

(解説)

# 高強度鋼の水素脆化抑制のための水素評価技術と材料設計技術

河盛 誠<sup>\*1</sup>(博士(工学))・平松巧也<sup>\*1</sup>・衣笠潤一郎<sup>\*2</sup>(博士(工学))・安居尚志<sup>\*3</sup>・高知琢哉<sup>\*3</sup>・藤田陽介<sup>\*4</sup>

## Hydrogen Evaluation Technology and Material Design Technology for Suppressing Hydrogen Embrittlement of High-strength Steels

Dr. Makoto Kawamori・Takuya Hiramatsu・Dr. Junichiro Kinugasa・Takayuki Yasui・Takuya Kochi・Yosuke Fujita

### 要旨

環境負荷の低減に向けて、鋼の高強度化は自動車の軽量化に有効な手段であり、当社ではこれまでに高強度のボルト用鋼やばね用鋼、薄鋼板などを開発し、社会に提供してきた。さらなる高強度化あるいは過酷な腐食・水素環境適用への要望に応えるためには、高強度鋼の課題となりうる水素脆化(ぜいか)の影響因子を把握し、材料設計技術を創出することが重要である。本稿では、水素脆化におよぼす環境、材料、応力・ひずみの影響を明らかにするための水素評価技術として、水素透過試験法を用いた水素侵入モニタリング、昇温脱離分析法と低ひずみ速度引張試験法を用いた材料中水素評価技術、二次イオン質量分析法を用いた水素可視化技術を紹介する。また、材料設計技術として、元素添加による水素侵入抑制、組織制御および圧縮残留応力を活用した水素脆化抑制の事例を解説する。

### Abstract

Increasing the strength of steel is an effective means of reducing the weight of automobiles and the environmental burden. Kobe Steel has developed high-strength steel for bolts, springs, thin steel sheets, and other products and provided them to society. To meet the demands for even higher strength and applications in severe corrosion and hydrogen environments, it is important to understand the factors influencing hydrogen embrittlement, which may be a challenge for high-strength steels, and to create material design technology. This paper introduces hydrogen evaluation technologies to clarify the effects of the environment, material, stress, and strain on hydrogen embrittlement, including hydrogen entry monitoring using hydrogen permeation technique, hydrogen evaluation technology in materials using thermal desorption spectrometry, and slow strain rate tensile technique, as well as hydrogen visualization technology using secondary ion mass spectrometry. In addition, examples of material design technology, such as hydrogen entry suppression by elemental addition and hydrogen embrittlement suppression utilizing microstructure control and compressive residual stress, are explained.

### 検索用キーワード

高強度鋼, 水素侵入, 水素分布, 水素脆化, 腐食, 水素透過試験法, 昇温脱離分析法, 水素可視化, 二次イオン質量分析法, 低ひずみ速度引張試験法

まえがき = 鋼の高強度化は、自動車をはじめとする輸送機器の軽量化によるCO<sub>2</sub>排出量削減や材料使用量削減に貢献し、環境負荷の低減に有効な手段の一つである。いっぽう、高強度化によって一般的に鋼の水素脆化(ぜいか)感受性は高くなるため、水素脆化の抑制が実用上の課題となる。水素脆化の機構として、hydrogen-enhanced localized plasticity (HELP)<sup>1), 2)</sup>, hydrogen-enhanced decohesion (HEDE)<sup>3)</sup>, hydrogen-enhanced strain-induced vacancies (HESIV)<sup>4), 5)</sup> やその複合機構など<sup>6)</sup> がこれまでに提案されている。水素脆化による割れの発生に至るプロセスの模式図を図1に示す。環境から材料に侵入した水素が、材料組織や応力・ひずみの影響を受けてトラップ・拡散・集積し、き裂が発生して進展することで破断に至る。このとき、環境から材料に侵入する水素量(侵入水素量:  $H_e$ )が、各鋼材固有の破断しない水素量の上限值(限界水素量:  $H_c$ )より高くなることで、水素脆化による割れが発生することが報告

されている<sup>7), 8), 9)</sup>。すなわち、環境、材料、応力の各因子が相互に影響し、さらに高張力鋼板をプレス加工した自動車部品(骨格部品)や、冷間圧造した非調質ボルトのように塑性ひずみを有する部品として使用される場合には、ひずみの影響も考慮する必要がある。図2に水素脆化におよぼす影響因子と、それら进行评估するための技術および材料設計技術の模式図を示す。水素脆化を抑制し、耐水素脆化特性に優れた材料を開発するためには、材料、環境、応力・ひずみの各影響因子を把握するための水素評価技術と、それらを用いた機構解明に基づく材料設計技術の開発が重要となる。

水素の評価技術を空間分解能および時間分解能で整理した模式図を図3に示す。本稿では、高強度鋼の水素脆化抑制を目的として開発された「環境からの水素侵入評価技術」「材料中水素の評価技術」「応力・ひずみの影響評価技術」とそれらに基づく材料設計技術の事例について解説する。

\*1 技術開発本部 材料研究所 \*2 技術開発本部 ソリューション技術センター \*3 鉄鋼アルミ事業部門 技術開発センター 線材条鋼開発部

\*4 株式会社コバルコ科研 技術本部 材料ソリューションセンター腐食防食評価部

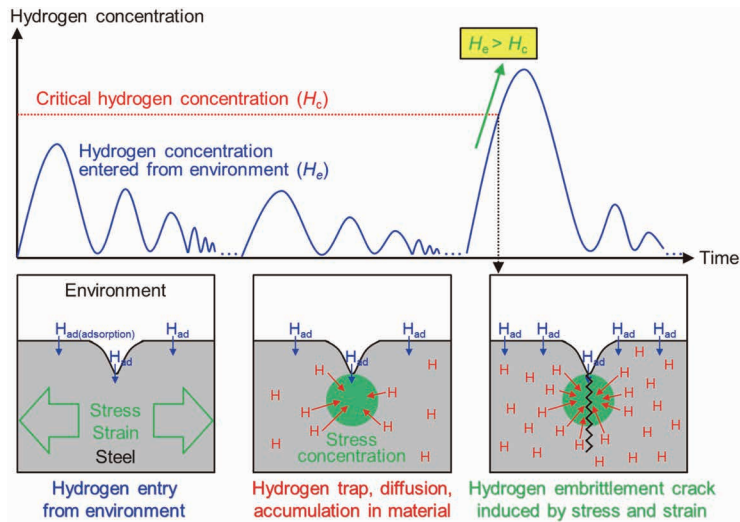


図1 水素侵入および水素脆化による割れの発生プロセスの模式図  
 Fig.1 Schematic illustration of process of hydrogen entry and crack initiation due to hydrogen embrittlement

