



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

ミクروسケールの水素脆化試験を目指して

Challenges for Hydrogen Embrittlement Test at Microscale

富松宏太

Kota Tomatsu

新日鐵住金（株）

技術開発本部 鉄鋼研究所

水素・エネルギー材料研究部 主幹研究員

1 はじめに

私は、物理学専攻の博士課程修了後、2009年に旧住友金属工業（株）に入社し、総合技術研究所へ配属された。当時、当社では、鉄鋼材料の耐水素脆化性向上に資する材料設計指針を獲得するため、マイクロ組織単位（母相、粒界、析出物等）で水素が機械特性に及ぼす影響を調査することが望まれていた。一方、配属された研究部では、走査プローブ顕微鏡を利用したナノインデンテーション（NI）装置により局所領域の硬さを測定することで、薄鋼板、鉄道車輪、クランクシャフト等の材料開発が行われていた^{1,2)}。大学院時代、私は、走査プローブ顕微鏡を用い、半導体の表面物性を研究していた^{3,4)}。このような背景から、入社時に私に与えられた課題は、NI法をベースにして、水素が機械特性に及ぼす影響をマイクロ組織単位で解明することであった。

入社後は、期せずして、会社合併や異動で職場環境は変化した。しかし、幸いなことに、私の研究課題は一切変わることなく、主にNI法を用いて、水素がマイクロ組織の塑性変形挙動^{5,6)}や破壊挙動^{7,8)}に及ぼす影響を研究してくることができた。本稿では、紙面の都合上、このうちの破壊挙動に関する取り組みについて紹介し、その中で私が感じたこと、学んだことを述べさせていただきたい。

2 水素中微小曲げ試験

水素脆化は破壊現象であるため、数ある機械特性の中でも破壊靱性に及ぼす水素の影響を解明することが重要と言える。NI法は材料表面に微小圧子を押し込み、記録された圧子の荷重・変位関係より機械特性を評価する試験法である^{9,10)}。この方法では、硬さ、ヤング率、弾性限度等を評価できるが、一般に金属表面にはき裂は発生せず、破壊靱性は評価できない。また、水素は材料中を拡散し脱離するため、材料に水素

を予チャージしても、大気中では、表面付近の水素濃度は短時間で低下してしまう¹¹⁾。NIの圧子の押し込みは、表層（数 μm 以下）に対して行われるため、これは、水素の影響を評価する上で致命的な欠点である。

そこで、私は、収束イオンビーム（FIB）装置の操作方法を一から習得し、図1に示す通り、材料表面にミクروسケールの切欠き付の微小片持ち梁（Micro-cantilever；MCL）を加工することにした。そして、このMCLに対して、NI装置により圧子を押し込むことで曲げ試験を実施することにした。また、材料中に水素を保持するため、電気化学セルを製作し、一連の試験は、電解チャージを行いながら「その場」で実施できるようにした。

3 Ni基合金の水素脆化評価

前述の水素中微小曲げ試験を、まずは、化学プラントや火力発電プラントの配管や構造材に使用されているNi基合金に適用することにした。Ni基合金は、優れた耐食性・耐熱性を有するものの、Ni含有量を増加させると耐水素脆化性が著

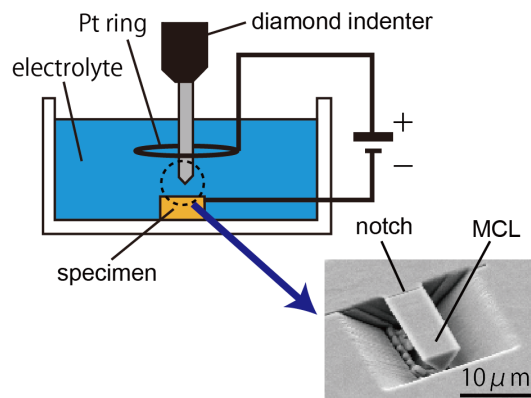


図1 水素中微小曲げ試験の模式図

しく低下し、粒界破壊が生じることが知られている^{12,13)}。水素による粒界割れの素過程には諸説あり、粒界凝集エネルギーの低下¹⁴⁻¹⁶⁾、粒界近傍での空孔性欠陥の生成促進¹⁷⁻¹⁹⁾、せん断変形の局在化による粒界への応力集中²⁰⁾等が報告されている。しかし、Ni基合金の場合、いずれの素過程で粒界破壊が生じるのか定かでなかった。そこで、私は、モデル材である80Ni-20Cr合金について、水素中微小曲げ試験法により粒界性格と粒界破壊挙動との関係を調査し、水素による粒界割れの素過程を探索することにした。

