

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13980

研究課題名(和文) その場原子空孔計測手法開発による鉄系材料の水素脆化支配欠陥の決定

研究課題名(英文) Determination of the dominant defects of hydrogen embrittlement in iron-based materials through the development of in-situ measurement methods of atomic vacancies

研究代表者

Chiari Luca (Chiari, Luca)

千葉大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：20794572

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、格子欠陥の高感度・直接プローブである陽電子消滅分光法による、純鉄およびオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化支配欠陥を特定することです。水素誘起欠陥を検出するように、水素環境かつ延伸状態を保持して温度変数測定またはその場分析を行った。結果は、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、水素脆化支配欠陥が空孔-水素複合体であることを初めて示した。オーステナイト系ステンレス鋼では、水素への複合によって安定化している単空孔レベルの欠陥または小空孔クラスターを検出し、水素脆化の支配因子は高ひずみ領域の高密度での小空孔クラスターの蓄積と考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素環境下での鉄系材料の力学特性の劣化という水素脆化の機構は未解明であり、水素社会に向けての課題の一つである。本研究では、純鉄およびオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化支配欠陥を陽電子消滅法により明らかにした。本研究の結果は学術的には長年未解明であったこの機構解明に資した。この結果の学術的・工業的波及効果も大きく、最終的に水素社会を迎える時代に対応する鋼材の開発するように、耐水素ステンレス鋼の基本的な設計ガイドラインを提供することが期待される。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to identify the primary defects of hydrogen embrittlement in pure iron and austenitic stainless steels by positron annihilation spectroscopy, the only non-destructive technique for the detection of atomic vacancies with high sensitivity. Given the high hydrogen and monovacancy diffusivity at room temperature, to detect the defects originally induced by hydrogen stress was applied in a hydrogen environment followed by temperature-variable measurements or in-situ analysis. The results suggested that monovacancies were stabilized by hydrogen trapping in hydrogen-embrittled pure iron, indicating for the first time that the dominant defects of hydrogen embrittlement are vacancy-hydrogen complexes. In austenitic stainless steel, mono-vacancy-level defects stabilized by binding to hydrogen were detected. The critical factor of the hydrogen embrittlement was ascribed to the accumulation of small vacancy clusters in high-density in high-strain regions.

研究分野：分析化学

キーワード：格子欠陥 放射線 陽電子 水素脆化 鉄 ステンレス鋼

1. 研究開始当初の背景

金属材料の水素脆化は、水素社会到来に向けて解決すべき喫緊の課題の一つである。水素脆化とは水素による材料の力学特性の低下である。その劣化機構のメカニズムには、格子間の水素が原子間結合力を低下する格子脆化機構 (HEDE), 水素が転位運動を加速し局所的塑性変形を誘起する水素局部変形助長機構 (HELP), 水素が空孔クラスター形成を促進し局所的塑性変形を不安定化する水素助長空孔誘起機構 (HESIV) などの機構が提唱されているが、未解決である。水素が空孔形成エネルギーを低下させることは第一原理計算等で立証されており、水素環境下での応力による原子空孔の形成が促進される。鉄系材料の空孔挙動を調べる従来の手法は、水素の脱離温度から水素の捕獲欠陥種を決定する手法という昇温脱離分析法であるが、結果の解釈が難しい間接法である。格子欠陥の高感度・直接プローブである陽電子を用いた陽電子寿命測定法 (PALS) は陽電子寿命から陽電子が捕獲された欠陥種を決定する手法である。PALS によるの先行研究により、純鉄及び各種鋼材における水素環境下での延伸により、空孔クラスターの形成促進が明らかになった。ただし、水素脆化有無材で空孔クラスターの形成が同様に実証されているため、空孔クラスターは水素脆化支配欠陥ではないと考えられる。PALS による研究は数多くあるが、これまで水素脆化の支配欠陥の特定に至っていない理由は、室温で不安定な空孔 - 水素複合体が支配欠陥であるためと仮説を立てた。水素により単空孔が形成しやすくなり、空孔 - 水素複合体が形成したとしても、室温時効で水素は脱離し、残留した単空孔は室温では不安定であるため消滅するか、凝集してクラスター化する。

