

## 論文の内容の要旨

### 論文題目 高感度水素マイクロプリント法の開発とその応用

氏名 一谷 幸司

鉄鋼材料をはじめとする多くの金属材料で問題となる水素脆化現象は古くから多くの研究が行われてきた。しかし、鉄・アルミニウム・ニッケルのように水素溶解熱が正の金属に関しては水素の固容量が小さく、また金属に対する水素の親和力が低く水素化物が形成されないにも関わらず、水素による脆化がみられ、現状においてもこれらの金属材料の水素脆化メカニズムは未解明のままである。一方で 21 世紀においてはエネルギーが従来の化石燃料から、太陽光を中心とする再生可能エネルギーへとシフトし、二次エネルギーとして水素エネルギーの使用が検討され、水素エネルギー社会の到来が期待されている。水素をエネルギーとして使用するためには水素と接するあらゆる材料（貯蔵容器や配管等）の水素脆化に対する安全性を保障する必要があるが、鉄やアルミニウム、ニッケルのように最も基本的な構造材料において水素脆化の問題が残されている限り、水素エネルギーの安全な使用は難しいであろう。

現在、工業的に問題となっている鉄鋼材料の水素脆化には、高強度ボルトにおける「遅れ破壊」と、石油開発で使用されている油井・ラインパイプ用鋼管の「硫化物応力割れ」と「水素誘起割れ」がある。いずれの場合にも、使用環境下における材料の腐食に伴い発生した水素の一部が材料中に侵入・拡散して、応力集中部や非金属介在物等に集積して、なんらかのメカニズムによりき裂が発生、進展し割れに至る。

したがって、この応力集中部等の局所領域における水素量を定量することが、脆化メカニズムの解明や、耐水素脆性に優れた材料を開発する上で重要であると考えられている。しかしながら、水素の実体を捉えることは非常に難しく、このような局在水素に関しては定性的にも定量的にもほとんど明らかにされていない。その理由として、最も軽い元素である水素は汎用の元素分析装置では検出することができないことに加え、鉄鋼材料中の水素の拡散は室温においても非常に速いため、たとえ高分解・高感度で水素を分析する装置が利用できたとしても、このような材料中を自由に拡散している水素を分析することは不可能であることが挙げられる。

そこで、水素可視化手法の一つである水素マイクロプリント法（HMT）が水素分析において有効な手段となり得る。本手法では、試料表面から放出される水素原子によって、試料表面に塗布した感光乳剤膜に含まれる臭化銀粒子中の銀イオンを還元（ $\text{Ag}^+ + \text{H} \rightarrow \text{Ag} + \text{H}^+$ ）することにより水素放出位置を銀粒子の存在位置で可視化することができる。HMT は 1982 年にアルゼンチンで開発されたものであるが、これまで水素によって還元された銀粒子の存在により水素の有無が定性的に論じられるに留まっており、銀粒子の量をもとにしての放出水素量に関する定量的な議論は行われてこなかった。そこで著者は HMT による材料中水素の定量的可視化技術の開発とその水素脆化研究への適用を目的として研究を行った。以下に各章の概要と得られた成果をまとめる。

第 1 章では、本論文で定量的水素可視化手法の開発を行う背景として、金属材料の水素脆化に関わ

るこれまでの研究についてまとめた。

第2章では、これまで多くの可視化結果が報告されている HMT の水素検出効率を共析鋼を試料として調べた。定着処理後の銀の量を、同じ水素チャージ条件で行った電気化学的水素透過試験により定量した放出水素量と比較した結果、共析鋼を試料とした場合には HMT の水素検出効率は約 1%であった。現状のように低い水素検出効率のままでは、本手法を水素脆化の研究に適用しても新たな知見を期待することはできないと考え、HMT の水素検出効率を向上を目指して検討を行った。ここでは、電気化学的水素透過法において水素検出効率の向上に効果があることが知られているニッケルめっきに着目した。その結果、ニッケルめっきが HMT の水素検出効率を高める効果があることが明らかとなった。また、ニッケルめっきにより水素検出効率を高めるためには、試験湿度を 80%RH 以上制御する必要があることが示された。このようにして、ニッケルめっきと試験湿度制御を組み合わせることにより、HMT の高感度化を可能とし、高感度 HMT を開発することに成功した。この高感度 HMT は従来法の水素検出効率の約 40 倍に相当する約 40%の水素検出効率を有している。これにより、放出水素を定量的に可視化することが可能となった。

