Regular Article

Application of Molecular Dynamics Calculations to Elucidation of the Mechanism of Hydrogen-Induced Crack Initiation in Fracture Toughness Tests Using Tempered Martensitic Steels

Kazuki MATSUBARA^{1)*}

1) Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation

Abstract: It is well known that the presence of hydrogen deteriorates mechanical properties of steels, that appears as reduced fracture toughness, shorter fatigue lifetime, etc.; these phenomena are recognized as *hydrogen embrittlement*. The effect of hydrogen on crack initiation of fracture toughness test has been investigated using a combination of experimental and computational approaches. Tempered lath martensitic steel was subjected to fracture toughness test with monotonically rising load in air and high-pressure hydrogen gas. While crack propagated continuously within grains in air, cracking in hydrogen grew by linking isolated interface failure ahead of a main crack tip. Then, to understand the nucleation mechanism of isolated failure in the presence of hydrogen, the tensile simulations of twist grain boundaries (TGBs) rotated along $\langle 110 \rangle$ axis at various angles were conducted using molecular dynamics calculations. While the dislocation emission from TGB rotated 70° is dominant deformation mode in the absence of hydrogen, the rupture along TGB rotated 110° and 170° without stress relaxation due to dislocation emission is dominant deformation mode in the presence of hydrogen. As a consequence, it is indicated that the origin of hydrogen-induced isolated crack initiation in the vicinity of fatigue pre-crack is the rupture along the block boundaries within martensitic structure due to hydrogen-induced inhibition of dislocation emission from GBs.

Keywords: hydrogen embrittlement; martensite steel; fracture toughness; molecular dynamics calculations; grain boundary.

Received on Apr. 1, 2021; Accepted on Jul. 15, 2021

* Corresponding author. E-mail: ka-matsubara@jfe-steel.co.jp, Address: JFE Steel Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki Kanagawa 210-0855

© 2021 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

焼戻しマルテンサイト鋼を用いた破壊靱性試験における水素誘起割れの機構解明に対する分子動力学計算の適用

松原 和輝^{1)*}

Application of Molecular Dynamics Calculations to Elucidation of the Mechanism of Hydrogen-Induced Crack Initiation in Fracture Toughness Tests Using Tempered Martensitic Steels

Kazuki MATSUBARA

1. 緒言

水素社会の実現に向け、高圧水素ガス用圧力容器や水素パイプラインなどのインフラ設備に用いられる新たな鋼材需要が期待される。一方で、鉄鋼材料は、例えば、水素による破断伸びの低下、破壊靱性の低下および疲労き裂進展速度の増加などの機械特性の劣化が生じることが知られている。この現象は水素脆化と呼ばれており、高強度鋼ではその現象が特に顕著に発現する¹⁻³⁾。高圧水素ガス用のインフラ設備においては、高い内圧に起因した破壊に加えて、水素脆化に起因した破壊の双方に配慮して設計する必要がある^{4,5)}。容器や配管での事故を防止するための安全上の課題の一つとして、破裂前漏洩を満足することが挙げられる。破裂前漏洩とは圧力容器や配管の内面に発生したき裂が成長し、板厚方向に貫通すると同時に内部の流体が漏洩することで内圧が低下し、大規模な事故を防止することであり、き裂が貫通した時点での破壊駆動力よりも残余部分の破壊靱性値が高いことが条件となる。水素中での破壊靱性値は、高圧水素ガス環境³⁾および陰極水素チャージ環境⁶⁾における破壊靱性試験により評価され、水素中において破壊靱性値が顕著に低下することが知られている。

破壊靱性はき裂状の欠陥を有する試験片に対してマクロな力学負荷が加わった際の破壊に対する抵抗であり、水素の存在により極端に低下する要因は水素誘起割れが起こることと考えられている。水素誘起割れの機構を考察する際には、微小き裂の発生と進展に切り分けることが重要であると考えられる。特に、高強度鋼にとって欠かすことのできないマルテンサイト組織は種々の格子欠陥を含んでおり、微小き裂発生時に起点となる格子欠陥を特定することが肝要である。本研究では、高圧水素ガス中で単調引張型の破壊靱性試験を実施し、マクロな力学応答である荷重-き裂開口変位曲線において荷重が急激に低下し始める点を微小き

裂発生点と定義する。さらに、この微小き裂発生点で試験を停止することで微小き裂発生の瞬間を捉え、疲労き裂先端で起こる微視的な破壊現象を観察するとともに、鋼材組織との関係を調査することで、水素が誘起する割れの機構解明を試みる。

なお、水素脆化に寄与する代表的な機構として、水素が転位間の相互作用へ寄与するHELP (Hydrogen-enhanced localized plasticity) 機構^{7,8)}、水素が格子間結合力を低下させるHEDE (Hydrogen-enhanced decohesion) 機構^{9,10)}および水素が原子空孔やその集合体の形成を安定化させるHESIV (Hydrogen-enhanced strain-induced vacancy) 機構^{11,12)}の三つ機構が主に議論されることが多い。これら提案されている機構は、転位、粒界および原子空孔といった格子欠陥と水素の相互作用に言及したものであるが、水素脆化現象における破壊の発生・進展過程は不明な点も多く残されている。水素脆化の影響は材料の強度レベル、物理特性および機械特性により千差万別であり、近年では、各機構が複合的に作用するという考え方が主流となっている。そのため、微視的な破壊へと至る過程を、その前駆段階も含め明確化し、各過程において水素が主体的に果たす役割を理解することが重要である。

