二次イオン質量分析法による高強度鋼中の水素、重水素のトラップサイトの観察

高井 健一* 関 純一*
山内 五郎** 本間 芳和**

*日本電信電話株式会社技術協力センタ

**日本電信電話株式会社境界領域研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 12 (1994), pp. 1380-1385

Observation of Trapping Sites of Hydrogen and Deuterium in High-Strength Steels with Secondary Ion Mass Spectrometry

Kenichi Takai*, Jun'ichi Seki*,
Goro Yamauchi** and Yoshikazu Homma**

*NTT Technical Assistance and Support Center, Tokyo

**NTT Interdisciplinary Research Laboratories, Tokyo

Hydrogen and deuterium trapping sites in high-strength steels have been observed by secondary ion mass spectrometry (SIMS). High-strength steels with 1400 MPa tensile strength are loaded and dipped in D₂O and 20% NH₄SCN solution at 323 K to occlude hydrogen and deuterium. As a result, the depth profiles by SIMS show the presence of deuterium means hydrogen trapping site occluded during delayed fracture test. Secondary ion-image analysis by SIMS has made possible to observe hydrogen and deuterium trapping sites in high-strength steels. Hydrogen tends to accumulate at grain boundaries, in segregation bands, and in inclusions. Line scans by SIMS show that the concentration of hydrogen is 7.8 times as high at grain boundaries as in the matrix, 5.0 times as high in the segregation bands, and 11 times as high in the inclusions. Hydrogen trapping sites at grain boundaries can be observed by measuring after the delayed fracture test as soon as possible.

(Received July 25, 1994)

Keywords: secondary ion mass spectrometry, hydrogen, deuterium, high-strength steel, grain boundary, segregation band, inclusion, delayed fracture

I. 緒 言

近年、鉄鋼材料の高強度化の要求に伴い、水素に起因する遅れ破壊が再び関心を集めている。従来から、鉄鋼中で水素がどこに集積し遅れ破壊にどう影響するかを明らかにすることは非常に重要なことであり、種々の分析が試みられている。著者ら⁽¹⁾⁻⁽³⁾は、電気化学的透過法により高強度鋼中の水素拡散係数および水素含有量を測定し、各鋼材の水素トラップ能を明らかにした。また、真空加熱法により水素離脱の活性化エネルギーを計算し、水素のトラップサイトを推定した。しかしながら、これらの方法では水素のトラップサイトを実証することはできない。

従来、金属中の水素の存在を可視化する方法として、トリチウムオートラジオグラフィ⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾が用いられ、粒界および析出物とマトリックス界面等に水素がトラップされていることが確認されている。しかし、放射性元素を用いるため通常では取り扱いが困難である。これに対し、二次イオン質量分析法

(SIMS)は広く用いられ、Ni 中の水素、重水素についての分析が報告されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。しかしながら、高強度鋼中の SIMS による水素のトラップサイトの可視化および、水素の集積比に関する報告は見当たらない。SIMS により簡易に高強度鋼中の水素の挙動が解析できれば、遅れ破壊機構の解明および耐遅れ破壊特性に優れた鋼材の開発において、貴重な情報となり得ると考えられる。

このような観点から、本論文では SIMS を用いて遅れ破壊試験前後の高強度鋼中の水素の可視化を行い、トラップサイトの種類、トラップサイトとマトリックスとの水素集積比、水素の集積サイトにある偏析元素について検討した。あわせて、水素と同様な化学的性質をもつが自然の水素中に約1/7000しか存在しない同位体の重水素を遅れ破壊試験時にトレーサーとして導入し、水素の集積と比較しながら検討した。

II. 実験方法

1. 供試材

供試材は、耐遅れ破壊特性に優れていることが認められた⁽¹⁾ 1.5 mass% Si-25 mass ppm Ca を含む現行 PC 鋼棒相当鋼とした。供試材の化学成分を Table 1 に示す。

