躍 動
若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

水素脆化の研究を通しての学びと感謝

Learning and Gratitude through Research on Hydrogen Embrittlement

河盛　誠
Makoto Kawamori
(株) 神戸製鋼所
技術開発本部　材料研究所
表面制御研究室　主任研究員

1 はじめに

この度は、ふぇらむ「躍動」の貴重な機会を頂きまして、ありがとうございます。私は現在、株式会社神戸製鋼所の技術開発本部 材料研究所 表面制御研究室に所属しており、主に水素脆化や腐食の研究開発に携わっております。この記事を読まれる多くの方はご存じのことかと思いますが、鋼の高強度化は、自動車をはじめとする輸送機器の軽量化によるCO_2排出量削減や材料使用量削減につながるため、環境負荷の低減に有効な手段の1つです。一方、高強度鋼は一般的に水素脆化感受性が高くなるため、水素脆化の抑制が実用上の課題となります[1,2]。腐食を伴う水素脆化の大まかな機構として、腐食環境で発生した水素の一部が材料に侵入し、応力やひずみの分布や材料組織の影響を受けて水素が拡散・集積し、き裂発生および進展することで破断に至ります。すなわち、水素脆化は材料、環境、応力・ひずみの各因子が組み合わさった特定の条件下で引き起こされます[3-5]。水素脆化に関する研究開発は古くから行われておりますが、メカニズムの詳細については不明点も多く、水素脆化の本質的な理解と完全な克服には至っていません。その理由として、例えば低合金鋼の水素脆化は10^{-2}-10^{-1}mass ppmオーダーの微量水素で引き起こされ定量が難しいこと、応力やひずみの分布に伴い複雑に変化する水素の分布評価が難しいこと、水素が室温でも容易に拡散し経時変化を把握する必要があること、などが挙げられ、これらを明らかにするための技術開発が必要になります。そこで今回は上記課題に対して構築した「材料の微量水素評価技術」「応力・ひずみの影響把握のための水素分布可視化技術」「環境の把握のための水素侵入in-situ測定技術」に3つの技術について紹介させて頂きます。また、水素脆化の研究を通して日ごろから大変お世話になっております関係者様に、この場をお借りして感謝の思いを述べさせて頂きたいと思います。

2 材料の微量水素評価技術[6]

水素脆化挙動を把握する上では、材料中の水素量を正しく把握することが重要になります。水素量測定には一般的に、材料を昇温させて放出される水素を定量する昇温脱離分析が用いられ、0.01 ppmオーダーの微量な測定が可能です[7]。しかしながら、測定前処理が測定結果に与える影響が大きいにも関わらず、従来報告例はほとんどありませんでした。例えば腐食した鋼材は表面にさびが形成されますが、さびが付着した状態で昇温脱離試験を行うと、さび由来の水素が発生するため、水素量を過度に多く評価してしまいます[8]。そのため、さびを除去する必要があり一般的にブラスト処理が頻繁に用いられますが、本研究ではブラスト処理によって鋼に水素が侵入する現象を初めて明らかにしました。腐食していない鋼にブラスト処理した試験片（1500MPa級のSCM435鋼）の水素放出曲線を図1aに示しますが、10^{-2}-10^{-1}mass ppmオーダーの多くの水素が侵入することがわかります。また腐食した鋼にブラスト処理をしてさびを除去した試験片の水素放出曲線を併せて示しておりますが、これは腐食で侵入した水素とブラスト処理由来の水素が重畳された結果になります。ブラスト処理に伴う水素量増加によって腐食由来の水素量を過大に評価してしまうと、場合によっては使用環境を実態より過酷なものとして高強度鋼の適用可否を見誤ってしまう問題があります。腐食由来の水素量を精緻に測定するためには、ブラスト処理による鋼への水素侵入の機構を明らかにした上で、それを抑制する評価技術が必要でした。そこでブラスト処理の水素源の詳細を調査した結果、砥粒に含まれる水分が大きく影響することを明らかにしました。ブラスト処理による鋼への水素侵入の機構の模式図を図2に示します。ブラスト処理によって露出した活性な鋼新生面によって、砥粒に含まれる水分が還元されて水素発生し、その一部が拡散性水素として鋼中に侵入します。また、ブラスト処理後の鋼

