

# 特別寄稿 水素社会に向けた水素脆化研究の基盤構築\*

## Common Bases for Hydrogen Embrittlement Studies toward Hydrogen Energy Society

高井 健一  
Kenichi TAKAI

### 1. はじめに

子供や孫たちが大人になった時の地球を考えて、私たちは何をすべきかと問われることがあるが、各家庭や企業における省エネ努力だけでは到底追いつかない。社会システム全体がドラスティックに変革する必要がある。しかし、エネルギーや環境の問題を解決するための技術開発には長い年月を必要とし、現在の子供たちが社会の中核として活躍する20~30年後に花を咲かせるには、今からプランニングし、解決に向けた技術のブレークスルーを重ねていかないと間に合わない。

現在、地球上のCO<sub>2</sub>排出量の約20%を運輸部門が占めるが、その大半が自動車からのものだとされている。日本で生活していると、いつでも車に乗れる環境にあるが、世界人口約72億人で乗用車が約8億台とすると車の恩恵を受けている人はたった11%である。発展途上国を中心に、2030年には16億台まで増加すると試算されており、今のままだとCO<sub>2</sub>排出の増加は避けられない。

自動車に要求される基本機能として、「環境」と「安全」がある。特に最近では、環境技術で優位に立つことが自動車産業で生き残る唯一の道、と言われている。自動車メーカー各社が自動車走行時におけるCO<sub>2</sub>排出低減のために取り組んでいる技術の一例をFig. 1に示す<sup>1)</sup>。燃費向上方法として、エンジンやトランスミッション等の単体効率向上、および軽量化や空気抵抗低減等の走行抵抗低減が挙げられる。これらの中でも軽量化の効果は大きく、自動車を10%軽量化できれば5~10%の燃費向上につながり、世界全体でみたら莫大なCO<sub>2</sub>排出低減に貢献できる。一方、新動力として、エコカーと呼ばれるハイブリッド車、プラグイン・ハイブリッド車、電気自動車、燃料電池車などの開発が急がれている。あるテレビ番組で、スーパーカーと環境に優しい車のどちらに将来乗りたいかを小学生に選ばせたところ、全員、環境に優しい車を選んでいたので

が印象深かった。「排気ガスを出す自動車なんて古い」という時代もすぐそこまで来ているようだ。Fig. 1の中で、低炭素社会に向けた「軽量化」と脱炭素社会に向けた「燃料電池車」の取り組みにおいて、共通する緊急の課題として水素脆化克服が挙げられる。

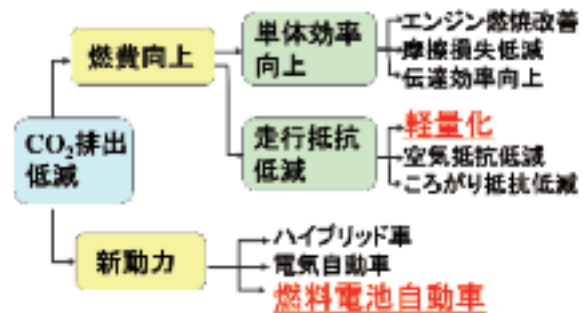


Fig. 1 自動車走行時のCO<sub>2</sub>排出低減化技術と水素脆性の関係

「軽量化」に向けた取り組みとしては、安価で資源の豊富な鉄鋼材料の高強度化への期待は非常に大きい。しかし、鉄鋼材料を高強度化すると、長期間使用中の錆発生とともに水素が材料内に吸蔵されることにより、突然破壊する水素脆化が危惧される。この問題を解決しないと自動車へのさらなる高強度鋼の適用実現は難しい。また、「燃料電池車」普及に向けたいくつかの課題に対しても技術的なブレークスルーが必要であり、その中の一つが、水素と接する構成材料の水素脆化克服である。今後、さらなる高強度化および水素ガスの高圧化が進み、水素脆化にとっては厳しい環境で使用されることが想定されるため、水素脆化研究の基礎・基盤構築は益々重要な位置付けとなる。

これまで、各研究機関は個々に水素脆化の課題に取り組んできたが、(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<sup>2)</sup>。水素脆化全般に関しては、多くの優れた参考書<sup>3) 4)</sup>、解説<sup>5) 6)</sup>が執筆されているので、

