

連携記事

水素脆化研究における水素解析技術の進歩と展望

～金属組織から原子スケール対応の水素解析を目指して～

Progress and Prospect of Hydrogen Analysis Technologies on
Hydrogen Embrittlement Studies

—Challenge for Hydrogen Analysis Corresponding to the Scale from Microstructure and Atom—

高井健一
Kenichi Takai

上智大学
理工学部 機能創造理工学科
教授

1 はじめに

自動車などの輸送機器の軽量化に伴う材料の高強度化、機械・構造材料の高強度化だけでなく、近年では、水素エネルギー社会構築に向けての水素脆化克服は緊急の課題である^{1,2)}。これまで、日本鉄鋼協会において、平成5年から「高強度鋼の遅れ破壊」研究会が発足し、当時、昇温脱離水素分析装置が普及し始めた時期でもあり、大気暴露試験、遅れ破壊試験、水素脆化メカニズム解明に必須の鋼中の微量水素が定量化され、さらには水素存在状態の重要性に関する国際的にも先駆的な知見が数多く見出された³⁾。ただし、当時の主な興味の対象は腐食によって高強度鋼へ侵入する水素であった。一方、平成21年に発足した「水素脆化研究の基盤構築」研究会では、燃料電池自動車などを代表とする水素エネルギー社会で使用される高圧水素ガス環境から侵入する水素も対象とし、扱う材料についても高強度鋼だけでなく幅広い金属材料の水素脆化へと視野を広げた⁴⁾。同時期に昇温脱離水素分析法を用いて、各機関で得られた水素量および水素放出温度プロファイルに関するラウンドロビンテストを実施し、昇温脱離水素分析法で得られた結果を共通的に相互利用できる取り組みもなされた⁵⁾。

平成27年に発足した「水素脆化の基本要因と特性評価」研究会においては、潜伏期を含めた水素脆化の進行過程において鋼材内で起こる基本要因を新たな実験・解析手法、および計算科学を用いて原子スケールから解明することを目的とし、62名の委員で38の連携研究テーマを掲げ精力的に研究が進められている。水素脆化の対象となる材料範囲が年々広がりを見せるとともに、金属内の水素の解析技術も着実に進歩し、水素脆化現象の解明へと発展しつつある。

本稿では、水素脆化研究の基盤技術となる金属材料中の水

素解析技術について、水素分布の可視化、水素の存在状態解析、水素の存在位置解析、転位と水素の相互作用解析、格子欠陥検出技術に関する最近の技術、さらには今後の課題と展望について概説する。

2 主な水素解析技術と課題

図1に金属中の各種格子欠陥にトラップされた水素の模式図を示す。実用鋼中の水素は、格子間水素としてほとんど存在しておらず、大部分は原子空孔、転位、結晶粒界、析出物界面などの原子配列の乱れたサイトにトラップされ存在する⁶⁾。これらのサイトにトラップされた水素は、水素脆化へ直接または間接的に影響を及ぼすため、材料内の水素を図1のように可視化できたら、水素トラップサイトを制御することで耐水素脆化特性に優れた材料開発指針へ発展する可能性を秘めている。最終的には図1のような原子スケールでの水素の解析を目標とするが、現状では、以下の(1)～(3)の課題について金属組織から原子スケール対応での取り組みがなされてきた。

