

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H00218

研究課題名（和文）高温水素クリープ破壊に関する新しい材料科学の確立

研究課題名（英文）Establishment of new material science for high-temperature creep rupture

研究代表者

久保田 祐信（Kubota, Masanobu）

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・教授

研究者番号：50284534

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 36,000,000円

研究成果の概要（和文）：水素利用の拡大に役割が期待されている高温水素に対して、水素によるクリープ寿命低下の機構解明と高温水素中クリープ試験を比較的容易に実施できる実験技術開発に取り組んだ。工業用純鉄の水素中クリープ試験を実施し、水素はクリープ変形機構を変えずに変形を加速させる機構が働いているという推論に至った。計算的アプローチによって、水素は空孔の移動に必要な活性化障壁に影響を与えないという上述の機構の考察に重要な結果が得られた。SUS304鋼の微小ディスク試験片での水素中クリープ試験を実施し、この試験方法が水素の影響評価に利用可能であることを明らかにした。中空試験片の水素中クリープ試験への適用性を検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2050年までのカーボンニュートラル達成に向けて、高温水素利用技術に期待がかけられている。一方、高温水素中で材料強度特性が悪化する現象としてクリープ寿命の低下が報告されているが、その機構は未解明である。さらに、クリープは長時間の評価が必要であり、簡便に行える水素中クリープ試験の開発も必要である。本研究は、水素がクリープ変形を加速する機構の解明と、より多くのデータを効率的に取得できる方法の開発によって、高温水素利用技術の安全性の確保に貢献する。本研究では、純鉄の水素中クリープ変形に対して新しい機構を提案した。また、微小試験片を用いる方法と中空試験片を用いる方法の適用性を検討した。

研究成果の概要（英文）：Elucidation of the mechanism that hydrogen reduces creep life and testing methods enables to facilitate creep test in hydrogen were studied. Regarding the mechanism, creep test of pure iron in hydrogen and computation about interaction of hydrogen with dislocation and vacancy were performed. Based on the results of the creep test, it was inferred that hydrogen accelerate creep deformation without changing fundamental creep deformation mechanism. Based on the results of calculations, it was clarified that hydrogen has no effect of the activation energy for vacancy migration, which is important result to argue the mechanism that we proposed. Small punch creep test using a small disc sample was carried out in hydrogen. The material was SUS304. We clarified that the small punch creep test can be used for the assessment of the effect of hydrogen during creep deformation. In addition, applicability of hollow specimen to the creep test in hydrogen was experimentally investigated.

研究分野：水素脆化

キーワード：水素 クリープ スモールパンチ試験 中空試験片 荷重/応力変換式 密度汎関数理論計算 分子動力学

1. 研究開始当初の背景

水素経済は世界規模で科学技術、政治、経済、環境などの面から確立に注力されている。ここで考えられる材料強度に関する課題は、高温水素中で動作する最先端水素 - エネルギー相互変換デバイスについて、構造材料が高温水素環境に曝されることである。高温水素利用機器の開発が本格化したことにより、新たな要望・必要性により高温水素中の構造材料の強度に関する研究が必要となっている。

2. 研究の目的

本研究の目的はクリープ寿命が水素で低下を示す現象について、メカニズムを解明して、この現象の存在を理論的・実験的に証明することである。併せて、高温水素というリスクのある環境で安全にかつより簡便に実験が行える方法を検討することである。

3. 研究の方法

この目的のために、申請者らは、水素脆化の専門家(久保田・薦田)、クリープ破壊の専門家(駒崎)、理論化学の専門家(Staykov)で研究チームを構成した。久保田・薦田と駒崎は実験的アプローチ、Staykov は理論的アプローチを採り、実験と理論の Concerted effort & 機械工学・材料科学と化学の Interdisciplinary research で目的達成に挑む。

久保田・薦田は従来のクリープ試験方法を実施し、ベースラインとなるデータの取得やメカニズムの解明に取り組む。駒崎は微小試験片を用いたクリープ試験(スモールパンチクリープ試験、SP クリープ試験)を実施し、スタンダードなクリープ試験法とは別の方法からクリープ変形に及ぼす水素の影響を議論する。また、スタンダードな方法によるクリープ試験結果と SP クリープ試験の相関に関しても考察を行う。微小試験片を用いる方法は、水素容器の小型化や試験片素材寸法の小型化につながり、効率的な試験の検討にも係る。

4. 研究成果

4.1 純鉄のクリープ試験

BCC 結晶格子のモデル材料として工業用純鉄 SUY-1 を使用した。平均結晶粒径は 40 μm である。供試材は受入れままで実験に使用した。クリープ試験および引張試験に使用した試験片は、標線部直径 4 mm、平行部長さ 30 mm の丸棒試験片である。クリープ試験を純度 99.9999 % の水素ガス中およびアルゴンガス中で実施した。試験温度は 600 $^{\circ}\text{C}$ 、ガス圧力は 0.12 MPa である。600 $^{\circ}\text{C}$ において試験片内に水素が侵入し水素濃度が飽和するまでの時間は Penalva らが報告している鉄中の水素の拡散係数(Nuclear Mater. Energy, 2016)を基に、11 分程度であると求められる。また、この試験環境における試験片内の飽和水素濃度は山辺らの文献(Hydrogen Energy, 2015)を参考にして 0.70 mass ppm であると推定される。

