

## 水素誘起超多量空孔検出とその金属物性への影響

研究代表者 千葉大学 大学院工学研究科 教授 藤浪眞紀

### 1. 緒言

水素エネルギーの利用により水素環境下での材料使用は今後増加していく一方である。金属材料における水素は、さまざまな要因で力学的特性や化学的特性に影響を及ぼすと考えられるが、その原子論的な挙動は未解明な点も多い。水素は空孔形成エネルギーを低下させることが知られており、水素誘起の格子欠陥も考慮する必要がある<sup>1)</sup>。例えば、水素脆化における延性低下では、水素自身が問題なのか、水素によって誘起された格子欠陥が問題なのか、議論途上にある。また、電析めっきにおいては還元反応において金属析出とともに水素が発生し、金属めっき膜に非平衡に水素が含有される。よって物性と原子論的描像の相関をとるキャラクタリゼーションには、原因である水素と結果である水素誘起格子欠陥を区別して測定し、考察しなければならない。水素分析には、二次イオン質量分析法や 2 次元アトムプローブ法がある。また昇温脱離分析法 (Thermal desorption spectrometry, TDS) では、含有水素量とともに水素脱離温度を測定することにより水素捕獲欠陥種の同定が可能である。TDS はこれまで水素誘起欠陥の測定法として幅広く用いられてきたが、いくつかの問題点もある。昇温により格子欠陥を回復させてしまう可能性があること、バルク中の水素の拡散係数を考慮してスペクトルを解析する必要があることなどがあげられる。もう一つの格子欠陥検出法として、非破壊・高感度で直接的に空孔型格子欠陥を検出可能な陽電子消滅法がある。陽電子は正の電荷をもつ電子の反粒子である。固体中に入射された陽電子は、原子核からの静電反発により原子がない原子空孔に局在し、電子と消滅するまでの時間 (陽電子寿命) が長くなる。その感度は  $10^{-7}$  から  $10^{-3}$  であり、寿命値から空孔の大きさ (転位, 単空孔から数十空孔クラスター), 強度から各欠陥の量を評価することができる。陽電子寿命測定では、 $\beta^+$ 崩壊する原子核 (たとえば  $^{22}\text{Na}$ ) を線源とし、同一試料によりその線源をサンドイッチするためバルク分析となる。 $^{22}\text{Na}$  からは陽電子が発生する際に 1.27 MeV の  $\gamma$  線が発生するのでそれをスタート信号とし、対消滅する際に発生する 511 keV の  $\gamma$  線をストップ信号として、その時間差を計測し、寿命スペクトルを得る。その寿命スペクトルを複数の指数関数で解析し、陽電子が消滅したサイトを特定する。我々はその陽電子を十数  $\mu\text{m}$  のビーム径に収束し、格子欠陥の空間分布に関する情報を得るための陽電子プローブマイクロアナライザー (Positron probe microanalyzer, PPMA) を独自開発した<sup>2)</sup>。それにより局所に形成する格子欠陥挙動の解明に資することが期待される。本研究においては、下記の水素が関与する二つの事項に関して、陽電子消滅法・PPMA, そして TDS を併用しながら水素関与欠陥挙動を考察することを目的とした。

- ① 延伸した純鉄 ( $\alpha$  鉄) 中に誘起される水素誘起欠陥
- ② 銅および鉄電析めっきにおける水素誘起欠陥

## 2. 延伸した純鉄中に誘起される水素誘起欠陥

鉄鋼材料をはじめとした各種金属材料において、水素環境下での使用により材料の強度や破壊特性が低下する水素脆化や遅れ破壊といった現象が問題になる。さらに輸送機の排出量削減のため、より軽量で高強度な材料が求められるが、高強度鋼ほど水素脆化しやすいことがわかっており、水素脆化の機構解明と克服が課題である。原子レベルでの統一的な機構は明らかになっていないが、機構モデルの一つに水素助長ひずみ誘起空孔理論<sup>3)</sup>がある。水素がひずみ誘起の空孔密度を増加させ、塑性変形の不安定化を引き起こし、早期の破断に至るというものであり、その実証には水素誘起空孔分析が必要となっている。

