

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05128

研究課題名（和文）複数の可視化手法による構造用金属材料中の水素存在サイト・移動経路の解析

研究課題名（英文）Analysis on the sites of existence and paths of migration for hydrogen in metallic materials for structural use by means of some visualization techniques

研究代表者

伊藤 吾朗（Itoh, Goroh）

茨城大学・理工学研究科（工学野）・特命研究員

研究者番号：80158758

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：複数の可視化法として、水素マイクロプリント（HMPT）法、トリチウムオートラジオグラフィ（TARG）法を利用して、金属材料の水素脆化に関わる水素の挙動を捉えようとした。主に純鉄について、HMPTとTARGを併用することにより得られた本研究結果と、従来唱えられている水素脆化機構との整合性を検討した。その結果、水素チャージしながら変形すると、変形帯や粒界近傍において転位の切り合いなどにより、水素と塑性変形に起因する格子欠陥が形成され、この格子欠陥が脱水素後も安定に存在し、水素脆化を引き起こすという水素助長ひずみ誘起空孔説を支持するものとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素マイクロプリント（HMPT）法とトリチウムオートラジオグラフィ（TARG）法という2つの可視化手法を利用することにより、金属材料の水素脆化に関わる水素の挙動を捉え、水素助長ひずみ誘起空孔説を支持する結果が得られたことは、この学術分野において、長年の論争に終止符を打つという意義を持つと思われる。一方、社会的にも、水素脆化は高強度金属材料を使用する上で、克服しなければならない重要な課題であり、本研究結果はその課題克服の端緒となるという大きな意義を持つ。

研究成果の概要（英文）：As multiple techniques to visualize the hydrogen, hydrogen microprint technique (HMPT) and tritium autoradiography (TARG) were used to comprehend the behavior of hydrogen that correlates hydrogen embrittlement in metallic materials. In pure iron, the relationship between the theories that have been proposed on hydrogen embrittlement, and the results obtained in the present study has been closely investigated. As a result, it has been concluded that lattice defects caused by plastic deformation together with hydrogen atoms are formed in consequence of the dislocation intersection in deformation bands and near grain boundaries when deformed with hydrogen charging. These lattice defects are deduced to survive even after de-hydrogenation and cause hydrogen embrittlement, which is consistent with hydrogen-enhanced strain-induced vacancy theory.

研究分野：金属材料工学

キーワード：水素 可視化 トリチウムオートラジオグラフィ 純鉄 塑性変形 水素誘起欠陥 粒界 変形帯

1. 研究開始当初の背景

水素脆化は、材料の使用環境から侵入した水素により、金属材料の機械的特性(主に、延性、韌性)が低下する現象であり、材料種、使用環境、引張応力がともにある条件を満たす場合に生じる。一般に、高強度材料ほど、水素脆化に対する感受性が高いため、構造材料の長期使用に当たって、克服すべき重要な問題であるが、材料中の水素の挙動がいまだに解明されていないために、水素脆化についても試行錯誤による対症療法的な回避が行われているのみであり、根本的には克服されているとはいえない。水素の可視化は、当然ながら水素挙動の解明に直結する手法であり、その重要性は論をまたない。これまでに様々な水素脆化機構が提案されてきたが、最近では、特に純鉄において水素助長ひずみ誘起空孔(HESIV)説^{1,2)}が注目されている。本説では、水素が塑性変形に伴う原子空孔の生成とその凝集(何らかの格子欠陥を形成)を助長し、破壊の進行を容易にするとされている。これまでに、昇温脱離分析法や陽電子消滅法によって、水素を含んだ状態で応力負荷すると、空孔やその凝集体の数密度が増加することが示されている³⁾が、金属組織とそれらの欠陥の分布状態の対応関係はまだ報告されていない。

2. 研究の目的

本研究は、基礎的なボトルネックとなっている材料中の水素の可視化について、複数の可視化手法を同じ材料に対して適用し、各手法の欠点を補いかつ長所を発揮させ、水素挙動の解明に関する研究を飛躍的に加速しようとするものである。対象材料は、これまでに水素脆化機構としていくつかの説が提案されてきた純鉄とする。

研究代表者は、金属中の水素の存在サイトや移動経路を金属組織との関係で可視化することにより明らかにしてきた。構造用金属材料中で可能性のある水素の存在サイトとしては、ポア、粒界、第2相中、第2相と母相との界面、転位、空孔、格子間位置が考えられている。本研究では、高強度金属材料中の水素の微視的存在位置を可視化することを最終目的とし、その前段階として純鉄について、金属中の水素が原子状であることを利用した水素マイクロプリント法(HMPT)、水素の放射性同位元素であるトリチウムを利用したトリチウムオートラジオグラフィ法(TARG)を用いて、水素誘起欠陥の分布状態を可視化し、水素脆化の機構として HESIV 説の妥当性を検討することを目的とした。今回用いる HMPT と TARG 両手法の原理を図 1 に示す。

