

令和元年5月15日現在

機関番号：37111

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06930

研究課題名(和文)水素ガス中に含まれる不純物による水素助長破壊抑制効果と諸因子の影響の解明

研究課題名(英文)Elucidation of Inhibitory Effect of Gas Impurities on Hydrogen-Induced Fracture and Effect of Various Factors

研究代表者

薦田 亮介 (Ryosuke, Komoda)

福岡大学・工学部・助教

研究者番号：90801308

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：水素ガス中に含まれる酸素や一酸化炭素などの特定の不純物は、材料内への水素の侵入を防ぐことで水素脆化を抑制する。本研究ではこの不純物による抑制効果を新たな水素脆化抑制技術として応用することを最終的な目標としている。本研究ではガス不純物による抑制効果の定量的な評価を目的として、不純物種の影響、材料強度の影響、荷重速度の影響等を実験的に調査した。酸素と一酸化炭素の抑制効果を比較すると、酸素の方が強い抑制効果を示すこと、酸素は荷重速度の減少に伴い抑制効果が増加したが、一酸化炭素の場合は逆に減少すること、材料強度の上昇に伴い不純物による抑制効果は減少することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって水素中に含まれるガス不純物による水素脆化の抑制効果の理解向上に資することができた。本研究の成果はこれまで水素脆化に関する研究であまり重要視されてこなかった不純物の影響の重要性を示すものであり、今後の水素脆化に関する研究に与える学術的意義は大きい。また、不純物の水素脆化抑制効果を新たな水素脆化抑制技術として実際の水素機器への応用が期待される。本技術が確立されれば、水素脆化を制御でき、水素機器の安全性・長期信頼性の向上およびコスト低減に貢献できる。本研究の成果はその新技術へ基礎的な知見を提供するものであり、社会的意義も非常に高いと言える。

研究成果の概要(英文)： Specific gas impurities, such as oxygen and carbon monoxide, contained in hydrogen gas inhibit hydrogen embrittlement by preventing hydrogen uptake into the material. The final goal of this study is to apply this inhibitory effect of gas impurities as a new hydrogen embrittlement suppression technology. In this study, to quantitative evaluate the inhibitory effect of gas impurities, the effects of species of impurity, material strength, loading rate were investigated.

The new findings are as follows: When comparing the inhibitory effects of oxygen and carbon monoxide, oxygen had stronger inhibitory effect. The inhibitory effects of oxygen and carbon monoxide decreased with the increase in the material strength. The inhibitory effect of oxygen increased with the decrease in the loading rate, however, the inhibitory effect of carbon monoxide decreased.

研究分野：破壊力学

キーワード：水素脆化 不純物 酸素 一酸化炭素 破壊靱性 疲労き裂進展 材料強度 荷重速度

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

### 1. 研究開始当初の背景

近年、再生可能エネルギーの一層の普及が望まれているが、再生可能エネルギーは時間・場所・季節等によってその出力が大きく変動するため、そのままではエネルギーグリッドへ直接的に接続できないことが問題となっている。水素はその変動を抑えるバッファとして注目されている。しかし、水素は材料内に侵入することで材料強度を劣化させる場合があり、システムの安全のために多大なコストがかけられている。そのことが水素エネルギーの自立的成長の妨げの一因となっている。

これまでに、水素ガス中に含まれる不純物は水素助長破壊を抑制し得ることが明らかとなっている<sup>1), 2)</sup>。しかし、不純物による抑制効果についての体系的な研究は極めて少なく、諸因子の影響やそのメカニズム等について十分な理解には至っていないため、その理解向上が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、不純物による抑制効果の解明を目的とする。不純物による水素助長破壊抑制効果には、不純物の種類・濃度、水素ガス圧力、温度、材料(強度、化学成分、微視組織)、荷重の負荷速度・負荷形態(静的荷重、疲労荷重)等、多くの因子が影響を及ぼすと考えられる。本研究では議論の単純化のため、まず個々の因子を一つずつ抽出し、その因子の影響の解明を試みる。その後、それらの結果をもとにして影響因子同士の相互作用、干渉等の複合的な評価への発展を目指す。

