

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：34416

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25709003

研究課題名(和文)サブミクロン材料の特異な強度特性を利用した水素脆性機構の解明

研究課題名(英文) Study on mechanism of hydrogen embrittlement through a use of characteristic strength properties of submicron materials

研究代表者

高橋 可昌 (TAKAHASHI, Yoshimasa)

関西大学・システム理工学部・准教授

研究者番号：20611122

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,000,000円

研究成果の概要(和文)：サブミクロン材料が有するバルクには無い特異な力学的性質(高い降伏強さ、転位の少なさ)を利用することにより、水素脆性の素過程の一つとされる水素助長格子脆化(HEDE)説を検討した。(i)他結晶中の単一粒界、および(ii)薄膜を積層した材料、からサブミクロン試験片を作製し、粒界および異材界面に沿った破壊試験を環境制御が可能な透過型電子顕微鏡の中で行った。脆性的な粒界破壊は水素中においてのみ発現したが、塑性変形も同時に発生した。異材界面に沿った破壊強度は水素中において顕著に低下した。これらの結果は、HEDEとそれに起因する破壊がマルチスケールに渡って存在することを強く示唆している。

研究成果の概要(英文)：The hydrogen-enhanced decohesion (HEDE) theory, which is claimed to be one of the fundamental mechanisms of the so-called hydrogen embrittlement (HE), is experimentally investigated by utilizing the characteristic mechanical properties of submicron-scale materials (e.g. high yield strength, low dislocation density). Submicron specimens are fabricated from (i) a grain boundary (GB) in a polycrystal and (ii) a thin-film layered material. They are fractured either along the GB or interface in a transmission electron microscope (TEM) equipped with an environmental cell. Brittle GB fracture, which is also accompanied by plasticity, is observed only in a hydrogen environment. The strength against interfacial fracture is eminently reduced in a hydrogen environment. These results strongly suggest that the HEDE and its influence on fracture are present regardless of the material scale.

研究分野：材料力学

キーワード：水素脆性 格子脆化説 サブミクロン材料 電子顕微鏡 強度評価

## 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ミクロ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様式を十分に解明できていない点である。

水素脆性の基本メカニズムには諸説あるが、最も有力視されているものに水素助長局所延性 (Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity; HELP) 説、及び水素助長格子脆化 (Hydrogen-Enhanced Decohesion; HEDE) 説がある。前者 (HELP 説) では、固溶水素と転位の相互作用を素過程とした変形・破壊の局所化により巨視的脆性が説明されてきた。固溶水素と転位の相互作用の存在は実験的に確認されており、HELP がとりわけ延性の大きい材料の脆化を支配する重要なメカニズムであることが示されてきた。一方、後者 (HEDE 説) では、水素による原子間結合力の低下を素過程として巨視的脆性が説明されてきた。HEDE は元々、水素感受性の著しい高強度材料の脆性破壊を説明するために提唱されたが、HEDE を導入しなければ合理的な説明が難しい破壊現象は必ずしも高強度材料に限られていない。しかし、その重要性にも関わらず、HEDE の存在を実験により直接的に証明した研究は長年皆無であった。これは、通常のスケールの破壊試験においては、塑性変形 (転位によるすべり変形) の混入を防ぐことが実質的に不可能であったためである。一方、近年、微細加工技術の進歩に伴い、マイクロ・ナノスケールの寸法を有する微小材料の強度問題が注目されている。材料の体積が特に小さい (サブミクロンの場合、バルク材料に比べて降伏応力が著しく増加すると共に、転位増殖能が減少する特異な性質を持つことが報告されてきた。

## 2. 研究の目的

上述の背景より、報告者は「サブミクロン寸法の微小材料の破壊試験を水素環境中で行うことにより、バルク材料の破壊試験では避けられない塑性変形の混入を大幅に抑制し、感度良く HEDE を検出できる可能性がある」との着想に至った。HEDE は一般的に、力学的・材料的因子により、材料内の局所領域に水素が濃縮する結果、材料に固有な原子面間の真性結合強度が低下することと考えられている。そこで本研究では、HEDE の発現が予想された典型的な系 (i と ii) に対象を絞り込み、HEDE の実験的検証を行うことを目的とした。すなわち、(i) は結晶粒界を有する試験片であり、多結晶材料において問題となることが多い粒界破壊を対象としたものである。(ii) は異材界面を有する試験片であり、

