鉄系材料の水素脆化支配欠陥の決定

千葉大学　大学院工学研究院　共生応用化学コース
助教　Chiari　Luca
（2018 年度 奨励研究助成（若手研究者） AF-2018039-C2）

キーワード：水素脆化，格子欠陥，陽電子

１．研究の目的と背景

金属材料の水素脆化は，水素社会到来に向けて解決すべき喫緊の課題の一つである．水素脆化とは水素による材料の力学特性の低下であり，その劣化機構のメカニズムには，格子間の水素が原子間結合力を低下する格子脆化機構である．水素が転位運動を加速し局所的塑性変形を誘起する水素局部変形助長機構（HELP），水素が空孔クラスター形成を促進し局所的塑性変形を不安定化する水素助長空孔誘起機構（HESIV）などの機構が提唱されているが，未解決問題である．

鉄鋼関連材料の水素脆化は，金属学物性系，機械系などあらゆる分野の研究者が自身の得意分野からのアプローチにより膨大な数の論文が発表されている．また，鉄鋼関連会社の技術者によって，現象論が多いがその結果は示唆に富む多くの報告がされている．材料物性に関しては，透過型電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡による組織観察や転位観察がほとんどであり，原子論的な初期欠陥には手つかずのところが多い．機械的特性の観点からの研究では，亀裂やボイドありきの議論であり，そこに至る要因についてはほとんど議論されていない．

水素が空孔形成エネルギーを低下させることは第一原理計算等で立証されており，水素環境下での変形による原子空孔の形成促進は確認されている．鉄系材料の空孔挙動を調べる従来の手法は，水素の脱離温度から水素の捕獲欠陥種を決定する手法という昇温脱離分析法である．昇温脱離分析は初期欠陥にアプローチできる有力な分析法であるが，その解析自体が研究テーマになるといったように欠陥種同定は困難である．一方，昇温脱離分析実験において水素脆化純鉄中での捕獲水素の活性化エネルギーは非常に小さく，大気中で約 1 時間の室温時効で捕獲水素は全て脱離してしまうことがわかっている．α 鉄では水素は容易に脱離しないが，それは γ 鉄中の水素の拡散係数が小さいためである．

陽電子消滅法（PALS）は格子欠陥の高感度・直接プローブである陽電子の寿命から陽電子が捕獲された欠陥種を決定する手法であり，[1]水素脆化の機構解明に向けての期待は大きい．PALS によるの先行研究は，純鉄における通常延伸では転位しか検出されないが，水素環境下での延伸により空孔クラスターの形成促進が明らかになった．ただし，水素脆化有無材で空孔クラスターの形成が同様に実証されているため，空孔クラスターは水素脆化支配欠陥ではないと考えられる．オーステナイト系ステンレス鋼である水素感受性の高い SUS304 と Ni 当量を高めた水素耐性が高い SUS316L において，水素チャージ延伸材の PALS 測定を実施した．その結果，水素脆化した SUS304 でも水素脆化しない SUS316L でも，空孔クラスターが検出され，先の知見を支持する結果となった．また，水素脆化した SUS304 において加工誘起マルテンサイト相が検出されないことから，γ 相自体が水素脆化していると考察される．

PALS による研究は数多くあるが，これまで水素脆化の支配欠陥の特定に至っていない理由は，フェライト鋼では室温で不安定な空孔－水素複合体が支配欠陥であるためと仮説を立てた．水素により単空孔が形成しやすくなり，空孔－水素複合体が形成したとしても，室温時効で水素は脱離し，残留した単空孔は室温では不安定であるため消滅するか，凝集してクラスター化する．従って，PALS による研究でも，水素脆化した試料を単に測定しても水素脆化支配欠陥という核心にはたどり着けない．

本研究は，水素脆化の長年の学術的・工業的な「問い」に対して，原子空孔の直接検出により水素脆化の支配欠陥を明らかにし，機構解明につなげ，その意義は水素社会を迎える時代に対応する鋼材の開発である．陽電子は空孔型欠陥の非破壊的・高感度直接プローブで，水素脆化における原子空孔分析の理想的な方法である．従って本研究の目的は，純鉄（α 鉄，bcc）およびオーステナイト系ステンレス鋼（γ 鉄，fcc）の水素脆化支配欠陥を陽電子消滅法（PALS）により明らかにすることである．