一方で、応力が負荷された際に鋼材組織中の転位、粒界および原子空孔といった格子欠陥が活動する様子をその場観察で直接捉えることは非常に難しい。そこで、格子欠陥を単純化してモデリングし、水素が存在する環境において応力が加わった際の格子欠陥の活動を解析可能な分子動力学 (MD) 計算¹³⁻¹⁵⁾を用いた解析を合わせて実施することで、微小き裂発生時において格子欠陥が果たす役割を議論する。例えば、MD計算を用いたWanらの先行研究¹⁶⁾では、ねじれ粒界に対して水素付与した引張シミュレーションを実施することで、粒界上での転位の放出・吸収、粒界上での空隙生成・成長および粒界に沿った破断という素過程が

2021年4月1日受付 2021年7月15日受理 (Received on Apr. 1, 2021; Accepted on Jul. 15, 2021)

1) JFEスチール(株)スチール研究所 (Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation)

* Corresponding author. E-mail: ka-matsubara@jfe-steel.co.jp, Address: JFE Steel Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki Kanagawa 210-0855

© 2021 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja).

順次生じることを明らかにしている。しかしながら、先行研究におけるMD計算の多くは対称性の高い粒界に着目した計算が多く、マルテンサイト組織との対応が考慮されていない。詳細は第2章で述べるが、本研究の水素中破壊靱性試験における詳細観察の結果、微小き裂は旧オーステナイト粒界上ではなく、旧オーステナイト粒内における大角粒界に沿って発生していることが示唆されたため、マルテンサイトの階層構造において最もプリミティブな大角粒界であるブロック境界を構成する粒界を単純化したMD計算を実施する。マルテンサイト組織においてバリエーションの異なるブロック同士が有する結晶方位関係は結晶学的な対応関係が存在することが知られており¹⁷⁾、体心立方格子における〈110〉軸回りの特定の回転角度に限定される。そこで、〈110〉軸回りの回転角度を系統的に変化させた二粒界モデルを作製し、MD計算による引張シミュレーションを実施し、ブロックと非ブロックの対応関係にある粒界の破壊挙動の特徴を比較することで、ブロックを起点とした破壊が水素中での微小き裂の発生因子となりうるかの議論が可能になると考える。

本研究の目的は、高圧水素ガス環境で利用される焼戻しマルテンサイト鋼を用いて、水素中の破壊靱性試験における微小き裂発生現象に対する実験での観察結果に対し、分子動力学計算における粒界単体の水素中の変形・破壊挙動に関する計算での解析結果を組み合わせることにより、高強度鋼の水素誘起割れにおける破壊起点と鋼材組織の関係を調査する手法を提案することである。

2. 単調引張型の破壊靱性試験

2・1 実験方法

JIS-SCM435鋼を供試材とし、化学成分をTable 1に示す。Fig.1に供試材の板厚1/4 t部のミクロ組織の光学顕微鏡写

Table 1. Chemical composition (mass%) of JIS-SCM435 steel investigated.

C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo
0.34	0.21	0.74	0.023	0.005	1.06	0.17

Fig. 1. Microstructure (a) OM image and (b) SEM image of JIS-SCM435 steel (nital etching).

真とSEM写真を示す。ラス境界およびラス内にセメンタイトが生成した焼戻しラスマルテンサイト組織を呈している。更に、Table 2に供試材の機械的性質を示す。

本供試材の板厚中央部からき裂進展方向が圧延方向と垂直になるよう、Fig.2に示すCompact tension (CT) 試験片を採取した。いずれのCT試験片も、大気中にて周波数5 Hz、荷重比0.1の疲労試験条件で、き裂長さ30.5 mmまで疲労予き裂を導入した。次に、高圧水素ガス環境下材料試験装置を用いて、大気中および40 MPa水素ガス中で、単調引張型の破壊靱性試験 (RL 試験) を室温にて実施した。なお、RL試験の開口変位速度を2.5 μm/minとした。

本研究では、RL試験におけるき裂発生過程を詳細に調べるため、き裂発生の前後において引張変形を停止し、ただちに除荷に供したCT試験片を追加で取得した。さらに、そのCT試験片をワイヤーカット放電加工によって、板厚方向に対して半分に切断した。半切した片方の試験片に対して、熱影響部を除去するために研磨した後、ナイタールエッチングを施し、光学顕微鏡およびSEMを用いてき裂発生断面を観察した。加えて、EBSD法を用いてミクロ組織との関係を調査した。もう一方の半切した試験片は、液体窒素浸漬後に直ちに強制破断させ、マイクロスコープおよびSEMを用いて破面を観察した。

2・2 破壊靱性試験結果

Fig.3に大気中および40 MPa水素ガス中で実施したRL試験によって得られた荷重-開口変位曲線を示す。大気中では、開口変位 (Crack mouth opening displacement; CMOD)

Table 2. Mechanical properties of JIS-SCM435 investigated.