MCLは、ランダム粒界、対応粒界(双晶境界)、および粒内に、その切欠きが位置するようにFIB加工した。図2に、圧子の荷重-変位関係と、水素中で曲げられたMCLの走査電子顕微鏡(SEM)像を示す。大気中では、いずれのMCLにおいても、荷重は単調に増加し、き裂は発生しなかった。一方、水素中では、ランダム粒界に加工されたMCLのみ荷重が低下し、き裂が発生した。観察された荷重低下は、き裂によりMCLの断面積が減少し、曲げ抵抗が低下したことで生じたと理解できる。ランダム粒界は対応粒界と比べて凝集エネルギーが低い。このように、水素により凝集エネルギーの低い粒界が優先的に剥離することから、Ni基合金の粒界割れの原因は、水素による凝集エネルギー低下である可能性が高いことが判明した。なお、電子線後方散乱回折による歪み解析等も加えた詳細な考察は、文献⁷⁾を参照いただきたい。

当時、社内では、試験効率が低い、試験結果に再現性がな

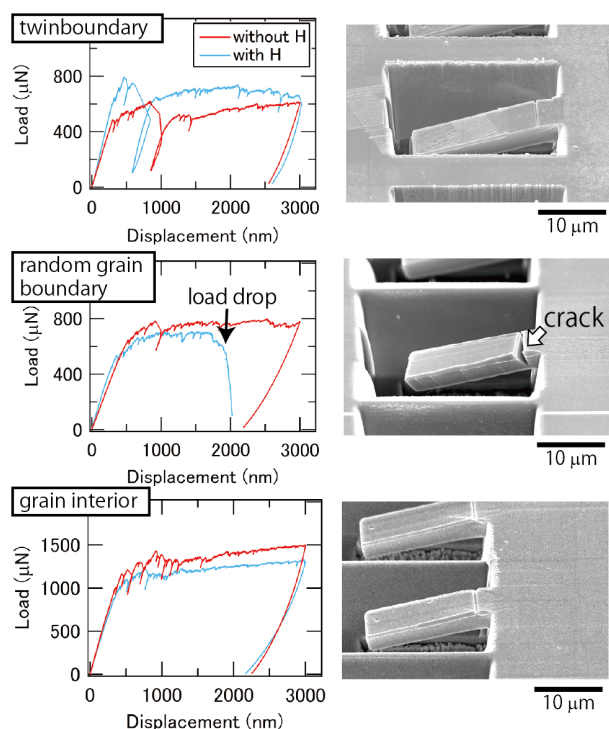


図2 Ni基合金の水素中微小曲げ試験結果⁷⁾

い、等の予想から水素中微小曲げ試験に否定的な意見が少なからずあった。実際、私自身も、水素中微小曲げ試験の実現性については半信半疑であった。しかし、一つ一つの問題を着実に解決していくことで、結果的には、これらの懸念は払拭することができた。このNi基合金の研究を通じ、「～だろう」で事を進めるのではなく、自分の目で確かめることの大切さを実感した。また、目先の分かりやすい成果に捉われるのではなく、大きな目標に挑戦することの大切さも学んだ。

4 伸線パーライト鋼の水素脆化評価

一般に、高強度鋼ほど耐水素脆化性が低い。一方、伸線パーライト鋼は、高強度にもかかわらず、伸線方向の引張に対して優れた耐水素脆化性を発揮する^{21,22)}。パーライト鋼は伸線すると、伸線方向へのラメラの配向、転位密度の増加、集合組織の発達、等が生じる^{23,24)}。しかし、耐水素脆化性の向上に寄与しているミクロ組織や水素脆化き裂の伝播経路は、これまで仮説に留まり、実験的に立証されたことはなかった。そこで、水素中微小曲げ試験の局所性を活かし、ラメラ組織の耐水素脆化性について異方性の有無を調査した。さらに、本手法により意図的に停留き裂を作成し、これをSEMと透過電子顕微鏡(TEM)により観察した。