以上の結果を考察することにより，鉄の水素脆化支配欠陥は室温で不安定な空孔－水素複合体であるという仮説を立て，その立証を目指すこととした．そのためには，支配欠陥種を検出するための測定法の工夫が必要となる．そこで，水素環境下で塑性変形した試料を直ちに液体窒素温度以下に急冷し，生成欠陥を凍結し PALS 測定により熱的挙動を観察することで調べ欠陥種を特定することを着想した．また，水素環境下塑性変形中の試料をその場測定する PALS 測定により観察することで欠陥種を特定した．

２．研究方法

２・１　純鉄

純鉄（4N）をダンベル状（ゲージ部：15 mm 幅，25 mm 長，0.2 mm 厚）に加工し，供試材とした．初期欠陥を除去するために 850 ℃ で 1 時間 Ar ガス雰囲気で溶体化処理を行った．陰極電解チャージにより水素を添加した（電解液 0.09 mass% $NH_4SCN + H_2SO_4$ 水溶液，50 ℃，電流密

度 50 A/m^2)．α鉄中の水素の拡散係数は非常に大きいため，30 分間のプレチャージを行った後，水素脆化を引き起こすには水素チャージしながら塑性変形した（図 1）．水素脆化は延伸速度に依存することから，伸速度 2.2×10^{-5} /s と 3.3×10^{-4} /s で 16%ひずみ量まで延引張試験を行った．水素チャージ変形試料（室温）を室温で 1 時間時効して水素を除去した後に速やかに液体窒素中に投入し急冷した．その後，170 K から 520 K まで測定温度を変化させ PALS 測定を行った．低温測定ではクライオスタットを用いた．寿命スペクトルでは 100 万カウント積算し，3 回測定し，解析は PALSfit を利用して 3 成分解析を行った．

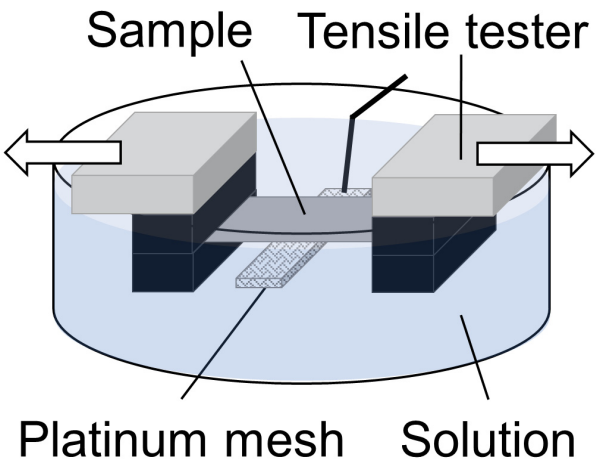

図 1．塑性変形しながら陰極電解水素添加法

2・2　オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 をダンベル状（ゲージ部：10 mm 幅，20 mm 長，0.2 mm 厚）に加工を施した後，Ar 雰囲気で 900 ℃で 5 分間溶体化処理を行った．水素添加は電解水素チャージ法により，電解液 3% NaCl + 3 g/l NH_4SCN 水溶液，電流密度 50 A/m^2，室温，48 時間で行った．数十℃での電解水素チャージでは，表面層 10 μm 程度にしか水素は導入されず，その添加層には ε相 や α'相が形成するが，水素脆化する．引張試験は室温，ひずみ速度 4.17×10^{-4}/s で行った．表面水素添加層は電解研磨法により，研磨液 H_2SO_4：H_3PO_4＝2：3（体積比）混合溶液，室温，電流値 4 A で除去を行った．α'相や ε 相の形成を確認するため，各処理過程で XRD 測定を行った．陽電子寿命測定は室温で行い，寿命スペクトルは 2〜3 成分で解析した．形成欠陥の帰属のため，100〜600 ℃で各温度 20 分間保持の条件でアニール処理した．