変形拘束の強さと界面を持つ本質的な脆弱さを兼備させた人工構造の強度評価を通じて HEDE 検出を目指したものである。

## 3. 研究の方法

本研究を遂行する上では、「粒界・異材界面を含むマイクロ要素試験片の作製」、「界面破壊試験方法」および「局所環境制御手法」の三つが鍵となる。これらについては、先行研究 (課題番号: 23860057) において開発した手法を基に、更に発展させた。

図 1 に、粒界を対象とした場合の試験片作製方法を模式的に示す。材料は、高強度の金属間化合物である  $\text{Ni}_3\text{Al}$  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バにより引き上げ、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 (カンチレバー) 試験片に仕上げた。試験片の SEM (Scanning Electron Microscope) 像を図 2 に示す。

破壊試験は TEM (Transmission Electron Microscope) の試料ホルダーに小型の力学負荷機構を組み込んだ装置 (ナノインデントホルダー) を使用した。試験片を高倍率で観察しながら piezo-actuator により移動させ、負荷チップの先端に押し付けることで負荷を与えた。印加荷重  $P$  は、負荷チップ背後に取り付けた超微小荷重センサーにより測定した。

試験片周囲の局所環境制御については、TEM 鏡筒内の試料周りにガス雰囲気を作る機構 (環境セル) を備えた超高圧電子顕微鏡を使用することで実現した。本顕微鏡 (反応科学超高圧走査透過電子顕微鏡; 略称 RSHVEM) は、超高圧 (電子加速能: 1000 kV) の電子加速能と環境セルを組み合わせた世界唯一の TEM である (名古屋大学所有)。本顕微鏡の優れた電子加速能により、環境ガスに起因する著しい電子線散乱による像分解能の低下を回避し、サブミクロン試験片への正確な負荷が可能となった。

なお、異材界面を含むマイクロ試験片については、シリコン (Si) ウェハ上に複数の薄膜 (銅; Cu、窒化ケイ素;  $\text{SiN}$ 、カーボン; C) をあらかじめ成膜した材料を用意し、この材料から図 1 と同様の手順により試験片を作製した。

## 4. 研究成果

図 3 に、(a) 真空中における破壊試験の荷重-変位関係と試験片のその場観察 TEM 像、試験後の (b) TEM 像および (c) SEM 像を示す。試験片は弾性変形の後、大きな塑性変形を示