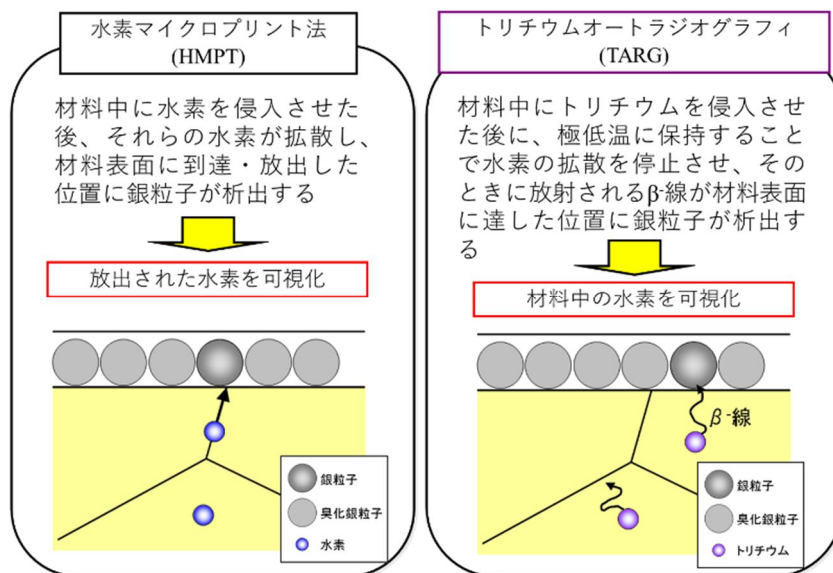


図1 HMPTとTARGの原理説明図。

3. 研究の方法

99.99mass%の純鉄の1mm板材をAr気流下、800oCで1hの焼きなましを行った。平行部幅4mm、長さ10mmの引張試験片を切出し、片面を最終的に電解研磨した後、エッチングを施し金属組織を現出した。そして陰極電解による水素チャージをしながら、初期ひずみ速度 $1.67 \times 10^{-5} s^{-1}$ で20%の塑性ひずみを与えた。陰極電解は、3%NaCl+3g/LNH₄SCN水溶液を用い、電流密度100A/m²、陽極を白金、プレチャージ時間1hとした。この処理により水素誘起欠陥が生成すると考えられる。

HMPTを行うために、暗室内で原子核研究用写真乳剤(Iford L4, 0.13μm)を2倍に希釈し、試験片平行部に被覆し、所定の時間室温で保持したのち、チオ硫酸ナトリウム溶液で定着し、水洗・乾燥の後、エネルギー分散型X線分光分析装置(EDS)付きの走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-6510LA)を用いてHMPT像を観察した。

TARGを行うために、前述の20%の塑性ひずみを与えた試験片を室温で365d保持し、水素誘起欠陥にトラップされている水素通常の水素をほぼ完全に脱離させた。水素チャージせずにひずみのみを付与した試験片も用意した。これら各試験片の平行部から4mm×5mmの試片を切出し、これらに対して、室温の石英ガラス管内でトリチウムガス(全圧1.2kPa, 17.8MBq)中に4h暴露した。暴露終了後に、管外から液体窒素で冷却しながら、管内を3.6Paまで排気した後、大気を導入し試片を取出した。そして暗室内赤色安全光の下で、HMPTで用いたのと同じ写真乳剤試料表面に被覆し、液体窒素中に保存した。257h後に試片を取出し、暗室にてスーパープロドールとスーパーフジックスを用いて、現像・定着・水洗を行った。水洗後試片を自然乾燥させ、EDX付のSEM(JSM-6701F)を用いて乳剤を被覆した状態のまま、試片を観察した。

4. 研究成果

図2に、引張変形後40min(図2(a)および(b))および24h(図2(c)および(d))室温に置いた後、乳剤を被覆し、その後それぞれ24hおよび144h経過してから定着した場合のHMPT/SEM像を示す。変形後短時間(40min)で乳剤を被覆した試料(図2(a)および(b))において、粒内・粒界に水素の放出場所を示す銀粒子が検出されるが、長時間(24h)放置した試料(図2(c)および(d))に銀粒子は認められず、ほとんどの水素が24h以内に脱離したことが分かった。