YS	TS	EL	RA
MPa	MPa	%	%
815	935	23.1	67.8

Fig. 2. Dimensions (mm) of a compact tension specimen of fracture toughness tests with monotonically rising load.

の増加に伴い荷重が線形に増加し、約30 kNを超えると徐々に非線形な応答へと遷移し、最大荷重を超えた後は緩やかに減少した。微小き裂の発生は線形域から非線形域に遷移する際に起こると考え、大気中のRL試験における微小き裂発生点をCMOD=0.8 mmとした。なお、CMOD=0.7 mmの点でRL試験を停止したサンプルの板厚中央断面を観察し、微小き裂の発生がないことを確認している。一方、水素中では、大気中の微小き裂発生点における荷重と比較して半分以下の約13 kNの荷重において急激な減少に転じた。水素中での微小き裂発生は荷重低下開始点と考え、水素中のRL試験における微小き裂発生点をCMOD=0.24 mmとした。なお、大気中と同様、水素中のRL試験においてCMOD=0.20 mmの点でRL試験を停止したサンプルの板厚中央断面を観察し、微小き裂の発生がないことを確認している。加えて、微小き裂の発生がないことを確認した点およびき裂発生点の位置をFig.3中に矢印で示している。大気中では、共に応力開口変位が非線形の領域であった。水素中では、微小き裂発生がないことを確認した点は線形領域である一方、微小き裂発生点は非線形領域であった。

Fig.4に、上記で決定した微小き裂発生点でRL試験を停止したサンプルにおける断面を光学顕微鏡およびSEMを用いて観察した結果を示す。大気中のRL試験における微小き裂発生点では、疲労予き裂先端の形状が鈍化し、大きく開口していることが分かる。さらに、鈍化した疲労予き裂先端から未開口の微小き裂が発生していた。一方で、水素中のRL試験における微小き裂発生点では全く異なる様相が確認できた。疲労予き裂先端の形状は非常に鋭く、明確に開口していないことがわかった。加えて、大気中で観察された疲労予き裂先端から連続的に連結した微小き裂は発生していなかった。水素中では、疲労予き裂先端から

Fig. 3. Load—CMOD curves conducted in air and 40 MPa H_2 gas environment. The opened and closed arrows indicate the position to check no crack initiation and the position of crack initiation for observations, respectively. (Online version in color.)

約300 μm 前方の領域にわたって、長さ数十 μm の孤立した微小き裂が離散的に発生することがわかった。ここで、線形破壊力学における平面ひずみ状態を仮定して疲労予き裂先端の塑性域¹⁸⁾の大きさ $s = (K/\sigma_{ys})^2/6\pi$ を推定する。 K をCMOD=0.24 mmでの応力拡大係数、 σ_{ys} をTable 2のYS値として算出したところ、 $s = 221 \mu\text{m}$ であり、水素中では、線形破壊力学で想定される塑性域より前方まで微小き裂が発生していることが示唆される。加えて、水素の影響を受けたき裂先端の塑性域における塑性変形挙動の理解¹⁹⁾が重要である。

Fig.5およびFig.6に、大気中および水素中それぞれの微小き裂発生点で引張を停止したサンプルに対し液体窒素雰囲気下で強制破断させ取得した破面をマイクロ스코プおよびSEMを用いて観察した結果を示す。マイクロ스코プによる観察から、予き裂導入試験、RL試験および低温強制破断によりそれぞれ生成された破面が明確に区別できた。予き裂導入試験および低温強制破断により生成された破面は大気中と水素中で同様であることが確認できた。また、大気中のRL試験による破面は一様である一方、水素中の破面は二種類の様相が全く異なる破面が混在することがわかった。Fig.5 (b), (c) に示す大気中でのRL試験における破面形態は、予き裂近傍において、靱性の高い鋼材において報告されるストレッチゾーンが観察され、その前方にディンプルが観察された。一方、Fig.6 (c) に示す水素中でのRL試験における破面形態は“擬へき開 (Quasi-cleavage: QC)”破面とフラットな破面が混在しているこ

Fig. 4. (a,b) Optical microscope and (c) SEM images of cross-section at crack initiation with nital etching. (a) In air environment, loading was stopped at CMOD=0.80 mm (b,c) In 40 MPa H_2 gas environment, loading was stopped at CMOD=0.24 mm. (Online version in color.)

とがわかった。なお、水素中のRL試験の破面で観察された“QC”破面は、Fig.5 (d) およびFig.6 (d) に示す低温強制破断にともなう“QC”破面と様相が異なるため、水素誘起“QC”であると考え。加えて、本研究における水素誘起“QC”の形態は過去知見^{20,21)}と一致している。

微小き裂発生点における断面観察と低温強制破断の破面観察の結果を踏まえ、破壊靱性試験における微小き裂発生と進展の機構を考察する。大気中では、開口した疲労予き

裂の先端において微小き裂が発生し、その微小き裂が連続的に進展すると思われる。一方、水素中では、疲労予き裂は開口することがなく、疲労予き裂の先端から離れた前方の領域において孤立した微小き裂が発生し、その後も同様に離散的に孤立微小き裂の発生を伴いながらき裂が進展すると思われる。Fig.3の水素中の荷重—CMODカーブにおいて大気中のカーブから逸脱する点の近傍を詳細に見ると、逸脱するCMOD = 0.22 mmの直後に荷重が減少に転

Fig. 5. Fracture surface ruptured in liquid nitrogen atmosphere using the specimen loading up to the CMOD=0.80 mm in air environment, observed by (a) optical microscope and (b)–(d) SEM.