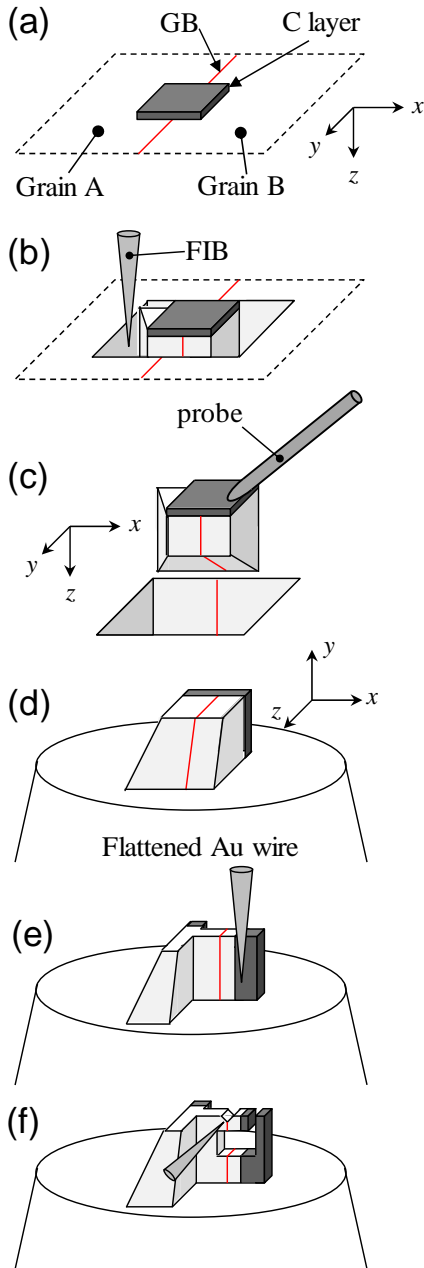


図1 マイクロ試験片作製方法(粒界を含む場合)

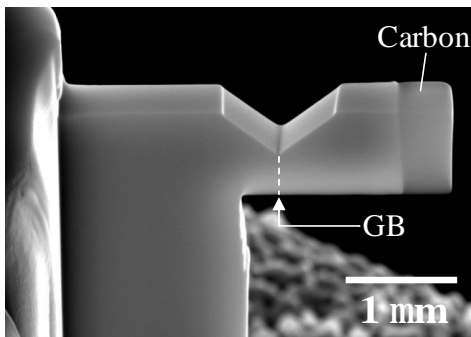


図2 単一粒界を含むマイクロ試験片の例

した。その後、切り欠き底から粒界に沿った亀裂が発生し、徐々に進展するとともに荷重

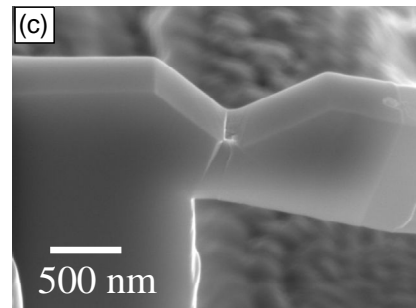
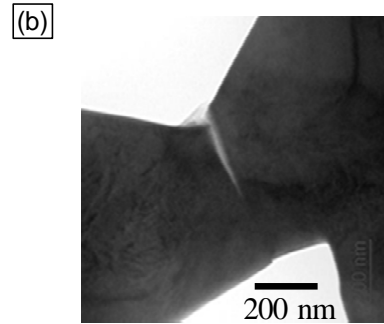
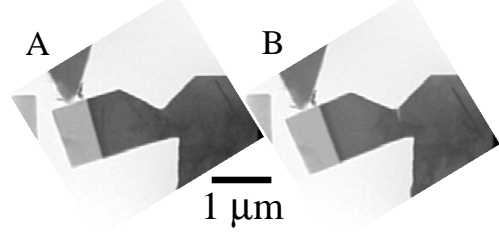
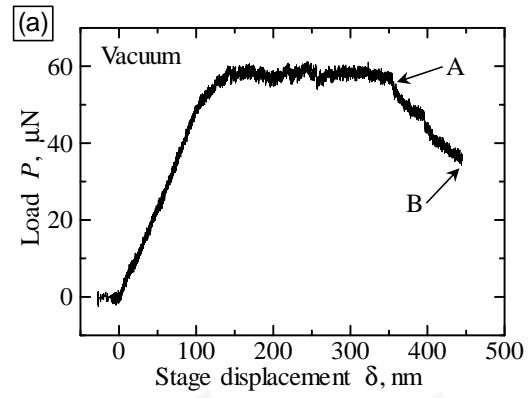


図3 粒界破壊試験結果(真空中の例)

は低下した。他の試験片ではネッキングのみが見られ、数 100 nm の押し込みに対し明確な亀裂発生が認められなかった。

図4に、水素を含むガス環境中(以下では単に水素中と表現)における試験結果を示す。真空中の結果とは異なり、弾性変形後に塑性変形を示したものの、荷重はある時点で急激に低下し、同時に粒界に沿った亀裂が脆性的に発生した。その後の負荷に対し亀裂は安定的に進展し、荷重は連続的に低下した。注目すべきは、図3と4の試験片は「同一の」粒界から採取されたものである点である。すなわち、同じ粒界であっても、水素の有無により破壊挙動が全く異なる。このような脆性的な亀裂発生は、他の粒界においても水素中でのみ認められた。このような厳密な比較実

