

鉄鋼材料の水素脆化研究における 基盤構築と最近の展開

Common Bases and Recent Progress on Hydrogen Embrittlement Studies of Steels

高井 健一*

Kenichi TAKAI

Synopsis: To clarify the function of hydrogen in hydrogen embrittlement of steels, identify of hydrogen existing states, dynamic behavior of hydrogen during deformation, enhanced lattice defect formation, and process to fracture are important. In the present review, hydrogen charging methods, hydrogen analysis, states of hydrogen present in steels, features of hydrogen embrittlement, interaction between dislocation and hydrogen, hydrogen embrittlement theories, hydrogen evaluation methods and enhanced lattice defects associated with hydrogen are presented.

Key words: hydrogen; hydrogen embrittlement; high strength steel; vacancy; dislocation; grain boundary; thermal desorption analysis

1. はじめに

自動車などの輸送機器の軽量化に伴う材料の高強度化、機械・構造材料の高強度化だけでなく、最近では、水素利用社会実現に向けて、水素脆化の克服は緊急の課題である。これらの解決に向け、各研究機関は個々の水素脆化の課題に取り組んでいるが、(一社)日本鉄鋼協会では、平成21年度から「水素脆化研究の基盤構築研究会を立ち上げ、水素脆化の研究において必須でありながら、一研究機関では解決できない共通基盤技術を構築し、各機関から報告された結果を相互利用できることを目標に取り組んできた。これまで、水素脆化全般に関しては、多くの優れた参考書^{1), 2)}、解説³⁾が執筆されているので、本稿では、研究会の共同研究によって得られた水素脆化研究の基盤に関する成果の一部⁴⁾、および著者らの最近の取り組みを紹介する。

2. 水素の吸着から破壊まで

水素が金属中へ侵入してから破壊を引き起こすまでの過程をポテンシャルエネルギーの模式図で表したものを図1に示す。水素ガス中では、水素分子が金属表面に物理吸着し、その一部が解離し水素原子として化学吸着し、さらにその一部が固溶熱 (E_s) を超えて金属内部へ侵入し固溶する。固溶した水素は格子間の隙間を拡散し、熱活性化過程の助けを借りて拡散の活性化エネルギー (E_D) を超えながら内部へ拡散する。実用金属材料は原子配列の乱れたサイト(格子欠陥、析出物、介在物など)を多く含むため、拡

散の途中で水素はこのような各種結合エネルギー (E_B) を有するサイトに捕獲される。水素はこれらのサイトに濃化し、外部から応力が負荷されることで、低い応力あるいは小さなひずみでも破壊に至ることがある。

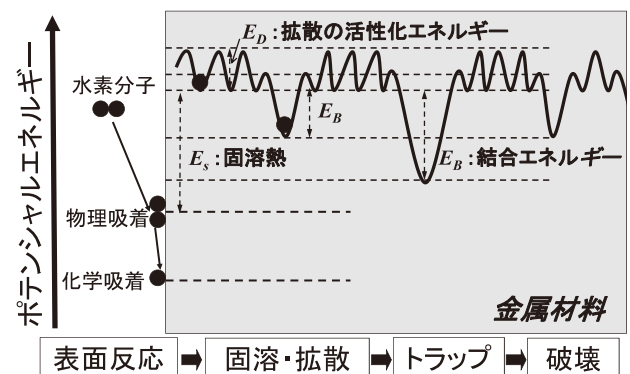


図1 金属材料中の水素のポテンシャルエネルギーの模式図

3. 水素添加方法

水素脆化評価のための水素添加法には、①酸浸漬試験、PC (Pre-stressed Concrete) 鋼棒の評価に用いられる②Fédération Internationale de la Précontrainte (FIP) 浴、大気腐食環境を実験室内で模擬した③サイクル腐食試験、さらには鋼材を腐食させることなく水素を添加する方法として④陰極電解法等が広く用いられている。近年では、燃料電池自動車や水素スタンド用の金属材料が曝される⑤高圧水素ガス環境においても、水素侵入と脆化特性の相関が

原稿受付日：平成27年4月10日

* 上智大学 理工学部 機能創造理工学科 教授

調査されている。実環境と比べて、これらの各種水素チャージ法がどの程度厳しいのか、実環境を適正に再現する水素チャージ法は何か、を把握することは水素脆化評価法の適正化のため重要である⁴⁾。