Fig. 6. Fracture surface ruptured in liquid nitrogen atmosphere using the specimen loading up to the CMOD=0.24 mm in 40 MPa H₂ gas environment, observed by (a) optical microscope and (b)–(d) SEM.

じているわけではなく、勾配が緩やかになった変形をわずかに伴った $\text{CMOD} = 0.28 \text{ mm}$ の位置で荷重最大点を迎え減少に転じることがわかる。勾配の変化は、離散的な微小き裂が発生する一方でリガメント部が存在しており、マクロな荷重に対する抵抗も残存していることに対応すると考えられる。さらに、変形が進行するとリガメント部が破断し抵抗がなくなるため、マクロな荷重に対する抵抗が大きく減少すると推測する。そこで、勾配変化の開始点から荷重最大点までの領域が微小き裂の発生、荷重最大点以降の領域がき裂の進展であると考ええる。

RL 試験における微小き裂の発生箇所とミクロ組織の対応を明らかにするため、大気中および水素中における微小き裂先端の近傍をEBSD法により解析した。なお、水素中の微小き裂先端として、疲労予き裂先端から最も離れた位置に発生した孤立微小き裂を選択した。得られたIPFマップおよびKAMマップをFig.7に示す。IPFマップから、大気中での微小き裂は結晶粒内で発生していた。一方、水素中

での微小き裂は、旧オーステナイト粒内の大角粒界に沿って発生していた。また、KAMマップから、大気中では微小き裂先端の遠方までKAM値の高い領域が密集しており、方位差の要因となる塑性域が広がりを持っていると考えられる。一方で、水素中では微小き裂の近傍においてKAM値の高い領域はまばらに観察されるのみであることから、転位の生成等の塑性変形が明確に誘起されなかったことが考えられる。

2・3 破壊靱性試験における考察および分子動力学計算のモデリング

Fig.6 (c) に示す水素中におけるRL試験の破面観察から、水素誘起“QC”が多くの面積を占めていることに加え、Fig.7 (d) に示すEBSD法を用いた断面観察の結果から旧オーステナイト粒界内で微小き裂が発生していると考えられる。すなわち、微小き裂発生は旧オーステナイト粒界内に内在する格子欠陥に起因すると考える。特に、大気中のような疲労予き裂先端での転位の増殖・蓄積が水素中では起こり

Fig. 7. EBSD analysis in the vicinity of crack tips generated in (a, b) air and (c, d) 40 MPa H_2 gas. (a) and (c) show IPF maps. (b) and (d) present KAM maps corresponding to the areas of (a) and (c), respectively. (Online version in color.)

にくくなっていることに加え、疲労予き裂の先端は非常に鋭く、曲率半径も数 μm と非常に微小であることから、塑性拘束が強く作用すると考えられるため、格子欠陥として大角粒界の挙動を理解することが重要と考える。そこで、旧オーステナイト粒界内に最も多く存在するブロック境界を構成する大角粒界の特性を、MD計算を用いて解析する。

MD計算の実施にあたっては、疲労予き裂先端で高い多軸状態になっていることから、ブロック内での変形が抑制されていると考え、引張方向と垂直な方向への格子変形を拘束した境界条件を付与する。ブロックは同じ晶癖面の集団であることから、傾角粒界よりもねじれ粒界の方が占める面積の割合が高いと考え、本研究ではねじれ粒界に着目したMD計算を実施する。なお、実際の材料では、ブロック内に転位および転位源が含まれるため、大角粒界と転位の相互作用が生じることが考えられるが、ねじれ粒界そのものの特性を把握するために、格子欠陥として粒界のみを含む単純化したモデルにおけるMD計算を実施することに留意されたい。また、MD計算内で添加する水素量は、約100 wt. ppmと実験で測定される水素量よりも多量の水素を添加する。これは、MD計算を用いた先行研究¹⁶⁾において水素の影響が顕著に現れる水素量と同水準の水素量である。一方で、例えば、本供試材を無負荷の状態では40 MPaの高圧水素ガス中に保持して侵入する水素量は0.3 wt. ppm程度である。しかしながら、応力が負荷されると、転位および粒界等の格子欠陥近傍には局所的に非常に大きな応力が発生することに加え、弾性変形した格子間の空隙も大きくなることから、応力負荷下におけるき裂先端近傍の水素侵入量は極端に増加していることが予測される。その応力が負荷された状態における水素量を定量的に計測することは難しく、今後の課題である。3章では、き裂先端の応力集中源という定性的に多量の水素が侵入している領域であるという