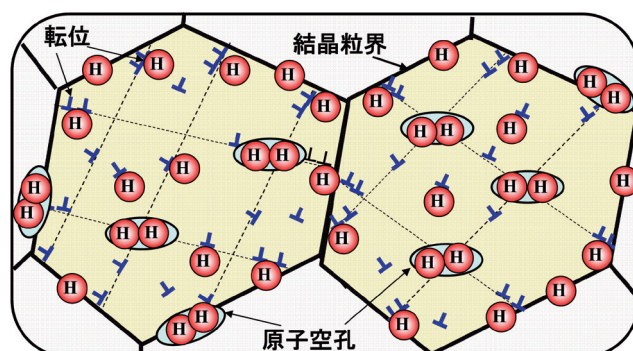


図1 金属中の各種格子欠陥にトラップされた水素の模式図

- (1) 水素との結合エネルギーは？
- (2) 水素の平衡分布と占有率は？
- (3) 応力負荷、ひずみ付与後の水素の挙動は？

図2にこれまで水素脆化研究に活用されてきた主な水素解析技術を示す。金属中の水素拡散係数、水素量、水素の存在状態、水素の存在位置、水素分布の可視化のいずれも水素脆化研究において広く用いられている。その中で本稿では、水素分布の可視化に関して二次イオン質量分析法 (SIMS)、水素の存在状態解析に関して昇温脱離法 (TDS : Thermal desorption spectrometry, TDA : Thermal desorption analysis)、水素の存在位置解析に関して低温昇温脱離法 (L-TDS : Low temperature TDS) の結果の一部を紹介する。

3 水素分布の可視化

金属組織に対応した水素分布を可視化した例として、図3にSIMSの結果を示す¹⁶⁾。鉄鋼材料の代表的な金属組織であるフェライト、パーライト、およびグラファイトで構成された球状黒鉛鋳鉄 (FCD600) を対象材料とし、水素の代わりに同位体の重水素を添加し、可視化した結果である。重水素添加したFCD600をそれぞれ100、200、300℃に加熱した際の重水素の二次イオン像であり、白色部分が重水素濃度の高い箇所である。また、それぞれの二次イオン像に対応する光学顕微鏡による金属組織写真を右側に示す。温度の上昇とともに、フェライト、フェライト/グラファイト界面、パーライト、グラファイトから順に重水素の放出が明瞭に観察され、各金属組織対応の水素分布の可視化が可能である。

図4に、水素添加したFCD600のTDAで得られた水素放出温度プロファイルを示す¹⁶⁾。室温～300℃付近と300～500℃付近に2つの水素放出ピークが認められる。図3の可視化の結果から、低温側の水素放出ピークはフェライト、フェライト/グラファイト界面、パーライトからの放出、高温側のピークは

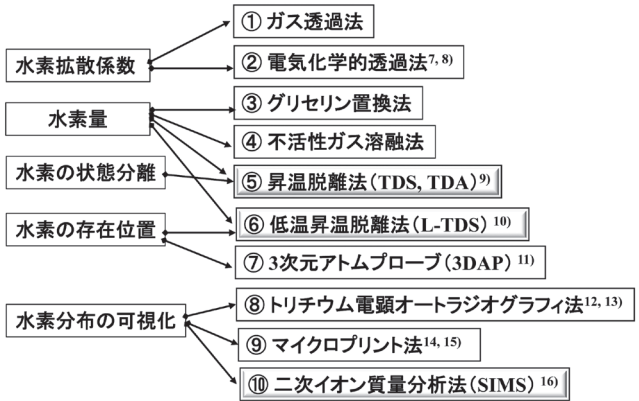


図2 水素脆化研究に活用されている主な水素解析技術

グラファイトからの放出に対応することがわかる。今後は、さらなる高分解能での解析により、き裂先端、破面直下、析出物界面、格子欠陥スケールでの可視化への展開が期待される。

4 水素の存在状態解析

前章で示した金属組織スケールでの水素の可視化から、さらにその下部組織に対応した分離を行うために、水素と各サイトとの結合エネルギー差を利用した水素の存在状態解析の結果を紹介する。水素添加した焼戻しマルテンサイト鋼の水素放出温度プロファイルを図5 (a)、冷間伸線パーライト鋼のプロファイルを図5 (b) に示す¹⁷⁾。焼戻しマルテンサイト鋼に

