

## 高圧ねじり加工で作製した超微細結晶粒金属中での 水素挙動に関する研究

岩岡, 秀明

<https://hdl.handle.net/2324/1441183>

---

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



(別紙様式2)

## 論文要旨

区分	①・乙	氏名	岩岡 秀明
論文題名 高圧ねじり加工で作製した超微細結晶粒金属中での水素挙動に関する研究			

## 論文内容の要旨

水素脆化は金属材料中に水素が入り込むことによって強度や延性が低下し、破壊や破断が起りやすくなる現象としてよく知られているが、いまだそのメカニズムについては明確ではない。水素が固溶原子として金属中に存在する場合、変形や破壊の進展が助長されるため、変形や破壊を担う格子欠陥に水素がどのように作用するのかを知ることが水素脆化のメカニズムを明らかにする上で重要である。特に、典型的な格子欠陥である結晶粒界は水素のトラップサイトとして働くとする報告がある一方で、高速拡散経路として働くとする報告もあり、いまだ一致した見解は得られていない。

通常の圧延などの加工で得られる純金属の結晶粒径は小さくても 10  $\mu\text{m}$  程度であり、結晶粒界が材料中に占める体積の割合は非常に小さい。転位や原子空孔といった他の格子欠陥の影響と明確に区別するためにも、できるだけ微細な結晶粒を持つ金属材料によって調査を行うことが望ましい。そこで本研究では高圧ねじり加工を用いてサブマイクロサイズまで結晶粒を超微細化した試料に対して水素透過試験を行い、高密度に導入された結晶粒界が水素挙動にどのように影響を及ぼすのかを調査した。

本研究では金属材料内に存在する結晶粒界に着目するので、水素の透過過程は表面で律速されることなく、試料内部での拡散のみで律速されることが必要となる。そこで優れた表面特性を持ち、水素透過での表面律速が無視できるほど小さいパラジウムを試料として用いた。HPT 加工後の試料組織は透過型電子顕微鏡(TEM)観察および X 線回折(XRD)プロファイルと電子線後方散乱回折(EBSD)の解析から結晶粒径や粒界性格を確認した。HPT 加工によりパラジウムの結晶粒径は 330 nm まで微細化でき、その結晶組織は転位やそれによって構成される小角粒界とともにランダム方位の大角粒界が高密度に存在した。このように高密度に導入された転位とランダム大角粒界が水素挙動にどのような影響を及ぼすのかを水素透過試験によって調べた。本研究では水素透過試験として気体の水素を試料に向けて流し透過させるガス透過法と水の電気分解によって試料表面上に発生させた水素をそのまま透過させる電気化学的透過法の二種類を用いた。

まず、Fig. 1は焼鈍材およびHPT材に対してガス透過試験を行った結果で、定常状態での透過流束を Arrhenius プロットしたものである。200 °C 以上の温度では試験中に粒成長が起き、透過流束は両試料に対してほとんど違いが現れなかったが、150 °C 以下の温度では焼鈍材と HPT 材の結果に違いが生じた。150 °C では、ランダム粒界が高速拡散経路として働き材料中の水素の拡散係数が増加したこと、並びに転位がトラップサイトとして働き水素の固溶量が増加したことにより HPT 材の方が透過流束が増加した。150 °C 以下になると焼鈍材では水素化物の生成により透過流束が急激に増加したが、HPT 材では水素が結晶粒界に沿って高速拡散していることから水素化物の生成が抑制され、水素化物生成による透過流速の急激な増加は低温度側に移動した。

Fig. 2は焼鈍材およびHPT材に対して様々なチャージ電流密度で電気化学的透過試験を行い、これより求めた拡散係数を Arrhenius プロットしたものである。この試験はチャージ電流を流しながらチャージした水素が試料中を透過する流束を計測する Absorption 過程とチャージ電流を止めてから試料内に残った水素が放出される流束を計測する Desorption 過程に分けて行い、Fig. 2では Desorption 過程の結果を示している。それぞれの過程から水素の拡散係数を求めることができるが、Absorption 過程はトラップサイトの影響を受けやすいのに対し、Desorption 過程から求めた値はトラップサイトの影響を受けにくい。そのため、Absorption 過程ではランダム粒界の高速拡散経路の影響だけでなく、転位などのトラップサイトの影響を強く受けるため、水素の拡散係数は焼鈍材中のものよりも低い値を示した。また、チャージ電流の増加に伴い、トラップサイトが水素で占有されるまでの時間が短縮され、拡散係数は増加した。一方、Desorption 過程ではランダム粒界による高速拡散経路の影響のみが現れ、水素の拡散係数は焼鈍材中のものよりも高い値が得られた。また、拡散の活性化エネルギーにチャージ電流密度依存性が見られ、ランダム粒界サイトの活性化エネルギーにばらつきがあること、そして水素濃度の増加に伴い、水素は徐々に高い活性化エネルギーサイトへ拡散していくことが示された。

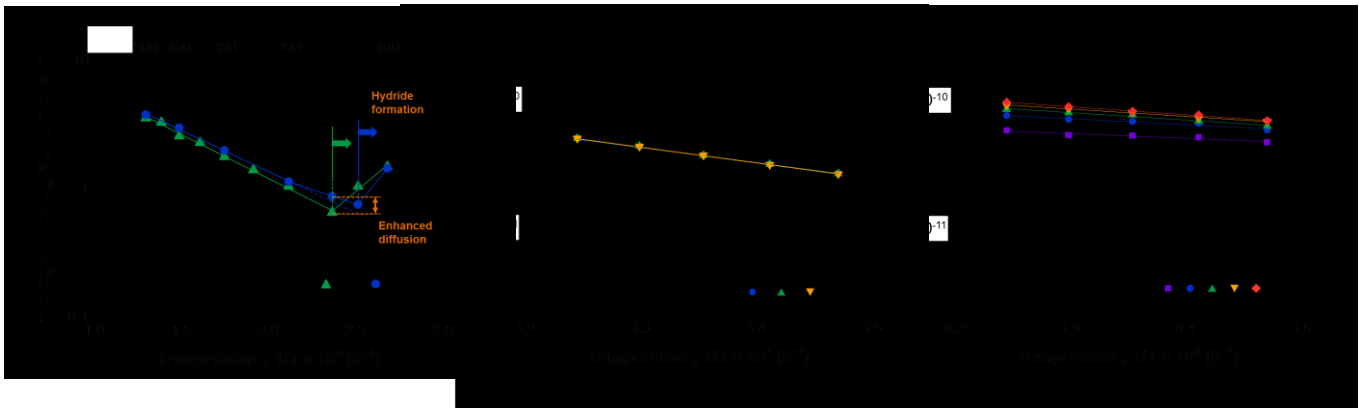


Fig. 1 焼鈍材とHPT材中の水素の飽和透過流束のArrheniusプロット (ガス透過試験結果)

Fig. 2 焼鈍材(左)とHPT材(右)中の水素の拡散係数のArrheniusプロット (電気化学的透過試験・Desorption過程結果)

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイント、1行の字数44字、行数42行とする。
3. 左右2センチ、上下2.5センチ程度をあげ、ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。  
(英文の場合は、2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワードプロ浄書すること(手書きする場合は楷書体)。

この様式で提出された書類は、「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」の原稿として写真印刷するので、鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。