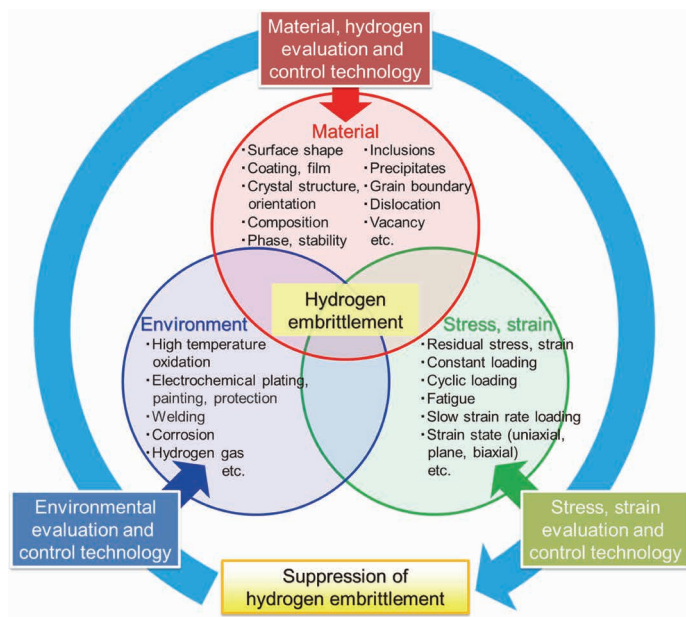


図2 水素脆化におよぼす影響因子と水素評価技術および材料設計技術の模式図  
 Fig.2 Schematic illustration of factors affecting hydrogen embrittlement, hydrogen evaluation technology, and material design technology

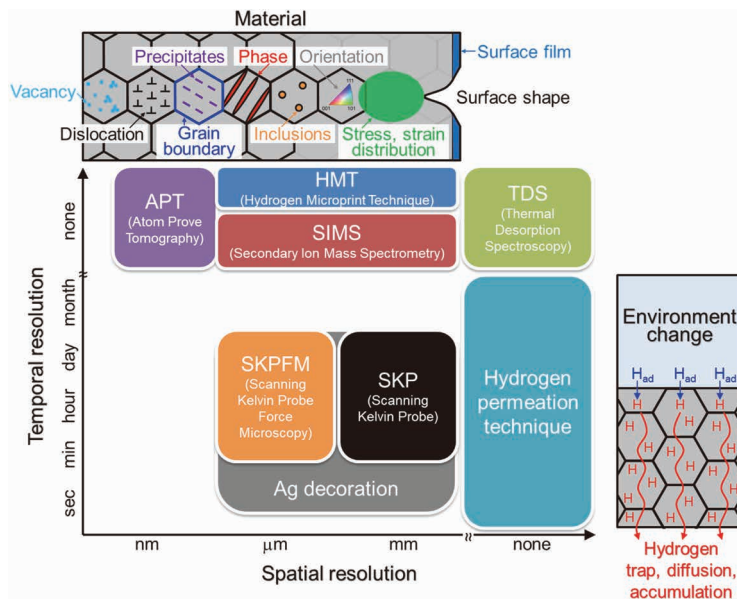


図3 各種の水素評価技術の空間分解能および時間分解能の模式図  
 Fig.3 Schematic illustration of spatial and temporal resolution of various hydrogen evaluation technology

## 1. 環境からの水素侵入評価技術と水素侵入抑制技術

自動車用材料において高強度鋼の使用を考えるうえで、実環境からの侵入水素量と材料の限界水素量を把握し、適用性を検討することが重要である。水素侵入に影響する環境因子は、図2に示すように、電着塗装・溶接などの製造工程、自動車走行時の使用環境など多岐にわたるが、本章では実態把握がとくに難しい使用環境（腐食環境）での水素侵入について述べる。腐食環境での侵入水素量の把握を困難にしている原因として、水素は室温でも動きやすく鋼中水素量が複雑に経時変化することが挙げられる。従来実施されてきたような、水素脆化によって割れが発生した材料の回収とその後の調査では、割れの発生時期やそのときの水素量などの情報が失われてしまう問題がある。したがって実環境の把握に向けては、水素侵入と腐食環境および水素脆化による割れの経時変化を詳細に把握することが重要であり、当社では各種モニタリング技術の開発に取り組んでいる。図3で示すように、水素の長期モニタリングに向けては、他の手法と比べて広範囲の時間分解能を有し、かつ簡易にin-situ測定可能な水素透過試験法（Hydrogen permeation technique）が有効である。水素透過試験法では、鋼材に侵入した水素を酸化させて電流値として検出する。水素環境の評価技術と適用例を図4に示す。当社では過酷な腐食環境でも長時間使用できるように水素透過試験法の改良を重ねている。また、腐食環境での温度と湿度およびACM（Atmospheric Corrosion Monitoring）センサなどを用いた環境および腐食挙動のその場測定を行い、水素侵入との関係性を把握できる。さらに、自動車部品を想定した水素脆化評価用の試験片（例えば曲げ加工を想定したU曲げ試験片）に、ひずみゲージ法を適用して、水素脆化の発生時期をモニタリングすることが可能である。適用例として自動車の実車走行環境、大気腐食環境などが挙げられるが、ここでは大気腐食環境における鋼への水素侵入と水素脆化挙動について紹介する<sup>9),10)</sup>。

