



Thermo-Calc Software

水素脆化に関するプロダクト活用例紹介

1. 水素脆性について

- 背景～水素社会に向けた取組みと課題～
- 水素脆化の問題点
- 水素脆化について
- 水素脆化の対策例

2. TCFE（鉄合金向け熱力データベース）について

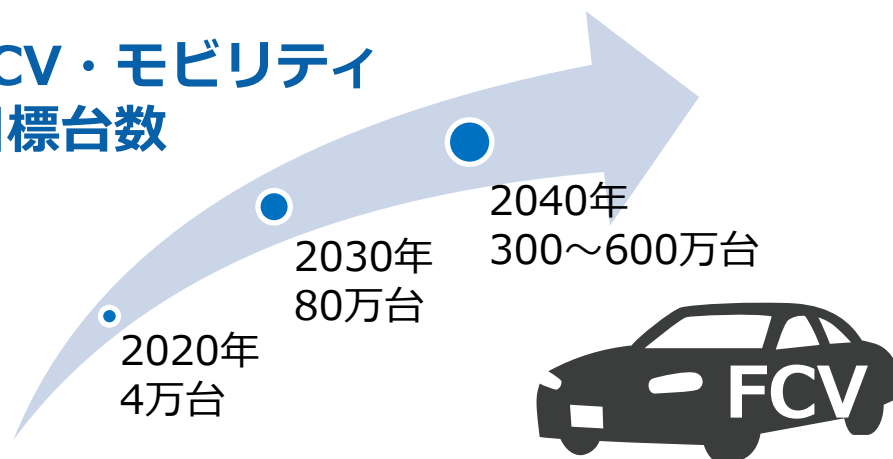
3. ケーススタディ（文献等を参照）

- Ti添加に伴う水素トラッピング及び γ 粒微細化への影響
- 焼戻マルテンサイト中微量添加元素の影響
- ボルト材のV代替元素および熱処理温度の評価
- 積層欠陥エネルギー（SFE）を考慮した材料設計
- Nb添加によるオーステナイト粒界微細化

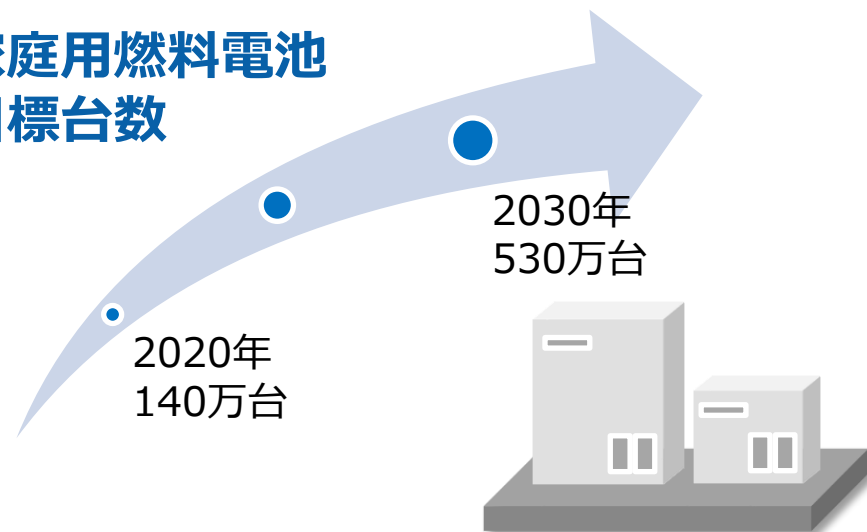
4. まとめ

参考：水素・燃料電池戦略ロードマップ改訂版 https://www.nedo.go.jp/library/battery_hydrogen.html

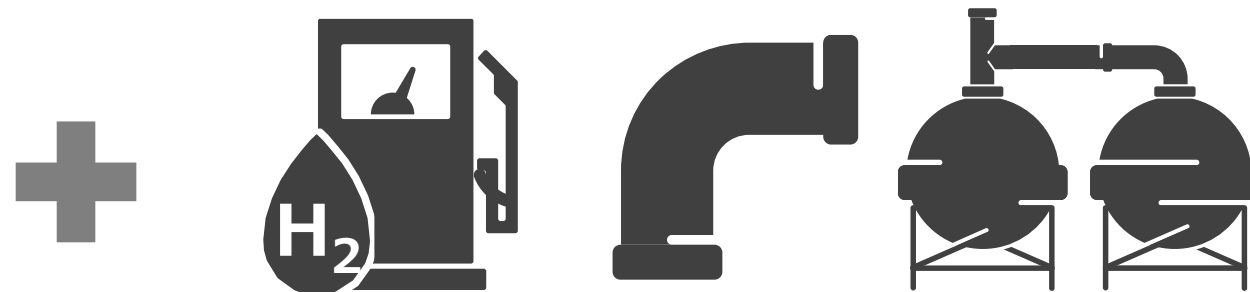
FCV・モビリティ 目標台数



家庭用燃料電池 目標台数



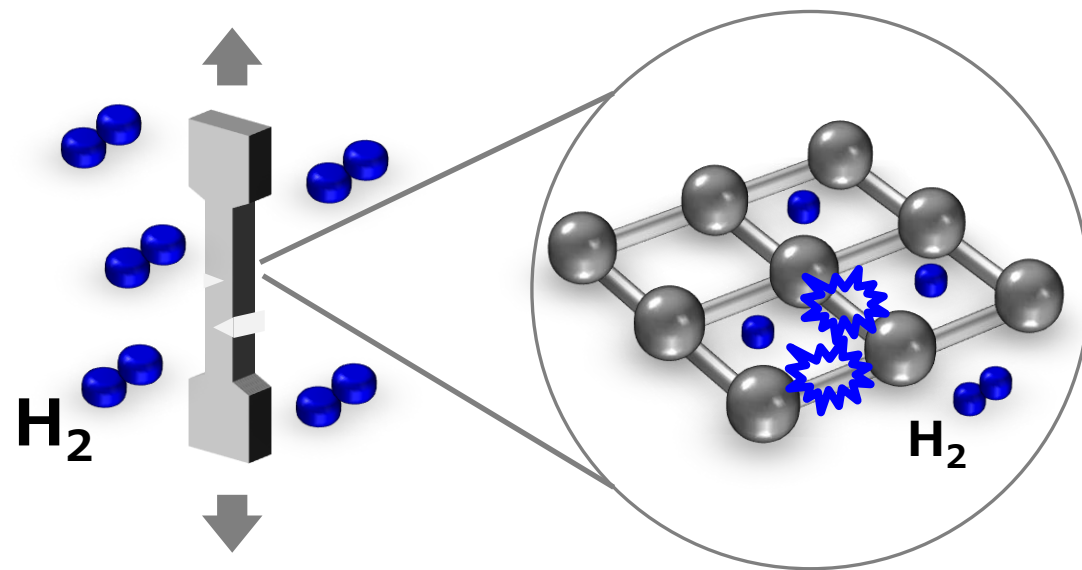
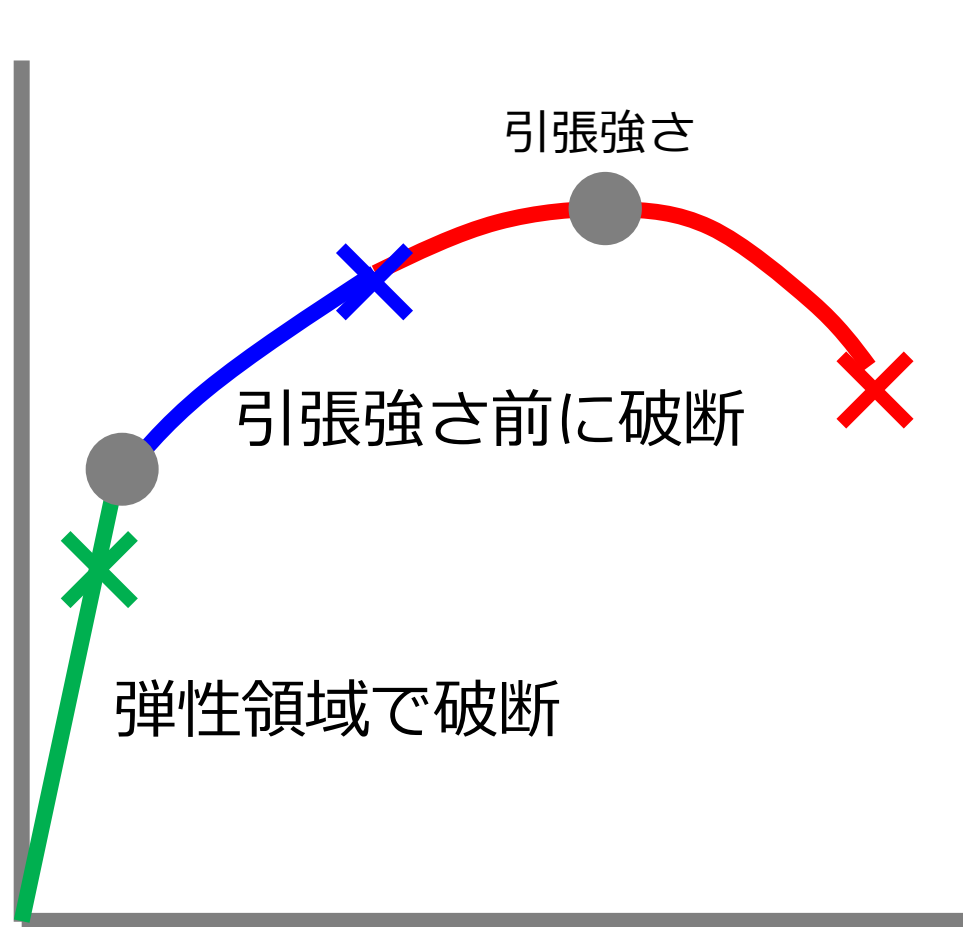
水素ステーションや配管、タンクなどの
インフラ設備・プラントの拡充も必須