2・3　オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L

12 質量%の Ni 含有量の SUS316L をダンベル状（幅 12.5 mm，ゲージ長 50 mm，厚さ 0.5 mm）試験片に加工した．熱処理は 1050 °C で 30 秒大気熱処理した後空冷し，430 °C で 10 秒処理した後空冷で行った．水素導入は高温高圧水素ガスチャージ法により，水素ガス圧 90 MPa，室温，72 時間で行い，水素量は 90 ppm となった．この水素導入方法によって，試験片全体に均一に水素が導入される．引張試験は歪み速度 8.3×10^{-4}/s で数種の低温で行った．加工誘起（α'）マルテンサイト相はフェライトメータによって破断部近傍で測定した．試料表面の電子線後方散乱回折法によるひずみ分布（KAM マップ）の観察を行った．低温での延伸材は低温を保持したまま PALS 測定を行い，寿命スペクトルは 2 成分で解析した．

３．研究成果

3・1　純鉄

水素存在下で純鉄を引張試験することにより，低速材は水素脆化するが，高速材では水素脆化は起こらず，水素脆化は延伸速度に強く依存することを確認した（図 2）．

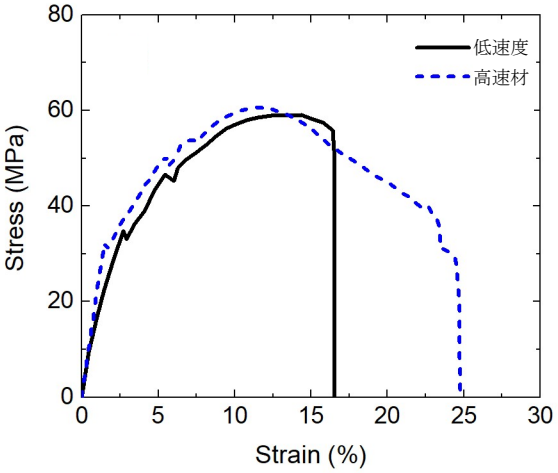

図 2．水素添加純鉄の水素応力-ひずみ曲線

水素存在下で延伸した純鉄全ての試料において陽電子寿命スペクトルはバルク，〜150 ps の転位・空孔成分に加えて，200 ps 以上の空孔クラスター成分が検出された．図 3 に低速ひずみ材及び高速ひずみ材の温度可変陽電子寿命測定の結果を示す．[2] 両試料で空孔クラスター成分が検出され，低速材では 250 K から 420 K まで空孔クラスター成分の寿命が増加したが，高速材は 300 K から 315 K でのみ増加がみられた．低速材と高速材の欠陥の熱的挙動を比較することで，変形中の生成欠陥を区別できた．低速材では単空孔が移動可能な 220 K 以上で空孔クラスター形成が開始したが，高速材では延伸中ですでに転位の切りあいにより生じた単空孔が可動して空孔クラスターが形成されていたことがわかる．この結果から，水素脆化有の低速材では，水素が単空孔に捕獲され，空孔-水素複合体を形成し安定化していることを示唆し，水素脆化の支配欠陥を特定された．