### 3. 研究の方法

不純物を含む水素ガス中で破壊じん性試験および疲労き裂進展試験を種々の条件で行うことで、不純物による水素助長破壊抑制効果に及ぼす諸因子の影響を解明する。明らかにする影響因子は、不純物の種類、材料強度、荷重速度、荷重形態の影響である。

### 4. 研究成果

#### 4.1 不純物の種類の影響

酸素と一酸化炭素の水素脆化抑制効果を比較するために、酸素または一酸化炭素を含む水素ガス中で破壊じん性試験を行った。材料は低合金鋼 SCM440 QT 材、荷重速度は  $2.0 \times 10^{-3}$  mm/s、ガス圧力は 1 MPa、ガス温度は 20°C である。

図 1 に得られた  $J$ - $\Delta a$  曲線を示す。高純度水素中 ( $< 0.1$  vppm  $O_2$ ,  $< 0.1$  vppm  $CO$ ) では窒素中に比べ破壊じん性が顕著に低下した。つまり、本試験条件で顕著な水素脆化が発生した。図 1 (a) には酸素添加の影響を示す。水素中に 10 vppm の酸素を添加すると、水素による破壊じん性値の低下が部分的に抑制された。添加する酸素量を 100 vppm まで増加させると、水素脆化は完全に抑制された。一酸化炭素を添加した場合の結果を図 1 (b) に示す。100 vppm の一酸化炭素を添加した場合、破壊じん性値は高純度水素中と一致し、一酸化炭素添加の効果は確認されなかった。一酸化炭素量を 1,000 vppm まで増加させると破壊じん性値は回復し、一酸化炭素による水素脆化抑制効果が確認された。

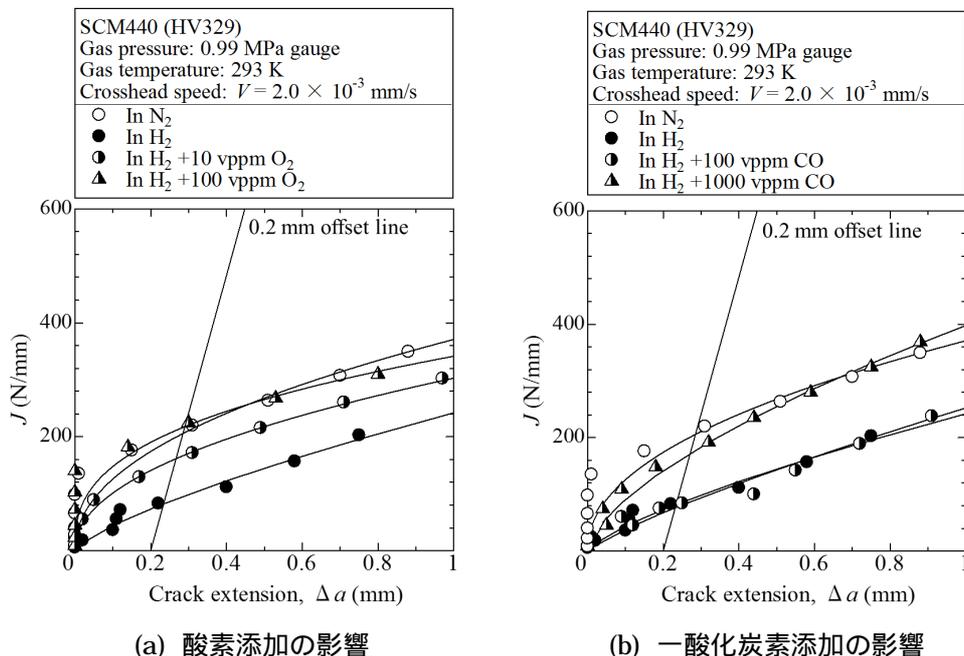


図 1 不純物による水素脆化抑制効果に及ぼす不純物種の影響

水素脆化を抑制する不純物量に着目すると、酸素はわずか 10 vppm でも抑制効果を示しているのに対し、一酸化炭素の場合は 100 vppm では全く抑制効果を示さず、水素脆化を抑制するためには 1,000 vppm 必要であった。水素脆化を抑制するのに必要な不純物量は一酸化炭素に比べ酸素の方が顕著に少なく、酸素の方が強い抑制効果を有することが明らかとなった。

