

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01344

研究課題名（和文）個別粒界強度評価法の確立と粒界水素脆性メカニズムの原子レベル解明

研究課題名（英文）Establishment of single grain boundary strength evaluation and atomistic mechanism investigation on grain boundary hydrogen embrittlement

研究代表者

高橋 可昌（TAKAHASHI, Yoshimasa）

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：20611122

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,100,000円

研究成果の概要（和文）：水素環境下における高強度多結晶材料が示す結晶粒界に沿った破壊は、粒界が水素脆性を受けたためと定性的に説明されてきた。粒界脆性は本当にあるのか？この問いに答えるために、単一粒界を含むマイクロ試験片を用いた粒界水素脆性の定量的評価法について詳細に検討した。鍵となるのは試験片表面に付与する硬い局所コーティング層である。これによって、粒界破壊に至るまでに発生する塑性変形量を抑制できることを確認した。また、ナノ集束電子ビームにより、粒界における水素の存在状態を水素環境下においてその場STEM分析（EELS）する実験を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素インフラの爆発的な普及は、水素による金属材料の脆化（水素脆性）に起因する不具合・事故案件の増大を必然的に招く。一方、水素脆性の基礎的研究は質・量の面においてまだまだ多くの余地がある。本課題で取り上げた多結晶材料中の結晶粒界における水素脆性もその典型例であり、詳細な破壊メカニズムを精密な実験により直接的に評価する、という試みは少ない。本研究の成果は、粒界そのものを対象とした破壊実験方法の確立や、粒界における水素の物理化学的解析手法の確立へ向けた大きな前進である。

研究成果の概要（英文）：The fracture along grain boundaries (GBs), which is frequently observed in high-strength poly-crystalline materials subjected to hydrogen environments, has been qualitatively attributed to the hydrogen embrittlement (HE) of the GBs. Is the GB-HE theory correct? Motivated by this fundamental question, a quantitative GB-HE measurement method using a micro-specimen containing a single GB is studied in detail. The key point of the study is the hard coating layer attached locally to the specimen surface. With this procedure, it is confirmed that the amount of plastic deformation before the onset of GB fracture is effectively reduced. Further, an in-situ STEM-EELS analysis of GB hydrogen using a nano electron probe is conducted under a hydrogen environment.

研究分野：材料力学

キーワード：水素脆性 結晶粒界 電子顕微鏡 強度評価

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属材料の機械的強度が水素環境下において著しく低下する現象は、水素脆性と称される。水素脆性の発見から一世紀以上経つ今日においても、それによる機械構造物の破壊事故が絶えない。これは、主に二つの理由による。一つは、水素脆性の基本メカニズムを原子レベルで十分に解明できていない点であり、もう一つはメゾレベルの因子と上記メカニズムが協調してもたらず複雑な破壊プロセスを十分に解明できていない点である。水素エネルギーインフラが爆発的に普及する時代の到来を目前に、これらを解決し、水素環境下における合理的な強度モデルの構築を図ることが急務である。

水素環境に晒された高強度材料の破面には結晶粒界(以下、単に粒界)のファセットが認められることが多い。このため、従来「水素は粒界を脆化する」という解釈が一般的になされてきた。しかし、このような説明は推測の域を出ておらず、学術的に十分とは言い難い。「粒界の脆化」は、定性的な破面観察結果に基づくものではなく、粒界強度の実測により確定されるべきものである。また、それが「なぜ」起こるのかについて明確な答えが示されるべきである。しかし、これらの問いに正面から答えた実験ベースの研究はない。

### 2. 研究の目的

上述の背景より、本研究課題における問いは、①粒界強度は水素によって本当に低下するのか、②粒界水素脆性は、如何なる原子レベルメカニズムによって引き起こされるのか、という今なお未確認・未解明の基本事項に集約される。本研究は、筆者が考案する新しい破壊実験手法、並びにナノ集束電子ビームを使った元素分析手法を用いて、上述の問いに答えることを主たる目的としている。