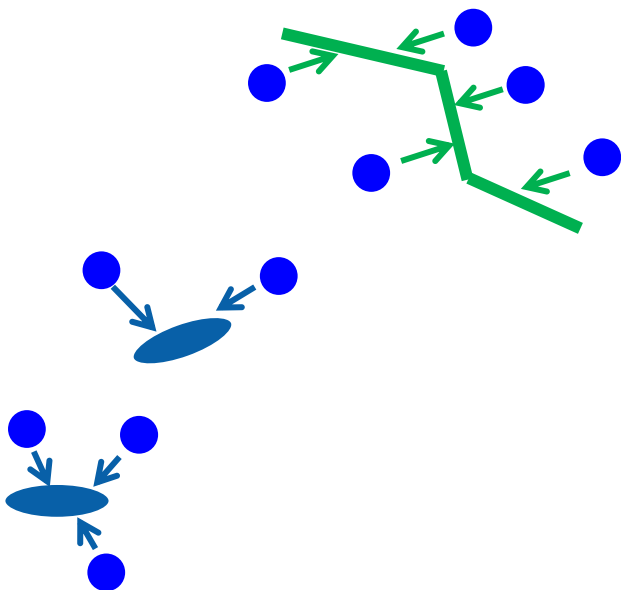
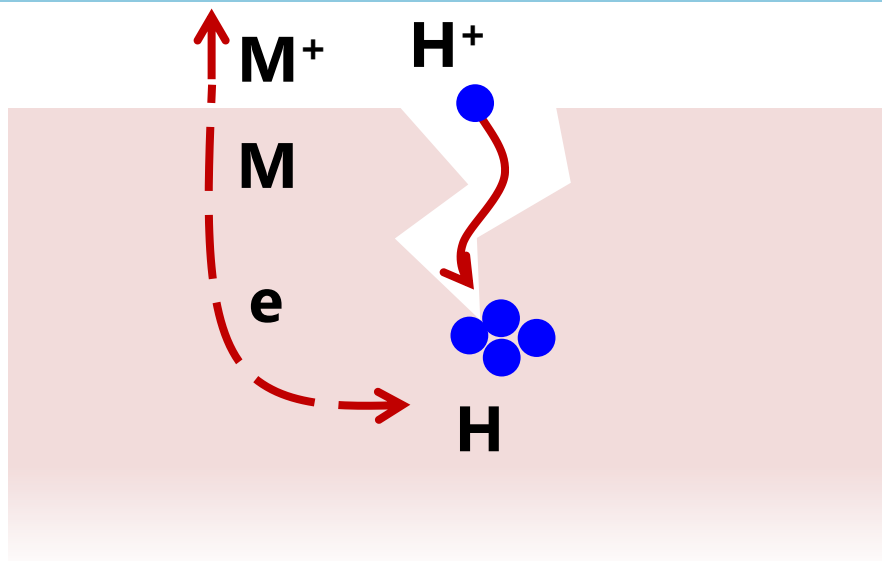
必要となる材料特性：

- 水素環境下に耐えうる耐食性（耐水素脆性）
- 外圧/内圧に耐える強度

水素脆化により、従来の変形挙動とは異なり、予期せぬ破壊が生じる



- 材料中に亀裂が発生し、伝搬することで、一気に破壊 or 材料内部の水素ガス圧により亀裂が生成
- (ミクロ的には) 水素により金属原子どうしの結合が弱まることに由来



水素脆化は、材料中を拡散する水素の存在、および引張応力によって発生

- **水素脆性・水素脆化割れ (HE)**

材料内部(環境から侵入したものも含め)の水素がクラック先端に拡散し、き裂進展を助長

- **遅れ破壊**

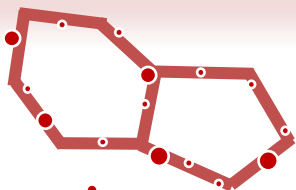
引張応力が掛る材料中に、侵入した拡散性水素が欠陥や粒界に集まり、ガス圧により生じる破壊現象

- **水素誘起割れ (HIC)**

侵入した水素が、組織中の不均一介在物などを起点として集まり、ガス圧で生じるき裂

材料設計で積極活用

MC (M=V, Ti, Mo), M_6C



MC, M2C

減らす・球状化する

M_3C , $M_{23}C_6$

介在物

材料組織設計（析出物制御）：

- 微細炭化物：VC, TiC, MoCなどのMC炭化物を水素トラップサイトとして採用
- 粒界炭化物： M_3C （セメントライト）， $M_{23}C_6$ は割れやき裂進展の起点となるため、なるべく減らす
- 結晶粒サイズ：高張力鋼などではオーステナイト粒径を小さく設計することで、伸びを改善するほか、界面の増加で水素濃度を分散
⇒ 微細炭化物や M_6C で結晶粒粗大化防止のPinning効果を使用する

材料組成設計：

- 良好な炭化物を形成するような元素の添加
- 介在物などを形成する元素を避ける
- SFE（積層欠陥エネルギー）で局所すべりの抑制

1. 水素脆性について
- 2. TCFE（鉄合金向け熱力データベース）について**
3. ケーススタディ（文献等を参照）
4. まとめ

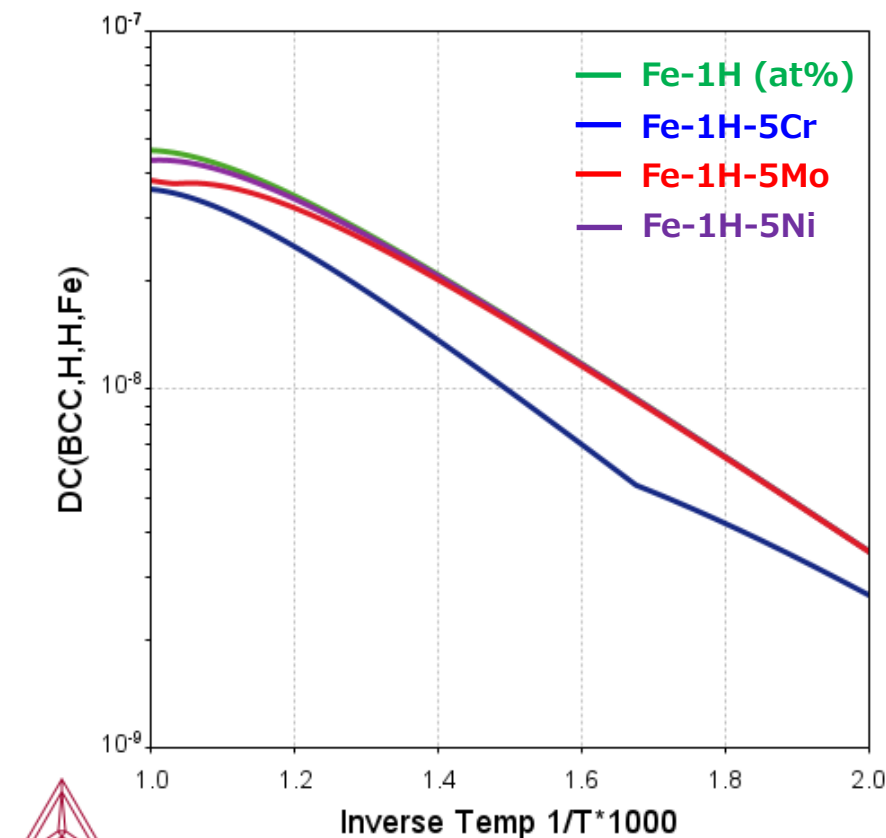
材料特性データの更新

- 液相の表面張力・液相のモル体積が追加/更新
- 電気抵抗率・熱伝導率が追加
(TCFE12より)

系や相の更新

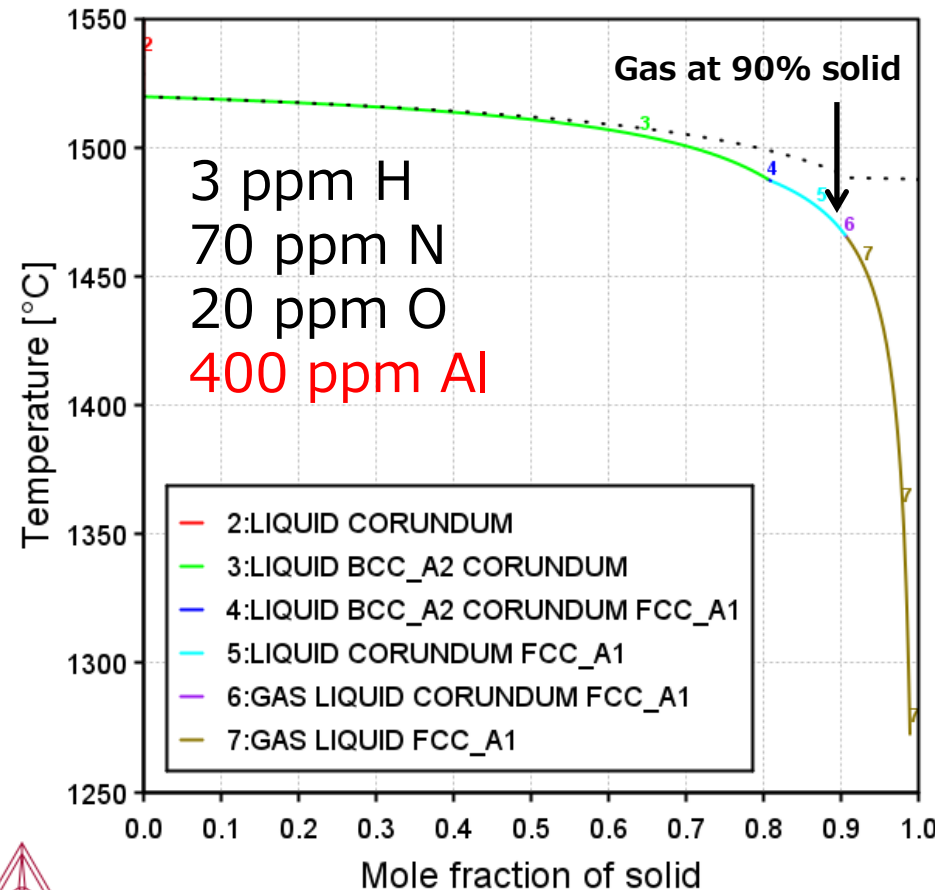
- 水素 (H) の液相, 固溶体, 水素化物への溶解を考慮可能 (TCFE11より)
- スズ (Sn) が追加 (TCFE12より)

各合金系におけるHの相互拡散係数

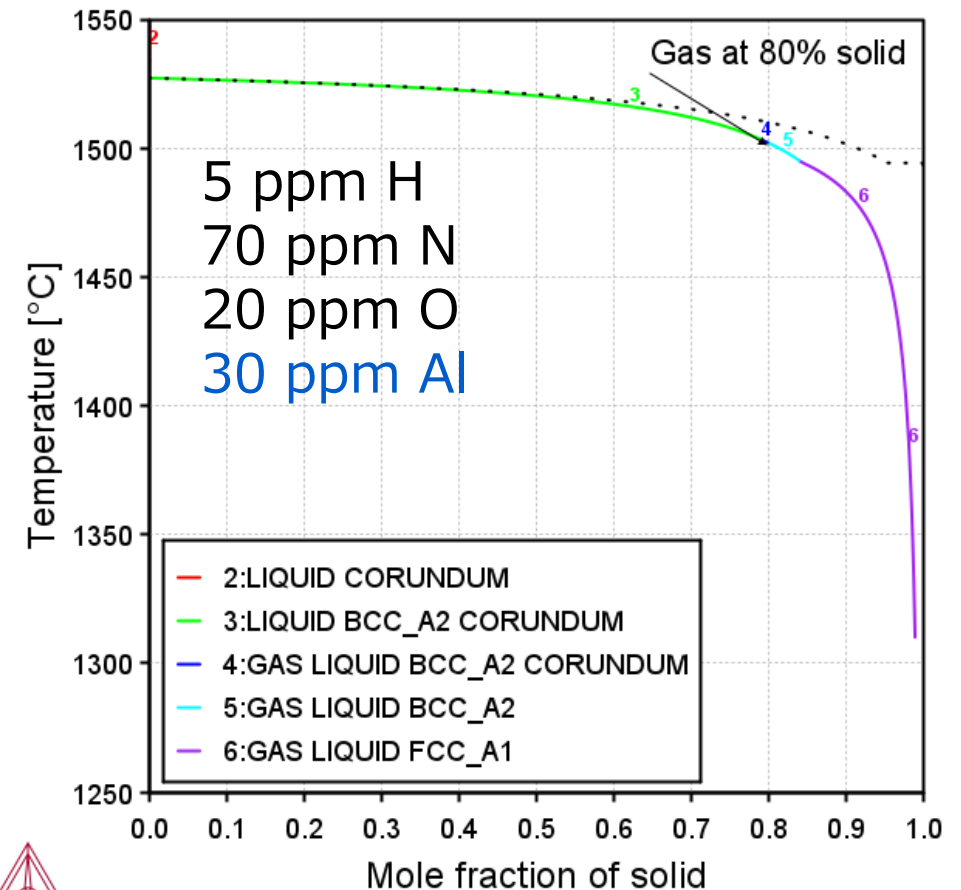


キルド鋼の凝固過程における気孔生成（ガス成分、添加元素の影響）を評価

健全な条件, 脱酸剤として400ppm Al



不十分な条件, 脱酸剤として30ppm Al



1. 水素脆性について

2. TCFE（鉄合金向け熱力データベース）について

3. ケーススタディ（文献等を参照）

- Ti添加に伴う水素トラッピング及び γ 粒微細化への影響
- 焼戻マルテンサイト中微量添加元素の影響
- ボルト材のV代替元素および熱処理温度の評価
- 積層欠陥エネルギー（SFE）を考慮した材料設計
- Nb添加によるオーステナイト粒界微細化