酸素の方が強い抑制効果を有する原因は酸素または一酸化炭素と鉄表面との表面反応挙動の違いによって説明できる<sup>3)</sup>、1. 酸素は一酸化炭素よりも鉄表面との親和性が高いため、酸素が鉄表面に吸着する速度は一酸化炭素に比べ速いこと、2. 鉄表面に吸着した不純物は鉄表面の触媒作用を被毒し、鉄表面での水素の解離を妨げるが、その効果は電気陰性度の高い酸素の方が大きい、ことが原因であると考えられる。

#### 4.2 材料強度の影響

不純物による抑制効果に及ぼす材料強度の影響を評価するために、異なる強度を有する材料を用いて不純物を含む水素環境中で破壊靱性試験を実施した。材料には低合金鋼 SCM440 QT 材を用いた。焼戻し温度を変化させることで材料強度を変化させた。表 1 に熱処理後の機械的性質を示す。

表 1 SCM440 QT 材の機械的性質

Tempering conditions	0.2 % proof strength (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Vickers Hardness
973 K for 5 h	610	684	34	71	HV214
843 K for 5 h	841	971	20	54	HV329
443 K for 2 h	1298	1911	9	19	HV613

図 2 に各材料における一酸化炭素添加の影響を示す (HV329 材の結果は図 1 (b) 参照)。最も低強度な HV214 材では、100 vppm の一酸化炭素添加によって水素脆化が抑制された。中強度の HV329 材では 100 vppm の一酸化炭素添加の影響は確認されず、水素脆化を抑制するためには 1,000 vppm の一酸化炭素が必要であった。最も高強度な HV613 材では 1,000 vppm 以下の一酸化炭素添加の影響は確認されず、10,000 vppm の一酸化炭素を添加した場合に水素脆化が抑制された。

水素脆化を抑制するために必要な一酸化炭素量に着目すると、HV214 材では 100 vppm、HV329 材では 1,000 vppm、HV613 材では 10,000 vppm であり、材料強度の上昇に伴って必要な一酸化炭素量が増加した。つまり、一酸化炭素の抑制効果は材料強度の上昇に伴って減少した。同様の傾向が酸素による水素脆化抑制効果にも確認された。

本研究では材料強度の異なる材料を熱処理条件を変えることによって得た。したがって材料のマクロな化学成分は同じである。そのため、ガス不純物と材料表面との表面反応に材料の違いはないと考えられる。つまり、不純物による抑制効果の発現メカニズムである、不純物による水素分子の解離の抑制効果に違いはないと考えられる。ではなぜ抑制効果に材料強度の依存

