Regular Article

Anisotropy in Hydrogen Embrittlement Resistance of Drawn Pearlitic Steel Investigated by *in-situ* Microbending Test during Cathodic Hydrogen Charging

Kota TOMATSU^{1)*}, Takafumi AMINO¹⁾, Tetsushi CHIDA¹⁾, Shunya UJI¹⁾, Makoto OKONOGI²⁾, Hikaru KAWATA¹⁾, Tomohiko OMURA³⁾, Naoki MARUYAMA¹⁾ and Yoshitaka NISHIYAMA¹⁾

1) Advanced Technology Research Laboratories, Research & Development, Nippon Steel Corporation

2) Kimitsu R&D Lab., Research & Development, Nippon Steel Corporation

3) Steel Research Laboratories, Research & Development, Nippon Steel Corporation

Abstract: To investigate causes of superior hydrogen embrittlement resistance of drawn pearlitic steel, notched microcantilevers with different notch orientations were fabricated by focused ion beam, and microbending tests were conducted in air and during cathodic hydrogen charging by electrochemical nanoindentation. In air, indentation load increased with increase in indentation displacement, and no crack appeared for any notch orientations. During hydrogen charging, indentation load declined, and a crack appeared. The degree in the load reduction was larger, and the crack was deeper for the notch parallel to the lamellar interface than that normal to the lamellar interface. Furthermore, stationary cracks in the microcantilevers were observed by scanning electron microscopy and scanning transmission electron microscopy. For the notch parallel to the lamellar interface, a sharp long crack was identified along the lamellar interface. The crack stopped at the position where the cementite lamellae are disconnected. In lattice images, cementite was identified in one side of the crack, and ferrite in another side of the same crack. On the other hand, for the notch normal to the lamellar interface, a blunt short crack was identified. Thus, it was concluded that the ferrite-cementite interface is a preferential crack path, and hydrogen embrittlement resistance in the direction parallel to the lamellar interface is superior to that normal to the lamellar interface. The present results also indicate that directional lamellar alignment of the drawn pearlitic steel suppresses crack propagation in the radial direction of the drawn wire, improving the hydrogen embrittlement resistance in the drawing direction.

Keywords: nanoindentation; hydrogen embrittlement; bending test; focused ion beam; pearlite.

Received on Dec. 5, 2019 ; Accepted on Feb. 12, 2020 ; originally published in ISIJ Int., Vol.58, 2018, No.2, pp.340-348 and reprinted at the request of the ISIJ Editorial Board because the original paper received the Sawamura Award in March 2020.

* Corresponding author. E-mail : tomatu.rk6.kohta@jp.nipponsteel.com, Address : Nippon Steel Corporation, 1-8 Fuso-cho Amagasaki Hyogo 660-0891

電解水素チャージ下のその場微小曲げ試験法による 伸線パーライト鋼の水素脆化の異方性評価

富松 宏太^{1)*}・網野 岳文¹⁾・千田 徹志¹⁾・宇治 舜矢¹⁾・小此木 真²⁾・
川田 光¹⁾・大村 朋彦³⁾・丸山 直紀¹⁾・西山 佳孝¹⁾

Anisotropy in Hydrogen Embrittlement Resistance of Drawn Pearlitic Steel Investigated
by *in-situ* Microbending Test during Cathodic Hydrogen Charging

Kota TOMATSU, Takafumi AMINO, Tetsushi CHIDA, Shunya UJI, Makoto OKONOGLI,
Hikaru KAWATA, Tomohiko OMURA, Naoki MARUYAMA and Yoshitaka NISHIYAMA

1. 背景

伸線パーライト鋼の耐水素脆化 (Hydrogen Embrittlement: HE) 性は同強度のマartenサイト鋼に対して優れていることが知られている^{1,2)}。パーライト鋼を冷間伸線加工すると、そのラメラ組織はラメラフェライト (α) とラメラセメンタイト (θ) の界面が伸線軸と平行になるように配向する。このとき、ラメラ α 内では、転位密度が増加し、 $\langle 110 \rangle$ 結晶方位が伸線軸と平行になるように集合組織が発達する^{3,4)}。一方、ラメラ θ 内では、結晶が断片化し、ナノ微細粒が形成される^{5,6)}。伸線パーライト鋼の優れた耐HE性は、このような伸線方向に発達した繊維状のミクロ組織がHEき裂の伸線材動径方向への進展を抑制することや、ラメラ α 内の高密度の転位が水素をトラップし、HEき裂発生サイトへの水素集積を抑制すること、にあると提案されている^{1,2)}。

しかしながら、これらの機構を実験的に直接示した報告はない。従来、伸線パーライト鋼のHEは、主に、低歪み速度引張試験や定荷重引張試験などのマクロスケールの機械試験によって研究されてきた^{1,2,7-11)}。一般的に伸線材は細く、これらの引張試験片を引張軸が伸線軸と垂直になるように伸線材から採取することは困難である。このため、伸線材の動径方向は伸線方向に比べ、耐HE性に関する知見はほとんどない。また、HEき裂の伝播経路を特定するには、走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM)、さらに高空間分解能の走査透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) による停留き裂の観察が不可欠である。しかし、上記のマクロスケールの