図2にSCM435、予ひずみ付与したSCM435、V添加焼戻しマルテンサイト鋼 (0.41% C, 0.20% Si, 0.70% Mn, 0.30% V) へ各種水素添加法で水素を吸蔵させた際の拡散性水素量を示す⁴⁾。多くの水素を添加可能な手法としては、【FIP浴】、【触媒 (NH₄SCN) を添加した溶液中の陰極チャージ】、【高圧水素中の曝露試験】が挙げられる。一方、【塩酸浸漬試験】、【3% NaCl水溶液中の陰極チャージ試験】では吸蔵される水素量は少ない。図中の【浸漬試験 (FIP試験、塩酸浸漬試験)】、【高圧水素中曝露試験】の上下のバンドは各機関間の測定値の差異を反映している。【陰極チャージ試験】の上下のバンドは人為的な可変範囲を示し、カソード電流密度や電位を制御することにより、バンド中の任意の濃度の水素を吸蔵させることが可能である。なお、【FIP浴】ではNH₄SCNの濃度を変化させることにより、吸蔵させる水素濃度を人為的に変化させることも可能である⁵⁾。

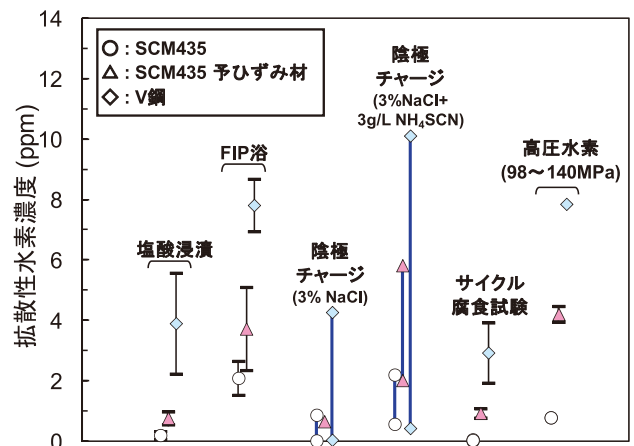


図2 各種水素添加法により吸蔵される拡散性水素量の比較

4. 水素分析方法と水素存在状態解析

金属材料中の水素分析としては、水素量測定、水素拡散係数測定、水素存在状態解析、水素分布の可視化など、様々な手法が使用されてきた。本稿では、その中で、水素分布の可視化、水素存在状態解析、さらに水素存在位置の同定に関する結果を紹介する。

図3 (a) に、二次イオン質量分析法 (SIMS) を用いて、球状黒鉛鋳鉄中の重水素分布の可視化とライン分析の結果

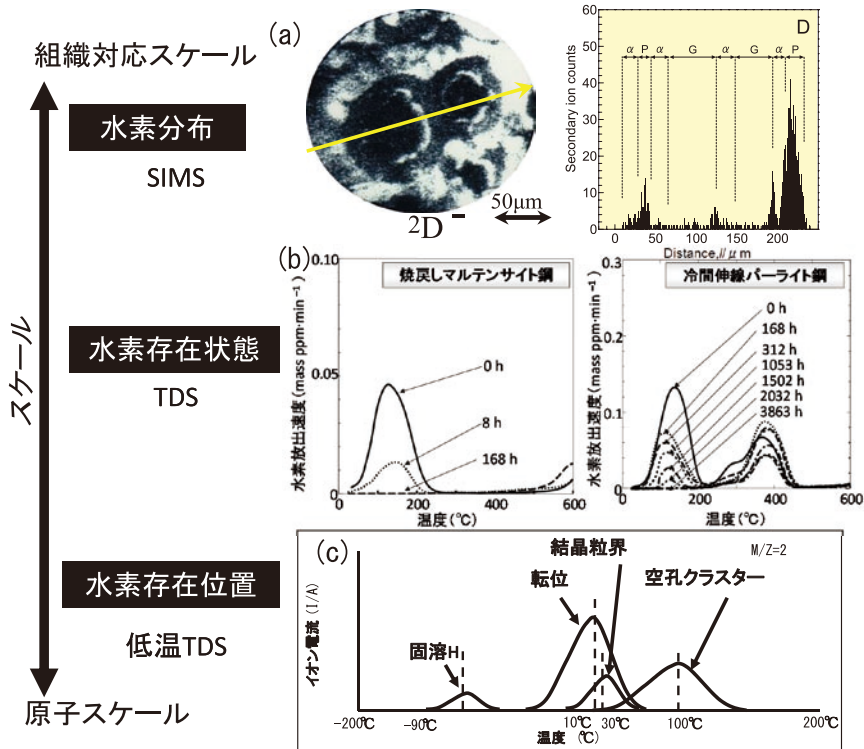


図3 金属材料中の各種水素分析 (組織対応～原子スケールまで)

を示す⁶⁾。白色部分が重水素濃度の高い箇所である。黒鉛とフェライトの界面、およびパーライト部分に重水素が濃化し、一方、黒鉛およびフェライト内の重水素濃度は低い。右のライン分析結果からも、重水素濃度は均一でなく、金属組織に対応して数～数十倍の偏析があることがわかる。