### 2.1 バルク分析

これまで水素誘起欠陥の検出の多くは TDS が用いられ、有用な情報を与えてきた。例えば、 $\alpha$  鉄に水素環境下で 10%歪みを付与し、その後 200 °Cアニールを施すと延性が回復することから、200 °Cで回復する空孔型欠陥が水素脆化に寄与していることが示唆された<sup>4)</sup>。我々はこれまで陽電子消滅法により水素環境下で  $\alpha$  鉄を延伸した場合、十数個空孔サイズの空孔クラスターが形成・促進されることを示してきた。一方、TDS と陽電子消滅法において検出される欠陥の挙動には不一致な点もあり、いまだ水素脆化を支配する欠陥種の決定までには至っていない。本研究では、水素脆化  $\alpha$  鉄試料で誘起された欠陥のアニール挙動や低温測定から、水素関与欠陥種の同定を目的とした。

ダンベル型（中心部にノッチを形成）でゲージ部が 10 mm 幅、20 mm 長、0.2 mm 厚に加工した  $\alpha$  鉄(4N)試料を、電解水素チャージしながら 10%変形させた（ストローク速度は  $3 \times 10^{-5}$  /s）。電解液は、50 °Cで 0.09 mass%  $\text{NH}_4\text{SCN}$  添加の硫酸（pH 2.5）溶液中で、電流密度は 50 A/m<sup>2</sup>であった。アニールは、Ar 雰囲気各温度で 30 分保持した。陽電子消滅実験は、ゲージ部を 10 mm 角の二枚に切断し、<sup>22</sup>Na 線源をサンドイッチして行った。

図 1 に平均陽電子寿命のアニール温度依存性を示す。室温から 200 °Cまでは上昇し、その後減少に転じ 700 °Cアニールでバルク値に戻った。多成分解析の結果、室温から 200 °Cアニール試料では、三成分に分解され、400 から 500 ps の長寿命成分が数%の強度で検出された。これは十数個の空孔からなる空孔クラスターによるものである。これらは 300 °Cアニールで消失し、残存する欠陥はほぼ転位のみと帰属された。先述したように、水素脆化を支配する欠陥は 200 °Cアニールで消失する空孔型欠陥であることを示唆しており、本結果で観測された空孔クラスターとは異なることがわかる。よってその欠陥は単空孔レベルの小空孔と推定されるが、陽電子寿命測定では小空孔と転位

とを区別することは困難であり (150-180 ps), また単空孔は室温では不安定である。そこで, 延伸直後に試料を液体窒素温度で保持し, 水素が脱離せず単空孔が安定な 77K と 170 K, 単空孔が不安定な 250K で陽電子寿命を測定してみた。その結果, 77 K から室温で平均陽電子寿命が数 ps 増加することがわかった。この増加は, 水素によって安定化した小空孔の寄与によると推測される。十数個サイズの空孔クラスター形成は, これらの小空孔が拡散・凝集した結果であり, 小空孔の水素による安定化が水素脆化にとって重要であると考えられる。

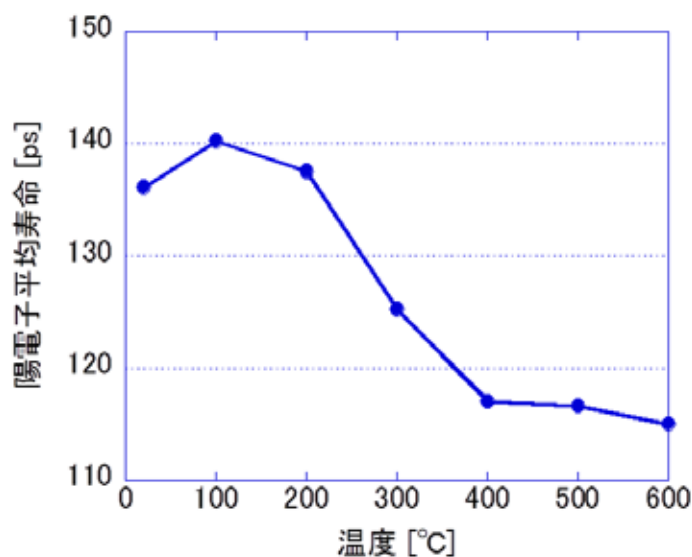


図 1. 水素チャージ 10%ひずみ延伸  $\alpha$  鉄の陽電子平均寿命のアニール温度依存性

## 2.2 局所分析

上記の結果は, ゲージ部全体にわたってほぼ一様の結果となる。しかしながら, 破壊という局所的に進行する過程を解析するには, 破断部における局所空孔分布分析が必須である。また, 同一試料において段階的にどのように欠陥分布が変化していくのか追跡実験が可能な非破壊分析でなければならない。そのような非破壊で局所分析可能な空孔分布計測法が PPMA である。ここでは, 同一試料を延伸して, PPMA 測定, 再び延伸を繰り返すようにして欠陥分布の変化を追跡した。

ダンベル状の  $\alpha$  鉄(4N)試料において, ゲージ部 (ゲージ部長 10 mm, 幅 2.5 mm) 中央にノッチをいれて応力集中部を導入した。850°C, 1 h アニールで欠陥を除去し, 表面層を化学研磨した後,  $5.5 \times 10^{-5}$  /s のストローク速度でひずみを付与した。また, 電解水素チャージしながらひずみ付与した水素チャージ材を同条件で調製した。電解液は, 50 °C で 0.09 mass%  $\text{NH}_4\text{SCN}$  添加の硫酸 (pH 2.5) 溶液中で, 電流密度は 50 A/m<sup>2</sup> であった。また, アニールは Ar 雰囲気各温度で 15 分保持した。

PPMA は 24.5 keV に加速した陽電子を 40  $\mu\text{m}$  径に集束させて試料に照射した。陽

電子の入射深さは約 900 nm である。装置写真を図 2 に示す。PPMA ではパルス化しないとスタート信号のタイミングがとれないので、消滅 $\gamma$ 線を Ge 半導体検出器でエネルギー分析するドップラー広がり測定により欠陥を評価した。消滅 $\gamma$ 線 $\gamma$ エネルギーの全吸収ピークに対するピーク中心部（約 1.5 keV）の面積比である S parameter の位置依存性を測定し、格子欠陥分布とする。S は消滅相手の電子の運動量を反映するため、空孔量や空孔サイズの増大によってピークが先鋭化し、S 値が大きくなる。なお、ここでの S 値はすべてバルク（無欠陥）の $\alpha$ 鉄における S 値で規格化している。

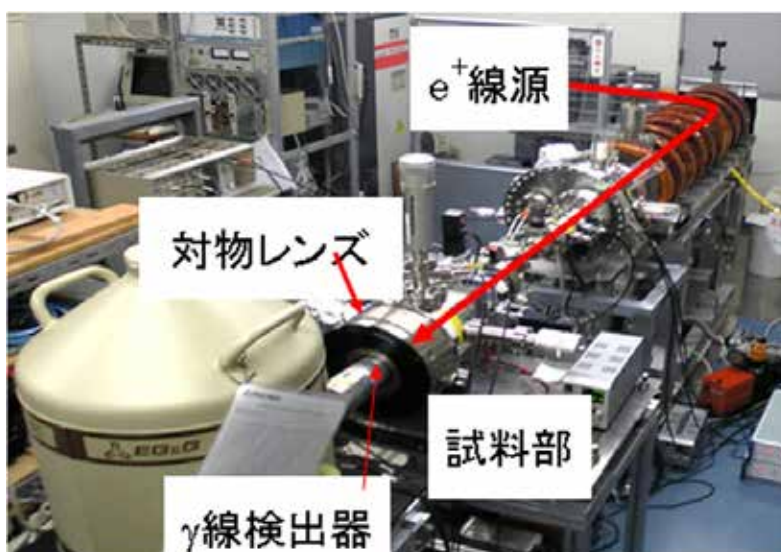


図 2. PPMA の装置写真（千葉大学）

作製した試料の応力-ひずみ（S-S）曲線を図 3 に示す。水素チャージにより低いひずみ量で破断しており、水素脆化していることを確認した。水素有無それぞれについて、図 3 の丸で囲んだ 3 点（歪み量 0%, 10%, 破断後）について PPMA 測定を行った。その結果を図 4 に示す。

