

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820003

研究課題名(和文)水素凝集挙動メカニズムの解明による水素脆化防止手法の検証

研究課題名(英文)The verification of prevention methods for hydrogen embrittlement by a clarification of that mechanism

研究代表者

大見 敏仁 (Ohmi, Toshihito)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90586489

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：水素は材料中に原子の状態で侵入し、材料が脆くなる水素脆化現象を誘起させる。しかし、この水素脆化メカニズムは完全には解明されていない。これは、水素の直接的な観察が困難であることに加え、材料や環境、負荷条件に依存して破壊形態が異なるためである。本研究では、材料中の水素濃度分布を数値解析により予測するとともに、水素脆化疲労試験を実施し、水素拡散凝集挙動と水素脆化挙動との関連性を明らかにした。実験にはステンレス鋼を用い、破面観察による破壊形態の評価やき裂成長速度から水素脆化感受性を定量的に評価した。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen penetrates in the material as an atom and causes the hydrogen embrittlement. However the mechanism of hydrogen embrittlement has not been clarified yet. This may be due to the difficulty of experimental detection of hydrogen distribution. Furthermore, fracture morphology depends on the material, the environment and load condition. In this study, hydrogen distribution in the material was estimated by a numerical analysis. Moreover, hydrogen embrittlement tests under fatigue condition were conducted using hydrogen charged specimens. For fatigue tests, the stainless steel was used. On the basis of these results, the relationship between the hydrogen concentration behavior and the hydrogen embrittlement behavior was clarified. Additionally, the sensitivity of hydrogen embrittlement was estimated quantitatively based on crack growth rate and fracture morphology by fractography.

研究分野：材料強度

キーワード：水素脆化 疲労破壊 数値解析

### 1. 研究開始当初の背景

近年、水素エネルギー利用の実現が期待されているが、水素は材料中に侵入し水素脆化現象を誘起させる。しかし、この水素脆化メカニズムは完全には解明されていない。これは、材料中の水素の挙動が非定常であり、水素の実験的な観察が困難であるためである。さらには、材料や環境、負荷条件に依存して、破壊形態が異なる。このため水素脆化の研究の多くは、個々の材料や環境におけるそれぞれの脆化メカニズムの解明に止まっており、統一された水素脆化メカニズムは提唱されておらず、多くのメカニズムが提唱されている。

一方で、水素脆化が水素濃度の増加によって誘起されることは確かであり、極微量の水素によって引き起こされる。従って、水素脆化の要因である水素濃度の増加メカニズムを解明し、これを制御することが可能となれば水素脆化を防止することも可能である。しかし、水素凝集メカニズムを物性や温度、力学的条件などにより系統的に明らかにした研究はなく、水素濃度の制御方法を論じた研究もない。したがって水素の拡散凝集メカニズムを系統的に明らかにし、水素拡散挙動の制御を可能とすることは水素脆化防止に有効であり、工学的に意義がある。

### 2. 研究の目的

材料中の水素濃度分布のその場観察が実験的に困難であるため、数値解析を用いて水素濃度分布を求めるための研究が行われている。水素は、静水圧応力(3軸応力)の勾配による拡散駆動力を受け、応力集中部近傍に拡散凝集することが実験的に知られている。したがって、実際の構造物などで水素脆性の破壊起点となる応力集中部での水素濃度を予測するためには、構造物の応力分布を求める構造解析と水素濃度を求める拡散解析を連立して求める必要がある。本研究では水素脆化を未然に防ぐため、応力集中部での水素凝集挙動をより正確に把握する数値解析手法の開発とそれを裏付ける実験結果を積み上げ、これらの手法を進展させることで工業的に応用可能な水素凝集シミュレータへの発展を図る。

このため本研究では、(1)水素拡散凝集挙動を予測するための数値解析手法の高精度化、(2)疲労強度に対する水素脆化の影響を調べる試験法の最適化、および(3)疲労強度に対する水素脆化特性の定量的評価手法の確立を目的とした。