### 3. 研究の方法

図1に試験片の作製方法を示す。本研究では多結晶材料に含まれる粒界の中から一つを選び、この粒界を含む微小な試験片を作製する必要がある。材料は、高強度の金属間化合物であるNi<sub>3</sub>Alの多結晶を用いた。粒界を挟む結晶の方位情報をあらかじめEBSD(Electron Back-Scatter Diffraction)法により調べ、所望の粒界(図中ではGBと表記)を含むマイクロ試験片を集束イオンビーム(Focused Ion Beam; FIB)により切り出した。切り出した微小ブロックをプローブにより引き上げ、先端を細くした金ワイヤーの先端まで搬送し、接着固定した。その後、ブロックの一部をFIBによって更に加工し、粒界部に楔形状の切り欠きを有する片持ち梁形状に仕上げた。

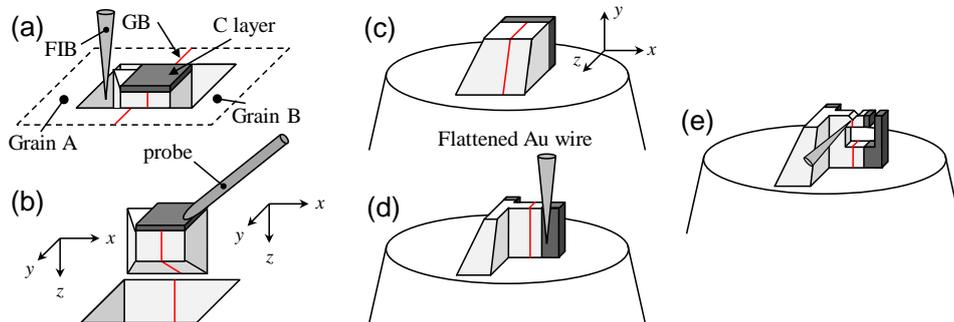


図1 粒界を含むマイクロ試験片の作製手順

図2に筆者が当初考案した実験の概要(概念図)を示す。上述のマイクロ試験片を用いて、試験片周囲にガス環境を形成できる特殊なTEM(Transmission Electron Microscope)中において、粒界に沿った破壊荷重の検出ならびに破壊過程のその場観察を行う、というものである。なお、試験片表面には、実験直前に粒界部を除いて硬いコーティング膜を堆積する。これは、すべり(塑性変形)を抑制し、脆性的な粒界破壊を促進させることを意図したものである。本結果に基づき、破壊力学的な強度評価を通じて水素による粒界脆性の定量的評価を行う。また、粒界における水素の局所存在状態をSTEM-EELS(Scanning TEM-Electron Energy Loss Spectrometry)により解析し、破壊現象との相関を解明する。

### 4. 研究成果

#### (1) 試験片への局所コーティングの検証

まず、環境セルを備えたTEM(反応科学超高压電子顕微鏡; RSHVEM)の内部においてコーティング(以下、デポと呼ぶ)を実施した。環境ガスとしてメタンを用い、粒界を避けつつその両側へカーボン膜のデポを試みた。図3に例を示す。ある程度の厚さ(100nm)をデポする場合、長時間に渡るビーム走査中

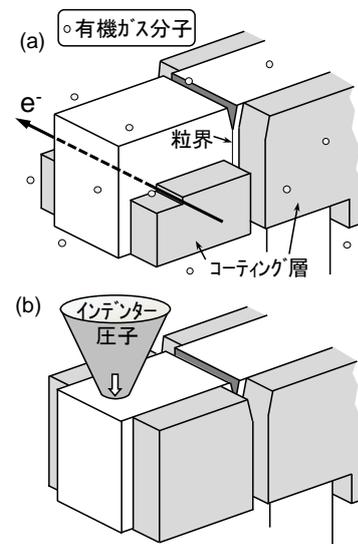


図2 考案した実験の概念図:  
(a) TEM(環境セル)内におけるその場コーティング処理および (b) それに続く粒界破壊試験

に生じる試験片ドリフトが原因となり、粒界上にも膜が形成されることが避けられなかった。検討の結果、ガス分子量、ビーム電流量、走査時間の各パラメーターを最適化することができず、代替方法を探ることとなった。