2. 研究の目的

本研究は、水素脆化の長年の学術的・工業的な「問い」に対して、原子空孔の直接検出により水素脆化の支配欠陥を明らかにし、機構解明に資することであり、水素社会を迎える時代に対応する鋼材の開発である。陽電子は空孔型欠陥の非破壊的・高感度直接プローブで、水素脆化における原子空孔分析の理想的な方法である。従って本研究の目的は、純鉄 (α 鉄, bcc) およびオーステナイト系ステンレス鋼 (γ 鉄, fcc) の水素脆化支配欠陥を陽電子消滅法 (PALS) により明らかにすることである。以上の結果を考察することにより、鉄の水素脆化支配欠陥は室温で不安定な空孔 - 水素複合体であるという仮説を立て、その立証を目指すこととした。そのためには、支配欠陥種を検出するための測定法の工夫が必要となる。そこで、水素環境下で塑性変形した試料を直ちに液体窒素温度以下に急冷し、生成欠陥を凍結し PALS 測定により熱的挙動を観察することで調べ欠陥種を特定することを着想した。また、水素環境下塑性変形中の試料をその場測定する PALS 測定により観察することで欠陥種を特定した。

3. 研究の方法

(1) 純鉄 (4N) をダンベル状に加工し、供試材とした。初期欠陥を除去するために 850 °C で 1 時間 Ar ガス雰囲気中に溶体化処理を行った。陰極電解チャージにより水素を添加した (0.09 mass% NH_4SCN + H_2SO_4 水溶液, 50 °C, 50 A/m²)。水素脆化は延伸速度に依存することから、水素チャージしながら伸速度 2.2×10^{-5} /s と 3.3×10^{-4} /s で同一に 16% ひずみ量まで延引張試験を行った。水素チャージ変形試料 (室温) を室温で 1 時間時効して水素を除去した後に速やかに液体窒素中に投入し急冷した。その後、170 K から 520 K まで測定温度を変化させ PALS 測定を行い、寿命スペクトルは 3 成分で解析した。

(2) オーステナイト系ステンレス鋼である水素感

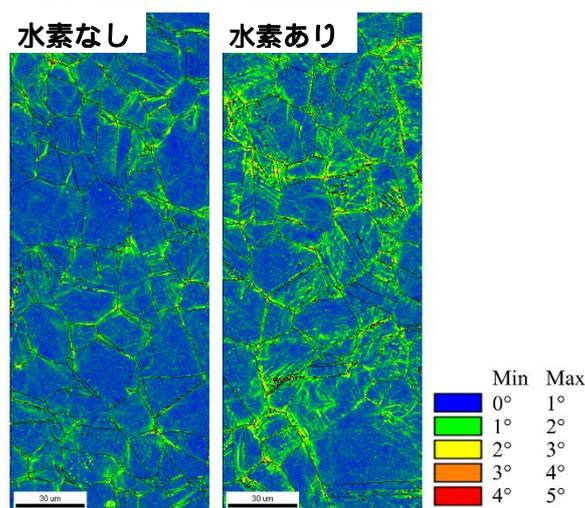


図1 -70°Cで10%まで延伸した SUS316L 試料 (γ 相) の表面のひずみ分布という KAM マップ

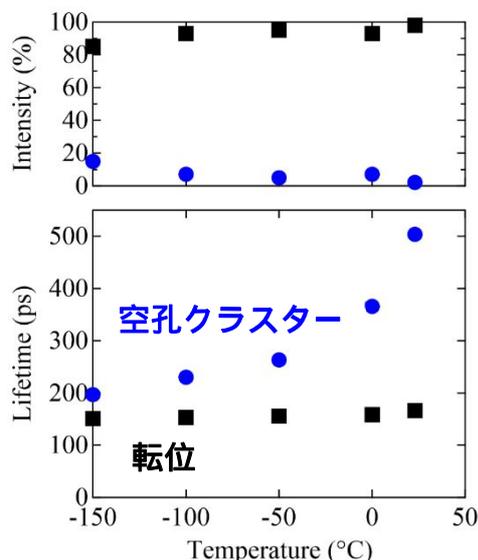


図2 -150 °Cで破断まで延伸した水素添加 SUS316L 試料の温度可変 PALS 結果

受性の高い SUS304 をダンベル状に加工を施した後、900 °C で 5 分間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、電解液 3% NaCl + 3 g/l NH₄SCN 水溶液、電流密度 50 A/m²、室温、48 時間で行った。この条件では、表面層 10 μm 程度にしか水素は導入されていない、その層内に ε や α' 相が形成するが、試験片全体は水素脆化する。引張試験は室温、ひずみ速度 4.17 × 10⁻⁴/s で行った。表面水素導入層は電解研磨法により、研磨液 H₂SO₄ : H₃PO₄ = 2 : 3 (体積比) 混合溶液、室温、電流値 4 A で除去を行った。陽電子寿命測定は室温で行い、寿命スペクトルは 2 ~ 3 成分で解析した。