図3に、私がFIB加工した3種類(Type A-C)のMCLの模式図を示す。ラメラの配向が等しい単一のコロニー内に切欠きが配置されるようにし、切欠きがラメラ界面と平行なMCL(Type A)と、垂直なMCL(Type B、Type C)を用意した。

図4に、測定された圧子の荷重-変位関係と、水素中で曲げられたMCLの切欠き部のSEM像を示す。水素中でのみ荷重が低下し、切欠き底にき裂が発生した。そして、荷重低下の勾配とき裂長さは、Type A、Type B、Type Cの順で、大きく(長く)なった。荷重低下の勾配はき裂伝播が容易なほど急に

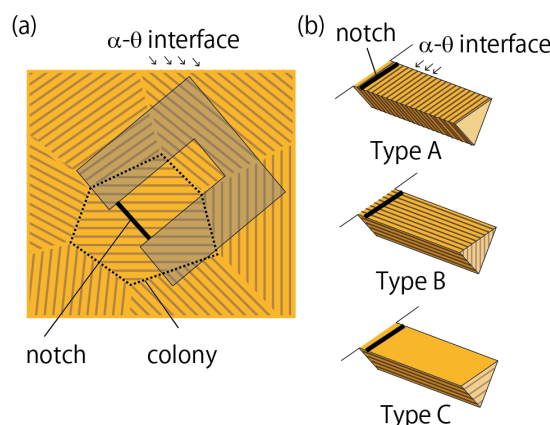


図3 伸線パーライト鋼表面にFIB加工したMCLの(a)加工位置と(b)切欠き向き⁸⁾

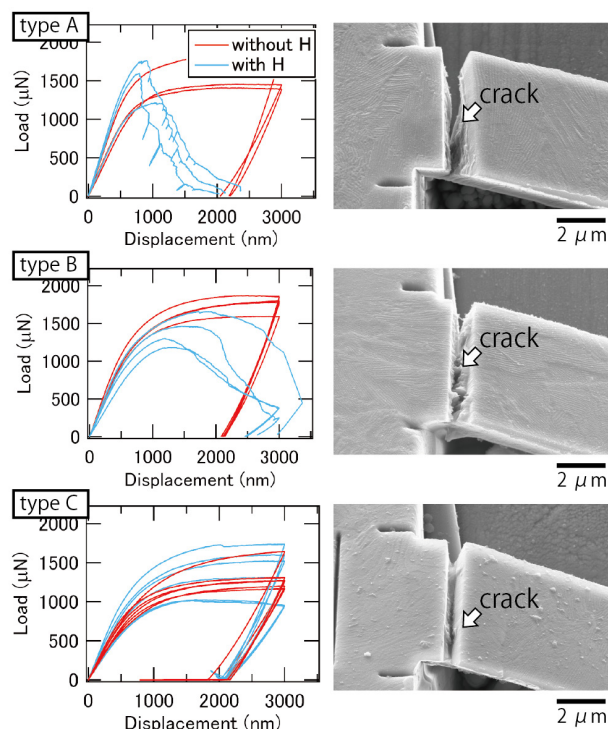


図4 伸線パーライト鋼の水素中微小曲げ試験結果⁸⁾

なる。図4の結果から、ラメラ組織の耐水素脆化性は異方的であり、水素脆化き裂はラメラ界面と垂直より平行な方向に伝播しやすいことが判明した。同時に、伸線パーライトの優れた耐水素脆化性には、伸線によるラメラ界面の配向が一因であることが立証された。