機械試験では、HEき裂発生後に直ちに試験片が破断する場合が多く、停留き裂を得ることも困難である。HEき裂の伝播経路についても理解は十分とは言えない。

一方、著者らは、電気化学ナノインデンテーション (Electrochemical Nanoindentation: EC-NI) 装置を用いて、電解水素チャージ下で微小片持ち梁 (Micro-cantilever: MCL) に対して微小曲げ試験を実施し、Ni基合金の個々の粒界の耐HE性を明確化した¹²⁻¹⁵⁾。これらのMCLは収束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) により位置選択的に試料表面に加工され、そのサイズは一般的なパーライトコロニー (α - θ 界面が同一方向に配向している領域) のサイズと同程度である。さらに、曲げ変形では塑性拘束が働き、引張変形に比べて発生したき裂は停留し易い。微小曲げ試験を中断し、意図的に停留HEき裂を形成することも可能と予想される。このように、この電解水素チャージ下の微小曲げ試験は、伸線パーライト鋼のHEに関して、異方性やき裂伝播経路を調査するのに好適な解析手法と考えられる。

そこで、本研究では、伸線パーライト鋼の表面に α - θ 界面に対する向きの異なる切欠き付MCLをFIB加工した。そして、これらのMCLに対してEC-NIにより大気下と電解水素チャージ下で微小曲げ試験を実施した。さらに、微小曲げ試験で停留き裂を作製し、これらをSEMおよびSTEMで観察した。

原著論文: ISIJ Int., Vol.58 (2018), No.2, pp.340-348, 澤村論文賞受賞論文 (2020年表彰)

2019年12月5日受付 2020年2月12日受理 (Received on Dec. 5, 2019; Accepted on Feb. 12, 2020; originally published in ISIJ Int., Vol.58, 2018, No.2, pp.340-348 and reprinted at the request of the ISIJ Editorial Board because the original paper received the Sawamura Award in March 2020.)

1) 日本製鉄 (株) 技術開発本部先端技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Research & Development, Nippon Steel Corporation)

2) 日本製鉄 (株) 技術開発本部君津技術研究所 (Kimitsu R&D Lab., Research & Development, Nippon Steel Corporation)

3) 日本製鉄 (株) 技術開発本部鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Research & Development, Nippon Steel Corporation)

* Corresponding author. E-mail: tomatsu.rk6.kohta@jp.nipponsteel.com, Address: Nippon Steel Corporation, 1-8 Fuso-cho Amagasaki Hyogo 660-0891

2. 実験

2・1 供試材

Table 1に化学組成を示す直径6 mmのワイヤーロッドを供試材とした。ワイヤーロッドは、パテンチング処理として、1223 Kに600 s間保持し、鉛浴を用いて873 Kに急冷した。さらに、直径4 mmに冷間伸線加工し、引張強度1.6 GPa、真歪み0.81の伸線パーライト鋼を得た。伸線パーライト鋼は焼鈍せず、微小曲げ試験は伸線加工まま材に対して実施した。

Fig.1に、作製した伸線パーライト鋼の伸線軸と平行な断面 (L断面) のSEM像を示す。ラメラ組織が判別できるように、表面はピクラル腐食している。過去の報告^{3,4)}と一致し、 α - θ 界面は概ね伸線方向と平行だった。また、平均ラメラ間隔は約70 nmだった。

2・2 実験方法

作製した伸線パーライト鋼から直径2-4 mm、厚さ2 mmの円盤状の試験片を採取し、盤面をバフ研磨とArミリングにより平坦化した。さらに、これらの鏡面研磨面に、Fig.2 (a)に示す断面が三角形の切欠き付MCLをFIB加工した。切欠きは30 keVのエネルギーのGa⁺イオンビームを直線的に走査することで加工した。この加工条件では、開き角が約20°のV字切欠きが得られ、その深さと先端部の曲率はそれぞれ700 nm、40 nm以下であった。

これらのMCLの加工位置は、Fig.2 (b)に模式的に示す

Fig. 1. SEM image of the L-cross section of the drawn wire used for the microbending test.