4. まとめ

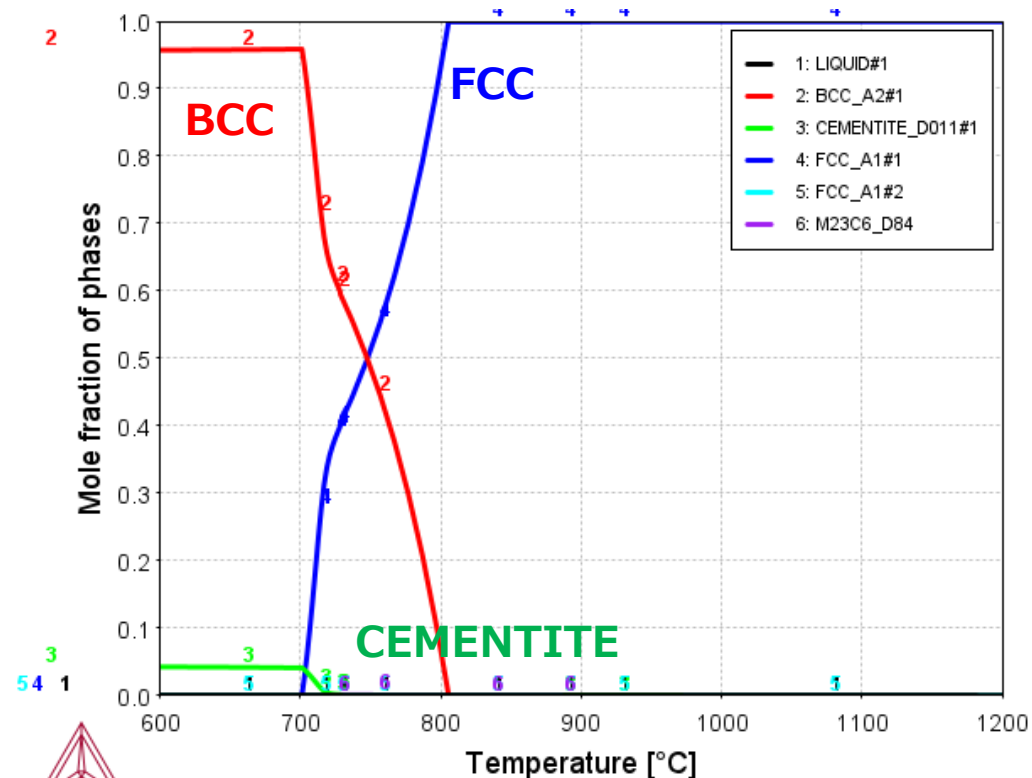
1. Ti添加に伴う水素トラッピング及び γ 粒微細化への影響 1/2 CTC

参考文献：Hye-Jin Kim et al., "Effects of titanium content on hydrogen embrittlement susceptibility of hot-stamped boron steels" Journal of Alloys and Compounds, 735 (2017)

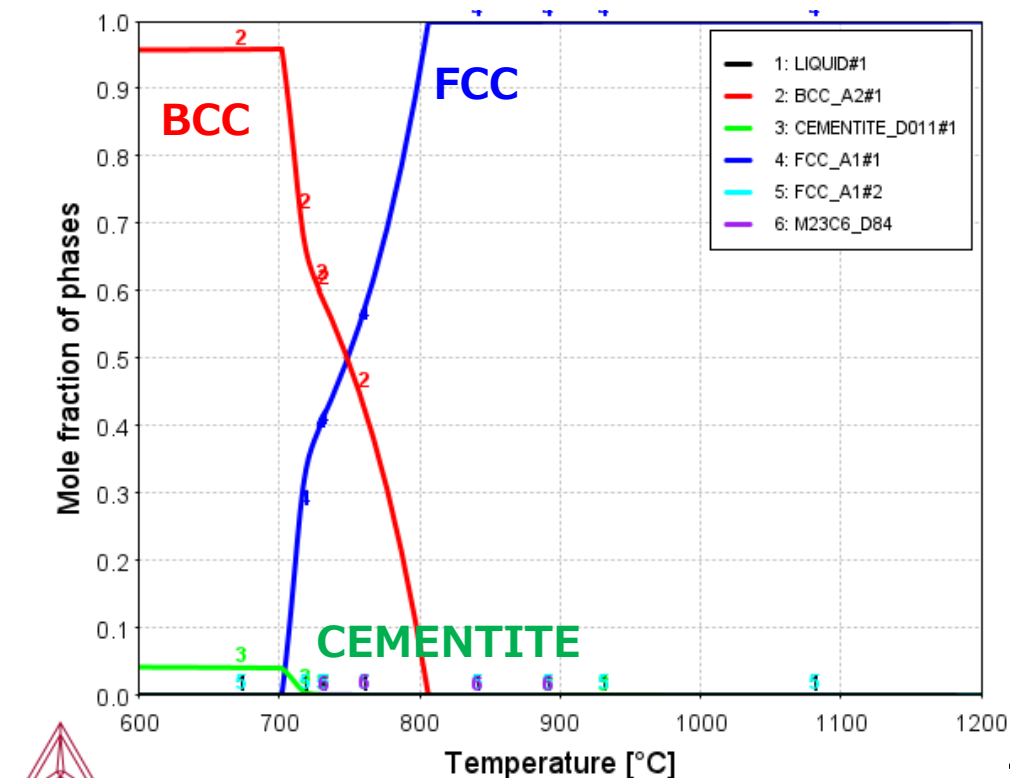
Ti添加量を評価：

下図（プロパティ図）：各温度域で生成しうる安定相を評価

**Fe-0.23C-0.25Si-1.2Mn-0.2Cr-0.002B-
0.0018P-0.005S-0.006N-0.02Ti**



**Fe-0.23C-0.25Si-1.2Mn-0.2Cr-0.002B-
0.0018P-0.005S-0.006N-0.03Ti**

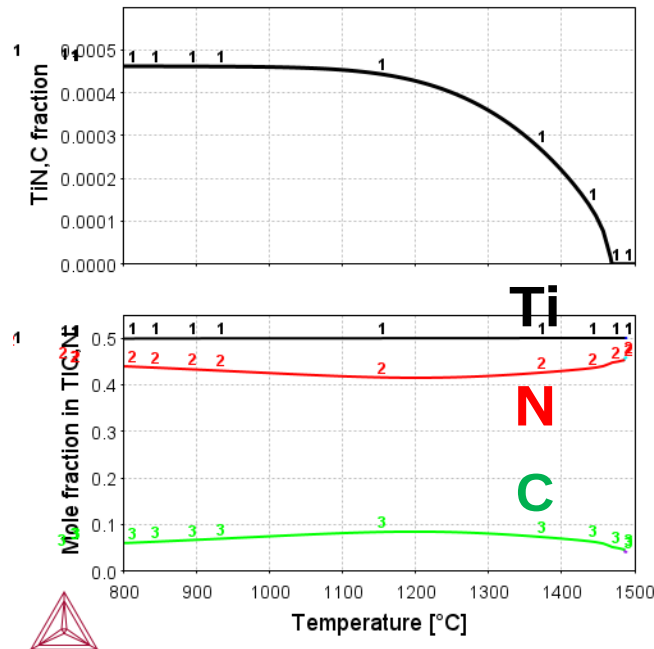


1. Ti添加に伴う水素トラッピング及び γ 粒微細化への影響 2/2 CTC

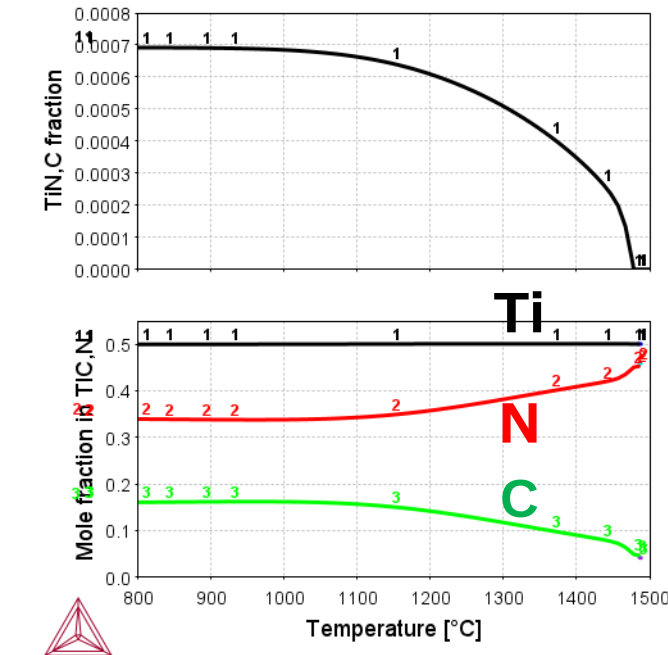
参考文献：Hye-Jin Kim et al., "Effects of titanium content on hydrogen embrittlement susceptibility of hot-stamped boron steels" Journal of Alloys and Compounds, 735 (2017)

- オーステナイト化領域（900℃周辺）においてはTiC,Nが微量に生成
- 鋼中のチタン含有量の増加に伴い、窒化物の析出量は減少（先行研究でも報告あり）
- Ti含有量増加に伴いオーステナイト粒径を微細化
- Ti炭化物が水素トラップサイトとして機能（Ti炭化物が少ない場合は低温で水素が脱離）

Fe-0.02Ti



Fe-0.03Ti



【実験結果】

上図：0.02Tiと0.03Tiの旧オーステナイト粒径比較
下図： // の各温度域における水素排出量の比較

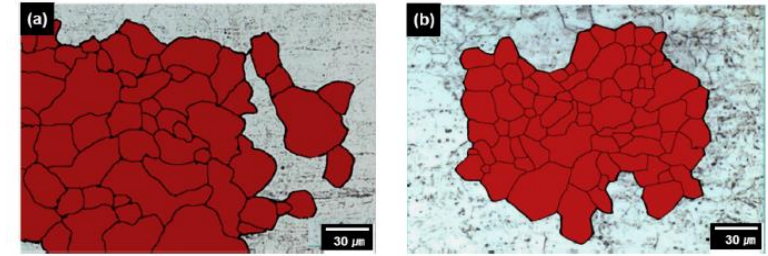
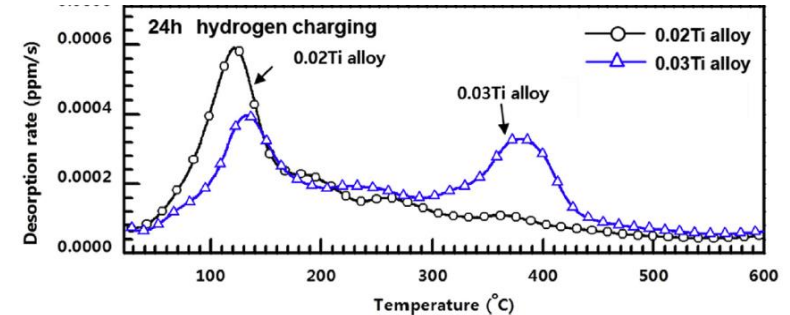


Fig. 4. Prior austenite phase in the hot-stamped boron steels after the hot stamping process: (a) 0.02Ti alloy and (b) 0.03Ti alloy.