近年、鉄鋼材料中の水素量測定および水素存在状態解析を目的として、昇温脱離法 (TDS, TDA) が広く用いられている。この手法を用いることで、水素存在状態を分離した例を図3 (b) 示す⁷⁾。TDAを用いて得られた水素添加した焼戻しマルテンサイト鋼の水素放出温度プロファイルを左図に、冷間伸線パーライト鋼のプロファイルを示す。焼戻しマルテンサイト鋼においては、200℃以下で放出される低温側のピーク (Peak 1水素) が一つ出現する。30℃恒温槽で8h、168hと保持すると、Peak 1水素は徐々に脱離し減少することから、拡散性水素と呼ばれる。一方、冷間伸線パーライト鋼においては、Peak 1水素の他に、200～400℃で放出するPeak 2水素の明瞭な2つのピークが出現する。Peak 1水素は30℃恒温槽保持で徐々に脱離し減少するが、Peak 2水素は減少しないことから、非拡散性水素と呼ばれる。以上のように、TDAを用いることで、鋼中に侵入した水素を大別して弱いトラップ状態と強いトラップ状態である2つの水素存在状態に分離可能である⁸⁾。

図4に、0.01～20mass%までチオシアン酸アンモニウム濃度を変化させた30℃の水溶液に冷間伸線パーライト鋼の試験片中心まで水素が平衡に達する96h浸漬した際の (a) 水素放出温度プロファイルと (b) 水素量を示す⁹⁾。低濃度のチオシアン酸アンモニウム水溶液への浸漬、すなわち低水素量の場合、吸蔵された水素はPeak 2水素として優先的にトラップされる。その後、Peak 2水素量が飽和し一定値に達すると、Peak 1水素のみが増加し続ける。この水素吸蔵の挙動は、強いトラップサイトから水素は優先的にトラップされ、強いサイトが埋まると次に弱いサイトに水素がトラップされていくことを示した結果である。

さらに、原子スケールでの水素の存在位置まで解析するため、-200℃から昇温可能なTDSを用いて、各種格子欠陥を強調した純鉄からの水素放出プロファイルを図3 (c) に示す⁷⁾。トラップの影響が少ない固溶状態の水素は約-100℃から放出を開始し、転位にトラップされた水素は約10℃ピーク、結晶粒界にトラップされた水素は約30℃ピーク、空孔クラスターにトラップされた水素は約100℃ピークに対応する。

以上のように、金属組織に対応した水素分布の可視化から、水素-トラップサイト間の結合エネルギーの大小に対応した水素存在状態の分離、さらに最近は、各種格子欠陥にトラップされた水素の分離、すなわち原子スケールでの水素の存在位置まで解析可能になってきた。

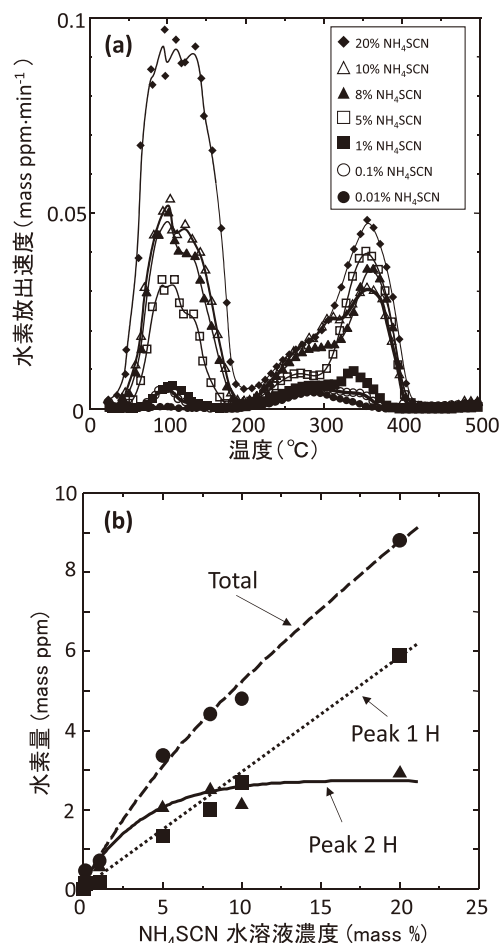


図4 冷間伸線パーライト鋼の水素放出温度プロファイルおよび水素量に及ぼすNH₄SCN水溶液濃度の影響 (30℃, 96h 浸漬)

5. 水素脆化の特徴

高強度鋼の水素脆化に及ぼす因子として、高強度鋼の内部に起因する組織因子と外部に起因する環境因子がある。組織因子として、結晶粒径、転位の安定度¹⁰⁾、水素存在状態⁹⁾などの影響が報告されている。一方、環境因子として、温度、ひずみ速度、水素量などの影響が報告されている。本稿では、冷間伸線パーライト鋼の水素脆化に及ぼす4つの因子 (温度、ひずみ速度、水素量、水素存在状態) について紹介する。

