

平成 22 年 4 月 12 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2006～2009
 課題番号：18360336
 研究課題名 (和文)
 最新分析技術を駆使した材料中の水素-転位ダイナミクス検出と脆化メカニズム解明
 研究課題名 (英文)
 Dynamics detection between hydrogen and dislocations in materials and hydrogen degradation mechanism using advanced analysis
 研究代表者
 高井 健一 (TAKAI KENICHI)
 上智大学・理工学部・教授
 研究者番号：50317509

研究成果の概要 (和文)：

体心立方 (BCC) の純鉄および面心立方 (FCC) の Inconel 625 の変形過程における水素脱離挙動を引張試験機に取り付けた質量分析器を用いて評価した。その結果、弾性変形範囲では水素の放出は認められず、一方、塑性変形が開始する耐力を超えると急激に水素放出は増加し、その後最大に達し、徐々に減少する。この脱離挙動は可動転位による水素輸送と密接に関係している。この転位と水素の相互作用が起きると、格子欠陥形成が促進され、延性低下を引き起こす。

研究成果の概要 (英文)：

Hydrogen desorption behaviors of pure iron with a body-centered-cubic (BCC) lattice and Inconel 625 with a face-centered-cubic (FCC) lattice were examined during tensile deformation using a quadrupole mass spectrometer in a vacuum chamber integrated with a tensile testing machine. Hydrogen desorption did not increase under elastic deformation. In contrast, it increased rapidly at the proof stress when plastic deformation began, and reached its maximum, then decreased gradually for both pure iron and Inconel 625. This desorption behavior is considerable related to hydrogen dragging by dislocation mobility. This interaction between dislocations and hydrogen causes to enhance lattice defects in metals, and then reduce elongation.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|------------|-----------|------------|
| 2006 年度 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |
| 2007 年度 | 4,800,000 | 1,440,000 | 6,240,000 |
| 2008 年度 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |
| 2009 年度 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |
| 年度 | | | |
| 総計 | 15,300,000 | 4,580,000 | 19,890,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：水素、水素脆化、転位、塑性変形、トラップサイト、純鉄、Inconel 625

1. 研究開始当初の背景

社会基盤の基本構成要素である機械・構造

材料の分野では、省エネルギー、省資源、CO₂問題などの理由から、材料の高強度化が一つ

の重要な方向である。また、次世代のクリーンエネルギーの主演と期待される水素をエネルギー源とした燃料電池システムが脚光を浴びている。水素充填圧は、ますます高圧化が予想される。しかし、高圧水素環境下でしかも高い応力下で使用される材料の水素環境脆化が懸念される。

このように、材料と水素の関係が重要視される中、実用化を目指した研究は活発化しているが、水素脆化の本質に関する基礎的な研究に関しては、個々の現象を解釈する際それぞれ合う説を引用しているのが現状で、実際の水素脆化で起こる現象を統一的に説明するに至っておらず、混沌とした状態である。

以上の背景から、水素脆化の本質・指針を実験的に証明し明らかにすることが、結局は材料の高強度化・高信頼化の実現、さらには水素エネルギー社会に向け安全なインフラ材料の開発の近道となり得ると考えられる。

2. 研究の目的

(1) 水素-転位ダイナミックスの検出：

近年進歩の著しい「最新の水素分析技術」と基本となる「力学試験」と組み合わせ、材料中の水素-転位の動的な挙動を検出することを目指した。具体的には、①変形中における材料内からの水素を高感度に検出する装置開発、②転位の水素トラップ効果と転位の移動に伴う水素 dragging motion 効果の影響を解明することを目的とした。

(2) 微視的な水素-転位の動的な相互作用と巨視的な力学特性との関係解明

材料個々の特殊性と普遍的な共通性を見出し、巨視的な力学的因子（水素脆化試験）の結果との対応から、脆化へ及ぼす水素の役割・本質を抽出し、水素脆化メカニズムを直視することを目的とした。

3. 研究の方法

供試材として bcc 金属の純鉄、および fcc 金属の Ni 基合金 Inconel 625 を用いた。引張試験によりひずみを付与するため、板厚 1.0mm、標点距離 20mm、平行部の幅 2.5mm の平板引張試験片に加工した。純鉄は Ar 中にて 900°C で 0.5h 加熱保持後に炉冷し（焼なまし）、一方、Inconel 625 は Ar 中にて 1150°C で 1.5h 加熱保持後に水冷（溶体化処理）した。熱処理後、エメリー紙を用いて研磨し試験片表面の酸化膜を除去した。

水素吸蔵には電気化学的制御の可能なガルバノスタットを用いて、定電流法による陰極電解水素チャージを採用した。作用電極を試験片、対極を白金とした。水素チャージ溶液として、純鉄において 30°C、Inconel 625 において 90°C の pH2.5 希硫酸水溶液に触媒毒として 0.09mass% チオシアン酸アンモニウムを添加した液を用いた。電流密度は