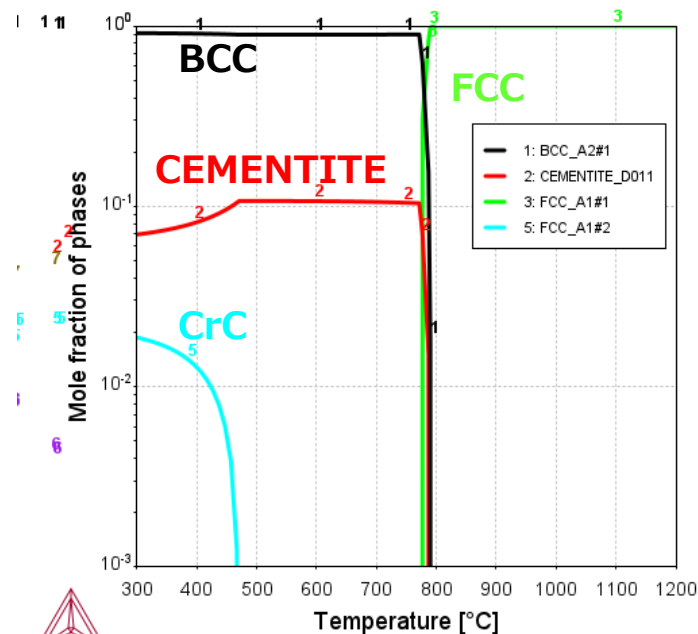
2. 焼戻マルテンサイト中微量添加元素の影響 1/2

参考文献：Junmo Lee et al., "Comparative study on the effects of Cr, V, and Mo carbides for hydrogen-embrittlement resistance of tempered martensitic steel", Scientific Reports, 9 (2019)

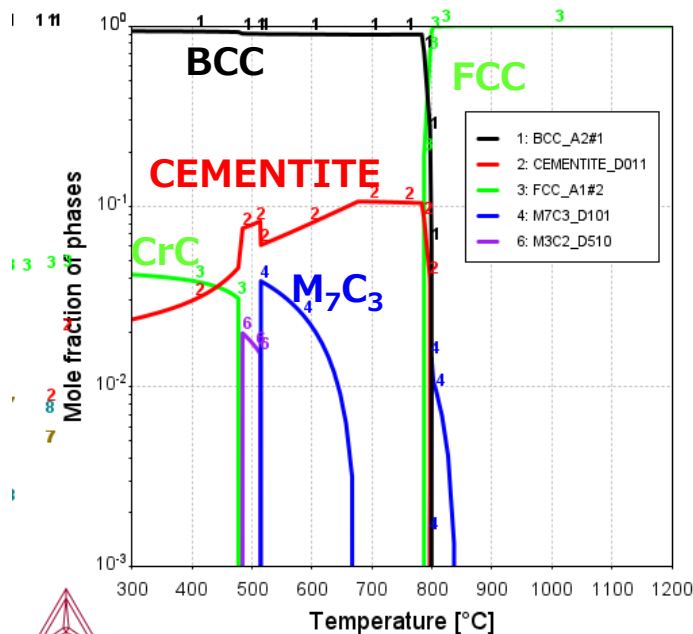
Cr, V, Mo添加に伴う炭化物形成（焼戻し温度域）と水素脆化への影響を評価：

1. Fe-0.6C-2Si-0.2Mn-1Cr：（比較用）
2. Fe // -**2Cr**：炭化物 M_7C_3 は水素トラップするものの、炭化物が急速に成長しやすく、安定的にトラップできない

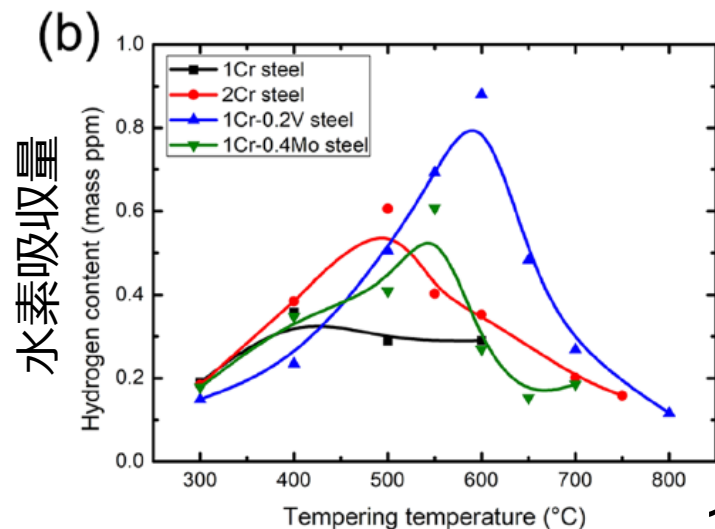
Fe-0.6C-2Si-0.2Mn-1Cr



Fe-0.6C-2Si-0.2Mn-**2Cr**



各合金系における水素吸収量
（文献中の実験データ）



2. 焼戻マルテンサイト鋼中の微量添加元素の影響 1/2

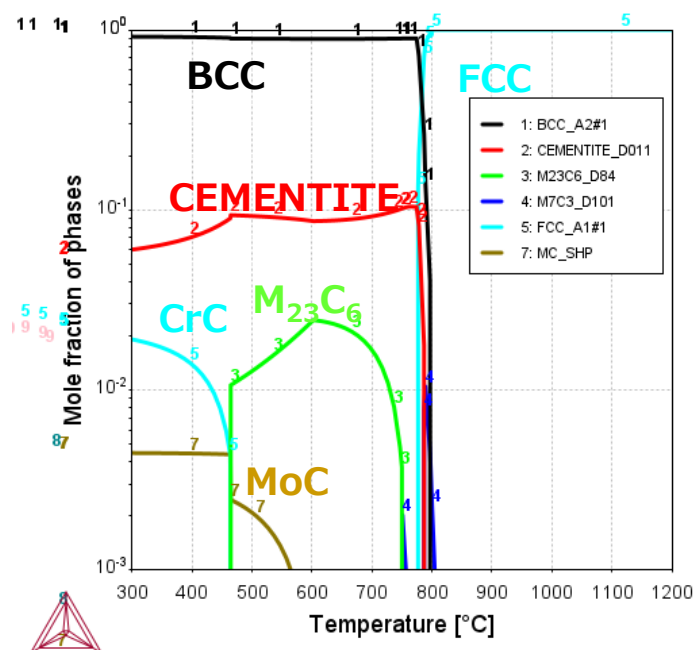
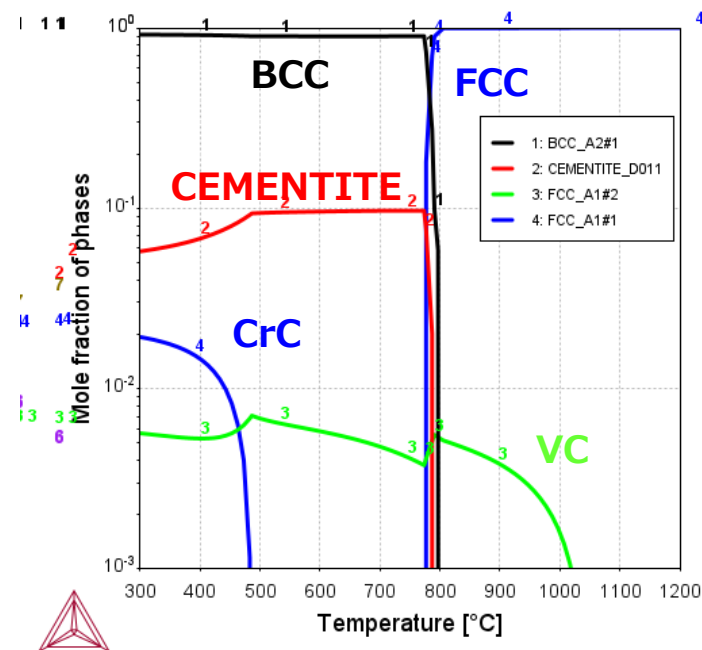
参考文献：Junmo Lee et al., "Comparative study on the effects of Cr, V, and Mo carbides for hydrogen-embrittlement resistance of tempered martensitic steel", Scientific Reports, 9 (2019)

3. Fe // -**1Cr-0.2V**: V炭化物が安定な水素トラップサイトとして作用

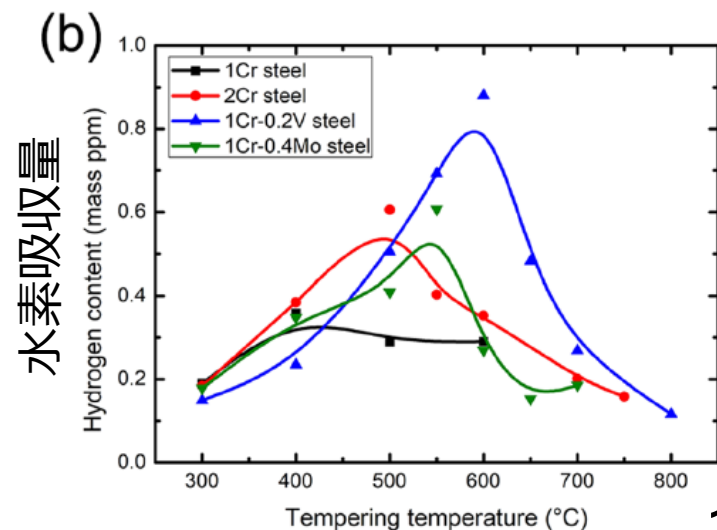
4. Fe // -**1Cr-0.4Mo**: Mo炭化物は、V炭化物ほど水素を吸収しないものの、耐食性改善にも貢献

