

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「革新的力学機能材料の創出に向けたナ  
ノスケール動的挙動と力学特性機構の解明」  
研究課題「ナノ～マクロを繋ぐトモグラフィ：界面  
の半自発的剥離」

## 研究終了報告書

研究期間 2019年10月～2025年03月

研究代表者：戸田 裕之  
(九州大学 大学院工学研究院 教授)

## §1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

#### ① 学術成果(水素トラップ)

図1 赤枠上半分に示すように、アルミニウム合金中の水素トラップの探求に X 線 CT(戸田 Gr)と第一原理計算(山口 Gr)を中心に、実験科学と計算科学の協働で取り組んだ。

- ・バルク中のナノレベル水素存在位置を解明した
- ・当初計画の粒内水素トラップだけでなく、粒界水素トラップも解明した
- ・獲得知見の検証の為、ミュオン(松田 Gr)と APT(佐々木 Gr)による水素可視化技術を開拓して適用し、実証性を担保した

- ・ミュオン(松田 Gr)と第一原理計算(山口 Gr)の連携により、確度の高い水素分析法を実現できた

#### ② 学術成果(破壊)

図1 赤枠の下半分に示すように、アルミニウム合金の水素脆化の探求に X 線 CT(戸田 Gr)と第一原理計算(山口 Gr)、およびメゾスケールシミュレーション(戸田 Gr、濱田 Gr、渡邊 Gr)を組み合わせることで、実験科学と計算科学の協働によりナノ～マクロをブリッジングした。

- ・ナノレベル界面剥離をもたらす局所水素濃度条件を解明した(山口 Gr)
- ・第一原理計算で予測されるナノレベル界面剥離基準を用いたメゾ～マクロレベル・マルチモーダル(i.e.変形+水素拡散(+破壊))シミュレーションを構築し、破壊現象の物理的な理解を達成した(戸田 Gr、渡邊 Gr)
- ・特性体積の導入により、学術的な未解明ギャップとなっているディーブサブミクロンのサイズ範囲におけるナノ損傷拡大過程を埋め、ナノ損傷～マクロ特性のブリッジングを実現した(戸田 Gr)
- ・ナノレベル界面剥離基準に基づくマクロ特性(破壊靱性)予測手法を構築した(濱田 Gr)
- ・当初計画の粒内水素脆化だけでなく、粒界水素脆化も研究対象とし、アルミニウムの水素脆化に関する総合的な理解が前進した(戸田 Gr、山口 Gr)

#### ③ 学術成果の産業応用

図1オレンジ枠に示す様に、実験科学に計算・統計科学を援用し、水素脆化や応力腐食割れを防止し、環境助長疲労破壊を抑制するための材料設計指針を提示した。

- ・工業的に容易に実現できる水素脆化防止法を開発し、国内特許3件(PCT出願も実施)を申請した(戸田Gr)。提案法は、ナノ～ミクロ粒子に及び、特にナノ粒子のT相は、水素脆化の防止と材料の強化という、従来観念では相反する機能を兼備するというユニークな特徴を持つ。また、二段時効など、従来の熱処理のわずかな条件変更でT相が生成することも確認した
- ・水素脆化防止のために導入した粒子自身が水素脆化するというジレンマが生じないかという懸念を払しょくするため、メタモデル構築により統計科学手法で確認した(戸田Gr)
- ・粒子への水素拡散が実際に生じ、水素脆化防止効果が発現されるかを昇温脱離分析と拡散シミュレーションで検討し、水素脆化防止法の実効性を確認した(戸田Gr、山口Gr)
- ・提案法は、水素脆化防止だけでなく、応力腐食割れや環境助長疲労破壊など、より長期間にわたる材料の信頼性向上にも有効と判明した(戸田Gr)
- ・現行より高強度化したアルミニウム合金の実現が可能か、高圧捻り処理を用いて極限的に高強度化したアルミニウム合金を作製して確認した。提案した水素脆化防止法は、応力腐食割れを完全に防止でき、長年の懸案であった超高強度アルミニウム合金の実現可能性が示された(戸田Gr)