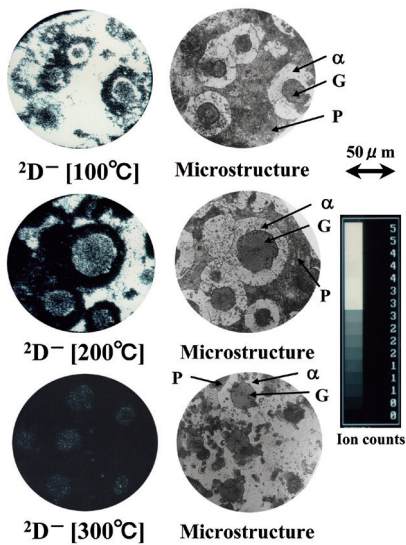


図3 SIMSを用いたFCD600中の重水素分布の可視化結果。重水素添加後、100、200、300℃加熱後の重水素分布の変化。フェライト (α)、パーライト (P)、グラファイト (G)¹⁶⁾

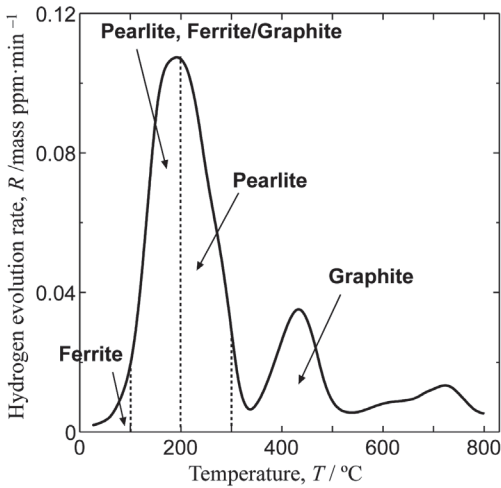


図4 水素添加したFCD600の水素放出温度プロファイル、および図3のSIMSの結果を基に対応させた各温度範囲での水素放出サイト¹⁶⁾

においては、200 °C 以下で放出する低温側のピーク (Peak 1 水素) のみ出現する。30 °C 恒温槽で 48 h、168 h と保持すると、Peak 1 水素は徐々に放出し減少することから、拡散性水素と呼ばれる。一方、冷間伸線パーライト鋼においては、Peak 1 水素の他に、200～400 °C で放出する Peak 2 水素の明瞭な 2 つのピークが出現する。Peak 1 水素は 30 °C 恒温槽保持で徐々に放出し減少するが、Peak 2 水素は減少しないことから、非拡散性水素と呼ばれる。以上、TDA を用いることで、鋼中に侵入した水素を大別して弱いトラップと強いトラップの状態に分離可能である^{18,19)}。このトラップの強弱と水素脆化感受性は直接関係があるため²⁰⁾、材料開発にとっても有効な解析手法である。

次に、bcc 格子の焼戻しマルテンサイト組織中に fcc 格子の残留オーステナイト (γ) 組織を含んだ場合の水素の存在状態を分離した結果を紹介する。図 6 は 13.6% の残留オーステナイトを含んだ高炭素クロム軸受鋼 SUJ2 からの水素放出温度プロファイルを示したものである²¹⁾。190 °C 付近に大きなピーク、300 °C 付近に肩部、さらに 500 °C 付近に小さなピークが出現する。ガウス関数によりピークをフィットした点線を重ねて示す。190 °C ピーク (Peak 1 水素)、325 °C ピーク (Peak 2 水素)、525 °C ピーク (Peak 3 水素) に分離可能である。Peak 1 水素は拡散性水素であり、焼戻しマルテンサイト組織中の各種トラップサイトから放出された水素と考えられる。一方、残留 γ 量を減少させると Peak 2 および Peak 3 水素も減少し、残留 γ を消滅させると、Peak 2 および Peak 3 水素も出現しなかったことから、Peak 2 および Peak 3 水素は、残留 γ 起因の水素であることがわかる。

5 水素の存在位置解析

前章で示した Peak 1 水素は、実際には単一サイトからの放

出でなく、複数のサイトからの水素放出ピークの重ね合わせである。そこで、これら複数の放出サイトに対応する原子スケールでの水素の存在位置まで解析するため、-200 °C から昇温可能な L-TDS を用いて、各種格子欠陥を強調した純鉄の水素放出温度プロファイルのピーク分離を試みた例を図 7 に示す¹⁷⁾。転位密度のみ変化させた純鉄を準備するため、900 °C アニールした純鉄 (99.98 mass% Fe) に各引張りずみを付与後、塑性変形で形成した原子空孔を 200 °C アニールによって消滅させた。これら試験片を同一条件で平衡に達するまでトレーサ水素添加し、直ちに液体窒素へ浸漬し L-TDS で得られた水素放出スペクトルを図 7 (a) に示す¹⁷⁾。ひずみ量の増加、すなわち転位密度の増加にしたがい、約 25 °C ピークの高さが増すことから、この 25 °C ピークは転位からの水素脱離である。

