

# ナノ～マクロを繋ぐトモグラフィー： 界面の半自発的剥離

戸田裕之<sup>1)</sup> 山口正剛<sup>\*\*</sup> 都留智仁<sup>\*\*\*</sup> 清水一行<sup>\*\*\*\*</sup>  
松田健二<sup>\*\*\*\*\*</sup> 平山恭介<sup>2)</sup>

## 1. 粒子/母相界面の『半自発的』剥離

水素などの不純物元素が構造材料を脆化させる現象は各種知られている。アルミニウム合金においても、水素脆化が長年の懸案であり、我々のグループもこの問題に鋭意取り組んでいる。そこで得られたいくつかの興味深い現象は既報<sup>(1)</sup>に譲るとして、本報では、その中でもとりわけ特異な界面剥離現象を紹介する。

我々は、原子分解能透過型電子顕微鏡(TEM)観察を援用して作成した粒子を含む原子モデルを用い、平面波基底のバンド計算コードであるVASPを用いた第一原理計算<sup>(2)</sup>を行っている。図1は、Al-Zn-Mg合金で母相との間に(0001) $\eta'$ //(111)Al,  $[1\bar{1}00]\eta'$ // $[110]Al$ の方位関係<sup>(3)</sup>がある微細な板状析出物(中間相 $\eta'$ -MgZn<sub>2</sub>)表面での水素トラップの解析結果である<sup>(4)</sup>。この析出物は、全面整合界面に囲まれている<sup>(5)</sup>。一方、実用合金の過時効状態では $\eta_2$ -MgZn<sub>2</sub>等の平衡相が現れ、板端面は半整合、板面が整合になる<sup>(5)</sup>。また、さらに過時効が進むと全面非整合になると予想される。これまで、整合性の高い析出物と母相との界面には自由体積がほとんどなく、水素のトラップ能は低いと見られていた。しかしながら、図1の様な解析結果から、整合界面は予想外に強く水素をトラップすることが分かった<sup>(6)</sup>。

特筆すべき事に、図1の下側を見ると、多数の水素がト

ラップされるにつれ界面が徐々に開口し、界面に位置する水素原子が水素分子に変化しながら間隙がさらに拡大し、ついには剥離に至る様子が示されている。界面凝集エネルギーは、水素の濃化と共に最終的にゼロ付近まで低下する。界面凝集エネルギーは、水素配置前後の表面・界面のエネルギーの差分をとったものであり、界面剥離を生じるために最低限必要なエネルギーとして界面での原子間結合の強さを示す。シミュレーションでは外部負荷を想定していないため、この界面剥離は自発的な破壊と言える。このような自発的界面剥離は、鉄鋼など他の金属では見られないものである。これは、アルミニウムでは結晶粒界や析出物/母相界面の結合エネルギーが鉄鋼などと比較して低く、水素の解離吸着による高い表面トラップエネルギーにより破面形成エネルギーが相殺されることで生じると考えられる。

ただし、自発的な界面剥離が生じるにはかなり高い水素濃度が必要で、これは自然には満足されない。例えば、著者等がAl-Zn-Mg合金に放電加工により水素チャージした時の全水素量は7 mass ppm程度であった。第2節で述べる水素分配計算手法でこの時の析出物/母相界面の水素量を見積もると、図1で自発的な界面剥離をもたらす水素濃度の1/100程度であった<sup>(7)</sup>。つまり、界面剥離に必要な高濃度の水素は、腐食などで材料に供給される、外力などで局部的に濃化する、ないしはその両方が必要になる。その意味で、著者等はこの剥離現象を『半自発的』と呼ぶ。

\* 九州大学大学院工学研究院機械工学部門；1)主幹教授 2)助教(〒819-0395 福岡市西区元岡744)