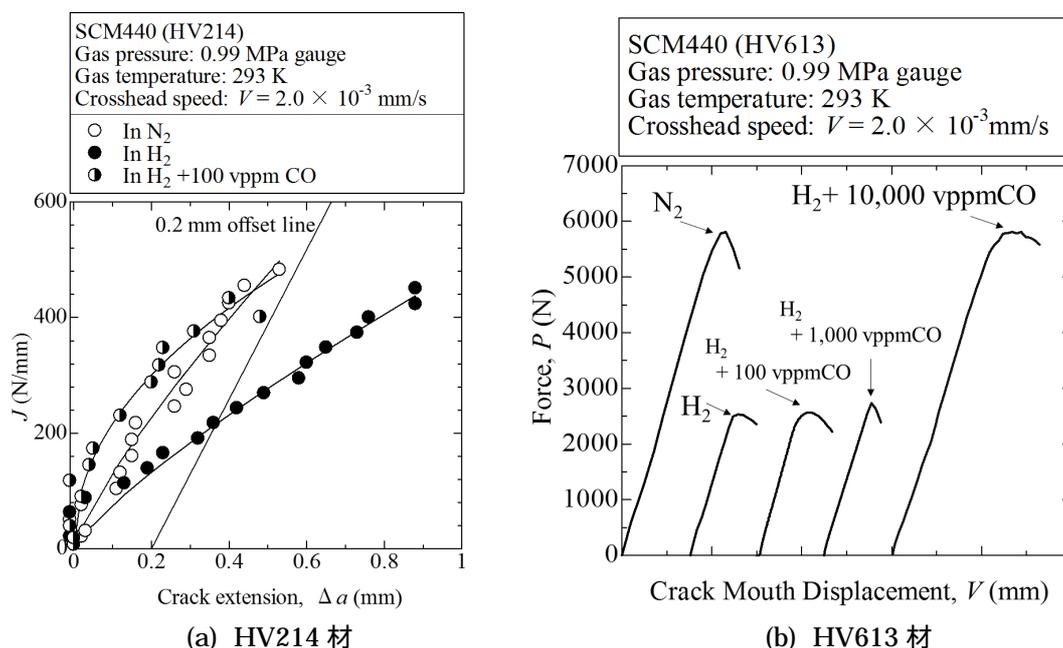


図 2 一酸化炭素による水素脆化抑制効果に及ぼす材料強度の影響

性が現れたかということ、水素が材料表面で解離した後の挙動に材料強度が影響を及ぼしているためと考えられる。高強度鋼ではき裂先端で高い応力場が生成されるが、低強度材では材料がすぐに降伏してしまうので、高い応力場は生成されない。高い応力場は鉄表面で解離した水素原子が、材料内に侵入する際や材料内を拡散する際のエネルギー障壁を低下させる。つまり、高強度材では水素が侵入・拡散しやすい状態になっている。そのため、不純物が水素分子の解離を抑制する効果は同じでも、水素が侵入・拡散しやすい高強度材の方が水素脆化が起こりやすいと考えられる。そのため、高強度材の水素脆化を抑制するためにはより多くの一酸化炭素が必要であったと考えられる。

#### 4.3 荷重速度の影響

荷重速度の影響を評価するために、荷重速度  $2.0 \times 10^{-3}$  および  $2.0 \times 10^{-5}$  mm/s で破壊靱性試験を行った。図 2 (a) に示すように、荷重速度が  $2.0 \times 10^{-3}$  mm/s の場合、100 vppm の一酸化炭素で水素脆化が抑制された。しかし、図 3 に示すように、荷重速度を  $2.0 \times 10^{-5}$  mm/s まで低下させた場合、100 vppm の一酸化炭素の影響は確認されなかった。つまり、荷重速度の低下に伴い、一酸化炭素による水素脆化の抑制効果は減少した。

この結果は一酸化炭素は材料内への水素の侵入を完全に防ぐことはできない（部分的にしか抑制できない）ことを示している。つまり、一酸化炭素を含む水素環境中でも、水素は微量ではあるが材料内に侵入できる。比較的荷重速度が速い場合、一酸化炭素によって水素侵入量が減少しているので、十分な水素がき裂先端に集積する前にき裂が進展し、水素の影響が現れない。つまり、抑制効果が現れる。しかし、荷重速度が遅い場合、水素の侵入・拡散に十分な時間があるため、き裂が進展する前に水素脆化を生じるに十分な量の水素がき裂先端に集積するため、水素脆化が生じたと考えられる。

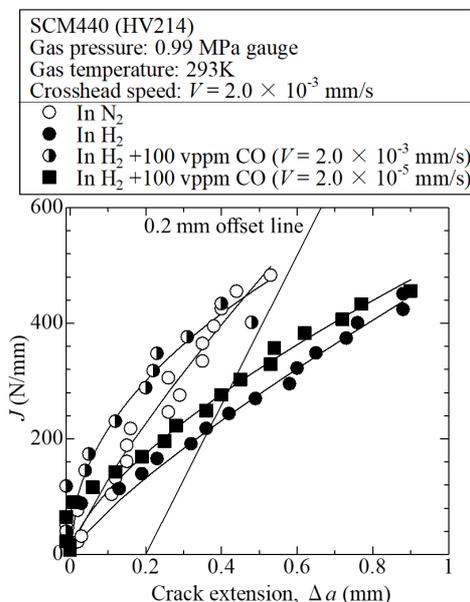


図 3 不純物による水素脆化抑制効果に及ぼす荷重速度の影響

#### 4.4 疲労き裂進展における不純物の抑制効果

水素による破壊靱性値の低下に及ぼす不純物の影響について議論してきたが、荷重形態の影響を考察するため、水素による疲労き裂進展の加速に及ぼす不純物の影響を調査した。

図 4 (a) に酸素を含む水素環境中での疲労き裂進展曲線を示す。100 vppm の酸素を添加した場合、疲労き裂進展曲線は高純度水素中と一致し、その影響は確認されなかった。1,000 vppm の酸素を添加した場合、疲労き裂進展の加速を生じる点が高 $\Delta K$  領域に遷移した。酸素がき裂進展の加速を遅らせていることがわかる。加速が生じた後のき裂進展速度は高純度水素中と一致しており、酸素の効果は消失した。