図5 (a) に、ひずみ速度を $8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 、Peak 1水素量を1.9 mass ppm、Peak 2水素を2.6 mass ppmと一定とした冷間伸線パーライト鋼の引張試験後の相対絞りに及ぼす温度の影響を示す⁹⁾。なお、縦軸の1.0は水素の影響がないことを示し、値が低下するほど水素脆化感受性が高まることを示す。Peak 2水素の相対絞りは、いずれの温度でも約1.0を維持し、この温度範囲では相対絞りに及ぼすPeak 2水素の影響は小さい。一方、Peak 1水素は-30℃付近から相対絞りを低下させ、30℃、70℃と温度上昇とともに大きく低下させる。

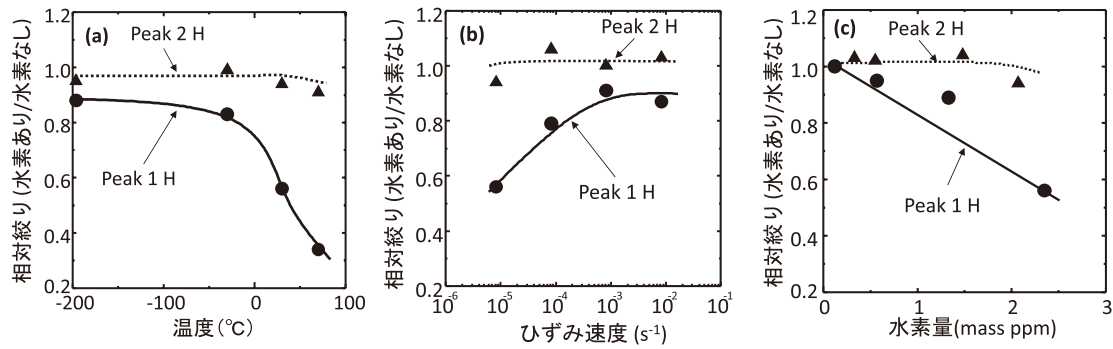


図5 冷間伸線パーライト鋼の水素脆化感受性及びす(a)温度、(b)ひずみ速度、(c)水素量の影響 (Peak 1水素、Peak 2水素の2つの水素存在状態の影響を分離)

図5 (b) に、温度30℃、Peak 1水素量を1.9 mass ppm、Peak 2水素量を2.6 mass ppmと一定とした冷間伸線パーライト鋼の相対絞りに及ぼすひずみ速度の影響を示す⁹⁾。Peak 2水素の相対絞りはいずれのひずみ速度でも約1.0を維持し、このひずみ速度の範囲では相対絞りに及ぼすPeak 2水素の影響は小さい。一方、Peak 1水素はひずみ速度 10^{-4} s^{-1} オーダー以下から相対絞りを大きく低下させる。

図5 (c) に、温度30℃、ひずみ速度を $8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ と一定とした冷間伸線パーライト鋼の相対絞りに及ぼすPeak 1水素量およびPeak 2水素量の影響を示す⁹⁾。Peak 2水素量を増加しても相対絞りは約1.0を維持し、この水素量の範囲では水素脆化感受性への影響は小さい。一方、Peak 1水素量の増加とともに相対絞りは大きく低下する。

以上より、Peak 2水素のみを含んだ状態では、いずれの温度(-196~70℃の範囲)、ひずみ速度、Peak 2水素量でも水素脆化感受性に影響を及ぼさず、一方、Peak 1水素を含んだ状態では、温度、ひずみ速度、Peak 1水素量は水素脆化感受性に大きな影響を及ぼすことがわかる。

6. 転位と水素の相互作用

機械・構造材料は荷重が負荷された状態で使用される。そこで、応力を負荷した状態における材料中の水素の挙動を*in situ*で検出する目的で、低ひずみ速度引張試験を真空チャンバ内で実施し、そのチャンバに質量分析器(QMS)を取り付けた装置を試作することで、材料の変形過程における水素の放出挙動、すなわち転位と水素の相互作用について検討した結果を紹介する。

図6に水素チャージした純鉄をひずみ速度 $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で破断まで引張試験した際の (a) 水素放出スペクトル、およびこれに対応した (b) 応力-ひずみ曲線を示す¹¹⁾。上下の図を対応させると、弾性域において放出水素はわずかだが、塑性変形が始まると急激に放出水素が増加し、ピークを迎えた後、塑性ひずみの増加とともに放出水素は徐々

に低下することがわかる。この結果は、塑性変形中の転位運動に伴ってPeak 1水素が輸送され、試験片表面に達しQMSで検出されたことを示している。ただし、ひずみ速度を大きくすると、輸送される水素の量は低下した¹¹⁾。理由としては、転位の動きに水素が追従できず、転位と水素の相互作用も起こらなかったためと推察される。

