割れが発生した。このことから応力の付与、および鋼中へ導入する水素量を多くすることで試験片に割れが発生した。また割れが生じた試験 (b) において、試験後の水素量は単軸では 1.2 ppm、平面ひずみでは 3.7 ppm、等二軸では 4.1 ppm と、ひずみモードによって差が生じることから、ひずみモードにより水素脆化特性に差が生じる可能性が示唆された。

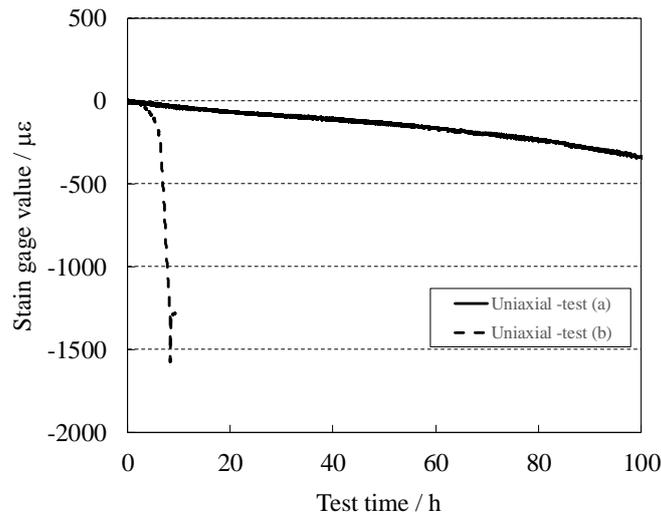


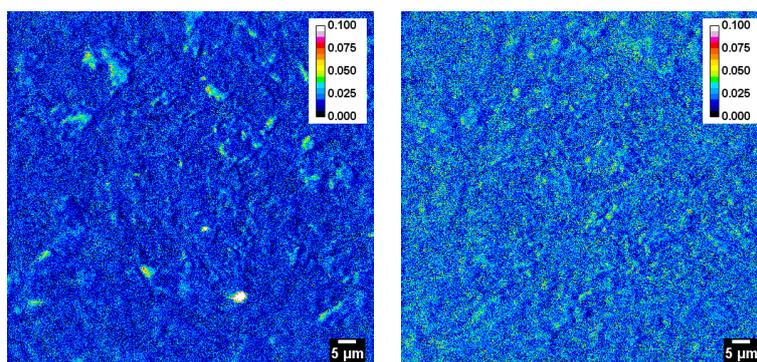
Fig. 5-6 Examples of crack detection during hydrogen embrittlement tests in the uniaxial mode

Table 5-1 Result of the hydrogen embrittlement test and the hydrogen content after experiment

Mode	Stress / MPa	Test condition	NH ₄ SCN / g · L ⁻¹	Current density / A · cm ⁻²	Fracture	Hydrogen content / wt. ppm
Uniaxial	Residual stress	(a)	-	-	No	0.3
		(b)	3	1 × 10 ⁻³	No	6.6
	1300	(a)	-	-	No	0.3
		(b)	3	1 × 10 ⁻³	Yes	1.2
Plane strain	Residual stress	(a)	-	-	No	0.6
		(b)	3	1 × 10 ⁻³	No	6.6
	1300	(a)	-	-	No	0.4
		(b)	3	1 × 10 ⁻³	Yes	3.7
Biaxial	Residual stress	(a)	-	-	No	0.6
		(b)	3	1 × 10 ⁻³	No	9.4
	1300	(a)	-	-	No	0.4
		(b)	3	1 × 10 ⁻³	No	3.6
		(b)	30	1 × 10 ⁻³	Yes	4.1

5.3.2 SIMS を用いた水素可視化

Fig. 5-7 に単軸および等二軸の各ひずみモードで、破断寸前まで加工した試験片（応力負荷無し）における SIMS による ²D / ⁷²FeO の 2 次イオン像を示す。単軸では観察視野の全体でシグナルは弱いですが、所々強いシグナルの部分、すなわち重水素（D）が局所的に存在している箇所がある。一方、等二軸では観察視野の全体でシグナルが強く均一に分布しているが、単軸で認められたシグナルが局所的に存在している箇所は認められなかった。これらの結果より、同じ破断限界近傍の成形状態であっても、ひずみモードの違いによって鋼中の水素の存在状態が異なることが示唆された。



(a) Uniaxial : 5.4ppm (b) Biaxial : 7.7ppm

Solution : 3%-NaCl + 30 g / L-NH₄SCN / Current density : 0.1 × 10⁻³ A / cm²

Fig. 5-7 ²D⁻ / ⁷²FeO⁻ map obtained by SIMS of the specimens uniaxially and biaxially formed to the point immediately before the fracture limit. No stress was loaded on the as-formed specimens

