

分析技術の重要性・新展開 金属材料の水素脆性克服に向けた

上智大学理工学部機能創造理工学科教授 高井 健一



1 はじめに

ここ最近、「地球温暖化」、「環境破壊」、「化石燃料枯渇」などのキーワードが連日取り上げられている。これらの問題に対し、我々の専門である材料科学の面から貢献できる研究テーマとして、省エネルギー、省資源、CO₂排出低減に向けたキーテクノロジーの一つである機械・構造材料の水素脆性克服が挙げられる。

例えば、地球上のCO₂排出量の約20%を運輸が占め、その大半が自動車からの排出であり、ますます増加傾向にある。このCO₂排出低減の方法として「燃費向上」があり、その一つの方法として「軽量化」がある。自動車を10%軽量化できれば燃費が約5%向上すると言われており、安全性を損なわずに軽量化するには、車体の約80%を占める金属材料の高強度化が必須である。しかし、金属材料を高強度化するほど、ある年月経過後に突然破壊を起こす「水素脆性」が危惧される。

また、化石燃料に代わるエネルギーとして「水素」が注目されており、水素と酸素からエネルギーを得て、排気ガスが水蒸気のみのものである。既に、燃料電池自動車としてリース販売されているが、普及するには多くの課題が山積みで、その一つに、「水素輸送・貯蔵技術」がある。水素は室温で気体であり体積当たりのエネルギー密度がガソリンの1/3000程度しかないため、例えば、ガソリン車並みの走行距離を確保するには、高圧水素貯蔵タンクの水素圧を70MPa近くまで圧縮する必要があ

る。しかし、ここでも高圧水素と接する金属材料の「水素脆性」の問題が懸念される。さらに、ガソリンスタンドに代わる水素ステーションでは、それ以上の高圧水素環境下で長期間安全に使用可能な材料が必要である。

この「水素脆性」は世界中で研究されているが、まだ、統一したメカニズム解明に至っていない¹⁾。その原因の一つとして、水素は原子番号が一番小さく金属中へ容易に侵入し著しく速く拡散するため、破壊直後に材料中から放出してしまい、現行犯で捕らえ実証することが困難なこと、および水素のような軽元素を検出できる分析装置も限られること、などが挙げられる。もし、水素脆性の本質を解明できれば、水素脆性克服に向けた材料設計指針へ反映でき、安全で環境性能に優れた高強度金属材料の創製が可能となる。本稿では、今後ますます重要性が増すであろう金属材料中の水素分析技術の役割と最近の展開について概説する。

2 水素分布の可視化

金属材料中の水素分布を直接観察したいという要望は多い。そこで、金属材料中の水素分布を可視化する手法の一つである二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) を用いて、材料中の重水素の分布を可視化した例を紹介する^{2)~4)}。対象材料としては、フェライト、パーライト、グラファイトから構成される球状黒鉛鋳鉄 (FCD 600) である。図1は、重水素をチャージしたFCD600を100℃、200℃、300℃の各温度に加熱し、放出過程における重水素分布を可視化した結果²⁾である。左に重水素イオン (²D⁻) の分布、右にそれに対応した金属組織写真を示す。重水

著者略歴

1988年 早稲田大学理工学部材料工学科卒業
1990年 早稲田大学大学院理工学研究科材料工学専攻修了
1990~1999年 日本電信電話株式会社
1996年 早稲田大学 博士 (工学)
1999年 上智大学理工学部機械工学科講師
2002年 上智大学理工学部機械工学科助教授
2009年 上智大学理工学部機能創造理工学科教授

主な学会活動・受賞歴

日本鉄鋼協会評議員、日本金属学会評議員、腐食防食協会評議員
1992年 日本鋳物協会論文賞受賞
2005~2007年 日本鉄鋼協会「材料中の水素状態分析法標準化の基盤構築フォーラム」主査
2007~2009年 日本鉄鋼協会「水素脆化研究の基盤構築フォーラム」主査
2008年 日本鉄鋼協会学術記念賞 (西山記念賞) 受賞
2009年~ 日本鉄鋼協会「水素脆化研究の基盤構築研究会」主査