図 4 (b) に一酸化炭素の影響を示す。1,000 vppm の一酸化炭素を含む水素中のき裂進展速度は高純度水素中と一致し、その効果は確認されなかった。10,000 vppm の一酸化炭素を添加すると、高純度水素中と同じ点から加速が生じたが、加速後の進展速度は高純度水素中よりも低く、一酸化炭素によって水素による疲労き裂進展の加速が部分的にはあるが抑制されていることがわかる。一酸化炭素量を 100,000 vppm まで増加させると、加速を生じる点が高 $\Delta K$  領域に遷移し、加速後のき裂進展速度はさらに低下した。

水素中の疲労き裂進展挙動に及ぼす酸素と一酸化炭素の影響を比較すると、酸素は 1,000 vppm で抑制効果を示したのに対し、一酸化炭素は 10,000 vppm 必要であった。酸素の方がより少ない量で抑制効果を示すことがわかる。これは上記の破壊靱性試験の場合と同様であった。

次に、加速が生じた後のき裂進展速度に着目すると、酸素の場合、一度加速が生じるときき裂進展速度は高純度水素中と一致しており、酸素の影響は消失した。一方で一酸化炭素の場合、加速が生じた後でも抑制効果が継続した。これは、酸素と一酸化炭素ではその抑制効果を律速するメカニズムが異なるためである。酸素は鉄表面との反応速度が極めて速いため、酸素の抑制効果が発現するか否かはき裂先端に酸素が存在するか否かに依る。き裂進展によって材料の新生面が生成されると、き裂先端近傍の酸素が新生面に吸着するため、その周囲では酸素の濃度が局所的に低下する。酸素が引続き新生面に吸着するためには酸素が水素ガス中を拡散し、き裂先端に供給されなければならない。き裂進展速度が加速していくと、き裂先端へ供給される酸素が不足するため、酸素は材料に吸着できなくなるため、酸素の抑制効果は発現されようがない。そのため、一度き裂進展の加速が生じると酸素の効果は完全に消失する。

一方、一酸化炭素の場合は吸着速度が酸素に比べ1~2桁ほど低い。そのため、一酸化炭素の抑制効果は一酸化炭素の供給量ではなく、一酸化炭素と材料の反応速度とき裂進展速度の競合で決まる。き裂進展速度が速くなると一酸化炭素の吸着が間に合わなくなり、水素の侵入を許すため水素による加速が生じる。しかしその場合でも、き裂先端近傍に一酸化炭素は存在し、ある程度は吸着する。そのため、部分的にはあるが水素の侵入を防ぎ続けるので、部分的な抑制効果が加速後も継続される。