仮定の基、水素の影響が顕著に現れる状態にある粒界の特性理解を目的とし、MD計算を実施する。

3. 分子動力学計算

3・1 計算モデルおよび条件

2・3節で述べたねじれ粒界の計算モデルを作製する。本研究では単純化した系を構築するため、Fig.8 (a) に示すように、二粒界モデルにおいて片方の粒を固定し、もう片方の粒を回転させた計算モデルを作製する。なお、ねじれ粒界の回転角度を系統的に変化させ、ブロック関係とその他の方位関係を有する粒界に対してMD計算を実施する。結晶方位としては粒Aのx軸が $[1\bar{1}1]$ 方向、z軸が $[110]$ 方向となるようモデル化を行い、z軸に対して半時計回りの方向を正として粒Bを回転させる。なお、粒Aおよび粒Bにおけるxおよびy軸方向の周期性を整合させるため、z軸方向の長さを統一し、それぞれの回転角度において計算モデル

Table 3. Summary of simulation model with twist grain boundary rotated along $[110]$ direction for MD calculations.

Rotation angle ($^{\circ}$) θ	Model size (nm)		
	x	y	z
10	14.9	14.0	20.2
30	11.9	14.0	20.2
50	14.9	14.0	20.2
60	14.9	16.8	20.2
70	14.9	14.0	20.2
90	11.9	14.0	20.2
110	14.9	14.0	20.2
120	14.9	14.0	20.2
130	14.9	14.0	20.2
150	14.9	14.0	20.2
170	14.9	14.0	20.2

Fig. 8. (a) Schematic of atomic modeling of twist grain boundary along $[110]$ direction. Initial atomic model for MD calculations displayed by using (b) Central symmetry parameter and (c) corresponding distribution of hydrogen atoms. (Online version in color.)

ルのサイズを変更している。本研究において計算した回転角度およびその計算モデルの大きさを Table 3 に示す。双晶関係に加えて $\langle 110 \rangle$ 軸回りの回転角度が 50° , 60° , -10° および -60° の方位関係がブロックの有する関係になる¹⁷⁾。本計算においては、双晶関係は $\langle 110 \rangle$ 軸回りに 70° および 110° , -10° および -60° の方位関係は $\langle 110 \rangle$ 軸回りに 170° および 120° にそれぞれ対応する。

分子動力学計算には Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) コード²²⁾ を用い、Fe-H 間の原子間ポテンシャルとして Ramasubramaniam らが開発した原子埋込型のポテンシャル関数²³⁾ を用いた。有限温度における解析を実施するため、その温度における格子定数に対応する計算セルを使用した。温度を一定に保つために Nosé-Hoover 法^{24,25)} による温度制御を行った。なお、設定温度は 300 K、1 時間ステップを 1 fs とした。また、周期境界条件を適用した。

計算モデルの可視化ソフトとして Atomeye²⁶⁾ を用いた。格子欠陥はセンターシンメトリパラメータ (CSP)²⁷⁾ を用いて解析した。CSP はある原子とその近傍に位置する原子との対称性を定量的に算出するパラメータである。対称性が低いほど、CSP が高くなる。格子欠陥は周期性を持たない局所構造を有する原子から構成されたと考え、CSP が高い原子を表示することにより格子欠陥を抽出する。本研究では、CSP が 0.015 以上の原子を可視化して欠陥の解析を実施した。なお、水素原子が添加されている場合、格子欠陥だけではなく、格子間に水素が侵入した状態でおこる熱振動に起因した格子ひずみの影響を受けた原子も可視化されることに留意されたい。また、Fig. 8 (a) で示す粒 B を任意の角度回転させた後、1 K に相当する原子の初期速度を正規分布に基づき生成し、1000 K まで加熱し 500 ps 保持した後、300 K まで温度を低下させ 500 ps 保持することで、内部原子の構造が緩和された粒界モデルを取得した。水素を添加させる場合、体心立方格子中の四面体サイトからランダムに選択して水素原子を配置した状態に対して、上記と同様の温度履歴を与え、内部原子の構造が緩和された粒界モデルを取得した。例えば、 70° 回転させた計算モデルを Fig. 8 (b), (c) に示す。上記温度履歴の付与により水素が粒界へ集積された粒界モデルを取得できていることがわかる。

MD 計算ではひずみ制御による z 軸方向への引張シミュレーションを実施した。ひずみ速度は 1.0×10^8 とした。なお、2・3 節で述べた、引張方向と垂直な方向 (x および y 軸方向) に対する格子変形 (セル長さ伸長) の拘束による影響を事前に検証するため、回転角度 70° の粒界を用い、拘束有無での比較を行った。MD 計算で得られた応力ひずみ曲線を Fig. 9 に示す。拘束が無い場合、応力が低下すると同時に片方の粒界から転位が放出され、もう片方の粒界へ吸収される応力緩和挙動が確認された。引張変形が進行す

る中でこの応力緩和が繰り返され、ひずみ 12% まで計算を実行したが破断へ至ることはなかった。一方で、拘束が有る場合、応力緩和と粒界からの転位放出・吸収は確認されたが、その頻度は拘束無しの場合と比べて少なく、転位放出後の応力増加が起こり、最終的にひずみ 8% で破断へ至る挙動が確認された。すなわち、拘束無しの場合は粒界と転位の相互作用が変形を担う主要素となるため、多軸状態により塑性変形が起こりにくい状況での特性を評価することを目的とした場合、MD 計算の条件として拘束有りの方が好ましいと考える。