図 7 (b) に水素添加しながら純鉄に各ひずみを付与後、脱

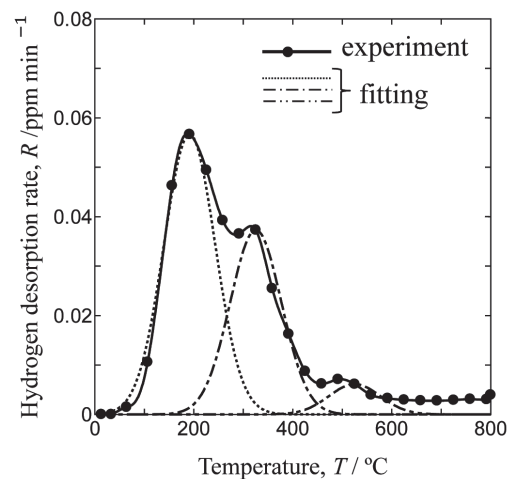


図 6 水素添加した SUJ2 の水素放出温度プロファイル、およびガウス関数によりフィッティングしたプロファイル²¹⁾

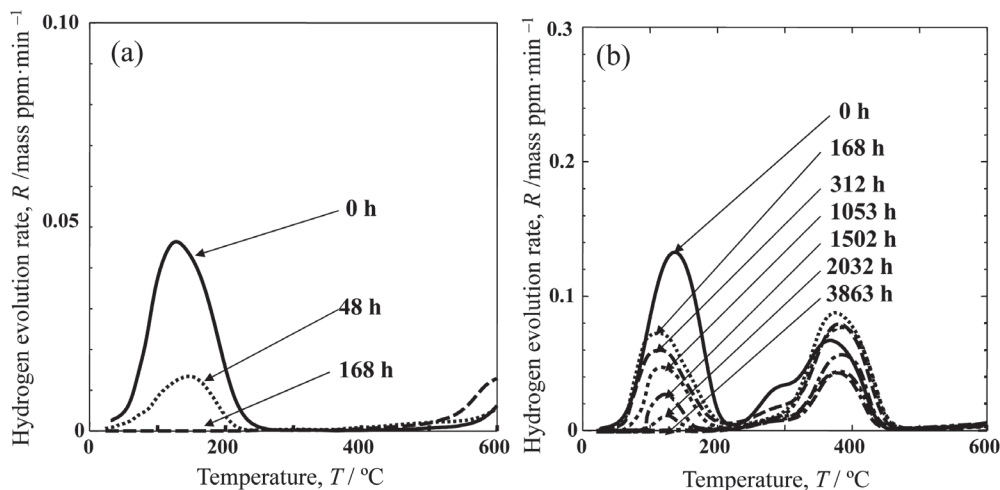


図 5 TDA を用いて得られた水素放出温度プロファイル：(a) 焼戻しマルテンサイト鋼、(b) 冷間伸線パーライト鋼¹⁷⁾

水素し、トレーサー水素添加して直ちに液体窒素へ浸漬し、L-TDSで得られた水素放出スペクトルを示す¹⁷⁾。水素添加なしでひずみを付与した図7 (a) と比較し、水素添加しながらひずみを付与した図7 (b) においては、110 °C 付近に新たな水素放出ピークが出現する。陽電子寿命測定においても、水素添加しながらひずみを付与したときのみ長寿命成分が検出され²²⁾、かつひずみ量が増すにしたがい長寿命成分の陽電子相対強度も増加することが報告されている²³⁾。L-TDSにおける110 °C 付近のピーク (放出温度範囲: -50~200 °C) は原子空孔およびそのクラスターからの水素脱離ピークである。以上、結合エネルギーの比較的小さな複数のサイトからの重ね合わせであるPeak 1水素に関しても、低温TDSを用いることでさらなるピーク分離が可能となり、水素の存在位置まで同定可能である。今後、水素脆化感受性試験と組み合わせることで、水素脆化に関与する格子欠陥の絞り込みなどへの発展が期待される。