さらに、曲げ試験を中断して停留き裂の作成を図ったType AのMCLを、FIBのlift-out法²⁵⁾により試料表面から摘出し、TEMで観察した。図5にTEMの明視野像と格子像を示す。水素脆化き裂はナノスケールでラメラ界面を伝播しており、ラメラセメントタイトの分断位置で停留していた。これらの結果から、水素脆化き裂の優先伝播経路がラメラ界面であることも特定できた。文献⁸⁾に詳しい説明は譲るが、荷重-変位曲線とSEMで計測したき裂長さから、ラメラ界面のき裂伝播に関する破壊靱性値も $1.7 \text{ MPa m}^{1/2}$ と見積もられ、マクロ試験で得られる一般的な高強度鋼の水素脆化の破壊靱性値より一桁小さいことも判明した。

そのミクロ組織の複雑さから、伸線パーライト鋼はNi基合金より高度なFIB加工技術が求められた。さらに、その腐食のし易さや高い強度から、伸線パーライト鋼はNi基合金より厳しい試験条件が求められた。前述のNi基合金の研究で、精確に試験結果を得られるようになるまで、私は、何十個もMCLをFIB加工し曲げては、失敗を繰り返した。その結果、FIB加工から試験データの解析に至るまでの様々な過程において、ノウハウを蓄積することができた。Ni基合金で

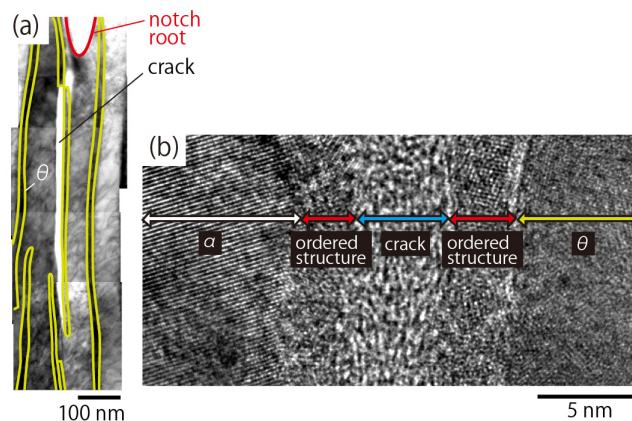


図5 伸線パーライト鋼の水素脆化き裂の(a)明視野像と(b)格子像⁸⁾

の経験があって初めて、伸線パーライト鋼の研究が遂行できたと言える。私は、自ら手を動かし、出てきた結果にとことん向き合うことで、進歩的な研究ができることを身をもって知った。

また、本研究は、チームワークの大切さを認識する機会にもなった。素材準備では、当社の小此木真氏や千田徹志氏にご協力いただいた。TEM観察や理論計算では、当社の網野岳文氏と川上和人氏（現：日鉄住金テクノロジー（株））にご協力いただいた。当時、伸線パーライト鋼については、既存の前処理法では、表面にMCLをFIB加工することができなかった。このため、日鉄住金テクノロジー（株）の縄松泰輝氏には、最適な前処理法を確立いただいた。今振り返ると、上述の成果には当社の組織力が欠かせなかったと感じる。本研究にご協力いただいた方々には、改めて感謝を申し上げたいと思う。

5 おわりに

水素脆化研究は半世紀以上の歴史があるが、未だその機構については議論が絶えない。また、水素脆化は、物性物理学、電気化学、破壊力学、等の様々な研究分野の現象が複雑に絡まり合って発生する。これらの事実は、独創的なアイデアや先進的な分析技術に挑戦すること、異なる要素技術を持った研究者・技術者が協働して臨むことが、水素脆化研究には不可欠であることを示唆している。将来、私は、これまで培った経験を活かし、より有用なミクロスケールの水素脆化試験法を提案していきたいと考えている。同時に、共同研究や学協会活動を通じ、社内のみならず社外の研究者・技術者とも連携することで、ミクロな観点から水素脆化機構を解明し、材料開発に貢献していきたいと考えている。