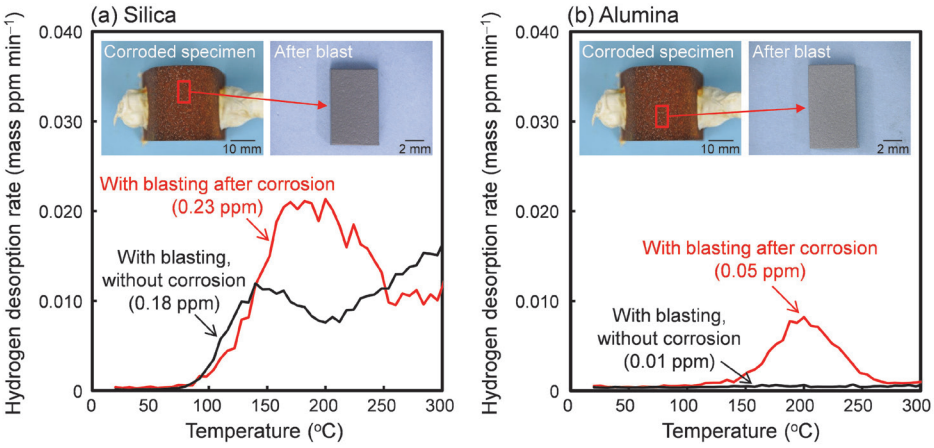

図1　U曲げ試験片（SCM435鋼）の水素放出曲線に及ぼすブラスト処理の影響（a:通常の珪砂を砥粒に用いた場合、b:水分量の少ないアルミナを用いて水素侵入を抑制した場合）[6]（Online version in color.）

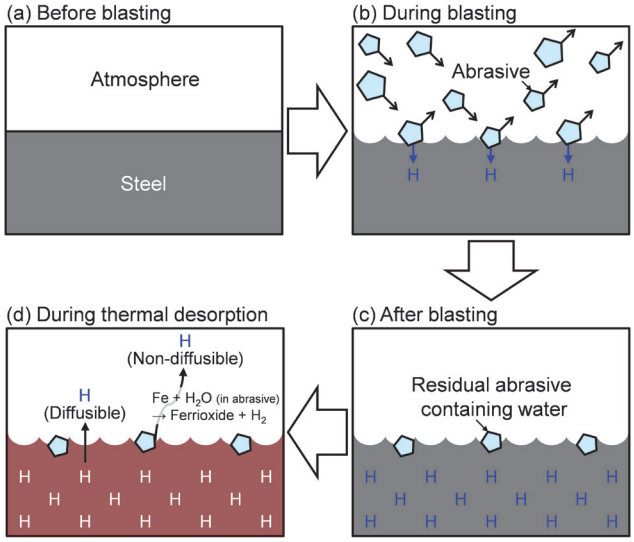

図2　ブラスト処理による鋼への水素侵入機構の模式図[6]（Online version in color.）

表面には水分を含む砥粒が残存します。これに対し昇温脱離分析を行うと、鋼中の拡散性水素は100～200℃域の低温側にピークを持って放出され、さらに高い温度では鋼表面の砥粒に含まれる水分と鋼とが反応して水素発生した結果、300℃でも低下しきらない高温側の水素放出として検出されたと考えられます。砥粒に含まれる水分が主な原因と明らかにできたため、ブラスト処理による水素侵入を抑制するためには、水分量の少ない砥粒を用い、水素侵入反応を抑制することが有効と考えられます。そこで水分量の少ないアルミナ砥粒を用いて、水素侵入反応を抑制するために短時間のブラスト処理を繰り返し行う手法を考案しました。これにより、図1bに示すようにブラスト処理による水素侵入を低減でき、腐食由来の水素を正しく評価できることを実証しました。本技術は、腐食した鋼の水素量を精緻に測定するための水素量測定方法を提供するものであり、今後の研究に活用されることを期待しております。

3 応力・ひずみの影響把握のための水素分布可視化技術[9]