### 3. 研究の方法

(1)水素拡散凝集挙動解析の高精度化と物性依存性の調査

前述のとおり、応力誘起拡散現象に対しては、より詳細なき裂先端近傍における応力状態を把握し水素の拡散解析に適用する必要がある。水素凝集挙動解析は、物質輸送論の

一般式表される相互干渉係数を用いることにより、差分法(FDM)を用いて行われている。その結果から静水圧応力最大点である弾塑性境界近傍に水素凝集が起こることを示した。一方、有限要素法(FEM)を用いた水素凝集挙動解析も行われている。しかしこの研究では、相互干渉係数を1としているため、応力誘起水素拡散挙動の現象論的な記述とは言えない。

そこで、横堀らの現象論的記述に従った数値解析を行い、様々な条件下での水素凝集挙動を予測可能な水素凝集シミュレータを開発できれば、水素脆化防止技術の開発や水素脆化研究の発展に大きく寄与することができる。これらのシミュレーションには、正確な応力場の計算と誤差の少ない水素の拡散計算を行う必要がある。

FEMの適用により詳細な応力解析は可能となっているが、拡散解析に関しても高精度化を図る。その上で、複数の物性を用いた解析を行い、水素凝集挙動(凝集位置や水素濃度分布)に及ぼす力学的効果を系統的に明らかにする。

本研究では、水素凝集挙動の予測精度を高めつつ、シミュレーション結果に基づく水素可制御性およびその手法を確立することを目的とする。

(2)小型試験片を用いた試験方法の最適化

これまでに、(1)で精度向上を目指しているシミュレータを用いて、水素の拡散凝集を制御する手法を提案している。これは水素を試験片内に力学的に固定する手法である。材料中での拡散速度の速い水素は試験中に材料から散逸しやすく大気中での試験は難しい。研究代表者は、解析結果に基づき力学的に試験片に水素を固定することで大気中での水素脆化試験を可能とする独創的方法を提案し、実験的に証明した。本試験方法により、同種の試験片において、粒界割れ破面を有する破壊形態と粒内割れ(擬劈開破面)を有する破壊形態の2種類の水素脆化現象が再現されている。これは材料や試験条件により、破壊形態が異なる水素脆化特有の破壊形態である。

この試験方法を用いて、大気中で疲労試験を行い、疲労強度に対する水素の影響を調べる。試験後、破面観察・破壊経路観察とき裂成長速度を比較することで、水素脆化の破壊メカニズムの分類を行う。本試験方法が確立されれば、比較的小型の試験装置でも水素脆化感性を評価することが可能となる。

しかしながら本試験方法を適用した鋼種は少なく、他の鋼種へ適用する場合の条件などは明らかとはなっていない。そこで、様々な鋼種実験を行う際の最適な試験条件についても検討する。

(3)耐水素脆化特性の定量的評価

(1)の解析結果と(2)実験結果を基に、耐水素脆化特性の定量的に評価を試みる。(1)の解析では、切り欠き近傍の水素凝集

箇所や凝集する水素濃度の高低およびその荷重条件を予測できる。(2)の実験結果では、水素を含まない場合のき裂成長速度に対する、水素の影響を受けた場合のき裂成長速度との差により、水素の影響を定量的に示すことができる。更に、破面観察を行うことで、破壊形態を分類することが可能である。これらの結果から、破壊形態や水素分布の予測や水素脆化メカニズムと水素脆化敏感性の評価を試みる。

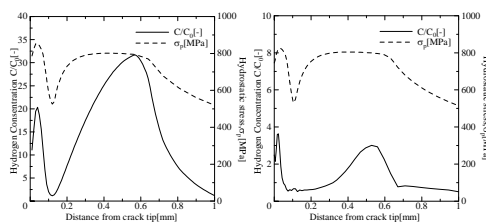
評価方法としては、材料の物性など構造物の設計に反映しやすいパラメータを用いた評価手法の検討を行う。

#### 4. 研究成果

(1) 水素拡散凝集挙動解析の高精度化と物性依存性の調査

高精度化のため、2つの解析手法の比較を行った。本研究における、1つ目の解析方法は応力解析を有限要素法(FEM)により行い、水素拡散解析を有限差分法(FDM)により行う方法である(以下、FEM-FDM)。2つ目の解析方法は、応力解析および水素拡散解析の両方をFEMにより行う方法である(以下、FEM-FEM)。

