

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年5月23日現在

機関番号：17201

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06062

研究課題名(和文)水素脆化素過程モデルの構築とその応用

研究課題名(英文) Construction and application of the fundamental process model of hydrogen embrittlement

研究代表者

武富 紳也 (Taketomi, Shinya)

佐賀大学・理工学部・准教授

研究者番号：20608096

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,100,000円

研究成果の概要(和文)：社会的要請の高まっている水素脆化メカニズム解明のため、水素脆化素過程の各プロセスについて着目した研究を実施した。特に、原子シミュレーションから転位の運動速度が力学条件と水素濃度によって逆の傾向をみせることが示された。ナノインデンテーション試験を実施したところ、水素濃度によって材料が硬化・軟化の性質を見せることが確認され、原子シミュレーション結果と定性的に一致した。また、低ひずみ速度試験を実施し、この傾向が実際の水素脆化き裂成長プロセスにおいても生じていることを示唆する結果を獲得し、素過程から水素脆化の解明を試みた水素脆化素過程モデルの基盤を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素脆化は100年以上にわたり研究が続けられており、この問題は近年では燃料電池システムを活用した水素エネルギー社会実現のための最も重要な課題のひとつとなっている。本研究では水素脆化の素過程に着目した研究を実施し、これまで未解明であった水素による材料の硬化と軟化という一見矛盾した結果を、転位の可動性に着目することで合理的に説明することに成功した。さらに水素脆化素過程の競合によって支配的水素脆化メカニズムが変化すると考え、水素脆化素過程モデルの基礎モデルを構築した。水素脆化メカニズムの理解を通じて、水素関連機器の安全な利用につながる成果である。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the hydrogen embrittlement mechanism, many studies are performed focused on each hydrogen embrittlement fundamental processes. For example, atomic simulation revealed that the dislocation mobility alter depending on mechanical conditions and hydrogen concentration. This trend is also confirmed by nano-indentation tests; metals show hardened characteristic under higher hydrogen concentration, however, the characteristic change to softening under low hydrogen concentration conditions. This experimental results are qualitatively in good agreement with atomic simulation results. In addition, it is also confirmed that these tendency definitely occur under actual hydrogen embrittlement crack growth process. Based on those studies, the base of the fundamental process model of hydrogen embrittlement is constructed.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：水素脆化 格子欠陥 転位 材料強度 純鉄

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

燃料電池システム等を用いた水素エネルギー社会の実現が社会的にも期待されているが、これらを取り巻くシステムでは水素を高いエネルギー状態にて輸送/貯蔵する必要があり、容器に用いる構造部材、特に鉄鋼材料に代表される金属材料の強度信頼性確保は最も重要な課題の一つとなっている。水素によって鉄鋼材料の機械特性が低下し破壊が助長される水素脆化の研究は100年以上前から継続に行われているが、脆化メカニズムも含めて水素脆化プロセスの全体像はいまだ解明されていない。これは水素脆化による破壊が広範な力学条件、環境条件、材料条件の組み合わせによって生じるにも関わらず、各研究者が実施した実験/解析条件における比較的狭い範囲から限定的に脆化メカニズムを議論してきたためであると考えられる。すなわち、水素脆化の全体像解明のためには、水素脆化破壊の前駆反応としての反応素過程を、境界条件のもと、ひとつずつ詳細に解明することが必要であると考えられる。この中で特に重要かつ破壊の最初期プロセスとして、き裂先端から射出される転位の運動が注目されている。しかしながら転位の可動性に及ぼす水素の影響に関しては不明な点が多く、その解明が水素脆化機構解明の鍵となっている。

2. 研究の目的

鉄鋼材料の母材元素で構成される最も単純な組成の純鉄を中心に調べ、水素脆化素過程に及ぼす水素の影響を明らかにする。力学/環境因子によってき裂先端近傍における格子欠陥挙動に変化が生じ、これらが破壊の前駆反応として重要な役割を果たし最終的な水素脆化メカニズムが変化すると考えた水素脆化素過程モデルの基盤を構築し、実験結果との比較を通じて本モデルの高精度化をはかる。このようにして、純鉄の破壊プロセスにおける微視的素過程におよぼす水素の影響を明らかにすることで、水素脆化の全体像の理解と、水素関連機器の安全設計に資することを目標とした。

