

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14015

研究課題名(和文)再放出陽電子顕微鏡の開発

研究課題名(英文)Development of reemission positron microscope

研究代表者

藤浪 真紀(Fujinami, Masanori)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50311436

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、純鉄およびステンレス鋼の水素脆化支配因子となる水素安定化欠陥の検出を目的とした。水素脆化の支配因子は空孔-水素複合体であるという仮説を立て、水素環境下延伸後液体窒素温度で凍結し、低温から温度可変で陽電子寿命測定を行うこととした。水素脆化純鉄において単空孔が水素によって安定化していることを示唆しており、水素脆化支配因子が空孔-水素複合体であることを初めて実証した。ステンレス鋼でも、単空孔レベルの欠陥が水素脆化支配欠陥と考えられ、かつ単空孔は通常室温で回復するため、空孔-水素複合体となり安定化していると考察された。

研究成果の概要(英文):The aim of this work is to clarify the crucial defects related to hydrogen embrittlement (HE) in pure bcc-iron and austenitic stainless steel by positron annihilation lifetime spectroscopy(PALS). Pure bcc-iron specimens were deformed at two different strain rates under a hydrogen environment. These PALS results could be explained by the formation of vacancy-hydrogen complexes, which were considered the dominant defects in HE. The two types of austenitic stainless steels, SUS 304 and SUS 316L, were pre-charged with hydrogen and subjected to tensile straining. The SUS 304 alloy showed HE, whereas the SUS 316L alloy showed low hydrogen susceptibility. The vacancy clusters could be induced in both of the samples, indicating that they were not crucial in the HE process. By comparing the defect behavior in detail using the PALS method, we can clarify the vacancy-hydrogen complexes which are related to HE in fcc iron.

研究分野：分析化学

キーワード：格子欠陥 放射線 量子ビーム 陽電子 水素脆化 鉄 ステンレス鋼

1. 研究開始当初の背景

クリーンエネルギーとしての水素利用が注目されているが、その実用化にはいくつかの課題がある。その一つに水素貯蔵タンクに用いられる金属材料の水素脆化があり、水素の侵入により材料の力学的特性が劣化し、延性が低下し早期破断を引き起こす。水素脆化は古くから現象論として知られているが、水素脆化の支配因子となる欠陥種およびそのメカニズムは未解明である。本研究室では純鉄の水素脆化を空孔型欠陥に高感度な陽電子消滅法により調べてきた。その結果、水素脆化感受性はひずみ速度に依存するが、ひずみ速度によらず空孔クラスターが検出されることから、水素によって形成促進された空孔クラスターのみでは水素脆化には至らないことがわかった。これは転位運動速度と水素拡散が水素脆化に関係することを示唆している。また、水素と塑性変形によって形成された欠陥があれば無水素下でも延性低下が起こることから、純鉄の水素脆化の支配因子は水素自身ではなく水素により導入された欠陥であると予想されている。

一方、実際の水素利用において、水素の輸送・貯蔵材料としては耐水素性に優れたオーステナイト(γ)系ステンレス鋼が使用される。水素ステーションでの利用等で想定される低温・高濃度水素環境下では、 γ 系ステンレス鋼も水素脆化することがあり、例えば延伸温度が -70 で水素感受性が極大となる。延伸温度が低温になるほど加工誘起(α')マルテンサイト相は形成しやすいが、水素の拡散速度は低下することから、この現象は α' 相(bcc)形成と水素拡散のトレードオフの関係で説明されている。また、 γ 安定度の低いステンレス鋼では高濃度水素吸蔵によって ϵ (hcp)相の形成や、 ϵ 相から α' 相が形成することが報告されている。このように、水素脆性は γ 安定度に依存するといわれており、 γ (fcc)から α' への相変態や積層欠陥が水素と密接に関わっていることが現象論的にいわれている。また、亀裂の進展は ϵ 相と γ 相の境界で起きていることが観察されており、 ϵ 相を水素脆化支配因子とする説もある。以上のように、水素脆化の支配因子は金属組織的観点から幅広く報告されているが、統一的知見は得られていない。