そこで、FIBシステムに付属するビームデポ機能を用いる方法を検討した。ただし、通常のデポ条件ではビームが強すぎて試験片本体を除去加工してしまうため、ビーム電流量を限界(観察とデポの両立が可能な下限)まで低下させるとともに、本デポ用に開発した特殊な治具を用いることで試料ドリフトを極力低下させる方法を採用した。試行錯誤の結果、図4に示すように粒界を避けつつ良好なデポを局所形成することに成功した。この試験片を用いて実施した破壊試験(真空中)の荷重-変位曲線を図5に、また破壊試験後の試験片の様子を図6に示す。なお、ここで用いた試験片には、粒界破壊を誘発し易くするために切欠きを上下両方から導入する工夫も施している。デポを施した試験片では粒界破壊に至っている一方、デポの無い試験片では大規模な塑性変形のみが進行していることがわかる。これらの試験片はいずれも同じ粒界から採取したものであることから、両者の挙動の違いはデポがもたらす拘束効果によるものであることは明らかである。筆者らが先行研究を通じて数多く実施してきた実験例の中でも、真空中における粒界破壊に成功した例は初めてであり、本手法の有効性が立証されたと言える。現在、本手法を水素ガス中における実験へと本格的に展開する準備を進めている。

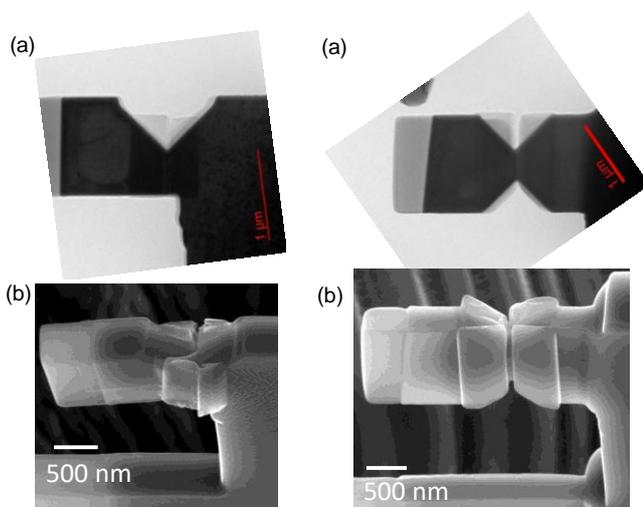


図3 TEM中におけるコーティング処理の例: (a) TEM像, (b) SEM像(負荷後)

図4 FIB中においてコーティングした試料の例: (a) TEM像, (b) SEM像(負荷前)