水素脆化は材料中の水素量だけでなく、応力やひずみが強く影響します。環境から侵入した水素は応力集中部に集積して水素脆化を促すといわれております[10,11]。また、ひずみによって導入された転位や空孔が水素のトラップサイトとして作用し、水素と相互作用することで脆化に影響することが報告されております[12]。例えば成形加工した鋼材においては、応力やひずみが局所的に高くなる場合があるため、水素脆化の発生を理解する上では、応力・ひずみに伴い変化する局所の水素分布を把握することが重要になります。軽元素である水素の分布を評価することは一般的に難しく、可視化技術としては水素マイクロプリント法や3次元アトムプローブ法、二次イオン質量分析法（SIMS：Secondary Ion Mass Spectrometry）などが開発されております[13]。その中でもSIMSは高感度、数十μm以上の領域を評価可能などの利点を有しており、本手法を活用した応力・ひずみの影響把握のための水素分布可視化技術の構築に取り組みました。引張応力によって水素脆化が促進され、逆に圧縮応力を付与することで水素脆化を抑制できる可能性が報告されておりますが[14]、直接的に可視化して実証した例はありませんでした。そこで本研究では、ショットピーニングとその後の低温焼きなまし（SPL：Shot Peening and subsequent Low-temperature annealing）を行うことにより、ひずみによる水素トラップ量を低減しつつ鋼表面に圧縮残留応力を付与す

ることで水素脆化を抑制する手法を考案するとともに、鋼表面での水素可視化を検討しました。図3に焼戻しマルテンサイト鋼（2000MPa級）の水素脆化に及ぼすSPLの影響を示します。陰極チャージ法（図3a）と腐食試験（図3b）で水素添加した両方法において、SPL処理により耐水素脆化特性が向上することが確認されます。また、SP未処理材およびSPL処理材の局所水素分布観察結果を図4に示します。図4aは重水素イオンのマッピング像であり、図4bはマッピング像の中央50 μm幅での重水素イオンのラインプロファイルになります。SPL未処理材では、表層部と中央部の重水素強度は同程度であり、比較的均一に重水素がトラップされています。一方、SPL処理材では表層部における重水素強度は中央部と

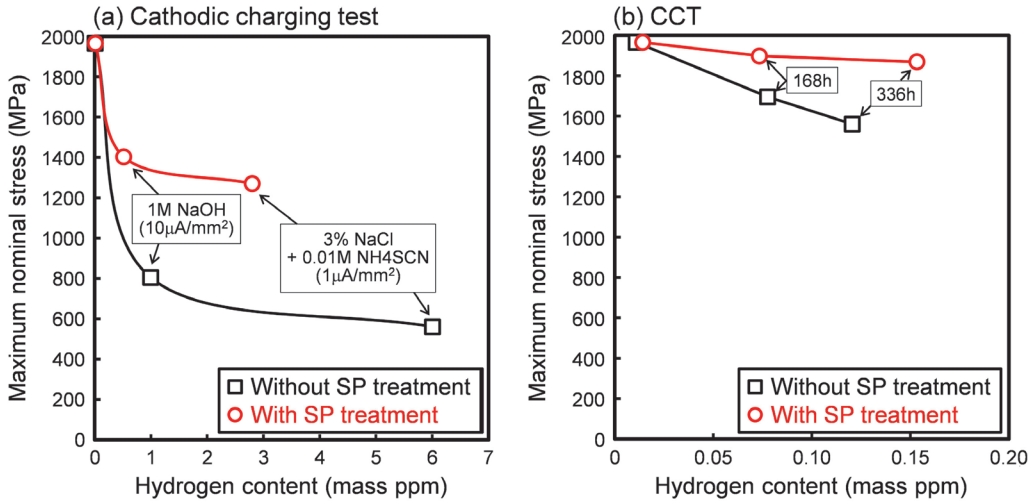

図3　焼戻しマルテンサイト鋼の耐水素脆化特性に及ぼすSPL処理の影響（a:陰極チャージ試験、b:複合サイクル試験での水素添加）[9]（Online version in color.）