参考文献

- 1) F.Katsuki and M.Yonemura : Wear, 263 (2007), 1575.
- 2) K.Hayashi, K.Miyata, F.Katsuki, T.Ishimoto and T.Nakano : J. Alloys Compd., 577 (2013), S593.
- 3) K.Tomatsu, K.Nakatsuji, T.Iimori and F.Komori : Surf. Sci., 601 (2007), 1736.
- 4) K.Tomatsu, K.Nakatsuji, T.Iimori, Y.Takagi, H.Kusuhara, A.Ishii and F.Komori : Science, 315 (2007), 1696.
- 5) K.Tomatsu, K.Miyata and T.Omura : ISIJ Int., 56 (2016), 418.
- 6) K.Tomatsu, T.Omura, Y.Nishiyama and Y.Todaka : ISIJ Int., 56 (2016), 2298.
- 7) K.Tomatsu, H.Kawata, T.Amino, T.Omura, N.Maruyama and Y.Nishiyama : ISIJ Int., 57 (2017), 564.
- 8) K.Tomatsu, T.Amino, T.Chida, S.Uji, M.Okonogi, H.Kawata, T.Omura, N.Maruyama and Y.Nishiyama : ISIJ Int., 58 (2018), 340.
- 9) W.C.Oliver and G.M.Pharr : J. Mater. Res., 7 (1992), 1564.
- 10) 大村孝仁 : 金属, 78 (2008), 238.
- 11) A.McNabb and P.K.Foster : Trans. Metall. Soc. AIME, 277 (1963), 618.
- 12) K.Miyata : Metall. Mater. Trans. A, 34A (2003), 1249.
- 13) 河野佳織 : 新日鉄住金技報, 404 (2016), 52.
- 14) R.P.Frohberg, W.J.Barnett and A.R.Troiano : Trans. ASM, 47 (1955), 892.
- 15) R.A.Oriani and P.H.Josephic : Acta Metall., 22 (1974), 1065.
- 16) M.Yamaguchi, K.Ebihara, M.Itakura, T.Kadoyoshi, T.Suzudo and H.Kaburaki : Metall. Mater. Trans. A, 42A (2011), 330.
- 17) M.Nagumo, M.Nakamura and K.Takai : Metall. Mater. Trans. A, 32A (2001), 339.
- 18) M.Nagumo and H.Matsuda : Phil. Mag. A, 82 (2002), 3415.
- 19) M.Hatano, M.Fujinami, K.Arai, H.Fujii and M.Nagumo : Acta Mater., 67 (2014), 342.
- 20) D.G.Ulmer and C.J.Altstetter : Acta Metall. Mater., 39 (1991), 1237.
- 21) B.Marandet : Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, NACE-5, NACE, Houston, (1977), 774.
- 22) T.Fujita and T.Yamada : Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, NACE-5, NACE, Houston, (1977), 736.
- 23) J.D.Emburr and R.M.Fisher : Acta Metall., 14 (1966), 147.
- 24) V.K.Chandhok, A.Kasak and J.P.Hirth : Trans. ASM, 59 (1966), 288.
- 25) L.A.Giannuzzi, J.L.Drown, S.R.Brown and R.B.Irwin : Microscopy Res. Tech., 41 (1998), 285.

(2017年12月21日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

大阪大学 大学院基礎工学研究科 機能創成専攻 教授

尾方 成信

富 松氏とはここ数年来、水素脆化現象に関して深く議論をする機会をいただいております。富松氏は実験、私は計算を主な手段として、同じ水素脆化現象の解明という難題の切り崩しに奮闘してきました。このような関係ですから、先輩研究者というよりはむしろ、異なる視点を持つ研究者という立場でコメントさせていただきたいと思います。

富松氏とはじめて研究の議論をしたのは5年ほど前になります。私のところに来られるのですから計算による現象解明の依頼であることはわかっておりました。最初私はメカニズムが全く明らかな実験結果をどんと見せられて、これを解明してくださいと言われるもの思っていました。しかし拝見した富松氏の実験は、論理的考察の末に立てた独自の仮説に基づき実施された系統的なもので、仮説をひとつひとつ理詰めで検証しようとしたものでした。物理現象をブレイクダウンし、現象の本質の抽出という最も困難な仕事に挑戦されていることに大変感銘を受けました。これは一流研究者の条件であり、この人となら深く広く議論が展開できると感じたのをおぼえています。富松氏が原稿のなかでマルチフィジクスやミクロ実験を指向されているところにも現象の本質の抽出を重要視する姿勢を強く感じます。その後の議論でも富松氏から提起される問題はとても的確でかつ興味深く、