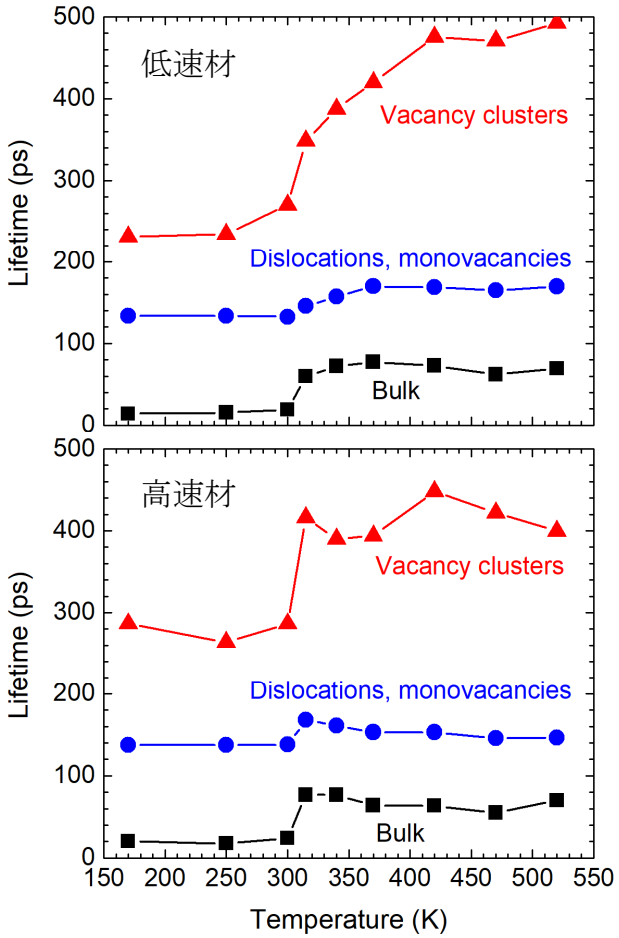

図 3. 水素添加純鉄の高低速延伸した試料の陽電子寿命の温度依存性

3・2　オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304

ステンレス鋼 SUS304 においては，水素添加試料は延性低下し水素脆化する．PALS 測定 [3]（図 4）により空孔クラスターの形成を確認した．延伸による相変態等の影響を考慮する上で障害となるため，水素添加後，水素添加層を除去すると，延性低下せず水素脆化がみられなく，PALS 結果は転位のみの形成を示した．これから，バルク中の水素濃度は，水素脆化に必要な水素量には達していないことがわかる．

水素チャージ後 10% 延伸した後に水素添加層を除去し，再び延伸し水素脆化の有無を調べた．10%延伸し，10 μm 表面除去後の PALS 結果（図 5）から，表面 10 μm に空孔クラスターが形成していたことがわかった．表面 10 μm 研磨後は～180 ps の寿命成分が検出されたが，この寿命値は転位による 160 ps 寿命よりもやや長い．10%延伸し 10 μm 表面除去後，再度延伸したところ延性低下がみられた．その結果から，水素誘起組織である α'相や ε 相は水素脆化には必要なく γ 相自体が水素脆化していることがわかった．従って，～180 ps 寿命成分を与える欠陥が水素支配欠陥である可能性がある．10% 延伸でも転位もしくは加工誘起マルテンサイト相を通じて水素がより深い層に拡散することによって，バルク中にも空孔-水素複合体が形成され，水素脆化が誘起されると考えている．