水素トラップサイトとして機能する炭化物について、生成条件となる組成や温度について、Thermo-Calcで評価が可能

Fe-0.6C-2Si-0.2Mn-**1Cr-0.2V** Fe-0.6C-2Si-0.2Mn-**1Cr-0.4Mo**



各合金系における水素吸収量
(文献中の実験データ)



参考文献：塑性域締結用1600 MPa級調質ボルトの開発, https://www.daido.co.jp/common/pdf/pages/technology/journal/backno/2019/90_2/04_technicaldata01_ando.pdf

V代替元素としてMo量の検討と同時に、高温焼戻しの検討

高温焼戻しのために、

1. 焼入れ温度を高温化し、2. Mo固溶強化, 3. Mo固溶量増加による水素トラップサイトの増加を狙うが、焼戻し温度の高温化に伴い、結晶粒の粗大化が生じやすくなる

そこで、オーステナイト化温度でM₆Cを析出させ、結晶粒粗大化防止のピニング効果を図る

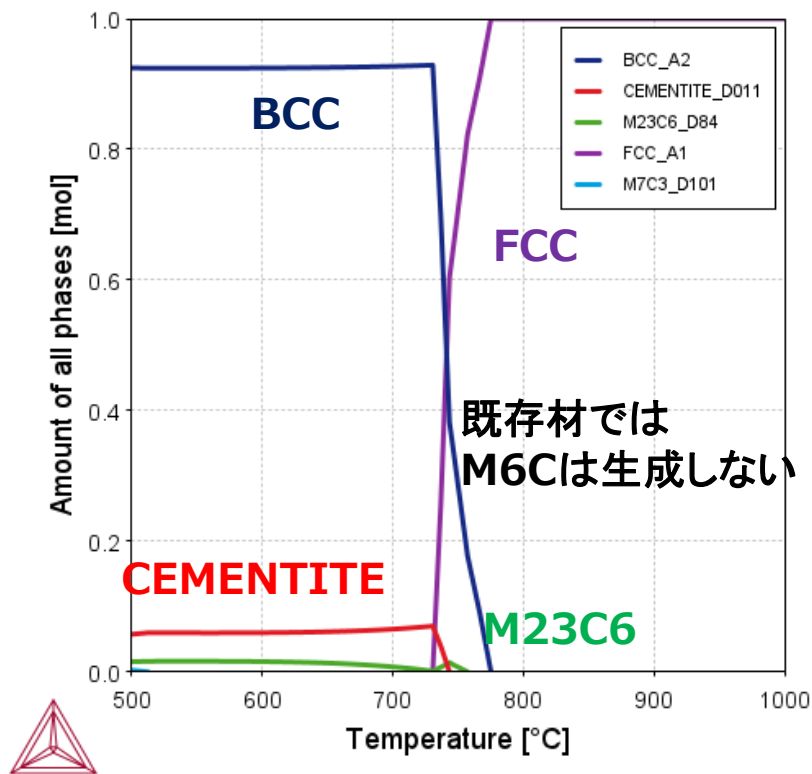
1. オーステナイト化温度におけるM₆C量および固溶Mo量の評価
2. 焼戻し温度の高温化の評価

参考文献：塑性域締結用1600 MPa級調質ボルトの開発, https://www.daido.co.jp/common/pdf/pages/technology/journal/backno/2019/90_2/04_technicaldata01_ando.pdf

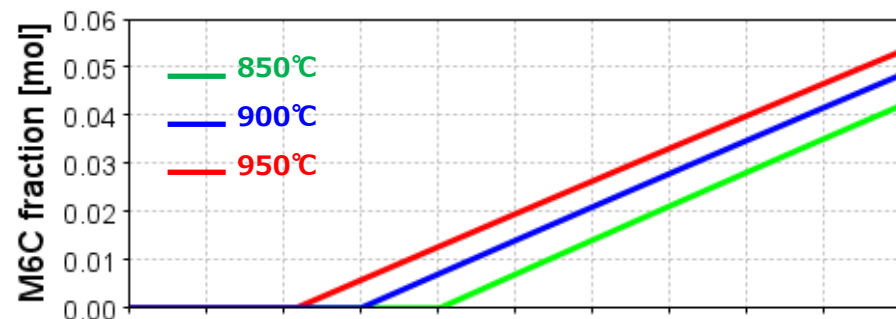
1. オーステナイト化温度におけるM6C量および固溶Mo量の評価：

既存材（**SCM420**：Fe-0.4C-0.25Si-0.7Mn-1.1Cr-0.25Mo）について、

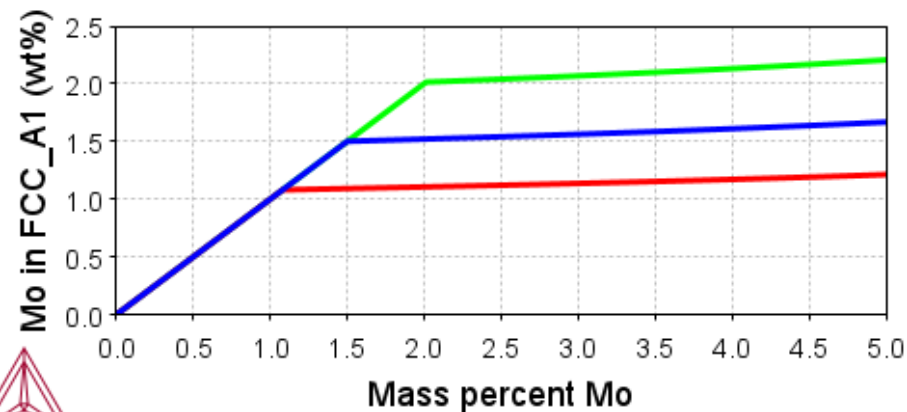
左図：各温度域の平衡組成, 右図：各 γ 化温度で、**Mo量増加に伴うM6C量および γ 中Mo固溶量の変化**



M6C相の相分率



γ 相中のMo量



参考文献：塑性域締結用1600 MPa級調質ボルトの開発, https://www.daido.co.jp/common/pdf/pages/technology/journal/backno/2019/90_2/04_technicaldata01_ando.pdf

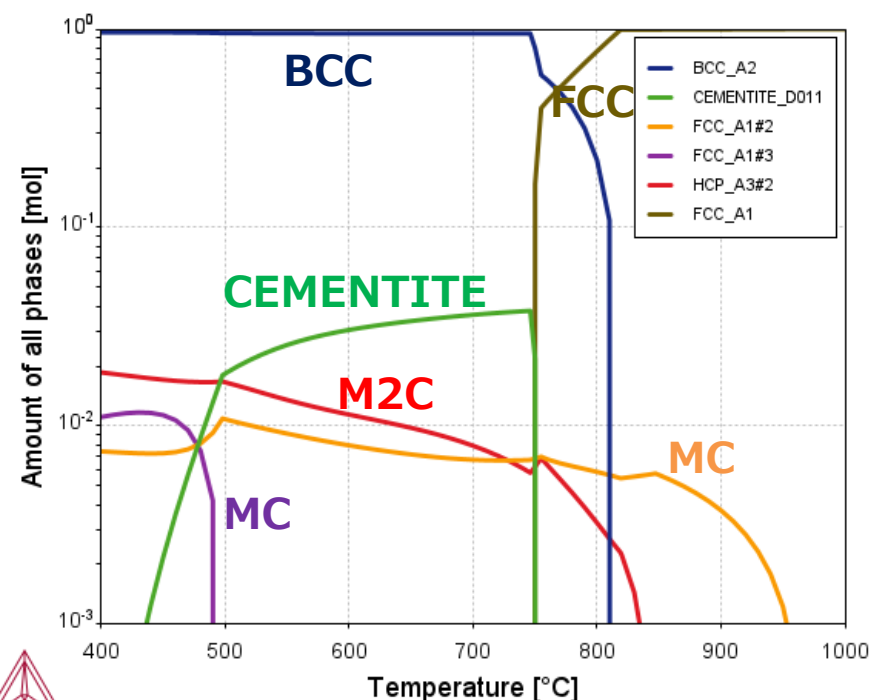
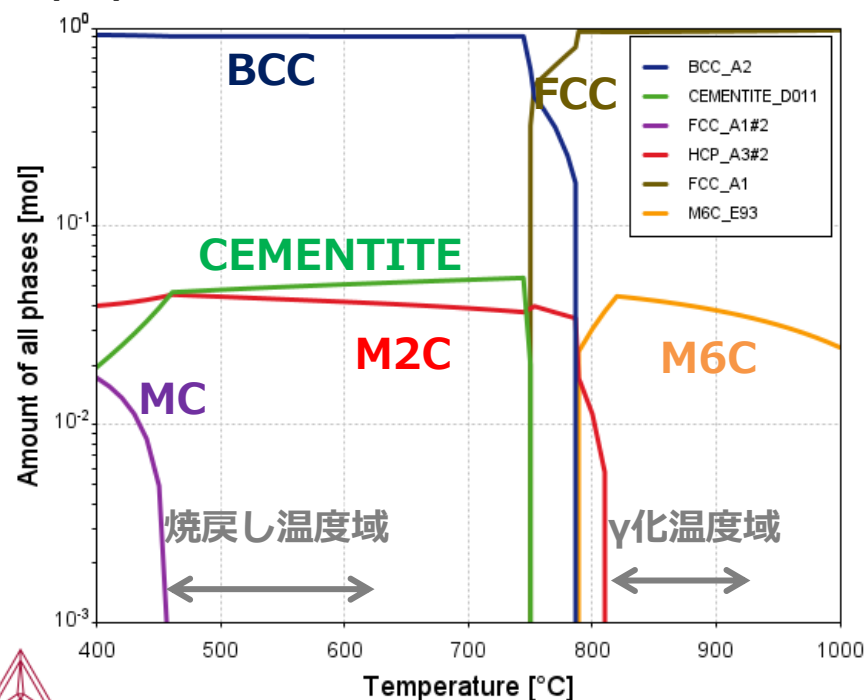
2. 焼戻し温度の高温化の評価：