通り、パーライトコロニーに切欠きが内包される位置とした。そして、HEに関する異方性を調査するため、 α - θ 界面に対する向きが異なるMCLを3種類 (Type A-C) 用意した。Fig.2 (c)に、各MCLの α - θ 界面と切欠きとの方位関係を示す。 α - θ 界面と切欠きは、Type AのMCLでは平行、Type B、CのMCLでは垂直とした。Type AとBのMCLは伸線軸と垂直な断面 (T断面) に、Type CのMCLはL断面に加工した。T断面では、 α - θ 界面は表面に対し概ね垂直を向いている (Fig.1)。このため、Type CのMCLは、T断面には加工できないことに注意する。

Fig.3に微小曲げ試験の実験配置を模式的に示す。文献¹²⁾に記載の方法と同じく、大気下または電解水素チャージ下で、MCLの自由端の近くにダイヤモンド製のconospherical圧子 (開き角60°、先端曲率半径1 μm以下) を押込んだ。圧子押込みは変位制御とし、押込み時間と最大変位はそれぞれ180 s、3000 nmとした。圧子押込みと並行して、圧子の荷重-変位関係を記録した。

電解水素チャージは対極に白金を用いて電流制御で行った。陰極電流密度は8.0 A/m²とし、電解液には触媒毒として3 g/LのNH₄SCNを添加したpH 8.62のほう酸緩衝液を用いた。MCLに水素を飽和させるため、最初の微小曲げ試験を実施する前に、8.0 A/m²の陰極電流密度で水素を1200 s以上プレチャージした。EC-NI装置の原子間力顕微鏡機能で電解水素チャージ下の表面凹凸を測定し、チャージにより腐食が発生しないことも確認した。

Table 1. Chemical composition of the sample. The unit is mass%.

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.94	0.23	0.70	0.010	0.004	bal.

Fig. 2. (a) Shape and (b) location of the MCL fabricated for the microbending test. Schematics of the notch orientation in the types A-C MCLs are shown in (c). (Online version in color.)

微小曲げ試験後、エタノールと約350 Kの超純水で交互に洗浄し、直ちに不活性ガスで乾燥させて、MCLに付着した電解液を除去した。その後、MCLをSEMおよびSTEMで観察し、き裂伝播経路を調査した。これらの観察方法の詳細は3・4節で改めて述べる。

MCL内の吸蔵水素量を調査するため、昇温脱離分析(TDA)も実施した。TDAには直径4 mm、長さ14 mmの円柱状の試験片を用いた。分析前に、試験片はエメリー紙で研磨し、上記の微小曲げ試験と同じ条件(陰極電流密度、電解液)で1.73 ks(48時間)水素をチャージした。真空中で室温から873 Kまで100 K/hの昇温速度で試験片を加熱し、試験片からの脱離水素を四重極型質量分析器により計量した。

3. 結果

3・1 TDA

Fig.4に測定された水素チャージ材のTDA曲線を示す。これまでの報告^{8,16)}と一致し、390 Kと580 Kに2つの

Fig. 3. Experimental setup of the microbending test. (Online version in color.)

Fig. 4. TDA curve of the drawn wire, where hydrogen was charged for 48 hours in the same condition as for the microbending test. (Online version in color.)

水素放出ピークが認められた。TDA曲線から、全水素量は9.26 mass ppm、室温から493 Kまでの拡散性水素量は7.60 mass ppmと見積もられた。ここで、493 Kは2つの水素放出ピークの谷底の温度である。このように、実験方法に記載の電解水素チャージ条件で、微小曲げ試験中に、MCLに水素がチャージされることが確認された。

3・2 MCLのFIB加工

試験結果の再現性を確認するため、Type A, B, CのMCLは、それぞれ8個、8個、12個、FIB加工した。以降、便宜上、これらのMCLを「MCL A1-A8」, 「MCL B1-B8」, 「MCL C1-C12」と呼ぶことにする。Fig.5に微小曲げ試験前に取得したMCLのSEM像を示す。FIBのGa⁺イオンビームで表面がエッチングされ、SEM像にはラメラ組織が縞模様として観察された。各MCLはこの縞模様を目印にFIB加工した。L断面において α - θ 界面が表面と完全に平行なパーライトコロニーを探し出すことは、確率論的に困難である。このため、Type CのMCLについては、縞の間隔(ラメラ間隔)が極力広く、表面と α - θ 界面が概ね平行なパーライトコロニーを加工位置とした。

Table 2にSEM像から計測された各MCLの寸法をまとめる。また、Fig.6にTable 2の変数の定義を模式的に示す。Table 2には、微小曲げ試験後にMCLに形成された圧子痕からもめた荷重点と、次式から計算した断面二次モーメント I も併せて記載する¹⁷⁾。

$$I = \frac{ab^3}{36} \dots\dots\dots (1)$$

平滑なMCLの場合、線形弾性論では、曲げ荷重 P とたわみ δ には次の関係が成り立つ¹⁷⁾。

$$P = \frac{3EI}{L_1^3} \delta \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 5. SEM image of (a) the MCLs on the T cross-section, and those of the notch part of (b) the type-A, (c) type-B, and (d) type-C MCLs. (Online version in color.)

ここで、 E はヤング率である。このように、 P は I に比例して大きくなり、 I はMCLの形状・寸法的な曲げ易さを表す。Type AとBのMCLについては、寸法は概ね等しく、 I はいずれのMCLも約 $15 \mu\text{m}^4$ だった。一方、Type CのMCLについては、MCL C7とC8のように、 I が $10 \mu\text{m}^4$ 以下の形状・寸法的に曲がり易いMCLも含まれることが分かった。

Table 2. Dimension of fabricated MCLs measured from the SEM images.