図3には、水素チャージしながらおよびせずに引張変形を与えた試料を、変形後365d放置してから、トリチウムチャージした後のHMPT/SEM像である。水素チャージしながら変形した試料(図3(a))にのみ、トリチウムの存在を示す銀粒子が、粒界(G.B.)および変形帯(Deformation bands)に沿って見られ、水素チャージせずに変形した試料(図3(b))には銀粒子が見られない。このことは、水素存在下で変形した場合に、水素チャージしながらひずみを与えた試片では、粒界部や変形帯で転位の切合い等により、水素誘起空孔型欠陥が形成され、室温放置により水素が脱離した後も欠陥は存在し続け、トリチウムガス中で暴露したことによりトリチウムが試片中に侵入し、欠陥に再トラップされたため、TARGで検出されたと考えられた。今回の試験片を水素チャージしながら破断まで引張変形させた後の破面には、粒界破面や擬へき開破面が観察されたので、上記TARGの結果は、水素助長ひずみ誘起空孔説に基づくことにより理解可能となる。

以上のように、水素マイクロプリント(HMPT)法とトリチウムオートラジオグラフィ(TARG)法という2つの可視化手法を利用することにより、金属材料の水素脆化に関わる水素の挙動を捉え、水素助長ひずみ誘起空孔説を支持する結果が得られたことは、この学術分野において、長年の論争に終止符を打つという意義を持つと思われる。一方、社会的にも、水素脆化は高強度金属材料を使用する上で、克服しなければならない重要な課題であり、本研究成果はその課題克服の端緒となるという大きな意義を持つ。

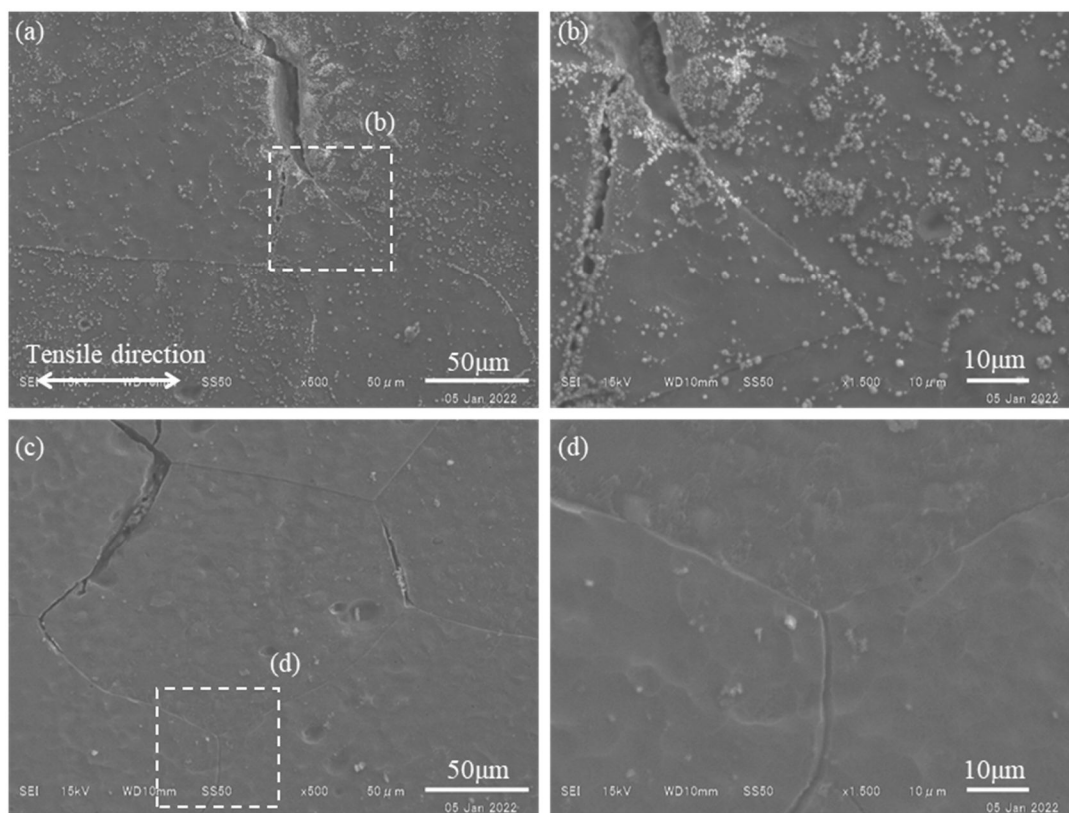


図2 水素チャージしながら引張変形後40min((a)および(b))および24h((c)および(d))室温に置いた後、乳剤を被覆し、その後それぞれ24hおよび144h経過してから定着した場合のHMPT/SEM像。(b)および(d)は、それぞれ(a)および(c)の点線の枠内の拡大像。