5. 3. 3 ひずみモードおよび相当塑性ひずみ量が水素脆化特性に与える影響

単軸、および等二軸の破断限界直前まで成形し切り出した試験片に対し、陰極チャージで鋼中に水素を導入した場合の割れ時間、水素量および相当塑性ひずみの結果を **Table 5-2** に示す。単軸での相当塑性ひずみ量は 3.9%であり、鋼中に吸蔵された水素量は応力負荷なしで 5.4 ppm、曲げ外側に 1300 MPa の応力負荷時で 8.8 ppm であった。それに対し等二軸では相当塑性ひずみ量は 22%であり、鋼中に吸蔵された水素量はそれぞれ 7.7 ppm、13.5 ppm であった。各ひずみモードにおける破断限界近傍の状態での水素量は相当塑性ひずみ量の小さい単軸よりも相当塑性ひずみ量の大きい等二軸の方が高かった。

Table 5-2 Results of fracture time, hydrogen content and equivalent plastic strain when hydrogen was introduced into steel by cathode charge

Mode	Stress / MPa	Fracture Time / h	Hydrogen content / wt. ppm	equivalent plastic strain / %
Uniaxial	Residual stress	-	5.4	3.9
	1300*	16	8.8	
Biaxial	Residual stress	-	7.7	22
	1300*	27	13.5	

*Applied stress : 4-point bend

Solution : 3%-NaCl + 30 g / L-NH₄SCN / Current density : 0.1 × 10⁻³ A / cm²

さらに相当塑性ひずみ量を 2%に揃えた単軸、および等二軸の試験片を用い、曲げ外側に 1300 MPa の応力を付与した場合の試験結果を **Table 5-3** に示す。単軸では 3.5 h（水素量 2.4 ppm）で破断したのに対し、等二軸では 24 h 未破断（水素量 7.2 ppm）であり、割れ発生時間は“等二軸＞単軸”の関係であるのに対し、破断時水素量は“等二軸＞単軸”の関係であった。

Table 5-3 Results of fracture time, hydrogen content when hydrogen was introduced by cathode charge to uniaxial and biaxial specimens with equivalent plastic strain of 2% and applied stress of 1 300 MPa

Mode	Stress / MPa	Fracture Time / h	Hydrogen content / wt. ppm	equivalent plastic strain / %
Uniaxial	1300*	3.5	2.4	2
Biaxial		No	7.2★	2

*Applied stress : 4-point bend

Solution : 3%-NaCl + 30 g / L-NH₄SCN / Current density : 0.1 × 10⁻³ A / cm²

★Hydrogen content after 48h (No fracture)

5. 3. 4 EBSD による組織解析

Fig. 5-8 に単軸、等二軸の各ひずみモードにおける破断寸前の試験片、参考のため未変形部における EBSD を用いた組織解析結果を示す。未変形部の GAM の平均値は 0.62 であった。それに対し相当塑性ひずみ量が 3.9%の単軸では 0.72、相当塑性ひずみ量が 22%の等二軸では 1.2 であり、相当塑性ひずみ量の増加に伴い GAM 値は増加した。**Fig. 5-9** にそれぞれの成形モードにおける結晶粒毎のひずみ分布を示す。なお GAM 値の分布を評価するにあたり、GAM 値を 0.25 刻みとして分類した。相当塑性ひずみ量が 3.9%の単軸では GAM 値は 0.75 を中心 0.5 から 1.0 の間に集中しているのに対し、相当塑性ひずみ量が 22%の等二軸では 1.25 を中心に 0.75 から 2.0 の間に分布していた。