Type	Mark	a (μm)	b (μm)	L (μm)	L_1 (μm)	L_2 (μm)	I (μm^4)	environment
Type A	A1	6.7	4.4	14.9	13.0	1.6	15.8	Air
	A2	6.5	4.2	15.6	14.5	0.7	13.3	
	A3	6.4	4.2	14.8	13.4	0.8	12.8	
	A4	6.7	4.2	15.1	13.7	1.0	13.8	Hydrogen
	A5	6.7	4.4	14.8	13.4	0.5	16.3	
	A6	6.8	4.6	14.3	13.4	0.5	18.8	
	A7	6.6	4.4	14.9	13.7	0.6	15.6	
	A8	7.0	4.5	15.3	12.6	0.6	18.2	
Type B	B1	6.7	4.6	14.9	12.6	1.1	18.5	Air
	B2	6.8	4.4	14.9	13.7	1.2	16.1	
	B3	6.9	4.4	15.1	13.1	1.0	16.7	
	B4	7.1	4.3	15.7	13.4	0.9	15.8	
	B5	6.8	4.2	14.9	13.5	0.8	14.5	Hydrogen
	B6	6.8	4.4	15.0	13.0	0.8	15.7	
	B7	6.7	4.2	15.0	12.9	0.9	13.8	
	B8	6.6	4.2	15.5	14.2	0.7	13.7	
Type C	C1	6.6	3.6	15.8	13.4	1.0	8.3	Air
	C2	6.5	3.7	15.8	13.5	1.1	9.1	
	C3	6.4	3.6	15.4	13.2	0.6	8.4	
	C4	6.8	4.3	15.3	15.3	0.7	14.8	
	C5	6.7	4.1	15.8	15.8	0.8	13.1	
	C6	6.5	4.1	15.1	15.1	0.6	12.4	
	C7	6.4	3.7	14.8	13.0	1.1	9.2	Hydrogen
	C8	6.2	3.4	14.8	13.2	0.8	6.9	
	C9	6.8	4.4	15.1	15.1	0.6	15.7	
	C10	6.6	4.3	14.2	14.2	0.6	14.3	
	C11	6.7	4.2	15.8	15.8	0.8	13.4	
	C12	6.4	4.1	15.2	15.2	0.5	12.5

Fig. 6. Definition of parameters in Table 2.

3・3 微小曲げ試験

MCL A1-A3, MCL B1-B3, およびMCL C1-C6は大気下で、MCL A4-A6, MCL B4-B8, およびMCL C7-C12は電解水素チャージ下で微小曲げ試験を実施した。Fig.7に曲げ

Fig. 7. Load-displacement relations recorded during the microbending test of (a) the type-A, (b) type-B, and (c) type-C MCLs. (Online version in color.)

変形中に記録された圧子の荷重－変位関係を示す。また、Figs.8–10に曲げ変形後のType A–CのMCLのSEM像をそれぞれ示す。大気下では、切欠きの向きによらず、変位の増加で荷重は単調増加し、き裂は認められなかった。なお、MCLによる最大荷重のばらつきの主な原因は、MCLの寸法のばらつきにある。最大荷重は I の値が大きなMCLほど大きくなる傾向があった。一方、電解水素チャージ下では、切欠きの向きによって試験結果に大きな差異が認められた。Type AのMCLでは、荷重は塑性変形領域で急低下し、最大変位の3000 nmに到る前に概ねゼロとなった。SEM像には、MCLの切欠き底に、MCLをほぼ貫通する深いき裂が観察された (Fig.8)。Type BのMCLでもType AのMCLと同様に荷重が低下し、切欠き底にき裂が観察された (Fig.9)。しかし、Type AのMCLに比べて、変位に対する

Fig. 8. SEM images of the type-A MCLs bent (a, b) in air and (c, d) during the cathodic hydrogen charging. The images in (b) and (d) are magnified images of the notch parts in (a) and (c), respectively. (Online version in color.)

Fig. 9. SEM images of the type-B MCLs bent (a, b) in air and (c, d) during the cathodic hydrogen charging. The images in (b) and (d) are magnified images of the notch parts in (a) and (c), respectively. (Online version in color.)

荷重低下の程度は小さく、き裂は浅かった。Type CのMCLでは、 I の値が小さなMCL C7とC8でのみ荷重が低下し、き裂が観察された (Fig.10)。これらのMCLは、Type A, BのMCLと比べて、さらに荷重低下は小さく、き裂は浅かった。き裂はMCLの厚さ方向だけでなく、幅方向にも貫通していなかった。その他の I の値が大きなMCL C9–C12では、荷重低下やき裂は認められなかった。

MCLの断面積が減少すると、荷重－変位関係において荷重が低下することが知られている^{12,18,19)}。即ち、荷重低下が大きいほど、所定の歪みを与えた際にき裂がより伝播し易いと言える。このように、上記のMCLによる微小曲げ試験結果の差異から、HE き裂は α - θ 界面と垂直な方向より平行な方向に伝播し易いことが分かった。