\*2015年7月29日 原稿受理

本稿では、上記研究会、および著者らによって得られた水素脆化に関する共通基盤技術と最新の動向について概説する。

## 2. 水素脆化とは

水素はクリーンエネルギーとして脚光を浴びているが、一方、水素エネルギー社会構築において負の側面も有している。水素は最も小さな原子であるため、金属中の原子の隙間を自由に動き回る。応力が負荷された状態で使用されることの多い機械・構造材料では、水素の影響を受けてある年月経過後に小さな力で突然破壊する水素脆化が危惧される。自動車の「環境」と「安全」を両立するために、高強度鋼の適用拡大を急いでいるが、高強度鋼ほど水素脆化が起こりやすいという問題を抱えている。雨や結露などの水(H<sub>2</sub>O)の付着によって鉄鋼材料が錆びる際、カソード反応で水素原子が固溶し拡散するためである。

また、燃料電池車の燃料となる水素は室温で気体であるため、体積当たりのエネルギー密度がガソリンの1/3000程度しかない。そこで、ガソリン車並みの航続距離を確保するには、高圧水素タンクの水素圧を35~70MPaまで圧縮する必要がある。また、ガソリンスタンドに代わる水素スタンドでは、車載搭載以上の水素圧を必要とする。しかし、水素を高圧にすると、水素分子が金属表面で解離し、水素原子として金属内に固溶・拡散する。Fig. 2に示すように、水と水素が循環しゼロエミッションである水素利用社会を目指すに当たり、水素の製造から輸送・貯蔵、燃料電池車等に必要不可欠なインフラ材料の大部分は水素と接する可能性がある。言い換えると、水素と接する全ての金属材料において水素脆化克服が緊急の課題となる。



Fig. 2 水と水素の循環社会である水素利用社会に必要なインフラと課題

## 3. 水素の吸着から破壊まで

水素が金属表面に吸着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Fig. 3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て、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。

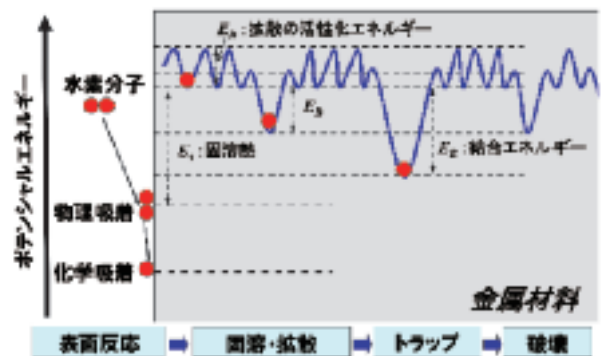


Fig. 3 金属材料中の水素のポテンシャルエネルギーの模式図

## 4. 水素添加方法

水素脆化の実験を行う際、実使用環境を適正に再現するために必ず材料中へ水素を添加する。しかし、数ppm以下の所定の微量水素量を一定期間安定に吸蔵させることは容易ではない。Fig. 4に代表的な水素添加方法の模式図を示す。(a)の陰極電界水素チャージ法は試験片を陰極にすることで、鋼材を腐食させることなく水素を添加可能な方法である。また、(b)の浸漬法は各種水溶液 (塩酸、Fédération Internationale de la Précontrainte : FIP浴等) 中で試験片を腐食させる代わりに、カソード反応で水素を吸蔵させる方法であり、鋼の表面は損傷するが、取り扱いが簡便な方法である。さらに、(c)の水素ガス環境暴露法は、高圧水素環境からの材料内へ侵入する水素を模擬するため、高圧水素セル内に試験片を設置し、水素ガス分子から材料内へ