2. 研究の目的

以上の知見から、純鉄中の水素脆化の支配因子は空孔-水素複合体であるという仮説を立て、陽電子消滅法によりその実証を試みることを本研究の目的とした。純鉄の水素と空孔の室温での拡散係数はそれぞれ $5.79 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $7.04 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ と大きく、空孔-水素複合体は不安定であるため延伸材を室温で測定しても、室温時効で変化してしまう可能性がある。そこで、空孔-水素複合体を凍結し、温度可変陽電子消滅測定することで、生成欠陥のひずみ速度依存性を調べるこ

ととした。また、水素添加しながら予ひずみを10%付与することでいったん空孔-水素複合体を形成させ、その後水素添加せずにただちに再延伸した試料と1時間時効し水素を脱離させ再延伸した試料を作製し、両試料の形成欠陥を比較することで水素脆化の支配因子となる欠陥を明らかにすることとした。

ステンレス鋼においては、 γ 相の不安定化を招く原因として変態核となる積層欠陥や転位・原子空孔の作用があり、格子欠陥と水素との関係性を明らかにすることが本質的な機構解明につながると考え、空孔型格子欠陥を高感度で計測する陽電子消滅法により、鉄中 γ 相の水素脆化機構の解明を行うこととした。鉄中の水素は単空孔と結合し安定化させることから、水素添加材では転位の相互作用によって形成した単空孔を水素が安定化し、水素誘起空孔を形成すると考えられる。この水素誘起空孔が γ 相と ϵ 相の境界といった高ひずみ領域で凝集して空孔クラスターを形成、破壊の起点となることが水素脆化の要因の一つとなる。本研究では、準安定オーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304において、水素添加による試料表面の変態組織を除去した試料を作製し、水素脆化支配欠陥を特定することを目的とした。

3. 研究の方法

純鉄(4N)では、ダンベル状に加工し供試料とした。850 $^{\circ}\text{C}$ で1時間焼鈍し初期欠陥を取り除いた後、電解水素チャージ(0.09 mass% NH_4SCN 添加の硫酸水溶液、50 A/m^2)により水素を添加しながら低速ひずみ($2.2 \times 10^{-5} / \text{s}$)と高速ひずみ($3.3 \times 10^{-4} / \text{s}$)で16%ひずみ量まで塑性変形させた。この試料を室温で1時間時効して水素を除去した後、170 Kから520 Kの温度範囲で温度可変陽電子寿命測定を行った。また、水素添加しながら予ひずみを10%付与し、その後水素添加せずに再延伸した試料(直後材という)と1時間室温時効して水素を脱離させた後、再延伸した試料(1時間時効材という)を作製し、陽電子寿命測定を行った。

ステンレス鋼においては、SUS304をダンベル状(ゲージ部:10 mm幅,20 mm長,0.2 mm厚)に加工した後、900 で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、3% NaCl + 3 g/L NH_4SCN 水溶液、電流密度50 A/m^2 、室温、48 hで行った。この条件では、水素は表面から試料内部に10 μm 程度の領域に指数関数的に添加され、試料表面層には水素添加誘起により ϵ や α' 相が形成する。引張試験は全て室温、 $4.17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で行った。これにより、水素添加後、試料 : そのまま、試料 : 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電解研磨によって表面10 μm を除去、試料 : 水素添加後、予ひずみ10%を与えたのち表面10 μm を除去、の3種類の試料を作成した。溶融分析によって水素全量を測定した結果、 の水素

添加材では 178.1 ppm, の表面除去材との 10%予ひずみ後表面除去材では 6.2 ppm であった。 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、得られた寿命スペクトルは 2~3 成分で解析した。形成欠陥の帰属のため、100~600 ps で各温度 20 min 保持の条件でアニール処理した。