この結果、FEM-FDM及びFEM-FEM解析による水素濃度は定性的には同じ水素濃度分布が得られた。計算時間に関しては、FEM-FEMの方が、拡散解析において、FEM-FDMより長くなるデメリットもあり、FEM-FDMとFEM-FEMの利点を生かしたハイブリッド解析の意義を示した。また、高制度化の課題としてFEM解析結果(応力値)の平滑化が課題であることが示唆される。図1に解析によって得られた水素濃度分布と応力分布を示す。



(a) FEM-FDM (b) FEM-FEM  
図1 き裂先端の水素濃度と  $\sigma_p$  の分布

また、マルチプリケーション法として研究代表者らが提唱してきた、水素拡散方程式の相互干渉係数についても新たな考察を加えた。すなわち、拡散現象が生じることにより、原子配列が変化することに起因してエントロピーが変化することを考慮した。

拡散方程式に乗じるべき係数の物理的意味は、濃度勾配と応力勾配を駆動力とする拡散過程において、その駆動ポテンシャルの相違による拡散係数のエントロピー変化における両者の比を表すと言える。これを図2に示す。ここで、 $S_1$  および  $S_2$  は濃度勾配による拡散の駆動力および応力勾配による拡

散の駆動力であり、 $S_1$  および  $S_2$  は  $S_1$  および  $S_2$  による拡散に伴う原子配列変化に起因するエントロピー変化であり、両者は異なるものと考えられる。すなわち、 $S_1$  を考慮せず、 $S_2=1$  とすることは、異なる駆動ポテンシャルの下での拡散過程における原子配列の相違に起因するエントロピー変化を同じと仮定していることを意味している。これはこのようなエントロピー変化を考慮した係数と考えられる。

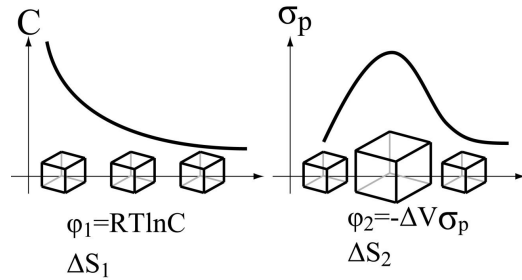
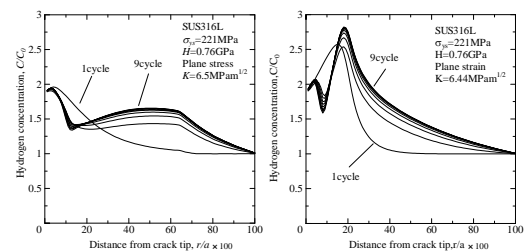


図2 水素拡散駆動ポテンシャルの模式図

応力集中部近傍での水素濃度分布は、応力分布の影響を受ける。特に疲労条件においては、負荷過程に発生・拡大する降伏域のみならず、除荷過程に再降伏領域の影響を強く受けると考えられる。このため研究代表者らは、初期降伏域と再降伏域の2箇所水素が凝集する可能性を指摘してきた。

一方、水素脆化試験には、低ひずみ速度引張試験や疲労試験などの試験法がC(T)試験片や平滑試験片を用いて行われているが、それぞれの試験方法や試験片形状により特有の水素分布が形成されることが予想される。そこで、水素脆化敏感性に及ぼす試験法の影響を検証するため、一軸引張試験、及び三点曲げ試験の2種類の試験法による水素拡散凝集挙動の違いを比較した。

この結果、試験法の相違により水素凝集挙動が異なり、脆化メカニズムに影響を与えたと考えられ、特に三点曲げ試験では水素脆化機構がより鋭敏に発現することが予想される。図3に水素拡散解析によって得られた水素濃度分布、図4に水素拡散解析結果を整理し、再降伏域での水素濃度  $C_r$  および初期降伏域での水素濃度  $C_i$  と応力拡大係数  $K$  との関係を示す。