(3) 12 質量% の Ni 含有量を高めた水素耐性が高い SUS316L をダンベル状試験片に加工した。熱処理は 1050 °C で 30 秒大気熱処理した後空冷し、430 °C で 10 秒ソルト熱処理した後空冷で行った。水素導入は高温高压水素ガスチャージ法により、水素ガス圧 90 MPa、室温、72 時間行い、水素量は 90 ppm であった。この水素導入方法により、試験片全体に均一に水素が導入される。引張試験は歪み速度 8.3 × 10⁻⁴/s で様々な温度で行った。加工誘起 (α') マルテンサイト相はフェライトメータによって破断部近傍で測定した。試料表面の電子線後方散乱回折法によるひずみ分布 (KAM マップ) の観察を行った。低温での延伸材は低温を保持したまま PALS 測定を行い、寿命スペクトルは 2 成分で解析した。

4. 研究成果

(1) 純鉄を引張試験することにより、低速材は水素脆化するが、高速材では水素脆化は起こらず、水素脆化は延伸速度に強く依存することを確認した。低速材と高速材の欠陥の熱的挙動を比較することで、変形中の生成欠陥を区別できた。低速材では単空孔が移動可能な 220 K 以上で空孔クラスター形成が開始したが、高速材では延伸中ですでに単空孔が可動するので、始めから空孔クラスターが形成されていたと考察された。この結果から、水素脆化有の低速材では、空孔 - 水素複合体が形成と考えられ、水素脆化の支配欠陥を特定された。

(2) ステンレス鋼 SUS304 においては、水素添加試料は引張試験によって水素脆化すること及び PALS 測定により空孔クラスターの形成を確認した。水素添加後、水素添加層を除去し、水素脆化はせず、転位の形成だけみられた。水素チャージ後 10% 延伸した後に水素添加層を除去し、再び延伸し水素脆化の有無を調べた。10% 延伸でも転位もしくは加工誘起マルテンサイト相を通じて水素がより深い層に拡散することによって、バルク中にも空孔-水素複合体が形成され、水素脆化が誘起されることがわかった。空孔-水素複合体は、亀裂に発展して水素脆化を引き起こす空孔クラスターの前駆体として特定された。

(3) SUS316L は、-100 °C から -40 °C までの変形では水素脆化し、それ以外温度では水素耐性が高いことを確認した。各延伸温度での破断材における加工誘起マルテンサイト相形成量は水素添加による影響をみられなかったから、形成した α' 相は水素誘起組織ではなく、加工誘起組織であると考えている。γ 相での KAM マップは (図 1)、水素添加によってひずみの不均一性が助長され、高ひずみ場は粒内にも存在し、その高欠陥領域に空孔型欠陥が局所的に形成している可能性が示唆される。-150 °C で延伸材の低温 PALS 結果は (図 2)、最低気温では転位に加えて 200 ps 程度の欠陥が生成し、温度上昇に伴い長寿命化していることを示す。この結果から、水素に結合した単空孔レベルの欠陥が生成し、温度上昇に伴い凝集し、空孔クラスターへと成長していく過程が観察された。-70 °C で延伸材では (図 3)、-150 ~ -100 °C で 325 ~ 375 ps の欠陥が形成した。この欠陥は温度上昇に伴い寿命値が長くなり、欠陥サイズの増大が観察された。この結果から、-150 °C 延伸材と異なり -70 °C で延伸材では延伸時にすでに空孔クラスターが形成しているという違いがみられた。室温で延伸材は (図 4) 空孔クラスター成分の温度依存性はみられなかった。比較的短い寿命値である 250 ~ 300 ps の欠陥が検出し、-70 °C と比較してサイズの小さい空孔クラスター形成がみられた。一方で、相対強度は大きいという結果が得られた。以上の結果から、空孔-水素複合体が α' 相や ε 相の境界あるいは積層欠陥といった高ひずみ領域に高密度に形成することは SUS316L における水素脆化の支配要因を結論した。