3・2 引張シミュレーション結果

Table 3 に示す各回転角度を有するねじれ粒界の引張シミュレーションを実施した結果、変形・破壊挙動の差異から大きく 4 パターンに分類できた。それぞれ、代表的な結果として、回転角度が 70° の粒界における応力ひずみ線図を Fig. 10 に、回転角度が 110° , 90° および 60° の応力ひずみ線図を Fig. 11 にそれぞれ示す。

まず、回転角度 70° の粒界における結果を Fig. 10 に示し、パターン A とする。Fig. 10 (b) より、水素が無い計算では、ひずみ 3.0% において粒界から転位が発生し、応力緩和が起こった後に応力上昇が確認され、最終的にひずみ 9.1% で粒界に沿った破断が生じた。一方、水素を添加すると、転位放出および応力緩和が生じることなく引張変形が進行し、ひずみ 8.4% で粒界に沿った破断が生じた。なお、水素中の破断時には、粒界から転位が多量に放出される挙動が確認され、単純な粒界に沿ったへき開が生じるわけではないことが示唆された。パターン A では、水素の添加により転位の放出が抑制される現象が示唆された。

二番目に、回転角度 110° の結果を Fig. 11 (a) に示し、パターン B とする。水素が無い計算では、線形的に変形が進行し、転位放出を伴うことなくひずみ 8.6% で粒界に沿った破断が生じた。ただし、面内全体が破断するわけではなく、一部リガメントが残存している状態が保たれることが確認された。一方で、水素を添加すると、ひずみ 4.4% で転

Fig. 9. Stress-strain curves of tensile MD calculations on the twist grain boundary of 70° rotation angle in pure iron system. (Online version in color.)

位放出を伴い線形領域からの逸脱が起こった後に応力上昇が確認され、最終的にひずみ8.3%で粒界に沿った破断が生じた。パターンBでは、水素の添加により転位の放出が促進される現象が確認された。水素の効果としては、パターンAと真逆の効果が示唆された。

三番目に、回転角度90°の結果をFig.11 (b) に示し、パターンCとする。水素が無い計算および水素が有る計算の両方においてパターンA, Bで確認された転位の放出が確認され、応力がほぼ一定に保たれた後、粒界に沿って破断することが確認された。パターンCでは、水素の添加により破壊過程は変化せず、転位の放出を伴う粒界に沿った破断が起こることが示唆された。

最後に、回転角度60°の結果をFig.11 (c) に示し、パターンDとする。水素が無い計算および水素が有る計算の両方において転位の放出はなく、線形的な変形中に粒界に沿った破断が生じた。水素が添加された計算において、ひずみ

9.3%で応力が大幅に低下した後、わずかにリガメントによる抵抗が生じたが、最終的に破断へ至ったことから転位放出による応力緩和ではなく、線形的な変形中におこる破断として考える。パターンDもパターンCと同様に、水素の添加による破壊過程の変化はなかったが、転位の発生有無という点において真逆の破壊過程が示唆されたことは興味深い。

それぞれの回転角度において、時系列的に最初に起こる現象の応力をまとめ、Fig.12に示す。転位が発生した後に破断する場合は、転位が放出された応力をプロットし、転位が放出されない場合は破断が生じた応力をプロットしている。なお、本MD計算で実施したすべての引張シミュレーションにおいて、転位放出の有無にかかわらず、最終的な破断は転位放出を伴う粒界に沿った破断であった。本論文で計算した回転角度の中ではパターンDが数としては最も多かった。また、パターンAおよびBはそれぞれ一つ

Fig. 10. (a) Stress-strain curves of tensile MD calculations on the twist grain boundaries of 70° rotation angle in the absence and presence of hydrogen atoms. (b–e) Snapshots of MD calculations displayed by central symmetry parameter to investigate the lattice defects. Yellow arrow in (b–e) indicates the twist grain boundary. (Online version in color.)

Fig. 11. Stress-strain curves of tensile MD calculations on the twist grain boundary of (a) 110°, (b) 90 and (c) 60° rotation angle. (Online version in color.)

なお、本計算では水素の添加量として100 ppmの条件のみしか考慮していないことに加え、〈110〉軸回りのねじれ粒界のみを対象とした計算であり、水素濃度依存性、他の回転軸、回転角度および傾角粒界等も考慮する必要があるが、それは今後の課題として議論する必要がある。本論文では、ブロック境界として多数を占めると考えられる〈110〉軸回りのねじれ粒界の回転角度を系統的に変化させた場合、回転角度による特性が異なり、ブロック境界の中でも顕著な異方性を有していることが示唆された点が、重要な知見と考える。

4. 実験ならびに計算結果に基づく考察

2章では、破壊靱性試験を用いたマクロな視点からの水素脆化現象の把握およびSEM・EBSD観察を用いたミクロな視点からの破壊起点の調査を実施した。2.2節において、水素中の微小き裂の発生は応力開口変位曲線における線形領域からの乖離点から荷重最大点までの領域において孤立

Fig. 12. The stress of preferentially activated event in MD calculations with various rotation angles of twist grain boundaries. A, B, C and D indicate the qualitative classification of stress strain curves corresponding to Fig.10(a), Fig11(a), Fig11(b) and Fig11(c), respectively. (Online version in color.)