(a) UT model (b) 3PBT model  
図3 Distribution of hydrogen concentration along the notch tip

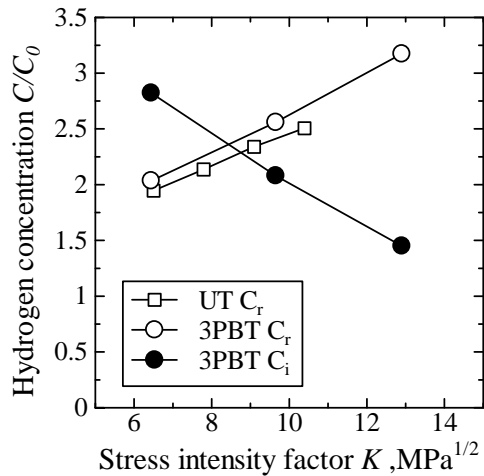


図4 The effect of stress intensity factor on hydrogen concentration

(2) 小型試験片を用いた試験方法の最適化  
 これまで、小型試験片を用いた本試験方法は2.25Cr-Mo鋼への適用実績はあったが、他の鋼種への適用はされていなかった。そこで、電磁ステンレス鋼に対して疲労環境下での水素脆化試験を行った。本実験では、破壊形態の比較のため、水素未チャージ材および腐食環境中(3.5%NaCl水溶液)での疲労試験も行った。試行錯誤の結果、電解液に1Nの硫酸(0.5mol/l)を用いる場合、硫酸の温度を10に制御することで安定した水素チャージ試験とその後の疲労試験を行えることを見出した。その他の条件は以下のとおりである。触媒毒:チオ尿素 0.5g/day、チャージ時間:96時間、負荷電流:0.8A(電流密度1,000 A/m<sup>2</sup>)。また、ステンレス鋼の鋼種のみならず、荷重の負荷速度(周波数や負荷波形)によっても破壊形態が異なることを見出し、評価項目へ加えることの必要性を見出した。図5に疲労試験でのき裂成長速度特性の一例を示す。

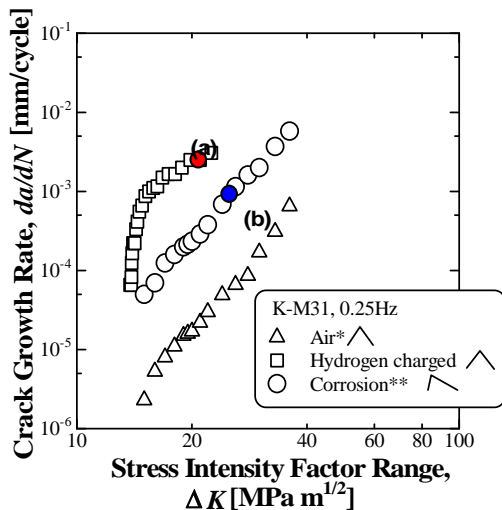


図5 電磁ステンレス鋼の疲労き裂成長速度特性

### (3) 耐水素脆化特性の定量的評価

(1)の解析結果と(2)実験結果を基に、耐水素脆化特性の定量的に評価を試みた。水素凝集箇所と破壊形態の違いから2つの水素脆化形態に関して評価を行った。また、水素チャージとは別に、同様の水素脆化メカニズムを発現する腐食環境下での疲労き裂成長速度と比較している。評価方法としては、疲労き裂成長速度の増加分を水素脆化敏感性として、破壊形態毎に評価した。材料の物性としては、塑性変形に関わるパラメータ(ヤング率、加工硬化係数など)が水素凝集挙動に影響をあたえることから、評価パラメータとして有用である可能性を見出した。

図6に疲労強度に対する水素脆化敏感性評価マップを示す。ここで、Hydrogen Embrittlementは粒界破壊を呈する破壊形態で、F-HIDPは水素誘起転位集積によるへき開破壊(Facet-like Fracture Hydrogen Induced Dislocation Pile-up)として分類した。更に、F-HIDPは腐食環境でも見られるため、水素チャージ材による疲労試験の結果と分別している。この図より、疲労環境が変化した場合の水素脆化敏感性は、データ点の距離 $r_H$ によって定量的に評価できる。また、材料自体の水素敏感性も原点からデータ点までの距離によって定量化可能である。