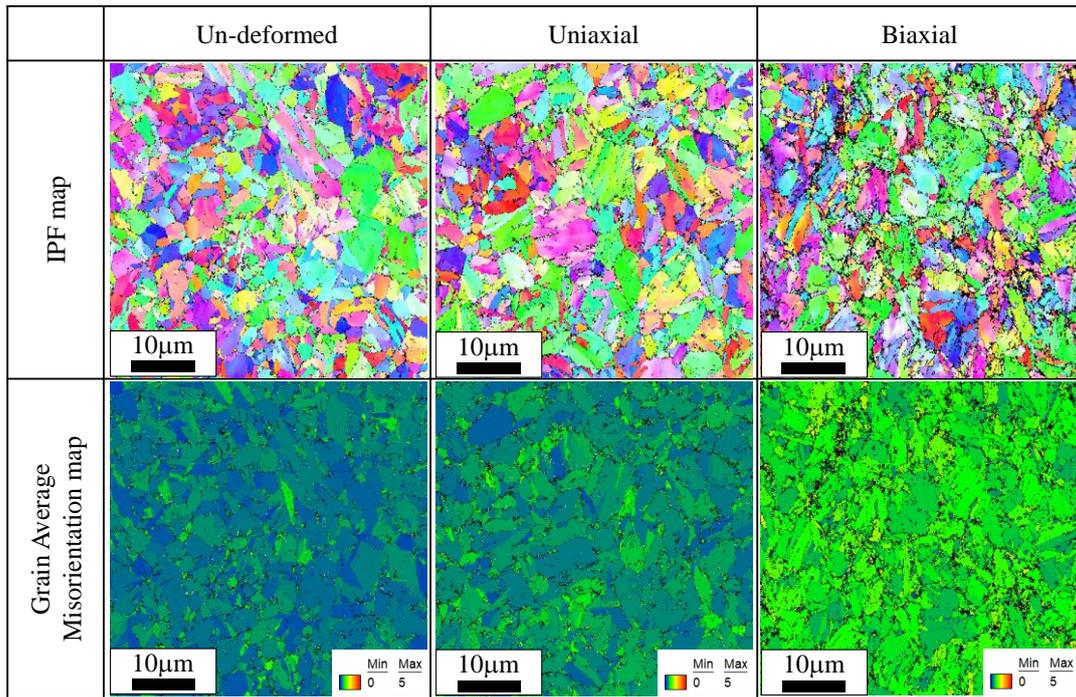


Fig. 5-8 Microstructure analysis results obtained using EBSD for the test pieces in the state just before fracture in uniaxial and biaxial modes, and the un-deformed

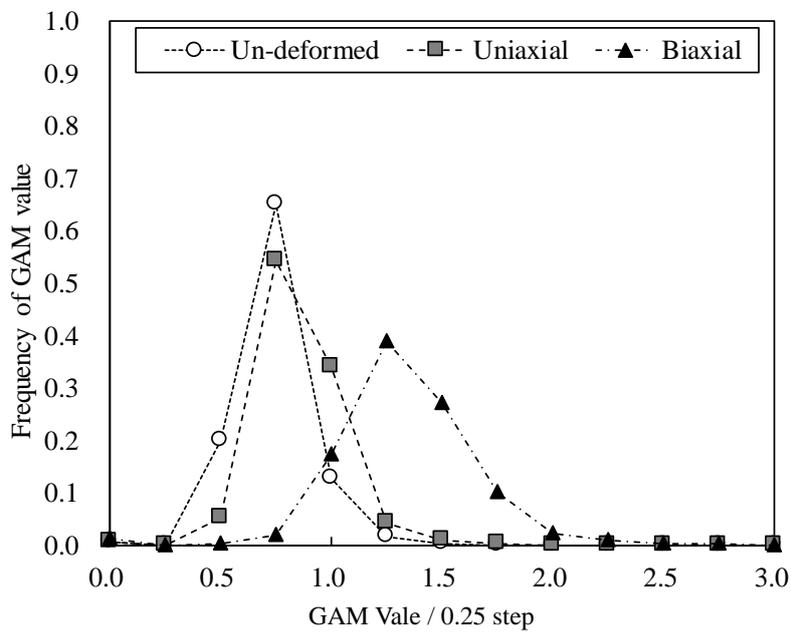


Fig. 5-9 Distribution of GAM in specimens to un-deformed and just before the fracture limit of uniaxial and biaxial formation

5.4 考察

5.4.1 マルシニアク法を用いた水素脆化評価

Table 5-1 に記載の 1300 MPa の応力を付与した条件において、割れの認められなかった酸浸漬での水素量は 0.28~0.39 ppm であった。実環境下において鋼板の大気腐食に伴い鋼中に吸蔵される水素量は 0.2 ppm 程度^{18),19)} であることから、この鋼板を成形限界線内で加工し、1300 MPa 以下の応力が加わった場合でも“H_C (割れが発生する水素量)、H_E (環境から侵入する水素量) を基準とした考え方”^{20),21)} に基づけば水素脆化は発生しないと考えられる。一方、陰極チャージ試験の結果では、割れが発生した場合の水素量は単軸の 1.2 ppm に対し平面ひずみは 3.7 ppm、等二軸で 4.1 ppm であり、単軸に対して平面ひずみ、等二軸の方が水素量は多いにも関わらず、割れが発生しにくい結果となっている。この結果の解釈については水素量と割れ時間の差異が大きかった単軸と等二軸を題材として 5.4.2 および 5.4.3 で議論する。