素吸蔵直後における重水素イオンは全面に分布しているが、100℃加熱において、まずフェライト組織から放出が始まり、200℃加熱ではパーライト組織からとフェライト/グラファイト界面からも放出し、300℃加熱ではグラファイトにのみ重水素が残存している。一般に、水素の固溶という言葉から水素は材料中に均一に分布しているイメージされることが多いが、実用材料中の水素分布は均一ではなく、水素トラップ力の強弱に対応して偏析していることがわかる。

3 水素の存在状態分離

金属材料中の水素トラップサイトとしては、格子欠陥（原子空孔、転位、結晶粒界）、不純物原子、析出物・介在物界面、ボイド等が挙げられる。これらのトラップサイト-水素間の結合エネルギーの大小から、水素の存在状

態を分離可能な手法が昇温脱離法（Thermal Desorption Spectrometry :TDS）である。代表的な高強度鋼であるピアノ線（伸線パーライト鋼）の例を紹介する^{9)・10)}。図2は、共析鋼を減面率85%まで伸線加工を施した強伸線パーライト鋼へ水素チャージし、TDSで得られた水素放出温度プロファイルを示したものである。水素チャージ直後の結果が0hであり、R.T.～200℃で放出する水素（第1ピーク水素）と200～450℃で放出する水素（第2ピーク水素）の2つのピークが認められる。すなわち、侵入した水素は均一のエネルギー状態で存在しているのではなく、この場合は大別して2つの異なった状態としてトラップされている。水素チャージ後、30℃恒温槽で各時間保持後に分析すると、第1ピーク水素は減少し全て試験片から放出すること

から、一般に拡散性水素と呼ばれている。一方、第2ピーク水素は第1ピーク水素に比べ著しく放出が遅く、ある水素量まで減少するとその後一定となる。こちらは、非拡散性水素と呼ばれている。水素トラップの活性化エネルギーを算出すると、水素量によって変化するが水素吸蔵直後で第1ピークは20～46 k J/mol、第2ピークは64～93 k J/molである。

過去の水素-トラップサイト間の結合エネルギー^{9)・10)}からトラップサイトを推察すると、第1ピーク水素は主に転位、原子空孔、結晶粒界、セメンタイト等の複数のサイトからの重ね合わせの放出ピークである。一方、第2ピーク水素はセメンタイト界面に堆積した転位のセル構造、ひずみを受けた多結晶セメンタイトの界面、あるいは分子状で析出した水素と推察される。