今もわくわくしながら議論を続けさせていただいております。富松氏の研究に対する取り組みや優れた研究成果を拝見して、やはり真理の探求には、問題解決の鍵となる部分をいかに的確に抽出できるかが最重要であると再認識します。これは誰かに教えられてできるものではなく、日頃の研究に対する真摯な姿勢や経験、さらには生まれ持ったセンスも必要かもしれません。富松氏はそれらを備えておられ、今後のさらなる飛躍を確信するものです。

そんな富松氏ですが敢えて助言させていただくならば、誰もが想像しない驚きのアイデアや挑戦的課題の提案がもっとあってもよいと思います。人よりも先を見通す能力をお持ちであるがゆえに難しいのかもしれませんが、たまにはあまり先を考えずに、もっともっと大胆になっていただきたいと思います。原稿でもそれを意識されているようにお見受けしますが、まだまだできると思います。研究はチームワークも大事ですが、革新的研究者が新たな領域を開拓することがそれ以上に大事だと思います。これを意識すれば、想像もしない新たな研究の進展やご自身の新たな可能性を見出すことができ、ついには次世代を担う研究者に成長されるものと確信します。今後のお付き合いの中で私自身もそういうことを意識して接してみたいと思います。最後に富松氏のますますのご発展を祈念して筆を置きたいと思います。

JFEスチール(株)スチール研究所 界面科学研究部 部長

石川 信行

水 素脆化研究で既にご活躍されている富松さんに対して先輩研究者というのも大変恐縮ですが、同じ研究分野の仲間として期待を述べさせていただきます。富松さんの取り組まれている水素脆化はボルトの遅れ破壊や油井管の応力腐食割れなど、古い歴史を持つものであり、国内外で多くの研究者が現象解明と耐水素脆化性能の改善に取り組んでおります。近年では、水素インフラ用材料や自動車用ハイテンの高強度化などからも、水素脆化研究の重要性が今まで以上に高まっています。水素による脆化メカニズムとしては、HEDE (Hydrogen enhanced decohesion) やHELP (Hydrogen enhanced localized plasticity) など、様々なモデルが提案されており、新しい解析技術や原子シミュレーションの進展などもあり、その現象解明が進んできてはおりますが、統一的な機構解明までには至っておりません。

その中で、富松さんは精力的に水素脆化研究に取り組み、大きな成果を挙げられております。富松さんの開発されたナノインデンテーションによる水素中微小曲げ試験方法は革新的であり、材料の根源的な挙動解明に極めて有望な手法と考えられます。SEM/EBSDによる方位解析やFIBによるナノサイズの試験片加工など精緻でかつ根気の必要な実験手法と言えますが、特定の結晶方

位や粒界関係を有する試験片を加工可能であり、結晶レベルの材料挙動が水素環境下で評価できる非常にユニークな技術です。今後原子シミュレーションとの組み合わせなど、結晶レベルからの水素脆化解明に大いに役立つものと期待しております。

富松さんは水素脆化研究会や学振190委員会などでも中心的な活躍をされており、一昨年には学振の代表としてInternational Hydrogen Conference 2016にも参加され、私も会場でお会いしました。発表内容はもとより、世界の先端研究者と臆せず積極的に議論する姿は大変頼もしく感じられました。近年、鉄鋼協会講演大会の水素脆化セッションが活況を呈しており、また国際会議でも日本からの発表が増えている通り、日本は水素脆化で最高レベルの研究を行っていると考えられますが、世界をリードしていくためには、海外研究者とのコミュニケーション力と論文投稿などによる強力な発進力が必要になります。富松さんは間違いなく先頭に立ち、世界最先端の研究者と肩を並べられる人材であると確信しております。私も、富松さんの研究成果に刺激を受け、水素脆化研究の面白さがさらに増してきており、今後様々な場面でお会いし議論できることを非常に楽しみにしております。富松さんのますますのご活躍を祈念しております。