水素原子として吸蔵させる方法である。その他、大気腐食環境を実験室内で模擬したサイクル腐食試験によって水素添加する方法も用いられている。

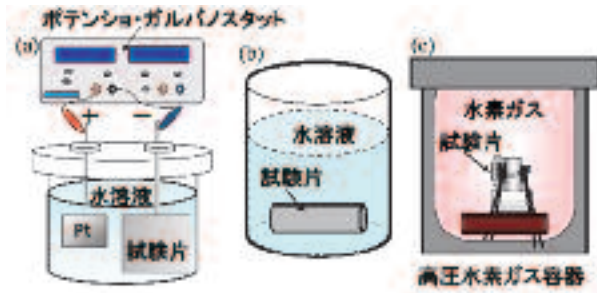


Fig. 4 金属材料への主な水素添加方法 (a)陰極電界水素チャージ法, (b)浸漬法, (c)水素ガス環境暴露法

Fig. 5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<sup>7)</sup>。多くの水素を添加可能な手法としては、【FIP浴】、【陰極チャージ (NH<sub>4</sub>SCN添加)】、【高圧水素】が挙げられる。一方、【塩酸浸漬】、【陰極チャージ (3%NaCl)】では吸蔵される水素量は少ない。図中の【FIP浴】、【塩酸浸漬】、【高圧水素】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】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NH<sub>4</sub>SCNの濃度を変化させることにより、吸蔵させる水素量を人為的に変化させることも可能である<sup>8)</sup>。

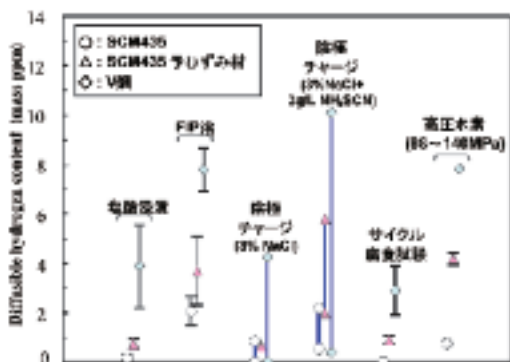


Fig. 5 各種水素添加法により吸蔵される拡散性水素量の比較

### 5. 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、様々な手法が用いられてきた。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。

Fig. 6 (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を示す<sup>9)</sup>。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Fig. 6 (b)示す<sup>10)</sup>。水素添加した焼戻しマルテンサイト鋼のTDAで得られた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 °C 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 °C 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 °C 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 °C 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<sup>11)</sup>。

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 °C 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の模式図をFig. 6 (c)に示す<sup>10)</sup>。トラップの影響が少ない固溶状態の水素は約-100 °C から放出を開始し、転位にトラップされた水素は約10 °C ピーク、結晶粒界にトラップされた水素は約30 °C ピーク、空孔クラスターにトラップされた水素は約100 °C 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、さらに最近では、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。



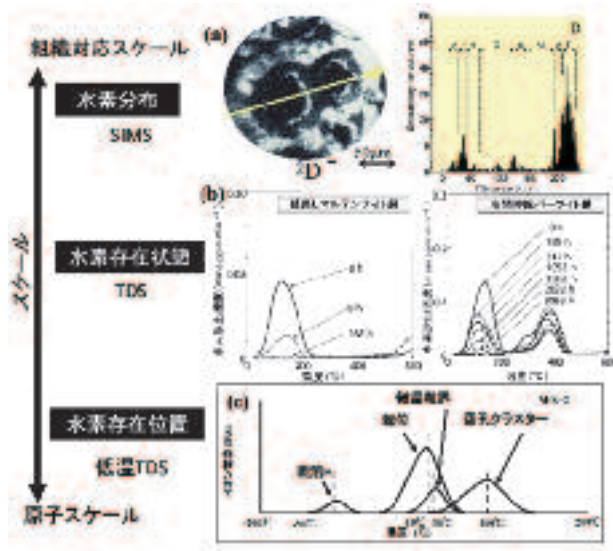


Fig. 6 金属材料中の各種水素分析（組織対応～原子スケールまで）

6. 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。代表的な試験装置の模式図をFig. 7に示す。Fig. 7 (a)は水素添加しながら一定の引張速度で破断まで試験し、破壊応力あるいは延性低下から水素脆化感受性を評価する引張試験である。一方、Fig. 7 (b)は水素添加しながら一定の荷重を負荷し破断までの時間、あるいは遅れ破壊限度応力を求める定荷重試験（Constant Load Test：CLT）である。引張試験結果の一例として、水素量を変化させたInconel 625とSUS 316Lの公称応力－公称ひずみ曲線をFig. 8に示す。Inconel 625は水素量の増加とともに、破断応力および伸びとも減少し、水素脆化感受性の高い材料であることがわかる。一方、同じ面心立方格子の結晶構造であるSUS 316Lは、水素量を93 mass ppmまで多量に添加しても破断応力および伸びとも水素未添加材とほとんど変化なく、水素脆化感受性の低い材料であることがわかる。