6 転位と水素の相互作用解析

機械・構造材料は応力が負荷された状態で使用されることが多い。第1~4章までの水素解析結果は、無応力状態での水素の挙動であった。そこで、応力を負荷した状態における材料中の水素の挙動を *in situ* で検出する目的で、低ひずみ速度引張試験を真空チャンバ内で実施し、そのチャンバに質量分析器 (QMS) を取り付けた装置を用いて、材料の変形過程における水素の放出挙動、すなわち転位と水素の相互作用について検討した結果を紹介する。

図8に水素添加した純鉄を破断まで室温で引張試験した際の (a) 水素放出スペクトル、およびこれに対応した (b) 応力-ひずみ曲線を示す²⁴⁾。上下の図の横軸は対応しており、弾性域において水素放出はなく、塑性変形が始まると急激に放出

される水素が増加し、ピークを迎えた後、塑性ひずみの増加とともに放出される水素は徐々に減少する。この結果は、塑性変形中の転位すべりに伴ってPeak 1水素が輸送され、試験片表面に達しQMSで検出されたことを示している。ただし、ひずみ速度を大きくすると、同一変形量で比較しても輸送される水素の量は低下した²⁴⁾。理由としては、転位の動きに水素が追従できず、転位と水素の相互作用も起こらなかったためと考えられる。今後、応力下での水素-トラップサイト間の結合エネルギー変化、さらには水素脆化の潜伏期を含めた進行過程で刻々と変化する材料内の各種格子欠陥と水素との関係の解析も望まれる。

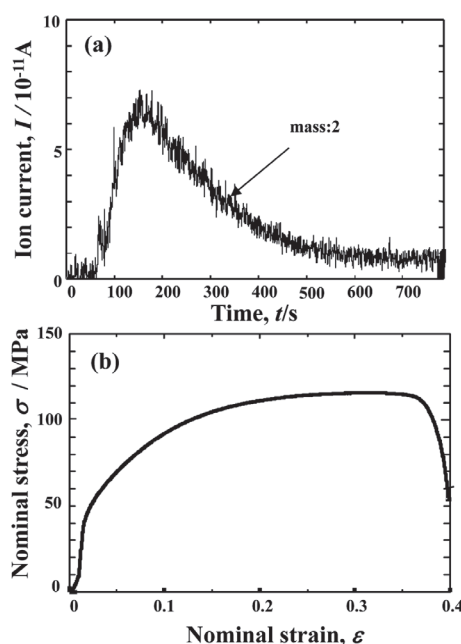


図8 水素添加した純鉄を室温で引張試験した際の (a) 水素放出スペクトル、およびこれに対応した (b) 応力-ひずみ曲線。一定引張速度でひずみ付与したため、(a)の横軸の時間と(b)の横軸のひずみは対応²⁴⁾