参考文献内の開発材（**Mo量, Si量は仮定値**）と既存材（**CrMoV Steel**）で比較

開発材（仮）においては**M6C**がオーステナイト化温度域で生成, 焼戻し温度域では**M2C**が生成

開発材(仮): Fe-0.58C-0.3Si-0.3Mn-1.2Cr-**4.0Mo**

既存材: Fe-0.33C-0.05Si-0.3Mn-1.2Cr-1.0Mo-0.3V



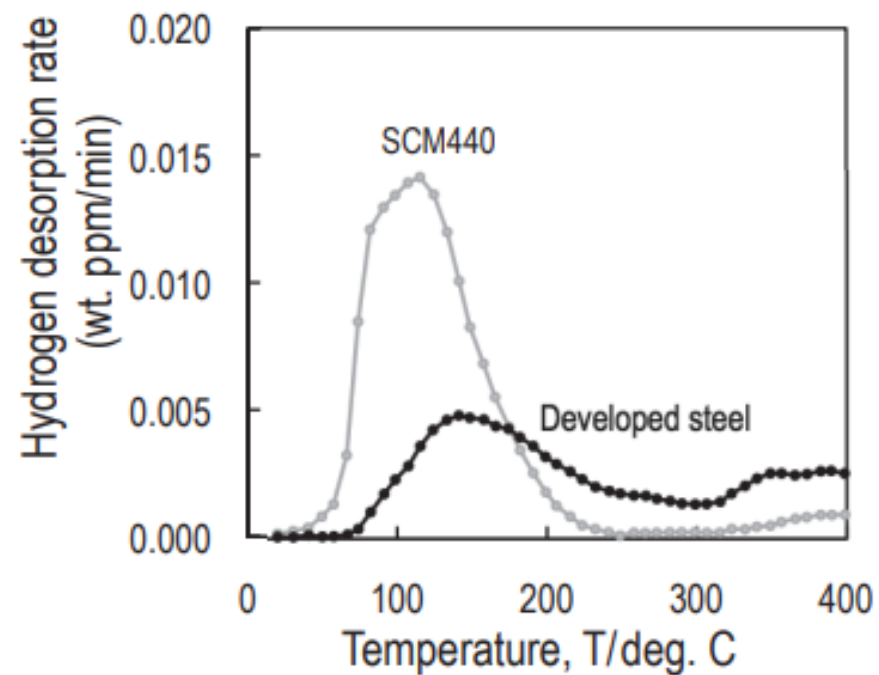
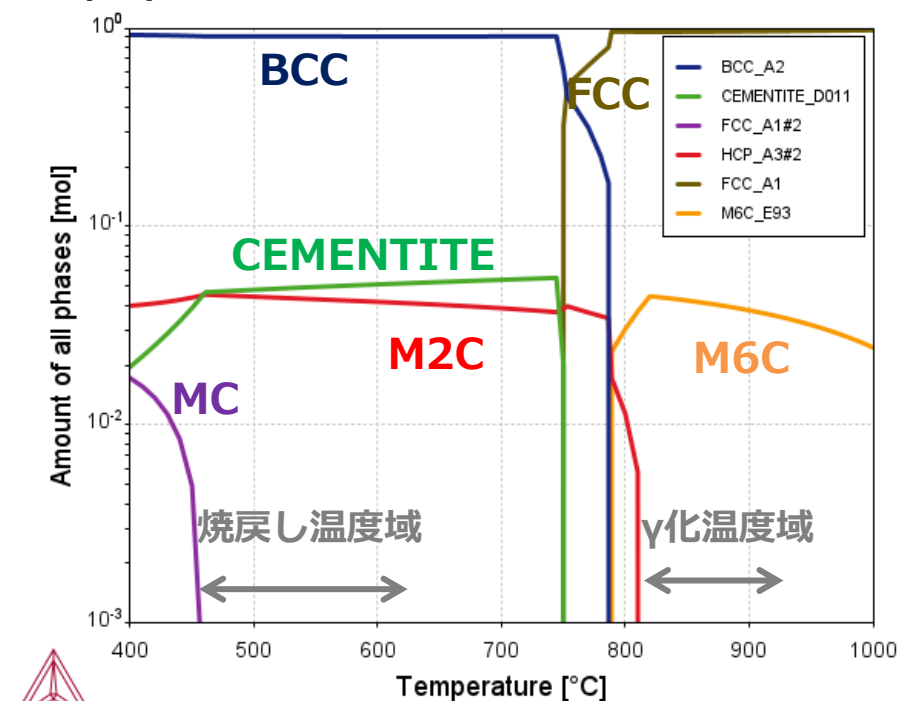
参考文献：塑性域締結用1600 MPa級調質ボルトの開発, https://www.daido.co.jp/common/pdf/pages/technology/journal/backno/2019/90_2/04_technicaldata01_ando.pdf

2. 焼戻し温度の高温化の評価：

開発材の材料設計： 焼入れ前(γ 域) : M6Cで結晶粒粗大化防止,
焼戻し温度域 : M2Cで水素トラッピング + 微細析出強化

開発材(仮): Fe-0.58C-0.3Si-0.3Mn-1.2Cr-**4.0Mo**

【実験結果】 各温度域における水素放出量



参考文献：2021-070839号 高硬度耐水素脆化鋼（特許情報），JP6703608B2 - 耐水素脆化性に優れたオーステナイト系鋼材（特許情報）

SFEを高く設計し、局所すべりの発生（破壊）を制御：

Nを添加することで、 γ 安定度を改善し、高いSFEを設計

その結果、延性を改善し、高強度材でみられる水素脆化への感受性低減が可能

* 窒素の含有量を1%以下に制御し、より好ましくは0.5%以下

積層欠陥エネルギーの計算：

$$\gamma_{\text{SFE}} = 2\rho\Delta G^{\gamma\rightarrow\epsilon} + 2\sigma^{\gamma/\epsilon} \text{ [J/m}^2\text{]}$$

ρ : Molar surface density along {111} planes in the fcc (FCC相の格子定数 a の計算)

$$\rho = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{1}{a^2 N} \text{ [mol/m}^2\text{]} \quad \text{(参照) 格子定数} a \text{ の計算手法は、FAQページのNi基合金計算事例}$$

$\Delta G^{\gamma\rightarrow\epsilon}$: Molar Gibbs energy change of the $\gamma \rightarrow \epsilon$ phase transformation

$\sigma^{\gamma/\epsilon}$: Interfacial energy between γ and ϵ phases

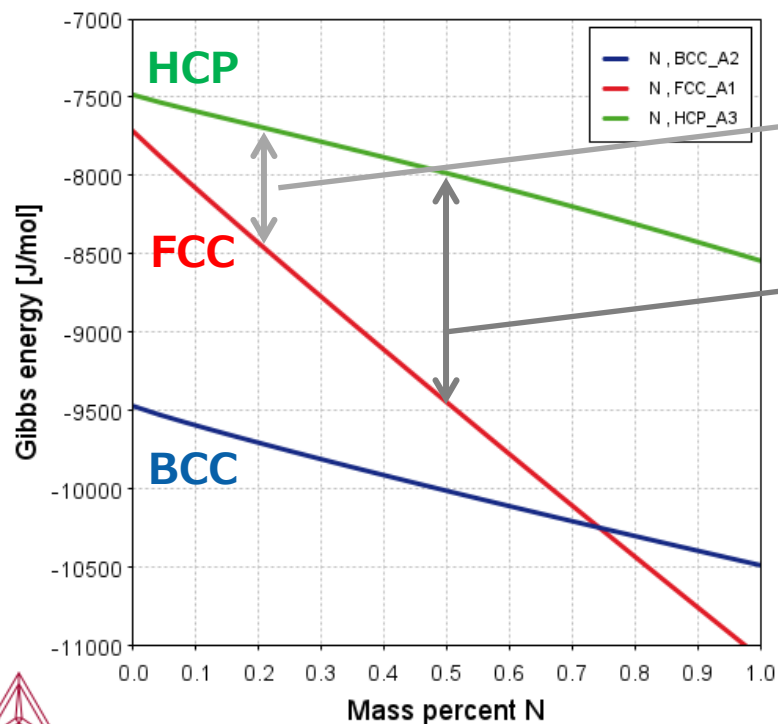
参考文献：2021-070839号 高硬度耐水素脆化鋼（特許情報），JP6703608B2 - 耐水素脆化性に優れたオーステナイト系鋼材（特許情報）

各相（FCC, HCP）の自由エネルギーより $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ を導出

材料系：Fe-0.32C-0.77Si-4.2Mn-10.5Ni-8.7Cr-0.32Mo-0.88Cu-0.024-Al-1.77V-0.203N (wt%)

* 2021-070839号 高硬度耐水素脆化鋼（特許情報）より

温度：室温



$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} = 735 \text{ J/mol @0.203N}$$

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} = 1413 \text{ J/mol @0.5N}$$

($\rho = 3 \times 10^{-5} \text{ [mol/m}^2\text{]}$, $\sigma^{\gamma/\epsilon} = 10 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$)と仮定

@0.203N

$$\gamma_{\text{SFE}} = 108.2 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$$

@0.5N

$$\gamma_{\text{SFE}} = 189.6 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$$



5. Nb添加によるオーステナイト粒界微細化 1/5

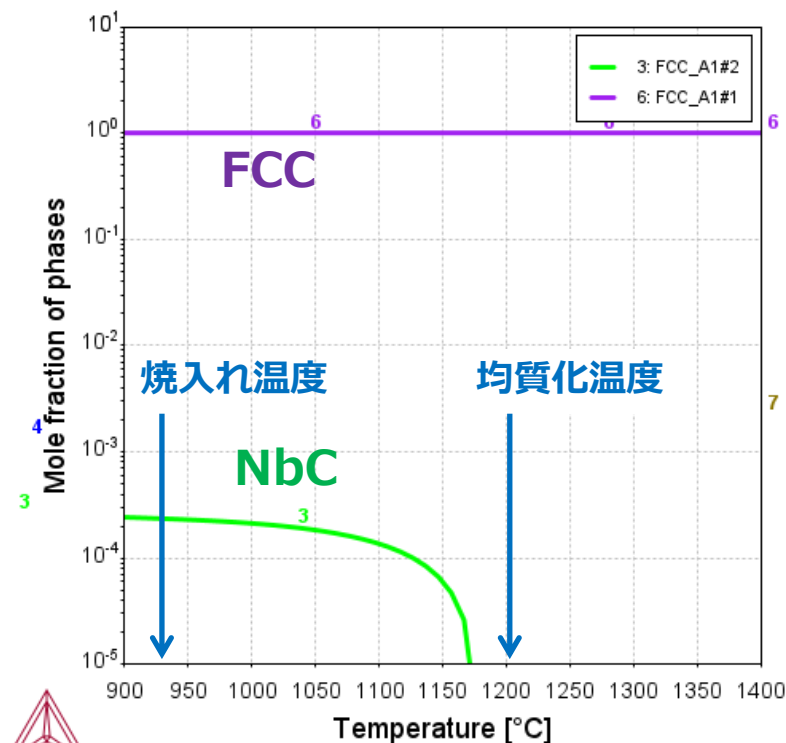
参考文献：Seo, Hyun Joo, et al. "Effect of undissolved Nb carbides on mechanical properties of hydrogen-precharged tempered martensitic steel." Scientific Reports 10.1 (2020)