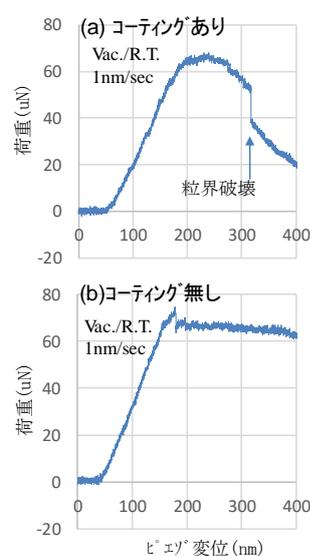


図5 荷重-変位曲線

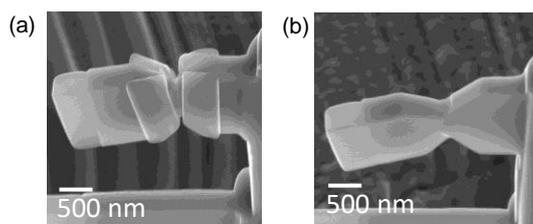


図6 試験後の様子: (a)コーティングあり, (b)コーティング無し

## (2) 粒界における水素検出の検証

水素ガスを含む環境中において、粒界にトラップされる水素を直接検出することは可能か? このような試みはこれまでに報告されていない。図7に予備検討の結果を示す。粒界を挟む長方形領域(約  $0.3 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ )をターゲットとしてSTEM-EELSを行った。得られたスペクトルデータを多変量解析し、分子状水素に由来するピークを与える成分波形(図中の component #2)を抽出した。その結果、(a)中に示されるコンターを得た。切欠き底部において#2の濃度が高くなっている。一方、実験終了後の試験片表面には、(c)に示されるようにコンタミネーションが付着しており、特に切欠き底部において顕著である。即ち、水素はコンタミネーションの存在する部分に集まり捕捉される。これは本実験が目指す「粒界上の水素検出」における重大な障害となる。このため、本来の目的達成の前に、コンタミネーションを如何にして減らすか、が喫緊の課題となった。

コンタミネーションは、試験片周囲に存在するハイドロカーボン(HC)分子を減らすことで防止することができると考えられる。このためには①HCを分解・除去する、②HCをトラップする、

を総合的に実施することが必要となるが、ここでは以下のような方法で「①」を試みた。試験片周囲に希薄な酸素( $O_2$ )ガスを導入し、ビーム照射によって活性化(プラズマ化)させ、HC分子を分解除去する、という発想である。図8にその効果を検証した例を示す。試験片は $O_2$ プラズマ(10 Pa)により5分間処理し、その後水素を含むガス( $NeH_2$ , 2500 Pa)中において粒界破壊させた。ビームスキャン領域の表面には目立ったコンタミネーションが認められず、本手法の有効性が確認された(ただし、完全な除去のためにはガス圧、ビーム強度ほか最適化が必要であり、今後とも検討が必要)。一方、このスキャンにより得られたEELSスペクトルを詳細に解析したところ、水素の存在を明確に捉えるには至っていなかった。主な理由として、粒界上に存在する水素が微量であるため試験片厚さに由来するバックグラウンド信号の増大(S/N比の悪化)が邪魔をしていると考えられた。これを回避するためには、現在の試験片厚さ(400~500 nm)を減らす(~100 nm)ことが必要であるが、これは同時に破壊実験の難易度を格段に上げることを意味する。いずれにせよ、これらの検討を通じて、本研究が目指す究極の計測を実現する上での技術的課題が徐々に明らかになりつつある。現在も各課題の解決へ向けた検討を鋭意続行中である。

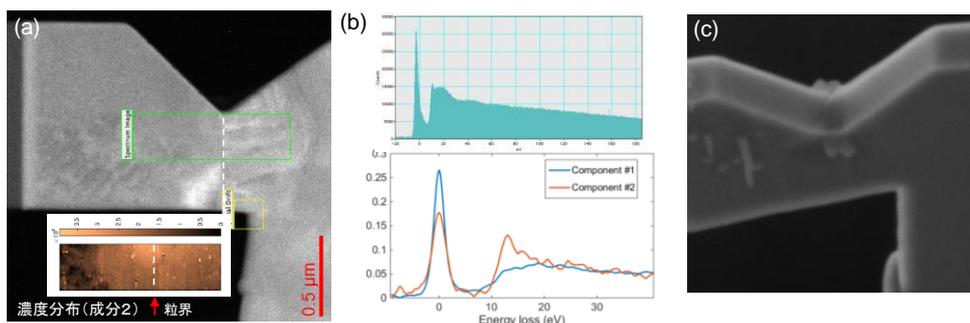


図7 EELS分析の予備検討結果: (a) STEM-EELS像とスペクトル第2成分のコンター図, (b) スペクトル生データ(上)と多変量解析による分離成分(下), (c) 分析後の試験片の様子