Fig.11に、Type AとBのMCLのき裂面のSEM像を示す。なお、Type CのMCLはき裂開口が小さく、き裂面を観察できなかった。Type AのMCLのき裂面は比較的平坦で、き裂面には波状の段差が観察された。一方、Type BのMCLのき裂面には約160 nmの間隔で縞状に凹凸が観察され、微小曲げ試験時にデラミネーション破壊が発生していることが示唆された。

3・4 SEM, TEM 観察

HE き裂の伝播経路を確認するため、Type AとCのMCLをFig.12に示す形状にFIB加工し、MCLの幅方向に対して

Fig. 10. SEM images of the type-C MCLs bent (a, b) in air and (c–f) during the cathodic hydrogen charging. The SEM images in (c, d) are of the MCL C7 with small I , and those in (e, f) are of the MCL C10 with large I . The images in (b), (d) and (f) are magnified images of the notch parts in (a), (c), and (e), respectively. (Online version in color.)

垂直な断面をSEM観察した。FIBのGa⁺イオンによるき裂の損傷を防ぐため、FIB加工前に切欠き底にはPtの保護層をFIB蒸着した。3・3節で述べた通り、Type AのMCLでは、最大変位の3000 nmまで圧子を押込むとき裂はMCLをほぼ貫通した。一方、き裂伝播経路をSEMで特定するには、停留き裂を観察することが不可欠である。このため、Type AのMCLについては、Fig.13に荷重-変位曲線を示すように、変位1000 nmにおける荷重低下の発生直後に微小曲げ試験を中断し、停留き裂の作製を図ったMCL (MCL A7) をSEM観察した。Type CのMCLについては、最大変位3000 nmの微小曲げ試験後に停留き裂が認められたMCL (MCL C8) をSEM観察した。Fig.14に取得された断面のSEM像を示す。期待通り、MCL A7には停留き裂が作製されていた。Type AのMCLでは鋭いき裂が α - θ 界面近くに観察された。一方、Type CのMCLでは先端が鈍化したき裂が観察された。圧子押込み深さはType AのMCLはType CのMCL3分の1であるが、き裂長さは両者で概ね等しかった。

空間分解能が十分でないため、Fig.14のSEM像からは、Type AのMCLのHEき裂の伝播経路が α - θ 界面、ラメラ θ 内、 α - θ 界面近くのラメラ α 内、のいずれか判断することは困難である。これを明確化するため、次に、STEM観察を行った。STEM観察の試験片には、MCL A7と同様、微小曲げ試験を中断して停留き裂を作製したMCL A8を用いた (Fig.13)。Fig.15にSTEM用の試験片の作製手順を模式的に

Fig. 11. SEM images of the crack surfaces of (a) the type-A and -B MCLs bent during the cathodic hydrogen charging. (Online version in color.)

Fig. 12. FIB milling of the cross-section for the SEM observations of the stationary crack. (Online version in color.)

示す。FIBによる lift-out法²⁰⁾で表面からMCLを摘出し、これをFIBとArミリングを用いて薄片化して試験片を得た。

Fig.16 (a) と Fig.16 (b) に、取得された低倍率および高倍率の明視野STEM像をそれぞれ示す (紙面の制約上、低倍率像は高倍率像に対して時計回りに90度回転させている)。図中において破線で囲ったラメラ θ は、暗視野像と電子線回折パターンからその位置を決定した。HEき裂は α - θ 界面付近を伝播しており、ラメラ θ の終端部で停止していた。Fig.16 (c) に、Fig.16 (b) の矩形領域に対応するTEMの格子像を示す。き裂内部にはFIB加工時の再付着により形成されたアモルファス構造が、き裂直下2-3 nmの領域には規則構造が観察された。また、き裂を挟んだ2つの領域に同じ相は存在せず、必ず、き裂の片側には θ 相、もう片側には α 相が観察された。

ラメラ θ 内の結晶方位分布もHEき裂伝播に影響を与えると予想される。このため、 θ の暗視野TEM像も測定した。Fig.17に取得された暗視野TEM像を示す。破線で示したラメラ θ 内部の電子線強度は不均一であり、 θ の断片化が認められた。文献^{5,6)}に報告されているようなナノ微細粒が、本研究の冷間伸線条件でも形成されていることが分かった。

Fig. 13. Load-displacement relations of the type-A MCLs used for the SEM and STEM observations of the stationary crack. (Online version in color.)

Fig. 14. SEM images of the cross-sections of (a) the type-A and (b) type-C MCLs bent during the cathodic hydrogen charging. (Online version in color.)

