

平成 31 年 4 月 21 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05980

研究課題名(和文) 新たな局所パラメータを用いた過酷温度における水素脆化の定量評価

研究課題名(英文) Quantitative evaluation of hydrogen embrittlement under elevated temperature based on a newly-proposed local parameter

研究代表者

山辺 純一郎 (Junichiro, Yamabe)

福岡大学・工学部・教授

研究者番号：20532336

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：炭素鋼の疲労き裂進展(FCG)特性に及ぼす水素ガス圧力、試験周波数および試験温度の影響についての実験を行うとともに、水素拡散・弾塑性連成解析により水素による疲労き裂進展の加速を予測可能な局所パラメータについて検討した。これら因子の中で、特に試験周波数の影響が顕著で、水素によるFCG速度の加速率は試験周波数に依存して複雑に変化した。水素拡散・弾塑性連成解析では、連成解析より得られた「き裂先端の水素濃度勾配」と任意のしきい値を用いて疲労き裂進展加速の発生を評価した結果、FCG加速の有無(加速しているか否か)を分類できた。さらに、「有効拡散距離」を用いることで加速率も定量的に評価できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の水素脆化の研究の多くは、電気化学的に水素チャージを実施するため、高温での試験が困難である。また、数少ない高温水素ガスを用いた研究も、水素に極めて敏感な高強度鋼を対象としており、社会に波及するような実用的な研究ではない。これに対して、本研究では実用鋼を対象とし、高温水素ガス中での水素脆化挙動を明らかにするとともに、これまで報告されていない独創的な発想である局所パラメータを用いて水素脆化を定量的に評価することに成功している。さらに、高温水素ガスにおける研究成果は、今後の技術として期待される水素発電など、種々の水素機器の強度設計に展開できるという点で、学術的および社会的意義は大きいといえる。

研究成果の概要(英文)：Fatigue crack growth (FCG) tests of an annealed, low-carbon steel, JIS-SM490B, were performed under various combinations of hydrogen pressures, test frequencies, and test temperatures. The FCG rate was hardly dependent on the hydrogen-gas pressure. In contrast, in certain conditions, the FCG rate increased with a decrease in the test frequency; then, peaked out. In the lower test frequency regime, the FCG rate decreased and became nearly equivalent to the FCG rate in air. The stress intensity factor range, K , for the onset of the FCG acceleration in hydrogen gas was shifted to a higher K with an increase in the test temperature. Hydrogen diffusion / Elastoplastic coupling analysis in a commercial finite element method (FEM) software Abaqus was conducted and revealed that the onset and ratio of FCG acceleration could be predicted by using two novel parameters: a gradient of hydrogen concentration near a crack tip and an effective diffusion depth based on its gradient, respectively.

研究分野：水素脆化，材料強度学

キーワード：疲労き裂進展 水素拡散 有限要素法

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

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化に伴う CO₂ 削減の必要性や国内のエネルギーセキュリティ確保の観点から、水素エネルギーの普及・拡大が期待されている。国内では、燃料電池自動車 (FCV) が市販化され、100 基程度の水素ステーションが既に建設されている。このような水素機器の安全性を保证するためには、材料中に侵入した水素によって生じる延性低下 (水素脆化) を的確に把握し、水素の影響を考慮した強度設計が不可欠である。これまで、室温付近での金属材料の水素脆化に関する研究は数多く報告されており、材料の引張強さが高くなるほど、水素脆化に対する感受性が高くなることが知られている。また、水素の影響を受ける種々の鉄鋼材料を用いた検討から、材料によっては強度設計で重要な疲労限度は水素によって低下しないことや、疲労き裂進展は水素によって加速するものの加速上限値が存在することが明らかにされている。これらの結果をもとに、水素の影響がある材料を安全に使用するための設計法も提案されている。

これに対して、水素ステーションに利用される圧縮機や将来の技術で期待されている水素発電など、今後、水素は室温付近だけでなく高温でも利用されることが予想される。しかし、高温・水素ガス中における水素脆化に関する研究は限られており、現状では高温・水素ガス中における水素脆化に関する体系的な研究はない。高温・水素ガス中では、材料中で水素が拡散する速度 (水素拡散係数) が室温・水素ガス中に対して速く、水素が容易に材料中に侵入する。また、材料中の格子欠陥と水素の相互作用の程度は温度によって異なるため、高温・水素ガス中では室温・水素ガス中と異なる結果が得られる可能性がある。室温・水素ガス中における疲労き裂進展加速のメカニズムが十分に解明されていないことに加えて、高温・水素ガス中では研究例が少なく、状況は極めて複雑である。高温・水素ガス中で利用される機器の安全性を保证するためには、水素と材料の相互作用に関する科学的原理の解明にもとづく、体系的な研究が不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、安心・安全な水素エネルギー社会の構築を目指して、水素脆化を定量的に評価可能な新たな局所パラメータ法を確立し、高温・水素ガス環境中での水素脆化挙動を明らかにすることを目的とした。本研究は実験と解析から構成され、実験においては、炭素鋼の疲労き裂進展 (FCG) 試験を室温～高温・低圧～高圧といった種々の水素ガス環境下で実施した。

解析では、FCG 試験の 1 サイクル目のき裂開口過程を対象とした水素拡散 - 弾塑性連成解析を実施した。鈍化き裂まわりの水素濃度勾配に関連した局所パラメータ (水素濃度勾配、有効拡散距離) を適用し、水素による FCG 加速の有無や加速率を定量的に評価した。

3. 研究の方法

使用材料は、溶接構造用炭素鋼 JIS-SM490B である。室温・大気中における機械的性質は、下降伏点: $\sigma_{LY} = 360$ MPa, 引張強さ: $\sigma_B = 540$ MPa, 伸び: $\delta = 17\%$ および絞り: $\phi = 78\%$ である。き裂先端を想定した強塑性域の水素拡散特性を取得するため、焼なまし材に加えて、種々の加工率で冷間圧延した冷間加工材も用いた。

水素拡散特性の取得には、種々の形状の円盤試験片を製作し、温度 85°C, 圧力 100 MPa の水素ガス中に 200 時間曝露した。この水素曝露条件において、試験片内の水素濃度が一樣になることを確認済みである。曝露後、一定温度に保持したガスクロ式質量分析装置を用いて試験片から放出される水素量の時間変化を取得し、水素拡散係数を求めた (放出法)。また、種々の昇温速度における昇温脱離 (TDA) プロファイルを取得し、トラップ水素の束縛エネルギーも求めた (Choo-Lee 法)。

FCG 試験には焼なまし材を使用し、コンパクト・テンション試験片 (試験片幅: 50.8 mm, 厚さ: 10mm) による試験を実施した。ASTM 規格 (ASTM E647-08e1) に準拠し、応力比: $R_\sigma = 0.1$, 水素ガス圧力: $p_{H_2} = 0.1 \sim 90$ MPa, 試験周波数: $f = 0.001 \sim 10$ Hz, 試験温度: 室温～150°C のもとで試験を実施した。FCG 試験には、微小酸素量が 1.0 vol. ppm 未満に規定されている水素ガス (5N) を使用した。

解析には汎用有限要素法ソフト ABAQUS のユーザーサブルーチンを利用し、実験により取得した強度特性と水素拡散特性をもとに決定した材料特性を用いた。

4. 研究成果

図 1 に、冷間加工材の TDA プロファイルを示す。昇温速度 100°C/h における冷間加工率 $CW = 5\%$ と 40% の TDA プロファイルを示している。 $CW = 5\%$ の場合には、3 つのピーク (P1～P3) が観察された。冷間加工率が高くなると新たに 1 つのピーク (P4) が増え、合計で 4 つのピークが観察された (P1～P4)。

図 2 に、種々の昇温速度下において冷間加工材 ($CW = 40\%$) の TDA プロファイルを取得し、トラップ水素の活性化エネルギーを求めたものを示す。トラップ水素の活性化エネルギー E_a は、20 kJ/mol (P1), 70 kJ/mol (P2), 98 kJ/mol (P3), 49 kJ/mol (P4) であった。水素の格子拡散の活性化エネルギーを 6 kJ/mol と仮定すると、P1～P4 のトラップサイトの束縛エネルギー E_b は、14 kJ/mol (P1), 64 kJ/mol (P2), 92 kJ/mol (P3), 43 kJ/mol (P4) と見積もられる。従来の報告例と比較してトラップサイトの種類を考察すると、P1 は転位の弾性場、P2 は粒界や転位芯、P3 は炭化物関係、P4 は空孔に水素がトラップされていることが示唆された。

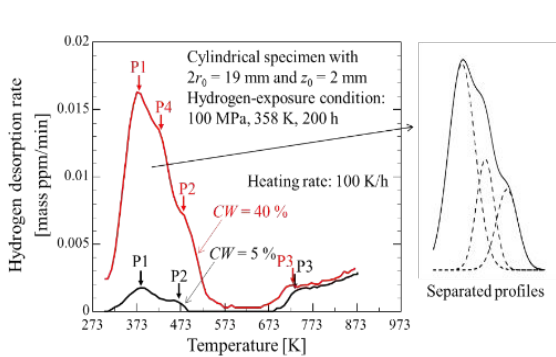


図 1 水素チャージした冷間加工材の TDA プロファイル(冷間加工率 CW = 5%と 40%)

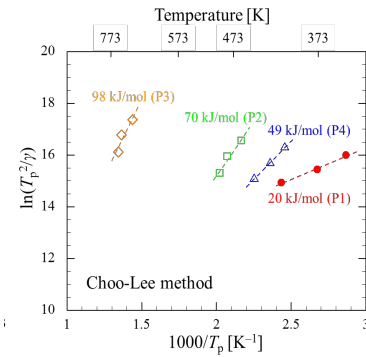


図 2 冷間加工材のトラップ水素の活性化エネルギー (T_p はピーク温度, γ は昇温速度)

図 3 に、冷間加工材の水素拡散係数のアレニウスプロットを示す。図中には、焼なまし材と冷間加工材の文献データも示している。実験データと文献データは大差なく、炭素鋼の水素拡散係数は冷間加工によって明らかに小さくなった。水素拡散係数の低下は水素トラップによるものであり、冷間加工材 (CW = 40%) の拡散係数は焼なまし材に対して 3 桁程度小さかった。

図 4 に、冷間加工材の水素拡散係数 D_{app} と冷間加工率 CW の関係を示す。CW が低い場合、CW の増加に伴い D_{app} が低下したが、CW が 20% 以上になると D_{app} は CW に依存しなくなった。

図 5 に、室温・水素ガス中における FCG 特性を示す。図 5 (b) から、FCG 速度に及ぼす水素ガス圧力の影響は小さかった。一方、図 5 (c) から、FCG 速度に及ぼす試験周波数の影響は顕著で、圧力 0.1 ~ 10 MPa の範囲内では、試験周波数が小さくなると FCG 速度は一旦加速したのち減速した。圧力 45 MPa においては、試験周波数が小さくなると FCG 速度したのち減速せずに、ほぼ一定を示した。このように、圧力 45 MPa 以下においては、水素による FCG 速度の加速上限値が存在した。これに対して、圧力 90 MPa においては、試験周波数が小さくなるほど FCG 速度は加速し、加速上限値は存在しない傾向を示した。

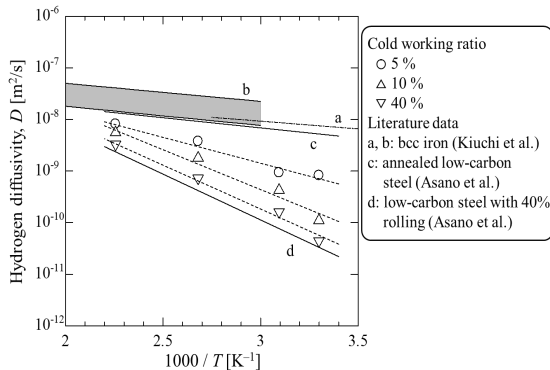


図 3 冷間加工材の水素拡散係数

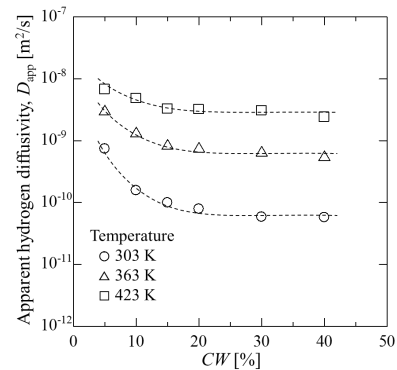


図 4 冷間加工材水素拡散係数と冷間加工率の関係

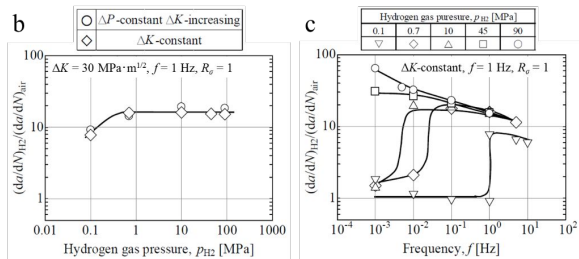
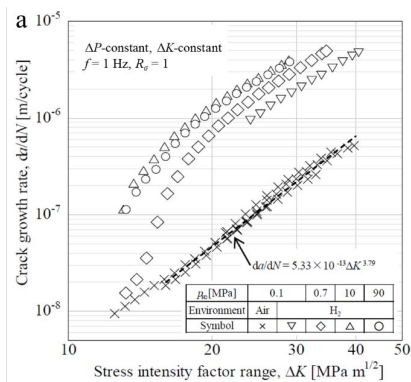


図 5 室温・水素ガス中における炭素鋼の FCG 特性 : (a) FCG 速度と応力拡大係数幅 ΔK の関係, (b) FCG 速度の水素ガス圧力依存性, (c) FCG 速度の試験周波数依存性

図 6 に、室温・大気中および室温・0.7 MPa 水素ガス中の疲労き裂をレーザー顕微鏡で観察した結果を示す。室温・大気中においては、き裂周辺の広い範囲ですべり変形が観察された。一方で、FCG 速度が加速した室温・0.7 MPa 水素ガス中の $f = 1$ Hz では、すべり変形がき裂近傍のみに観察された。これに対して、FCG 速度が大気中と大差なかった室温・0.7 MPa 水素ガ

中の $f = 0.001$ Hz においては、大気中と同様に、き裂周辺の広い範囲ですべり変形が観察された。

図7に、水素ガス圧 0.7 MPa において、室温 ~ 150°C の温度で FCG 試験を実施した結果を示す。試験温度が高くなるほど、FCG 速度の加速が生じる ΔK が高い値にシフトするとともに、FCG 速度の加速率は小さくなった。

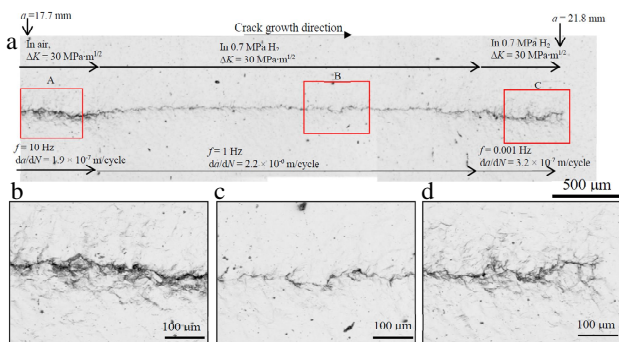


図6 室温・大気中および室温・0.7 MPa 水素ガス中における疲労き裂の進展状況：(a) 低倍での観察，(b) A 部の拡大（大気中， $f = 10$ Hz），(c) B 部の拡大（0.7 MPa 水素ガス中， $f = 1$ Hz），(d) C 部の拡大（0.7 MPa 水素ガス中， $f = 0.001$ Hz）

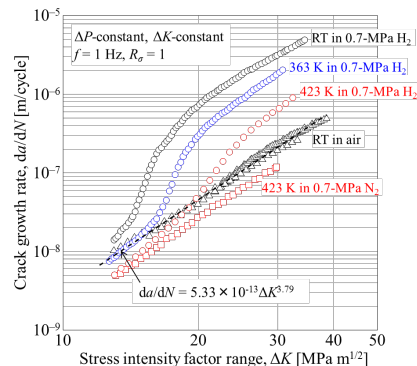


図7 室温 ~ 150°C ・0.7 MPa 水素ガス中における炭素鋼のFCG特性

本連成解析では、水素拡散実験から欠陥配位水素濃度 C_T と水素拡散係数 D_{app} を塑性ひずみの関数として定式化し、拡散方程式に適用した。また、弾塑性解析に用いた構成則については、材料の降伏挙動が Von Mises の降伏条件に従うとし、大変形問題における応力 - ひずみ関係には Hencky 応力 - Hencky ひずみを採用した。図8に、水素拡散 - 弾塑性連成シミュレーションの解析モデルを示す。鈍化き裂モデルとして図8に示すような、半径 $r = 90$ mm、初期き裂半径 $b_0/2 = 5.0$ μm の二次元平面ひずみモデルを想定し、対称性を考慮して上半分を解析した。モデル全体に初期水素濃度 $C_{L0} = 1.0$ mm^{-3} を与え、き裂表面に水素ガス圧力条件に相当する境界水素濃度 C_{bc} を与えた。また、円周部に強制変位 u_x, u_y を与え、モード II 支配の応力拡大係数 $K_I = 30$ $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を加えた。材料特定として、ヤング率 $E = 207$ GPa、ポアソン比 $\nu = 0.3$ 、 $\sigma_Y = 360$ MPa、 $V_H = 2.0 \times 10^{-2}$ mm^3/mol 、 $N_L = 5.1 \times 10^{20}$ mm^{-3} を与えた。なお、解析条件は実験条件に準拠して、試験周波数： $f = 10, 1.0, 0.1, 0.01, 0.001$ Hz、水素ガス圧力： $p_{H_2} = 90, 45, 10, 0.7, 0.1$ MPa の合計25種類とした。図9に、モデル全体およびの鈍化き裂先端の要素分割（総節点数27411、総要素数27100）の様子を示す。

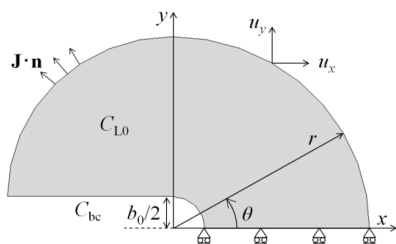


図8 解析モデル（2次元平面ひずみ状態）

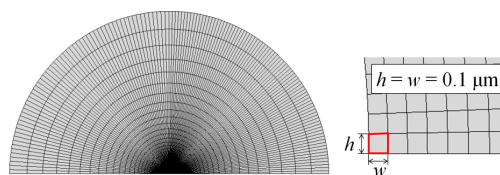


図9 有限要素解析モデル

FCG 加速の有無を定量的に評価するため、水素濃度勾配に着目し、鈍化き裂先端まわりの欠陥配位水素濃度 C_T およびき裂先端からの拡散深さ X から、 $C_{Tmax} / (2X_{0.5C_{Tmax}})$ を水素濃度勾配 G として定義した。ここで、図10に示すように C_{Tmax} は C_T の最大値、 $X_{0.5C_{Tmax}}$ は C_T 値が最大値の半分となるときの拡散深さである。

炭素鋼の水素による FCG 加速の有無を定義した水素濃度勾配 G と任意の閾値 G_c との大小関係から調査した。この評価方法では、 $G \geq G_c$ が存在すればき裂進展の加速が発生し、その他の場合 ($G < G_c$) では加速が発生しないと FCG 加速の有無を分類した。図11に、本分類法を全解析条件に適用した結果を示す。ここでは、閾値を $G_c = 4.5 \times 10^{17}$ とした。図中には、本解析より FCG の加速が確認された条件 ($G > G_c$) を色塗りのシンボル、加速が確認されなかった条件 ($G < G_c$) を白塗りのシンボルで示している。図11から、本研究で定義した水素濃度勾配を用いることで、FCG 加速の有無を正確に分類できた。

続いて、FCG の加速が生じると予測された条件（図11の色塗りのシンボル）を対象に、水素による FCG 加速率の評価方法を検討した。水素濃度勾配と閾値 G_c の差が大きいほど、FCG の加速が促進されると仮定し、その差を示す指標として図12に示す「有効拡散距離 X_h 」を新たに定義した。図13に、各解析条件における X_h と FCG 加速率 $(da/dN)_{H_2} / (da/dN)_{air}$ の実験値の関係を示す。図13から、両者は両対数グラフ上でほぼ線形の関係にあることから、FCG 加速率

を $\alpha = X_h^A \cdot B$ のように近似した．ここで， A, B は任意の材料定数であり， $A = 0.541, B = 647$ である．図 14 に，FCG 加速率 (a) 予測値 α ，(b) 実験値 $(da/dN)_{H_2} / (da/dN)_{air}$ と周波数条件 f の関係を示す．予測値と実験値の試験周波数依存性はよい一致を示し，本研究で提案した局所パラメータにより，水素による FCG の加速率を定量的に評価することができた．今後，指標とするパラメータや関数 α の検討を重ねることで，より精度の高い予測が可能となると考える．

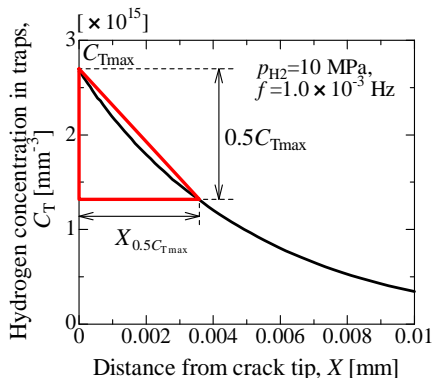


図 10 水素濃度勾配の定義

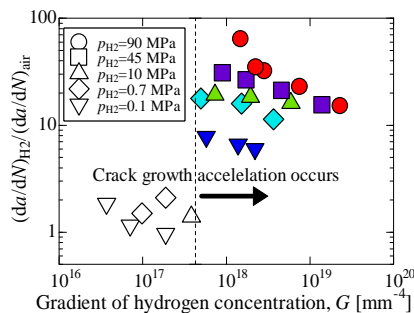


図 11 水素濃度勾配を用いた FCG 加速の予測

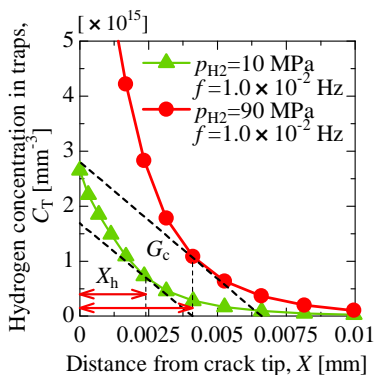


図 12 有効拡散距離の定義

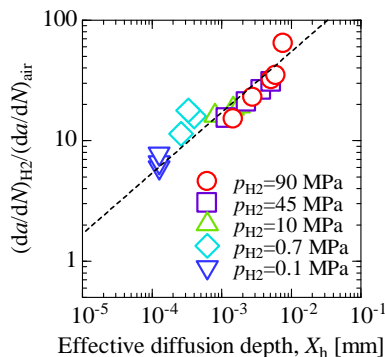


図 13 FCG 加速率の実験値と有効拡散距離の関係

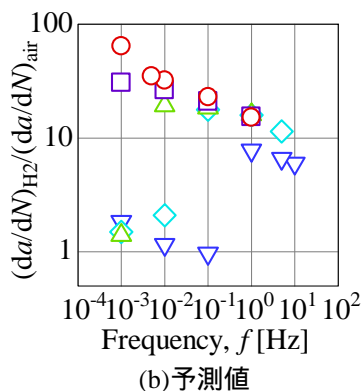
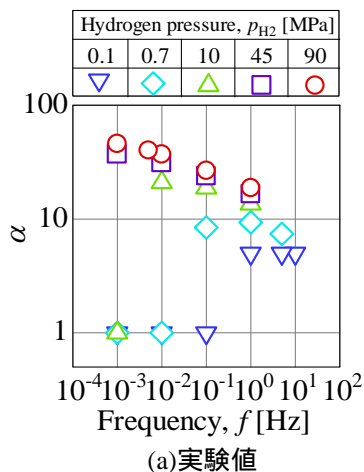


図 14 FCG 加速率の試験周波数依存性 (実験値と予測値の比較)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

YAMABE Junichiro, YOSHIKAWA Michio, MATSUNAGA Hisao, MATSUOKA Saburo, Effects of hydrogen pressure, test frequency and test temperature on fatigue crack growth properties of low-carbon steel in gaseous hydrogen, *Structural Integrity Procedia*, 査読有 2016, Vol. 2 pp. 525-532 . DOI: 10.1016/j.prostr.2016.06.068

MATSUNAGA Hisao, TAKAKUWA Osamu, YAMABE Junichiro, MATSUOKA Saburo, Hydrogen-enhanced fatigue crack growth in steels and its frequency dependence, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 査読有, 2017, Vol. 375- 20160412, pp. 1-14. DOI: 10.1098/rsta.2016.0412

YAMABE Junichiro, YOSHIKAWA Michio, MATSUNAGA Hisao, MATSUOKA Saburo, Hydrogen trapping and fatigue crack growth property of low-carbon steel in hydrogen-gas environment,

International Journal of Fatigue , 査読有 , 2017, Vol. 102 , pp. 202-213 .

DOI: 10.1016/j.ifatigue.2017.04.010

KAWAHARA Kaito, FUJIKAWA Masaki, YAMABE Junichiro, Transient hydrogen diffusion/elastoplastic coupling analysis for predicting fatigue crack growth acceleration of low-carbon steel in gaseous hydrogen, ASME 2018 Pressure Vessels and Piping Conference: ASME PVP2018-84390 , 査読有 , 2018, pp. 1-7.

DOI: 10.1115/PVP2018-84390

SEZGIN Jean-Gabriel, YAMABE Junichiro, A frequency dependent embrittling effect of high pressure hydrogen in a 17-4 PH martensitic stainless steel, MATEC Web of Conference, 査読有 , 2018, Vol. 165-03005, pp. 1-7

DOI: 10.1115/PVP2018-84390

〔学会発表〕(計5件)

YAMABE Junichiro, YOSHIKAWA Michio, MATSUNAGA Hisao, MATSUOKA Saburo, Effects of hydrogen pressure, test frequency and test temperature on fatigue crack growth properties of low-carbon steel in gaseous hydrogen, 21th European Conference on Fracture (ECF21) , 2016年6月20日~6月24日, Catania , Italy .

河原快登, 藤川正毅, 山辺純一郎, 水素ガス圧下における鈍化き裂まわりの水素拡散 - 弾塑性連成シミュレーション 第4回日本材料学会九州支部学術講演会 2017年11月25日, 沖縄県青年会館 .

KAWAHARA Kaito, FUJIKAWA Masaki, YAMABE Junichiro, Transient hydrogen diffusion/elastoplastic coupling analysis for predicting fatigue crack growth acceleration of low-carbon steel in gaseous hydrogen, Proceeding of the ASME 2018 Pressure Vessels and Piping Conference , 2017年7月15日~7月20日, Prague , Czech Republic .

河原快登, 藤川正毅, 山辺純一郎, 有限要素法を用いた水素ガス中における低炭素鋼の疲労き裂進展特性の評価, 日本機械学会第31回計算力学講演会 2018年11月23日~25日, 徳島大学 .

SEZGIN Jean-Gabriel, YAMABE Junichiro, A frequency dependent embrittling effect of high pressure hydrogen in a 17-4 PH martensitic stainless steel, Fatigue 2018 Conference , 2018年5月27日~6月1日, Poitiers Futuroscope , France .

〔図書〕(計0件)

なし

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

なし

取得状況(計0件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 藤川 正毅

ローマ字氏名: FUJIKAWA, Masaki

所属研究機関名: 琉球大学

部局名: 工学部

職名: 助教

研究者番号(8桁): 70549047

(2)研究協力者

なし

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。