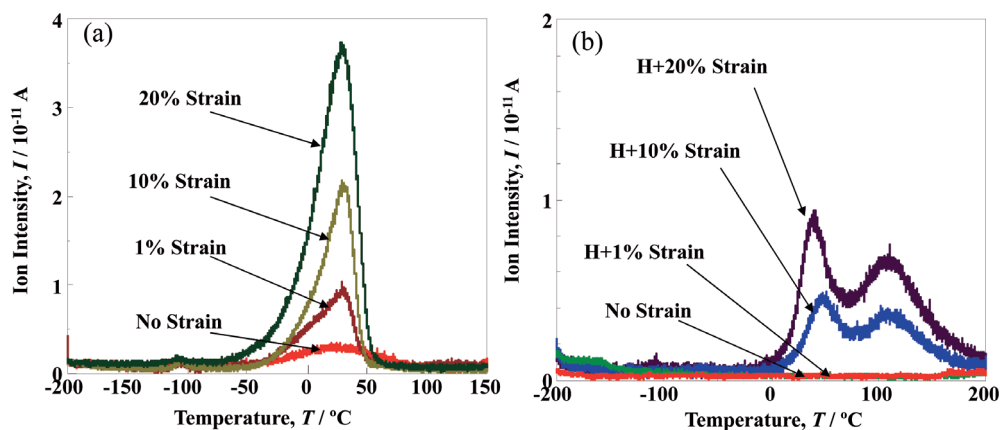


図7 低温TDSを用いて得られた水素放出スペクトル: (a) 各ひずみを付与後200°Cでアニーリングした純鉄、(b) 水素添加しながら各ひずみを付与した純鉄¹⁷⁾

7 水素をトレーサーとした格子欠陥検出技術

一般に、昇温脱離法は鋼中の水素量測定、およびトラップ強さの評価のために利用されている。一方、水素は鋼中を拡散し、自ら格子欠陥を見つけ出し、欠陥密度とその結合エネルギーに依存してトラップされるため、水素を欠陥検出のトレーサーとして用いることも可能である²⁵⁻²⁷⁾。同一条件で添加されたトレーサー水素量の多少を比較することは格子欠陥密度の大小に対応し、またトレーサー水素の放出温度を比較することで結合エネルギーの大小を推定可能である。トレーサー水素添加条件に注意すれば、純鉄中の転位密度とトレー

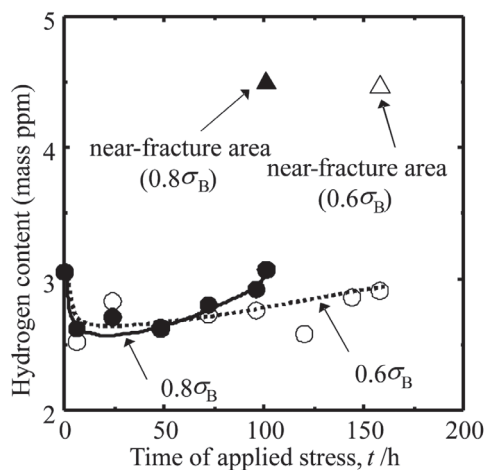


図9 水素存在下で一定応力負荷した焼戻しマルテンサイト鋼におけるトレーサー水素量（格子欠陥量）と応力負荷時間の関係。(○)と(●)は負荷応力 $0.6\sigma_B$ と $0.8\sigma_B$ での平行部のトレーサー水素量、(△)と(▲)は $0.6\sigma_B$ と $0.8\sigma_B$ で破断した破面近傍部のトレーサー水素量²⁸⁾

サー水素量間に直線関係が得られる。図7に示したトレーサー水素添加の結果もこの原理を活用した例である。ここでは、一定応力下で遅れ破壊が起こるまでの格子欠陥量の時間変化に関する結果を示す。

焼戻しマルテンサイト鋼に水素添加しながら一定応力負荷した時間とトレーサー水素量（格子欠陥量）の関係を図9に示す²⁸⁾。なお、水素添加により一定応力下で擬へき開破壊する焼戻しマルテンサイト鋼の結果である。応力負荷直後は可動転位の再配列などにより格子欠陥量が減少するが、その後、応力負荷時間とともに格子欠陥量は増加に転じ、最終的に破断に至る。 $0.6\sigma_B$ において158 h、 $0.8\sigma_B$ において101 hで破断し、格子欠陥の形成は $0.6\sigma_B$ よりも $0.8\sigma_B$ の方が速い。また、破面近傍部のトレーサー水素量（プロット：▲、△）は、破面から離れた部分のトレーサー水素量（プロット：●、○）より著しく多い。また、 $0.6\sigma_B$ と $0.8\sigma_B$ 応力負荷材の破面近傍部のトレーサー水素量はほぼ等しい。この破面近傍部におけるトレーサー水素量の著しい増加は、破面近傍部における格子欠陥の増加を意味する。すなわち、擬へき開破壊する場合は、何らかの格子欠陥が局所的に形成・蓄積することにより破断することが示唆される。