50A/m² とし、試験片中心部まで十分水素量が飽和する時間チャージを行った。飽和した後の水素量は純鉄で 1.3 mass ppm、Inconel 625 で 87 mass ppm であった。

変形過程における水素の挙動を解析するために、ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ、四重極質量分析計、真空計、ベーキング用ヒーターを取り付けた真空チャンバ内にて低ひずみ速度引張試験の可能な装置を試作した。この装置を用いて、水素チャージ有無の純鉄および Inconel 625 を一定ひずみで破断に至るまで応力を負荷、あるいは弾性範囲で繰り返し応力を負荷し、その過程で放出される水素 (M/z=2) と水 (M/z=18) を四重極質量分析計にて同時に測定した。水素チャージ処理後、約 20 分で水素分析を開始し、その際の真空度は 5.0×10^{-4} Pa であった。なお、水素チャージ材では溶液に曝されて表面の凹凸および吸着水の増加が懸念されるため、水素チャージ処理後、エメリー紙を用いて試験片表面を研磨し、表面状態を水素未チャージ材と同一にした後に、水素分析を開始した。また、ひずみ速度は $4.2 \times 10^{-6} \sim 4.2 \times 10^{-3}$ /s、温度は室温にて行った。

変形過程における放出水素量は昇温脱離分析法 (TDA) を用いて定量した。Ar 中に 50 vol ppm 水素を含んだ標準ガスでキャリブレーションしたガスクロマトグラフを検出系とし、試験片を室温から 100°C/h の一定速度で昇温し、5 分に 1 回の間隔で放出される水素をサンプリングした。

4. 研究成果

(1) 転位の水素トラップ効果と転位の移動に伴う水素 dragging motion 効果を検出
材料中の水素-転位ダイナミックスを検出するにあたり、BCC 系金属として工業用純鉄、FCC 系金属として Inconel 625 を用いて、室温における転位による水素の輸送現象解明を目的とした。引張試験中に試験片から放出される水素を検出するために、低ひずみ速度引張試験機 (SSRT) に真空チャンバを取り付け、そこに質量分析器 (QMS) を組み込んだ装置を試作した。試験片表面の吸着水起因の水素、および応力を負荷しなくても拡散する水素を除去することで、変形過程における水素放出挙動を解析した。まず、H₂O 起因の水素、および無応力でも拡散放出する水素を除去することで、引張変形によって促進される放出水素のみ抽出することに成功した。純鉄および Inconel 625 とともに、弾性変形過程では水素の放出は認められず、一方、塑性変形開始とともに急激に水素放出が開始し、その後徐々に水素の放出も低下する。(図 1 参照) 塑性変形初期の急激な水素放出は、刃状転位による水素の輸送に起因し、その後の水素放出の低下は、転位密度の増加とともに平均転

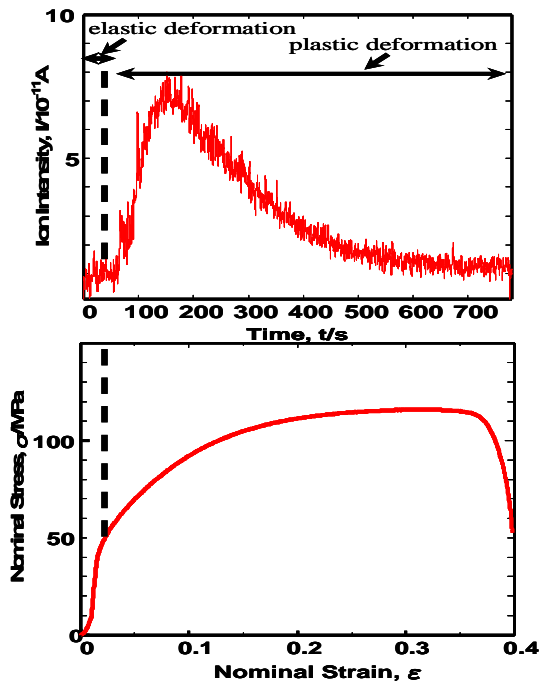


図1 純鉄の変形過程における水素放出挙動

位移動速度が低下し、さらに結晶粒界などに転位が pile-up することに起因すると推察される。また、従来、刃状転位が水素を輸送すると報告されていたが、本研究では変形後期でも水素の放出が検出された。この結果から、変形後期ではらせん転位が主となるため、静水圧応力場を持たないらせん転位も水素と相互作用し、転位の輸送に大きく貢献していることが判明した。さらに、ひずみ速度依存性についても検討し、ひずみ速度を遅くするほど転位による水素の輸送量も増加する。しかし、水素の拡散速度より遅くすると、逆に、水素の輸送量は減少する。以上、変形過程における水素-転位ダイナミクスの検出に成功した。