4. 研究成果

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 3 成分に分解され、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 1 に低速ひずみ材, 図 2 に高速ひずみ材の温度可変陽電子寿命測定の結果を示す。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。この結果は, 低速材では 220 K で可動できる単空孔が形成しているが, 高速材では 300 K 以上で可動可能な大きな空孔クラスターがすでに形成していることを意味している。高速材では転位の切りあいによって生じた単空孔が延伸中に可動して空孔クラスターを形成するが, 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ている。

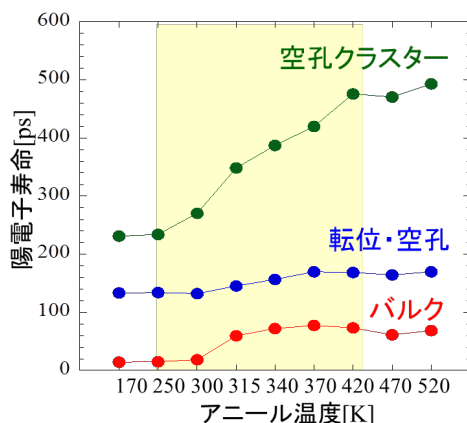


図 1 純鉄を水素環境下低速延伸した試料の陽電子寿命の温度依存性

次に直後材と 1 時間時効材の応力 - ひずみ曲線を測定したところ。直後材は延性低下したが, 1 時間時効材はみられなかった。全ての試料で空孔クラスター成分が検出された。直後材は 1 時間時効材に比べてバルクの寿命値が長く, 相対強度も高いことから, 欠陥量としては少ない。これは直後材では陽電子消滅法では検出できないほど大きな空孔クラスター (数十個以上の空孔) が形成しているために, 見かけ上欠陥量が減少していることを示している可能性がある。そのような大きなサイズの空孔クラスターが形成する理由としては, 1 時間時効材では残留した空

孔が拡散し, 空孔クラスターを形成するだけであるが, 直後材では空孔・水素複合体がすべり面をとった局所に存在しており高密度領域が存在するため大きなサイズの空孔クラスターを形成しやすいと考察される。

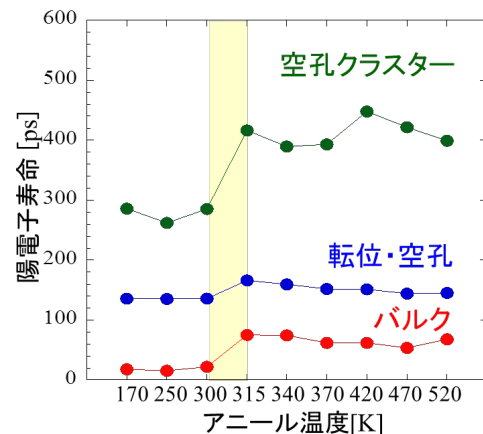


図 2 純鉄を水素環境下高速延伸した試料の陽電子寿命の温度依存性

ステンレス鋼の SUS304 の結果を述べる。図 3 に水素なし試料, 試料 および試料 の応力 - ひずみ(S-S)曲線と破断材の陽電子寿命結果をまとめた。試料 では延性低下し水素脆化がみられたが, 試料 では延性低下しなかった。以上から, 表面層に 6.2 ppm の水素があるだけでは水素脆化しないことがわかった。また, 試料 では空孔クラスターの形成が認められるが, 水素脆化しない場合には転位のみが観察され, 空孔クラスターは形成しない。

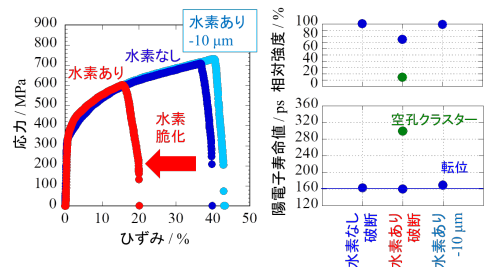


図 3 水素なし材, 試料 および試料 の応力 - ひずみ曲線と陽電子寿命測定結果

図 4 に試料 の S-S 曲線と陽電子結果を示す。10%延伸し, 10 μm 表面除去後の結果から, 表面 10 μm に空孔クラスターが形成していたことがわかる。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' 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る。試料 と試料 では同じ水素量であるが, 試料 は水素脆化し, 空孔クラスター形成がみられたことから, 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。