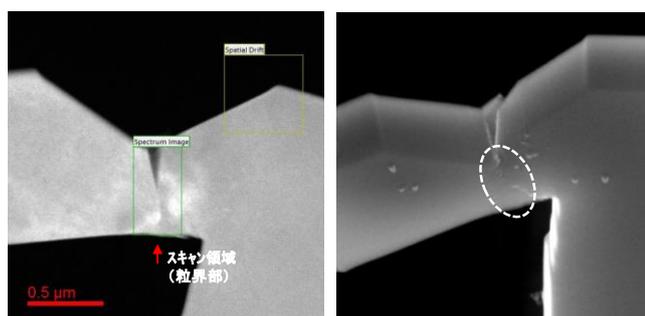


図8 希薄酸素( $O_2$ )処理実施後のin situ EELS実験:  
(a)  $NeH_2$ ガス, 2500Pa中においてスキャン実施後のSTEM-EELS像, (b) 分析後の試験片の様子

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6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 Tanaka Nobuo, Fujita Takeshi, Takahashi Yoshimasa, Yamasaki Jun, Murata Kazuyoshi, Arai Shigeo	4. 巻 378
2. 論文標題 Progress in environmental high-voltage transmission electron microscopy for nanomaterials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences	6. 最初と最後の頁 20190602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1098/rsta.2019.0602	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takahashi Yoshimasa, Kuriki Ryosuke, Kurihara Jun, Kozawa Tomoyuki, Shikama Takahiro, Noguchi Hiroshi	4. 巻 785
2. 論文標題 Distinct fatigue limit of a 6XXX series aluminum alloy in relation to crack tip strain-aging	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 139378
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.msea.2020.139378	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takahashi Yoshimasa, Kobayashi Daisuke, Kashihara Masaki, Kozawa Tomoyuki, Arai Shigeo	4. 巻 793
2. 論文標題 Electron-microscopic analyses on high-temperature fatigue crack growth mechanism in a Ni-based single crystal superalloy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 139821
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.msea.2020.139821	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sumigawa Takashi, Uegaki Shin, Yukishita Tetsuya, Arai Shigeo, Takahashi Yoshimasa, Kitamura Takayuki	4. 巻 764
2. 論文標題 FE-SEM in situ observation of damage evolution in tension-compression fatigue of micro-sized single-crystal copper	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 138218
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.msea.2019.138218	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Taiki, Ohtsuka Masahiro, Takahashi Yoshimasa, Yoshino Haruhiko, Amma Shin-ichi, Muto Shunsuke	4. 巻 9
2. 論文標題 Measurement of nanoscale local stress distribution in phase-separated glass using scanning transmission electron microscopy-cathodoluminescence	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materialia	6. 最初と最後の頁 100578
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtla.2019.100578	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 -