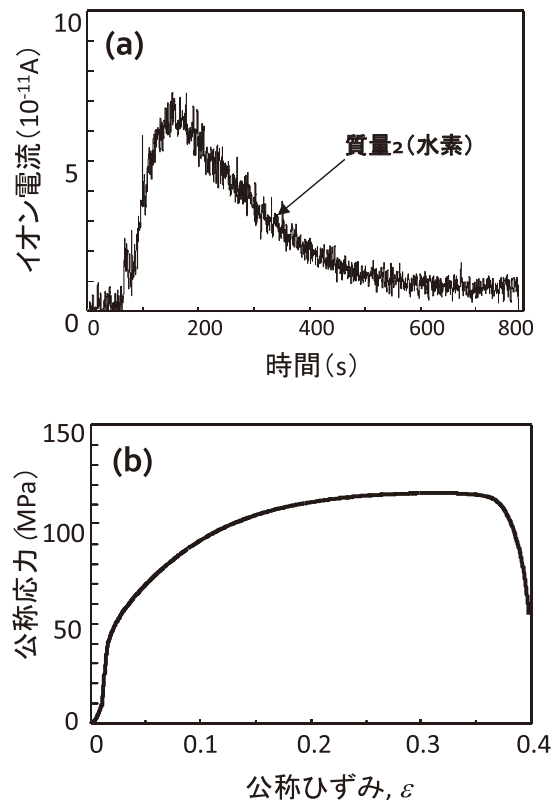


図6 水素添加した純鉄を室温で引張試験した際の(a)水素放出スペクトル、および対応した(b)応力-ひずみ曲線

7. 水素脆化評価方法

水素脆化評価方法には大別すると、鋼材間の優劣を決

める相対評価と実使用環境での使用可否や寿命を判断する絶対評価がある。これまで、各製品、各研究機関においてさまざまな評価方法が採用されてきた。ここでは、代表的な評価手法である CLT (定荷重試験、Constant Load Test)、SSRT (低ひずみ速度法、Slow Strain Rate Test)、CSRT (通常速度法、Conventional Strain Rate Test)¹²⁾ を用いて、引張強さ1100MPa級高強度鋼を評価した結果を比較する。

図7にCLT法、SSRT法での破壊起点の局所拡散性水素量を求め、CSRT法の破壊限界と比較した結果を示す⁴⁾。局所的に集積した拡散性水素を考慮して水素割れ破壊限界を評価すると、破断する水素量の序列はSSRT法<CLT法<CSRT法となる。評価結果が異なった理由として、第6章で示した水素と転位の相互作用が考えられる。SSRT法は転位が低速で移動するため、転位の移動に水素が拡散により追従できるため、転位と水素の相互作用が大きく、一方、CSRT法は転位が高速で移動するため、水素は転位の移動に追従できず、転位と水素の相互作用が小さいためと推定される。したがって、局所的に同じ水素濃度の条件で試験を行った場合でもSSRT法よりCSRT法は水素脆化感受性が小さくなる可能性が考えられる。一方、定荷重試験法は応力負荷時には急激に転位が移動するため水素と転位の相互作用は小さいと思われるが、試験中のリラクゼーションによって転位が移動し水素との相互作用を発生するため、水素割れ破壊限界はSSRT法とCSRT法の間になったと推定される⁴⁾。

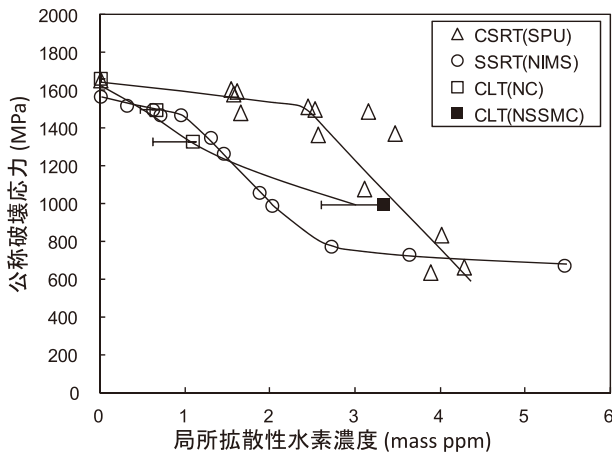


図7 各種水素脆化試験法で得られた公称破壊応力に及ぼす局所拡散性水素濃度の影響

8. 水素脆化理論

これまで、水素脆化理論については多くの説が提案されてきた。その中で、代表的な3つの水素脆化理論の模式図を図8に示す。格子間に固溶した水素により原子間結合力が低下する (1) 格子脆化理論¹³⁾、水素により転位の運動・

発生が助長され、局所的な塑性変形が促進される (2) 水素局部変形助長理論¹⁴⁾、水素が塑性変形に伴う空孔の生成を安定化し凝集・クラスター化を助長し、延性的な破壊の進行を容易にする (3) 水素助長塑性誘起空孔理論¹⁵⁾ が提唱されているが、国際的にも議論が分かれている。最近の分析・解析機器の進歩もあり、今後の解明が期待される。