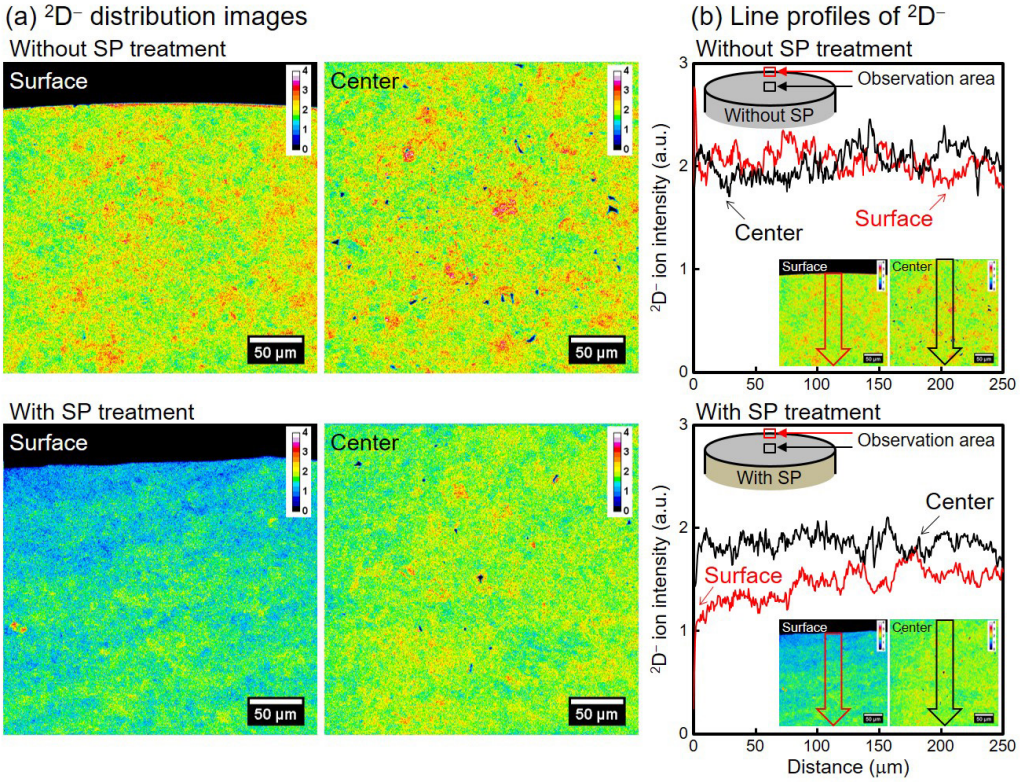

図4　SIMSによる重水素可視化結果（SPL処理なしの試験片およびSPL処理により鋼表面に圧縮残留応力を付与した試験片の表面および中央部）[9]（Online version in color.）

比較して低く、SPLで導入された塑性ひずみによる重水素トラップの増加は確認されず、圧縮残留応力の分布と相関が確認されました。すなわち、SPL処理で導入された圧縮残留応力によって水素濃度が減少し、水素脆化の抑制に有効であることを実験的に示しました。本技術は、応力・ひずみ分布を有する高強度材料の水素脆化研究に活用されることを期待しております。

4 環境の把握のための水素侵入 in-situ測定技術[15)]

実環境での水素脆化挙動の把握を困難にしている原因として、水素は室温でも動きやすく鋼中水素量が複雑に経時変化することが挙げられます。水素脆化した材料の回収および解析といった言わば死体解剖的な従来の調査では、水素脆化の発生時期やそのときの水素量などの情報が失われてしまう問題がありました。したがって水素脆化の機構解明に向けては、水素侵入と水素脆化の経時変化を詳細に把握することが重要と考えられます。しかしながら、実環境下での鋼の侵入水素量と水素脆化発生を同時にin-situ測定し、詳細に解析した報告例はありませんでした。そこで本研究では、大気腐食環境での水素侵入と水素脆化との関係をin-situ測定技術を用いて調査しました。水素侵入の評価には水素透過試験法[16)]を用いたin-situ測定を行い、水素脆化の評価にはひずみゲージ法を用いた破断検知のin-situ測定を行いました。調査結果の一例を図5に示します。大気暴露試験を行ったU曲げ試験片（1500MPa級のSCM435鋼）では、ひずみゲージの急激な低下が見られた時刻（7月15日の深夜）に水素脆化による割れが発生したとわかります。実際に写真に示すように、U曲げ試験片には水素脆化に起因する割れが発生していることが確認されました。水素透過試験での水素侵入in-situ測定結果を図5bに示します。割れの発生日に水素透過電流値が高く