\*\* 日本原子力研究開発機構システム計算科学センター；研究主幹

\*\*\* 日本原子力研究開発機構原子力基礎工学研究センター；研究主幹

\*\*\*\* 岩手大学理工学部物理・材料理工学科；助教

\*\*\*\*\* 富山大学学術研究部都市デザイン学系；教授

Tomography for Bridging Nano and Macro: Semi-spontaneous Interfacial Debonding; Hiroyuki Toda\*, Masatake Yamaguchi\*\*, Tomohito Tsuru\*\*\*, Kazuyuki Shimizu\*\*\*\*, Kenji Matsuda\*\*\*\*\* and Kyosuke Hirayama\* (\*Department of Mechanical Engineering, Kyushu University, Fukuoka. \*\*Center for Computational Science & e-Systems, Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki. \*\*\*Nuclear Science and Engineering Center, Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki. \*\*\*\*Department of Physical Science and Materials Engineering, Iwate University, Morioka. \*\*\*\*\*Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, Toyama)

Keywords: hydrogen embrittlement, trapping, particle, incoherent interface, spontaneous debonding, aluminum alloys, microtomography, synchrotron, first principles simulation

2020年9月25日受理[doi:10.2320/materia.60.13]

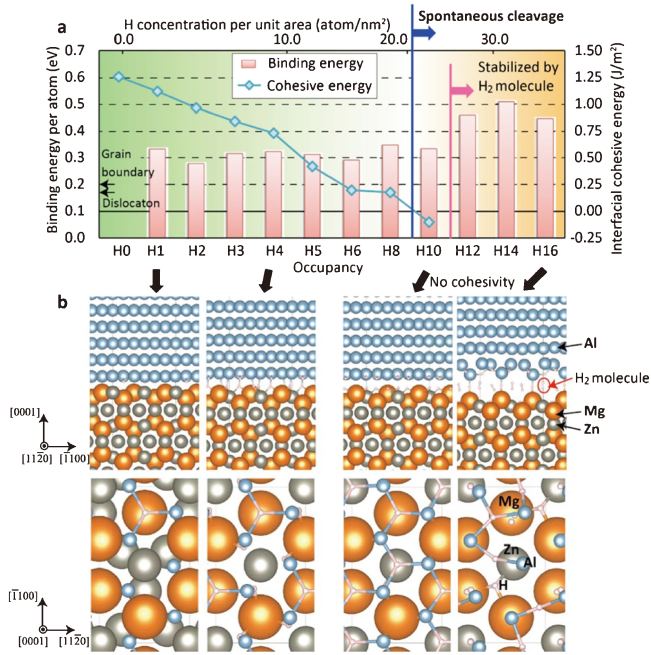


図1 第一原理計算で析出物(MgZn<sub>2</sub>)とアルミニウム基地をモデル化し、界面上の水素量を0(一番左:水素無し)~37.7原子/nm<sup>2</sup>(右端のモデル:界面の面積0.424 nm<sup>2</sup>で水素16個)まで増やした時の自発的な界面剥離(下図), およびその時の界面凝集エネルギーの低下の予測結果.

ところで、上記のAl-Zn-Mg合金整合界面の第一原理計算と同様に、アルミニウムの結晶粒界(Σ5(012)対応粒界)も解析されている。多くの水素原子を結晶粒界に配置すると、結晶粒界も析出物界面同様に膨張して益々水素をトラップし易くなり安定化する<sup>(8)</sup>。この場合も、水素濃度の上昇により粒界凝集エネルギーはゼロ付近まで低下する。引張試験後の破面を高分解能走査型電子顕微鏡(SEM)観察すると、擬へき開と呼ばれる水素脆化に特徴的な粒内破壊の破面上に界面剥離した析出物が多量に観察されることがある。これは半自発的界面剥離が生じる実験的証拠であり、また鉄鋼などではしばしば転位運動と結び付けられる擬へき開破壊の、アルミニウムにおける真のメカニズムと考えている。

