新進気銳

高圧水素ガスによる純ニッケル および銅ニッケル合金の水素脆化

和 田 健太郎*

hinshinkiei

1. はじめに

このたびは、私がこれまで取り組んできた研究および将来 展望を紹介する機会を与えていただきましたこと、この場を 借りて心よりお礼申し上げます.私は2020年3月に九州大 学にて博士学位を授与された後、福岡大学での助教を経て、 2022年4月より国立研究開発法人物質・材料研究機構に所 属しています.博士課程在学中からこれまで、材料の強度特 性に及ぼす水素の影響に注目して研究を行ってきました.今 回は、博士論文のテーマであり、学位授与後にも継続して取 り組んできた研究である、純ニッケルおよび銅ニッケル合金 の水素脆化に関する研究についてご紹介させていただきま す.もしご関心をお持ちいただけましたら、文献⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾もご 参照いただければと存じます.

2. 研究の背景

カーボンニュートラルの実現に向け、今後ますます水素エ ネルギーの利活用が広がる見込みである.さらなる低コスト 化や利用範囲の拡大にあわせて、水素利用機器の使用材料が 曝される環境(温度・圧力など)や材料に求められる特性が多 様化している.

一方,水素環境において金属材料を使用する際には水素脆 化に留意する必要がある.金属材料を水素ガスに曝露する と,材料内部に水素原子が固溶する.固溶した水素原子は他 の原子と同様に金属原子と相互作用し,材料特性を種々に変 化させる.金属材料において固溶水素は悪い方向に作用する ことが多く,延性を低下させたり,疲労特性を悪化させたり する⁽⁶⁾.こうした水素脆化が生じるメカニズムとして,固溶 水素により転位の性質が変化すること⁽⁷⁾や原子間結合力が低下すること⁽⁸⁾,原子空孔やそのクラスターが安定化すること⁽⁹⁾などが提案されている.また,材料への水素侵入や材料内部における水素トラップなど,各メカニズムの発現に至るまでの素過程についても鋭意的に研究され,多くの理論が確立されている.これらに基づき,様々な金属の水素脆化が説明される.

本論文で紹介する純ニッケルは、水素により粒界破壊が助 長されて延性低下することが知られている⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾.一方,同 じくfcc構造を有する純銅はほとんど延性低下しない⁽⁸⁾. 「同一の結晶構造を持ちながらもニッケルと銅で水素適合性 が大きく異なるのはなぜか」という疑問が、本稿で紹介する 研究の出発点である.この疑問に答えるため、本研究ではこ れら両極端の耐水素脆化特性を有する金属の合金である銅ニ ッケル二元合金に注目した.銅とニッケルが全率固溶体を形 成し、なおかつすべての合金比率において安定なfcc構造を 有することも、この合金系を研究対象に選択した理由の一つ である.本稿の前半では議論の軸となる純ニッケルの水素脆 化メカニズムを紹介する.後半では、そのメカニズムを基 に、銅ニッケル合金の水素脆化について議論する.

3. 純ニッケルにおける水素脆化

少量溶解および熱間圧延により作製した純ニッケルの板材 を対象とし,低ひずみ速度引張(slow strain rate tensile: SSRT)試験を行った.SSRT 試験前に試験片を100 MPa, 270℃の水素ガスに曝露することで材料に水素を固溶させる 処理(水素チャージ)を施している.これにより延性に及ぼす 水素の影響を調査した.

図1(a)に,応力-クロスヘッド変位線図を示す⁽¹⁾.水素チ

High-pressure Gaseous Hydrogen Embrittlement of Pure Nickel and Copper-nickel Alloys; Kentaro Wada (Cryogenic Fatigue Property Group, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba)

^{*} 国立研究開発法人物質・材料研究機構;研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

Keywords: hydrogen embrittlement, pure nickel, copper-nickel alloys, slow strain rate tensile tests, high-pressure hydrogen gas 2023年10月 2 日受理[doi:10.2320/materia.62.789]

ャージを行っていない材料(未チャージ材)はネッキングを伴 い延性的に破断したのに対し,水素チャージ材はネッキング を伴わずに早期破断した.図1(b-1)および(b-2)に破面写真 を示すが,水素により破面形態がディンプル(b-1)から粒界 ファセット(b-2)へと遷移したことが分かる.このような現 象は,結晶粒界へ水素が集積し,集積した水素が粒界破壊を 助長することによって生じたと考えられる.ここでは特に結 晶粒界に水素が集積する過程に注目し,そのメカニズムを議 論する.結晶粒界へ水素が集積するメカニズムとして,転位 による水素の運搬⁽¹¹⁾⁽¹²⁾および熱力学的な水素トラップ⁽¹⁰⁾ が候補となる.

まず転位による水素の運搬⁽¹¹⁾⁽¹²⁾について議論する. 有限 要素解析を行った先行研究において,刃状転位の周辺に形成 される弾性応力場に水素が濃化することが示されている⁽⁷⁾. 形成された水素雰囲気は転位とともに移動できると考えられ ており,これが転位による水素の運搬メカニズムである. た だし,このメカニズムが作用する温度域は限られている. 転 位が水素原子を引きずっているときにはセレーションが発生 することが報告されている⁽¹¹⁾.このセレーションは-120℃ 以下の温度域で消失する⁽¹¹⁾.このセレーションは-120℃ 以下の温度域で消失する⁽¹¹⁾.このセレーションは-120℃ SRT 試験を行ったところ,常温同様,水素チャージにより 純ニッケルの延性が低下した⁽¹⁾.このことから,転位による 水素の運搬は純ニッケルの水素脆化において必ずしも必要で 無いと結論づけた.

次に,熱力学的平衡による水素トラップ挙動を調査した. 調査において重要となるのは,結晶粒界にトラップされた水 素を可視化することおよびトラップされた水素量を定量的に



図1 常温における純ニッケル(100Ni)の(a)応力-クロスヘッ ド変位線図および(b-1)未チャージ材と(b-2)水素チャ ージ材の破面写真⁽¹⁾⁽⁴⁾. グラフ中の数値は絞り(relative reduction in area: RA)を示す.



図2 二次イオン質量分析により分析した純ニッケル(100Ni)の(1)未チャージ材および(2)水素チャージ材における, (a) ¹H および(b) ³²S のマッピングと(c)結晶方位マッピングとの比較⁽²⁾. 図中の白破線は結晶粒界を示す.



図3 (a)100Ni および(b)55Niの TDS プロファイル⁽¹⁾⁽⁴⁾.

求めることの2点である.まずは前者を解決するため、二 次イオン質量分析により、結晶粒界近傍における水素トラッ プ挙動の解明を試みた.図2(a)に、未チャージ材および水 素チャージ材における¹Hのマッピングを示す⁽²⁾.図中には 白破線にて結晶粒界を重ねてプロットしている. 未チャージ 材では¹H がほとんど検出されなかったのに対し、水素チャ ージ材では明瞭な¹Hの信号が検出された.結晶粒によって ¹Hの信号強度が異なるが、これは結晶方位によりエッチン グレートが異なるためである.結晶粒ごとのコントラスト以 外に、結晶粒界に沿った信号の立ち上がりが認められる。こ れは結晶粒界にトラップされた水素による信号である. これ により、平衡状態で結晶粒界への水素トラップが存在するこ とが示された. また, 32Sのマッピング(図 2(b))と見比べる と,³²S が偏析しているのと同じ箇所(図中黒矢印)に¹H の 信号が認められる.このことは、硫黄にも水素をトラップす る効果があることを示唆している.本稿では割愛するが,文 献⁽³⁾では粒界偏析した硫黄と水素の相互作用をより詳細に調 査している.

続いて、結晶粒界にトラップされた水素濃度の分析を行う ため、昇温脱離分析(thermal desorption spectrometry: TDS)を行った.図3に、水素チャージ材を一定速度で昇温 した際に放出される水素量を、放出温度で整理したグラフ (TDS プロファイル)を示す⁽²⁾. (a)100Niのグラフに示すよ うに、ピーク分離を行うことで、固溶水素と結晶粒界にトラ ップされた水素を分離することができる.TDS プロファイ ルをピーク分離した結果、75.7 wt.ppmのバルク水素濃度 に対し、7.7 wt.ppm 程度のトラップ水素が存在することが 分かった.

4. 銅ニッケル合金における水素脆化

3章にて使用した純ニッケル(100Ni)と同等のプロセスに より、ニッケル量が質量比で90%(90Ni)、70%(70Ni)、 55%(55Ni)、30%(30Ni)、10%(10Ni)となる銅ニッケル合 金および純銅(0Ni)を作製した. 試験手順については3章と 同様である.

図4に、55Niの応力-クロスヘッド変位線図を示す⁽¹⁾⁽⁴⁾.



図4 常温および-196℃における 55Niの応力-クロスヘッド 変位線図⁽¹⁾⁽⁴⁾.

100Niの場合と異なり、-196℃において55Niの延性に対 する水素の影響はほとんど確認されなかった.本稿では紙面 の都合上割愛するが、破面形態に対しても水素の影響は認め られなかった⁽¹⁾. このことから, 55Niの水素脆化において は、転位による水素の運搬が必要であると考えられる. この 理由を考察するため,TDS による水素トラップ挙動の分析 を行った.図3(b)に、55Ni水素チャージ材のTDSプロフ ァイルを示す⁽⁴⁾. 100Niの場合には結晶粒界にトラップされ た水素に対応するピークが確認できたのに対し、55Niの場 合にはそのピークが確認されなかった. すなわち, 55Ni で は結晶粒界への水素トラップが存在しないか非常に弱いと考 えられる.以上の結果を総括すると,55Niにおいては結晶 粒界の水素トラップ能が小さく,熱力学的平衡により結晶粒 界に存在する水素量は粒界破壊を生じるのに不十分であると 考えられる.この場合には、転位による結晶粒界への水素の 追加供給が、粒界破壊を引き起こすのに必要である.

ここまでで100Niと55Niの水素脆化メカニズムが異なる ことが明らかとなったが、次の関心は「どのくらいのニッケ ル/銅比率のときにメカニズムが切り替わるか」である. そ こで、冒頭に示した銅ニッケル合金を対象に SSRT 試験を 実施した.それぞれの試験結果の詳細については,文献⁽⁴⁾を 参照いただきたい.図5に、試験結果を総括したグラフを示 す. 縦軸の変数である相対絞り(relative reduction in area: RRA)は水素脆化の程度を示す指標の一つで、(水素チャー ジ材の絞り/未チャージ材の絞り)により計算している.この 調査の難しい点として,水素の固溶度がニッケル/銅比率に 大きく依存することが上げられる. 最も水素を固溶するのが 55Ni であり, 100 MPa, 270℃にて水素チャージした際の飽 和水素濃度は139.0 wt. ppm である.一方,最も水素を固溶 しないのは 0Ni で、上記条件での飽和水素濃度は1.3 wt. ppm であり, 55Ni における飽和水素濃度の1/100程度であ る. これでは延性低下量の比較が公平にできないため, 固溶 水素濃度と RRA との間に直線的な関係があるという少々強



引な仮定の元, RRA を飽和水素濃度で正規化した. さらに 延性低下量を示すパラメータとするための指標の修正を行 い,最終的に図5の縦軸には $(1-RRA)/c_s$ を採用した.

グラフを確認すると、ニッケル量80%付近を境に回帰線 の傾きが変化することが分かる.加えて、TDSプロファイ ルを確認すると、ニッケル量80%を超えた場合にのみ水素 トラップに対応するピークが存在した⁽⁴⁾.さらに、100Niと 90Niの破面は全面が粒界ファセットで覆われていたのに対 し、ニッケル量80%未満ではディンプルが混在する破面で あった⁽⁴⁾.これらの結果は、水素脆化に至るプロセスがニッ ケル量80%を境に変化することを示している.TDSプロフ ァイルのニッケル量依存性を踏まえると、結晶粒界の水素ト ラップ能の違いが、水素脆化メカニズムの変化に影響を及ぼ したと考えられる.

5. 将来展望

今後の展望として、大きく2つの方向性を考えている. まず、純ニッケルやニッケル合金において水素による粒界破 壊を抑制するための方策を確立する.そのためには、結晶粒 界への水素集積の阻害と、結晶粒界の強化の両方を検討する 必要がある.これまで積み上げてきた測定手法と現所属の研 究環境を生かし、材料の調製~力学試験~各種分析を一貫し て行うことで、この課題を解決していく.

2つめの方向性として、粒界拡散に注目する予定である. 純ニッケルの結晶粒界は、水素のトラップサイトおよび高速 拡散経路⁽¹³⁾の2つの性質を持っている.これまでの研究で は主に前者に注目してきたが、純ニッケルの水素脆化メカニ ズムを完全に理解するためには後者についても解明する必要 がある.現在、粒界拡散による水素侵入と破壊が同時に起こ る場合の破壊挙動調査を進めており、トラップ水素が存在し ない場合にも粒界破壊が助長され延性低下することが分かっ ている⁽⁵⁾.このことは、従来提案されてきたものとは別のメ カニズムにより純ニッケルが水素脆化することを示唆してい る.今後、温度とひずみ速度依存性をキーワードに、さらな る現象の解明を計画している.現状では中空試験片⁽¹⁴⁾を用 いた高圧水素環境中での力学試験を計画しているが、それに 加えて結晶粒界に沿った水素の拡散係数を正確に測定する必要があるとも考えている。特に合金元素が変化した場合や粒 界析出元素が存在する場合にこの拡散係数がどのように変化 するかという点に関心を持っている。測定手法として透過法 が最適であると考えているが,著者のみでは実施困難なた め,ご協力いただける方を探しているところである。

6. おわりに

本稿では、私がこれまで取り組んできた純ニッケルと銅ニ ッケル合金の水素脆化に関する研究を紹介させていただきま した.これら金属の水素助長破壊は特徴的な形態を伴うこと から、水素脆化に関する基礎研究の対象として大きな魅力を 持っています.今後もこの魅力的な金属の研究を続けつつ、 より幅広い材料へ関心を広げていきたいと考えておりますの で、本稿で紹介した試験や分析手法などでご協力できること がありましたら、ご連絡いただけますと幸甚です.

末筆ながら,本研究遂行にあたりご指導いただきました九 州大学の松永久生教授,福岡大学の山辺純一郎教授,研究室 の先輩方,そして試験や観察をご支援いただきました方々に 心よりお礼申し上げます.なお,本研究の一部は JSPS 科研 費 21K14049の助成を受けて遂行いたしました.

文 献

- K. Wada, J. Yamabe, Y. Ogawa, O. Takakuwa, T. Iijima and H. Matsunaga: Mat. Sci. Eng. A, **766**(2019), 138349.
- (2) K. Wada, J. Yamabe and H. Matsunaga: Materialia, 8(2019), 100478.
- (3)和田健太郎,柴田千博,山辺純一郎:材料,72(2023),453-459.
- (4) K. Wada and J. Yamabe: Int. J. Hydrogen Energy, **46**(2021), 39577–39589.
- (5) K. Wada, C. Shibata, H. Enoki, T. Iijima and J. Yamabe: Mat. Sci. Eng. A, 873 (2023), 145040.
- (6) 秋山英二:まてりあ, 56(2017), 230-233.
- (7) H.K. Birnbaum and P. Sofronis: Mat. Sci. Eng. A, 176(1994), 191–202.
- (8) A.R. Troiano: Transactions of ASM, 52(1960), 54-80.
- (9) M. Nagumo: Mat. Sci. Tech., **20**(2004), 940–950.
- (10) D.H. Lassila and H.K. Birnbaum: Acta Metall., 34(1986), 1237–1243.
- (11) T. Boniszewski and G.C. Smith: Acta Metall., 11 (1963), 165– 178.
- (12) M.L. Martin, B.P. Somerday, R.O. Ritchie, P. Sofronis and I.M. Robertson: Acta Mater., 60 (2012), 2739–2745.
- (13) T. Tsuru and R.M. Latanision: Scr. Metall., 16(1982), 575– 578.
- (14) 緒形俊夫:日本金属学会誌, 72(2008), 125-131.