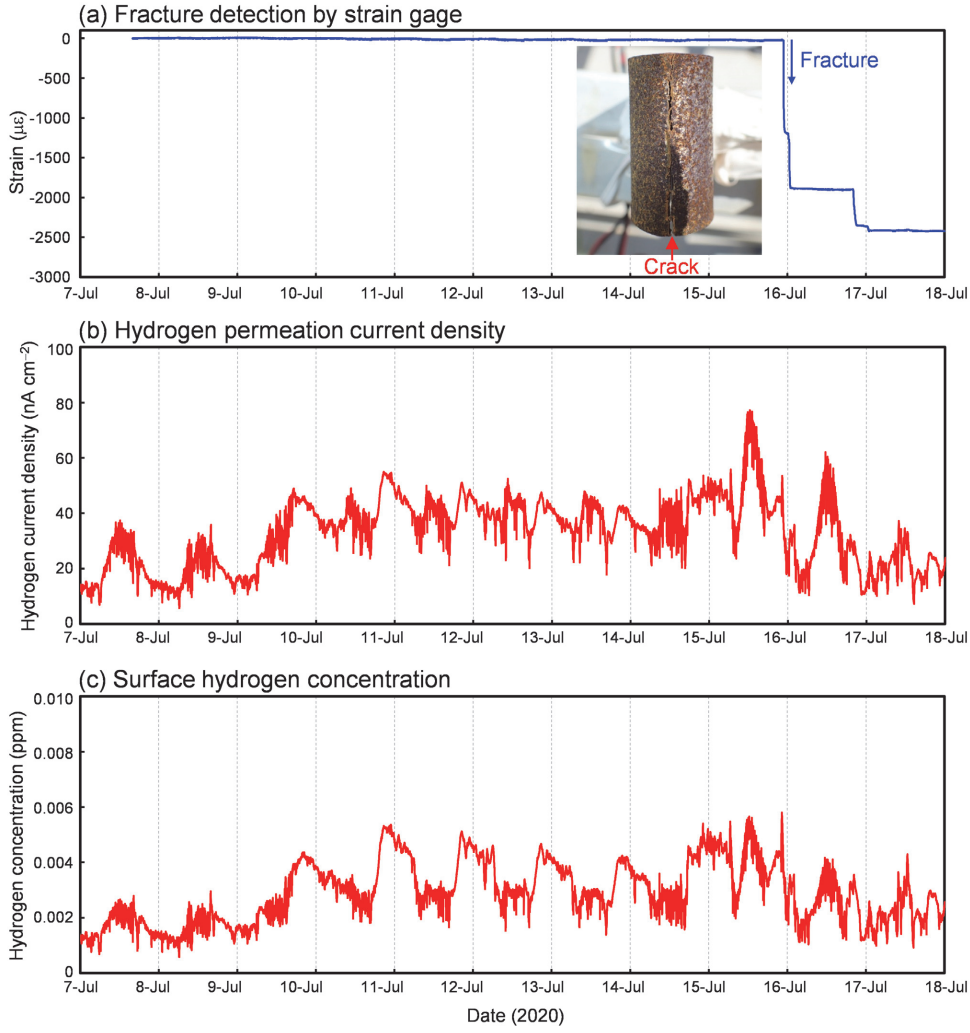

図5　大気腐食環境でのSCM435鋼への水素侵入挙動とU曲げ試験片の水素脆化挙動（a: ひずみゲージ法を用いた破断検知のin-situ測定、b,c: 水素透過試験法を用いた水素侵入のin-situ測定）[15)]（Online version in color.）

なっており、水素侵入しやすい環境だったと考えられます。一方、水素透過電流は水素拡散係数の温度依存性に応じて変化するため、侵入水素量を推察するためには水素の拡散を考慮する必要があります。そこでFickの法則を用いて表面水素濃度への換算を行った結果を図5cに示します。表面水素濃度は割れが発生した日時で最も高くなっており、大気腐食環境からの水素侵入が促進された結果、水素脆化が発生したことが明らかになりました。また、ひずみ量は低下と停止を繰り返すことが確認され、水素脆化によるき裂は発生後に進展と停止を繰り返して最終破断に至ることがわかります。これらき裂進展挙動は環境因子との相関があることもわかり、腐食環境での水素侵入と水素脆化に関して新たな知見が得られたものと考えております。