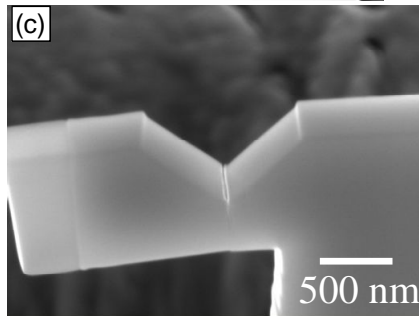
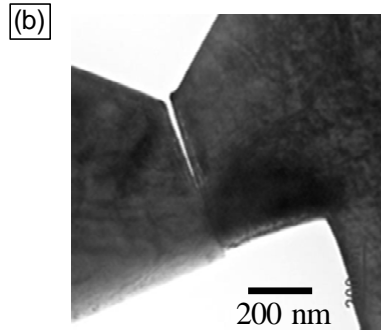
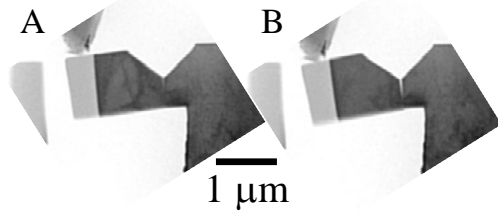
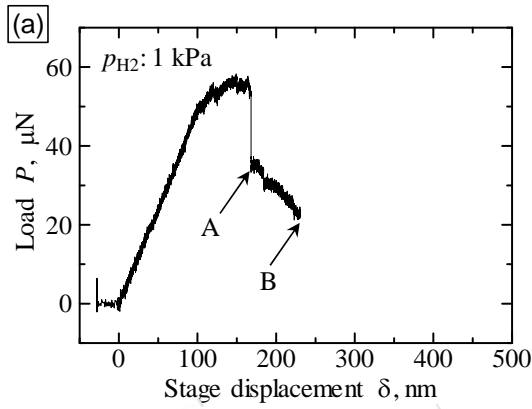


図4 粒界破壊試験結果(水素中の例)

験には前例が無い。一方、水素中においてすら完全脆性ではない(塑性変形の影響を除外できない)というこの結果は、粒界の HEDE 破壊に対して塑性変形(転位)が積極的に関与している可能性をむしろ認めるべきであることを教えている。単一粒界を対象とした試験ゆえに明確となったこの点は、本研究における極めて重要な成果の一つである。

上述の結果を受け、報告者は更に塑性変形をより少なくした人工材料(薄膜積層材)の界面を対象とした実験を実施した。試験結果の一例(水素中)を図5に示す。負荷開始後から荷重はほぼ線形に増加している。Cu層は剛性の高いSiとSiNに挟まれているため大きな変形拘束を受け、巨視的な塑性変形は抑制

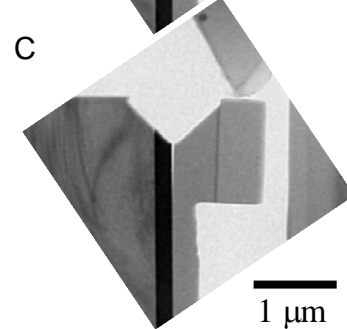
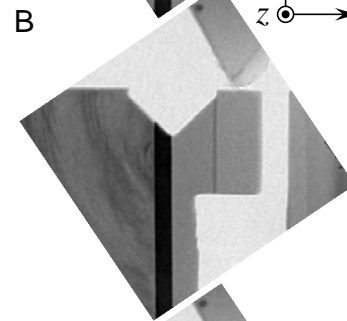
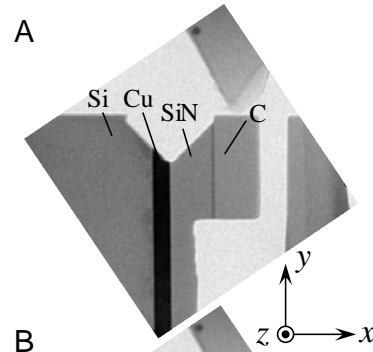
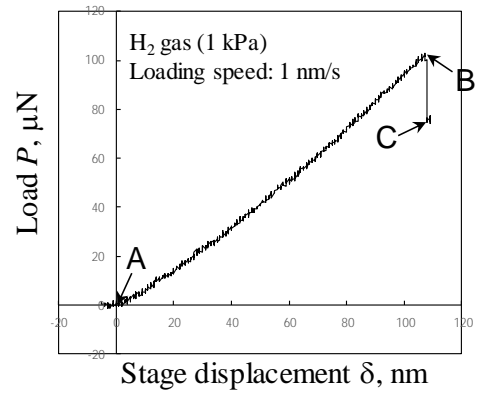