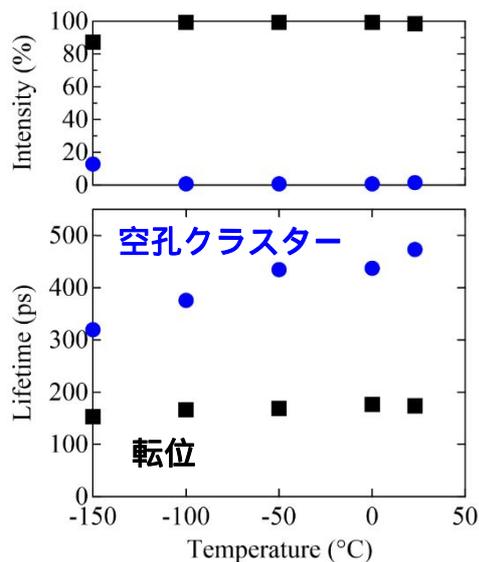


図 3 -70°C で破断まで延伸した水素添加 SUS316L 試料の温度可変 PALS 結果

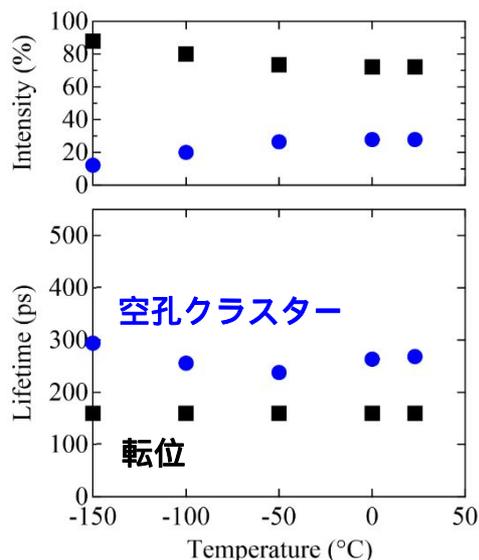


図 4 室温で破断まで延伸した水素添加 SUS316L 試料の温度可変 PALS 結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chiari Luca, Nozaki Ayaka, Koizumi Kazuki, Fujinami Masanori	4. 巻 800
2. 論文標題 Strain-rate dependence of hydrogen-induced defects in pure α -iron by positron annihilation lifetime spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 140281
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.msea.2020.140281	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 Komatsu Akari, Fujinami Masanori, Hatano Masaharu, Matsumoto Kazuhisa, Sugeoi Mitsuki, Chiari Luca	4. 巻 46
2. 論文標題 Straining-temperature dependence of vacancy behavior in hydrogen-charged austenitic stainless steel 316L	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 6960 ~ 6969
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2020.11.148	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 Chiari Luca, Komatsu Akari, Fujinami Masanori	4. 巻 61
2. 論文標題 Defects Responsible for Hydrogen Embrittlement in Austenitic Stainless Steel 304 by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1927 ~ 1934
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-670	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18件（うち招待講演 3件／うち国際学会 12件）

1. 発表者名 M. Fujinami, A. Komatsu, L. Chiari
2. 発表標題 Positron annihilation spectroscopy of the crucial defects induced in austenitic stainless steel upon hydrogen embrittlement
3. 学会等名 Hydrogen-Metal Systems Gordon Research Conference: Understanding the Interaction of Hydrogen with Materials from the Atomic Level to Systems (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Fujinami, A. Komatsu, L. Chiari
2. 発表標題 The crucial defects induced in iron and stainless steel upon hydrogen embrittlement by positron annihilation spectroscopy
3. 学会等名 15th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques & Applications (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fujinami Masanori, Komatsu Akari, Chiari Luca
2. 発表標題 The crucial defects induced in austenitic stainless steel upon hydrogen embrittlement by positron annihilation spectroscopy
3. 学会等名 22nd European Conference on Fracture (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kojima Kenji, Komatsu Akari, Chiari Luca, Fujinami Masanori
2. 発表標題 Hydrogen-induced defects in pure Ni by positron annihilation spectroscopy
3. 学会等名 18th International Conference on Positron Annihilation (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Kojima, L. Chiari, M. Fujinami
2. 発表標題 陽電子消滅法による純ニッケルの水素脆化支配欠陥
3. 学会等名 日本分析化学会62年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Endo, K. Kojima, H. Teshigahara, L. Chiari, M. Butterling, A. Wagner, M. Fujinami
2. 発表標題 水素添加した Ni の空孔挙動の経時変化測定
3. 学会等名 陽電子科学とその理工学への応用
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Fujinami, L. Chiari, M. Butterling, A. Wagner
2. 発表標題 超伝導加速器ベースの陽電子消滅法による純Ni中の水素誘起欠陥の経時変化
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第181春季講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Chiari Luca, Fujinami Masanori	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer, Cham	5. 総ページ数 1 - 46
3. 書名 Handbook of Advanced Non-Destructive Evaluation	

〔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

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