また、引張強さ1100 MPa級鋼高強度鋼を3つの代表的な評価手法であるCLT、低ひずみ速度引張試験法（Slow Strain Rate Test：SSRT）、通常速度引張試験法（Conventional Strain Rate Test：CSRT）<sup>12)</sup>を用いて評価した結果をFig. 9に示す<sup>7)</sup>。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。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、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、局所的に同じ水素量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<sup>7)</sup>。

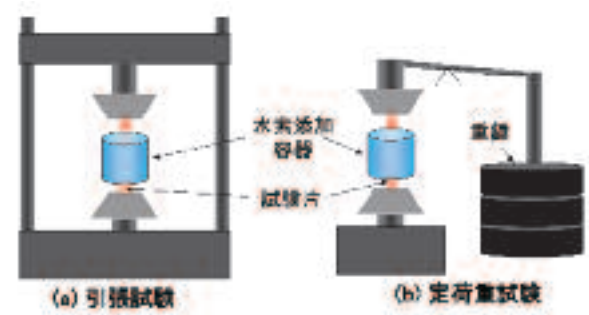


Fig. 7 金属材料の主な水素脆化評価方法 (a) 引張試験, (b) 定荷重試験

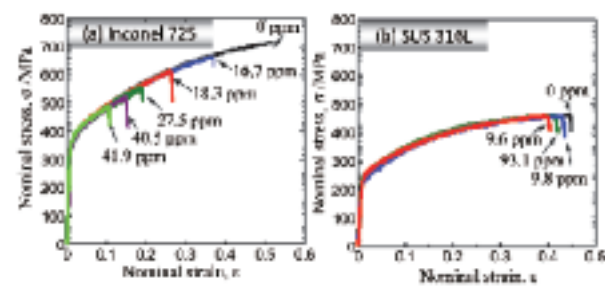


Fig. 8 引張試験で得られる強度と延性に及ぼす水素量の影響 (a) Ni合金, (b) SUS316L鋼

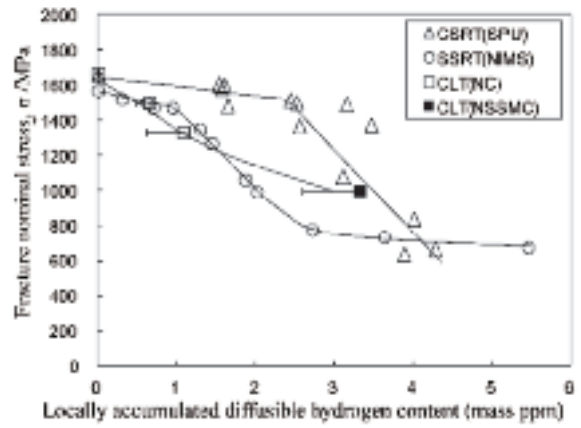


Fig. 9 各種水素脆化試験法で得られた公称破壊応力に及ぼす局所拡散性水素量の影響

### 7. 水素脆化に及ぼす因子

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<sup>13)</sup>、水素存在状態<sup>11) 14)</sup>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。

Fig. 10 (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<sup>14)</sup>。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 $-30^{\circ}\text{C}$ 付近から相対絞りを低下させ、 $30^{\circ}\text{C}$ 、 $70^{\circ}\text{C}$ と温度上昇とともに大きく低下させる。

Fig. 10 (b)に、温度 $30^{\circ}\text{C}$ 、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<sup>14)</sup>。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 $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ オーダー以下から相対絞りを大きく低下させる。

Fig. 10 (c)に、温度 $30^{\circ}\text{C}$ 、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<sup>14)</sup>。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、非拡散性水素であるPeak 2水素のみを含んだ状態では、いずれの温度（ $-196 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 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、拡散性水素である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。