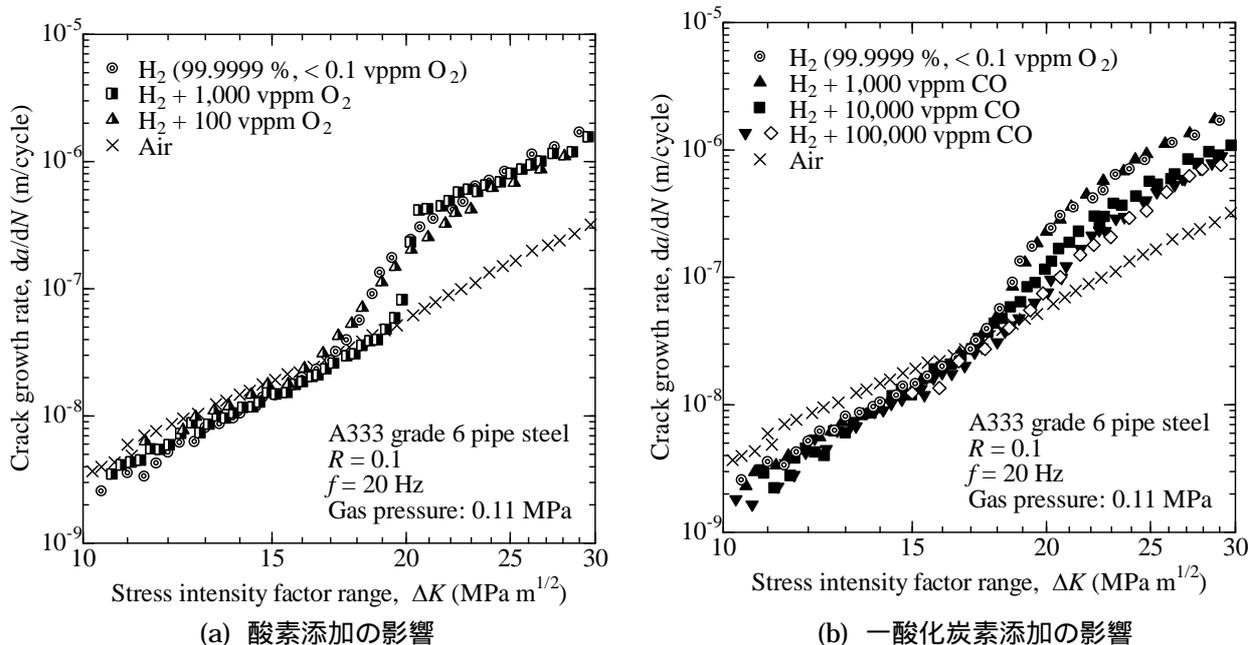


図4 不純物による水素助長疲労き裂進展加速に対する抑制効果に及ぼす不純物種の影響

図5に試験周波数を0.02 Hzまで低下させた場合の試験結果を示す。酸素の場合、試験周波数を低下させると、20 Hzでは抑制効果を示さなかった100 vppmの酸素量でも抑制効果が現れた。つまり、試験周波数の減少に伴い、酸素の抑制効果は増加した。これは荷重速度の低下により、酸素がき裂先端に供給させる時間が十分に確保されたためであると考えられる。

一方で一酸化炭素の場合、低 $\Delta K$ 領域では20 Hzでは抑制効果を示した10,000 vppmでも0.02 Hzでは抑制効果が現れず、酸素の場合とは逆に試験周波数の減少に伴って一酸化炭素の抑制効果は減少した。これは、4.3でも述べたように、一酸化炭素は水素の侵入を完全に抑制できないためである。試験周波数を低下させることで、水素が侵入・拡散する時間が十分に確保されるため、一酸化炭素によって水素の侵入が部分的に抑えられていても、水素による加速が生じたと考えられる。つまり、疲労き裂進展における一酸化炭素の抑制効果の荷重速度依存性は4.3で示した破壊靱性試験における荷重速度依存性と同様であった。

<参考文献>

1. Gangloff, RP, Somerday, BP (2012) Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies, Vol. 2, Woodhead Publishing Limited, 129-153.
2. Somerday, BP, Sofronis, P, Nibur, KA, San Marchi, C, and Kirchheim, R (2013). "Elucidating the variables affecting accelerated fatigue crack growth of steel in hydrogen gas with low oxygen concentrations," *Acta Materialia*, 61, 6153-6170.
3. Staykov, A, Yamabe, J, and Somerday, BP (2014). "Effect of hydrogen gas impurities on the hydrogen