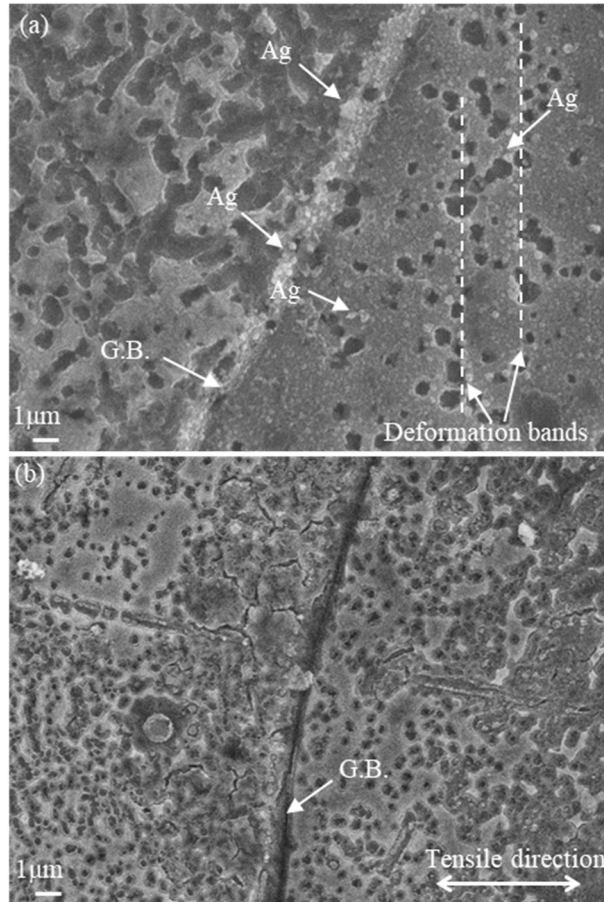


図 3 水素チャージしながら(a)、およびチャージせずに(b)引張変形後、室温に 365d 放置した後、トリチウムを含むガス中でトリチウムチャージを行い、乳剤を被覆し、液体窒素中で 257h 露光した後、現像・定着処理を行った試料の HMPT/SEM 像。

参考文献

- 1) 南雲道彦: 水素脆性の基礎, 内田老鶴圃, (2008), 222-224.
- 2) M. Nagumo: Mater. Sci. Technol., 20 (2004), 940.
- 3) T. Doshida, H. Suzuki, K. Takai, N. Oshima and T. Hirade: ISIJ Intern., 52 (2012), 198.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Toshiaki MANAKA, Goroh ITOH, Junya KOBAYASHI, Shigeru KURAMOTO and Yuji HATANO	4. 巻 64
2. 論文標題 Visualization of Hydrogen and Hydrogen-induced Defects in Tensile-deformed Pure Iron Using Hydrogen Microprint and Tritium Autoradiography	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 655-659
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2023-279	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 大内智晴, 伊藤吾朗, 佐藤直幸, 倉本繁, 小林純也
2. 発表標題 水素プラズマによるアルミニウム水素化物生成に及ぼすプラズマ照射条件の影響
3. 学会等名 一般社団法人軽金属学会第143回秋期大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大内智晴, 伊藤吾朗, 佐藤直幸, 倉本繁, 小林純也
2. 発表標題 水素プラズマ照射したAl-Ti合金およびアルミニウムにおける金属水素化物生成
3. 学会等名 一般社団法人軽金属学会第142回春期大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大内智晴, 伊藤吾朗, 佐藤直幸, 倉本繁, 小林純也
2. 発表標題 水素プラズマ照射によるAl-5%Ti合金の水素化物合成
3. 学会等名 日本機械学会関東支部・精密工学会・茨城大学工学部 共催 第29回茨城講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大内智晴, 伊藤吾朗, 佐藤直幸, 倉本繁, 小林純也
2. 発表標題 水素プラズマ照射したAl-Ti合金およびアルミニウムにおける金属水素化物生成
3. 学会等名 軽金属学会第142回春期大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomoharu OUCHI, Goroh ITOH, Naoyuki SATO, Shigeru KURAMOTO and Junya KOBAYASHI
2. 発表標題 Synthesis of aluminum hydride by hydrogen plasma irradiation
3. 学会等名 The 18th International Conference on Aluminium Alloys (ICAA18) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Goroh ITOH, Alireza GHORANI, Akira KURUMADA, Shigeru KURAMOTO, Junya KOBAYASHI and Takeshi OGAWA
2. 発表標題 HUMID-GAS STRESS CORROSION CRACKING BEHAVIOR IN SOME MEDIUM-STRENGTH ALUMINUM ALLOYS
3. 学会等名 The 18th International Conference on Aluminium Alloys (ICAA18) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小林 純也 (Kobayashi Junya) (20735104)	茨城大学・理工学研究科(工学野)・講師 (12101)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	倉本 繁 (Kuramoto Shigeru) (10292773)	茨城大学・理工学研究科（工学野）・教授 (12101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関