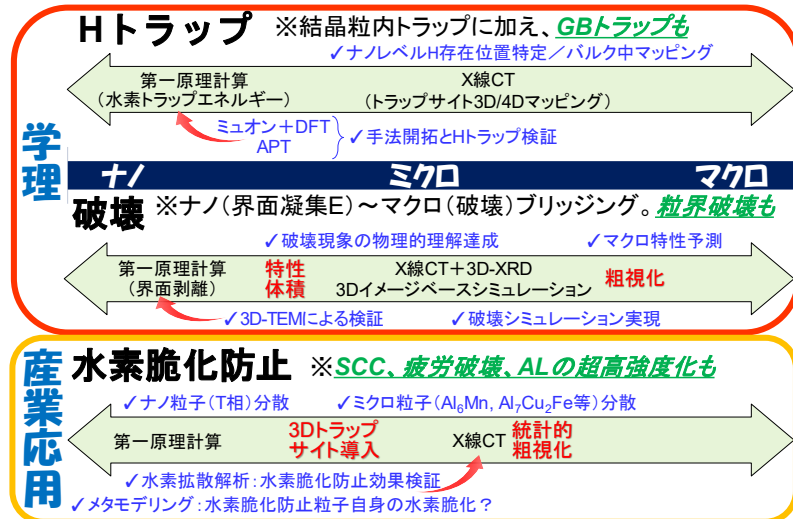


図1 学術成果(水素トラップと破壊)とその応用(水素脆化防止)

## (2)顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

### 1. アルミニウム中に分散する各種粒子の持つ正と負の効果の解明

概要： 整合・半整合・非整合の界面構造を有するナノ～マイクロ粒子の界面剥離(負の効果)、および粒子内部の3D水素吸蔵(正の効果)を理解した。従来、特定のナノ粒子界面に注目する研究はあったが、粗大な粒子や非整合界面には科学の光が当たらなかった。負の効果は、これまで隠されていた水素によるナノレベル界面損傷の理解をもたらし、正の効果は下の科学技術イノベーションに示す新しい水素脆化防止法の創成に繋がった。

### 2. ナノ～マイクロ粒子界面の半自発的剥離の解明

概要： 第一原理計算にその結果を実証するための先端可視化技術を援用し、粒子／アルミニウム界面の水素多重トラップによる原子レベル損傷(半自発的界面剥離)を明らかにした。これは、様々な技術的工夫により、これまでは計算困難であった半整合および非整合界面の第一原理計算が可能になったことにより実現した。これにより原子レベル損傷基準が明らかになり、これをベースとしたメゾレベルシミュレーションやマクロ特性予測が可能になった。

### 3. ナノ現象～マクロ特性のブリッジング

概要： ナノレベルの損傷挙動とマクロな破壊挙動や特性を確実に結び付けるため、力学的粗視化(特性体積)および統計的粗視化(メタモデリング)を導入した。前者では、実験科学や計算科学でアプローチしにくい中間領域を結び、メゾレベルの破壊条件(亀裂進展一局所水素濃度一局所応力)の導出を通して現象の正確な理解、および破壊シミュレーションやマクロ特性予測技術の構築に結び付いた。また、後者の利用により、水素脆化防止法を実証することができた。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

### 1. 粗大粒子によるアルミニウム合金の水素脆化・応力腐食割れ防止原理と実用技術の提示

概要： ミクロ粒子内部の3D水素トラップサイトへの水素吸蔵に着目し、アルミニウムの水素脆化が防止できる、水素トラップエネルギーの大きなマイクロ粒子を多数発見した。マイクロ粒子自体は、水素脆化により損傷せず、またマイクロ粒子内部に迅速に水素が吸蔵されることで水素脆化が効果的に防止できる。これらは、2件の国内特許とそのPCT出願として権利化しつつある。現在、特許技術の実用化を目指し、企業との共同研究を行っている。

### 2. 高信頼性と超高強度を兼ね備えた新しいナノ粒子強化アルミニウム合金の提示

概要：  $\eta$ -MgZn<sub>2</sub>粒子は、アルミニウムを強化するナノ粒子として広く用いられている。一方、実用アルミニウムの強化には現在使われていない同種のナノ粒子であるT相は、高い水素トラップエネルギーを有し、水素脆化を有効に防止できる事を見出した。T相は、アルミニウムの水素脆化防止と高強度化という、通常は相反する機能を兼備する。またT相は、コスト上昇を伴わずに生成でき工業的にも有望である。これもマイクロ粒子同様特許申請し、実用化を推進している。

### 3. 材料内部の水素の可視・定量解析手法の確立

概要： 水素は直接可視化が困難で、ことバルク内部の水素を評価できる手法はない。我々は、水素トラップサイトの3D/4D分布の放射光イメージベース解析にトラップエネルギー計算を組み合わせ、バルク中の水素分布や水素分配状態を明らかにした。また、ミュオン計測と物理計算の連携により、ミュオン計測を水素解析手法として確立した。APTによる水素3D直接可視化も併せ、一連の手法は、今後も水素関連の学術研究の有力な手段になると期待される。

<代表的な論文>

### 1. “In-situ 3D observation of hydrogen-assisted particle damage behavior in 7075 Al alloy by

*synchrotron X-ray tomography*”, Y. Wang, H. Toda, Y. Xu, K. Shimizu, K. Hirayama, H. Fujihara, A. Takeuchi, M. Uesugi, **Acta Materialia**, 227(2022), 117658.

概要：水素存在下で正の効果を示す $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 粒子と負の効果を示す $\text{Mg}_2\text{Si}$ 粒子を含むアルミニウム合金の損傷挙動を放射光CTにより観察した。 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 粒子は、内部に水素を吸蔵するが粒子自体の水素脆化は生じない。一方 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 粒子では、水素濃化により界面剥離が顕著になり、材料のマクロ特性が劣化した。第一原理計算を援用し全水素トラップサイトへの水素分配を解析し、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 粒子がアルミニウムの水素脆化防止に有効であることを示した。

2. “*Suppressed hydrogen embrittlement of high-strength Al alloys by Mn-rich intermetallic compound particles*”, Y. Xu, H. Toda, K. Shimizu, Y. Wang, B. Gault, W. Li, K. Hirayama, H. Fujihara, X. Jin, A. Takeuchi, M. Uesugi, **Acta Materialia**, 236(2022), 118110.

概要：シンクロトロン放射光CTおよび第一原理計算を用いた網羅的な探索により、内部に強力に水素をトラップできるマイクロ粒子を複数種類見つけた。これらの粒内水素脆化防止効果を実験的に確認するとともに、水素分配解析によりその根拠となる水素分配挙動を解析した。この論文で見つけた5種類の添加元素を2件目の特許として申請した。これらの添加元素は、第一原理計算から粒界強化元素でもあり、粒内・粒界の水素脆化をいずれも強力に防止する。

3. “*Switching nanoprecipitates to resist hydrogen embrittlement in high-strength aluminum alloys*”, Y. Wang, B. Sharma, Y. Xu, K. Shimizu, H. Fujihara, K. Hirayama, A. Takeuchi, M. Uesugi, G. Cheng, H. Toda, **Nature Communications**, 13, (2022) 6860.