NbCによるオーステナイト微細化と水素トラップ効果の検討

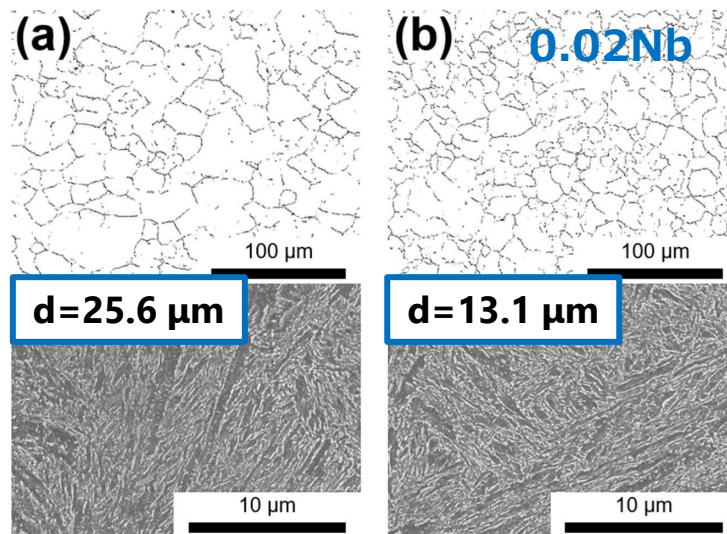
焼入れ温度域におけるNbC析出のピンニング効果で結晶粒が微細化

* Nb炭化物は水素トラップサイトになりえない（母相とは非整合界面のため）

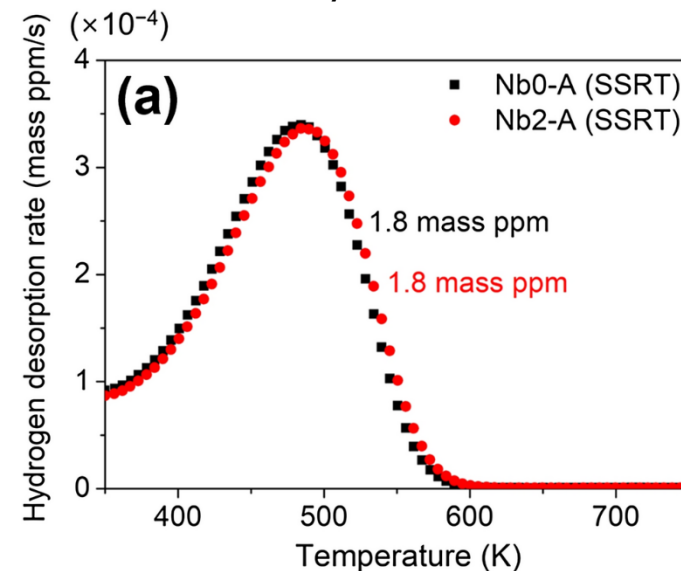
Fe-0.5C-0.5Si-0.7Mn-1.0Cr-0.8Mo-**0.02Nb** (wt%)



組織観察：焼戻し（1h）後の
 γ 粒径Nb添加無/有の比較



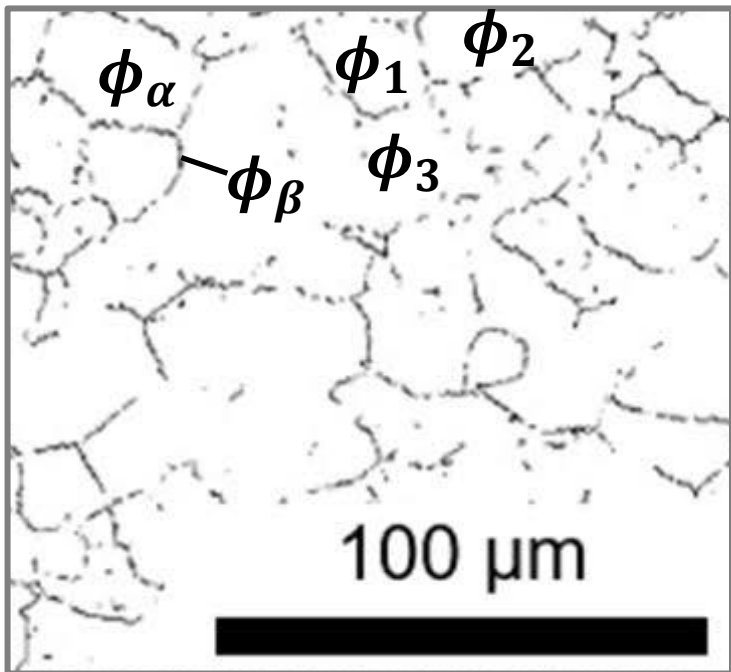
実験測定：水素の脱離
Nb添加無/有の比較



参考文献：Seo, Hyun Joo, et al. "Effect of undissolved Nb carbides on mechanical properties of hydrogen-precharged tempered martensitic steel." Scientific Reports 10.1 (2020)

結晶粒組織についてMICRESSを用いた組織形成過程の計算

Thermo-Calc の熱力学データベースと連携したマルチフェーズフィールド法で、凝固や固相変態のミクロスケールの組織変化を予測

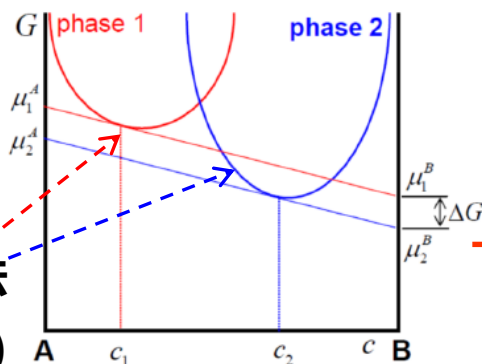


発展方程式:
$$\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} = \sum_{\beta=1}^v M_{\alpha\beta} \left[\sigma_{\alpha\beta} \left(\phi_\alpha \nabla^2 \phi_\beta - \phi_\beta \nabla^2 \phi_\alpha + \frac{\pi^2}{2\delta^2} (\phi_\alpha - \phi_\beta) \right) + \frac{\pi}{\delta} \sqrt{\phi_\alpha \phi_\beta} \cdot \Delta G \right]$$

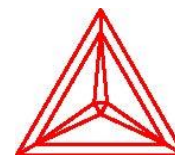
MICRESS



CALPHAD法
(計算状態図)



Thermo-Calc



TQ-Interface

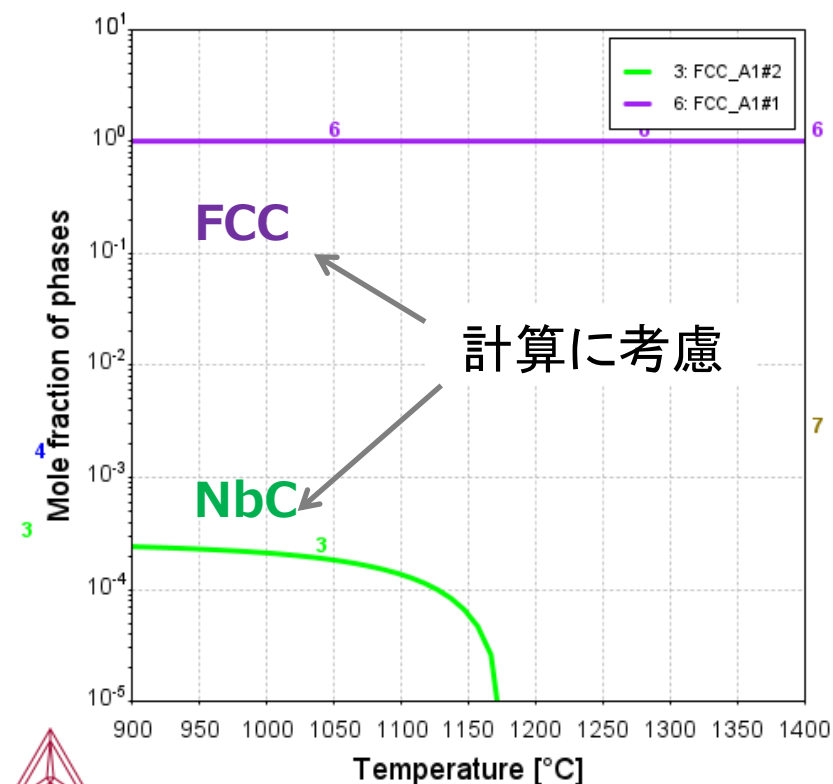
5. Nb添加によるオーステナイト粒界微細化 3/5

参考文献：Seo, Hyun Joo, et al. "Effect of undissolved Nb carbides on mechanical properties of hydrogen-precharged tempered martensitic steel." Scientific Reports 10.1 (2020)

計算条件について：

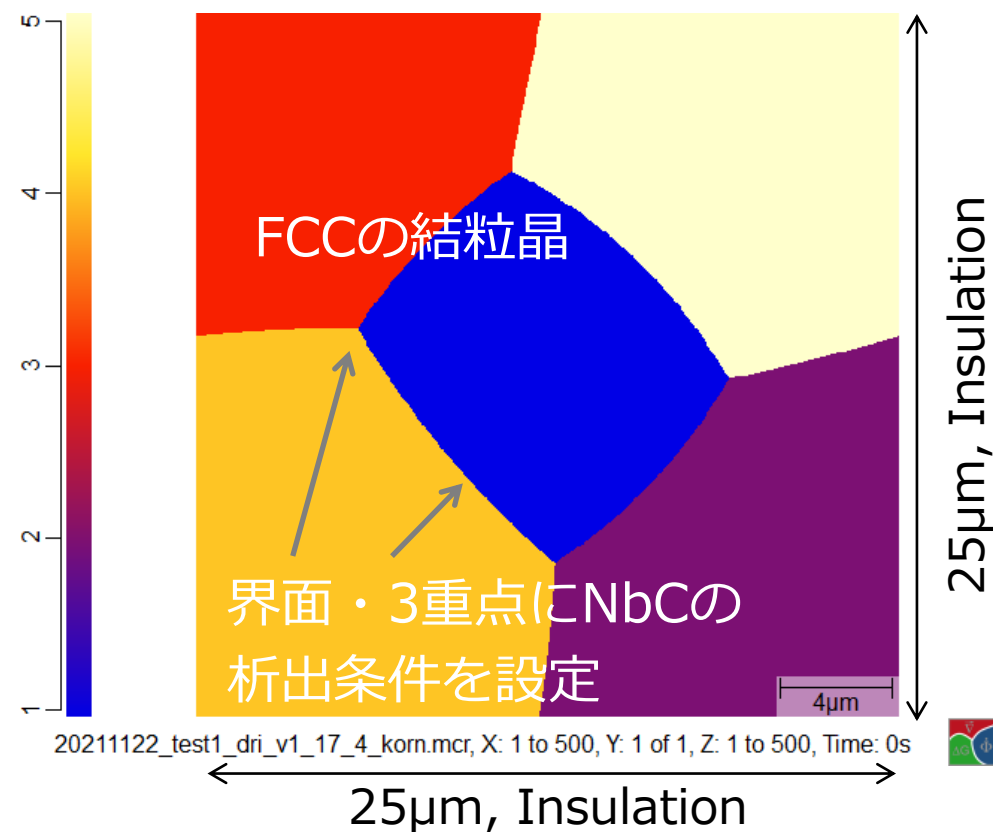
温度条件：920℃ - 1hour

合金系：Fe-0.5C-**0.02Nb** (wt%)