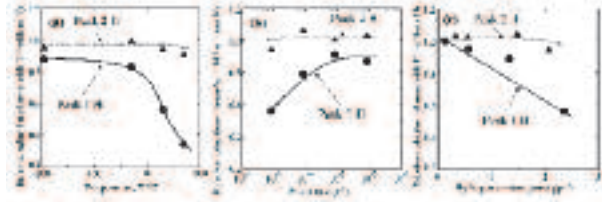


Fig. 10 冷間伸線パーライト鋼の水素脆化感受性及ぼす (a)温度、(b)ひずみ速度、(c)水素量の影響

### 8. 水素脆化理論

これまで、水素脆化に関する研究は古くから実施されてきたが、まだ、統一した水素脆化理論には至っていない<sup>3)</sup>。その原因の一つとして、水素は原子番号が一番小さく金属中へ容易に侵入し著しく速く拡散するため、破壊直後に材料中から放出してしまい、現行犯で捕らえ実証することが困難なこと、および水素のような軽元素を検出できる分析装置も限られること、などが挙げられる。もし、水素脆化の本質を解明できれば、水素脆化克服に向けた材料設計指針へ反映でき、安全で環境性能に優れた高強度金属材料の創製が可能となる。

従来、水素脆化理論については多くの説が提案されてきたが、その中で、代表的な3つの水素脆化理論の模式図をFig. 11に示す。(1)格子間に固溶した水素により原子間結合力が低下する格子脆化理論<sup>15) 16)</sup>、(2)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水素局所変形助長説理論<sup>17) 18) 19)</sup>、(3)塑性変形に伴う空孔の生成を水素が安定化し凝集・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水素助長塑性誘起空孔理論<sup>20)</sup>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、計算科学の進歩もあり、今後の解明が期待される。

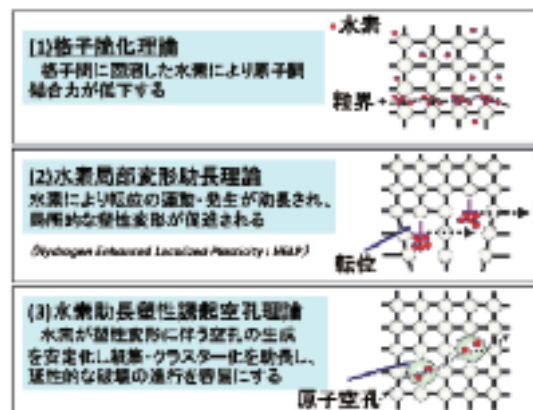


Fig. 11 主な水素脆化理論の模式図



### 9. 水素脆化の進行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<sup>21)</sup>。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<sup>23)</sup>。さらには、この水素誘起格子欠陥は延性低下に直接関与する<sup>22)</sup>。本稿では、Fig. 12の模式図で示すように、塑性変形でなく弾性応力下における水素添加有り無しにおいて、(a)一定応力負荷、および(b)繰り返し応力負荷後の①力学特性の低下、および②原子スケールでの損傷の有り無しについて、焼戻しマルテンサイト鋼を用いて評価した結果を紹介する。