4. 考察

4・1 ヤング率と流動応力に及ぼす水素の影響

文献¹²⁾に記載の通り、微小曲げ試験の荷重－変位関係から E と MCL の厚さ方向の平均流動応力 $\bar{\sigma}$ を推定できる。即ち、平滑な MCL においては、 E と $\bar{\sigma}$ は、荷重－変位関係の弾性変形領域の勾配 g と塑性変形領域の荷重 $P_{plastic}$ を用いて次式より計算できる。

$$g = \frac{3I}{L_1^3} E = \frac{ab^3}{12L_1^3} E \quad (3)$$

$$\bar{\sigma} = \frac{81}{8} \frac{P_{plastic} L_1}{ab^2} \quad (4)$$

FIB加工したMCLが切欠きを持たないと仮定し、Fig.7の荷重－変位関係およびTable 2の実際のMCLの寸法から E と $\bar{\sigma}$ を計算し、これらの基本的な機械的性質に及ぼす水素の影響を調査した。

Table 3に計算された E と $\bar{\sigma}$ の値を、 g と $P_{plastic}$ の値とともに示す。式 (4) はMCLの固定端におけるモーメントの

釣り合いから演繹され²¹⁾、最大変位では固定端は完全に塑性変形していると予想される。このため、変位3000 nmにおける荷重を $P_{plastic}$ に代入した。また、 $P_{plastic}$ はき裂が発生し、荷重が低下したMCLについては正確に決定できない。このため、き裂が発生しなかったType CのMCLについてのみ計算結果を記載した。大気下では、 E と $\bar{\sigma}$ の値はそれぞれ 121.5 ± 16.7 GPa, 1832 ± 260 MPaであった。一方、電解水素チャージ下では、 E と $\bar{\sigma}$ の値はそれぞれ 108.3 ± 18.3 GPa, 1731 ± 115 MPaであった。実際のMCLは切欠きを有しており、計算された E と $\bar{\sigma}$ の絶対値は信頼性が低い。しかし、上記の計算結果から E と $\bar{\sigma}$ への水素の影響は小さいと言える。一般に、 $\bar{\sigma}$ は転位運動（転位易動度、転位間相互作用、等）と深く関係している。伸線パーライト鋼については、水素が転位運動に与える影響は小さいと推察される。

4・2 HEき裂の優先伝播経路

装置構造上、微小曲げ試験後に試料をEC-NI装置から外す際の数分間、試料はアルカリ性の電解液 (pH 8.6) に自然浸漬された状態になる。一方、Syugaevらは、メカニカルアロイング法で作製したバルク θ を電気化学測定し、 α と

Fig. 15. Milling procedure of the MCL into the STEM specimen. (Online version in color.)

Fig. 16. (a) low- and (b) high-magnification bright-field STEM images of the stationary crack in the type-A MCL. The high-magnification image in (b) was rotated by 90 degree in the clockwise direction due to space limitation. The image in (c) is a lattice image obtained by high resolution TEM corresponding to the area indicated by the rectangle in (b). (Online version in color.)

Fig. 17. Dark-field TEM image of θ . (online version in color.)

同様に、アノード分極で Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の二層からなる不動態皮膜が形成されること、pHの増加で不動態電位は低下すること、を報告している^{22,23)}。したがって、TEMの格子像 (Fig.16 (c)) において観察されたき裂表面直下の規則構造は、HE き裂伝播後に電解液によってラメラ α 、ラメラ θ それぞれの表面に形成された自己不動態皮膜と考えられる。ナノスケールで α - θ 界面近くをき裂が伝播していること (Fig.16 (c))、ラメラ θ 終端部でのき裂が停止していること (Fig.16 (b)) から、HE き裂の優先伝播経路は、ラメラ α やラメラ θ の内部ではなく、 α - θ 界面であると言える。

伸線パーライト鋼の α - θ 界面は伸線加工による大量の格子欠陥のため整合性が低く、凝集力は低いはずである。また、そのような非整合な界面は多くの水素をトラップする。観察された α - θ 界面の破壊は、格子脆化 (Hydrogen Enhanced Decohesion : HEDE) 機構^{24,25)}、即ち界面にトラップされた水素が界面の凝集力を低下させることにより生じている可能性がある。

θ の暗視野像から、ラメラ θ はナノ微細粒から形成され、高密度で粒界が分布していることが分かった (Fig.17)。一般に、このような粒界はき裂伝播の障害として働く。一方、Kawakami and Matsumiyaは第一原理計算で θ 内の水素トラップサイトを探索し、室温では拡散障壁が高く、 θ 内に水素はほとんど侵入しないことを報告している²⁶⁾。ラメラ θ 内にき裂が認められなかった原因は、高密度の粒界と低い水素濃度にあると考えられる。

4・3 破壊靱性値

HE き裂が α - θ 界面に沿ってどのくらい容易に伝播するのか定量的に評価するため、停留き裂を形成したType AのMCL (MCL A7) に関して破壊靱性値 K_{IC} を計算した。