また、図10 (a) に、拡散性水素の有り無しで繰り返し応力負荷した焼戻しマルテンサイト鋼について、 30°C で脱水素し、その後、同一条件でトレーサー水素添加した際の水素放出温度プロファイルの模式図を示す²⁹⁾。矢印で示すように、拡散性水素を含んで繰り返し応力を負荷することにより、その後のTDAで得られたトレーサー水素の放出温度プロファイルにおいて、高温側の水素放出が増加する。この高温側からの放出は、水素-トラップサイト間の結合エネルギーがより高いサイトが新たに形成されたことを示す。

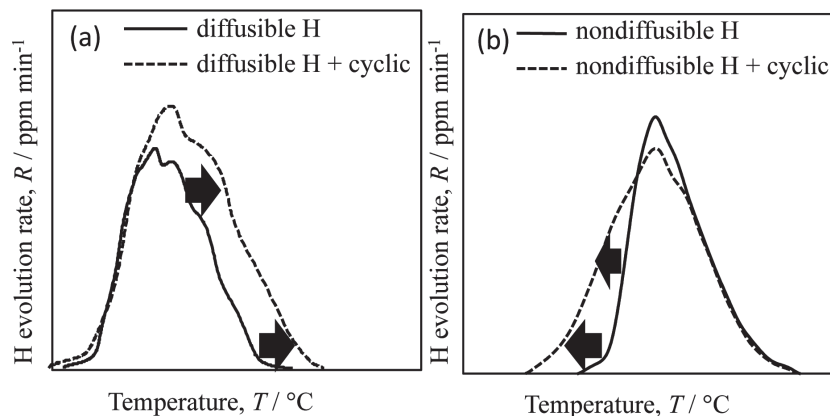


図10 繰り返し応力負荷前後の (a) 焼戻しマルテンサイト鋼中の拡散性水素の水素放出温度プロファイル、および (b) V添加焼戻しマルテンサイト鋼中の非拡散性水素の水素放出温度プロファイルの模式図。矢印で示すように、繰り返し応力負荷後、拡散性水素のプロファイルは高温側へ移動、一方、非拡散性水素のプロファイルは低温側へ移動²⁹⁾

一方、図10 (b) に、非拡散性水素の有り無しで繰り返し応力負荷したV添加焼戻しマルテンサイト鋼中の非拡散性水素の水素放出温度プロファイルの模式図を示す²⁹⁾。矢印で示すように、非拡散性水素のプロファイルにおいては、繰り返し応力負荷によって低温側の放出水素へ移動する。鋼中に侵入した水素はV炭窒化物界面に優先的にトラップされ非拡散性水素となるが、繰り返し応力負荷中の転位すべりによって、V炭窒化物界面にトラップしていた非拡散性水素が脱離・輸送され、不安定な拡散性水素へ状態変化し、各種格子欠陥(空孔、転位、粒界など)にトラップされたためと考えられる。その結果、延性低下を生じ、水素脆化感受性が高まったと推察される。以上、TDAで得られたトレーサ水素量とプロファイルの変化から、材料中の格子欠陥量評価、および形成した格子欠陥の種類の同定が可能である。

8 おわりに

最近の水素脆化研究の裾野の広がり、および水素解析技術の進歩により、各金属組織に対応した水素分布の可視化から、さらに下部組織に対応した水素の存在位置まで検出できるようになった。水素がどこに(格子欠陥レベルでの水素トラップサイトの同定)、どのくらいの強さで(結合エネルギー)、どのくらいの量(占有率)トラップされているかを把握しながら水素脆化試験し、かつ破面近傍の局所領域での解析が進めば、水素脆化の進行過程を原子スケールで解析でき、最終的には水素脆化機構の解明まで期待される。長年研究されてきた水素脆性というマクロな力学特性劣化の問題に対し、原子スケールでの水素解析技術と力学試験とを組み合わせることで、より水素脆性の本質に迫ることが可能である。このような基礎・基盤技術を積み上げ、水素脆性という学際的かつ複雑な現象を紐解くことで、安全で信頼性の高い高強度材料の開発、さらにはより安全な水素エネルギー社会構築への展望が開けると期待される。