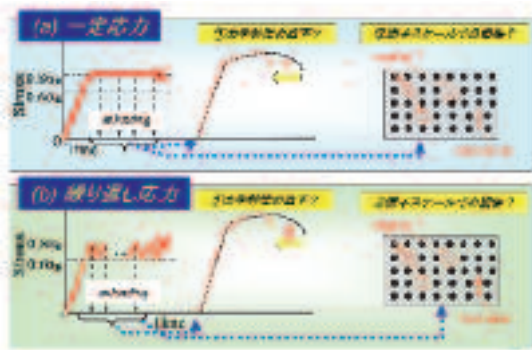


Fig. 12 水素存在下で(a)一定応力負荷、および(b)繰り返し応力負荷後の力学特性の低下、および原子スケールで損傷の有り無し評価方法

Fig. 13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<sup>23)</sup>。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初期に減少するが、その後、応力負荷時間とともに格子欠陥量は徐々に増加に転じ、最終的に破断に至る。また、 $0.6\sigma_B$ で158h、 $0.8\sigma_B$ 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）30 mm中のトレーサー水素量（プロット：●、○）より著しく多い。さらに興味深いことに、 $0.6\sigma_B$ と $0.8\sigma_B$ 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Fig. 14に示す<sup>23)</sup>。(i)は応力無負荷材、(ii)は水中で $0.7\sigma_B \times 75$  h負荷材、(iii)は $50^\circ\text{C}$ 、 $20 \text{ mass\% NH}_4\text{SCN}$ 水溶液中で $0.7\sigma_B \times 75$  h負荷（破断）材である。Fig. 14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160 ps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 $0.7\sigma_B$ 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160 ps から170~180 psへ増加する。さらに、破面近傍部（破面から約1 mm以内）においては、破面の両側とも平均寿命が特に長く、200 ps以上の長寿命成分が認められる。すなわち、(ii)の一定応力負荷だけでは格子欠陥は形成されず、(iii)の水素を含んで一定応力負荷することで、応力負荷時間とともに徐々に格子欠陥形成が促進されることが判明した。

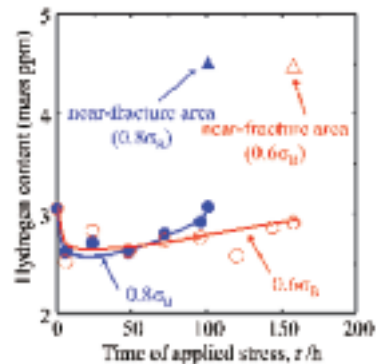


Fig. 13 一定応力下におけるトレーサー水素量（格子欠陥量）と応力負荷時間の関係。○と●は水素を添加しながら $0.6\sigma_B$ と $0.8\sigma_B$ の一定応力を負荷した際の試験片平行部のトレーサー水素量、△と▲は $0.6\sigma_B$ と $0.8\sigma_B$ の一定応力下で破断した試験片の破面近傍部のトレーサー水素量

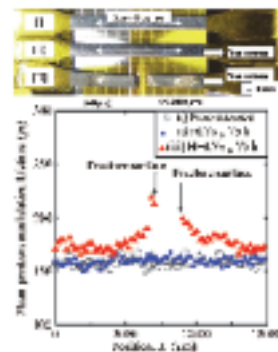


Fig. 14 陽電子プローブマイクロアナライザー（PPMA）を用いて測定した3種類の試験片の外観写真。(i)は応力無負荷材、(ii)は水中で $0.7\sigma_B \times 75$  h負荷材、(iii)は $50^\circ\text{C}$ 、 $20 \text{ mass\% NH}_4\text{SCN}$ 水溶液中で $0.7\sigma_B \times 75$  h負荷（破断）材である。また、下図はこれら試験片の平行部を引張方向に平行にスキャンした際の、平均陽電子消滅寿命を示す。

次に、水素を含んで一定の弾性応力を負荷した材料中に形成された空孔および空孔クラスターと水素脆化との関係を明らかにするために、基準材となる [non-stressed] 材、50 °Cの20 mass%NH<sub>4</sub>SCN水溶液に浸漬させながら、一定弾性応力 (0.8  $\sigma_B$ ) を24 h, 48 h, 72 h, 96 h負荷後、無応力下で30 °Cの恒温槽中に168 h保持して完全に脱水素した [H+stress (24 h)] 材, [H+stress (48 h)] 材, [H+stress (72 h)] 材, [H+stress (96 h)] 材の5種類の試験片を準備した。これらを大気中で引張試験した結果をFig. 15 (a)に示す<sup>23)</sup>。脱水素したため引張試験開始時に水素を含んでいないにも関わらず、水素を含んで一定弾性応力を負荷した時間が増すにしたがい、延性が低下する。特に、破断直前の96 hで取り出した [H+stress (96 h)] 材の延性低下が大きい。すなわちこの結果は、引張試験開始前の段階において、一定弾性引張応力下で形成促進された空孔および空孔クラスターを多く含むほど、その後の引張試験において大きく延性低下することを示している。