本評価法を用いて、成形限界線を X 軸、Y 軸、水素量を Z 軸としてプレス時の水素脆化特性を 3D マップ化した結果を Fig. 5-10 に示す。本評価法を用いることで、各成形モードの割れ発生の評価及び水素脆化特性を考慮した成形限界線について視覚的に表現することができる。

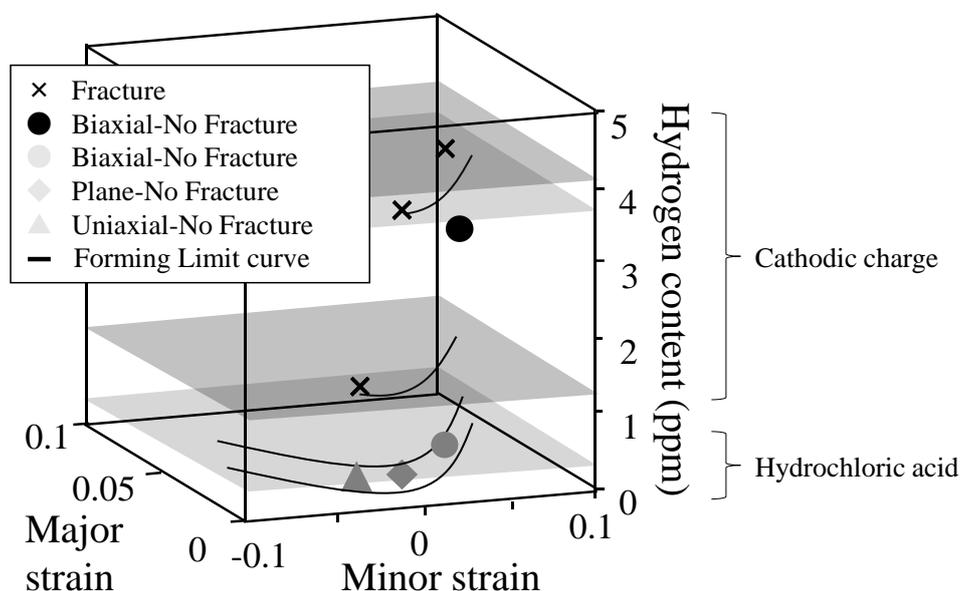


Fig. 5-10 Three-dimensional map of the hydrogen embrittlement properties considering the press forming (applied stress at 1300 MPa)

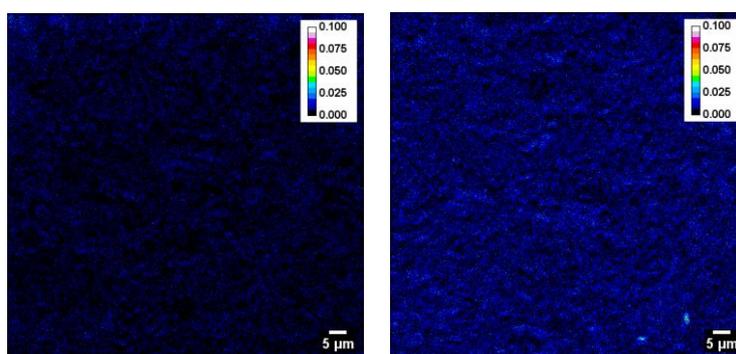
5. 4. 2 EBSD による組織解析

単軸では材料が一方向へのみ変形するため、一般的に均一な組織とされるマルテンサイト鋼でも、引張によって粒内、粒界などの局所にひずみが集積する可能性が考えられる²²⁾。一方、等二軸では単軸とは異なり X 軸、Y 軸方向に変形することで、結果として何らかの理由で組織に加わるひずみの局所的な集積が相殺される可能性も考えられる。そこでひずみモードの違いにより耐水素脆化特性が異なった理由について考察した。

Fig. 5-8 に示す通り、単軸、等二軸の破断寸前の試料では相当塑性ひずみ量と同じく EBSD による GAM 値を用いた組織解析においても単軸よりも等二軸の方が大きなひずみが加わっていると考えられる。一方、**Fig. 5-7** に示した成形モードによる組織中の水素分布を考察するため、それぞれの成形モードにおける結晶粒毎のひずみ分布に着目すると、**Fig. 5-9** に示すように単軸よりも等二軸の方が組織全体に多くのひずみが付与された結晶粒が分布していることがわかる。プレス成形された鋼板における鋼中での水素存在箇所を考えた場合、主に水素の存在箇所はひずみに起因した転位や空孔などの格子欠陥と考えられる²³⁻²⁶⁾ ことから、**Fig. 5-7** に示した単軸および等二軸での組織中の水素分布を **Fig. 5-9** に示した EBSD を用いた組織解析結果と併せて考えると、単軸では局所的にひずみが集中した箇所に水素が集積することで TDA での水素分析から得られた平均的な水素量は少ないものの、SIMS で観察された局所の水素は高くなったと考えられる。それに対し等二軸では全体的にひずみが高いものの局在化していないため、TDA での水素分析から得られた平均的な水素量は多いものの、SIMS で観察された局所への水素濃化は生じなかったと考えられる。