4 水素の存在状態と水素脆性の関係

前章においてピアノ線へ侵入した水素は2つのトラップ状態として存在することを示した。そこで、各トラッ

から、一般に拡散性水素と呼ばれている。一方、第2ピーク水素は第1

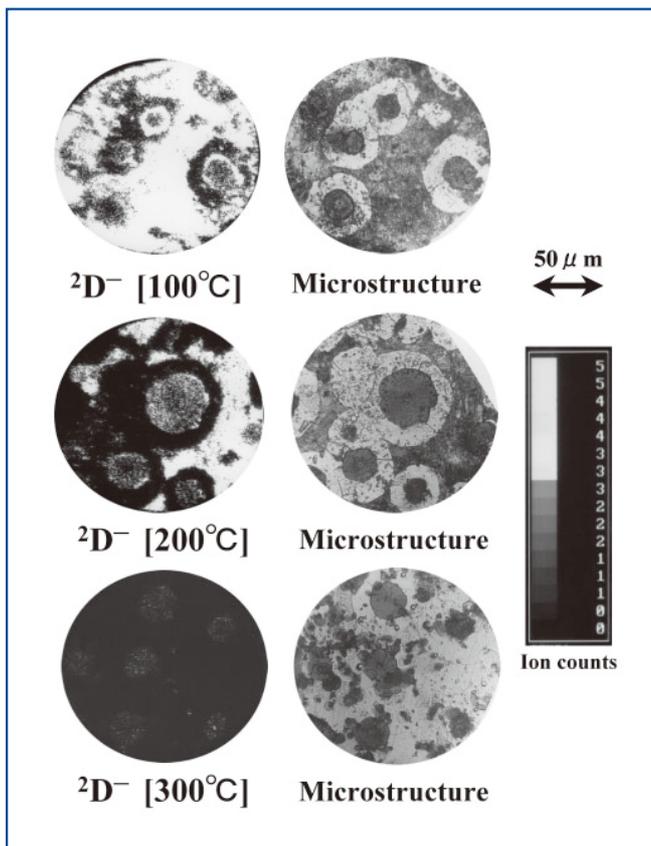


図1 SIMSを用いたFCD600中の重水素分布の可視化

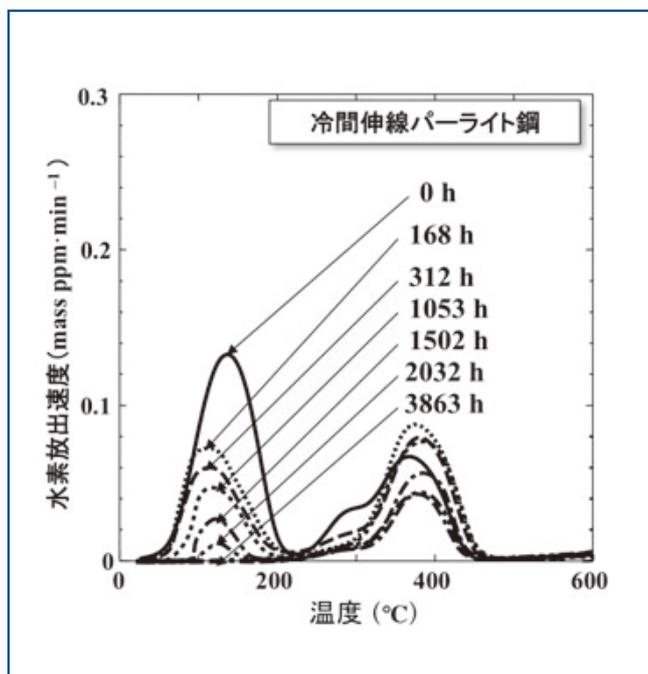


図2 TDSによる冷間伸線パーライト鋼中の水素放出温度プロファイル

ブ状態の水素が水素脆性へ及ぼす影響について紹介する^{5) 7)}。図3 (a) は、第1ピーク水素のみとして吸蔵する恒温変態温度 350℃ 共析鋼において、水素チャージ時間を変化させた場合の低ひずみ速度引張試験 (SSRT) の結果である。水素チャージ時間の増加、すなわち第1ピークの水素量の増加とともに、最大応力および伸びともに低下し、水素による脆化が顕著に認められる。一方、図3 (b) は、第2ピーク水素のみ吸蔵した 550℃ -85% 共析鋼の低ひずみ速度引張試験 (SSRT) の結果である。水素チャージ時間の増加、すなわち第2ピーク水素を増しても、応力-ひずみ曲線にほとんど変化がなく、水素による脆化は認められない。

各トラップ状態の水素が破壊形態へ及ぼす影響を図4に示す。図4 (a) は、第1ピーク水素のみ 0.8 mass ppm

吸蔵した 350℃ 共析鋼の SSRT 後の破面観察結果である。0.8 mass ppm という微量水素でも、塑性変形せずにガラス棒が割れたような典型的な脆性破壊を示している。一方、図4 (b) は、第2ピーク水素のみ 2.9 mass ppm 吸蔵した 550℃ -85% 共析鋼の SSRT 後の破面観察結果である。伸びもくびれも観察され、典型的な延性破壊を示している。この高強度鋼は、2.9 mass ppm という多量の第2ピーク水素を吸蔵しているにも関わらず、水素チャージ前の試料における引張試験破面とほぼ同じ形態を呈している。このように第1ピーク水素のみ水素脆性に直接関与する理由として、1) 第1ピーク水素は室温でも拡散し、応力負荷によって応力誘起拡散、あるいは塑性変形中に転位によって輸送され¹¹⁾、局所的に濃化するから、2) 第1ピーク水素を