Fig. 15 (a)で大きな延性低下を示した [H+stress (96 h)] 材に、200 °Cでアニールを施した [H+stress (96 h) +200 °C] 材と、比較材として、熱履歴を合わせるために、無負荷の試験片である [non-stressed] 材に同様の200 °Cアニールを施した [non-stressed] 材も準備した。この2つの試験片について引張試験を行った。作製した上記2つの試験片と [H+stress (96 h)] 材の応力-ひずみ曲線をFig. 15 (b)に重ねて示す<sup>23)</sup>。200 °Cのアニールにより [H+stress (96 h) +200 °C] 材の破断ひずみは、[non-stressed] 材の破断ひずみまでほぼ回復した。

以上の結果から、水素を含んで一定弾性引張応力下にて長時間保持することで形成促進された空孔および空孔クラスターを含む焼戻しマルテンサイト鋼は、脱水素により引張試験前に水素を含んでいなくても延性低下を示す。すなわち、水素を含んでいなくても高い空孔密度を有しているだけで延性は低下し、一方、200°Cのアニールによって空孔および空孔クラスターを消滅させると、延性は回復する。

次に、Fig. 12 (b)の模式図で示した水素添加有り無しで繰り返し応力負荷して形成された格子欠陥を評価した結果を紹介する。Fig. 16 (a)に、水素添加有り無しの焼戻しマルテンサイト鋼に繰り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) と繰り返し数の関係を示す<sup>24)</sup>。水素を含んで繰り返し予負荷することで、繰り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、水素誘起格子欠陥の形成も促進される。また、繰返し応力予負荷後に引張試験を行った際の延性低下割合 (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Fig. 16 (b)に示す<sup>24)</sup>。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延性低下割合は0.6である。延性低下割合が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。Fig. 16 (b)より、繰返し応力予負荷の際の繰返し数が多いほど、延性低下割合が減少することがわかる。すなわち、Fig. 15 と Fig. 16 の結果は、水素を含んで一定応力負荷、あるいは繰返し応力負荷すると、水素誘起格子欠陥量の形成が促進され、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。

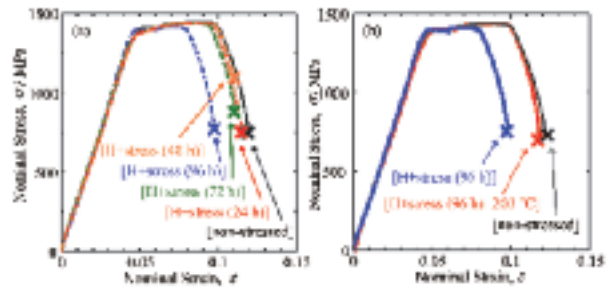


Fig. 15 (a)水素を含んで各時間一定の弾性応力を負荷した材料で形成された空孔および空孔クラスターにみ残し、脱水素後、引張試験した際の応力-ひずみ曲線、(b)水素を含んで96h一定の弾性応力を負荷した材料を200°Cアニール後、引張試験した際の応力-ひずみ曲線

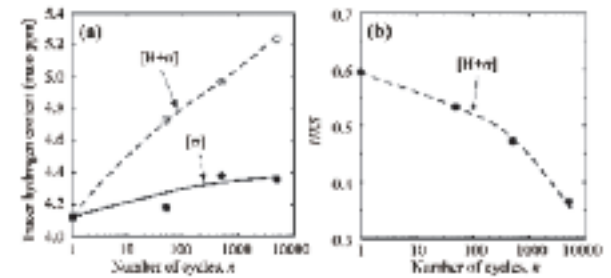


Fig. 16 水素添加有り無しの焼戻しマルテンサイト鋼に各種ひずみ速度で繰り返し応力を予負荷した際の(a)トレーサー水素量の差 (水素誘起格子欠陥量) と繰り返し数の関係、および(b)繰り返し応力を予負荷後、引張試験した際の相対破断ひずみ (水素あり/水素なし) と繰り返し数の関係

### 10. おわりに

「もし、日本が安価な燃料電池自動車の実用化に成功したら、世界をリードできる。インテルのチップが世界中のパソコンに使われるのと同じように、日本企

業が作ったモーターが世界中の自動車に使われるだろう」(元多摩大学長 中谷巖氏)と述べている。日本がどんなに経済大国となったとしても世界から尊敬されることは少ないが、もし、エネルギーおよび環境問題に貢献する製品を開発・普及させたら、きっと世界中から感謝され尊敬される国となるだろう。