図5 異材界面破壊試験結果(水素中の例)

されている。点BにおいてCu/SiN界面と自由表面の交差部(界面端)から剥離亀裂が発生すると同時に、荷重は急減した。このような挙動は真空中においても同様であった。本試験結果を基に、亀裂発生時における界面上の応力分布を有限要素法により数値的に解析した。各材料は弾性体と仮定し、界面端近傍の応力場を次式により近似した。

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{r^\lambda} f_{ij}(\theta) \quad (\text{式1})$$

ただし $\sigma_{ij}$ は界面端を原点とする極座標( $r, \theta$ )により表示した応力テンソル、 $\lambda$ は応力特異性指数、 $K$ は応力拡大係数、 $f$ は $\theta$ の無次元関数である。真空中と水素中における亀

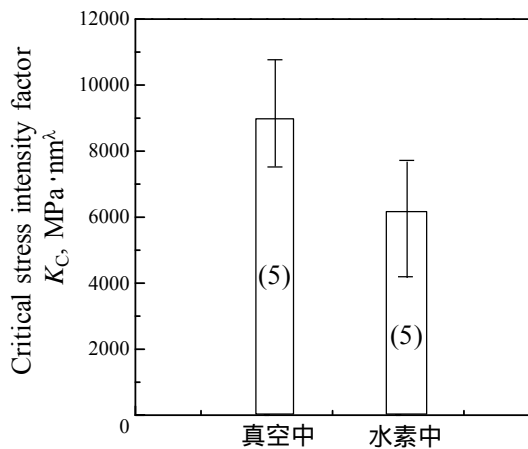


図6 剥離亀裂発生強度の比較

裂発生に対する強さを  $K$  により評価した結果を図6に示す。括弧内の数字は試験片個数である。真空中に比べて水素中では明らかに強度が低下していることが確認された(低下率: 約30%)。界面端近傍の局所ではCu層に塑性変形が生じている可能性も考えられたため、塑性変形を考慮した解析も別途実施した。その結果、水素により強度低下が生じる点に変わりはない(論文投稿中)。

以上のように、本研究では、バルク材においては不可避な塑性変形を大幅に抑制したサブミクロン材料を対象として、破壊に及ぼす水素の影響を精密な実験を通じて評価することに成功した。そして、素過程としてのHEDEの存在を強く示唆する結果に到達した。換言すれば、この結果は、HEDEによる水素脆性機構が最も小さなスケールの構造体においても依然として相似性を有し、注意せねばならないことを示している。

水素は固体中において容易に移動することから、破壊現象と合わせてその存在状態(濃縮場所や局所濃度)を明らかにすることが望まれる。この点からの検討も、現在、電子エネルギー損失分光法(Electron Energy-Loss Spectroscopy; EELS)を適用することにより鋭意遂行中である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

Yoshimasa Takahashi, Hikaru Kondo, Kazuya Aihara, Masanori Takuma, Kenichi Saitoh, Shigeo Arai, Shunsuke Muto, Yuta Yamamoto, Kimitaka Higuchi, Nobuo Tanaka, Interfacial fracture strength of micro-scale Si/Cu components with different free-edge shape, *Key Engineering Materials*, 査読有, Vol. 665, 2016, 169-172.  
DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.665.169

Yoshimasa Takahashi, Hikaru Kondo, Ryo

Asano, Shigeo Arai, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Shunsuke Muto, Nobuo Tanaka, Direct evaluation of grain boundary hydrogen embrittlement: a micro-mechanical approach, *Materials Science & Engineering A*, Vol. 661, 2016, 査読有, 211-216.