微小き裂が離散的に複数生成する現象、微小き裂の進展は荷重最大点以降の領域において孤立微小き裂同士が連結する現象とそれぞれ定義した。3章では、MD計算を用いた格子欠陥レベルの観点からの〈110〉軸周りのねじれ粒界の変形・破壊特性の解析を実施した。

まず、水素中の微小き裂の発生に関して考察する。MD計算の結果から、水素中では、 $\langle 110 \rangle$ 軸周りのねじれ粒界の中でもマルテンサイト組織におけるブロックの方位関係を有する大角粒界が最も優先的に破断することが示唆された。なお、MD計算に用いるモデルサイズは数十nmであるため、引張シミュレーション内での破断が、マクロな力学応答である微小き裂発生と直接一対一対応するわけではない点には留意いただきたい。一方で、MD計算における破断は、Fig.4 (c) で観察された数十 μm の停留微小き裂が生成する前駆段階のプリミティブな損傷を捉えており、この損傷の位置がブロック境界上であり、そのサイズはブロックサイズと対応すると考える。加えて、水素中の微小き裂の発生における機構として、このプリミティブな損傷が数十 μm まで成長し、微小き裂として停留する描像が示唆される。次いで、この停留微小き裂に荷重が加わると、疲労予き裂先端と同様に停留微小き裂の両端で塑性拘束を伴う応力場が生じ、き裂進展方向前方へ新たな孤立した停留微小き裂を発生させる要因になることが推測される。すなわち、水素中の微小き裂発生点において発生する微小停留き裂の起源は、水素により粒界からの転位放出が抑制されたことに起因するブロック境界上で発生するプリミティブな損傷であると考ええる。なお、微小き裂発生時における線形領域からの離脱というマクロな応力の変化は複数の停留微小き裂の生成によって荷重負荷面積が低下することが要因と考えられるが、定量性に関しては有限要素解析を用いた考察が必要であり、今後の課題と考えている。韌性というマクロな特性の変化を考察するためには、MD計算だけで考察することはできず、異なるスケールを扱える他手法と組み合わせることが重要である。

次に、水素中のき裂の進展に関して考察する。微小き裂が離散的に複数発生した後、微小き裂間に存在するリガメントに対して局所的に応力が発生し破壊することにより荷重負荷面積が大幅に減少し、破壊靱性試験におけるマクロな応力が低下したことが推測される。このように、微小き裂進展過程におけるミクロな応力状態はマクロな引張方向と異なりメカニズムが変化し、せん断成分の影響も受けることが想定され、引張シミュレーションを実施している本MD計算の結果のみで考察することはできない。

なお、MD計算における転位放出を伴わない大角粒界での破断時には、粒界がそのままの原子配列を維持した状態で新生面が生じるわけではなく、転位などの格子欠陥の放出を伴いながら新生面が生じており、単純なブロック境界面の劈開ではないことが確認できている。したがって、停

留微小き裂の生成時には局所的な塑性変形が伴うことが考えられ、実験的に観察する際にブロック境界として識別できる程のシャープな断面となる可能性は低いことが推測される。一方で、力学試験を用いた水素擬へき開破壊に関する先行研究では、ラスに沿った破断およびラス内での破断というき裂進展経路に関しての差異はあるが、{110}面に沿った破断であること^{20,28-30)}が示されている。ブロックの晶癖面は{110}面であることから、本論文のブロック境界が微視停留き裂の起点であるという点は、必ずしも相反する知見ではないと考える。しかしながら、本MD計算では、大角粒界のみを扱った計算であり、粒内に存在するはずの転位源やラス境界を考慮できておらず、破壊起点を議論する上では重要な要素であり、今後の検討課題である。一方で、本研究のように、MD計算を適用することで粒界単体に着目した基礎的な知見を把握できるようになるため、水素脆化現象の機構解明に貢献することが期待できる。3章でも述べているが、本MD計算で考慮しきれていない要素が複数あり、今後、系統的に検討を積み重ねることが重要であると考えられる。

5. 結言

大気中および高圧水素ガス中において単調引張型の破壊靱性試験を実施し、マクロな力学応答が変化し始める際の微小き裂発生現象を詳細に観察した。結果として、水素中では、き裂先端が明確に開口せず、微小停留き裂が離散的に発生することがわかった。加えて、発生した微小き裂先端のEBSD観察におけるKAM値を比較することで、大気中に比べて水素中では塑性変形が抑制されていることが示唆された。