5. 4. 3 ひずみモードおよび相当塑性ひずみ量が水素脆化特性に与える影響

Fig. 5-11 に相当塑性ひずみ量を 2%に揃えた単軸および等二軸のそれぞれの試料における SIMS での $^2\text{D}^-/^{72}\text{FeO}^-$ 観察結果を示す。併記した水素量測定結果に応じ、単軸 (2.4 ppm) よりも等二軸 (7.2 ppm) の方が全体的にシグナルは強いが、いずれのひずみモードにおいても **Fig. 5-7** に示した破断寸前まで引っ張ったものとは異なり、水素の局所的な濃化は認められなかった。なお相当塑性ひずみを 2%に揃えた試料でも EBSD 測定を行ったが組織中に明らかなひずみの集中は認められなかった。



(a) Uniaxial

(b) Biaxial

Solution : 3%-NaCl + 30 g / L- NH_4SCN / Current density : $0.1 \times 10^{-3} \text{ A} / \text{cm}^2$

Fig. 5-11 $^2\text{D}^-/^{72}\text{FeO}^-$ map obtained using SIMS for the uniaxially and biaxially specimens deformed with a constant equivalent plastic strain of 2%

単軸引張の水素量 (2.4 ppm) が等二軸引張の水素量 (7.2 ppm) より少ない理由として **Table 5-2** に記載の水素脆化試験における破断時間の影響が考えられる。単軸では試験開始後 3.5 h で破断したことから水素チャージ時間が短く 100 h 破断しなかった等二軸に比べて、**Fig. 5-7** での比較よりも水素量が少なくなったと考えられる。高木らは 1180 MPa 級鋼板を対象に、U 字曲げおよび深絞り試験片を用いた水素脆化評価により成形モードが水素脆化に与える影響を検討している²⁷⁾。これによると昇温分析で測定される平均的な水素量はひずみモードによらず相当塑性ひずみ量で整理出来るが、水素脆化特性については相当塑性ひずみ量や水素量で一義的に整理出来ず、ひずみモード毎に評価を行う必要があると提言している。これについて本検討の結果から、大きな塑性ひずみが入らない場合は、同じ相当塑性ひずみ量ではひずみモードによらず材料の局所に生じるひずみの状態に大きな差が生じないことから、それに伴う水素の存在状態にも差が生じないと考えられる。一方、破断寸前の大きな相当塑性ひずみ量に加わった場合は、ひずみモードにより材料の局所に生

じるひずみの状態に差が生じ、ひずみの局在化に伴う水素の存在状態にも差が生じると考えられる。

以上の結果から、鋼板中でひずみが集積する箇所、すなわち水素集積箇所が存在するような成形状態では、平均的な水素量が少ない場合でも水素脆化が発生する可能性があると考えられる。

5.5 結言

強度レベルを 1500 MPa 級に調整した薄鋼板における成形限界線図を作成し、成形モード（単軸、平面ひずみ、等二軸）毎に応力と水素を付与し、割れの発生有無の評価を行った結果、複雑部品へ加工する際の水素脆化発生の有無とひずみモードによる耐水素脆化特性の差を評価することができた。

EBSD による組織解析、および SIMS による水素分布解析結果から、単軸では組織中の局所にひずみ（変型）量の多い箇所が存在することから、その部分に局所的に水素が濃化したと考えられた。一方、等二軸では組織中に平均的にひずみ（変形量）が多い箇所が存在するため、局所への水素濃化が生じにくいと考えられた。

これらの結果から、同一の鋼板でもひずみモードによって耐水素脆化特性が異なる理由として、組織中の局所のひずみ（変形量）が影響している可能性が示唆された。

本章は “J. Kinugasa, Y. Fujita, K. Shibata, T. Hiramatsu, M. Kawamori and F. Yuse : *ISIJ Int.*, **61**, (2021), 1071.” に基づいて執筆された。