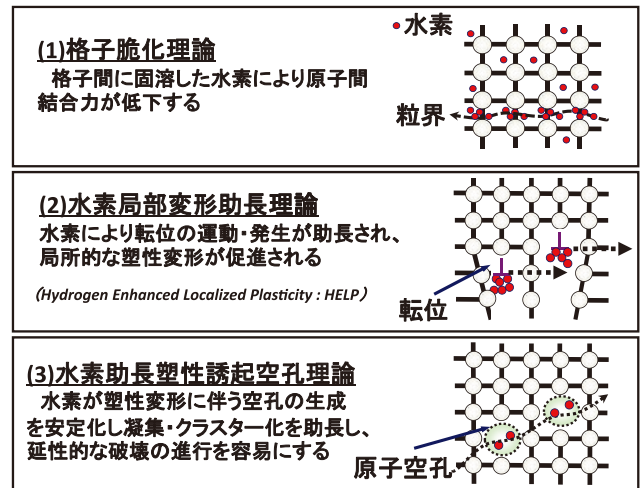


図8 主な水素脆化理論の模式図

9. 水素脆化過程における欠陥形成

拡散性水素を含んだ純鉄に室温で塑性変形を付与すると、水素を含まずに同一ひずみを付与した場合に比べ格子欠陥形成が促進される、すなわち水素誘起格子欠陥が形成される¹⁶⁾。また、fcc格子であるNi基合金においても、拡散性水素を含んで室温で塑性変形を付与すると、水素誘起格子欠陥が形成される¹⁷⁾。さらに、この水素誘起格子欠陥は延性低下に直接関与する¹⁷⁾。本稿では、塑性変形でなく弾性応力下における焼戻しマルテンサイト鋼において、水素添加有り無しで (a) 一定応力負荷、および (b) 繰り返し応力負荷で形成される格子欠陥を評価した結果を紹介する。

図9に、水素添加した焼戻しマルテンサイト鋼に一定応力負荷した時間とトレーサー水素量 (格子欠陥量) の関係を示す¹⁸⁾。応力負荷直後は可動転位の再配列などにより格子欠陥量が減少するが、その後、応力負荷時間とともに格子欠陥量は増加に転じ、最終的に破断に至る。その増加速度は0.6σ_B よりも0.8σ_Bの方が大きい。また、0.6σ_Bで158h、0.8σ_Bで101hとそれぞれ同一の応力負荷時間にもかかわらず、破面近傍部のトレーサー水素量 (プロット: ▲、△) は、破断した試験片の平行部 (破面から離れた部分) 30mm中のトレーサー水素量 (プロット: ●、○) より著しく多い。また、興味深いことに0.6σ_Bと0.8σ_B応力負荷材の破面近傍部のトレーサー水素量はほぼ等しい。この破面近傍部におけるトレーサー水素量の著しい増加

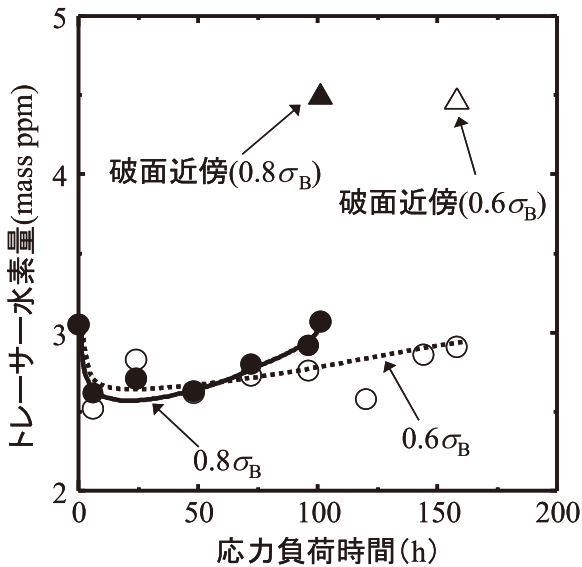


図9 定応力下におけるトレーサー水素量（格子欠陥量）と応力負荷時間の関係。
○と●は水素を添加しながら0.6σ_Bと0.8σ_Bの一定応力を負荷した際の試験片平行部のトレーサー水素量、△と▲は0.6σ_Bと0.8σ_Bの一定応力下で破断した試験片の破面近傍部のトレーサー水素量。