含んだ状態でひずみを付与すると脆化を引き起こす格子欠陥形成が促進される¹²⁾から、3) 第1ピーク水素のトラップサイト自体が脆化に直接関与しているから等、考えられている。以上のことから、例えば材料中へ水素が侵入しても、全ての水素が力学特性へ悪影響を与えるわけではなく、水素の存在状態によっては、脆化に関与しない水素としてトラップ可能である。

5 水素のトラップサイト分離

前章において、第1ピーク水素が水素脆性に直接関与することを示したが、第1ピーク水素は図5 (a) に示すように複数のトラップサイト (転位、原子空孔、結晶粒界等) から脱離した水素ピークの重ね合わせである。今後、水素脆性に直接関与するトラップサイトを詳細に分離・同定するには、室温

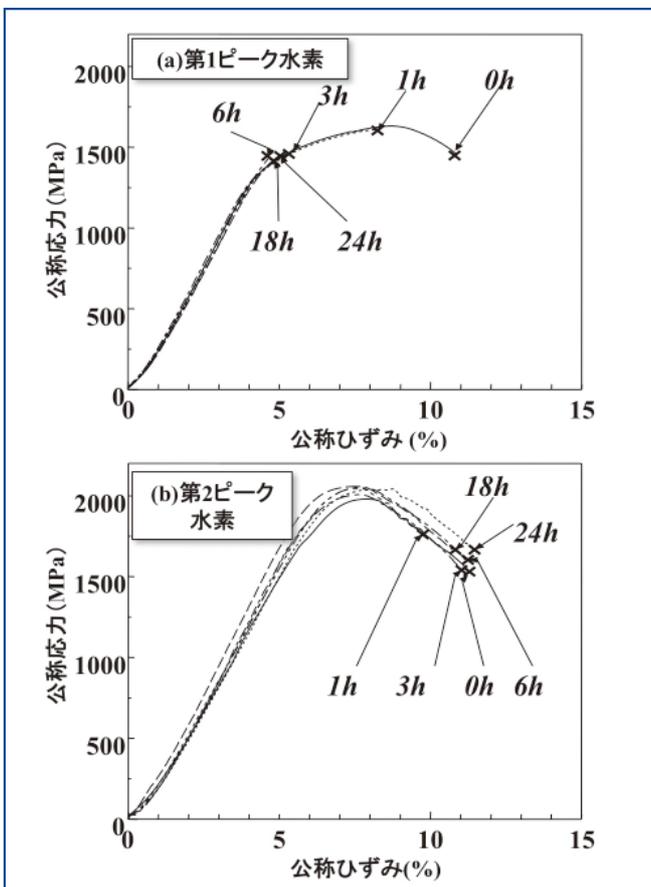


図3 高強度鋼の応力-ひずみ曲線に及ぼす(a)第1ピーク水素、および(b)第2ピーク水素の影響

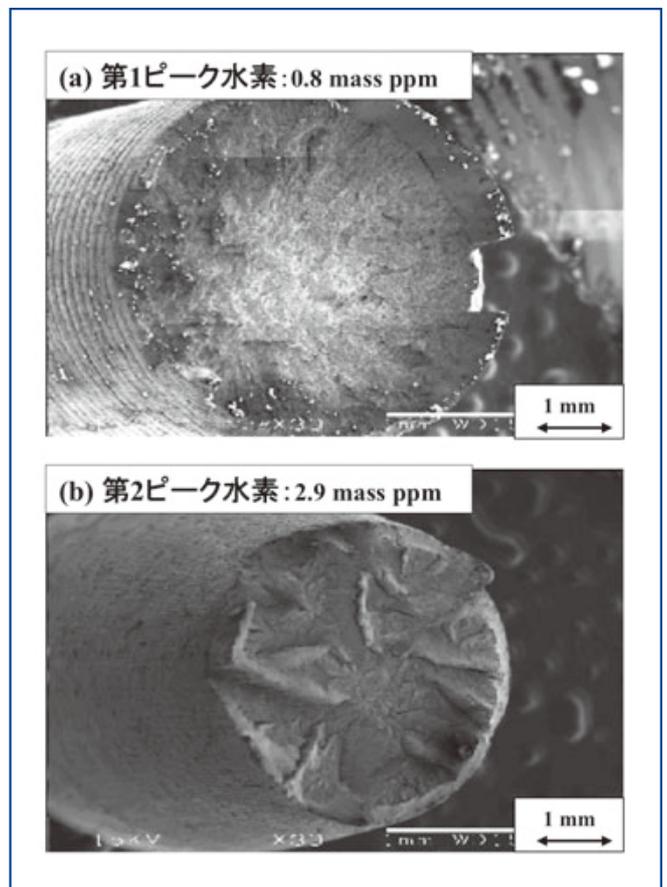


図4 SSRT試験後の破壊形態に及ぼす(a)第1ピーク水素、および(b)第2ピーク水素の影響

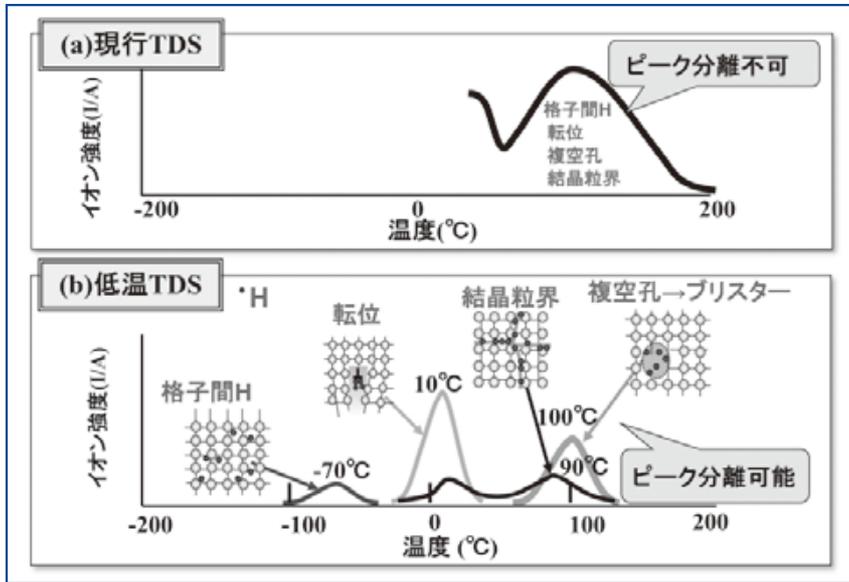


図5 純鉄中の各種格子欠陥にトラップされた水素のピーク分離の模式図, (a) 現行TDS, (b) 低温TDS

から昇温する現行 TDS では分離は困難である。そこで、 -200°C から昇温可能な低温 TDS を試作し、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結果の模式図を図 5 (b) に示す。格子欠陥を極力減らした純鉄からは -70°C 付近にピーク、転位を強調した純鉄からは 10°C 付近、結晶粒界からは 90°C 付近、複空孔およびブリストアからは 100°C 付近に脱離のピークが認められる¹³⁾。以上、室温でも拡散してしまう結合エネルギーの小さな水素トラップサイトにおいても、低温 TDS を用いることでピーク分離が可能となる。

6 変形過程における水素の動的挙動

機械・構造材料は常に荷重が負荷された状態で使用され、水素と相互作用することで突然破壊することがある。これまで紹介した水素分析結果は、無負荷の状態での測定されたものである。そこで、応力を負荷した状態での材料中の水素を *in situ* で検出する目的で、SSRT 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