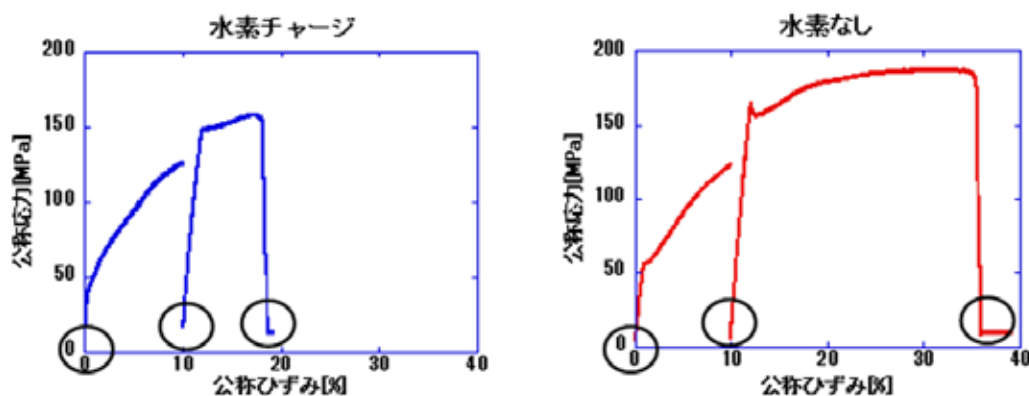


図 3. 水素チャージ有無における $\alpha$ 鉄の S-S 曲線と PPMA 測定試料の付与ひずみ量

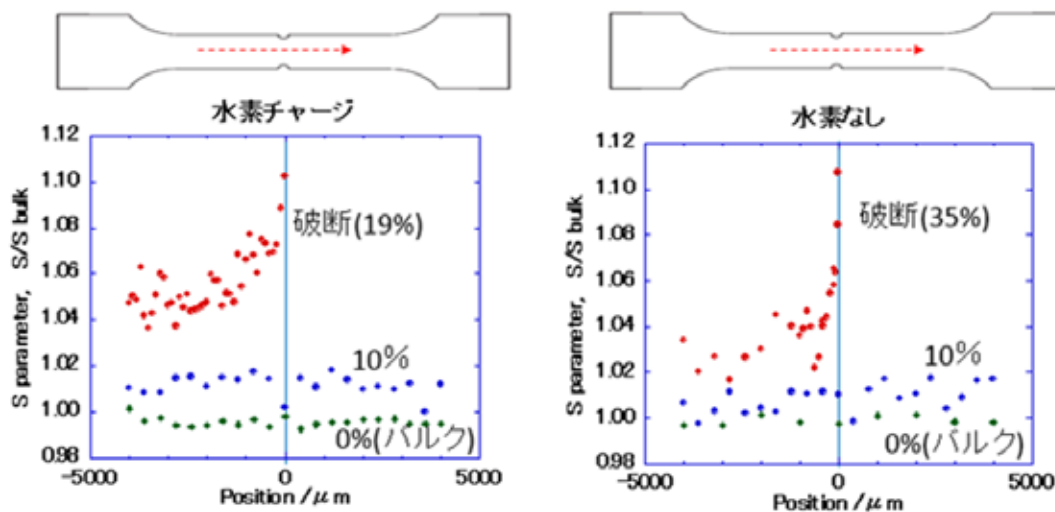


図 4. 水素チャージの有無における各ひずみ量における  $\alpha$  鉄の PPMA 測定結果

水素チャージ破断材は全域で、水素なし破断材は破断部から 1 mm の範囲でのみ 100  $\mu\text{m}$  間隔で測定を行った。ひずみ量 10% では水素チャージ有無で明確な差がみられなかった。当研究室の先行研究では降伏点直後では S 値では優位な差がみられず、16% ひずみを加えた水素有無の比較では全範囲で 1.5% 程度 S 値が高くなっていった。10% ひずみは先行研究の降伏点直後と 16% ひずみの間となるので、顕著な差がみられないのは妥当であると考えられる。水素チャージ有無の両者に共通しているのは歪み量が増加すると、S 値が大きくなっており、歪み量にしたがって空孔型欠陥が増加していることがわかる。さらに両者とも破断材について、破断部 (Position が 0 の位置) 近傍で S 値の急上昇がみられる。つまり破断部近傍での空孔の高密度化によって破断に至っていることを示している。

破断材においては、水素チャージ有無で大きな差がみられた。水素チャージ材では 19% ひずみで破断し、水素なし材よりも低いひずみ量にもかかわらず、ゲージ部で S 値は大きな値を示した。これはバルク測定における空孔クラスター形成によるものと帰属できる。破断部最近接位置での S 値は水素有無でほとんど変わらないことから、破断したときの空孔量は同程度であることがわかる。破断時には空孔が高密度化し、ひずみ誘起の空孔クラスターへの凝集が起こると考えられるが、それらが本測定により実証できた。大きな差は、水素チャージ破断材では破断部から 1 mm の範囲で S 値が急上昇するのに対し、水素なし材では破断部から 200  $\mu\text{m}$  程度の領域に限定されていることである。また水素の有無でその形成領域に大きな差が出る結果となったのは、水素脆化試料では、破壊に至る箇所が広い範囲で点在していることを示唆している。

S 値の変化からだけでは、形成した欠陥においてそのサイズが大きくなったのか、量が多くなったのか判別することはできない。そこで水素チャージ破断材に 300  $^{\circ}\text{C}$  ある

いは 400 °C でアニールを行い、それぞれ PPMA 測定を行った。その結果を図 5 に示す。水素チャージ材では、アニールすることによって試料全域で S 値が低下し、空孔型欠陥の回復を確認した。陽電子寿命測定を用いた先行研究では 300°C から 500°C のアニールで寿命値は減少しており、500°C までアニールすることで空孔クラスター成分は検出されなくなり、転位成分だけが残存するとの結果が得られている<sup>5)</sup>。よって、この減少分は空孔クラスターの回復を表している。特に破断部から 1 mm の領域での変化は大きく、広い領域で空孔クラスターが形成されていることを支持している。また、300 °C と 400 °C アニールとはあまり結果に差がみられないことから、空孔クラスターサイズではなく、空孔量が破断分近傍で増加していると推察される。一方、水素なし材の結果では、直後材と 300 °C アニール材の差が小さく、これは空孔クラスターの形成がほとんどないことによる。ただし、破断部近傍 200 μm 領域では変化が観察され、バルク分析ではみられない空孔クラスター形成が局所領域では起こっていることがわかる。

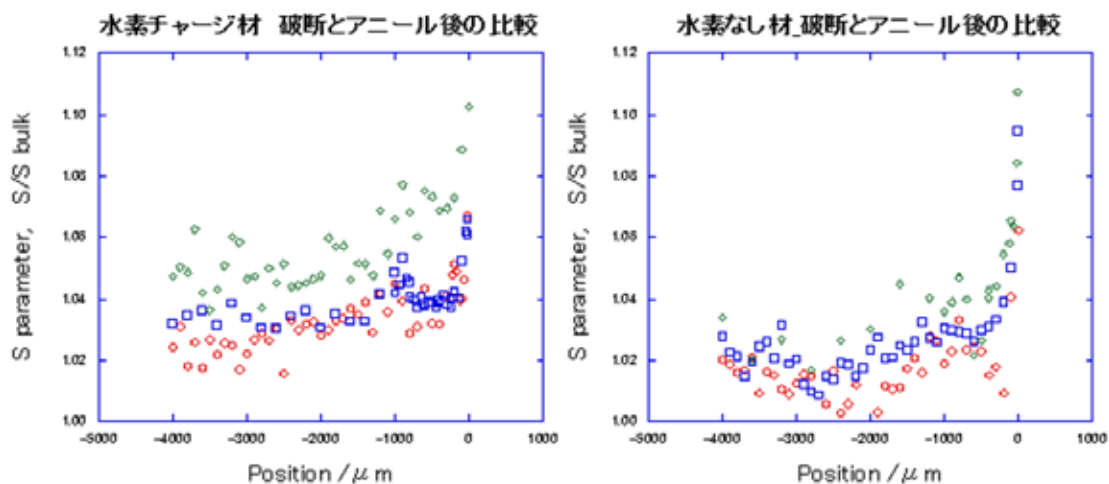


図 5. 各破断試料のアニール処理後の PPMA 結果 (緑:破断後, 青:300 °C, 赤:400 °C)

以上、陽電子消滅法により水素脆化純鉄においては十数個サイズの空孔クラスター形成の促進および破断箇所での mm オーダーの広い範囲でのその形成が新たに示された。これらは水素により単空孔レベルの欠陥が安定化し、高密度で存在することによると思われる。今後の課題は、これら水素により安定化された欠陥の存在の実証である。そのため低温から 100 °C までの温度可変陽電子消滅実験を計画しているところである。

### 3. 電析めっきにおける水素誘起欠陥

電析めっき膜では成膜中に水素も同時に発生し、めっき膜中に取り込まれる。その濃度は融点近傍の水素の固溶度に匹敵し、室温での再結晶化などの構造変化や特性に影響を与えるといわれている。水素は原子空孔形成エネルギーを低下させるため、多量の空孔形成が予想されるが、直接的に実証されているわけではない。また、めっき液には様々な

添加剤が混入されており、マトリックス金属以外の不純物の影響も考慮すべきである。本研究は、銅めっきおよび鉄-炭素めっき膜における空孔形成およびその不純物依存性を陽電子消滅法によって実証することを目的とした。

### 3.1 電析銅めっき

電解銅めっき膜は高い電気伝導率やエレクトロマイグレーション耐性を有することから、微細化が進む LSI の配線に用いられている。これまでの研究から、電解銅めっき膜には成膜時に水素が混入しており、添加剤を用いた場合、融点近傍の平衡空孔濃度と同程度まで増加することが明らかとなっている<sup>6)</sup>。水素は空孔形成エネルギーを低下させる( $\text{Cu: } 1.27\text{eV} \rightarrow 1.04\text{eV}$ )<sup>7)</sup>ことから膜中には多量の空孔が導入されるといわれている。空孔の存在は電気伝導率に影響を及ぼし、室温再結晶やストレス誘起ポイド(stress induced voiding: SIV)などの諸現象の原因となる。空孔分析法である陽電子を用いた研究例はいくつかあり、たとえば室温再結晶と欠陥挙動に相関があること<sup>8)</sup>や欠陥の熱的安定性が SIV に影響を及ぼすこと<sup>9)</sup>などが報告されている。一方、空孔導入の原因とされている水素の分析と電解銅めっき膜の性質に影響を及ぼす空孔の分析を組み合わせた研究例はこれまで報告されておらず、その相関については未解明なままである。そこで本研究では、水素分析法である昇温脱離分析法と薄膜での陽電子寿命測定用のパルス化陽電子ビーム法を用い、電解銅めっき膜に生成した空孔型欠陥挙動を明らかにし、含有水素や添加有機化合物と空孔の関係を調べることを目的とした。

めっき液組成は、硫酸銅 0.26M と硫酸 2.0 M の混合液とし、形成時の電流密度(0.5 A/dm<sup>2</sup>, 1.0 A/dm<sup>2</sup>, 2.0 A/dm<sup>2</sup>)依存性および添加有機化合物依存性を調べた。添加有機化合物は、塩化物イオン 50 ppm, ポリエチレングリコール(PEG) 100 ppm, ビス(3-スルホプロピル)ジスルフィド(SPS)10 ppm である。基板を銅板, 白金メッシュを対極として、めっき液温度は 25 °C, 厚さ 10 μm になるよう銅めっきした。水素分析には自作した昇温脱離分析装置を用い、昇温速度 3 K/min で測定を行った。

陽電子寿命測定は、産業技術総合研究所のパルス化陽電子ビーム装置(陽電子エネルギー: 5keV, 平均侵入深さ: 60nm)により行った。<sup>22</sup>Na から発生した陽電子を直接試料に入射する測定法では、陽電子エネルギーが高いため、金属では 100 μm 程度侵入してしまう。それに対しパルス化陽電子ビームでは、入射陽電子のエネルギーをそろえることで本研究のような薄膜試料の測定を可能にしている。時間分解能は 250ps, 総計数値は  $2 \times 10^6$  counts とした。

図 6 に銅めっき膜の陽電子平均寿命の電流密度依存性を示す。低電流密度ほど長い寿命が得られ、欠陥量が増加することが示された。また、三種類の電流密度においても添加有機化合物を用いた場合には、さらに長い寿命を示した。図 7 に添加剤の有無による水素脱離スペクトルの違いを示す。電流密度は 1 A/dm<sup>2</sup> である。ピーク面積の違いから、添加有機化合物の使用により水素量が増加したことがわかる。また、低電流密度ほど水

素量が多いという報告例<sup>10)</sup>もあり、水素量が欠陥量に影響を及ぼしていることが明らかとなった。陽電子寿命の二成分解析の結果、180 ps～230 ps の成分、350 ps～380 ps の成分が検出され、理論計算による陽電子寿命と空孔サイズとの関係<sup>11)</sup>から、それぞれ単空孔から複空孔程度の空孔成分とおよそ 15 原子空孔分の空孔クラスター成分であると帰属された。空孔クラスター成分の相対強度は低電流密度ほど増加しており、また添加有機化合物を用いた場合にはさらに大きな値となった。以上の結果から、導入水素量が空孔クラスターの生成に大きく寄与することが示唆された。

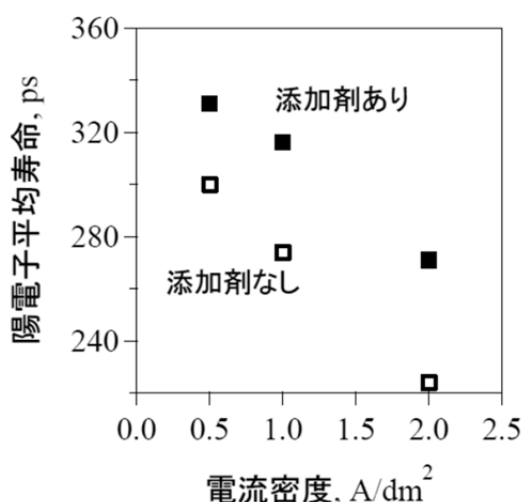


図 6. 陽電子平均寿命の電流密度依存性

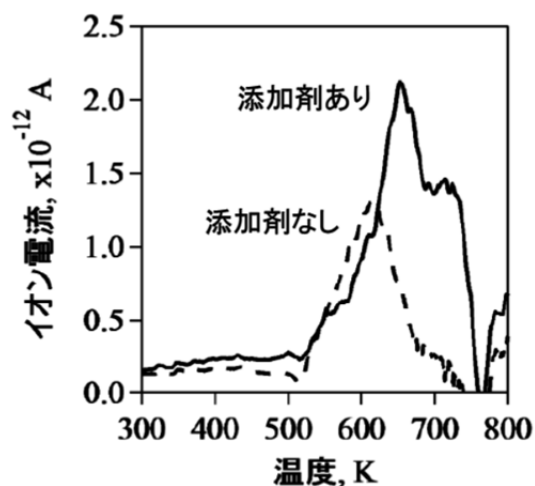


図 7. 添加剤有無の TDS スペクトル

図 8 に添加有機化合物による陽電子平均寿命の変化を示す。添加剤なし、塩化物イオン+PEG, SPS, 塩化物イオン+PEG+SPS の順に寿命が長くなった。銅めっき膜における添加有機化合物はめっき面の平滑化を目的として使用され、塩化物イオン+PEG は抑制剤として働くことが知られており、不純物として Cl や C を供給する。また、SPS は促進剤として働くことが知られており、不純物として S を供給する。この結果より、導入された欠陥量は水素以外の不純物にも依存することが示唆された。

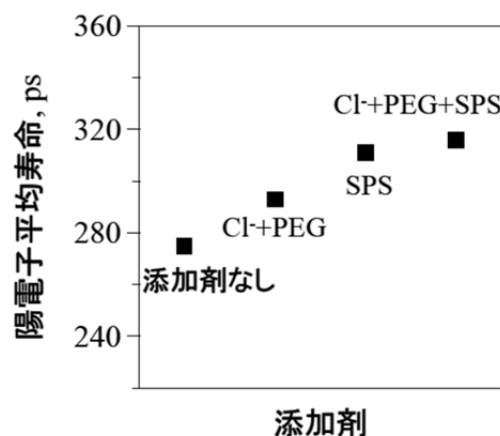


図 8. 陽電子平均寿命の添加剤依存性

以上、本研究により電解銅めっき膜中の空孔クラスター生成量が水素量によって大きく影響を受けることを初めて実証した。ただし、欠陥量は水素だけでなく、添加有機化合物にも依存しており、それらを考慮する必要がある。



### 3.2 鉄電析めっき

現在，耐摩耗用部材の電鍍や補修に用いられているめっき膜の例として，Crめっき膜，Ni-P合金めっき膜および鉄めっき膜が挙げられる。Crめっき膜やNi-P合金めっき膜は，人体・環境に悪影響を及ぼすという点で問題があり，鉄めっきはその硬度がCrめっき膜，Ni-P合金めっき膜に比べて低いという点で問題がある。これらの解決策として，鉄めっき膜に炭素を共析させ硬度を上昇させるという方法がある。これにより得られる膜を鉄-炭素めっき膜といい，その硬度はHv800と上昇する。ここで，鉄めっき膜は耐摩耗用部材として使われるため，その力学的特性を知ることは重要である。また，物性を左右する一因に空孔型欠陥が存在し，その高感度なプローブとして陽電子がある。そこで本研究では，陽電子を用いて鉄めっき膜中の空孔型欠陥に対する炭素の影響を明らかにすることを目的とした。

鉄めっき液は $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $40 \text{ kg/m}^3$ を含む  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  水溶液 (pH 2.7) とし，鉄-炭素めっきの場合には，クエン酸一水和物 ( $1.2 \text{ kg/m}^3$ ) および L(+)アスコルビン酸 ( $3.0 \text{ kg/m}^3$ ) を添加した<sup>12)</sup>。温度は  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  である。ただし，鉄めっき膜成膜時の硫酸鉄濃度は鉄-炭素めっき膜成膜時と同一とし，基板には溶体化処理した銅板を用いた。また電流密度が大きくなるに伴い共析する炭素量が増えるという先行研究<sup>12)</sup>より，電流密度を  $50$  から  $200 \text{ A/m}^2$  の範囲で成膜した試料および等時焼鈍処理を行った試料について陽電子寿命測定を行った。

各試料の陽電子寿命を図9に示す。いずれの試料も  $330$  から  $420 \text{ ps}$  の陽電子寿命値から数十空孔クラスターの形成が確認された。また，鉄-炭素めっき膜の寿命値が鉄めっき膜より短いこと，そして電流密度が大きい，すなわち炭素量が多いほど寿命値は短いことが明らかとなった。これは炭素が空孔クラスターの一部を占有するためと考察される。また，等時焼鈍による陽電子寿命値の変化から，鉄-炭素めっき膜の空孔型欠陥の回復温度が鉄めっき膜より高いという結果が得られた (図10)。炭素鋼中では空孔に

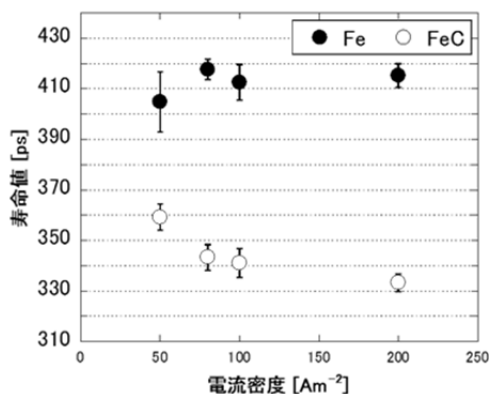


図9. 鉄，鉄-炭素めっき膜の平均陽電子寿命の電流密度依存性

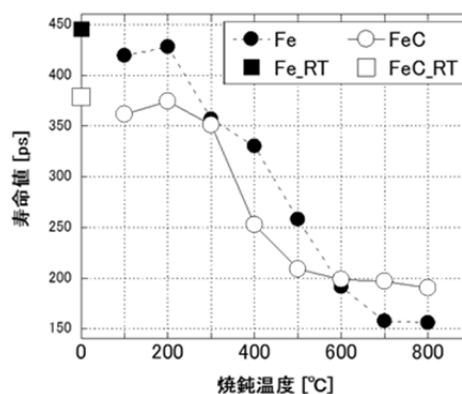


図10. 鉄，鉄-炭素めっき膜の平均陽電子寿命のアニール温度依存性

炭素が捕獲されることにより空孔型欠陥の回復が遅れるという先行研究<sup>5)</sup>から、炭素を含む空孔クラスター形成を支持する結果となった。空孔クラスター形成はめっき成膜時に導入される水素が関与すると考えられているが、炭素もその安定化に寄与することが示唆することができた。

以上、電析めっき膜においては、いずれの条件でも 300 から 400 ps の空孔クラスター成分が認められ、その量は電流密度や添加物により大きく変化することが示された。これらの変化と室温再結晶化過程が連動しているわけではないが、空孔クラスターは今後めっき膜の評価に欠かせない物性値になっていくであろう。

#### 4. まとめ

水素の分析法自体の困難さ（いかにバックグラウンド水素を低減させるか、試料からの水素脱離を抑制するかなど）から金属中の水素挙動はなかなか把握できないのが現状である。一方、水素誘起欠陥も格子欠陥検出法が限定され、その挙動解明は難しい。今回、陽電子消滅法と TDS を併用し、格子欠陥挙動を追跡した結果を得ることができたが、まだまだ不明な点も多い。また、これらの結果が物性にどのように影響を与えるかなどこれからの課題である。逆に、新しい物質情報が得られれば、新たな描像が描けていくので、新規分析・評価法を構築することにより、未解明問題を明らかにしていきたい。

#### 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21世紀財団の技術研究助成(2014年度)の助成を受けて実施されたものであり、ここに深甚なる謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 深井有, まてりあ, **50** (2011) 465.および 521., まてりあ, **51** (2012) 8.
- 2) 藤浪真紀ら, 鉄と鋼 **97** (2011) 5.
- 3) 南雲道彦, 水素脆性の基礎, 内田老鶴圃 (2009) .
- 4) K. Takai *et al.*, *Acta Materialia* **56** (2008) 5158.
- 5) A. Vehanen *et al.*, *Phys. Rev. B* **25** (1982) 762.
- 6) N. Fukumuro *et al.*, *Trans. Inst. Met. Finish.* **89** (2011) 201.
- 7) Y. Fukai *et al.*, *J. Alloys Comp.* **356** (2003) 270.
- 8) A. Uedono *et al.*, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 913.
- 9) S. Ogawa *et al.*, *Proc. IEEE IITC* (2005) p.99.
- 10) 縄舟秀美ら, 表面技術 **43** (1995) 834.
- 11) H. Ohkubo *et al.*, *Mat. Sci. Eng.* **A350** (2003) 95.
- 12) M. Izaki *et al.*, *Metall. Mater. Trans.* **A 27** (1996) 483.