初期組織条件として結晶粒を配置

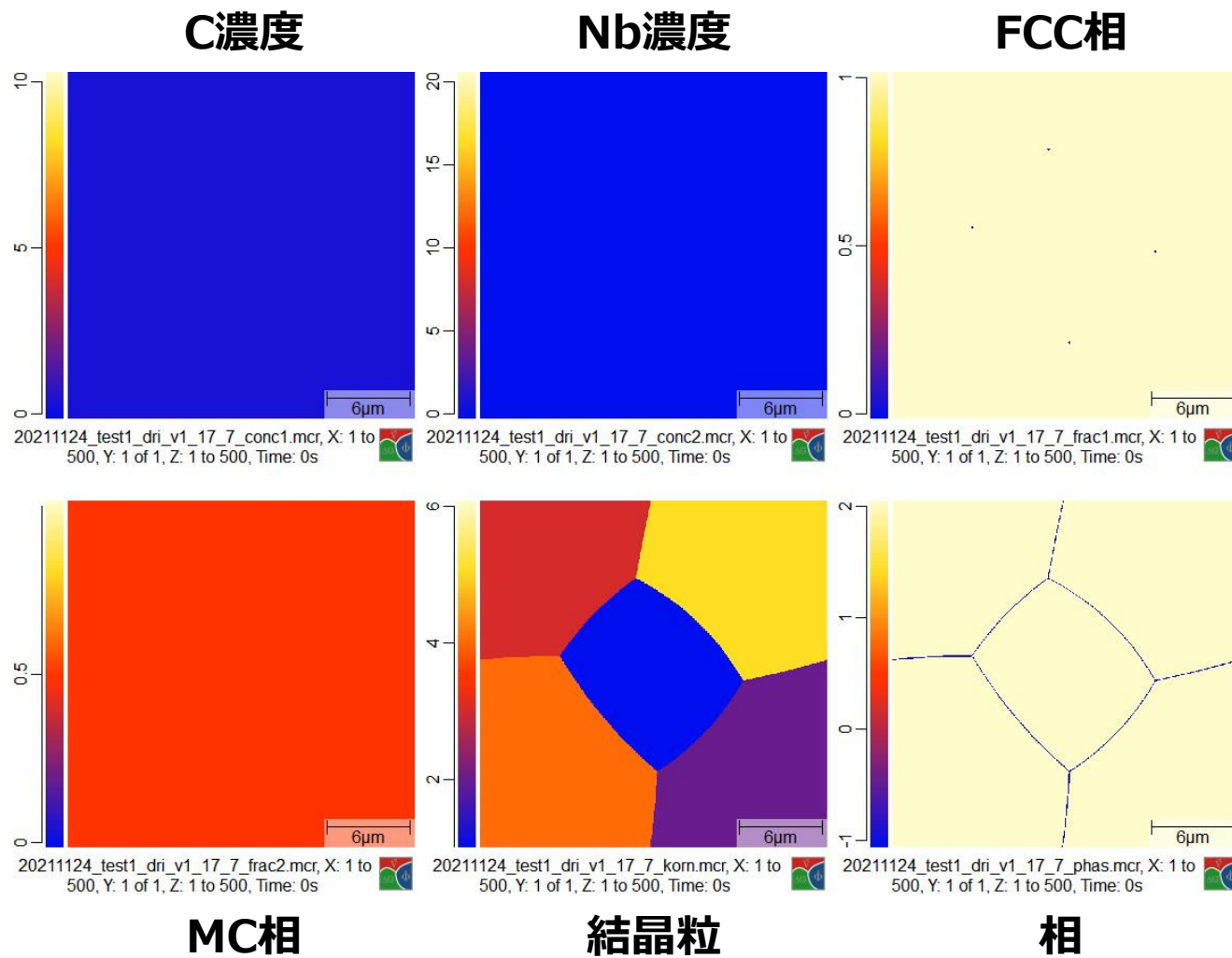
*MICRESSの機能として、析出物を設定しなくても、pinning効果を考慮するオプションもあり



5. Nb添加によるオーステナイト粒界微細化 4/5

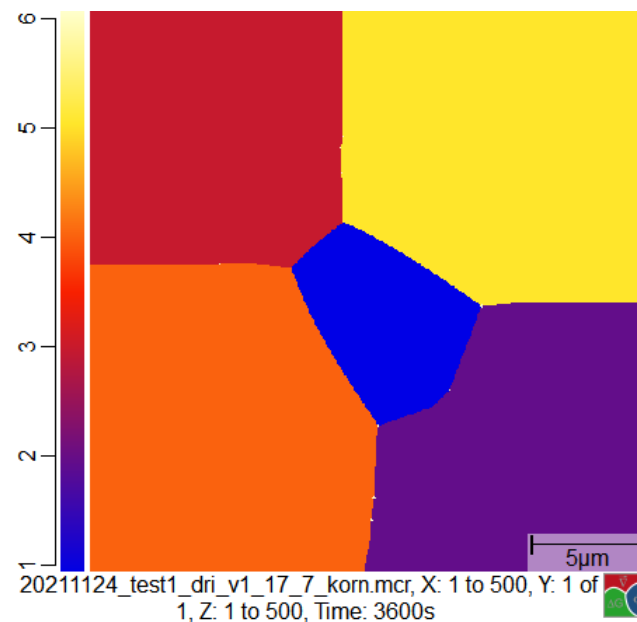
参考文献：Seo, Hyun Joo, et al. "Effect of undissolved Nb carbides on mechanical properties of hydrogen-precharged tempered martensitic steel." Scientific Reports 10.1 (2020)

計算結果：



1h後の組織：

熱処理過程でNbC析出物が生成し、結晶粒界に存在

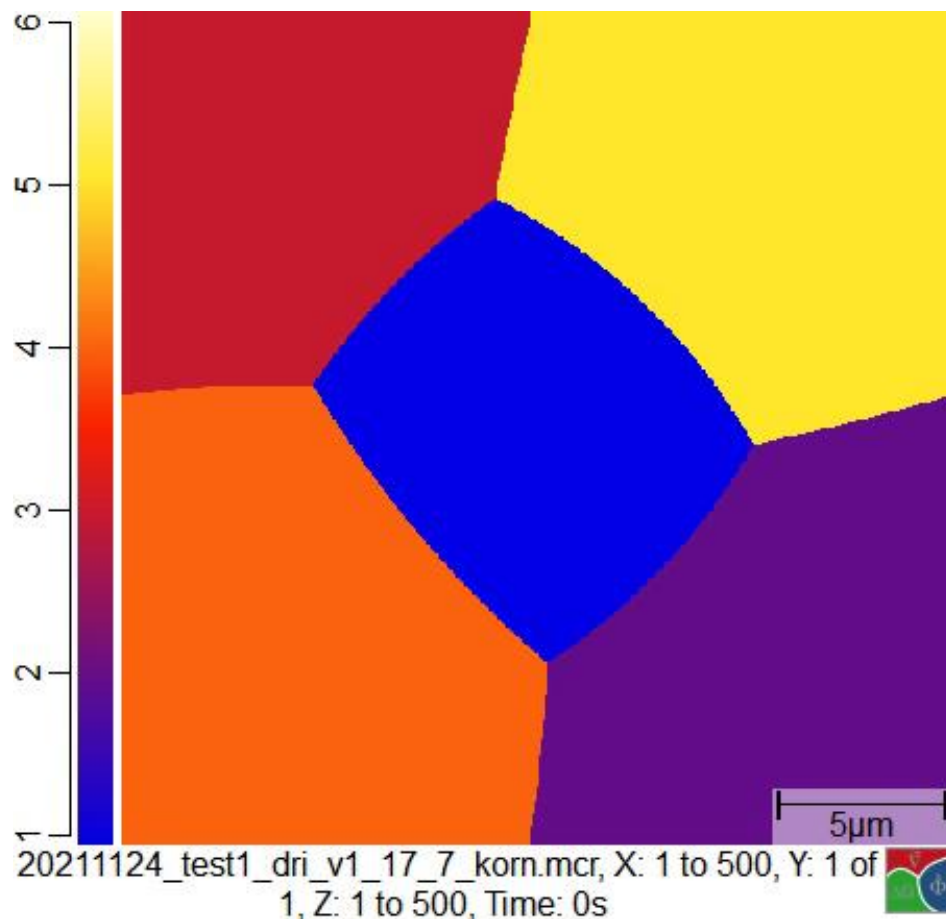


5. Nb添加によるオーステナイト粒界微細化 5/5

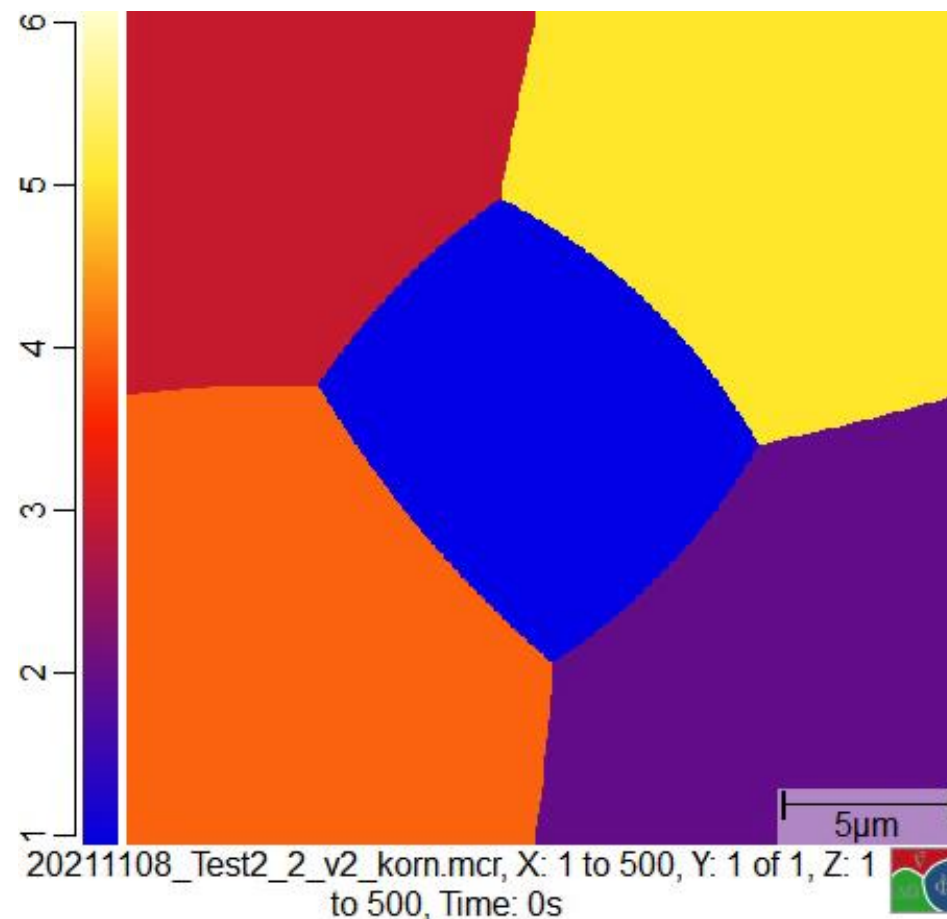
参考文献：Seo, Hyun Joo, et al. "Effect of undissolved Nb carbides on mechanical properties of hydrogen-precharged tempered martensitic steel." Scientific Reports 10.1 (2020)

計算結果：

Nb添加材, Fe-0.5C-**0.02Nb** (wt%)



比較材, Fe-0.5C (wt%)



Thermo-Calc・MICRESSによる材料設計：

耐水素脆化に貢献するオーステナイト粒微細化や水素トラッピングサイトとして寄与する炭化物について、Thermo-CalcやMICRESSを活用することで、対象とする熱処理条件や組成条件に応じた材料設計が可能

今後の展開：

材料プロダクトと機械学習連携で
効率的な最適合金設計：

- 耐水素脆化に寄与する炭化物設計
(焼入れ条件/焼戻し)
- + 焼入れ性設計 (Ms設計)
- + 強度設計 (分散析出物)
- + 合金元素設計 (コストの考慮) など