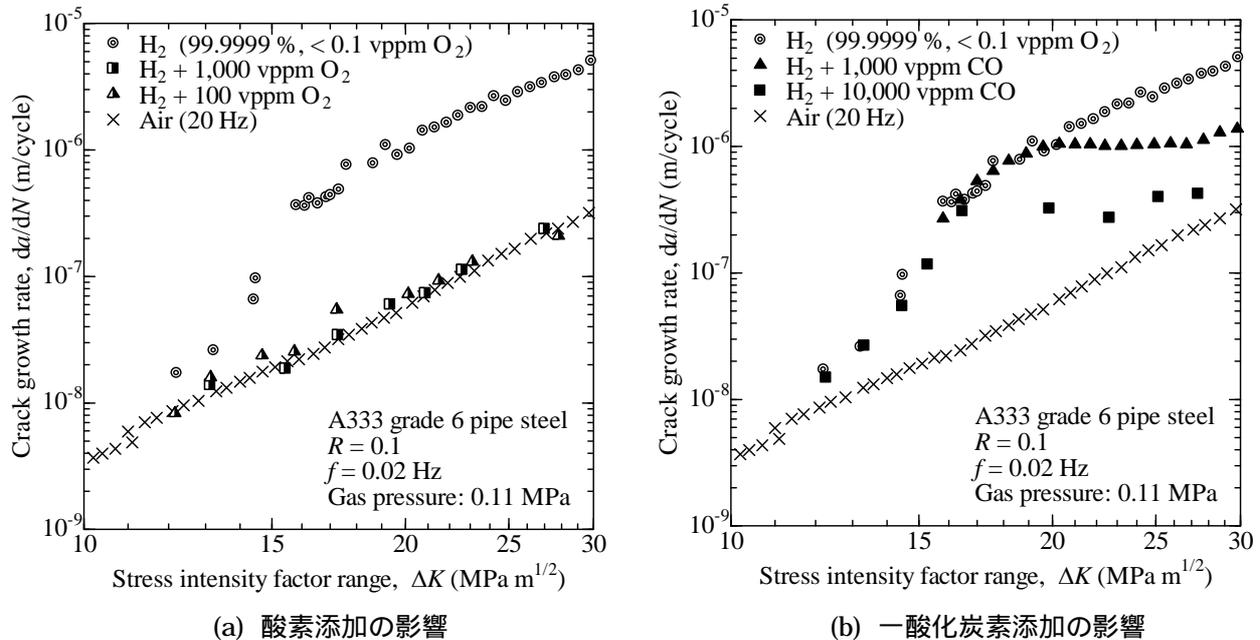


図5 不純物による水素助長疲労き裂進展加速に対する抑制効果に及ぼす試験周波数の影響

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計3件)

R. Komoda, M. Kubota, A. Staykov, P. Ginet, F. Barbier, J. Furtado, Inhibitory effect of oxygen on hydrogen-induced fracture of A333 pipe steel, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Vol. 42, pp. 1389-1401, 2019.

DOI: <https://doi.org/10.1111/ffe.12994>

R. Komoda, M. Kubota, A. Staykov, P. Ginet, F. Barbier, J. Furtado, Inhibition of hydrogen environment assisted cracking by small amount of oxygen contained in hydrogen gas, *Proceedings of the 6th International Conference on Crack Paths (CP 2018)*, pp. 377-382, 2018.

R. Komoda, M. Kubota, S. Yoshida, A. Staykov, P. Ginet, F. Barbier, J. Furtado, Inhibition of hydrogen embrittlement of Cr-Mo steel by the addition of impurities to hydrogen environment and the effect of material strength, *The proceedings of the 28th (2018) International Ocean and Polar Engineering Conference*, pp. 236-242, 2018.

### 〔学会発表〕(計7件)

山田和輝, 薦田亮介, 久保田祐信, 水素ガス中の疲労き裂進展加速に対する一酸化炭素のインヒビター効果とその負荷周波数依存性, 第34回疲労シンポジウム, 2018.

R. Komoda, M. Kubota, A. Staykov, P. Ginet, F. Barbier, J. Furtado, Inhibition of hydrogen environment assisted cracking by small amount of oxygen contained in hydrogen gas, *The 6th International Conference on Crack Paths (CP 2018)*, 2018.

R. Komoda, M. Kubota, S. Yoshida, A. Staykov, P. Ginet, F. Barbier, J. Furtado, Inhibition of hydrogen embrittlement of Cr-Mo steel by the addition of impurities to hydrogen environment and the effect of material strength, *The 28th (2018) International Ocean and Polar Engineering Conference*, 2018.

吉田修一, 薦田亮介, 久保田祐信, Patrick Ginet, 一酸化炭素添加による水素助長破壊抑制に対する材料強度の影響, 日本材料学会第67期学術講演会, 2018.

薦田亮介, 吉田修一, 久保田祐信, Patrick Ginet, ガス不純物による水素助長破壊抑制効果に及ぼす材料強度とガス不純物の影響, 日本機械学会九州支部第71期講演会, 2018.

吉田修一, 薦田亮介, 久保田祐信, Patrick Ginet, 一酸化炭素による水素助長破壊抑制に対する材料強度の影響, 日本材料学会九州支部第4回学術講演会, 2018.

山田和輝, 薦田亮介, 久保田祐信, 水素助長き裂進展に及ぼす不純物添加の影響, 日本材料学会九州支部第4回学術講演会, 2018.