第5章の参考文献

- 1) H. Kawasaki : *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.* , **20**, (2015), 308.
- 2) S. Matsuyama : *Okurehakai*, Nikkankogyoshinbunsha, Tokyo, (1989), 1.
- 3) K. Kasuya, M. Nakaya, M. Tsunazawa, and Y. Mukai : *Kobe Steel Works Eng. Rep.* **61**, 2 (2011), 36.
- 4) J. Kinugasa, F. Yuse, M. Tsunazawa, and Y. Mukai : *Kobe Steel Works Eng. Rep.* **61**, 2 (2011), 65.
- 5) Y. Toji, S. Takagi, M. Yoshino, K. Hasegawa, and Y. Tanaka : *Tetsu-to-Hagane*, **95**, (2009), 887.
- 6) Q. Gao, F. Ham, D. Wortberg, W. Bleek, and M. Liewald : *IDDRG 2016 International Conference* (2016), 12. Lintz, Austria.
- 7) Nikkan Kogyo Shimbum : *Press forming difficulty handbook third edition* (1997), 133.
- 8) Y. Fujita, T. Hiramatsu, J. Kinugasa, and F. Yuse : *Proceedings of the 65th Conference on Materials and Environments C-308*, (2018), 319.
- 9) H. Yamada, T. Ohmura, K. Suzuki, T. Okamura, A. Miwa N. Nagasawa, and N. Hirashita : *Fundamental construction for hydrogen embrittlement*, ISIJ. (2013), 1.
- 10) M. Tada, T. Ohmura, R. Ohkuma, H. Saito, Y. Watanabe, M. Hayakawa, and K. Suzuki : *Fundamental construction for hydrogen embrittlement*, ISIJ. (2013), 5.
- 11) S. Yabu, M. Kawamori, J. Kinugasa, and F. Yuse : *Proceedings of JSSE Conference on Springs and Restitution Effect*, (2016), 13.
- 12) H. Yoshizawa, M. Nakashiro, S. Kihara, and H. Maki : *Tetsu-to-Hagane*, **82** (1996), 321.
- 13) H. Kimura, Y. Wang, Y. Akiniwa, and K. Tanaka : *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **71** (2005), 1722.
- 14) K. Nomura, K. Kuboshiro, Y. Sakakibara, S. Takahashi, and H. Yoshizawa : *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **61** (2012), 371.
- 15) S. Suzuki : *J. Jpn. Weld. Soc.*, **85** (2016), 736.
- 16) S. I. Wright : *Proc. 12th Int. Conf. on Textures of Materials*, **1** (1999), 104.
- 17) A. J. Schwartz, M. Kumar, and B. L. Adams : *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, (2000), 247-264, Kluwer Academic Publishers
- 18) T. Kushida : *Okurehakai-Kaimei-no-Shintenkai*, ISIJ, Tokyo, (1997), 145.
- 19) J. Kinugasa, F. Yuse, M. Tsunazawa, and M. Nakaya : *ISIJ Int.* **56** (2016), 459.
- 20) S. Suzuki, S. Ishii, T. Miyakawa, and H. Harada : *Tetsu-to-Hagane*, **79** (1993), 97.
- 21) S. Yamasaki, and T. Takahashi : *Tetsu-to-Hagane*, **83** (1997), 454.

- 22) Y. Ishimoto, M. Michiuchi, S. Nambu, K. Asakura, J Inoue, and T. Koseki : *J. Jpn. Inst. Met.* **73**, (2009), 720.
- 23) R. A. Oriani: *Acta Met.*, **18** (1970), 147.
- 24) K. Yamakawa, T. Tsuruta, and Y. Yoshizawa : *Corr. Eng.* **30** (1981), 443.
- 25) Y. Fukai : *Materia Japan*, **50** (2011), 465.
- 26) M. Nagumo : *Materia Japan*, **50** (2011), 205.
- 27) S. Takagi, Y. Toji, K. Hasegawa, Y. Tanaka, N. Rössler, B. Hammer, and T. Heller : *JSAE Annual Congress Proceedings (Spring)* , 16-10 (2011), 1.

第6章 結論

高強度鋼板を安全に使用するためには、適切な水素脆化評価法の確立が求められている。この確立のため、1) 種々の環境における工業的・実用レベルでの 1470 MPa 級鋼板を用いた水素脆化の有無の評価や鋼中水素量の評価、2) 鋼中における水素存在位置の可視化技術、3) 薄鋼板に特有のプレス成形を加味した新たな水素脆化評価法について研究を行った。

第1章は高強度鋼板の適用が燃費改善による CO₂ 削減と衝突安全性を低コストで両立出来る手法として有益なことを述べた。また、高強度鋼の適用における課題として加工性や溶接性、水素脆化が挙げられることを述べた。高強度鋼板に用いられる従来の評価技術として U 曲げ試験片を用いた例にして、複雑なひずみ状態となるプレス成形の影響を考慮出来る手法では無いこと、水素脆化が生じる局所水素の評価手法にも課題があることを示した。