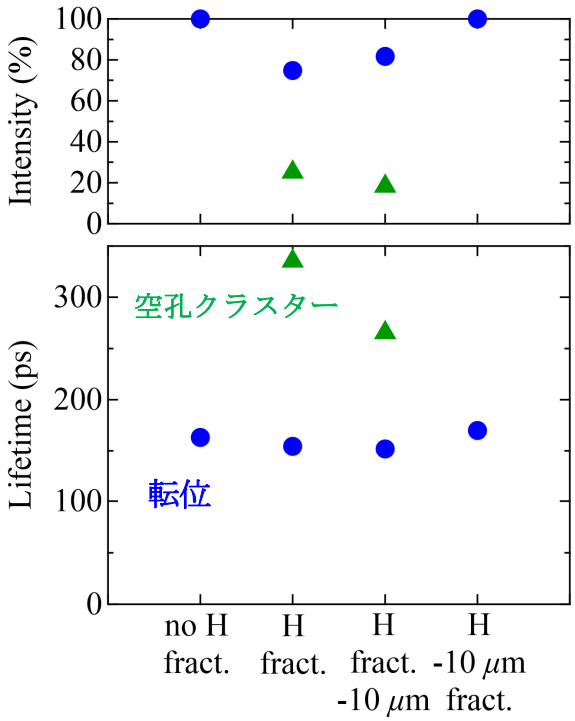

図 4. SUS304 の PALS 結果：水素有無・10 μm 表面除去

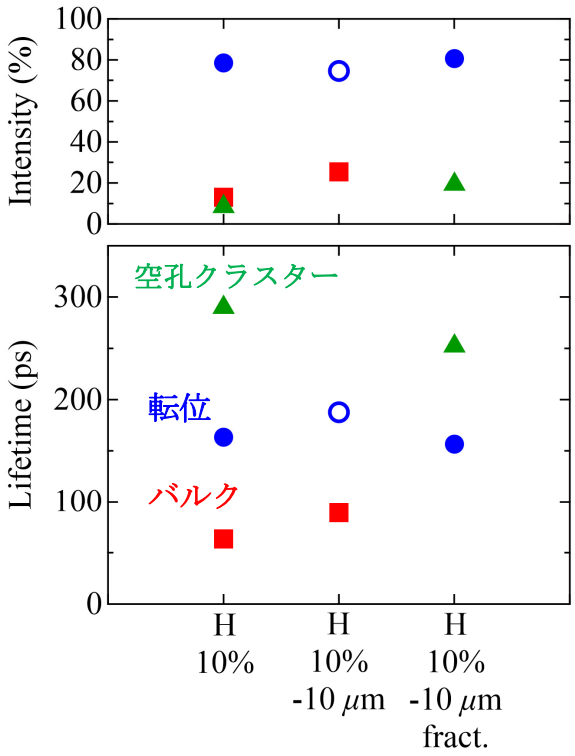

図 5. SUS304 の PALS 結果：水素あり 10%延伸・10 μm 表面除去

その立証のためアニール実験を行った．水素添加後，10%延伸し 10 μm 表面除去，アニールした試料の PALS 結果を図 6 に示す．100 ℃アニールで ～180 ps 成分は回復したことから，この欠陥は回復温度の低い単空孔レベルと帰属される．水素添加材を延伸すると空孔-水素複合体が形成し安定化するが，100 ℃アニールで水素は空孔から脱離し，単空孔が回復したと考察した．以上の結果から，空孔-水素複合体は，亀裂に発展して水素脆化を引き起こす空孔クラスターの前駆体として特定された．

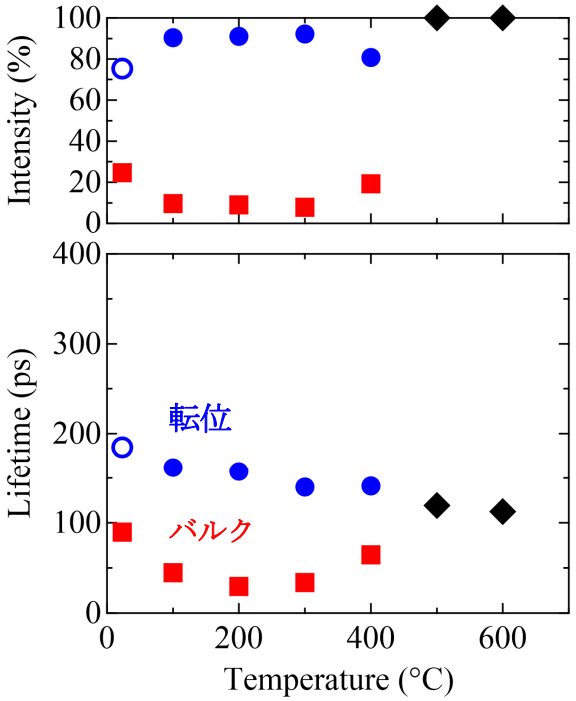

図 6．SUS304 を水素添加後 10%延伸し，10 μm 表面除去試料のアニール処理による PALS 結果

3・3　オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L

SUS316L は，SEM 画像によると-100 ℃から-40 ℃での変形では水素脆化し，それ以外の温度では水素耐性が高いことが確認した．従来の解釈では，低温になるほど加工誘起マルテンサイトしやすいが，逆に水素の拡散係数が低下することにより説明されている．一方，室温の PALS 測定で低温になるほど空孔クラスターは大きくなることが明らかとなり，従来解釈では不十分と考えられた．各延伸温度での破断材における加工誘起マルテンサイト相形成量は水素添加による影響をみられなかったから，加工誘起組織であると考えている．-70 ℃で 10%延伸した試料（γ 相のみ）の KAM マップは（図 7），水素添加によってひずみの不均一性が助長され，高ひずみ場は粒内にも存在し，その高欠陥領域に空孔型欠陥が局所的に形成している可能性が示唆される．

-150 ℃で延伸材の低温 PALS 結果[4] は（図 8），転位に加えて 200 ps 程度の欠陥が生成し，温度上昇に伴い長寿

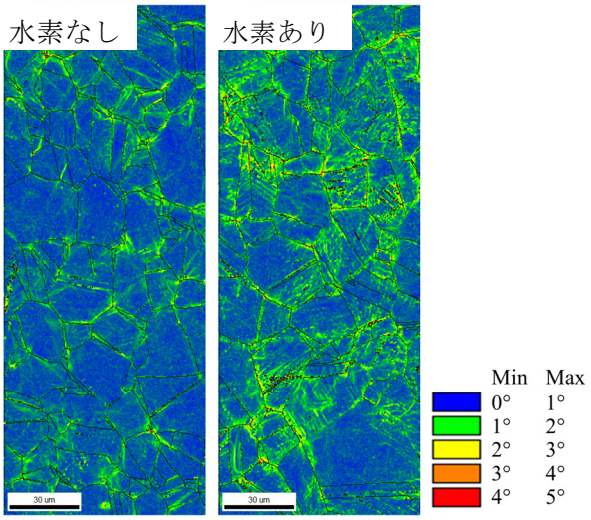

図 7．SUS316L を-70 ℃で 10%延伸した試料の KAM マップ

命化していることが示された．この結果から，水素に結合した単空孔レベルの欠陥が生成し，温度上昇に伴い凝集し，空孔クラスターへと成長していくと考察された．-70 ℃ で延伸材では（図 9），-150～-100 ℃で 325～375 ps の欠陥が形成した．この欠陥は温度上昇に伴い寿命値が長くなり，欠陥サイズの増大が観察された．この結果から，-150 ℃延伸材と異なり-70 ℃での延伸材では延伸時にすでに空孔クラスターが形成しているという違いがみられた．室温での延伸材の PALS 結果では（図 10），空孔クラスター成分の温度依存性はみられなかった．比較的短い寿命値である 250～300 ps の欠陥が検出し，-70 ℃と比較してサイズの小さい空孔クラスター形成がみられた．一方で，相対強度は大きいという結果が得られた．