は、破面近傍部における格子欠陥の増加を意味する。すなわち、何らかの格子欠陥が局所的に形成・蓄積することにより破断したと考えられる。

陽電子プローブマイクロアナライザー（PPMA）を用いて、測定した3種類の試験片の外観写真を図10に示す¹⁹⁾。(i)は応力無負荷材、(ii)は水中で0.7σ_B×75h負荷材、(iii)は50℃、20mass%NH₄SCN水溶液中で0.7σ_B×75h負荷（破断）材である。図10の下図はこれら試験片の平行部を引張方向に平行にスキャンした際の、平均陽電子消滅寿命を示したものである。(ii)の平均陽電子消滅寿命は約160psであり、水素を含まないで一定弾性応力のみ負荷しても(i)の無負荷材の値から変化はない。一方、(iii)の水素を含んで0.7σ_Bの一定弾性応力下で破断した試験片の平行部（破面から離れた部分）の平均陽電子消滅寿命は約160psから170~180psへ増加する。さらに、破面近傍部（破面から約1mm以内）においては、破面の両側とも平均寿命が特に長く、200ps以上の長寿命成分が認められる。

次に、水素添加有り無しで繰返し応力負荷して形成される格子欠陥を評価した結果を紹介する。図11に、水素添加有り無しの焼戻しマルテンサイト鋼に各種ひずみ速度

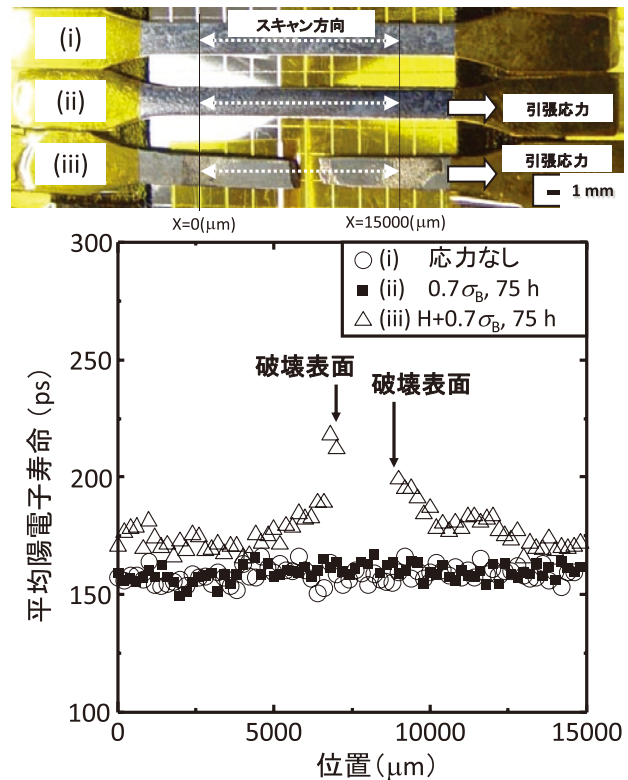


図10 電子プローブマイクロアナライザー（PPMA）を用いて測定した3種類の試験片の外観写真。(i)は応力無負荷材、(ii)は水中で0.7σ_B×75h負荷材、(iii)は50℃、20mass%NH₄SCN水溶液中で0.7σ_B×75h負荷（破断）材である。また、下図はこれら試験片の平行部を引張方向に平行にスキャンした際の、平均陽電子消滅寿命を示す。

で繰返し応力を予負荷した際のトレーサー水素量の差（水素誘起格子欠陥量）と繰返し数の関係を示す¹⁹⁾。水素を含んで繰返し予負荷することで、繰返し数が多いほど形成する水素誘起格子欠陥量も増加し、かつ、繰返し予負荷の際のひずみ速度が低いほど、傾きが大きく水素誘起格子欠陥の形成も促進される。

繰返し応力予負荷後に引張試験を行った際の相対破断ひずみ（水素あり材の破断ひずみ/水素なし材の破断ひずみ）と繰返し応力予負荷時の繰返し数との関係を図12に示す¹⁹⁾。なお、繰返し応力を予負荷せず、水素ありと水素なしで引張試験した場合の相対破断ひずみは0.6である。相対破断ひずみが0.6より小さくなるほど、繰返し応力予負荷後の引張試験での水素脆化感受性が増加したことを意味する。図12より、繰返し応力予負荷の際のいずれのひずみ速度でも繰返し数が多いほど、相対破断ひずみが減少する。また、繰返し予負荷の際のひずみ速度が低いほど相対破断ひずみも大きいことがわかる。すなわち、図11と図12の結果は、水素を含んで繰返し予負荷した際に形成する水素誘起格子欠陥量が多いほど、その後の引張試験における延性低下も大きいことを示している。