日本は南北に長く、北の北海道は亜寒帯、南の沖縄は亜熱帯と様々な気候区分に属している。そのため、水素脆化におよぼす大気腐食環境の影響を幅広く把握する目的に適している。寒冷地、温帯、亜熱帯での高強度鋼の水素脆化挙動を調査するため、図4に示すように、北海道函館市、千葉県銚子市、沖縄県宮古島市で大気暴露試験を行った。水素脆化評価には、引張強度1,500 MPa級、板厚1.6 mmのSCM435薄鋼板を使用し、曲げ半径を10 mmとしたU曲げ試験片を作製した。応力を付与した場合の水素脆化挙動を把握するため、試験片に通したボルトをナットで締め付け、曲げの頭頂部に貼り付けたひずみゲージで計測されるひずみ量が4.9%となるようにした。鋼への侵入水素量 $H_c$ の経時変化と限界水素量 $H_c$ との比較による水素脆化挙動解析を図5に示す。なお、ここで示した侵入水素量は、水素透過試験法で得られた電流値を鋼の水素拡散係数を用いてFickの法則か

ら求めた換算量である<sup>9)</sup>。また、U曲げ試験片をpHの異なる水溶液に浸漬して水素脆化による割れ発生の有無を調査し、割れが発生しない最大の水素量（限界水素量 $H_c$ ）を求めて図5に併せて記載した<sup>9)</sup>。高温多湿、日射量、海塩粒子などの劣化因子が豊かな暴露場に位置する宮古島市では、試験開始後の腐食初期の段階で水素脆化による割れが確認された。ひずみゲージ法による水素脆化モニタリングと、水素透過試験法による水素侵入モニタリング、さらにACMセンサによる環境モニタリングを組み合わせることにより、割れが発生した時刻とその際の水素侵入量と腐食環境を正確に把握することができる。腐食初期で水素脆化による割れが発生した時間帯では、降雨が原因と考えられるACM電流値が高く計測されており、腐食反応が促進された結果、水素侵入量が高くなり、U曲げ試験片の割れが発生することがわかった。また、腐食初期だけでなく、強風による飛来塩分の付着や大雨をもたらす台風接近時に腐食反応が促進され、水素侵入が増加することを明らかにした。温暖湿潤気候であり日本を代表する標準的な暴露場である銚子市では、定常状態では割れが発生する水素侵入量ではないが、台風接近時に腐食反応が促進して水素侵入量が増加し、水素脆化による割れが発生した。いっぽう、飛来塩分量が少なく比較的湿度と温度が低い函館市では、腐食量が少ないため水素侵入量が低く、水素脆化による割れは発生しなかった。このように、飛来塩分量の増加や降雨および高温多湿による腐食反応の促進に伴い、大気腐食環境から侵入する水素量 $H_c$ が増加し、限界水素量 $H_c$ を上回ったときに水素脆化による割れが発生することが、本モニタリング評価技術により実証された。本技術は、実環境での水素侵入と水素脆化挙動を精緻に評価でき、今回示した大気腐食環境だけでなく例えば自動車などほかの実環境にも適用可能である。

実環境の情報に基づかない水素侵入の抑制対策では、実環境において想定する効果が得られない懸念がある。上記で示した水素環境の評価技術を構築して活用することにより、実環境での水素侵入を抑制する材料設計技術の開発が可能になる。

鋼材への元素添加による水素侵入抑制技術の事例として、大気腐食環境での水素透過電流におよぼすCu添加の影響を図6に示す。Cu非添加のSCM440鋼に対してCuを0.5%添加したCu添加鋼の水素侵入挙動を調査した。長期間にわたる水素量モニタリング結果から、Cu添加によって実環境で侵入水素量が低減でき、水素侵入抑制効果があることがわかる。ほかにもNi添加などによる侵入水素量低減効果<sup>11)</sup>、CuやNi添加による水素脆化の抑制効果についても報告している<sup>12)</sup>。これら元素添加による水素侵入抑制機構として、母材自体の耐食性向上<sup>13)</sup>や腐食により形成するさびの緻密化などによる腐食反応の抑制<sup>12)</sup>での水素発生量の低減、電位の上昇による水素侵入駆動力の低下などが挙げられる。得られた水素侵入抑制技術は高強度ボルト用鋼や薄鋼板など各種の高強度鋼の開発に適用されており<sup>14),15)</sup>、実環境に即した水素脆化への対策の高度化を今後も進めていく。

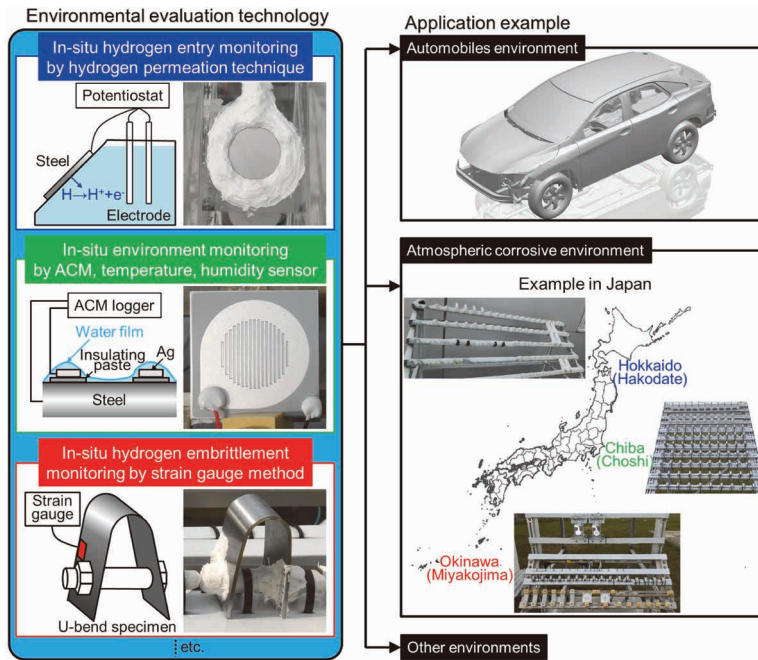


図4 環境からの水素侵入評価技術と環境および水素脆化のモニタリング技術

Fig.4 Evaluation technology of hydrogen entry from the environment and monitoring technology of the environment and hydrogen embrittlement