概要：第一原理計算により、通常はアルミニウムの強化に用いられていないナノ粒子(T相)がその内部に水素を強くトラップすることが分かった。慣用の強化相である $\eta$ 相の約半分をT相に置換した材料を作製し、その水素脆化挙動を放射光CTでその場観察した。従来の $\eta$ 相材では、高水素濃度下で水素脆化が生じ、それに伴い破断延性低下がみられた。一方、T相の存在により $\eta$ 相の水素量は大幅に低下し、約4割の延性回復と水素脆化破壊の約6割の抑制が確認された。

## §2 研究実施体制

### (1)研究チームの体制について

#### ① 戸田グループ:研究代表者:戸田裕之(九州大学 大学院工学研究院 教授)

##### 研究項目

- ・ 3Dイメージベース評価
- ・ 粒界水素脆化の理解
- ・ イメージベース・マルチモーダルシミュレーションによる局所亀裂発生・伝播解析
- ・ 水素脆化支配因子の3D/4Dデータからの抽出
- ・ T相および金属間化合物粒子利用

#### ② 山口グループ:山口正剛(日本原子力研究開発機構 システム計算科学センター 研究主幹)

##### 研究項目

- ・ 半整合・非整合界面の水素トラップおよび半自発的剥離解析
- ・ 粒界水素脆化の理解
- ・ 水素－空孔－金属クラスター
- ・ 粒子への時間依存性水素吸蔵挙動

#### ③ 濱田グループ:濱田繁(九州大学 大学院工学研究院 教授)

##### 研究項目

- ・ 粗視化モデルを用いた亀裂発生・伝播解析
- ・ サブモデリングによる破壊力学特性予測

#### ④ 渡邊グループ:渡邊育夢(物質・材料研究機構 構造材料研究拠点 主幹研究員)

##### 研究項目

- ・ 粗視化モデルを用いた亀裂発生・伝播解析

- ⑤ 佐々木グループ:佐々木泰祐(物質・材料研究機構 磁性・スピントロニクス材料研究拠点 主幹研究員)

研究項目

- ・析出物および粗大粒子への水素分配および半自発的界面剥離の3D直接可視化
- ・T相への水素分配の実験的検証

- ⑥ 平山グループ:平山恭介(京都大学 大学院工学研究科 助教(香川大学准教授に昇任))

研究項目

- ・析出物および粗大粒子への水素分配および半自発的界面剥離の3D直接可視化

- ⑦ 松田グループ:松田健二(富山大学 大学院理工学研究部 教授)

研究項目

- ・非整合界面粒子の界面構造解析
- ・T相の原子構造解析
- ・ミュオンによる水素トラップ計測

## (2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

プロジェクト遂行上必要であるものの研究チームではカバーできない技術に関し、Al-Mg合金の水素吸蔵に関しては中国・上海交通大学Xu博士、高圧捻り加工で豊橋技術科学大学戸高教授、マクロ応力腐食割れ試験で英国マンチェスター大学Burnett教授、重水素プラズマチャージで富山大学水素同位体科学研究センター赤丸博士、TEM-CTについて米国・UCLA Miao教授、析出現象に関してノルウェー科学技術大学Holmestad教授とノルウェー産業科学技術研究所Marioara博士、IF-HPT処理で九工大堀田特任教授、CPFEMについて熊本大学眞山教授、応力腐食割れ電気化学計測で中国Shangdon大学Chen教授、クラスターについて芝浦工大芹沢教授等と、それぞれ連携した。

一方、軽金属学会では、Al-Zn-Mg合金の水素脆化に関する研究会を立ち上げ(初代主査:戸田、三代目主査:戸田グループ清水)、戸田チームの研究者5名の他、全国の産官学の研究者16名(企業7名、官学9名)のネットワークを形成した。この枠組みで、共通試料の作製と評価、計測法のラウンドロビントスト、学会誌特集号や講演大会テーマセッション、アルミニウム国際会議シンポジウム等の企画を行い、戸田チーム周辺の研究分野の活性化を図った。さらに、アルミニウムに関する業界団体である日本アルミニウム協会とは、同会の研究計画を司る中長期委員会と研究開始時から交流し、最終年には合同の研究成果報告会なども行って研究成果の産業利用の方向性を議論した。