## 2. 水素分布の推定と半自発的剥離条件の検討

水素脆化の研究は、転位や空孔、ナノボイドなど個別の欠陥や構造と水素との相互作用を調べて議論するものが多く、鹿を追う者は山を見ずの感が強い。これは、水素を直接可視化する困難さにもよる。これまでに、幾原らの角度制御環状明視野-走査型透過電子顕微鏡法によるもの<sup>(9)</sup>、高橋らのアトムプローブトモグラフィーによるもの<sup>(10)</sup>など、先進的な水素可視化例が報告されている。しかし、バルク中の水素を直接可視化してその水素分布をマルチスケールで知る術は、未だない。そこで、全ての種類の水素トラップサイトの3D/4D分布を直接・間接に計測し、さらに各トラップサイトの水素トラップ能を明らかにできれば、マルチスケールな

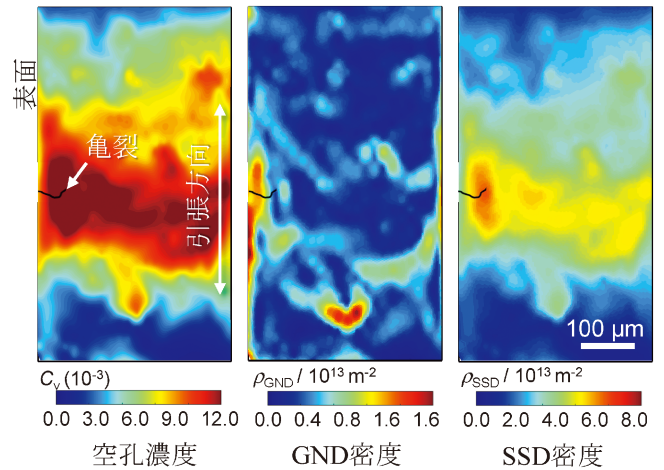


図2 マイクロトモグラフィーによる3D連続観察で得られた画像から塑性歪みの3Dマッピングを行い、それを元に計算した原子空孔, GND, SSDの分布. 仮想断面上の2D分布として表示している.

水素分布に迫ることができると考えた。前者はX線イメージングで、後者は第一原理計算で行うことにする。

### (1) 水素トラップサイトの3D分布

シンクロトロン放射光を用いたX線トモグラフィーでは、アルミニウムや鉄鋼などが可視化できる38 keV程度までの高エネルギーX線に対しては、長らく1 μm弱が空間分解能の物理的限界であった。しかし、ここ2,3年での急速な進歩があり、アポダイゼーションフレネルゾーンプレートというユニークな光学デバイスを用いることで、空間分解能の約1桁向上が達成されている<sup>(11)</sup>。ただし、この高分解能化されたイメージング技術をもってしても、結晶粒界や転位、原子空孔、ナノボイド、時効析出物などの主要な水素トラップサイトは可視化できない。そこで、結晶粒界はX線回折を援用した手法で<sup>(12)</sup>、転位や原子空孔は塑性歪みの3D/4Dマッピングで<sup>(7)(13)</sup>、ナノボイドはその空間分解能を超える範囲をHAADF-STEMなどで補完し<sup>(13)</sup>、そして時効析出物や原子空孔、固溶原子等は均一分布を仮定することで、全ての水素トラップサイトの密度と分布を知ることとした。

図2は、その様にして求めた水素トラップサイトの3D分布の一例である<sup>(14)</sup>。基本的に、空孔は転位のジョグの非保存運動に関するMilitzerらのモデルを、統計的に必要な転位(SSD)と幾何学的に必要な転位(GND)は、相当塑性歪み、および塑性歪み勾配からそれぞれ求める<sup>(13)(14)</sup>。図2では、ほぼ引張試験片の標点間に相当する領域が3D画像の仮想断面の形で示されている。この場合の負荷は、一軸歪みで7.7%である。GND, SSDとも、らせん・刃状転位が同密度と大胆な仮定は置いてはいるが、実験的に、また引張試験片レベルの広範囲にわたって転位や空孔の3D分布が計測できるのは、この手法ならではのと言える。図2の試験片では、上下方向の中央付近に塑性歪みが局在化しており、その領域

表1 Al-Zn-Mg合金中の各種水素トラップサイトとその水素との結合エネルギー、合金中(無負荷)での単位体積辺りのトラップサイト密度.

トラップサイト	らせん転位	刃状転位	溶質原子 (Mg)	粒界	原子空孔	析出物		粒子内部 (Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe)	ポア界面	分子状水素
						整合	不整合			
結合エネルギー (eV/atom)	0.08 <sup>(15)</sup>	0.17 <sup>(15)</sup>	0.12 <sup>(16)</sup>	0.25 <sup>(8)</sup>	0.29 <sup>(17)</sup>	0.35 <sup>(6)</sup>	0.55 <sup>(14)</sup>	0.56 <sup>(18)</sup>	0.67 <sup>(19)</sup>	0.70 <sup>†(19)</sup>
トラップサイト密度 (/m <sup>3</sup> )	4.0×10 <sup>22</sup>	3.5×10 <sup>22</sup>	3.3×10 <sup>26</sup>	2.2×10 <sup>23</sup>	8.9×10 <sup>22</sup>	1.6×10 <sup>26</sup>	2.6×10 <sup>25</sup>	1.6×10 <sup>25</sup>	6.9×10 <sup>21</sup>	—

† 分子状水素の溶解エネルギー

でSSDおよび原子空孔が、そして局在化領域の外縁部ではGNDが高密度になっている。この様にして実測したAl-Zn-Mg合金中の全水素トラップサイトの密度を平均したものを表1の下段に示す。

### (2) 水素とナノ・マイクロ構造の結合エネルギー

第一原理計算では、近年の大型計算機の発達により数百原子/cellの計算が可能になった。図1に示した整合界面だけではなく、周期境界条件を外した構造モデルを用いてモデル端部の原子を固定する技法を採用することで、周期的に転位が並ぶためモデル規模が大きくなる半整合界面についても解析が可能になった。表1には、この様にして求めた水素と全トラップサイトの結合エネルギーを示した<sup>(6)(8)(15)-(19)</sup>。整合界面をもつ準安定 $\eta_2$ -MgZn<sub>2</sub>析出物の内部は、最も安定なトラップサイトでも水素との結合エネルギーが0.08 eV/atomに過ぎず、析出物内部は水素の有効なトラップサイトではない。一方、その母相との整合界面は、結合エネルギーが0.28~0.35 eV/atom(表中には最大値を表示)と比較的大きな値をとる<sup>(6)</sup>。特に、ZnとMgが共に析出物表面に存在するような界面が強い水素トラップ能を有することが分かった。

一方、結晶粒界や転位など、水素と強く相互作用し、粒界破壊や粒内の擬へき開破壊をもたらすと思われていた格子欠陥は、小さな結合エネルギーを呈する。解析の結果、刃状転位は約10 Å(0.1 nm)の間隔で部分転位に分裂し、転位が拡張した側に水素がトラップされる<sup>(16)</sup>。その0.17 eV/atomという結合エネルギーは、 $\eta'$ 析出物の整合界面の半分以下、 $\eta_2$ 析出物の半整合界面の1/3以下に過ぎない。アルミニウムでは、その表面に水素原子が吸着した状態、および水素分子がアルミニウムから分離した状態がエネルギー的に最も安定である。 $\eta_2$ 析出物の半整合界面や数 $\mu\text{m}$ オーダーと粗大な平衡相の金属間化合物粒子であるAl<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Feは、それらに次ぐ高い結合エネルギーを有している。

### (3) アルミニウム中での水素の局所分配

各種水素トラップサイトの3D分布が分かり、それらサイトと水素との結合エネルギーが分かれば、3D空間で各水素トラップサイトの水素トラップ量や占有率のマッピングが可能になる。基本となるのは格子間と各トラップサイトの間の

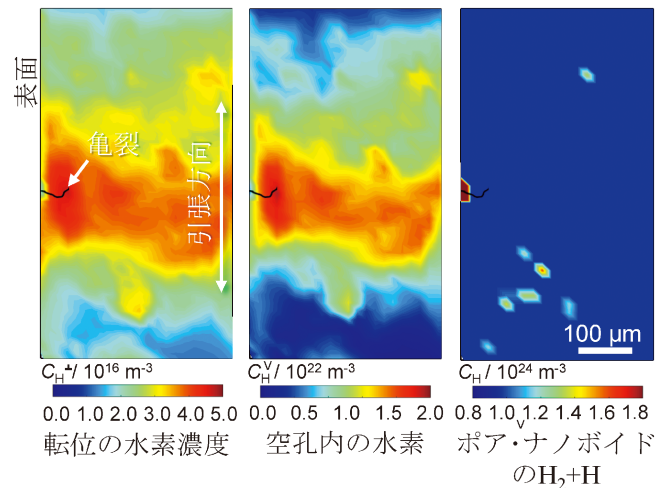


図3 マイクロトモグラフィーによる3D連続観察で得られた画像から求めた原子空孔、GND、SSD密度の分布を用いて計算した転位、原子空孔、ナノポイドの水素濃度。仮想断面上の2D分布として表示している。

熱平衡であり、これに表面吸着水素の配置エントロピー分の表面エネルギー低下を考慮したポア内の水素ガスと表面エネルギーの平衡を加味すれば良い<sup>(15)(19)</sup>。

図3は、縦・横・高さいずれも20 $\mu\text{m}$ ピッチで3D空間を分割して求めた転位、原子空孔、ナノポイドなどにある3D水素分布である<sup>(14)</sup>。塑性歪みが局在化した領域の転位、原子空孔に水素が集まり、マイクロポアやナノポイドに関しては、局在化領域の外側に水素が集まっている。また、図4は、無負荷時(赤色:材料全体)、および進展中の擬へき開亀裂先端(青色)での各トラップサイトへの水素分配である。各トラップサイトが水素によってどの程度占められているかを示している。進展中の亀裂先端の解析では、亀裂先端の静水圧引張の効果も考慮している。全水素量の9割以上は析出物に集中して偏在していること、結合エネルギーとトラップサイト密度の低さに起因し、転位に水素はほとんどトラップされない。実際、転位と析出物では、トラップ水素量は実に10<sup>7</sup>倍も異なる。これまで想定されていた水素脆化による粒内破壊のメカニズムは、その多くはすべり面分離など転位が関与するものである。しかし、たとえ変形中に試料内部で内在水素の局在化が生じたり、外部からの水素が供給されたらと

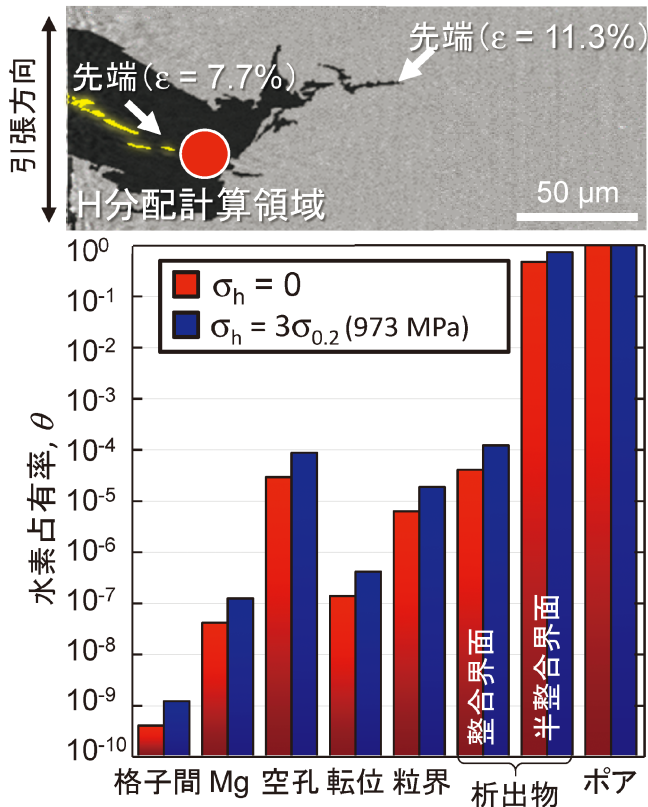


図4 マイクロトモグラフィによる3D連続画像等から求めた各種水素トラップサイト密度、およびその亀裂先端での変化を元に計算した各種トラップサイトの水素による占有率。下の棒グラフの赤は、無負荷。青は、上の仮想断面上で赤丸で示す破壊中の局所領域での水素分配を考慮したトラップサイトの占有率。

しても、転位が水素脆化を直接もたらすと考えるのは合理的ではない。

時効析出物のサイズや密度を時効処理条件で変化させてこの様な解析を行い、引張試験により得られる水素脆化挙動と対応させた結果を図5に示す。析出物/母相界面における局所的な水素量とマクロな水素脆化感受性はよく対応しており、アルミニウムにおける水素脆化が第1節で紹介した析出物/母相界面の半自発的剥離によることを支持している。

### 3. 非整合界面を有する粒子による水素トラップ

#### (1) 水素トラップの正の効果

図6には、これまで見てきたAl-Zn-Mg純3元系合金に不純物としてFeおよびSiを添加した効果を示している<sup>(20)</sup>。一般に、時効析出や結晶粒などの微細化に寄与しない不純物元素を添加すると、直径1μm以上の粗大な介在物粒子が生成して材料の強度や破壊靱性が低下する。しかしながら、図6では、通常の実用合金程度のFe/Si量(横軸で中央の点)から10倍程度増加(同右側)、ないし1/10程度に減少(同左側)させた場合、水素脆化による粒内破壊(擬へき開)の程度が大きく変化している。これは、Fe量の増加により、

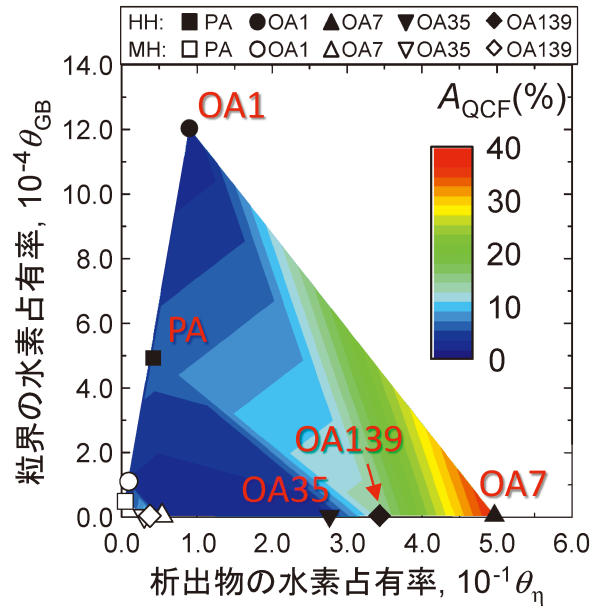


図5 図4の様に求めた析出物(横軸)と結晶粒界(縦軸)のトラップサイト占有率と引張試験後の破面上の擬へき開破壊面積率(コンター)。同じ材料で、時効条件を最高時効から過時効(時効時間1~139h)、および水素濃度2水準に変化させた全10点をプロットしたもの。PAは最高時効、OAは過時効を示す。

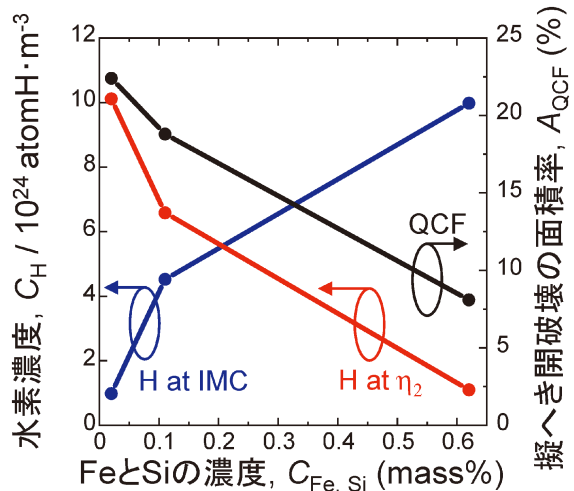


図6 純3元系Al-Zn-Mg合金に鉄とシリコンを添加した時の析出物(η<sub>2</sub>)がトラップする水素量、金属間化合物(IMC)粒子(Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, Mg<sub>2</sub>Si)の水素量、および引張試験後の擬へき開破壊面積率の関係。(オンラインカラー)

表1に示す様に析出物/母相界面よりも高い結合エネルギーをもつ金属間化合物粒子(Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe: 粒子内部がトラップサイト)が生成され、水素を強くトラップするためである。これにより、材料全体の水素分配は変化し、析出物の水素量が1/10程度と大きく減少している。強い水素トラップサイトは水素の拡散を遅くするので、この様な水素分配が有限時間の引張試験の間にそのまま生じる訳ではない。しかし、たとえ析出物の外縁部のみが水素をトラップするとしても、十分な水素脆化抑制効果が期待できる。

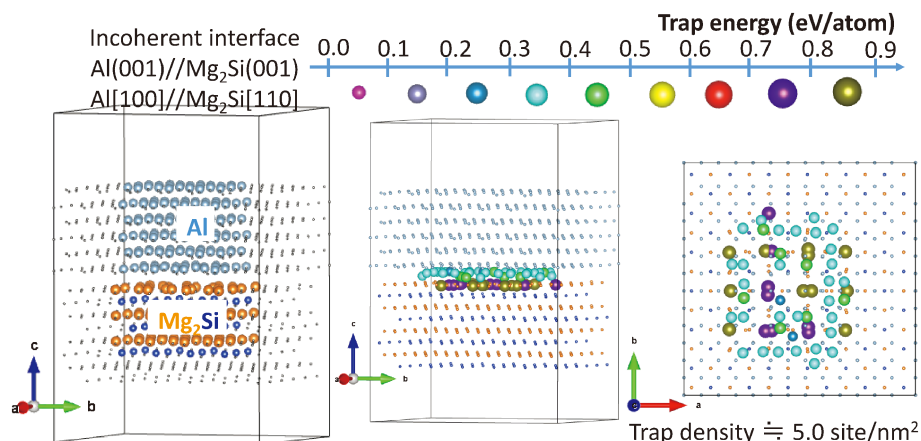


図7 Al-Mg-Si合金などに見られるMg<sub>2</sub>Si粒子/基地で非整合界面の水素トラップ能を調べる第一原理計算の結果. 水素との結合エネルギーの大きさで色分けして表示している.

これまで、8種類の2ないし3元系金属間化合物で水素トラップ能を解析したが、Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Feほど水素を強くトラップするもの<sup>(21)</sup>は見つかっていない. ちなみに、図6でFeと同時に添加したSiに由来するMg<sub>2</sub>Si粒子の内部は、水素トラップ能を有しないことが分かっている<sup>(18)</sup>.

## (2) 水素トラップの負の効果

強い水素トラップサイトではないと思われた析出物の整合・半整合界面が呈した高い結合エネルギーと半自発的剥離という特異な破壊挙動は、水素をある程度トラップすると想像される非整合界面での顕著な水素トラップを示唆する. 図7に山口による予備的な検討結果を示す<sup>(22)</sup>. これは、Al-Mg-Si合金などに見られる铸造ないし過時効に由来するMg<sub>2</sub>Si粒子を想定し、粒子/基地で非整合界面の水素トラップ能を調べた第一原理計算の結果である. これにより、最大で0.8-0.9 eV/atomという非常に強いトラップサイトが界面上にかなりの高密度(約5.0 site/nm<sup>2</sup>)で存在することが分かる. この強いトラップサイトは、粒子/基地界面のMg原子層の格子間(Mg原子が作る格子の間隙)に存在する. 粒子と基地の結晶格子の不整合によって生じる空隙にトラップされるのではなく、粒子表面に露出したMg原子によるトラップとも言える状態にある. これは、特定の構成元素を有する粗大粒子の表面が強いトラップサイトとなる可能性を示唆しており、興味深い.

ところで、化学的に特に活性なアルミニウムでは、工業材料は粗大な金属間化合物粒子を多量に含む. この様な粒子は、界面剥離や粒子破壊を生じて延性破壊の発生起点となることはよく知られている. 図8は、Al-Mg-Si合金に分散する直径数μmの粗大なMg<sub>2</sub>Si粒子を観察したものである. この様な粗大粒子は铸造工程に由来する. 通常のSEM観察などでは塊状、球状などを呈し、母相との整合関係を有するようには見えない. しかし、図8の様に高分解能SEM観察すると、100 nmレベルでステップ状の構造が見られ、少なくとも何らかの方位関係ないしその名残が残っている様に見

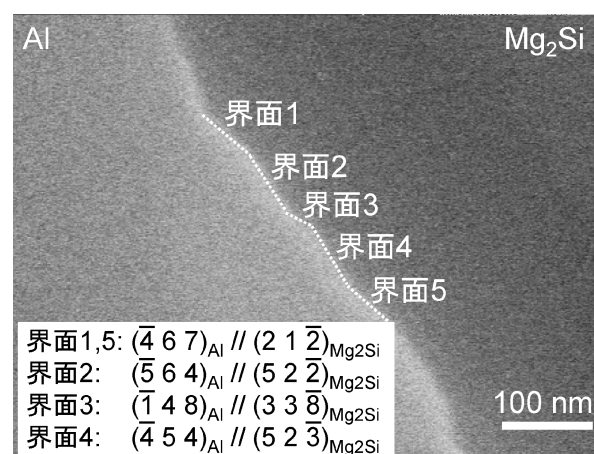


図8 Al-Mg-Si合金に見られる直径約2μmの粗大なMg<sub>2</sub>Si粒子/基地の非整合界面の高分解能SEM観察. EBSD解析により求めた界面の面方位を付記している.

える. 今後、原子分解能TEM観察でナノレベルの界面構造を可視化し、非整合界面の真の姿を明らかにしたい.

ところで、上述の様に多くの金属間化合物粒子はその内部で水素をトラップしない. また、表1に示す様に、高い結合エネルギーを有する金属間化合物粒子/母相界面のトラップサイト密度は、著しく低い. そのため、非整合界面のトラップサイトの水素濃度は、非常に高くなる傾向にある. これにより粗大な金属間化合物粒子が界面剥離を生じれば、それは非整合界面を有する粒子による水素トラップの負の側面と言える. 実際、最近の研究で、Al-Mg-Si合金冷延材の水素量を数倍に増加させた著者等の研究や、Al-Cu合金で湿潤雰囲気下での試験の報告で<sup>(23)</sup>、延性破壊を呈するにもかかわらず、破断歪みが最大数割程度減少する事例があった. これが水素助長局所塑性(HELP)と呼ばれる転位と水素の相互作用によるものか、それとも界面剥離が関与するのかを今後解析する. いずれにせよ、このような脆化挙動は他種の粒子添加などで制御可能と思われ、新たなマイクロ組織制御法に繋