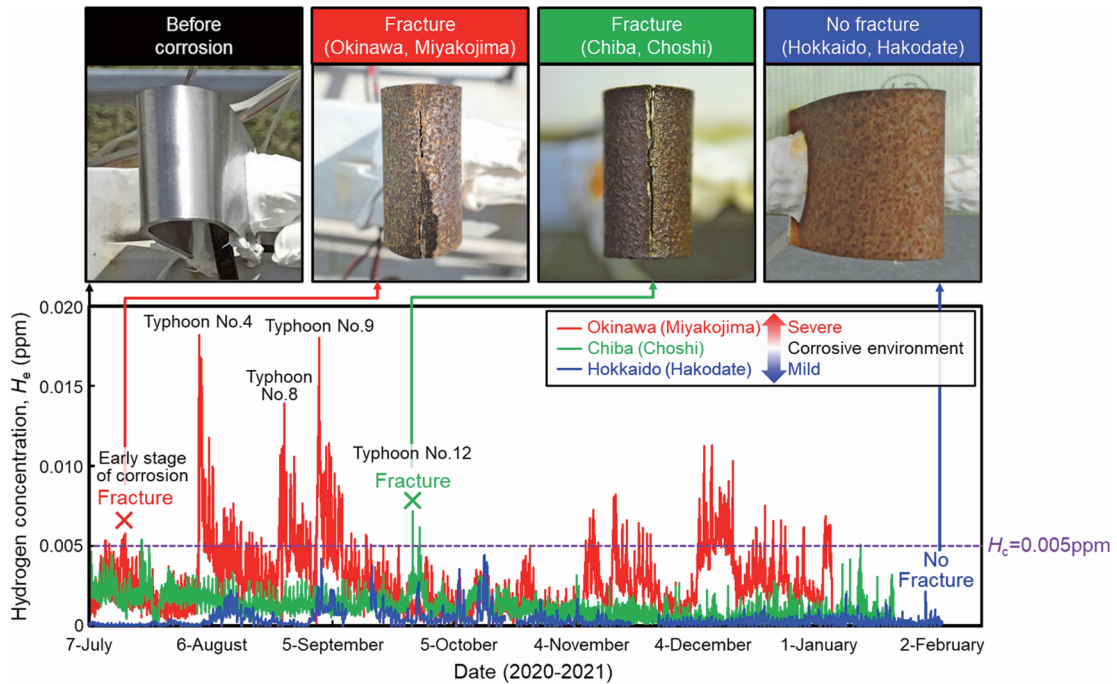


図5 大気腐食環境における鋼への侵入水素量の経時変化と限界水素量との比較による水素脆化挙動解析

Fig.5 Analysis of hydrogen embrittlement behavior based on comparison of time-dependent changes in hydrogen entry into steel in an atmospheric corrosion environment and the critical hydrogen concentration

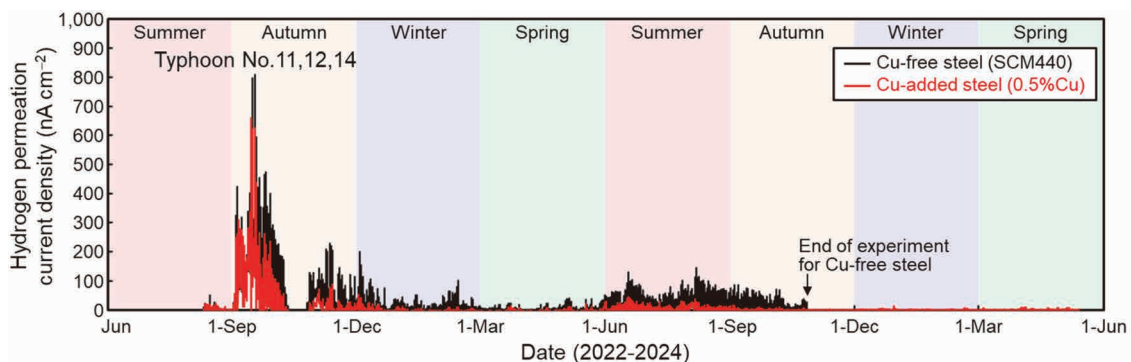


図6 大気腐食環境での鋼の水素侵入におよぼすCu添加効果

Fig.6 Effect of Cu addition on hydrogen entry into steel in atmospheric corrosion environment

## 2. 材料中水素の評価技術と制御技術

環境から材料内部に侵入した水素は、空孔や転位、結晶粒界や析出物などがそのトラップサイトとなることが知られており、水素の存在状態は材料組織や応力、ひずみなどによって変化する。水素脆化の抑制に向けては、材料中の水素存在状態を評価して制御することが重要である。

材料中水素の評価技術の中でも、近年広く用いられる手法として昇温脱離分析法 (Thermal Desorption Spectroscopy : TDS) が挙げられる。TDSでは 0.01 ppm オーダーの定量的な水素量測定が可能であり、さらに水素放出曲線から水素存在状態を把握できる。鋼材の組織制御により水素存在状態を変化させた場合の TDS 測定事例を図 7 に示す。陰極チャージ法を用いて鋼に水素を添加した。実線で示す水素放出曲線は同じ条件で水素チャージしたときの鋼種間の比較を行った結果である。点線で示す水素放出曲線は、実線の条件よりも高い電流密度で多くの水素をチャージしたときの結果である。異なる水素量 (0.36 ppm, 0.60 ppm) を導入した SCM440 鋼の水素放出曲線から、水素は高温側に放出される比較的安定なサイトからトラップされ、水素量を増加させると低温側の放出サイトが占有されていくことがわかる。水素量を増加させると低温側の放出サイトに相当し室温でも拡散しやすい水素 (拡散性水素) が増加するため、水素脆化が促進される。