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、より水素脆化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、水素脆化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) 梶川義明：まてりあ, 39 (2000) p.25.
- 2) 水素脆化研究の基盤構築研究会：水素脆化研究の基盤構築研究会報告書, 日本鉄鋼協会 (2013) .
- 3) 南雲道彦：水素脆性の基礎, 内田老鶴圃 (2009) .
- 4) 松山晋作：遅れ破壊, 日刊工業新聞社 (1989) .
- 5) 飯野牧夫：鉄と鋼, 74 (1988) p.601.
- 6) 飯野牧夫：鉄と鋼, 74 (1988) p.776.
- 7) 高井健一, 高木周作, 大村朋彦：ふえらむ, 19 (2014) p.911.
- 8) 土信田知樹, 高井健一, 市場幹之：材料と環境, 61 (2012) p.249.
- 9) K.Takai, Y.Chiba, K.Noguchi and A.Nozeu: Metall Mater. Trans A, 33A (2002) p.2659.
- 10) 高井健一：材料と環境, 60 (2011) p.230.
- 11) K.Takai and R.Watanuki：ISIJ Int.,43 (2003) p.520.
- 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) p.215.
- 13) Y. Matsumoto, K. Takai, M. Ichiba, T. Suzuki, T.

- Okamura and S. Mizoguchi：ISIJ Int., 53 (2013) p.714.
- 14) T. Doshida and K.Takai：Acta Mater., 79 (2014) p.93.
- 15) R. P. Frohberg, W. J. Barnet and A. R. Troiano：Trans. ASM, 47 (1955) p.892.
- 16) R. A. Oriani and P. H. Josephic：Acta Metall., 22 (1974) p.1065.
- 17) C. D. Beachem：Met. Trans., 3 (1972) p.437.
- 18) T. Tabata and H.K. Birnbaum：Scr. Metall, 18 (1984) p.231.
- 19) H. K. Birnbaum and P. Sofronis：Mater. Sci. Eng., A176 (1994) p.191.
- 20) M.Nagumo：Mater. Sci. Technol., 20 (2004) p.940.
- 21) K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai and M. Nagumo：Scr. Mater., 55 (2006) p.1031.
- 22) K.Takai, H.Shoda, H.Suzuki and M. Nagumo：Acta Mater., 56 (2008) p.5158.
- 23) T. Doshida, H. Suzuki, K. Takai, N. Oshima and T. Hirade：ISIJ Int., 52 (2012) p.198.
- 24) T. Doshida, M. Nakamura, H. Saito, T. Sawada and K.Takai：Acta Mater., 61 (2013) p.7755.



<著 者>



高井 健一  
(たかい けんいち)  
上智大学理工学部機能創造理工学科 教授

■著者略歴

- 1990年 早稲田大学大学院理工学研究科資源及び材料工学専攻修士課程修了
- 1990～1999年 日本電信電話株式会社
- 1996年 早稲田大学 博士（工学）
- 1999年 上智大学理工学部機械工学科講師
- 2002年 上智大学理工学部機械工学科助教授
- 2009年 上智大学理工学部機能創造理工学科教授 現在に至る

■主な学会活動

- 2005～2007年 日本鉄鋼協会「材料中の水素状態分析法標準化の基盤構築フォーラム」座長
- 2007～2009年 日本鉄鋼協会「水素脆化研究の基盤構築フォーラム」座長
- 2007～2012年 腐食防食協会「FIP試験分科会」主査
- 2009～2013年 日本鉄鋼協会「水素脆化研究の基盤構築研究会」主査
- 2015年～ 日本鉄鋼協会「水素脆化の基本要因と特性評価研究会」主査

■主な受賞歴

- 2008年 日本鉄鋼協会学術記念賞（西山記念賞）受賞
- 2014年 日本鉄鋼協会 澤村論文賞
- 2014年 腐食防食学会 技術賞
- 2015年 文部科学省ナノテクノロジープラットホーム平成25年度6大成果賞