1. 著者名 Yukihiko Kimura, Yoshimasa Takahashi, Taizo Makino, Takanori Kato, Shigeo Arai	4. 巻 125
2. 論文標題 Microscopic analysis of non-propagating fatigue crack tips	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Fatigue	6. 最初と最後の頁 122,127
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijfatigue.2019.03.043	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件(うち招待講演 1件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 和田健太, 高橋可昌, 宅間正則, 齋藤賢一, 佐藤知広
2. 発表標題 接着継ぎ手界面端からの時間依存型剥離き裂発生強度則
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第95期定時総会講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中野裕貴, 辻田捷, 高橋可昌, 宅間正則, 齋藤賢一, 佐藤知広
2. 発表標題 Al-Cu 合金の高サイクル疲労特性評価(調質の影響)
3. 学会等名 日本機械学会M&M2018材料力学カンファレンス
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岸本要, 高橋可昌, 宅間正則, 齋藤賢一, 佐藤知広
2. 発表標題 Si/Cuマイクロ要素界面端からの剥離き裂発生強度 - 界面端形状・環境の影響 -
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第95期定時総会講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小澤知之, 高橋可昌, 宅間正則, 齋藤賢一, 佐藤知広, 野口博司, 志鎌隆広
2. 発表標題 ひずみ時効能を持つAl-Mg-Si系合金の微小疲労き裂進展特性
3. 学会等名 日本機械学会M&M2019材料力学カンファレンス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森井裕介, 高橋可昌, 宅間正則, 齋藤賢一, 佐藤知広
2. 発表標題 Si/Cuマイクロ要素の界面剥離き裂発生強度則 - 界面端形状の影響 -
3. 学会等名 日本機械学会2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川端優典, 高橋可昌, 宅間正則, 齋藤賢一, 佐藤知広
2. 発表標題 7000系アルミニウム合金の高サイクル疲労特性に及ぼすMg添加の影響
3. 学会等名 日本機械学会2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小澤知之, 高橋可昌, 小林大輔
2. 発表標題 Ni基超合金における高温クリープき裂先端の詳細観察
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第96期定時総会講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阪本和駿, 高橋可昌, 宅間正則, 齋藤賢一, 佐藤知広
2. 発表標題 Epoxy/SUS界面端からの時間依存型剥離き裂発生強度則の検討
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第96期定時総会講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 武藤俊介, 山田泰希, 大塚正弘, 高橋可昌, 吉野晴彦, 安間伸一
2. 発表標題 STEM-CLによるナノ分相ガラスの局所応力分布測定
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshimasa Takahashi, Daisuke Kobayashi, Masaki Kashihara, Tomohiro Kozawa, Shigeo Arai
2. 発表標題 Direct observation of fatigue crack tips in a single-crystalline Ni-based superalloy
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS) 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋可昌, 岸本要, 樋口公孝, 山本悠太, 荒井重勇, 武藤俊介
2. 発表標題 その場ESEM/ナノインデント法を用いたマイクロ要素界面の剥離強度評価
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野裕貴, 辻田捷, 高橋可昌, 宅間正則, 齋藤賢一, 佐藤知広
2. 発表標題 Al-Cu T4合金の高サイクル疲労強度特性に及ぼす温度の影響
3. 学会等名 日本機械学会M&M2019材料力学カンファレンス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshimasa Takahashi, Ryosuke Kuriki, Masaki Kashihara, Takahiro Shikama, Hiroshi Noguchi
2. 発表標題 Emergence of distinct fatigue limit: impact of excess solute magnesium in 6061-T6 alloy
3. 学会等名 The 22nd European Conference on Fracture (ECF22) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshimasa Takahashi, Kaname Kishimoto, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Shunsuke Muto
2. 発表標題 Evaluation of delamination strength of bonded micro-components: a nano-indenter technique combined with environmental microscopy
3. 学会等名 29th International Symposium on Micro-Nano Mechatronics and Human Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岸本要, 高橋可昌, 宅間正則, 齋藤賢一, 佐藤知広
2. 発表標題 マイクロ要素界面端からの剥離き裂発生強度評価における試験方法の検討
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第94期定時総会講演会
4. 発表年 2019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
研究協力者	武藤 俊介 (MUTO Shunsuke) (20209985)	名古屋大学  (13901)	
研究協力者	荒井 重勇 (ARAI Shigeo)		
研究協力者	岸本 要 (KISHIMOTO Kaname)		
研究協力者	中野 裕貴 (NAKANO Hiroki)		
研究協力者	和田 健太 (WADA Kenta)		

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
研究協力者	小澤 知之  (KOZAWA Tomoyuki)		
研究協力者	阪本 和駿  (SAKAMOTO Kazutoshi)		
研究協力者	森井 裕介  (MORII Yusuke)		
研究協力者	川端 優典  (KAWABATA Yusuke)		

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