第3章では、第2章で新たに開発した高感度 HMT を応用して、極低炭素鋼、亜共析鋼、低合金焼戻しマルテンサイト鋼(焼戻し条件を変えて2種類の強度の材料を使用した。引張強度により以下700MPa材、1400MPa材と称する)中の水素拡散経路の可視化を行った。電解研磨を行って組織を現出させた試料に 20nm の厚みでニッケルを電着した試料を使用することにより、銀粒子の分布を金属組織と対応させて観察することが可能となった。極低炭素鋼の場合には、銀粒子は粒界、粒内にほぼ均一に観察され、水素の拡散が試料全面でほぼ均一に生じていることが実験的に示された。また、亜共析鋼の場合には、短時間の水素チャージ条件では、水素トラップ効果の影響が顕在化して、パーライト組織中のカーバイト/フェライト界面における銀粒子の偏在が確認された。また、長時間水素チャージを行い、水素の拡散が定常に達した条件では、銀粒子は初析フェライト上とパーライト組織中の層状フェライト相上に観察され、亜共析鋼における定常拡散時の水素拡散パスが初析フェライトとパーライト中のフェライト層であることが明らかとなった。亜共析鋼を試料とした実験の結果のなかで、高感度 HMT によりパーライト組織中のカーバイト/フェライト界面に銀粒子が偏在していることが確かめられたことは、同時に高感度 HMT が 0.1  $\mu\text{m}$  オーダーの位置分解能を有していることを示すものである。一方、700MPa材と1400MPa材で同様の試験を行った結果、これらの試料では MnS や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を起点とした試料の腐食により、その周辺では水素により還元された銀粒子のみを観察することは困難であった。この腐食の影響を受けていないと考えられる領域について観察を行った結果、700MPa材ではパケット境界とブロック境界またカーバイト周辺が水素拡散パスとなりうるということが明らかとなった。1400MPa材も同様にパケット境界とブロック境界が拡散パスと考えられるが、ブロック中にも銀粒子がみられ、粒子の配列からラス境界も水素拡散パスになる可能性があると考えられる。以上のように種々の鋼種に高感度 HMT を適用して水素拡散パスの可視化を行った結果、全ての鋼種で銀粒子の分布を組織と対応させて観察することが可能であり、高感度 HMT が鋼に関して高い汎用性を有することが示された。

第4章においては第2章で開発した高感度 HMT を応用して、これまで不明であった応力集中部における水素分布を調べた。本研究においては、使用する試験片のノッチ先端領域における水素分布が、静水圧応力分布と相当塑性ひずみ分布のいずれに対応するのかを調べる目的で使用したノッチ付き引張試験片に所定の荷重を付加した際に生じる応力とひずみの分布を FEM によって解析した。高感度

HMT を行った結果、ノッチ底近傍において、その他の領域の 2~3 倍程度の量の銀粒子が存在し、この領域に 2~3 倍以上の水素が濃化していたことが示唆された。この領域は FEM 解析により計算した応力とひずみの分布のうちで、相当塑性ひずみに対応しており、水素脆化での水素集積機構として、塑性変形時に導入される転位による水素トラップがより支配的であることを裏付ける結果となった。しかしながら、本研究で採用した実験条件下において高感度 HMT を適用した場合には、高湿度環境下において長時間試料を保持する必要がある、時として明らかに試料の腐食に伴い発生した水素により還元されたと考えられる銀粒子が試料表面に観察されることがあり、再現性のある結果を得ることは困難な状況であった。今後、ノッチ曲率を変えた試験片を用いたり、より高強度の試料を用いて、さらに詳細に水素の集積挙動を追求していくためには HMT 試験中に生じるこの腐食の問題を解決する必要があることが示された。

第 5 章においては高感度 HMT をアルミニウム合金の水素脆化研究に適用するための基礎的検討として、鉄鋼材料の水素脆化研究において頻繁に使用される水素分析法のなかで、昇温式水素脱離試験と電気化学的水素透過試験を純アルミニウムを試料として行い、アルミニウム中の拡散性水素の評価を試みた。その結果、昇温式水素脱離試験については、試料の前処理段階で水を使用すると、試料表面に残存する水分と試料表面の反応により表面から水素ガスが発生して、内在水素の分析が困難になることが明らかになった。また、前処理段階で水を使用しなかった場合においても、ガスクロマトグラフ方式の昇温式水素脱離試験においては、キャリアーガスであるアルゴンガス中に微量に含まれる水分とアルミニウム表面が反応して、水素ガスが発生して、水素ガス計測のバックグラウンドがかなり高くなるため、水素量の少ないアルミニウムにこの方式は適当ではないことが示された。また、アルミニウムを試料として電気化学的水素透過試験を行った結果、もともとアルミニウム中への水素固溶量が極めて少ないことに加えて、アルミニウム表面に存在する酸化皮膜の影響で、アルミニウムは鉄鋼材料ほど多くの水素を透過しない可能性があることが示された。

本研究で開発された高感度 HMT は 40% もの高い水素検出効率と  $0.1 \mu\text{m}$  の位置分解能を合わせ持つ、他に類を見ない水素可視化手法であり、今後本手法の応用により金属材料中の水素の挙動に関して新たな知見が得られるであろう。