き裂長さ x と曲げ荷重 P から決まる応力拡大係数 K が、 K_{IC} と等しくなるように、き裂はMCL内を伝播する。観察された α - θ 界面のHE き裂は鋭く、刃状き裂に近似できる。そのような刃状き裂を持つ三角形断面の片持ち梁では、 $x \ll b$ の場合、モードIの K は次式で与えられる¹⁸⁾。

$$K = \frac{12PL_3}{ab^2} \times 1.12\sqrt{\pi x} \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 L_3 は荷重点とき裂との距離である。Fig.13の荷重－変位関係とFig.14 (a) の断面のSEM像から P が750 μN のとき、 x は0.83 μm であることが分かる。一方、Table 2にまとめた通り、MCL A7では、 a , b , L_3 ($=L_1-L_2$) はそれぞれ6.6 μm , 4.4 μm , 13.1 μm であった。よって、式 (5) から K_{IC} は1.7 $\text{MPa m}^{1/2}$ と見積もられる。実際はMCLの幅方向に x の値は異なる可能性がある。このため、上記の K_{IC} の値の精度は検討の余地はあるが、桁数については実際と合っていると考えてよい。

なお、式 (5) の P にき裂発生荷重 (荷重－変位曲線において荷重低下が発生した荷重) を、 x にFIB加工した切欠きの深さを代入して、 K_{IC} を見積もることも可能のように思われる。しかし、このような解析は不適切であることを注意しておく。切欠き底はFIBの Ga^+ イオンにより加工硬化しており、き裂が発生しにくくなっている。さらに、切欠き底の曲率は有限であり、式 (4) では K_{IC} を過大評価してしまう。上記の通り、停留き裂から K_{IC} を見積もった方が精度の良い結果を得られる。また、Type CのMCLについては、容易に K_{IC} を見積もれないことも注意しておく。式 (4) は、塑性変形領域がき裂先端部に局在化しており、小規模降伏条件を満足する場合に適用できる。Type AのMCLでは、わずかな変位の圧子押込みで塑性変形開始直後に鋭いき裂が形成された (Fig.14 (a))。一方、Type CのMCLでは、大きな変位の圧子押込みで、先端が鈍化したき裂が形成された (Fig.14 (b))。このため、小規模降伏条件はType AのMCLでは満足されているが、Type CのMCLは満足されていない可能性が高い。Type CのMCLの破壊靱性は、塑性変形を考慮したJ積分による評価が必要であり、これについては今後の課題である。

マクロスケールの破壊靱性試験により、水素チャージした焼き戻しマルテンサイト鋼の K_{IC} は、約20 $\text{MPa m}^{1/2}$ と測定されている²⁷⁾。一方、水素チャージした伸線パーラ

Table 3. E and $\bar{\sigma}$ calculated from the observed load-displacement relations in Fig.7 and the dimension of the MCLs in Table 1.

Mark	g ($\mu\text{N}/\text{nm}$)	P_{plastic} (μN)	E (GPa)	$\bar{\sigma}$ (MPa)	Avg. E (GPa)	Avg. $\bar{\sigma}$ (MPa)	Environment
C1	1.35	1165	129.6	1883	121.5 $\pm$ 16.7	1832 $\pm$ 260	Air
C2	1.36	1267	122.1	1952			
C3	1.51	1192	139.0	1916			
C4	1.57	1266	89.9	1408			
C5	1.51	1639	126.5	2162			
C6	1.72	1307	121.7	1673			
C9	2.10	1865	102.5	1658	108.3 $\pm$ 18.3	1731 $\pm$ 115	Hydrogen
C10	1.79	1796	88.2	1888			
C11	1.71	1778	132.1	1745			
C12	1.60	1592	110.4	1632			

イト鋼の K_{IC} は、伸線材動径方向のき裂伝播に関しては約40 MPa m^{1/2}と測定されている¹⁰⁾。よって、微小曲げ試験で得られた K_{IC} の値(1.7 MPa m^{1/2})は従来の値より一桁小さい。一般に、巨視き裂の伝播は、多くの微視き裂の伝播の結果として起こる^{28,29)}。また、マクロスケールの試験では、き裂はコロニー境界や旧 γ 粒界と衝突して伝播するが、微小曲げ試験ではき裂はこれらの境界と衝突して伝播しない。このようにき裂伝播の形態に差異があるため、マクロスケールとミクロスケールの破壊靱性試験では K_{IC} の値に大きな差異があると考えられる。

4・4 伸線パーライト鋼の優れた耐HE性の発現機構

Type AのMCLの微小曲げ試験結果は、水素環境下で α - θ 界面に対して垂直に引張応力が働くと、 α - θ 界面に沿って長いき裂が発生することを意味している (Fig.14 (a))。一方、Type BとCのMCLの微小曲げ試験の結果は、水素環境下で α - θ 界面に対して平行に引張応力が働いてもき裂が発生しない、あるいはき裂が発生しても、短くて先端が鈍化したき裂になることを意味する (Fig.14 (b))。Fig.1に示した通り、伸線パーライト鋼の α - θ 界面は伸線軸と平行に配向している^{3,4)}。したがって、水素環境下で伸線パーライト鋼に伸線軸方向に引張応力を負荷しても、き裂はほとんど発生しない。伸線パーライト鋼の優れた耐HE性は、その異方的なミクロ組織によって発現していると結論付けられる。