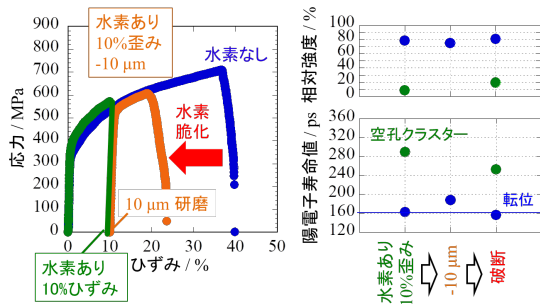


図 4 試料の各処理過程における応力 - ひずみ曲線と陽電子寿命測定結果

そこで、アニール実験により 180 ps 寿命成分を与える欠陥の帰属を試みた。10%延伸し 10 μm 表面除去試料と試料の破断試料をアニールした試料の陽電子寿命結果を図 5 にまとめた。その結果、100 °C アニールで 180 ps 成分は回復したが、300 ps 以上の空孔クラスター成分は 300 °C で回復した。この結果から、10%延伸し 10 μm 表面除去試料で誘起された欠陥は、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 °C 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。

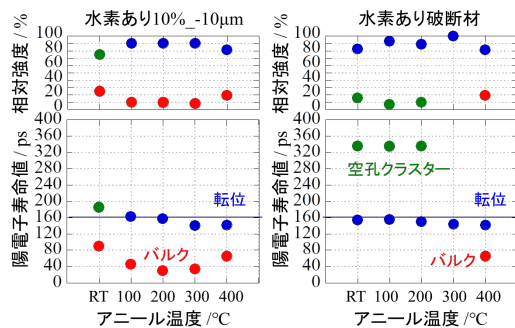


図 5 各試料のアニール処理による陽電子寿命結果

以上、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ところに新規性がある。一方、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ていることを示し、水素脆化支配欠陥が空孔 - 水素複合体であることを実証することができた。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。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

1. "Significant suppression of Rayleigh scattering loss in silica glass formed by the compression of its melted phase", Madoka

Ono, Shuhei Aoyama, Masanori Fujinami, Setsuro Ito, Optical Express, 26, (2018), 7942-7948. 査読有

[学会発表](計 19 件)

1. 藤浪真紀, 小松あかり, 陽電子消滅法によるオーステナイト系ステンレス SUS316L における水素脆化欠陥, 日本鉄鋼協会 第 175 回春季講演大会, 千葉, 2018 年.
2. 藤浪真紀, 小泉一輝, 野崎彩花, 小松あかり, 陽電子消滅法による鉄系材料の水素関与欠陥挙動, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手, 2017 年(招待講演).
3. Masanori Fujinami, The Critical Defects Induced in fcc-iron on Hydrogen Embrittlement by Positron Annihilation Spectroscopy, International Workshop on Positron Studies of Defects 2017(国際学会), ドイツ, 2017 年(招待講演).
4. Masanori Fujinami, Shuhei Aoyama, Madoka Ono, Setsuro Ito, Pores in highly densified silica glass by positron annihilation spectroscopy, 12th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry (国際学会), ポーランド, 2017 年(招待講演).
5. Akari Komatsu, Masanori Fujinami, Positron Annihilation Spectroscopy of the Defects Induced by Hydrogen Embrittlement in bcc- and fcc-Iron, Gordon Research Seminars Hydrogen-Metal Systems (国際学会), 米国, 2017 年(招待講演).
6. Masanori Fujinami, Akari Komatsu, Ayaka Nozaki, Kazuki Koizumi, The crucial defects induced in α -iron and stainless steel on hydrogen embrittlement by positron annihilation spectroscopy, Gordon Research Conference Hydrogen-Metal Systems (国際学会), 米国, 2017 年.
7. Akari Komatsu, Ayaka Nozaki, Kazuki Koizumi, Luca Chiari, Masanori Fujinami, Behavior of hydrogen-stabilized defects in austenitic stainless steel probed by positron annihilation spectroscopy, 13th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (国際学会), オーストリア, 2017 年.
8. Ayaka Nozaki, Kazuki Koizumi, Akari Komatsu, Luca Chiari, Masanori Fujinami, Hydrogen-induced defects in α -iron on hydrogen embrittlement by temperature-variable positron annihilation lifetime Spectroscopy 13th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (国際学会), オーストリア, 2017 年.
9. Masanori Fujinami, Crucial defects induced by hydrogen embrittlement in α -iron and stainless steel by positron annihilation spectroscopy, 13th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (国際学