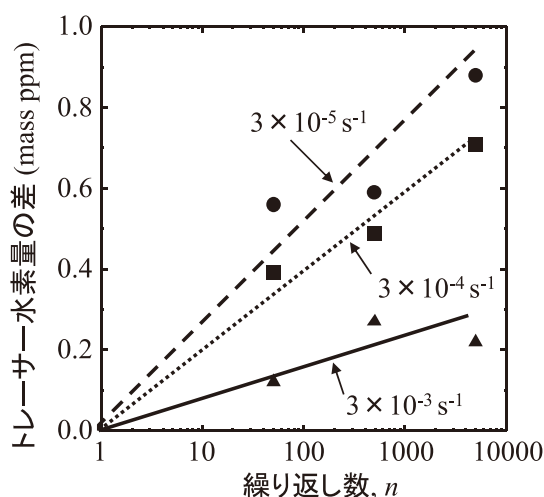


図11 水素添加有り無しの焼戻しマルテンサイト鋼に各種ひずみ速度で繰返し応力を予負荷した際のトレーサー水素量の差（水素誘起格子欠陥量）と繰返し数の関係

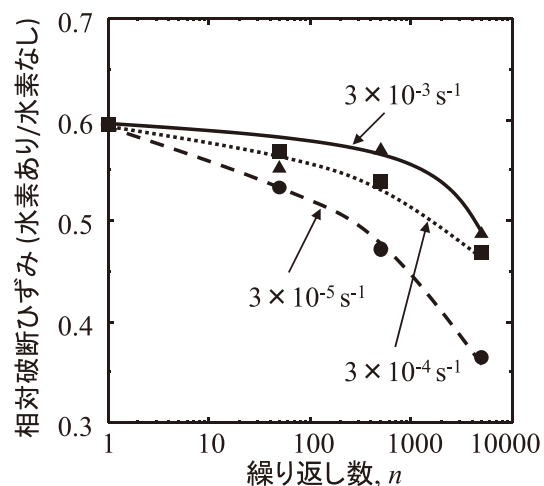


図12 水素添加有り無しの焼戻しマルテンサイト鋼に各種ひずみ速度で繰返し応力を予負荷後、引張試験した際の相対破断ひずみ（水素あり/水素なし）と繰返し数の関係

10. おわりに

最近の分析技術の進歩により、金属組織に対応した水素分布の可視化から、さらに下部組織に対応した水素の存在位置まで検出できるようになった。水素がどこに（格子欠陥レベルでの水素トラップサイトの同定）、どのくらいの強さで（結合エネルギー）、どのくらいの量（占有率）トラップされているかを把握しながら水素脆化試験することで、水素脆化の進行過程を原子スケールで解明でき、最終的には水素脆化機構の解明まで期待される。長年研究されてきた水素脆性というマクロな力学特性劣化の問題に対し、原子レベルでの水素分析技術と力学試験とを組み合わせることで、より水素脆性の本質に迫ることが可能である。このような基礎・基盤技術を積み上げ、水

素脆性という学際的かつ複雑な現象を紐解くことで、安全で信頼性の高い高強度材料の開発、さらには水素エネルギー社会実現への展望が開けると期待される。

参考文献

- 1) 南雲道彦: 水素脆性の基礎, 内田老鶴圃 (2009) .
- 2) 松山晋作: 遅れ破壊, 日刊工業新聞社, (1989) .
- 3) 飯野牧夫: 鉄と鋼, 74 (1988) 4, 601.
- 4) 高井健一, 高木周作, 大村朋彦: ふえらむ, 19 (2014) 12, 911.
- 5) 土信田知樹, 高井健一, 市場幹之: 材料と環境, 61 (2012) 6, 249.
- 6) K. Takai, Y. Chiba, K. Noguchi and A. Nozue: Metall Mater. Trans A, 33A (2002) 8, 2659.
- 7) 高井健一: 材料と環境, 60 (2011) 5, 230.
- 8) K. Takai and R. Watanuki: ISIJ Int., 43 (2003) 4, 520.
- 9) T. Doshida and K. Takai: Acta Mater., 79 (2014) 93.
- 10) Y. Matsumoto, K. Takai, M. Ichiba, T. Suzuki, T. Okamura and S. Mizoguchi: ISIJ Int., 53 (2013) 4, 714.
- 11) H. Shoda, H. Suzuki, K. Takai and Y. Hagihara: ISIJ Int., 50 (2010) 1, 115.
- 12) 萩原行人, 伊藤睦人, 久森紀之, 鈴木啓史, 高井健一, 秋山英二: 鉄と鋼, 94 (2008) 6, 215.
- 13) R. A. Oriani and P. H. Josephic: Acta Metall., 22 (1974) 9, 1065.
- 14) H. K. Birnbaum and P. Sofronis: Mater. Sci. Eng., A176 (1994) 191.
- 15) M. Nagumo: Mater. Sci. Technol., 20, (2004) 8, 940.
- 16) K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai and M. Nagumo: Scr. Mater., 55 (2006) 1031.
- 17) K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki and M. Nagumo: Acta Mater., 56 (2008) 5158.
- 18) T. Doshida, H. Suzuki, K. Takai, N. Oshima and T. Hirade: ISIJ Int., 52 (2012) 2, 198.
- 19) T. Doshida, M. Nakamura, H. Saito, T. Sawada and K. Takai: Acta Mater., 61 (2013) 7755.