5 おわりに

今回はこれまで取り組んできた研究内容の一部を、簡単ではありますが紹介させて頂きました。鋼の高強度化や水素社会に向けて、今後さらなる発展が予想される水素脆化研究の少しでも参考になれば幸いです。これら研究開発を進めるにあたり、日本鉄鋼協会様には講演大会やフォーラム・研究会などの研究者間の交流の場をご提供頂き、感謝申し上げます。特に「水素脆化の基本要因と特性評価」研究会（主査：上智大学 高井先生、2015-2017年度）、「水素脆化の基本要因と実用課題」フォーラム（主査：日本製鉄 大村様、2018-2021年度）では、第一線の研究者の方々のご発表やディスカッションを通して、毎回刺激を受けるとともに大変勉強になりました。今回、上記研究会・フォーラムの主査を務められ水素脆化研究を牽引されている両先生に「先輩研究者・技術者からのエール」をお願いさせて頂き、ご快諾頂きましたことを御礼申し上げます。また、これまで大変お世話になった社内関係者、大学・企業等の方々に深く感謝申し上げます。皆様方から教えて頂いた多くのことを糧にして、少しでも社会貢献できるよう今後精進していきたいと考えております。引き続きご指導頂けると幸いに思います。

参考文献

1）南雲道彦：水素脆性の基礎, 内田老鶴圃, (2008), 219.
2）松山晋作：遅れ破壊, 日刊工業新聞社, (1989), 1.
3）田路勇樹, 髙木周作, 吉野正崇, 長谷川浩平, 田中靖：鉄と鋼, 95 (2009), 887. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.95.887
4）J. Kinugasa, Y. Fujita, K. Shibata, T. Hiramatsu, M. Kawamori and F. Yuse：ISIJ Int., 61 (2021), 1071. https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-822
5）柴山由樹, 北條智彦, 秋山英二：鉄と鋼, 105 (2019), 927. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2019-036
6）河盛誠, 湯瀬文雄, 藤田陽介, 池上英之：鉄と鋼, 107 (2021), 583. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2020-124
7）岩田多加志：こべるにくす, 47 (2017), 17.
8）石黒康英, 藤村和樹, 大塚真司, 小林聡雄：ばね論文集, 63 (2018), 27. https://doi.org/10.5346/trbane.2018.27
9）M. Kawamori, W. Urushihara and S. Yabu：ISIJ Int., 61 (2021), 1159. https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-463
10) M. Wang, E. Akiyama and K. Tsuzaki：Corros. Sci., 49 (2007), 4081. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.038
11) A. Shibata, T. Yonemura, Y. Momotani, M. Park, S. Takagi, Y. Madi, J. Besson and N. Tsuji：Acta Mater., 210 (2021), 116828. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116828
12) Y. Sugiyama and K. Takai：Acta Mater., 208 (2021), 116663. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116663
13) M. Koyama, M. Rohwerder, C.C. Tasan, A. Bashir, E. Akiyama, K. Takai, D. Raabe and K. Tsuzaki：Mater. Sci. Technol., 33 (2017), 1481. https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1299276
14) J. O'M. Bockris, W. Beck, M. A. Genshaw, P. K. Subramanyan and F. S. Williams：Acta Metall., 19 (1971), 1209.
15) 河盛誠, 湯瀬文雄：材料とプロセス, 35 (2022), 604.
16) 大村朋彦, 櫛田隆弘, 中里福和, 渡部了, 小山田巌：鉄と鋼, 91 (2005), 478. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.91.5_478

(2022年10月21日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

上智大学　理工学部　教授

高井　健一

日本鉄鋼協会の研究会、NEDOプロジェクトなどの場で一つの目標に向かってそれぞれテーマを分担し、その中でも中心的にご活躍されてきた河盛さんについて、これまで取り組まれてきた水素脆化に関するご研究の位置づけと今後に向けたエールを述べさせていただきます。