(2) 微視的な水素-転位の動的な相互作用と巨視的な力学特性との関係解明

上記(1)において、塑性変形中に水素と転位の相互作用が起こることが判明した。そこで、巨視的な力学特性、すなわち水素脆化感受性と水素と転位の相互作用の関係解明を試みた。その結果、水素脆化感受性の高い純鉄や Inconel 625 は、水素と転位の相互作用による格子欠陥形成が促進される。(図2参照)一方、水素脆化感受性の低い SUS316L は、水素と転位の相互作用による格子欠陥形成は促進されない。この水素と転位によって形成される格子欠陥の生成やすさと水素による延性低下の割合に相関が得られた。すなわち、水素を含んでひずみを付与した際、格子欠陥を形成しやすい金属ほど、延性低下

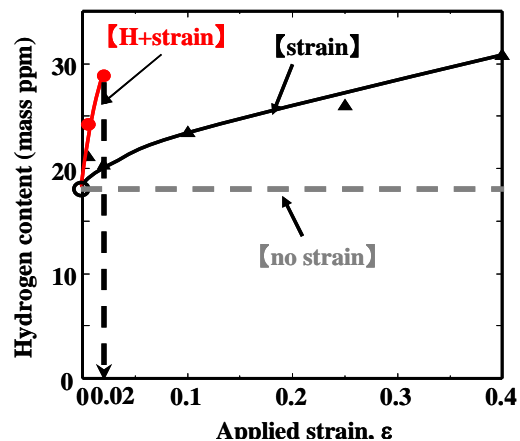


図2 Inconel625の変形過程における格子欠陥形成促進挙動

の割合が大きかった。

また、水素と転位の相互作用によって形成促進された格子欠陥は、200°Cアニールによって消滅する。このことは、形成促進された格子欠陥は転位でなく原子空孔かそのクラスターであることを示している。陽電子消滅法を用いて寿命測定した結果、水素を含んでひずみを付与したときのみ、317psの成分が表れた。これは、原子空孔10-15個相当の空孔クラスターに相当する成分である。

以上の結果から、水素は塑性変形過程で運動する転位と相互作用し、転位の切り合いなどで格子欠陥(主に空孔クラスター)形成促進を引き起こし、その結果として水素による延性低下を引き起こすことが示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① H. Shoda, H. Suzuki, K. Takai, and Y. Hagihara : “Hydrogen Desorption Behavior of Pure Iron and Inconel 625 during Elastic and Plastic Deformation”, ISIJ International, vol. 50, pp. 115-123 (2010). 【査読有り】
- ② 生田裕樹, 鈴木啓史, 高井健一, 萩原行人: “弾性・塑性変形過程における純鉄および Inconel 625 の水素放出挙動”, 鉄と鋼, vol. 95, pp. 573-581 (2009). 【査読あり】
- ③ K. Takai and Y. Hasegawa, Hydrogen Degradation and its Prevention of Titanium for Fuel Cell Separator, Proceedings of EMC 2009, 205-216 (2009). 【査読有り】
- ④ K. Takai and H. Shoda: “Effect of

Lattice Defects Induced by Hydrogen and Strain on Environmental Degradation”, TMS2008 Supplemental Proceedings, vol. 3, pp. 217-222 (2008).

【査読あり】

- ⑤ K. Takai: “Effect of Lattice Defects Induced by Hydrogen and Stress on Environmental Degradation”, Corrosion Control 007 Conference Proceedings CD-ROM, paper No. 070, pp. 1-7 (2007). 【査読あり】

〔学会発表〕(計 14 件)

- ① 種市直紀, 他: 電解チャージを施した純鉄の水素存在状態変化と力学特性との関係, (社)日本鉄鋼協会、2009. 9. 15-17、京都大学
- ② 宮下友徳, 他: 純鉄および伸線パーライト鋼の水素とひずみの相互作用により促進された格子欠陥の同定, (社)日本鉄鋼協会、2009. 9. 15-17、京都大学
- ③ 高瀬翼, 他: 高強度低合金鋼の水素脆化感受性に及ぼす水素とひずみの相互作用の影響, (社)日本鉄鋼協会、2009. 9. 15-17、京都大学
- ④ 伊藤博史, 他: 焼戻しマルテンサイト鋼の水素脆化感受性に及ぼす温度とひずみ速度の影響, (社)日本鉄鋼協会、2009. 9. 15-17、京都大学
- ⑤ 高井健一: 金属材料中の水素存在状態と水素脆化, (社)日本機械学会、2008. 11. 1-3、琉球大学
- ⑥ 生田裕樹, 他: 水素による延性低下と格子欠陥生成促進との関係, (社)日本鉄鋼協会、2008. 9. 23-25、熊本大学
- ⑦ 生田裕樹, 他: 純鉄の弾性・塑性変形過程における水素の放出挙動, (社)日本鉄鋼協会、2007. 9. 19-21、岐阜大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.me.sophia.ac.jp/~takai/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高井 健一 (TAKAI KENICHI)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号: 50317509

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号:

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号: