

原子空孔分布計測による金属の塑性変形における 破断メカニズム解明

千葉大学 大学院工学研究科共生応用化学専攻

教授 藤浪真紀

(平成 23 年度一般研究開発助成 AF-2011028)

キーワード：陽電子，原子空孔，水素脆化

1. 研究の目的と背景

金属等の加工において塑性変形から破壊へ至るメカニズム解明は非常に重要である。これらの現象論的な理解は未達であるが、原子論での観点からの理解は未達である。その原因は、塑性変形による転位の発生、その増殖とポイド発生、肥大化そして破断箇所が予測不能でかつ局所で起こること、非破壊でそれらを観測する手法がなかったことに起因する。電子の反粒子である陽電子は原子空孔の高感度プローブであり、非破壊でバルクの平均情報を提供する手法である。申請者はその陽電子をマイクロビーム化し、電子顕微鏡では検出不可能な原子空孔の局所非破壊分析そしてその三次元マップ計測を行うための陽電子プローブマイクロアナライザー(positron probe microanalyzer, PPMA)の独自開発に成功した。これまで純鉄を試料として PPMA により塑性変形による破断箇所を予測し、そこでの経時変化を観察した。その結果、破断箇所近傍にのみ原子空孔クラスターが形成することを実証した¹⁾。先にあげた原子論からのメカニズム解明への問題点を解決するために求められる方法論は、破壊箇所が予測可能なこと、非破壊分析が可能なること、局所分析が可能なることにあるが、それらすべてを可能とするのは PPMA のみである。そこで長年の未解明課題である金属中(特に鉄および鉄鋼)の水素脆化について PPMA による原子空孔挙動解明から迫ることを着想した。

水素脆化機構モデルの一つである「水素助長歪み誘起原子空孔理論」において割れの初期過程で生成する原子空孔クラスターの実験的エビデンスを従来法である陽電子消滅寿命測定法と PPMA により得ることを目的とする。PPMA は従来法では予測不能な「割れ」の起点を検出することができ、局在する原子空孔クラスターの形成・成長過程の観測により、原子レベルでの考察を可能とするものである。

2. 実験方法

2.1 試料調製

試験片としては純鉄(4N)試料と代表的なステンレス鋼である SUS304 試料を用いた。陽電子寿命測定用には幅 10 mm、厚さ 0.5 mm、長さ 20 mm のゲージ部をもつダンベル形状に加工し、ゲージ部中心部にはノッチを挿入した。PPMA 測定用も同様に、幅 2 mm、厚さ 0.5 mm、長さ 10 mm のゲージ部をもつ

ダンベル形状に加工し、ゲージ部中心部にはノッチを挿入した。いずれの試料も 900 °C で容体化処理し、欠陥を除去し、表面を化学研磨してから試料に供した。水素脆化の有無は変形速度に大きく依存するが、水素脆化が起こると報告されている $5.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ で実施した。

純鉄においては水素の拡散が非常に速いため、電解水素チャージしながら所定量のひずみを付与して塑性変形あるいは破断させた。電解チャージ条件は、50 °C で 0.09 mass% NH_4SCN を添加した pH 2.5 の硫酸溶液中で 50 A/m^2 の電流密度であった。純鉄では、水素チャージなしでは約 35%ひずみで破断するが、水素チャージ材では 20%前後のひずみ量で破断する。

SUS304 では拡散が遅いため、あらかじめ水素チャージを行い、その後塑性変形および破断させた。陽電子寿命測定用試料は高圧水素ガス中で水素チャージを行い、PPMA 用試料は 90 °C で 0.06 wt% NH_4SCN を添加した pH 2.5 の硫酸溶液中で 50 A/m^2 の電流密度で 36 時間行った。高圧水素ガスで水素導入した SUS304 試料では、水素なしの 68%での破断と比較して半分以下の 23%で破断した。なお、フェライトメータおよび X 線回折の測定から加工誘起マルテンサイト相の生成は認められなかった。

2.2 陽電子寿命測定および PPMA 測定

陽電子寿命測定では、試料を $10 \times 10 \text{ mm}^2$ に切断し、同一条件で処理した二片の試料を用意する。陽電子源であるカプトン箔で封入した ^{22}Na 線源をこの 2 片の試料ではさむことにより、線源から放出された陽電子が試料中で消滅するようにする。線源の大きさは 4 mm 程度であり、注入された平均の陽電子エネルギーは 200 keV 程度であるため、バルク測定となる。線源から陽電子が放出されるとほぼ同時に 1.3 MeV の γ 線が発生するためそれを Start 信号とし、対消滅 γ 線である 511 keV γ 線を Stop 信号として、寿命スペクトルを測定する。約 100 万カウント蓄積した後、線源成分の寿命スペクトルを差し引き、試料で消滅した陽電子寿命成分を求めた。測定はすべて室温で行った。空孔型欠陥で陽電子が消滅すると、バルクの格子間よりも電子密度が低いため寿命が延びる。鉄ではバルクでは 110 ps の寿命であるが、転位では 150 から 160 ps、空孔がクラスター化するにつれ 400

ps まで単調に増加する。

PPMA の装置写真を図 1 に示す。 ^{22}Na からは白色の陽電子が発生するが、W 減速材により単色化し、30 kV で静磁場輸送するが、そこでのビーム径は約 4 mm である。静磁場輸送の途中で磁場を遮蔽し、磁界レンズにより 0.35 mm 径まで収束し、100 nm 厚の Ni(100)単結晶薄膜に入射する。Ni(100)単結晶薄膜は再減速材の役割を果たす。ビーム上流側から再減速材に入射した陽電子はいったん熱化し、拡散して裏面に到達し、仕事関数の絶対値のエネルギーで法線方向に再放出する。したがって、磁界レンズの収束によりいったんは様々な方向を向いた陽電子が、ふたたび方向をそろえ、かつ単色化することになり、輝度が向上する。これが陽電子の輝度増強の原理である。再減速材を 24.5 kV に昇圧し、再放出した陽電子を静電レンズで加速・輸送し、磁界レンズで収束する。それにより、試料表面で径約 20 μm の陽電子マイクロビームを形成することができる。本装置では陽電子ビームをパルス化していないため、消滅 γ 線スペクトルの形状パラメータである S パラメータで欠陥の有無を評価する。消滅 γ 線は電子の運動量分布を反映する。空孔型欠陥で陽電子が消滅すると、運動量の小さい自由電子と消滅する割合が高くなるため、消滅 γ 線ピークは先鋭化する。S パラメータとは、ピーク全面積に対する中心約 1.5 keV 領域の面積比と定義される。したがって、S パラメータは欠陥量が増えたり、空孔がクラスター化すると大きくなる。ここではバルクの値で規格化している。PPMA では、陽電子マイクロビームを二次元走査し、S パラメータの強度分布をマッピングすることにより欠陥分布を考察することができる。入射陽電子のエネルギーを変化させれば深さ方向の情報も得ることができるが、本研究では 24.5 keV と一定とした。鉄系試料では、平均注入深さは 0.9 μm となるためバルクと考えてよい。また、今回はゲージ部において延伸方向に陽電子マイクロビームを一次元走査し、延伸方向での欠陥分布の相違を比較した。中心なお、測定はすべて室温で行った。

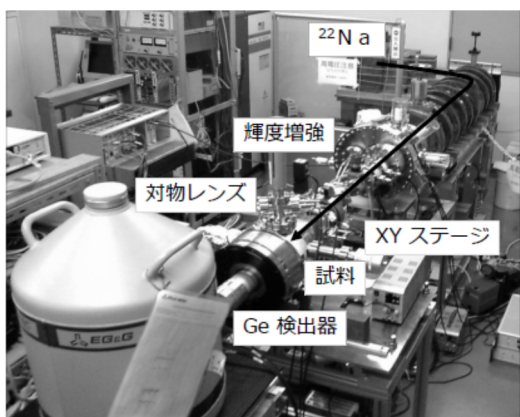


図 1 PPMA 装置の写真

3. 研究成果

3.1 バルク測定結果

図 2 に純鉄と SUS304 のバルクでのひずみ量に対する陽電子寿命結果をまとめる。両試料とも水素チャージのみでは、陽電子

寿命の変化はほとんど観測されない。よって水素チャージのみで空孔型欠陥の導入はほとんど起こっていない。水素チャージなしの純鉄においては、10%ひずみではほぼ転位成分のみが、20%ひずみで 290 ps (6%) の空孔クラスター成分が観測された。一方、水素チャージ試料では、10%ひずみで転位成分以外に 350 ps (8%) の空孔クラスター成分が認められ、20%ひずみではその成分の割合が 10%まで高くなった。この寿命値は V_{15} 程度の大きさの空孔クラスターに対応する。これにより、水素チャージおよび変形により空孔クラスター形成促進が実証されたことになる。一方で、トラッピングモデルによりその濃度は 10^{-5} 台と見積もられた。

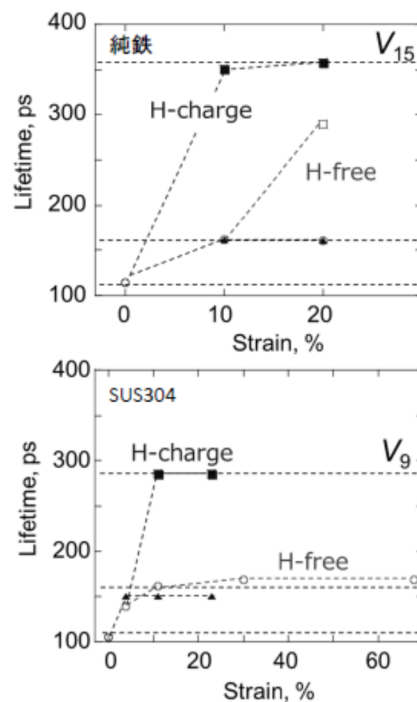


図 2 純鉄および SUS304 の陽電子寿命のひずみ量依存性

この結果を昇温脱離分析 (TDS) 結果と比較する。TDS は水素脱離温度を求めることにより水素の存在状態 (格子間、転位、空孔クラスターなど) とその量を推定することができ、水素脆化研究では非常に汎用的に活用されている。水素チャージなしの純鉄試料では、25 $^{\circ}\text{C}$ ピークのみが観察され、その強度はひずみ量に対応して単調に増大する。この 25 $^{\circ}\text{C}$ ピークは転位成分と同定されている。次に水素チャージ材では、25 $^{\circ}\text{C}$ ピーク以外に 100 $^{\circ}\text{C}$ ピークが観測され、これは空孔クラスター成分と同定された。以上の結果より、水素環境下とひずみ誘起で空孔クラスター形成は促進されることが陽電子消滅法と TDS の二つの方法によって確認されたことになる。

SUS304 試料でも陽電子寿命測定の結果は同様であった²⁾。水素チャージなしの SUS304 では 10%ひずみで転位成分での陽電子消滅成分しか観測されず、破断までその傾向は変化はなく、空孔クラスター成分は観測されない。一方、水素チャージ材では、10%ひずみで転位成分以外に 290 ps の空孔クラスター成分が観

測され、水素による空孔クラスター形成が確認された。なお各種ステンレス鋼においても TDS の結果が報告されているが、水素の拡散速度が遅いため、信頼性のある結果を得るのが困難である点が指摘されている。

以上、バルク試料の測定により空孔クラスターの形成促進は実証されたが、濃度は破断に至るほど高い結果とはならず、局所的分析が必要なことは自明である。

3.2 PPMA による欠陥分布測定結果

PPMA での測定においては、同一試料でひずみ量を変化させ、欠陥挙動を追跡することが可能となる。純鉄および SUS304 のひずみ-応力曲線を図 3 に示す。各試料とも所定のひずみ量まで延伸し、PPMA 測定し、再び延伸するというプロセスを繰り返した。先と同様に純鉄は水素を電解チャージしながらの変形であり、SUS304 ではあらかじめ水素チャージした試料を用いている。

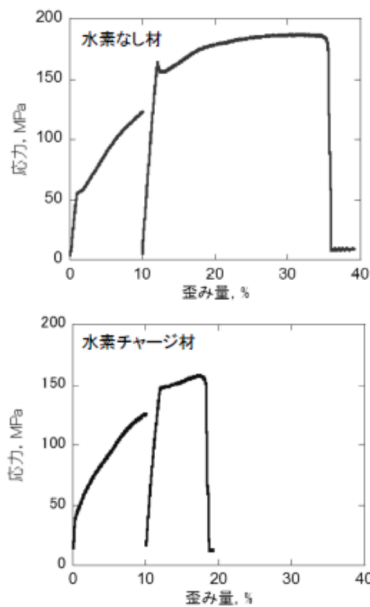


図3 純鉄における応力-ひずみ曲線

図4に純鉄の水素チャージ有無材を比較したPPMA結果を示す。水素チャージのない試料では10%ひずみでゲージ部全体で均一にSパラメータは上昇した。これはバルク測定の結果を考慮すると転位成分によるものと考察される。水素チャージ試料でもSパラメータではそれほど大きな差はみられない。水素チャージなし試料では39%ひずみまで変形されたが、ゲージ部全体でSパラメータは上昇している他に、破断部近傍100 μ m領域で破断部に向かって急激なSパラメータの変化が観測された。水素チャージ材では19%ひずみで破断しているが、同様にSパラメータはゲージ部全体での上昇し、また破断部に向かっての急激な上昇が認められる。ただし、その急激な上昇は水素チャージ材では1mm領域で開始されていることが大きな違いである。

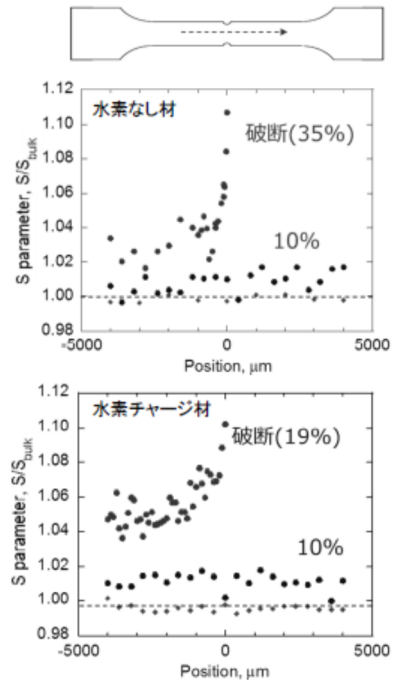


図4 純鉄のPPMA結果

図5と6にはSUS304の水素チャージ有無材を比較したひずみ-応力曲線とPPMA結果をそれぞれ示す。水素チャージなし試料では、5%ひずみ、15%ひずみとゲージ部で様にSパラメータは上昇していた。破断材では純鉄同様に破断部近傍100 μ m領域で破断部に向かって急激なSパラメータの変化が観測された。一方、水素チャージ材では、5%ひずみですでにノッチ部周辺1mmの領域でSパラメータの急激な上昇がみられ、破断材では水素チャージ純鉄同様に破断部に向けて1mm領域でSパラメータの急激な上昇が観察された。

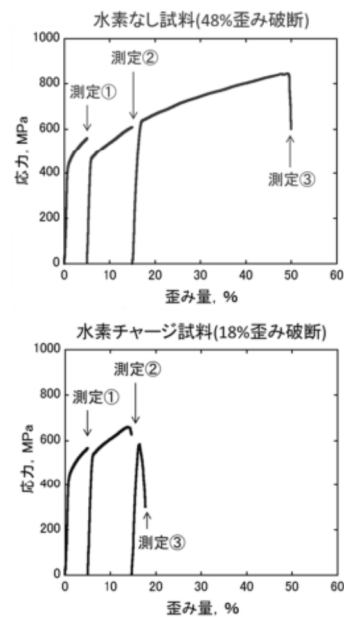


図5 SUS304における応力-ひずみ曲線

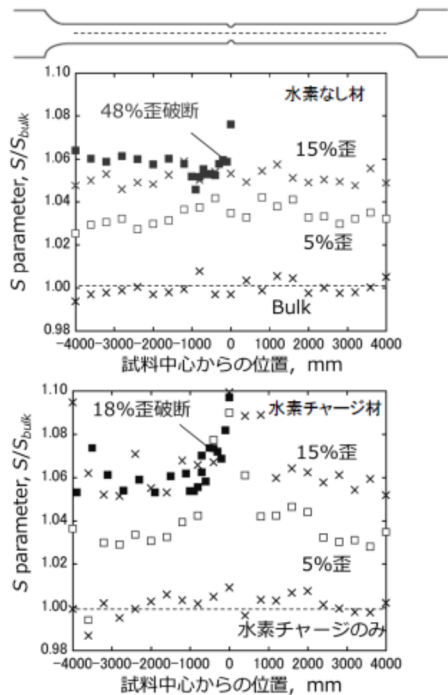


図6 SUS304のPPMA結果

両者における S パラメータの上昇の説明としては、欠陥濃度の増大と空孔クラスターサイズの増大の二つの要因が考えられる。欠陥種により回復温度が異なることを利用して、 Ar 雰囲気下で所定の温度でアニール処理を行った。SUS304 試料におけるアニール材のPPMA測定結果を図7にまとめた。水素チャージなし試料では、 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ と温度上昇とともにゲージ部で均一に S パラメータは低下していることから、空孔クラスターサイズにおいてゲージ部における差はないと考察される。一方、水素チャージ試料では、ゲージ部全体の低下と破断部近傍 1 mm の領域では S パラメータの低下量に明らかな差が観察された。これは、破断部近傍では空孔クラスターサイズが増大していることを意味している。

以上のPPMAによる結果から水素チャージ有無での欠陥分布の違いをまとめると以下ようになる。水素チャージ材において・破断部で導入される空孔クラスター形成領域が延伸方向で 1 mm におよぶこと。一方、水素チャージ材では $100\text{ }\mu\text{m}$ 領域でのみその形成がみられる。

- ・破断部近傍で空孔クラスターサイズが増大していること
- ・上記の変化は低ひずみ量ですでに観察されること
- ・低ひずみ量で導入される欠陥が水素チャージなし材に比較して多い、あるいはサイズが大きいこと
- ・純鉄とSUS304で本質的な大きな違いはないことが示され、これらは本研究にて初めて明らかになったことである。

上記の結果から通常の延性破壊と水素脆化の違いを考察してみる。延性破壊では、基本的には転位の運動により延性が生じているが、局所的にひずみが増加されるような場所を起点に破壊まで進行すると考えられる。今回の結果は、その高ひずみ領域が

$100\text{ }\mu\text{m}$ 領域でおこり、そこでは空孔クラスター形成が起きていることがわかった。一方、水素脆化においては低ひずみ量でも全体的に空孔クラスター形成が促進され、広い領域で高ひずみ領域が形成し、一部亀裂が誘起され連鎖的に亀裂が進展連結し破壊に至ると考察される。また、これまでステンレス鋼の水素脆化の要因は加工誘起マルテンサイト相の水素脆化であるという説があるが、今回の結果においては、bcc相とfcc相の違いはないという結果となった。

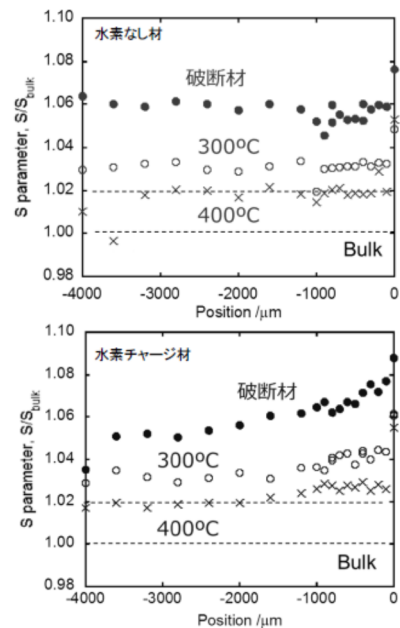


図7 SUS304破断材のアニール試料のPPMA測定結果

4. 結言

純鉄およびSUS304の水素脆化において陽電子をプローブとした欠陥評価を実施し、水素の効果を明らかにした。特にPPMAにおいて、同一試料での欠陥分布のひずみ量依存性や破断部近傍の欠陥状態を分析できたことの意義は大きい。

謝辞

本研究は、南雲道彦名誉教授(早大)、高井健一教授(上智大)との共同研究である。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 藤浪真紀, 河島祐二, 柳響介, 神野智史, 打越雅仁, 一色実, 鈴木茂, 陽電子プローブマイクロアナライザーによる塑性変形した純鉄の空孔型欠陥マップ, 鉄と鋼, 2011, 97, 266.
- 2) M. Hatano, M. Fujianmi, K. Arai, H. Fujii, M. Nagumo, Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels revealed by deformation microstructure and strain-induced creation of vacancies, Acta Materialia, 2014, 67, 342.