V と Mo を添加し 600°C 程度の高温焼戻しを行うことで微細な V, Mo 系炭化物を分散させた高強度開発鋼の水素放出曲線を図 7 に示す。SCM440 鋼と比較してピークが高温側にシフトしており、安定的な強い水素トラップサイトが増えていることがわかる。硬度を変化させた各鋼種の環状切欠試験片 ( $K_t=3.5$ ) に対して陰極チャージ法で水素を添加し、その後低ひずみ速度引張試験法 (Slow Strain Rate Technique : SSRT)<sup>16)</sup> で評価した最大応力値を図 8 に示す。SCM440 鋼は硬度の増加に伴い、水素チャージ後の最大応力値が低下しており、高強度は

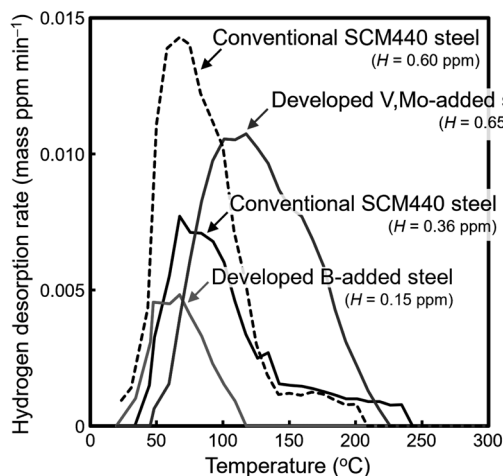


図 7 従来の SCM440 鋼、開発した V, Mo 添加鋼、B 添加鋼の水素放出曲線

Fig. 7 Hydrogen desorption profile of conventional SCM440 steel, developed V, Mo-added steel, and developed B-added steel

ど水素脆化しやすくなる。また、破面観察では、破壊起点近傍に粒界破面が観察されており、粒界への水素集積によって粒界破壊が発生したと考えられる。いっぽう、V, Mo 添加鋼は同硬度の SCM440 鋼より最大応力値が高く、耐水素脆化特性が向上することがわかる。これは図 7 の水素放出曲線に示したように微細な V, Mo 炭化物によって水素がトラップ<sup>17)</sup> され、粒界への水素集積が抑制されたことが原因の一つと考えられる。水素トラップ効果のほかに、高温焼戻しによる転位量の減少と転位易動度の低下により転位による粒界への水素輸送が抑制されたことや、粒界炭化物の球状化などが耐水素脆化特性の向上に寄与したことが挙げられる<sup>18)</sup>。耐水素脆化特性に優れる V, Mo 添加の高強度ボルト用鋼は、自動車部品のサイズダウンや設計自由度向上に寄与し、自動車軽量化および環境負荷低減に貢献できる。

また、開発した B 添加鋼の水素放出曲線も図 7 に示す。B 添加鋼は比較的高価な Cr や Mo に替えて B 添加で焼入れ性向上と粒界強化などの材料設計を行った鋼種である。SCM440 鋼と比較してピーク位置は高温側にはないことから、水素トラップの強さとしては従来鋼と同等かそれ以下と考えられる。いっぽう、B 添加鋼の水素量は 0.15 ppm と SCM440 鋼 (0.36 ppm) より水素量が低下していることがわかる。図 8 の水素脆化試験結果に示すように、B 添加鋼は同硬度の SCM440 鋼より最大応力が高く、耐水素脆化特性に優れている。B 添加鋼の耐水素脆化特性の向上機構の一因として、Cr や Mo といった元素添加量の低減により炭化物など水素トラップサイト (水素侵入量) が低減したことや、粒界への B の偏析によって、応力負荷時の水素の粒界への集積が抑制されたことが挙げられる。B 添加鋼は SCM440 鋼より低成分系であることから冷間圧造性が向上し、例えばボルト用鋼として使用する場合は、成形前の軟化工程 (球状化焼鈍) を省略することができ、CO<sub>2</sub> 量の削減およびコスト低減に貢献できる。

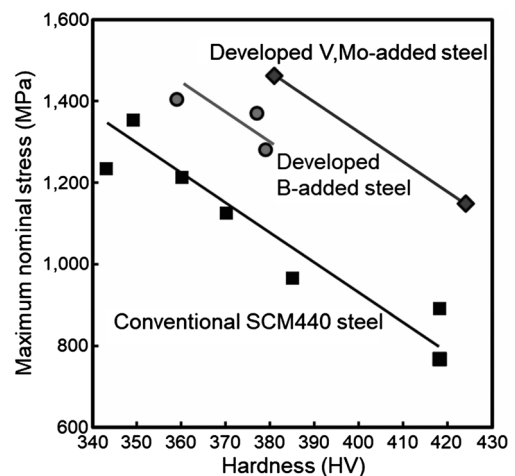


図 8 陰極チャージ後の SSRT で評価した、従来の SCM440 鋼、開発した V, Mo 添加鋼、B 添加鋼の最大応力におよぼす硬度の影響

Fig. 8 Effect of hardness on the maximum nominal stress of conventional SCM440 steel, developed V, Mo-added steel, and B-added steel evaluated by SSRT after cathodic hydrogen charging method

このようにTDSを用いた水素存在状態の把握は、水素脆化機構の解明と水素脆化抑制の材料設計指針獲得に有効である。今後、TDSを用いた水素定量技術のさらなる精度向上や、得られた水素放出曲線をシミュレーション可能な計算的手法などを取り入れ、材料中水素評価技術の高度化とそれらに基づく材料設計技術の創出に取り組んでいく。