第2章は日本国内で腐食環境の異なる試験地に 1180～1470 MPa 級鋼板を用いた U 字曲げ試験片を長期間暴露し、水素量の経時変化および水素脆化の発生有無を調査した。大気腐食環境下で鋼中に吸蔵される水素量は 0.1～0.2 ppm 程度である。Cu や Ni の添加で鋼材の耐食性の向上と表面に生成するさびの形態を制御することにより、鋼中に吸蔵される水素量を低減できた。大気腐食環境下で鋼板に吸蔵される水素量は鋼板の加工状態（曲げ半径、曲げ部の負荷応力）によらずほぼ一定であった。また、1470 MPa 級の鋼板において、微細な残留オーステナイトを含むベイニティックフェライト組織は同強度のフェライト+マルテンサイト組織よりも耐水素脆化特性に優れていることを明らかにした。

第3章は第2章での検討に加え、北海道札幌市にて 1500 MPa 級鋼板およびその U 曲げ試験片を冬期（2021 年 12 月～2022 年 4 月）に暴露し、寒冷地における自動車の使用環境として想定される積雪（埋雪）環境下での鋼板の腐食および鋼中に吸蔵される水素量を調査した。地面からの高さを 100 mm または 800 mm とした実験から、100 mm 高さでは鋼材表面に形成した水膜により水溶液腐食に近い状態となり、さびによる防食効果が発現しないため腐食量は多くなった。その腐食速度は宮古島海岸以上の非常に高いものであることを明らかにした。一方、鋼中に吸蔵される水素量は、腐食速度と相関は認められずほぼ一定値を示した。この理由として、埋雪環境下で鋼中に吸蔵される水素量は、鋼材周囲の環境により変化していることが考えられた。埋雪環境下では鋼材表面に極薄い水膜が形成しており、空气中に存在する酸素が薄い水膜を通して鋼材表面に供給されるため、主なカソード反応は溶存酸素の還元反応であり、水素発生はわずかである。一方、鋼材表面が雪に覆われていない場合、鋼材表面に存在するさび下での溶液 pH が低下する反応が生じ、鋼中への水素侵入の要

因となる H^+ の発生量が増加する。これらの結果から、埋雪環境下では鋼材の腐食は進行するが、鋼中への水素侵入はそれほど多くならないことを解明した。

第 4 章は二次イオン質量分析と同位体標識法の組合せを用いて、鋼中での水素集積箇所として想定される応力勾配およびひずみ集中部における水素の可視化、応力およびひずみと水素分布の関係の解明を試みた。応力勾配を有する U 字曲げ試験片の曲げ加工部での水素フラックスを評価した結果、曲げ外側で引張応力、板厚中心で 0 になり、曲げ内側で圧縮応力となる応力勾配に応じ、板厚のほぼ中央を境界として曲げ外側では内側より水素フラックスが高くなることを実験的に明らかにした。また、従来の静水圧応力と Fick 第一法則に基づいた式から計算される水素分布は塑性変形に伴うひずみの影響を考慮しても応力集中部における水素濃化を適切に評価出来ていない可能性を指摘した。ひずみ集中を有するシャー切断端面での水素フラックスを評価した結果、切断部に存在する応力が増加するにつれて水素フラックスが高くなるが、ひずみが増加しても水素フラックスはほぼ一定の値を取ることを明らかにした。これらから鋼中での実質的な水素の分配は応力の影響が大きいことを明らかにした。第 4 章で構築した高感度水素可視化手法を用い、応力勾配およびひずみ集中部における水素分配挙動の半定量的な可視化に成功した。

第 5 章はプレス成形を考慮した新たな鋼板の水素脆化評価法の開発である。成形限界線図に基づき作製した試験片に水素および応力を付与し、ひずみモードと応力、水素量が水素脆化に与える影響を評価することで、水素脆化評価法としての適用可能性について研究を行った。さらに複雑なひずみ状態を考慮した鋼中の水素挙動に関する報告は少ないため、成形モード（単軸、平面ひずみ、等二軸）によって異なるひずみ状態が鋼中での水素存在状態および耐水素脆化特性に与える影響を検討した。強度レベルを 1500 MPa 級に調整した薄鋼板における成形限界線図を作成し、成形モード毎に応力と水素を付与し、割れの発生有無の評価を行った結果、複雑部品へ加工する際の水素脆化発生の有無とひずみモードによる耐水素脆化特性の差を評価することができた。また、EBSD による組織解析および第 4 章で構築した高感度水素可視化手法による水素分布解析結果から、単軸において組織中の局所にひずみ（変型）量の多い箇所が存在する部分に局所的に水素が濃化することを明らかにした。一方、等二軸では組織中にひずみ（変形量）が多い箇所が平均的に存在するため、局所への水素濃化は生じにくいことを明らかにした。これらの結果から、同一の鋼板でもひずみモードによって耐水素脆化特性が異なる理由として、組織中の局所のひずみ（変形量）が影響している可能性が示唆された。