回転角度の異なる〈110〉軸周りのねじれ粒界に水素を添加したMD計算を用い、引張方向に垂直な方向の格子変形を拘束した状態で引張シミュレーションを実施し、粒界上で破断する際の挙動を解析した。水素が添加されていない条件では、回転角度が70°の粒界において、粒界からの転位放出による応力緩和が起こる変形が優先して駆動することがわかった。水素を添加した条件では、回転角度が120°および170°の粒界において、粒界からの転位放出による応力緩和が起こることなく粒界に沿って破断する現象が優先して駆動することがわかった。結果として、水素による粒界からの転位放出が抑制されることで、粒界に沿った破断が助長されることが示唆された。

破壊靱性試験とMD計算から得られた知見から、水素中の微小き裂発生点において発生する微小停留き裂の起源は水素により粒界からの転位放出が抑制されたことに起因するブロック境界上で発生する微細な損傷であることが示唆された。鉄鋼の水素脆化における破壊現象の機構理解にMD計算を活用する手法を提案した。

謝辞

本稿の執筆にあたり、多大なご指導とご助言をいただいたJFEスチール株式会社の石川信行氏、高木周作氏に心からの感謝の意を表します。

文 献

- 1) M.Nagumo: Fundamentals of Hydrogen Embrittlement, Springer, Singapore, (2016).
- 2) I.M.Robertson, P.Sofronis, A.Nagao, M.L.M.Martin, S.Wang, D.W.Gross and K.E.Nygren: *Metal. Mater. Trans. A*, **46**(2015), 2323.
- 3) S.Matsuoka, H.Matsunaga, J.Yamabe, S.Hamada and T.Iijima: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **83**(2017), 854 (in Japanese).
- 4) H.Okano, S.Takagi, K.Matsubara, N.Ishikawa, Y.Takemura, T.Kageyama, Y.Toda and T.Takano: *Materia Jpn.*, **60**(2021), 113 (in Japanese).
- 5) M.Kimura, N.Yoshikawa, H.Tamura, T.Iijima, A.Ishizuka and J.Yamabe: *ISIJ Int.*, **61**(2021), 1333.
- 6) A.Shibata, Y.Madi, K.Okada, N.Tsuji and J.Besson: *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**(2019), 29034.
- 7) H.K.Birnbaum and P.Sofronis: *Mater. Sci. Eng. A*, **176**(1994), 191.
- 8) I.M.Robertson: *Eng. Fract. Mech.*, **68**(2001), 671.
- 9) A.R.Troiano: *Trans. Am. Soc. Met.*, **52**(1960), 54.
- 10) R.A.Oriani: *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **8**(1978), 327.
- 11) M.Nagumo, M.Nakamura and K.Takai: *Metall. Mater. Trans. A*, **32**(2001), 339.
- 12) K.Takai, H.Shoda, H.Suzuki and M.Nagumo: *Acta Mater.*, **56**(2008), 5158.
- 13) J.Song and W.A.Curtin: *Acta Mater.*, **68**(2014), 61.
- 14) S.Li, Y.Li, Y.-C.Lo, T.Neeraj, R.Srinivasan, X.Ding, J.Sun, L.Qi, P.Gumbsch and J.Li: *Int. J. Plast.*, **74**(2015), 175.
- 15) S.Taketomi, R.Matsumoto and S.Hagihara: *ISIJ Int.*, **57**(2017), 2058.
- 16) L.Wan, W.T.Geng, A.Ishii, J.P.Du, Q.Mei, N.Ishikawa, H.Kimizuka and S.Ogata: *Int. J. Plast.*, **112**(2019), 206.
- 17) S.Morito, H.Tanaka, R.Konishi, T.Furuhara and T.Maki: *Acta Mater.*, **51**(2003), 1789.
- 18) H.Okamura: *Senkei Hakairikigaku Nyuumon* (Introduction of Linear Elastic Fracture Mechanics), Baifuukan, Tokyo, (1976), 79 (in Japanese).
- 19) A.Mohammadi, M.Koyama, G.Gerststein, H.J.Maier and H.Noguchi: *ISIJ Int.*, **61**(2021), 1278.
- 20) A.Nagao, C.D.Smith, M.Dadfarnia, P.Sofronis and I.M.Robertson: *Acta Mater.*, **60**(2012), 5182.
- 21) Y.Hagihara, T.Kawakita, A.Endo and K.Takai: *Tetsu-to-Hagané*, **106**(2020), 174 (in Japanese).
- 22) S.Plimpton: *J. Comput. Phys.*, **117**(1995), 1.
- 23) A.Ramasubramaniam, M.Itakura and E.A.Carter: *Rhys. Rev. B*, **81**(2010), 099902.
- 24) S.Nosé: *J. Chem. Phys.*, **81**(1984), 511.
- 25) W.G.Hoover: *Phys. Rev. A*, **34**(1986), 2499.
- 26) J.Li: *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **11**(2003), 173.
- 27) C.L.Kelchner, S.J.Plimpton and J.C.Hamilton: *Phys. Rev. B*, **58**(1998), 11085.
- 28) Y.H.Kim and J.W.Morris: *Metall. Trans. A*, **14**(1983), 1883.
- 29) A.Shibata, H.Takahashi and N.Tsuji: *ISIJ Int.*, **52**(2012), 208.
- 30) A.Shibata, T.Murata, H.Takahashi, T.Matsuoka and N.Tsuji: *Metall. Mater. Trans. A*, **46**(2015), 5685.