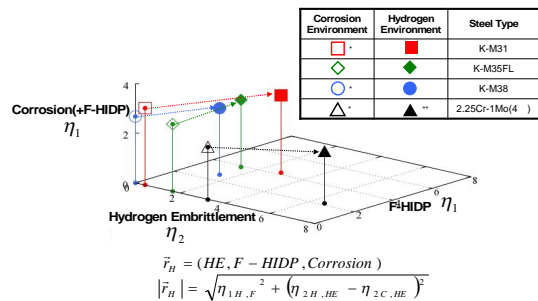


図6 Three dimensional map of sensitivity of hydrogen embrittlement, open plots for Corrosive condition and solid plots for Hydrogen charged condition.

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

A.Toshimitsu Yokobori, Jr. and Toshihito Ohmi, The significance of multiplication method for numerical analysis of potential induced particle diffusion, *Strength, Fracture and Complexity*,8(2), (2014), 117-124, 査読あり, DOI: 10.3233/SFC-140162

Toshihito Ohmi, Toshimitsu Yokobori, Kenichi Takei and Yuki Konishi, The Analysis of Hydrogen Diffusion Behaviors Coupled with the Analysis of

Heat Transfer around the Heat Affected Zone of Welding, *Proceedings of the ASEM 2014 Pressure Vessels & Piping conference*, PVP2014-28584, (2014), 査読あり,  
DOI: 10.1115/PVP2014-28584

Mikihito Ishikawa, A.Toshimitsu Yokobori, Jr., Yusuke Kawashima, Toshihito Ohmi and Seiji Sugawara, The Quantitative Estimation of the Sensitivity of Corrosion and Hydrogen Environment on Fatigue Crack Growth Rate for Steels, *Proceedings of the ASME 2014 Pressure Vessels & Piping Division Conference*, PVP2014-28581, (2014) 査読あり,  
DOI: 10.1115/PVP2014-28581

〔学会発表〕(計7件)

Toshihito Ohmi, The Analysis of Hydrogen Diffusion Behaviors Coupled with the Analysis of Heat Transfer around the Heat Affected Zone of Welding, ASEM 2014 Pressure Vessels & Piping conference, 2014年7月20~24日,Anaheim(USA)

Mikihito Ishikawa, The Quantitative Estimation of the Sensitivity of Corrosion and Hydrogen Environment on Fatigue Crack Growth Rate for Steels, ASEM 2014 Pressure Vessels & Piping conference, 2014年7月20~24日,Anaheim(USA)

横堀 壽光, き裂先端近傍の水素凝集挙動に及ぼす荷重負荷形式の影響, M&M2014 材料力学カンファレンス, 2014年7月21日, 福島大学金谷川キャンパス 福島県福島市

横堀 壽光, FEM-FDM 及び FEM-FEM 法による応力誘起水素拡散挙動解析と比較, M&M2014 材料力学カンファレンス, 2014年7月21日, 福島大学金谷川キャンパス 福島県福島市

Toshihito Ohmi, The FEM analysis of creep damage development considering the anisotropy of crystal grain, ECC2014 3rd International ECC2 Conference, 2014年5月5~7日, Rome(ITALY)

大見 敏仁, ひずみ速度効果を考慮した繰返し応力条件下におけるき裂先端近傍での水素拡散凝集挙動解析, M&M2013 材料力学カンファレンス, 2013年10月13日, 岐阜大学柳戸キャンパス 岐阜県岐阜

市

大見 敏仁, 水素拡散方程式におけるマルチプリケーション法の物理的および機械工学的意義について, 2013年6月27日, 日本材料強度学会学術講演会, 島津製作所東京支社 東京都千代田区

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大見 敏仁 (TOSHIHITO, Ohmi)  
東北大学大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 90586489

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号: