

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04075

研究課題名（和文）応力・ひずみ・拡散性水素の不均一分布を考慮した水素割れの微視組織形態依存性の解明

研究課題名（英文）Evaluation of Hydrogen Cracking at Microscopic Scale Considering Localized Distribution of Stress, Strain, and Diffusible Hydrogen

研究代表者

三上 欣希 (Mikami, Yoshiki)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：40397758

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：強度特性や水素拡散係数が異なる複数の構成相からなる材料では、応力・ひずみ・拡散性水素濃度の分布が不均一で、局所的に水素割れ限界条件に達して割れが発生すると予想される。本研究では、そのような材料として二相ステンレス鋼溶接金属を取り上げ、微視組織レベルの応力分布および水素濃度分布の数値シミュレーション結果と、水素割れ発生位置の観察結果の対応関係を評価した。さらに、数値シミュレーションを活用して、微視組織形態が変化した場合の応力分布および水素濃度分布の変化を検討した。最終的に微視組織モデルを三次元で構築し、実用材料へも適用可能な手法へと展開した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素エネルギー社会の実現に向けて、そのインフラ用構造材料の特性評価は重要な課題である。本研究は、水素に起因する構造材料の割れを、微視組織レベルの応力・ひずみ分布や水素濃度分布の観点から評価するための手法を提案し、微視組織形態の影響を把握することを可能にするものである。これにより、耐水素割れ性に優れた構造材料の微視組織形態の提案が可能になる。さらに構造化のためには、溶接・接合が不可欠であるが、溶接部の組織形態は溶接条件によってさまざまに変化する。そのような材料に対しても三次元微視組織モデルの構築により、特性を評価することを可能にしておき、実用材料への展開も可能となっている。

研究成果の概要（英文）：Materials consisting of multiple phases with different strength properties and hydrogen diffusion coefficients exhibit non-uniform stress, strain, and diffusible hydrogen concentration distributions. Hydrogen cracking occurs when local stress and hydrogen concentration reach a particular limit condition. This study selected duplex stainless steel weld metal as such a material. The numerical simulation results of stress and hydrogen concentration distributions at the microstructure level and hydrogen cracking locations' observation results were compared. Furthermore, changes in the stress distribution and hydrogen concentration distribution were examined when the microstructure morphology changed by using numerical simulation. Finally, a three-dimensional microstructural model was generated and developed into a method that can be applied to practical materials.

研究分野：溶接力学

キーワード：水素割れ 水素拡散 ミクロ組織 微視的応力 数値シミュレーション

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー社会の実現に向けて、そのインフラ用構造材料の特性評価は重要な課題である。水素の効率利用を推進するために、材料を開発・活用する立場からは、高圧での貯蔵や輸送に耐える強度の観点、ならびに、インフラ構築のための製作や維持管理の効率性・経済性の観点の双方から、金属系構造材料の適用拡大が期待される。

オーステナイト系ステンレス鋼は、水素割れ感受性が低く水素エネルギーインフラ用の構造材料として広く検討がなされている。ただし、さらなる高圧環境での使用を想定した場合、オーステナイト系の材料であるがゆえに強度の不足が懸念される場合もある。そこで、耐水素割れ性に優れたオーステナイト相と強度を確保するためのフェライト相によって構成される、二相ステンレス鋼を用いることで、耐水素割れ性と強度特性の両立が期待できる。ところが、オーステナイト相とフェライト相のように、強度特性や水素拡散係数が異なる構成相からなる材料では、応力・ひずみ・拡散性水素濃度の分布が不均一で、局所的に水素割れ限界条件に達して割れが発生するものと予想され、その挙動を明らかにする必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、複相鋼特有の不均一な応力、ひずみ、拡散性水素の分布に注目し、これらに基づいて、水素割れの微視組織依存性を明らかにすることのできる手法を構築することである。水素割れに関する研究の現在の重点領域ともいえる転位や格子欠陥のスケールより大きな、微視組織のスケールでの検討を中心に行うことを特徴とし、これにより、耐水素割れに有効な微視組織のあり方を明らかにすることを目指す。

### 3. 研究の方法

#### 3. 1 二相ステンレス鋼溶接金属の水素割れ試験

22%Cr系二相ステンレス鋼用の溶接材料 ER2209 を用いて TIG 溶接 (200 A, 10 V, 30 cm/min) により多層盛溶接金属を製作した。製作した多層盛溶接金属の微視組織を図 1 に示す。フェライト相とオーステナイト相がランダムに分布している。また、電子後方散乱回折 (electron backscatter diffraction, EBSD) 法による結晶方位解析を行って図 2 に示す phase map を取得し、フェライト相とオーステナイト相の面積率を測定したところ、それぞれ 26% および 74% であった。多層盛溶接金属から、平行部径 3 mm、長さ 25 mm の丸棒引張試験片を採取し電気化学的に水素をチャージした。チャージ条件は 25°C の pH 2.5-硫酸 + 1% NH<sub>4</sub>SCN 水溶液、電流密度 1.0 mA/cm<sup>2</sup> で、チャージ期間は 1 週間とした。その結果、試験片にチャージされた拡散性水素は 70 ppm となった。このようにして水素チャージした試験片および未チャージの試験片を用いて、SSRT 試験を行った。

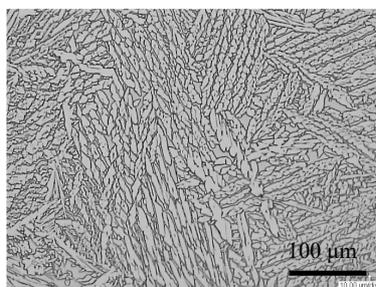


図 1 オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の微視組織。

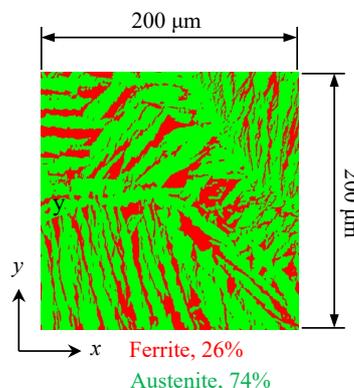


図 2 オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の EBSD Phase Map.

#### 3. 2 水素拡散・集積シミュレーション

EBSD 法によって得られた二相ステンレス鋼の溶接金属組織の phase map を用い、微視組織を対象とした有限要素解析ソフトウェア OOF2 (バージョン 2.1.12) により、図 3 に示す溶接金属の微視組織の有限要素モデルを作成した。有限要素モデルは、200 μm × 200 μm の領域を要素サイズ 1 μm × 1 μm の二次元 4 節点四辺形要素で一様に分割しており、計 40 000 要素、40 401 節点で構成される。図 3 に示した微視組織の有限要素モデルの各要素を、フェライト相またはオーステナイト相と定義して、応力-ひずみ曲線や水素拡散特性を設定し、x 方向に引張ひずみを付与した。溶接金属を構成するフェライト相とオーステナイト相の応力-ひずみ曲線は、引張試験から得られた溶接金属の巨視的な応力-ひずみ曲線に基づき、微視組織観察から得られたフェライト相とオーステナイト相の面積率と硬さ比を用いて混合則により推定した。フェライト相の方がオーステナイト相に比べて高強度となっている。

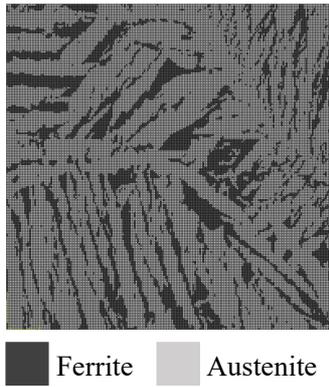


図3 オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属微視組織の有限要素モデル。

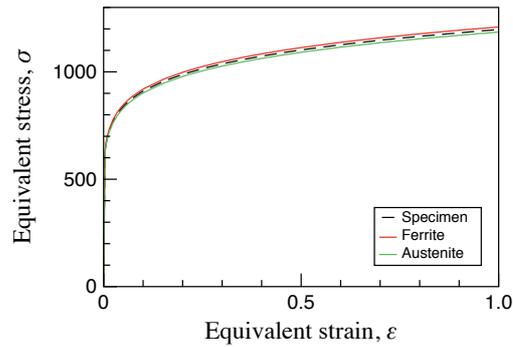


図4 溶接金属を構成するフェライト相とオーステナイト相の応力-ひずみ曲線。

以上の弾塑性解析によって得られる材料組織レベルの不均一な応力分布を考慮し、以下の定式化<sup>1)</sup>に基づいて水素拡散解析を行った。まず、拡散物質である拡散性水素の質量保存則は次式で表される。

$$\int_V \frac{dc}{dt} dV + \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{J} dS = 0 \quad (1)$$

ここで、 $V$ : 任意の体積領域、 $c$ : 濃度、 $t$ : 時間、 $S$ : 任意の体積領域の表面、 $\mathbf{n}$ : 表面 $S$ の法線ベクトル、 $\mathbf{J}$ : 濃度流束、である。拡散の駆動力が化学ポテンシャル $\mu$ の勾配であると仮定すると、濃度流束 $\mathbf{J}$ は次式で表される。

$$\mathbf{J} = -\frac{Dc}{RT} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{x}} \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{J}$ : 濃度流束、 $D$ : 拡散係数、 $c$ : 濃度、 $R$ : 気体定数 (8.31 J/K·mol)、 $T$ : 温度 (K)、 $\mu$ : 化学ポテンシャル、 $\mathbf{x}$ : 位置ベクトル、である。化学ポテンシャル $\mu$ は、次式で定義する。

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \varphi + p \bar{V}_H \quad (3)$$

ここで、 $\mu^0$ : 標準化学ポテンシャル、 $\varphi$ : 正規化濃度 (=  $c/s$ ,  $s$ : 溶解度)、 $p$ : 静水圧力、 $\bar{V}_H$ : 拡散性水素の部分モル体積である。なお、 $\bar{V}_H$ については  $2.00 \times 10^3 \text{ mm}^3/\text{mol}$  を用いた<sup>2)</sup>。式(2)および式(3)より、

$$\mathbf{J} = -sD \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{x}} + \varphi \ln \varphi \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\varphi \bar{V}_H}{RT} \frac{\partial p}{\partial \mathbf{x}} \right) \quad (4)$$

が得られる。式(4)の右辺の括弧内に含まれる各項は順に水素拡散が、正規化濃度、温度、静水圧力に関する勾配を駆動力として進行することを示す。本研究では温度勾配は考慮しないので、水素拡散の駆動力は、正規化濃度勾配と静水圧力勾配となる。

フェライト相およびオーステナイト相の水素拡散係数および水素溶解度は二相ステンレス鋼に関する文献値<sup>2)</sup>を参照した。水素拡散解析における初期条件は、水素チャージによって平衡状態に達しているものと仮定し、全領域で等しい正規化濃度となるように設定した。なお、フェライト相とオーステナイト相とでは水素溶解度が異なるため、水素濃度は両相で異なる値となる。微視組織の有限要素モデル全体の平均拡散性水素濃度が、1週間の水素チャージによる試験片全体の平均拡散性水素濃度である 70 ppm となるように設定すると、フェライト相およびオーステナイト相の初期水素濃度は、それぞれ 0.096 ppm および 94 ppm となる。また、数値解析モデル全体の拡散性水素量は保存されるとし、応力分布によるモデル内での再分布を考えた。

さらに、溶接金属における微視組織形態の影響を検討するため、画像処理によって図5のようにフェライト・オーステナイト相分率を変化させた場合についても微視組織レベルの応力分布および水素濃度分布の数値解析を行った。

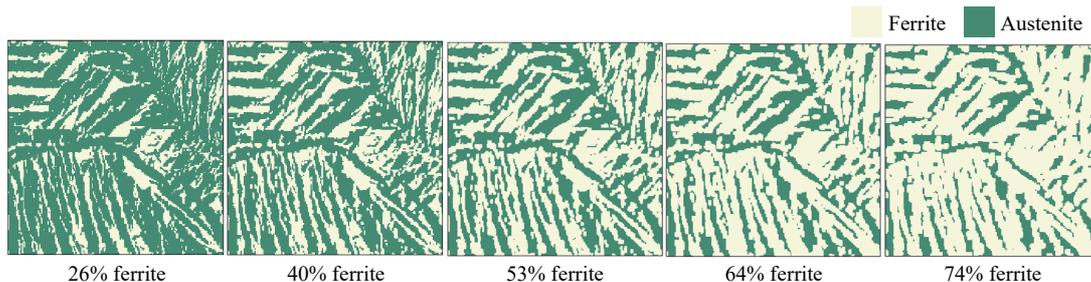


図5 フェライト相分率を変化させた微視組織モデル。

### 3. 3 三次元微視組織モデルの構築

これまでの検討では、断面観察によって得られた微視組織形態に基づいてシミュレーション

モデルを構築してきた。その結果、シミュレーションモデルは二次元となる。しかし、二次元モデルでは微視組織の分布形態が強く影響し、特に、オーステナイト相率が多い場合に見かけの水素拡散速度が大幅に低下することが予想できる。これは、二次元モデルでオーステナイト相率が多いと、拡散係数の小さいオーステナイト相の連続性が高まり、拡散に対する障壁としての作用が強く現れるためである。そこで、本研究で提案した評価手法の実用展開を見据えて、三次元微視組織モデルの構築を試みた。三次元微視組織モデルは機械学習による画像再構成手法を利用し<sup>3)</sup>、組織観察結果である二次元組織画像から図6に示す三次元微視組織モデルを生成した。また、三次元微視組織モデルに対して、弾塑性解析および水素拡散解析を行い、応力集中および水素拡散・集積位置をシミュレーションした。

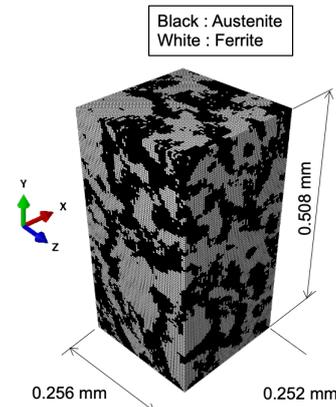


図6 機械学習手法により生成した三次元微視組織モデルの例。

#### 4. 研究成果

##### 4. 1 SSRT 試験による割れ発生特性の把握

SSRT 試験によって得られた公称応力-クロスヘッド変位曲線より、水素チャージした試験片では破断伸びが明らかに低下していることが確認できた。また、破面観察により、水素未チャージ材では延性破壊が生じディンプルが確認されたのに対し、水素チャージ材では拡散性水素の影響によると考えられる擬へき開破面が生じていた。図7に示すように、ランダムに分布する微視組織に沿って生じる割れが多く観察された。組織が微細であるため、割れ位置は厳密には特定できていないが、割れはフェライト相内またはフェライト/オーステナイト相境界に生じているものと考えられる。

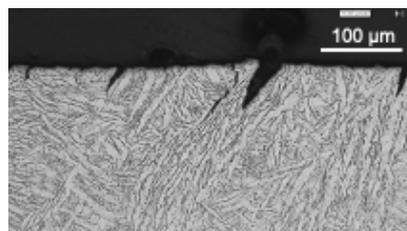


図7 SSRT 試験で観察された水素割れ。

##### 4. 2 数値シミュレーションによる応力集中および水素集積位置の把握

溶接金属のSSRT 試験における最大荷重点に相当するひずみである11%を付与した状態での最大主応力分布を図8に示す。最大主応力の分布は、フェライト相およびオーステナイト相に対して設定した応力-ひずみ関係に直接対応しており、フェライト相において相対的に高い応力値が生じている。

このときの水素濃度分布を図9に示す。本研究では、水素割れ感受性の高いフェライト相が割れの起点となっていると想定し、フェライト相における分布が明確になる範囲で示す。オーステナイト相は水素溶解度が高いためフェライト相に比べて大幅に高い水素濃度となっており、灰色で示された領域に対応する。本研究では、オーステナイト相は割れ感受性が低いと想定し、割れは発生しないと想定する。図9において、フェライト相における水素濃度の初期値は凡例の中央の緑色となっており、水素が集積して初期状態よりも増加した領域は暖色で、減少した領域は寒色で表示される。これらより、フェライト相あるいはフェライト/オーステナイト相境界で水素の集積が生じていることがわかる。これは、微視組織に沿って生じる割れが多く観察されたことと対応している。

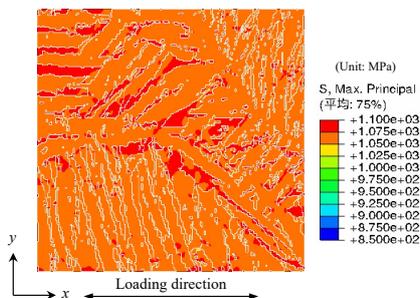


図8 微視組織レベルの最大主応力分布。

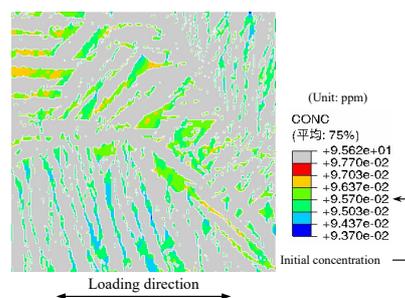


図9 微視組織レベルの水素濃度分布。

また、同じ条件の下で、図4に示すようにフェライト相率が増加した場合の応力分布および水素濃度分布を図10に示す。フェライト相率が増加することによって、応力値および水素濃度が高い領域が増加する。数値解析モデルに存在するフェライト相内の最大主応力と水素濃度をそれぞれ縦軸、横軸に取って図11に示す。全体的な傾向として最大主応力が高いほど水素濃度も高い傾向があることに加え、フェライト相率が高いほど、フェライト相内に高い応力が生じる傾向にある。ただし、これはフェライト相率の変化によって見かけの応力-ひずみ関係が変化した状態で、ひずみ量が規定された状態での応力分布およびその応力分布を駆動力として拡散集積した水素濃度を示したものである点には注意が必要である。

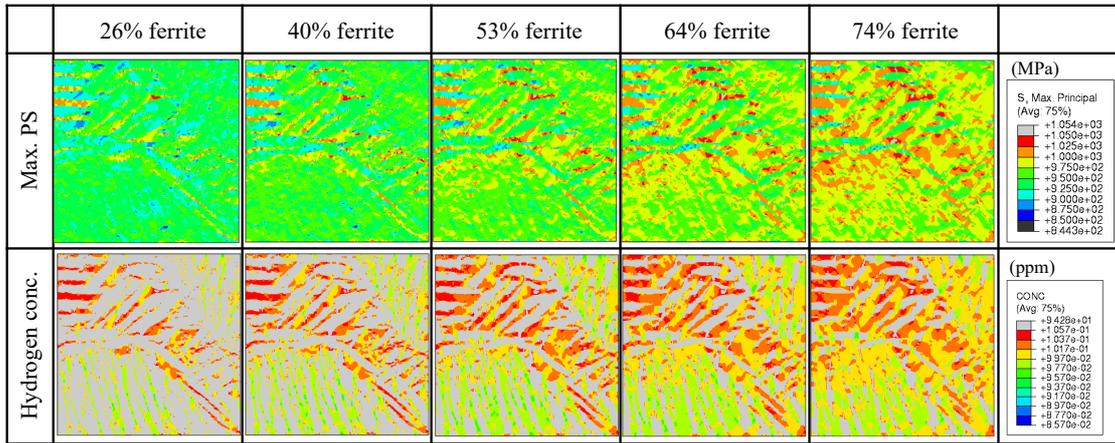


図 10 フェライト相分率が変化した場合の最大主応力分布および水素濃度分布。

最後に、三次元微視組織モデルによる応力分布および水素濃度分布の数値シミュレーション例を図 12 に示す。これは、 $x$  方向に応力が作用している状態で、上面から水素が侵入する条件における結果である。結果の表示は二次元断面におけるものであるが数値シミュレーションモデルは三次元であるため、例えば、水素濃度分布の数値解析結果では、青色で表示される水素濃度の領域が拡散の前縁で不連続となっていることがわかる。これは、微視組織が三次元に分布していることによって、表示した断面以外の拡散経路の存在がモデル化されたためである。このようなモデル化により、二次元モデルの課題であったオーステナイト相の連続性が低減され、実材料に近い巨視的な拡散挙動となることも確認できた。特に水素の拡散過程が支配的な場合に重要となり、材料内部の水素濃度分布の定量的予測を可能にする成果である。このように、微視組織レベルの応力ひずみ分布および水素濃度分布の数値解析手法を整備し、割れ発生に至る局所条件の評価を可能にすることができた。

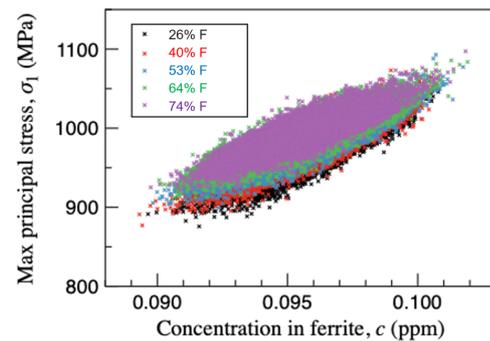


図 11 微視組織モデル内における最大主応力-水素濃度分布の関係に及ぼすフェライト相分率の影響。

このように、微視組織レベルの応力ひずみ分布および水素濃度分布の数値解析手法を整備し、割れ発生に至る局所条件の評価を可能にすることができた。

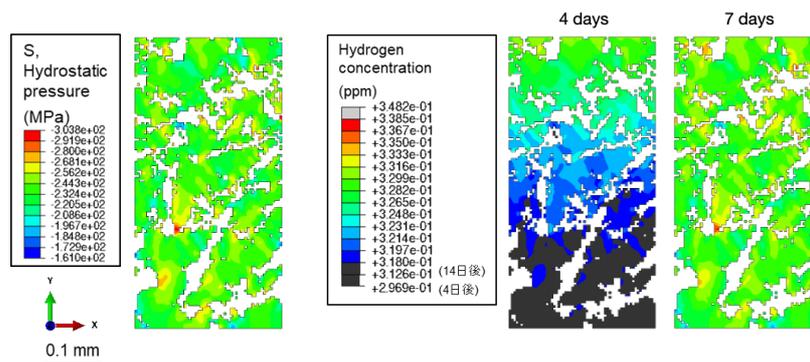


図 12 三次元微視組織モデルによる応力分布および水素濃度分布の数値シミュレーション結果。

#### 参考文献

- 1) P. Sofronis and R. M. McMeeking, “Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip”, *Journal of Mechanics and Physics of Solids.*, 37-3 (1989), 317-350.
- 2) Vigdis Olden, Afaf Saai, Lise Jemlie, Roy Johnsen, “FE simulation of hydrogen diffusion in duplex stainless steel” *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014), 1156-1163.
- 3) Steve Kench, Samuel J. Cooper, “Generating 3D structures from a 2D slice with GAN-based dimensionality expansion”, *Nature Machine Intelligence*, 3-4 (2021), 299-305.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Ogita Gen, Matsumoto Koki, Mochizuki Masahito, Mikami Yoshiki, Ito Kazuhiro   | 4. 巻<br>61                |
| 2. 論文標題<br>Evaluation of Hydrogen-induced Cracking Behavior in Duplex Stainless Steel by Numerical Simulation of Stress and Diffusible Hydrogen Distribution at the Microstructural Scale | 5. 発行年<br>2021年           |
| 3. 雑誌名<br>ISIJ International  | 6. 最初と最後の頁<br>1135 ~ 1142 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-399  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-                 |

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Ogita Gen, Matsumoto Koki, Mochizuki Masahito, Mikami Yoshiki, Ito Kazuhiro  | 4. 巻<br>61                |
| 2. 論文標題<br>Numerical Simulation on Effect of Microstructure on Hydrogen-induced Cracking Behavior in Duplex Stainless Steel Weld Metal | 5. 発行年<br>2021年           |
| 3. 雑誌名<br>ISIJ International   | 6. 最初と最後の頁<br>1236 ~ 1244 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-400   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-                 |

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Ogita Gen, Matsumoto Koki, Mochizuki Masahito, Mikami Yoshiki, Ito Kazuhiro   | 4. 巻<br>106             |
| 2. 論文標題<br>Evaluation of Hydrogen-induced Cracking Behavior in Duplex Stainless Steel by Numerical Simulation of Stress and Diffusible Hydrogen Distribution at the Microstructural Scale | 5. 発行年<br>2020年         |
| 3. 雑誌名<br>Tetsu-to-Hagane   | 6. 最初と最後の頁<br>214 ~ 223 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.2355/tetsutohagane.TETSU-2019-101  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-               |

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Ogita Gen, Matsumoto Koki, Mochizuki Masahito, Mikami Yoshiki, Ito Kazuhiro  | 4. 巻<br>106             |
| 2. 論文標題<br>Numerical Simulation on Effect of Microstructure on Hydrogen-induced Cracking Behavior in Duplex Stainless Steel Weld Metal | 5. 発行年<br>2020年         |
| 3. 雑誌名<br>Tetsu-to-Hagane  | 6. 最初と最後の頁<br>224 ~ 234 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.2355/tetsutohagane.TETSU-2019-102   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-               |

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>三上欣希, 伊藤和博, 松本幸樹, 望月正人                    |
| 2. 発表標題<br>二相ステンレス鋼溶接金属の水素割れに及ぼす微視組織形態の影響に関する数値解析的検討 |
| 3. 学会等名<br>(一社) 日本鉄鋼協会 第178回秋季講演大会                   |
| 4. 発表年<br>2019年                                      |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>三上欣希, 伊藤和博, 松本幸樹, 望月正人                     |
| 2. 発表標題<br>微視的応力および拡散性水素濃度分布を考慮した二相ステンレス鋼の水素割れ発生特性の検討 |
| 3. 学会等名<br>(一社) 日本鉄鋼協会 第178回秋季講演大会                    |
| 4. 発表年<br>2019年                                       |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>三上欣希, 伊藤和博, 松本幸樹, 荻田玄, 望月正人   |
| 2. 発表標題<br>二相ステンレス鋼の微視組織を考慮した水素割れ発生特性の検討 |
| 3. 学会等名<br>(一社) 溶接学会 2019年度 秋季全国大会       |
| 4. 発表年<br>2019年                          |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>三上欣希, 伊藤和博                             |
| 2. 発表標題<br>二相ステンレス鋼溶接部における水素割れに及ぼす微視組織形態の影響に関する検討 |
| 3. 学会等名<br>(一社) 日本機械学会 M&M2021 材料力学カンファレンス        |
| 4. 発表年<br>2021年                                   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>三上欣希                                  |
| 2. 発表標題<br>水素割れ評価に向けた材料組織レベルの応力および水素濃度分布の評価      |
| 3. 学会等名<br>(一社) 軽金属学会 アルミニウム中の水素と材料物性研究部会 (招待講演) |
| 4. 発表年<br>2022年                                  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>三上欣希  |
| 2. 発表標題<br>応力および水素濃度の微視的分布に基づく二相ステンレス鋼溶接金属の水素割れ発生特性の検討 |
| 3. 学会等名<br>(一社) 日本溶接協会 2022年度 第4回 特殊材料溶接研究委員会 (招待講演)   |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>植村幹太, 三上欣希, 伊藤和博                             |
| 2. 発表標題<br>二相ステンレス鋼溶接金属の三次元組織モデルによる水素拡散・集積挙動の数値シミュレーション |
| 3. 学会等名<br>(一社) 溶接学会 2022年度 秋季全国大会                      |
| 4. 発表年<br>2022年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|                           |                       |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|