本研究では、高強度鋼を安全に使用するための適切な水素脆化評価法の確立を目的とし、1470 MPa 級以上の強度クラスの鋼板を題材として、種々の実環境での高強度鋼板の水素脆化挙動、および鋼中に吸蔵される水素量の水準を明らかにした。また、これまで計算による推定が主流であった水素脆化が発生すると考えられるサブ μm の領域を対象とした水素可視化技術も開発した。さらに実際の使用例を想定してプレス成形を考慮した新たな水素脆化評価法を開発した。その結果、同一の鋼板でもひずみモードの違いにより、割れ発生水素量に違いが生じること、またひずみモードの違いが鋼板中の水素の存在状態に違いが生じることが明らかとなった。このことより、ひずみモードを適切に制御することで、実使用条件下における鋼板の耐水素脆化特性を改善出来る可能性を見いだした。

本研究で構築した知見を総合すると、今後ますます高強度化および適用範囲の拡大が想定される高強度鋼を安心安全に利用出来るようになることから、自動車や構造部材、構造体の軽量化が可能となり、自動車においては燃費向上による二酸化炭素排出量の低減、構造体においてはより設計自由度の向上、さらにはコストの低減など、社会へのインパクトは大きい。

謝辞

本研究の実行と本論文の作成を行うにあたり、北海道大学大学院工学研究院准教授・坂入正敏先生には多くの議論および丁寧なご指導と多大なるご支援を賜り、ここに深く感謝の意を表します。また心より深く御礼申し上げます。

株式会社神戸製鋼所技術開発本部ソリューション技術センターセンター長・梶原桂博士、担当部長・加藤淳博士には、学位取得に関して格別のご配慮とご激励を賜り、心より感謝の意を表するとともに、厚く御礼申し上げます。

株式会社神戸製鋼所技術開発本部材料研究所表面制御研究室主任研究員・湯瀬文雄博士、同主任研究員・河盛誠博士、同・平松巧也氏、同・勝野大樹氏には、実験内容に関する議論、技術協力など多大なご協力を賜り、心より感謝の意を表するとともに、厚く御礼申し上げます。また株式会社神戸製鋼所技術開発本部開発業務部試作実験室・守一誠職長、同・溝畑和也班長、同・野嶋晃子氏、同・松本香織氏には、本研究を遂行するにあたり実験手法の相談、および試料作製、評価に関して多大な支援を賜り、心より感謝の意を表するとともに、厚く御礼申し上げます。さらに株式会社コベルコ科研・藤田陽介氏、元株式会社コベルコ科研(現株式会社 KOKUSAI ELECTRIC)・藪聡志氏にも多大なるご協力をいただき、心より感謝の意を表するとともに、厚く御礼申し上げます。

業績目録

1. 投稿論文（査読あり）

- J. Kinugasa, F. Yuse, M. Tsunazawa and M. Nakaya : *ISIJ Int.*, **56**, (2016), 459.
- 衣笠潤一郎、坂入正敏 : 材料と環境, **72**, (2023), 48
- 衣笠潤一郎、坂入正敏 : 材料と環境, **73**, (2024), 4月号掲載承認済
- J. Kinugasa, S. Yabu, K. Shibata, T. Hiramatsu, M. Kawamori, and F. Yuse : *ISIJ Int.*, **61**, (2021) 1091.
- J. Kinugasa, Y. Fujita, K. Shibata, T. Hiramatsu, M. Kawamori and F. Yuse : *ISIJ Int.*, **61**, (2021), 1071.

2. 国内学会発表、講演会

- 衣笠潤一郎、坂入正敏 : 積雪環境下における鋼材の埋雪深さが腐食挙動に与える影響の評価、第69回材料と環境討論会 (2022)
- 衣笠潤一郎、坂入正敏 : 積雪環境下における鋼材の埋雪深さが鋼中水素量に与える影響、材料と環境 2023 (2023)
- 衣笠潤一郎、坂入正敏 : 積雪環境下における鋼材の埋雪深さが腐食挙動および鋼中水素量に与える影響、令和5年度ウエザリング技術研究成果発表会 (2023)