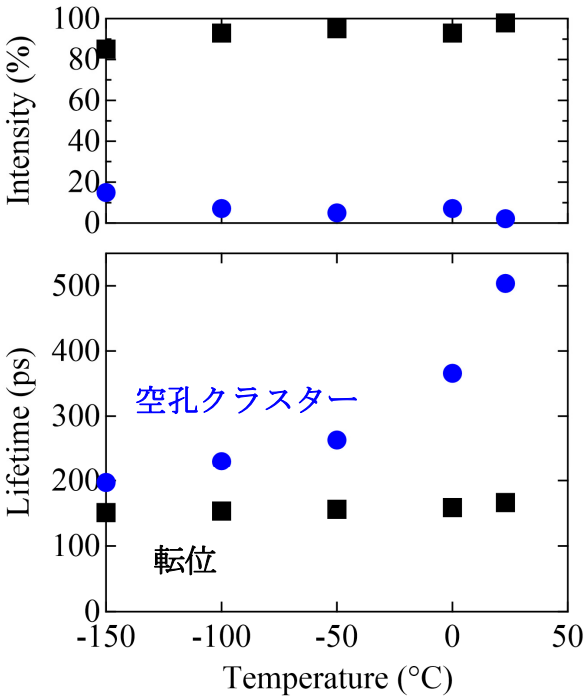

図 8．水素添加 SUS316L を-150 ℃で破断まで延伸した試料の温度可変 PALS 結果

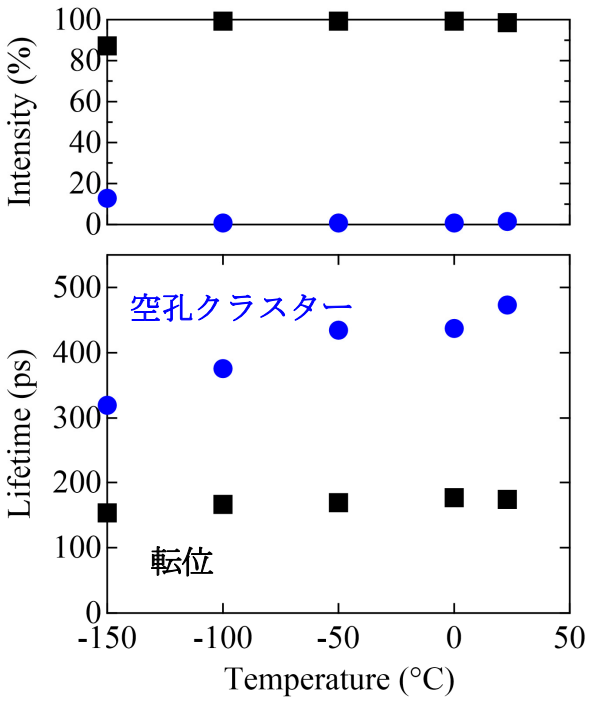

図 9. 水素添加 SUS316L を-70 ℃で破断まで延伸した試料の温度可変 PALS 結果

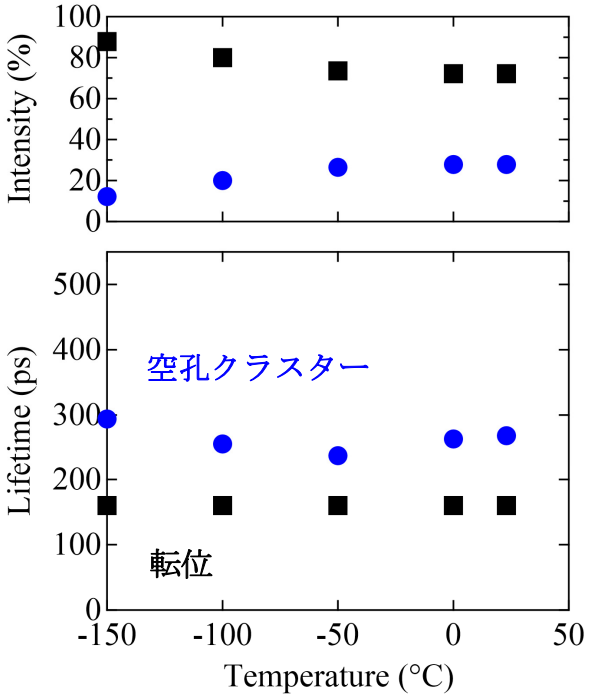

図 10. 水素添加 SUS316L を室温で破断まで延伸した試料の温度可変 PALS 結果

以上の結果から，SUS316L における次の欠陥挙動を考察した．-150 ℃以下では，空孔-水素複合体が α’相や ε 相の境界あるいは積層欠陥といった高ひずみ領域に高密度に形成する．しかし，空孔-水素複合体は低温で安定であり，動けないので空孔クラスターには成長せず，亀裂の起点とはならず水素脆化しない．-40～-100 ℃では，空孔-水素複合体が α’相や ε 相の境界あるいは積層欠陥といった高ひずみ領域に高密度に形成するところまでは-150 ℃延伸材と同様である．ただし，空孔の可動温度は 220 K であるが，応力付与により拡散が助長され，空孔クラスターに成長し，亀裂の起点となり水素脆化する．-10 ℃以上では，水素があることで空孔-水素複合体が形成するが，高ひずみ場のような環境が少なく，空孔は平均的に形成し可動して凝集することで小さめの空孔クラスターが多く形成する．その結果，亀裂の起点となるサイズまで成長せず，水素脆化しない．

４．結論

水素環境下での鉄系材料の力学特性の劣化機構は未解明であり，水素社会に向けての課題の一つである．温度可変陽電子消滅法と *in-situ* 陽電子消滅法により純鉄やオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化支配欠陥を特定し，脆化機構に新知見を与えた．ひずみ速度の異なる純鉄の温度可変陽電子寿命測定の結果から空孔-水素複合体の検出，ひずみ付与によるいったん生成した空孔-水素複合体の挙動から生成位置の局所化を示した．ステンレス鋼においては，水素誘起組織および加工誘起組織を取り除き比較することで，γ 相自体が水素脆化し，空孔-水素複合体が形成していることを示した．それがひずみ不均一領域で局所的に形成・凝集し，空孔クラスターが形成・成長することで破壊の起点となり，水素脆化を引き起こすと考えている．空孔-水素複合体が α’相や ε 相の境界あるいは積層欠陥といった高ひずみ領域に高密度に形成することは水素脆化の支配要因であることを実証することができた．以上，本研究の手法の独自性は高く，かつ成果の学術的・工業的波及効果も大きいと結論した．

参考文献

1） L. Chiari, M. Fujinami: Handbook of Advanced Non-Destructive Evaluation, (2021), 1301-1345, Springer.
2） L. Chiari, A. Nozaki, K. Koizumi, M. Fujinami: Mater. Sci. Eng. A, 800 (2021), 140281.
3） L. Chiari, A. Komatsu, M. Fujinami: ISIJ Inter., 61 (2021), 1927.
4） A. Komatsu, M. Fujinami, M. Hatano, K. Matsumoto, M. Sugeoi, L. Chiari: Int. J. Hydrogen Energy, 46 (2021), 6960.