DOI: 10.1016/j.msea.2016.03.035

Yoshimasa Takahashi, Shigeo Arai, Yuta Yamamoto, Kimitaka Higuchi, Hikaru Kondo, Yu Kitagawa, Shunsuke Muto, Nobuo Tanaka, Evaluation of interfacial fracture strength in micro-scale components combined with high-voltage environmental electron microscopy, *Experimental Mechanics*, 査読有, Vol. 55, 2015, 1047-1056.

DOI: 10.1007/s11340-015-0008-2

Yoshimasa Takahashi, Hikaru Kondo, Hironobu Niimi, Takeshi Nokuo, Toshiaki Suzuki, Fracture strength analysis of single-crystalline silicon cantilevers processed by focused ion beam, *Sensors & Actuators: A. Physical*, 査読有, Vol. 206, 2014, 81-87

DOI: 10.1016/j.sna.2013.11.037

〔学会発表〕(計10件)

Yoshimasa Takahashi, Kazuya Aihara, Itaru Ashida, Masanori Takuma, Kenichi Saitoh, Tomohiro Sato, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Shunsuke Muto, Interfacial fracture strength property of micro-scale SiN/Cu components, The 21th European Conference on Fracture (ECF21), 2016.6.20-24, Catania(Italy)

Yoshimasa Takahashi, Kazuya Aihara, Itaru Ashida, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Shunsuke Muto, Nobuo Tanaka, Evaluation of interfacial fracture strength in micro-components with different free-edge shape, Proceedings of the International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics (ATEM) 2015, 2015.10.4-8, Loisir Hotel (Aichi)

Yoshimasa Takahashi, Hikaru Kondo, Kazuya Aihara, Masanori Takuma, Kenichi Saitoh, Shigeo Arai, Shunsuke Muto, Yuta Yamamoto, Kimitaka Higuchi, Nobuo Tanaka, Interfacial fracture strength of micro-scale Si/Cu components with different free-edge

shape, 14th International Conference  
on Fracture and Damage Mechanics  
(ICFDM), 2015.9.21-23,  
Budva(Montenegro)

Yoshimasa Takahashi, Hikaru Kondo, Ryo  
Asano, Masanori Takuma, Kenichi Saitoh,  
Shigeo Arai, Shunsuke Muto, Nobuo  
Tanaka, In situ micro-mechanical  
testing of grain boundaries combined  
with environmental TEM, Proceedings of  
the Asian-Pacific Conference on  
Fracture and Strength (APCFS)  
/International Conference on  
Structural Integrity and Failure (SIF),  
2014.12.9-12, Sydney(Australia)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高橋 可昌 (TAKAHASHI, Yoshimasa)  
関西大学・システム理工学部・准教授  
研究者番号：20611122

### (2) 研究協力者

田中 信夫 (TANAKA, Nobuo)  
名古屋大学・未来材料システム研究所・教  
授  
研究者番号：40126876

武藤 俊介 (MUTO, Shunsuke)  
名古屋大学・未来材料システム研究所・教  
授  
研究者番号：20209985

近藤 光 (KONDO, Hikaru)  
関西大学大学院・理工学研究科・博士前期  
課程学生

相原 寿哉 (AIHARA, Kazuya)  
関西大学大学院・理工学研究科・博士前期  
課程学生

浅野 瞭 (ASANO, Ryo)  
関西大学大学院・理工学研究科・博士前期  
課程学生

芦田 至 (ASHIDA, Itaru)  
関西大学大学院・理工学研究科・博士前期  
課程学生