3. 研究の方法

本研究では解析的研究と実験的研究の双方を援用した研究を実施した。解析的研究では、原子レベルのシミュレーション手法と状態遷移理論を用いて水素脆化の微視的素過程を明らかにし、これらの微視解析結果に基づいたメソスケールの転位動力学法解析も実施した。また、水素脆化素過程に及ぼす水素の影響を明らかにするためナノインデンテーション試験を実施した。本実験では塑性変形量が微小になるよう配慮し、水素濃度を变化させた試験片を用いた。また、水素脆化き裂成長プロセスを評価するため、定応力拡大係数試験片を用いた低ひずみ速度試験も実施し、き裂先端のひずみ分布をデジタル画像相関法によって可視化した。

4. 研究成果

(1) 解析的研究

転位の運動速度におよぼす水素濃度の影響評価

現実的水素ガス環境を想定すると、純鉄中の $\{112\}\langle 111\rangle$ 刃状転位はある程度水素をトラップしていることがわかる。また水素トラップ状態では刃状転位のパイエルス障壁が大きく変化する。水素が転位と相互作用しながら転位に追従してすべり運動する状態を考えると、水素濃度が極端に低く負荷応力が小さい場合には転位の可動性が上昇する軟化に、水素濃度がある程度以上になると常に転位の可動性が低下する硬化に働くことがわかった。

すべり面分離メカニズムの検討

鉄鋼材料の水素脆化破面を見ると、結晶粒内でファセット状の破面を呈する場合がある。このファセットの面方位はすべり面と対応することが多いことも報告されているが、すべり面で破壊が生じるメカニズムについては未解明のままである。そこで、すべり面上の刃状転位がの解析から示されるような硬化、あるいは介在物や粒界などへの転位の集積によって局所的に転位間隔が狭くなる(局所転位密度の上昇)ことで、転位芯の存在するすべり面が分離するGilmanモデルを用いて分子静力学法解析から評価を行った。局所的転位密度の上昇によって局所水素濃度が上昇し、表面形成エネルギーが低下することが示され、水素存在下で転位芯近傍のすべり面分離が生じる可能性が示唆された。

刃状転位と原子空孔の影響評価

水素脆化き裂成長プロセスの素過程を考えると、最初期の素過程はき裂先端からの転位の射出と考えられる。射出された複数の転位は、相互作用をしながら運動するが、交差すべりなどを通じて原子空孔も生成される。原子空孔の安定化が水素脆化の本質であると考えられるHESIV説に代表されるように、原子空孔の挙動も水素脆化プロセスにおいて重要な役割を果たしていると考えられている。刃状転位の運動に及ぼす原子空孔と原子空孔-水素複合体との相互作用を解析した結果、単空孔程度では水素の有無に関わらず刃状転位の運動に大きな影響を及ぼさないことが示唆された。

き裂の脆性破壊条件と原子の離散性

近年では原子シミュレーションを用いた微視スケールからも、脆性き裂成長条件が検討され

ている。巨視破壊力学における Griffith の破壊靱性値は、原子シミュレーション結果とも比較的良く一致するが、過小評価する場合もあることが報告されていた。そこで巨視破壊力学に微視的な原子の離散性を考慮に入れることで、このような微視き裂における破壊靱性値の上昇を説明する理論を構築した。本結果は既報の原子モデルを用いた解析例とも良く一致しており、の転位動力学にて評価する脆性き裂成長条件としてより適切であると考えられた。

転位動力学法によるき裂先端の転位群の挙動解析

前述の原子シミュレーションや追加の原子シミュレーション結果から得られた物性値の水素濃度および温度依存性を考慮にいれて転位動力学物理モデルを構築した。モード I き裂先端から転位が射出し運動するが、射出された転位群の背応力によってき裂の真の応力拡大係数は負荷応力によってのみ決まるわけではない。水素濃度が極端に低い場合には転位射出と転位の可動性が助長され、き裂が脆性的に成長するより先に転位が射出される延性的な傾向が顕著となることが示された。水素濃度がある程度高くなると転位射出は助長されるものの転位の可動性は低下するため、き裂はより脆性的な傾向を示すことが示された。本解析結果から水素濃度と負荷応力拡大係数速度によってその後の支配的水素脆化メカニズムが変化すると考える水素脆化素過程モデルの基盤を構築した。

(1)実験的研究

ナノインデンテーション試験

解析的研究の結果を実験的に確認するため、ナノインデンテーション試験を行った。圧子の押し込み量を 50nm とし、塑性変形初期プロセスである転位の射出と運動が支配的となるよう配慮した試験を実施した。試験片には S25C フェライト相および、Fe-4wt%Si 単結晶材を用いた。いずれの試験片もチオシアン酸アンモニウム水溶液に浸漬して水素チャージを施し、その後の大気中暴露時間を変化させることで水素濃度の異なる試験片を準備した。いずれの試験片においても水素濃度が高い場合には材料は硬化するが、水素濃度が極端に低い状態になると軟化する。また水素濃度がさらに低くなると、水素チャージを施していない試験片と同程度の硬さに戻ることが示された。このことより、の解析結果との定性的一致がみられ、従来未解明であった水素による軟化と硬化の矛盾とその発現条件を明らかにすることができた。

低ひずみ速度試験

水素脆化き裂成長に及ぼす素過程の複合的影響を評価するために低ひずみ速度試験をおこなった。水素濃度と力学因子を切り分けて整理するため、試験片中のき裂の応力場を一定に保つ定応力拡大係数試験片として TDCB(Tapered double cantilever beam)試験片を用いた。材料には高純度鉄を採用し、の実験と同様に水素チャージ後の大気中暴露時間を変化させて水素濃度の異なる試験片を準備した。き裂発生と成長プロセスを、デジタル画像相関法(DICM)を用いて観察した結果、水素チャージ材ではき裂成長速度の加速ならびにき裂成長時の塑性ひずみの局所化が観察された。これらの結果は一般的水素脆化の傾向と同様であるが、破面観察結果からは水素濃度が高い場合にはファセット状破面が、水素濃度が低い場合にはディンプル状領域の増加がみられた。このことは水素によって塑性ひずみ領域が同程度になり、き裂成長速度も同程度であったとしても、破壊メカニズムが変化し破面が変化したことを示唆しており、水素濃度の変化によって支配的水素脆化メカニズムが変化することを示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

P. Wai Myint, S. Hagihara, T. Tanaka, S. Taketomi and Y. Tadano, "Application of Finite Element Method to Analyze the Influence of Process Parameters on the Cut Surface in the Fine Blanking Processes by using Clearance Dependent Critical Fracture Criteria", Journal of Manufacturing and Materials Processing, 2-2, (2018), 15 pages. (査読有)
DOI: 10.3390/jmmp2020026

S. Taketomi and R. Matsumoto, "Molecular Statics Simulation of the Effect of Hydrogen Concentration on {112}<111> Edge Dislocation Mobility in Alpha Iron", ISIJ International, 57-11, (2017), pp. 2058-2064. (査読有)
DOI: 10.2355/isijinternational.54.2411

P. Wai Myint, S. Hagihara, T. Tanaka, S. Taketomi and Y. Tadano, "Determination of the Values of Critical Ductile Fracture Criteria to Predict Fracture Initiation in Punching Processes", Journal of Manufacturing and Materials Processing, 1-12, (2017), 13 pages. (査読有)
DOI: 10.3390/jmmp1020012

〔学会発表〕(計 20 件)

S. Taketomi, T. Taniguchi, H. Yamamoto, R. Matsumoto and S. Hagihara, "Influence

of Hydrogen on Edge Dislocation Motion in Alpha Iron and the Comparison with Nanoindentation Tests”, ISAM4-2019: The fourth International Symposium on Atomistic and Multiscale Modeling of Mechanics and Multiphysics, 2019.

R. Matsumoto, S. Nagase and S. Taketomi, “Atomistic Study of Nonhydrostatic Stress Effects on the Hydrogen Diffusion in Fe”, International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, 2019.

武富紳也, “S25C フェライト相へのナノインデンテーション試験に及ぼす水素濃度の影響評価”, 産業技術総合研究所-九州大学 水素材料強度ラボラトリー Hydromate 第3回ラボ講演会, 2018.

谷口俊樹, 武富紳也, 萩原世也, “ナノインデンテーション法を用いた S25C フェライト相の塑性変形挙動へ与える水素濃度の影響評価”, 日本機械学会 M&M2018, 2018.

松本龍介, 佐野千畝, 武富紳也, “純鉄における空孔クラスターの形成・解離と脆化との関係”, 日本鉄鋼協会「水素脆化の基本要因と特性評価」研究会最終報告会, 2018.

S. Taketomi and R. Matsumoto, “Numerical Simulation of Hydrogen Embrittlement in Iron”, 22nd European Conference on Fracture (ECF22), 2018.

R. Matsumoto, S. Nagase and S. Taketomi, “Molecular Dynamics Study on the Influence of Nonhydrostatic Stress on the Diffusion Behavior of Hydrogen in bcc-Fe”, 22nd European Conference on Fracture (ECF22), 2018.

P. W. Myint, S. Hagihara, T. Tanaka, S. Taketomi and Y. Tadano, “Determination of Fracture Initiation of Cut Surface for Punching Press Process using Ductile Fracture Criteria”, 9th International Conference on Computational Methods, 2018.

S. Hagihara, C. Kai, T. Takenaka, S. Taketomi, Y. Tadano and S. Tanaka, “Behavior and Structural Analyses of Floating Structures using Smoothed Particle Hydrodynamics Method”, 13th World Congress on Computational Mechanics, 2018.

松本龍介, 佐野千畝, 久保田峻也, 武富紳也, “純鉄における空孔クラスターの形成と解離条件”, 2017年度「水素脆化の基本要因と特性評価」研究会第4回会合, 2018.

松本龍介, 長瀬周輝, 武富紳也, “純鉄における非等方応力下での水素拡散挙動”, 2017年度「水素脆化の基本要因と特性評価」研究会第4回会合, 2018.

武富紳也, 古賀仁士, 本山武士, 萩原世也, “応力勾配下における水素拡散係数の原子シミュレーションと実験的検証”, 日本機械学会 第30回計算力学講演会, 2017.

武富紳也, 松本龍介, 萩原世也, “平衡水素濃度を想定した鉄中の転位速度に関する原子シミュレーション”, 日本鉄鋼協会水素(第174回秋季講演大会), 「水素脆性の基本要因と特性評価研究会 中間報告会」シンポジウム, 2017.

武富紳也, 松本龍介, “原子シミュレーションによるすべり面破壊の検討”, 2017年度「水素脆化の基本要因と特性評価」研究会第2回会合, 2017.

S. Hagihara, C. Kai, S. Taketomi, Y. Tadano and S. Tanaka, “Smoothed Particle Hydrodynamics Method for Fluid-Structure Interaction Analysis - Fluid Analysis and Elastic-Plastic Structural Analysis-”, V International Conference on Particle-Based Method, 2017.

P. W. Myint, S. Hagihara, T. Tanaka, S. Taketomi and Y. Tadano, “Calculation of Ductile Fracture Parameters for Punching Processes”, The International Conference on Advances in Computational Mechanics, 2017.

R. Matsumoto, N. Kishimoto and S. Taketomi, “Dislocation Motion Induced by Hydrogen Adsorption on Thin Film: A Molecular Dynamics Study”, Abstract of 14th International Conference on Fracture (ICF14), 2017.

S. Taketomi, K. Katayama, R. Matsumoto and S. Hagihara, “Application of Dislocation Dynamics to Hydrogen Embrittlement in Alpha Iron based on Atomistic Calculations”, Abstract of 14th International Conference on Fracture (ICF14), 2017.

R. Matsumoto and S. Taketomi, “Atomistic study of hydrogen effect on various lattice defects in alpha iron”, Russia-Japan Workshop on Advanced Materials MRC International Symposium, 2016.

武富紳也, 萩原世也, “鉄中の{112}<111>刃状転位の運動速度に及ぼす水素の影響に関する原子シミュレーション”, 日本鉄鋼協会(第172回秋季講演大会), 2016.

〔図書〕(計 1 件)

S. Taketomi and R. Matsumoto, “Atomistic Simulations of Hydrogen Effects on Lattice Defects in Alpha Iron”, Handbook of Mechanics of Materials, Edited by Chun-Hway Hsueh, Siegfried Schmauder, Chuin-Shan Chen, Krishan K. Chawla, Nikhilesh Chawla, Weiqiu Chen, Yutaka Kagawa, Published from Springer, 1st ed. 2019.
(ISBN-10: 9811068836, ISBN-13: 978-9811068836)

〔その他〕

ホームページ等

佐賀大学 先端材料システム学講座

<http://www.me.saga-u.ac.jp/sentan/>

佐賀大学 教員活動データベース

<https://research.dl.saga-u.ac.jp/profile/ja.7be4473ae43adb5e.html>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。