供試材の溶製には真空溶解炉を用い、20 kg の電解鉄等の原料を溶解し、破碎した Ferro-calcium を投入して Ca を添加した。得られた鋼塊を 1473 K から熱間鍛造し、表面の酸化物を除去した後、線引加工して直径 5 mm、長さ 600 mm の所定の寸法に仕上げた。この供試材について、引張強さ 1400 MPa を目標に焼入焼戻し処理を施した。このときの熱処理条件を Table 2 に示す。供試材の金属組織は焼戻しマルテンサイトである。

2. 水素、重水素の吸蔵

遅れ破壊の発生時における高強度鋼中の水素分布を調べるために、FIP 試験⁽⁹⁾により応力を負荷しながら水素を吸蔵させた。FIP 試験とは PC 鋼材の耐遅れ破壊試験として FIP (Fédération Internationale de la Précontrainte: 国際プレストレストコンクリート連盟) で標準化されたもので、323 K に保持した 20% NH₄SCN (チオシアン酸アンモニウム) 水溶液中に PC 鋼材をそのまま浸漬長 200 mm になるように浸漬し、試料に定引張荷重を負荷して、破断までの時間を調べる試験である。本研究では、水素と化学的性質がほとんど同じである同位体の重水素をトレーサーとするため、重水 (D₂O) 100 ml を 20% NH₄SCN 水溶液 800 ml に混合した溶液を用いた。重水には重水素化率 99.95% の NMR 用のものを用いた。試料には引張強さの 0.5 倍の応力が加わるように定荷重を加え、48 h 後に取り出した。この直径 5 mm の丸棒を軸方向に垂直に厚さ 1 mm となるように切断し、この試料表面について湿式研磨、洗浄、エッチングを行い、ただちに SIMS 分析に供した。

3. SIMS による分析

本研究において、深さ方向分析および二次イオン像分析には、Cameca IMS 4f 型の SIMS を用いた。この装置は磁場をベースとした二重収束型の質量分析計を有する投影型のイオン顕微鏡である。一次イオン源には、鉄鋼中の非金属元素の高感度分

析に適している Cs⁺ イオンを用い、一次イオン電圧 14.5 kV、一次イオン電流 10 nA、一次イオンビームの直径は 30 μm とした。一次イオンによるラスタ面積は深さ方向分析で 75×75 μm、二次イオン像分析で 175×175 μm とし、分析箇所表面の酸化物、汚染物等を除去するため 30 min スパッタを行ってから分析を開始した。試料室真空度は 1×10^{-7} Pa とし、FIP 試験から取り出して SIMS で測定するまでに 24 h を要した。

Fig. 1 に、30 min スパッタした試料表面の SEM 写真を示す。Cs⁺ 一次イオンの照射により得られる負の二次イオンの検出領域は深さ方向分析では直径 60 μm、二次イオン像分析では直径 150 μm、検出イオンは ¹H⁻、²D⁻、¹²C⁻、¹⁶O⁻、²⁸Si⁻、³¹P⁻、³²S⁻ とした。二次イオンは二段のマイクロチャネルプレート (MCP) でイオン像を電子像に変換して増幅し、像分解能は約 2 μm とした。この MCP で増幅した像を 4 端子の抵抗体を用いた位置敏感検出器 (RAE)⁽¹⁰⁾ で、256×256 に分割した画素点別にデジタル信号として積算し記録した。次に、試料を取り出して 24 h 後における粒界、偏析帯、介在物とマトリックスの水素集積比を求めるため、デジタル化したイオン像を読み出し、ラインスキャンを行い H⁻、D⁻ のイオン強度プロファイルを作成した。同一条件で水素、重水素を吸蔵させた 7 試料について、各 5 点ずつ測定を行った。

4. 真空加熱法による分析

本研究に用いた初期試料、FIP 試験開始 48 h 後の試料、および SIMS 分析後の試料について真空加熱法による水素分析を行った。各試料は測定まで水素の放出を防ぐため 193 K の冷凍庫で保管した。分析にあたっての昇温速度は 200 K/h とし真空加熱により抽出したガスを質量分析計により測定して、室温から 1073 K までの水素放出プロファイルを作成した。

III. 実験結果および考察

1. 水素、重水素の深さ方向分布

遅れ破壊における高強度鋼中の水素のトラップサイトの可視化を試みるにあたり、初期試料と FIP 試験 48 h 後の試料について、SIMS による水素、重水素の深さ方向分析を行った。

Fig. 2 は、初期試料における水素、重水素の深さ方向分析

Table 1 Chemical composition of steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ca	O
0.28	1.44	0.82	0.008	0.003	0.0025	0.0023

Table 2 Heat treatment temperature and tensile strength of steel.

Quenching temp. (K)	Tempering temp. (K)	Tensile strength (MPa)
1238	633	1411

Fig. 1 Scanning electron micrograph of the ion beam scanned area of 175×175 μm formed by SIMS measurement.

Fig. 2 Depth profiles of H and D measured by SIMS from the surface of initial specimen.

結果を示したものである。水素は初期試料においても存在し、特に表面近傍では試料作製中に進入したと思われる高い濃度の水素が検出される。重水素は水素中に通常含まれる割合の1/7000より少なく約1/10000であるが、これは重水素の質量が水素の2倍であるため、質量分析計の透過率が両者で異なるためと考えられる。

Fig. 3は、FIP試験により試料に応力を負荷しながら48 h D_2O と NH_4SCN 混合水溶液に浸漬し、水素、重水素を強制的に吸蔵させた試料における水素、重水素の深さ方向分析結果を示したものである。Fig. 2に比べ内部の水素は一桁多い。一方、重水素も水素の約1/550存在し、通常の割合に比べ13倍も吸蔵していることがわかる。水素と重水素の同位体効果による拡散係数の違いを比較する。

Fig. 3 Depth profiles of H and D measured by SIMS from the surface of specimen dipped in D_2O and NH_4SCN solution for 48 h.

$$D \propto v_0 \quad (1)$$

$$v_0 \propto 1/m^{1/2} \quad (2)$$

の関係より

$$D \propto 1/m^{1/2} \quad (3)$$

の関係が得られる。ここで、 D は拡散係数、 v_0 は試行頻度、 m は拡散原子の質量である。すなわち、水素と重水素の拡散係数の比は、 $D_H/D_D=2^{1/2}$ となる。一方、KumnickとJohnson⁽¹¹⁾は実験により $D_H/D_D=1.8 \pm 0.2$ の値を得ている。いずれも、重水素は水素に比べ拡散係数が小さい。しかしながら、試料を48 h D_2O と NH_4SCN 混合水溶液に試料を浸漬することにより、重水素は試料内部においても一定量検出されており、SIMS分析で十分検知できる量を吸蔵していることが確認される。

次に、遅れ破壊における高強度鋼中の水素のトラップサイトの可視化を試みる場合、水素は初期試料においてもともと吸蔵されており、遅れ破壊試験により導入された水素であるか、もともと存在した水素か区別できない。しかし、重水素は、Fig. 2に示されるように初期試料において検出限度以下のため、わずかでも検出されれば遅れ破壊試験により導入された水素の集積サイトであると実証できる。

2. 水素、重水素のトラップサイト

遅れ破壊試験における高強度鋼中の水素のトラップサイトの可視化、およびそこに偏析している元素を明らかにするために、SIMSによる二次イオン像分析を行った。

Fig. 4は、高強度鋼中の旧オーステナイト粒界における二次イオン像分析結果を示したものである。粒界に沿って水素、重水素の検出が認められ、前節で明らかにしたように粒界が遅れ破壊試験で導入された水素の集積サイトであると判断できる。なお、重水素は濃度が低いため水素よりもイオンの積算時間を長くしてイオン像を得た。

Fig. 4 H and D distribution on the grain boundary of specimen dipped in D_2O and NH_4SCN solution for 48 h.

Fig. 5 は、粒界を横切る水素、重水素のライン分析結果を示したものである。水素のピークは粒界部分で明瞭にみられ、一方、重水素のピークもわずかにみられる。粒界における水素カウント数(H_G)とマトリックスである焼戻しマルテンサイト組織の水素カウント数(H_M)の比は、 $(H_G/H_M)=7.8$ と粒界部分に水素の濃化部分が存在することが認められる。

Fig. 6 は、高強度鋼中の P の偏析帯における二次イオン像分析結果を示したものである。P の偏析帯に水素、重水素が検出される。この P の偏析帯も、遅れ破壊試験で導入された水素の集積サイトであると判断できる。

Fig. 7 は、P の偏析帯を横切る水素、重水素のライン分析結果を示したものである。水素、および重水素の両ピークは偏析帯で明瞭にみられる。P の偏析帯における水素カウント数(H_S)とマトリックスの水素カウント数(H_M)の比は、 $(H_S/H_M)=5.0$ と粒界ほどではないが P の偏析帯に水素の濃化部分が存在することが認められる。

Fig. 8 は、高強度鋼中の非金属介在物における二次イオン像分析結果を示したものである。非金属介在物に水素、重水素が検出され、やはり遅れ破壊試験で導入された水素の集積サイトであると判断できる。この非金属介在物からは P, S, O の元素が検出される。

Fig. 5 Line scans of H and D across the grain boundary in specimen dipped in D_2O and NH_4SCN solution for 48 h.

Fig. 6 H, D and P distribution on the segregation band of specimen dipped in D_2O and NH_4SCN solution for 48 h.

Fig. 7 Line scans of H and D on the segregation band in specimen dipped in D_2O and NH_4SCN solution for 48 h.

Fig. 8 H, D, P, S and O distribution around the inclusion in specimen dipped in D_2O and NH_4SCN solution for 48 h.

Fig. 9 は、非金属介在物を横切る水素、重水素のライン分析結果を示したものである。水素、重水素のピークは非金属介在物部分で明瞭にみられる。非金属介在物における水素カウント数(H_I)とマトリックスの水素カウント数(H_M)の比は、(H_I/H_M)=11 と高い水素の濃化部分が存在することが認められる。

以上の結果から、高強度鋼の遅れ破壊試験時に、粒界、P の偏析帯、非金属介在物が水素、重水素のトラップサイトとなることが明瞭に認められ、可視化が可能であることが明らかとなった。特に、試料を取り出して 24 h 後の測定において、粒界では 7.8 倍、P の偏析帯では 5.0 倍、非金属介在物ではマトリックスに比べ 11 倍の水素がトラップされている。

3. SIMS 分析中に放出される水素

SIMS 分析では、遅れ破壊試験後に試料を大気中で研磨、洗浄を行い、測定中に真空度 1×10^{-7} Pa の試料室で保管するため、水素、重水素は時間の経過とともに放出されてしまう。そこで、初期試料、遅れ破壊試験後で SIMS 分析前の試料、遅れ破壊試験後で SIMS 試料室の真空中で 3 d 間放置した試料について、真空加熱法により各温度で放出された水素量を比較する。

Fig. 10 に、初期試料、遅れ破壊試験後で SIMS 分析前の試料、遅れ破壊試験後で SIMS 分析後の 3 試料について、真空加熱法による水素放出プロファイルを示す。Fig. 10 の(a)に示すように、510 K 付近のピークを SIMS 分析前後で比較する

Fig. 9 Line scans of H and D around the inclusion in specimen dipped in D_2O and NH_4SCN solution for 48 h.

と真空中に保持されたことにより水素が著しく減少したことがわかる。また、Fig. 10 の(b)において、690 K 付近のピークの水素も減少している。この結果から、SIMS 分析による水素量は真空中に保持する時間によって変化する。690 K 付近の放出水素、すなわち非金属介在物に強くトラップされた水素⁽²⁾は、3 d 間放置しても全体量は減少するが SIMS によって検出は可能である。一方、510 K 付近の放出水素、すなわち粒界、転位にトラップされた水素⁽²⁾は時間とともにサイトから離脱し、試料室で 3 d 間放置されると粒界等の弱いトラップの水素は検出不能領域までに減少する。したがって、試料を遅れ破壊試験機から取り出して可能な限り早期に二次イオン像分析を行うことが必要である。

以上述べたように、高強度鋼の遅れ破壊機構を解明するにあたり、SIMS は簡易に水素のトラップサイトの可視化が可能であり、有力な分析手法であると期待される。

IV. 結 言

高強度鋼において、遅れ破壊試験により導入される水素のト

Fig. 10 Hydrogen release curves during continuous heating of specimen measured before and after SIMS analysis, (a) general view, (b) enlarged view.

ラップサイトの可視化を目的に、SIMSを用いて深さ方向分析、および二次イオン像分析を行い、水素、重水素のトラップサイトの種類、水素の集積比、トラップサイトにある偏析元素

について調査した。本研究で得られた結果を要約すると以下のようになる。

(1) SIMSを用いて遅れ破壊試験における高強度鋼中の水素のトラップサイトを可視化する場合、重水素は初期試料において検出限度以下のため、重水素がわずかでも検出されれば遅れ破壊試験により導入された水素のトラップサイトであると実証できる。

(2) SIMSの二次イオン像分析を行うことにより、高強度鋼の遅れ破壊試験で導入された水素、重水素のトラップサイトの可視化が可能となる。1.5 mass%Si-25 mass ppm%Ca添加高強度鋼では非金属介在物、粒界、Pの偏析帯に水素の集積サイトが認められ、試料を取り出して24 h後の測定においては、非金属介在物ではマトリックスに比べ11倍、粒界では7.8倍、Pの偏析帯では5.0倍の水素がトラップされている。

(3) 遅れ破壊試験機から試料を取り出してすみやかに二次イオン像分析を行うことにより、真空加熱法による690 K付近で放出される水素、すなわち非金属介在物に強くトラップされた水素だけでなく、510 K付近で放出される水素、すなわち粒界等に弱くトラップされた水素の可視化も可能である。

終わりに、本論文をまとめるにあたりご教示下さいました早稲田大学 南雲道彦教授に深く感謝いたします。

文 献

- (1) 高井健一, 関 純一, 崎田栄一, 高山康一: 鉄と鋼, **79**(1993), 685.
- (2) 高井健一, 関 純一, 山内五郎: 鉄と鋼, **80**(1994), 243.
- (3) 高井健一, 関 純一, 山内五郎, 三谷 進: 材料試験技術, **39**(1994), 75.
- (4) 南雲道彦: 日本金属学会会報, **21**(1982), 672.
- (5) 斎藤秀雄, 宮沢薫一, 石田洋一: 日本金属学会誌, **55**(1991), 366.
- (6) T. Asaoka, G. Lapasset, M. Aucouturier and P. Lacombe: Corrosion, **34**(1978), 39.
- (7) B. Ladna and H. K. Birnbaum: Acta Metall., **35**(1987), 2537.
- (8) H. Fukushima and H. K. Birnbaum: Acta Metall., **32**(1984), 851.
- (9) Fédération Internationale de la Précontrainte: Report on Prestressing Steel 5, (1980), Sep., 1.
- (10) R. W. Odom, B. K. Furman, C. A. Evans, C. E. Bryson, W. A. Petersen, M. A. Kelly and D. H. Wayne: Anal. Chem., **55**(1983), 574.
- (11) A. J. Kumnick and H. H. Johnson: Acta Metall., **25**(1977), 891.