- 会)。オーストリア，2017年。
10. 坂田渚彩，野崎彩花，Chiari Luca，藤浪真紀，各種ゼオライトにおける陽電子消滅，第54回アイソトープ・放射線研究発表会，東京，2017年。
 11. Madoka Ono, Masanori Fujinami, Setsuro Ito, “Void structure in silica glass observed with positron annihilation lifetime spectroscopy”, Glass & Optical Materials Division Meeting 2017 (国際学会)，米国，2017年。
 12. Nagisa Sakata, Ayaka Nozaki, Luca Chiari, Masanori Fujinami, Positron annihilation spectroscopy of various zeolite materials, The 3rd China-Japan Joint Workshop on Positron Science (国際学会)，中国，2017年。
 13. Masanori Fujinami, Positron annihilation spectroscopy of the defects induced in bcc- and fcc-iron upon hydrogen embrittlement (HE), The 3rd China-Japan Joint Workshop on Positron Science(国際学会)，中国，2017年，(招待講演)。
 14. 藤浪真紀，千田智紀，田中智士，Luca Chiari，変形したアルミニウムにおける欠陥と相互作用する不純物の同定，第77回分析化学討論会，京都，2017年。
 15. 藤浪真紀，陽電子からみた純鉄中水素誘起欠陥の延伸速度依存性，日本鉄鋼協会第172秋季講演大会，大阪，2016年。
 16. Masanori Fujinami, Characterization of hydrogen-induced defects in metals by positron annihilation spectroscopy, The 15th International Symposium in Metal-Hydrogen Systems (国際学会)，スイス，2016年。
 17. 小松あかり，野崎彩花，小泉一輝，藤浪真紀，温度可変陽電子寿命測定を用いた歪速度変化水素脆化 鉄における水素安定化欠陥挙動の追跡，第53回アイソトープ・放射線研究発表会，東京，2016年。
 18. Masanori Fujinami, Madoka Ono, Setsuro Ito, Kenji Ito, Positron studies on pores in silica-based glass, The 14th International Workshop of Poistron Beam Techniques and Applications (国際学会)，松江，2016年。
 19. 小松あかり，小泉一輝，野崎彩花，藤浪真紀，秦野正治，松本和久，陽電子消滅法を用いたオーステナイト系ステンレス鋼における水素安定化欠陥の検出，日本鉄鋼協会第173回 春季講演大会，東京，2016年。

〔図書〕(計1件)

1. 伊藤守弘，勝村庸介，柴田徳思，杉山和幸，鈴木崇彦，桧垣正吾，藤浪真紀，「8版 2018 放射線取扱の基礎」(丸善)，化学 p.1-77，(2018)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

藤浪 真紀 (FUJINAMI, Masanori)
千葉大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：50311436

(2)研究協力者

キアリ ルカ (CHIARI, Luca)
千葉大学・大学院工学研究院・特任助教

小松 あかり (KOMATSU, Akari)
千葉大学・大学院工学研究科・大学院生

野崎 彩花 (NOZAKI, Ayaka)
千葉大学・大学院工学研究科・大学院生

小泉 一輝 (KOIZUMI, Kazuki)
千葉大学・大学院工学研究科・大学院生

千田 智紀 (SENDA, Tomoki)
千葉大学・大学院工学研究科・大学院生