水素脆化の研究は古くから取り組まれてきましたが、未だ水素脆化を克服できていない理由の一つとして、多くの専門分野を横断する学際的なテーマであることが挙げられます。金属の腐食や高圧水素ガスから水素が侵入する表面反応、水素の拡散・トラップ、金属組織、強度と破壊、そして各種分析手法など、金属材料が破壊に至るまでに必要な各学問分野をベースに全体を理解することは容易ではありません。さらに、実使用環境で長期間かけて起こる破壊のため、様々な外部からの環境因子も作用し、実験室での理路整然とした結論をそのまま適用することが難しいことが多々あります。しかし、河盛さんは、終始一貫、基礎学問をベースにした実験室での検討だけで終わらず、例えば、実使用環境を想定した応力下での水素侵入とき裂進展挙動を明らかにし、その際に形成した鋼材表面のさびと水素量の関係を丁寧に調査し、水素脆化に関与する水素量をより厳密に測定する方法を確立しました。さらに、これらの知見を基に、鋼材表面への残留圧縮応力付与による水素脆化抑制手法を提案し、その機構も解明しました。一連の研究は、複雑に絡み合う外部の環境因子から一つずつ因子を切り分け排除し、そのためには最新の機器も活用しつつ本質を見つけ出す、根気のいる仕事であります。これらは、水素脆化研究には必須だが解明には時間と労力がかかり、今までなかなか着手してこなかった課題ばかりです。

水素脆化の研究は、持続可能な開発目標（SDGs）においても中心的な低炭素社会、さらには脱炭素社会に向けたキーテクノロジの一つであります。ただし、残された課題は難しいものばかりです。国際社会での日本の科学技術力の低下が問題となっている中、このような状況を打破できるのは、研究者個々の力だけでなく、学協会を通じて研究者が協力して新たな局面を切り拓いていくことが大切です。材料と水素の研究に関しては、幸いにも国際的に日本がリードしている数少ない分野の一つでもあり、小生も先達から学んだ知のバトンを次の世代へ新たな知見を加えて研究会等を通じてバトンをつなぐことを意識してきました。河盛さんは研究力だけでなく、全体をまとめる能力にも長けておりますので、鉄鋼協会を中心に知のバトンを引き継ぎ、少しでもよい世界にするためのリーダーとして、この分野を牽引してくれると期待しております。

日本製鉄（株）　技術開発本部鉄鋼研究所　主席研究員　リーディングリサーチャー

大村　朋彦

河盛さんとは、水素脆化関係の鉄鋼協会の講演大会や研究会等で共に活動する仲です。「先輩研究者からのエール」というのも僭越なのですが、私から見た河盛さん像や、今後の期待を述べたいと思います。

河盛さんはおだやかで紳士的です。学協会ではご自身の意見を理詰めで順序よく述べられ、質問やコメントも積極的にされます。

ご研究については「躍動」にご執筆のように、独自の水素分析手法を開発され、鋼材表面の水素の挙動について顕著な成果を収められています。「水素分析の前にはブラスト処理を行う」「大気環境で高力ボルトは遅れ破壊を起こす」は常識で、しばしばそこで思考停止してしまいます。ご研究からは、従来手法の妥当性や水素侵入と破壊の相関などの疑問を放置することなく、そこに切り込まれて現象を系統的に解き明かそうという姿勢が伝わって来ます。水素脆化は表面反応、組織や応力等の様々な因子が影響する複雑な現象ですが、今後もこの姿勢を貫かれ、ご研究をさらに深化発展されることを期待します。（水素透過モニタリング試験は私も過去にやったことがありますが、「台風と水素侵入と破壊の関係」までは検討できておらず、河盛さんのご発表を聴いた際には納得感とやられた感がありました…）

学協会でもこれらの成果を積極的に発信されております。企業の研究には公開できない物もあると思いますが、公開可能なご知見については今後も継続的に発信していただき、国内の水素脆化研究のレベルアップおよび海外に向けた研究プレゼンスの向上を図っていただきたいと思います。

また、水素脆化に関する研究会の活動や運営にも参画されています。水素脆化のフォーラム（2018～2021年度）では幹事メンバーを選ぶ際に、ベテラン層（＝口だけ出す人。私も含め）、若手層（＝実働部隊）が半々の人員構成にしました。河盛さんには若手の企業幹事として、各会合の企画立案を担当してもらいました。「そろそろ期日が迫って来たので、何か考えて!」との私の無茶ぶりにも快くご対応いただき、ありがとうございました。

今後も鋼材の高強度化や水素エネルギーの利活用が進み、水素脆化研究の重要度はますます高くなります。河盛さんには引き続きこの分野での第一線の研究者としてご活躍、さらには先導していただきたいと思います。学協会の先生方や企業研究者の方々とも連携し、今後も一緒に水素脆化の研究分野を盛り上げて行きましょう!