参考文献

- 1) 日本鉄鋼協会：ふえらむ, 21 (2016) 1, 2.
- 2) 中村潤, 浄徳佳奈：ふえらむ, 21 (2016) 1, 6.
- 3) 南雲道彦：遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄鋼協会 高強度鋼の遅れ破壊研究会編, (1997), 1.
- 4) 高井健一, 高木周作, 大村朋彦：ふえらむ, 19 (2014) 12, 911.
- 5) H.Suzuki and K.Takai : ISIJ Int., 52 (2012) 2, 174.
- 6) 南雲道彦：水素脆性の基礎, 内田老鶴圃, (2009) 2.
- 7) 吉沢四郎, 山川宏二：防食技術, 24 (1975) 7, 365.
- 8) 羽木秀樹：まてりあ, 33 (1994) 11, 1407.
- 9) W.Y.Choo and J.Y.Lee : Metall.Trans.A, 13A (1982) 1, 135.
- 10) 阿部成晃, 鈴木啓史, 萩原行人, 高井健一：CAMP-ISIJ, 24 (2011) 926.
- 11) J.Takahashi, K.Kawakami, Y.Kobayashi and T.Tarui : Scr.Mater., 63 (2010) 261.
- 12) 齋藤秀雄, 宮沢薫一, 森実：日本金属学会誌, 62 (1998) 3, 215.
- 13) 青木美知子, 齋藤秀雄, 宮沢薫一, 森実, 石田洋一, 南雲道彦：日本金属学会誌, 58 (1994) 10, 1141.
- 14) J.Ovejero - Garcia : J.Mater.Sci., 20 (1985) 2623.
- 15) 小山克己, 伊藤吾朗, 菅野幹宏：日本金属学会誌, 61 (1977) 4, 366.
- 16) K.Takai, Y.Chiba, K.Noguchi and A.Nozone : Metall Mater.Trans.A, 33A (2002) 8, 2659.
- 17) 高井健一：材料と環境, 60 (2011) 5, 230.
- 18) T.Doshida and K.Takai : Acta Mater., 79 (2014) 93.
- 19) 高井健一, 山内五郎, 中村真理子, 南雲道彦：日本金属学会誌, 62 (1998) 3, 267.
- 20) K.Takai and R.Watanuki : ISIJ Int., 43 (2003) 4, 520.
- 21) 長瀬拓, 伊藤卓弥, 西村貴郎, 鈴木啓史, 高井健一：鉄と鋼, 102 (2016) 9, 532.
- 22) K.Sakaki, T.Kawase, M.Hirato, M.Mizuno, H.Araki, Y.Shirai and M.Nagumo : Scr.Mater., 55 (2006) 1031.
- 23) R.Gopaliengar, J.P.Wallace and R.A.Oriani : Mater.Sci. Eng., 68 (1984) 191.
- 24) H.Shoda, H.Suzuki, K.Takai and Y.Hagihara : ISIJ Int., 50 (2010) 1, 115.
- 25) K.Takai, H.Shoda, H.Suzuki and M.Nagumo : Acta Mater., 56 (2008) 5158.
- 26) T.Doshida, M.Nakamura, H.Saito, T.Sawada and K.Takai : Acta Mater., 61 (2013) 7755.
- 27) 高井健一, 廣田翔子, 鈴木啓史, 瀬古祐介, 本橋裕之：日本金属学会誌, 77 (2013) 12, 615.
- 28) T.Doshida, H.Suzuki, K.Takai, N.Oshima and T.Hirade : ISIJ Int., 52 (2012) 2, 198.
- 29) M.Kaneko, T.Doshida and K.Takai : Mater.Sci.Eng.A, 674 (2016) 375.

(2016年8月15日受付)