### 3. 応力・ひずみの影響評価技術と制御技術

水素脆化は上記した環境因子・材料因子だけでなく、応力とひずみが強く影響する。環境から材料に侵入した水素は応力集中部に集積して水素脆化を促す。また、ひずみによって導入された転位や空孔が水素のトラップサイトとして作用し、水素と相互作用することで脆化に影響する<sup>19)</sup>。例えば成形加工した鋼材においては、応力やひずみが局所的に高くなる場合があるため、水素脆化の発生を理解するうえでは、応力・ひずみの分布状態に伴って変化する局所の水素分布を把握することが重要になる。TDSは材料中の水素存在状態を推定することができる有効な手法であるが、図3に示すように空間分解能を有さないことから、材料中の水素の存在位置を直接的に観察することは困難である。水素可視化手法として、原子レベルの高い空間分解能を有するアトムプローブ (Atom Probe Tomography : APT)<sup>20)</sup> や、感度・分解能に優れた水素マイクロプリント法 (Hydrogen Microprint Technique : HMT)<sup>21)</sup> などが挙げられる (図3)。また、空間分解能に加えて時間分解能を有する水素可視化手法として、走査型ケルビンプローブ (Scanning Kelvin Probe : SKP)<sup>22)</sup>、走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡 (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy : SKPFM)<sup>23)</sup>、Agデコレーション法<sup>24)</sup> などが挙げられる。当社の研究グループでは、水素可視化手

法の中でもサブ $\mu\text{m}$ からサブ $\text{mm}$ までの広い空間分解能を有し、さらに $\text{ppm}$ ~ $\text{ppb}$ オーダーの高感度で質量分析が可能な二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS) を用いた水素可視化技術の高度化に取り組んでいる。

応力とひずみの影響を評価するための水素可視化技術の事例として、U曲げ試験片の水素脆化機構について調査した結果を紹介する<sup>8), 25)</sup>。図5で示した大気腐食環境 (宮古島) で水素脆化したU曲げ試験片の破面観察結果を図9に示す。曲げの表層近くは擬へき開破面であり、表層からやや離れた内部では限界破面であった。破面形成機構を把握するため、SIMSを用いてU曲げ試験片の水素分布を調査した結果を図10に示す<sup>8), 25)</sup>。ここで水素トラップサイトのトレーサーとして、軽水素 (H) の代わりに重水素 (D) を用いた。希少同位体である重水

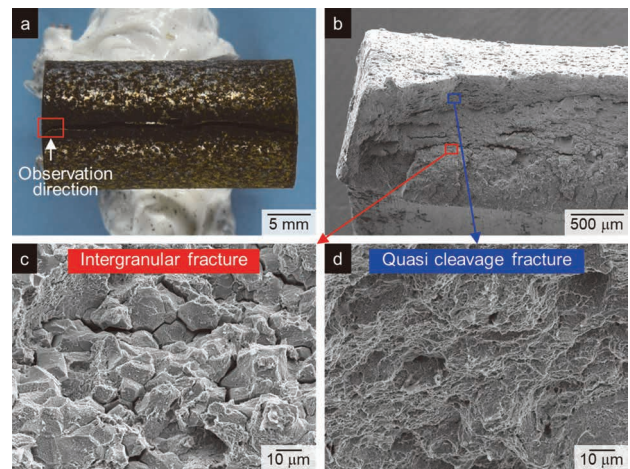


図9 沖縄県宮古島市での大気腐食環境で水素脆化したU曲げ試験片の (a) 外観写真と (b-d) SEM写真

Fig.9 (a) Photographic image and (b-d) SEM images of hydrogen embrittled U-bend specimens in atmospheric corrosion environment at Okinawa Miyakojima

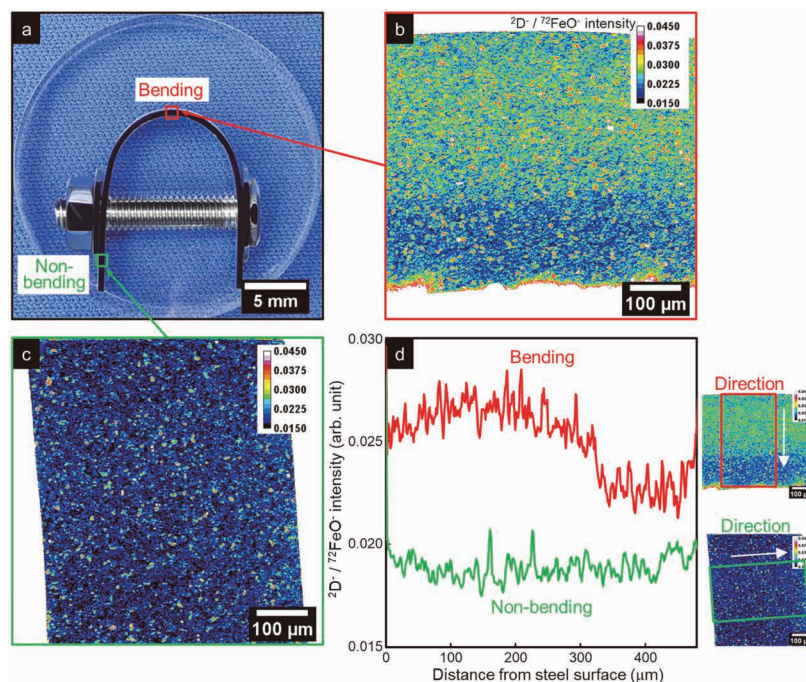


図10 SIMSで評価したU曲げ試験片の重水素の可視化結果

Fig.10 Deuterium visualization images of the U-bend specimen evaluated by SIMS

素をトレーサーとする同位体標識法により、鋼中に初期から存在する軽水素と環境から侵入した重水素を分離して存在箇所を評価することができる。さらに、測定上のバックグラウンド由来の水素と区別することが可能であるため、バックグラウンド由来の水素を低減するための排気時間を短縮化することができる。これにより、試験片に含まれる水素が逃散する前に、水素可視化評価を開始することが可能である。U曲げ試験片の非曲げ部（図10(c)）と比較して曲げ部（図10(b)）では水素が多く検出された。これは曲げ加工によるひずみで導入された転位や空孔によって水素トラップサイトが増えたためである。また、曲げ部においては、引張応力が存在する表側では水素量が高く、圧縮応力が存在する裏側では水素量が低く分布し、最表層より0.1-0.2 mm程度の内部で水素量が最も高かった。これは曲げ加工後のスプリングバックままでは最表層に最も高い圧縮応力が付与され、その後にボルト締めで応力を付与しても最表層では圧縮応力によって負荷応力が低減し、最表層より内部の箇所が最も高い応力となるためである。

図9で示したようにU曲げ試験片では粒界破面と擬へき開破面が確認されたが、粒界破壊は応力集中部を有する試験片において、局所の応力と水素量が高い場合に生じることが報告されている<sup>26)</sup>。また、擬へき開破壊は塑性変形を伴う条件下で生じやすい<sup>27)</sup>。水素脆化が確認されたU曲げ試験片において、表層からやや離れた内部で局所応力が高くなり、局所の水素量が増加した結果、粒界破壊が発生したと考えられる。いっぽう、表層付近においては塑性変形が生じており、導入された転位と空孔が水素と相互作用を引き起こすことで、擬へき開破壊が発生したと考えられる。

U曲げ試験片では、引張応力によって局所的に水素が集積し、水素脆化が促されることを示した。逆に圧縮応力を用いて水素分布を制御し、水素脆化の抑制を図った

事例について紹介する<sup>28)</sup>。圧縮応力の付与方法としてショットピーニング（Shot Peening：SP）に着目した。SPは一種の塑性加工であり、SP後の状態では鋼材表面にひずみが残存し、導入された転位や空孔などのトラップにより水素量が増加する懸念がある。そこで、圧縮残留応力が低下しない範囲でSP後の低温焼きなましを実施し、炭素とのコトレル相互作用による転位の安定化あるいは空孔性欠陥の消滅に起因する水素量低減を狙とした。すなわち、ひずみによる水素トラップ量を低減しつつ鋼表面に圧縮残留応力を付与することで水素脆化を抑制する手法を考案するとともに、鋼表面での水素可視化を行った。引張強度2,000 MPa級の焼戻しマルテンサイト鋼の丸棒試験片に対して、SP処理を施した表面側から陰極チャージ法による水素チャージを行った後、試験片断面の水素分布をSIMSで調査した結果を図11に示す。図11(a)は水素のSIMSマッピング像であり、図11(b)はマッピング像の中央50 μm幅での水素のラインプロファイルである。SP未処理材では、鋼の表層と中央の水素強度は同程度であり、材料内部に比較的均一に水素がトラップされている。いっぽう、SP処理材では鋼の表層における水素強度は中央と比較して低く、SPで導入された塑性ひずみによる水素トラップの増加は確認されなかった。SP処理材の水素は、圧縮残留応力分布の変化に伴い、中央から表層に近づくにつれて低下することが確認された。

SIMSを用いた水素分布への応力・ひずみの影響評価技術に基づき、水素脆化抑制技術を検討した。丸棒引張試験片を水素チャージし、SSRTで評価した水素脆化挙動におよぼすSPの影響を図12に示す。陰極チャージ法で比較的多くの水素をチャージした場合（図12(a)）と、複合サイクル腐食試験（Cyclic Corrosion Test：CCT）で比較的少ない水素をチャージした場合（図12(b)）の両方法において、SP処理により最大応力は増加し、耐

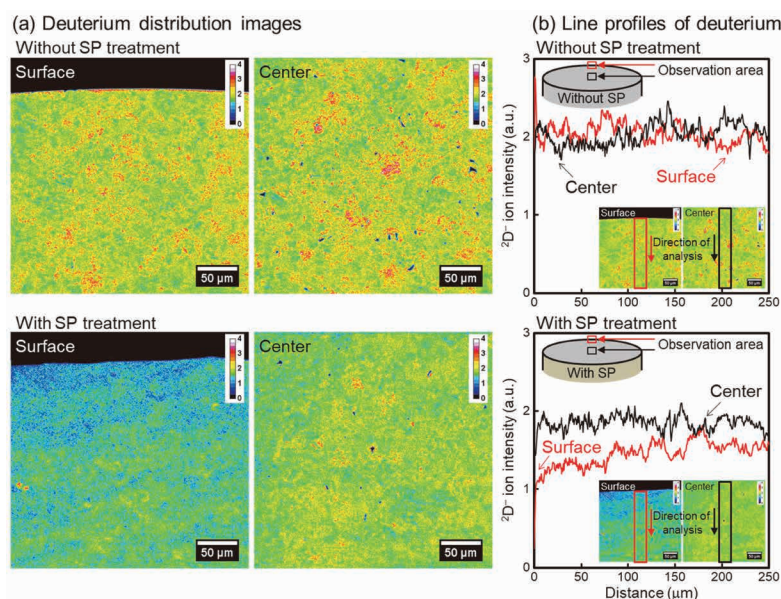


図11 鋼材の表層および内部における (a) 重水素の分布と (b) 重水素のラインプロファイルにおよぼすショットピーニングおよびその後の低温焼きなましの影響

Fig.11 Effects of shot peening and subsequent low-temperature annealing on (a) deuterium distribution and (b) deuterium line profile in the surface and interior of steel

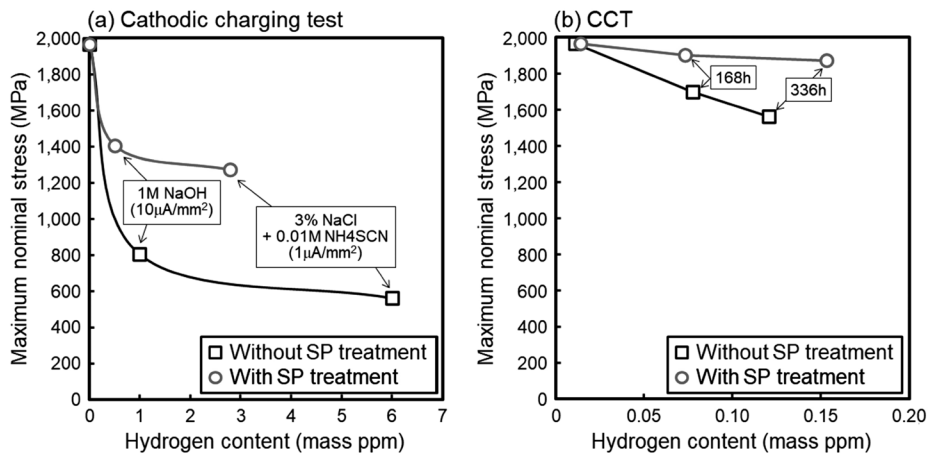


図12 (a) 陰極チャージ法および (b) 複合サイクル腐食試験で水素チャージした鋼材における、SSRTで評価した最大応力におよぼす水素量の影響

Fig.12 Effect of hydrogen concentration on the maximum nominal stress evaluated by SSRT of steels hydrogen-charged by (a) cathodic charging test and (b) combined cyclic corrosion test

水素脆化特性が向上することが確認された。これは表面に付与された残留圧縮応力による引張応力の緩和だけでなく、表面水素濃度の低減効果も影響していると考えられる。すなわち、SPによって圧縮残留応力を付与し、鋼材表面の水素分布を低く制御することで、耐水素脆化特性が向上することを明らかにした。

今後の環境負荷低減やプロセス省略に向けては、CO<sub>2</sub>を排出する熱処理の軽減や、冷間加工で成形した高強度鋼の使用がますます重要になる。本技術は、強加工後に使用され、応力・ひずみ分布を有する高強度材料の水素脆化の評価に活用可能であり、水素脆化抑制のための材料設計あるいは工法の指針獲得に適用していく。

**むすび** = 本稿では高強度鋼の水素脆化抑制のための水素評価技術と材料設計技術について解説した。安心安全かつ低炭素、循環型といったグリーン社会の実現に向けては、自動車に適用可能な省資源・環境負荷低減に資する材料が求められる。その際に課題となる水素脆化を克服するためには、複雑な自動車部品形状での水素侵入挙動や水素の存在状態と分布におよぼす微細組織および残留応力と加工ひずみの影響などの未解明点の現象解明がますます重要となる。実環境を把握し再現するための環境評価技術、空間分解能および時間分解能に優れる材料中の水素評価技術、応力・ひずみの実測技術と制御技術の高度化に加え、今後は計算科学による予測技術の活用も視野に要素基盤技術を開発し、材料の耐水素設計技術を進展させていく。これらを活用し、環境負荷低減に寄与する自動車向けボルト用鋼や超ハイテンなどの各種高強度鋼さらには水素社会対応の材料開発を進め、グリーン社会および安心・安全なまちづくりものづくりに貢献していく。

#### 参考文献

- 1) C.D. Beachem. Metall. Trans. 1972, Vol.3, p.441-455.
- 2) H.K. Birnbaum et al. Mater. Sci. Eng. A. 1994, Vol.176, p.191-202.
- 3) R.A. Oriani et al. Acta Metall. 1974, Vol.22, p.1065-1074.
- 4) M. Nagumo. Mater. Sci. Tech. 2004, Vol.20, p.940-950.
- 5) K. Takai et al. Acta Mater. 2008, Vol.56, p.5158-5167.
- 6) T. Neeraj et al. Acta Mater. 2012, Vol.60, p.5160-5171.
- 7) 鈴木信一ほか. 鉄と鋼. 1993, Vol.79, No.2, p.227-232.
- 8) 山崎真吾ほか. 鉄と鋼. 1997, Vol.83, No.7, p.454-459.
- 9) M. Kawamori et al. Corrosion Science, 2023, Vol.219, 111212.
- 10) M. Kawamori et al. ISIJ Int. 2022, Vol.62, No.8, p.1731-1740.
- 11) 高館詩得ほか. 第70回材料と環境討論会予稿集. 2023-10-30/11-1. 腐食防食学会. 2023, C-307.
- 12) J. Kinugasa et al. ISIJ Int. 2016, Vol.56, No.3, p.459-464.
- 13) 瀧本俊之ほか. 日本金属学会2023年秋期(第173回)講演大会予稿集. 2023-9-19/26. 日本金属学会. 2023, p.61.
- 14) 安居尚志ほか. あたりあ. 2024, Vol.63, No.1, p.63-65.
- 15) 武田実佳子ほか. R&D神戸製鋼技報. 2024, Vol.72, No.2, p.33-37.
- 16) 漆原 亘ほか. R&D神戸製鋼技報. 2002, Vol.52, No.3, p.57-61.
- 17) K. Hokazono et al. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019, Vol.461, 012024.
- 18) 鍵谷昂佑ほか. CAMP-ISIJ. 2024, Vol.37, p.157.
- 19) J. Kinugasa et al. ISIJ Int. 2021, Vol.61, No.4, p.1071-1078.
- 20) J. Takahashi et al. Scripta Materialia. 2010, Vol.63, p.261-264.
- 21) T.E. Pérez et al. Scripta Metallurgica. 1982, Vol.16, p.161-164.
- 22) S. Evers et al. Sci. Technol. Adv. Mater. 2013, Vol.14, 014201.
- 23) W. Krieger et al. Acta Materialia. 2018, Vol.144, p.235-244.
- 24) M. Koyama et al. Scripta Materialia. 2017, Vol.129, p.48-51.
- 25) J. Kinugasa et al. ISIJ Int. 2021, Vol.61, No.4, p.1091-1098.
- 26) M. Wang et al. Corrosion Science. 2007, Vol.49, p.4081-4097.
- 27) A. Shibata et al. Acta Mater. 2021, Vol.210, 116828.
- 28) M. Kawamori et al. ISIJ Int. 2021, Vol.61, p.1159-1169.