取り付けた装置を試作することで、材料の変形過程における水素の放出挙動を解析した。図 6 に水素チャージした純鉄をひずみ速度 $4.2 \times 10^{-4}/\text{s}$ で破断まで引張試験した際の (a) 水素放出プロファイル、およびこれに対応した (b) 応力-ひずみ曲線を示す¹¹⁾。弾性域において放出水素はわずかだが、塑性変形が始まる 0.2% 耐力付近から急激に放出水素が増加し、ピークを迎えた後、塑性ひずみの増加とともに放出水素は徐々に低下する。前章までは、昇温すなわち熱エネルギーによる水素放出挙動を解析したが、この結果は、温度一定で力学的エネルギーによって材料中の水素の挙動を解析した結果である。すなわち、塑性変形中の転位の運動に伴って水素が輸送されることがわかる。

7 おわりに

最近の分析技術の進歩により、水素がどこ (トラップサイト同定) に、どのくらいの強さ (結合エネルギー算出) で、どのくらいの量 (微量水素の定量) トラップされているか、さらには応力が負荷された際の水素の挙動も高感度

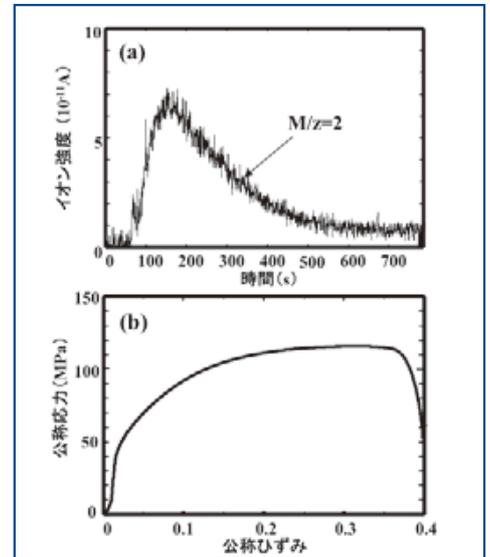


図6 水素チャージした純鉄を引張試験した際の (a) 水素放出スペクトル、およびこれに対応した (b) 応力-ひずみ曲線

に検出可能となってきた。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、原子レベルでの水素分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でき、新たなブレイクスルーが得られるであろう。このような基礎・基盤技術の積み上げによって、安全で信頼性の高い高強度材料の開発、さらには水素エネルギー社会実現への展望が開けると期待される。

文献

- 1) 南雲道彦: 水素脆性の基礎, 内田老鶴園 (2009) 274.
- 2) K. Takai, Y. Chiba, K. Noguchi, A. Nozue: *Metall. Mater. Trans. A*, 33A (2002) 2659.
- 3) K. Takai, J. Seki, Y. Homma: *Mater. Trans. JIM*, 36 (1995) 1134.
- 4) 高井健一, 本間芳和, 井筒香, 南雲道彦: 日本金属学会誌, 60 (1996) 1155.
- 5) K. Takai, R. Watanuki: *ISIJ Int.*, 43 (2003) 520.
- 6) 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) 267.
- 7) 高井健一, 関純一, 本間芳和: 鉄と鋼, 81 (1995) 1025.
- 8) 高井健一, 野末章: 日本金属学会誌, 64 (2000) 669.
- 9) J. P. Hirth: *Metall. Trans. A*, 11A (1980) 861.
- 10) 高井健一: 日本機械学会論文集 (A編), 70 (2004) 1027.
- 11) 生田裕樹, 鈴木啓史, 高井健一, 萩原行人: 鉄と鋼, 95 (2009) 573.
- 12) K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki, M. Nagumo: *Acta Metall.*, 56 (2008) 5158.
- 13) 高井健一, 鈴木啓史: 鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発プロジェクト, 第1回シンポジウム講演予稿集, JRCM (2009) 93.