5. まとめ

伸線パーライト鋼の表面に α - θ 界面に対する向きの異なる切欠き付MCLをFIB加工し、EC-NI装置を用いて大気下と電解水素チャージ下で微小曲げ試験を実施した。その結果、以下の知見が獲得された。

- (1) Type A, B, CのMCLの順で、変位に対する荷重低下の程度は大きく、発生したHEき裂は深かった。HEき裂は、 α - θ 界面と垂直な方向より平行な方向に伝播しやすいことが見出された。
- (2) MCL内の停留き裂をSEM観察およびSTEM観察し、 α - θ 界面がHEき裂の優先伝播経路であることを特定した。
- (3) 測定された荷重-変位関係とMCLの実際の寸法から E と σ の値を計算した。これらの機械的性質は電解水素チャージによって不変だった。

- (4) 微小曲げ試験の曲げ荷重とSEMで計測した対応するHEき裂の長さから、 α - θ 界面のき裂伝播に関して K_{IC} を計算し、1.7 MPa m^{1/2}と見積もられた。
- (5) 伸線パーライト鋼の異方的なミクロ組織が、伸線材動径方向へのHEき裂の伝播を抑制し、これにより伸線方向の優れた耐HE性が発揮されていることが見出された。

文 献

- 1) B.Marandet: *NACE*, **5**(1977), 774.
- 2) T.Fujita and T.Yamada: *NACE*, **5**(1977), 736.
- 3) J.D.Embury and R.M.Fisher: *Acta Metall.*, **14**(1966), 147.
- 4) V.K.Chandhok, A.Kasak and J.P.Hirth: *Trans. Am. Soc. Met.*, **59**(1966), 288.
- 5) D.A.Porter, K.E.Easterling and G.D.W.Smith: *Acta Metall.*, **26**(1978), 1405.
- 6) M.H.Hong, W.T.Reynolds, Jr., T.Tarui and K.Hono: *Metall. Mater. Trans. A*, **30**(1999), 717.
- 7) N.Sarafianos: *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**(1989), 1486.
- 8) K.Takai, J.Seki and Y.Honma: *Tetsu-to-Hagane*, **81**(1995), 1025 (in Japanese).
- 9) J.Toribio and A.Lancha: *J. Mater. Sci.*, **31**(1996), 6015.
- 10) D.G.Enos and J.R.Scully: *Metall. Mater. Trans. A*, **33**(2002), 1151.
- 11) E.Proverbio and P.Longo: *Corros. Sci.*, **49**(2007), 2421.
- 12) K.Tomatsu, H.Kawata, T.Amino, T.Omura, N.Maruyama and Y.Nishiyama: *ISIJ Int.*, **57**(2017), 564.
- 13) M.Seo and M.Chiba: *Electrochim. Acta*, **47**(2001), 319.
- 14) A.Barnoush and H.Vehoff: *Acta Mater.*, **58**(2010), 5274.
- 15) K.Tomatsu, K.Miyata and T.Omura: *ISIJ Int.*, **56**(2016), 418.
- 16) T.Doshida and K.Takai: *Acta Mater.*, **79**(2014), 93.
- 17) D.E.J.Armstrong, A.J.Wilkinson and S.G.Roberts: *J. Mater. Res.*, **24**(2009), 3268.
- 18) A.D.Norton, S.Falco, N.Young, J.Severs and R.I.Todd: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**(2015), 4521.
- 19) Y.Takahashi, H.Kondo, R.Asano, S.Arai, K.Higuchi, Y.Yamamoto, S.Muto and N.Tanaka: *Mater. Sci. Eng. A*, **661**(2016), 211.
- 20) L.A.Giannuzzi, J.L.Drown, S.R.Brown and R.B.Irwin: *Microsc. Res. Tech.*, **41**(1998), 285.
- 21) C.Motz, T.Schöberl and R.Pippan: *Acta Mater.*, **53**(2005), 4269.
- 22) A.V.Syugaev, S.F.Lomaeva and S.M.Reshetnikov: *Prot. Met.*, **44**(2008), 51.
- 23) A.V.Syugaev, S.F.Lomaeva, A.N.Maratkanova, D.V.Surnin and S.M.Reshetnikov: *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, **45**(2009), 81.
- 24) R.P.Frohberg, W.J.Barnett and A.R.Troiano: *Trans. Am. Soc. Met.*, **47**(1955), 892.
- 25) R.A.Oriani and P.H.Josephic: *Acta Metall.*, **22**(1974), 1065.
- 26) K.Kawakami and T.Matsumiya: *ISIJ Int.*, **53**(2013), 709.
- 27) N.R.Moody, S.L.Robinson and W.M.Garrison: *Res. Mechanica*, **30**(1990), 143.
- 28) J.Kameda: *Metall. Trans. A*, **12**(1981), 2039.
- 29) M.Yamaguchi: *Materia Jpn.*, **54**(2015), 111 (in Japanese).