図 4.1 に SUY-1 のクリープ曲線とクリープ破断線図を示す。水素中ではクリープひずみ速度が顕著に増加し、寿命が大きく低下している。応力 40 MPa のクリープ試験については、水素中とアルゴン中でそれぞれ試験を 2 回ずつ実施した。この意図は同一条件のクリープ試験における寿命のばらつきを検討するためである。図 4.1 右図における水素による寿命の低下の割合は、明らかにクリープ試験における寿命のばらつきと比較して大きい。

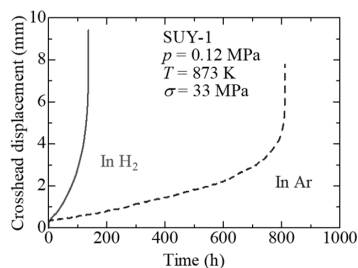


図 4.1 SUY-1 のクリープ試験結果

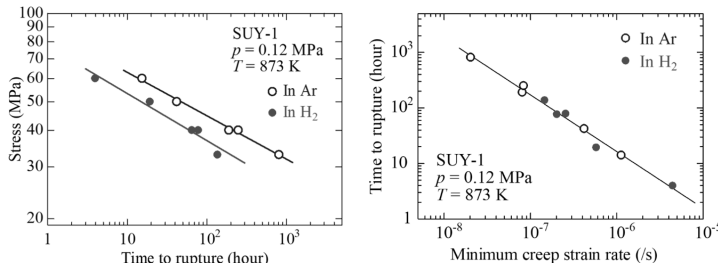


図 4.2 破断寿命と最小クリープひずみ速度の関係

図 4.2 に破断寿命と最小クリープひずみ速度の関係を示す。注目すべき事実として、水素中のデータとアルゴン中のデータは同一直線上にプロットされている。このことは、破断寿命は試験環境に関わらず最小クリープひずみ速度に支配されていることを現している。つまり水素中ク

クリープ試験での水素の役割は、クリープ変形のメカニズムを変えることではなく、高温でのクリープ変形そのものを加速させることであることを示唆している。

クリープ破壊形態は、水素中とアルゴン中ともにすべての寿命の範囲で、ダブルカップ型であり、破面はディンプルである。ディンプルの大きさや形状に試験環境による変化はみられなかった。このことは最小クリープ速度の分析から示唆された水素中とアルゴン中で同じクリープ変形の機構がはたらいたことを支持する結果である。

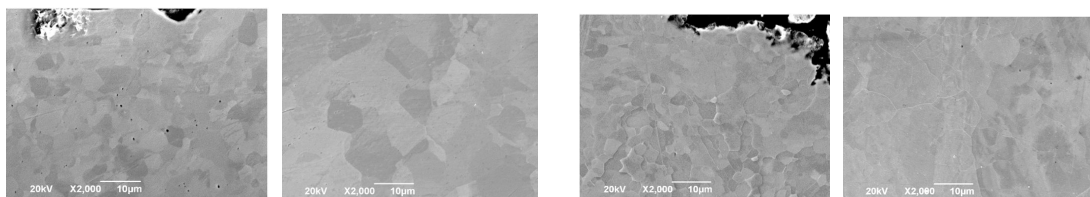
Frost と Ashby により出版されたクリープ変形機構図 (Pergamon Press, 1982) を参考にすると、本研究のクリープ試験は全て転位クリープの領域で行われていたことが分かる。転位クリープでは、 $\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(Q_c/RT)$ ($\dot{\epsilon}$ は最小クリープひずみ速度、 σ は負荷応力、 A は材料定数、 n はクリープ指数、 Q_c はクリープ活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は絶対温度) という定式がある。本研究の n 値は水素中で 5.4、アルゴン中で 6.8 となった。これらの値は過去の純鉄の転位クリープに関する研究で得られた値とほぼ同じである。したがって、 n 値からも本研究におけるクリープ変形の機構は、いずれの環境でも転位クリープであったことが推察される。

上式の右辺において、水素中とアルゴン中でのクリープ指数の値がわずかに異なることは考慮すべきことであるがほとんど同じであり、水素中で左辺のクリープひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ が増加したことは、クリープ活性化エネルギー Q_c が低下したことによるということを示唆している。

試験片の炭素量を酸素気流中高周波加熱燃焼 - 赤外線吸収法を用いて測定した。炭素量は試験前 0.004559 mass%、水素中試験後 0.001188 mass%、アルゴン中試験後 0.002280 mass% となった。水素中の炭素量はアルゴン中と比較して減少しており、水素によって脱炭が促進された可能性が示唆されている。徳永らによると (鉄と鋼, 2022)、本研究の試験前は 10 at.% 以上の粒界偏析量となっている。そのため、水素により脱炭が生じたことで、粒界の強度や粒界での鉄原子の拡散について変化を生じた可能性がある。

図 4.3 に水素中それぞれの縦割り断面の観察結果を示す。平均結晶粒径 40 μm である初期の微視組織と比較して、水素中とアルゴン中のいずれの環境でも、結晶粒が非常に細かくなっている。また、結晶粒の形状はクリープ試験中に試験片が大きく変形したのにも関わらず、等軸に近い形状となっている。これらの観察結果から、クリープ変形中に動的再結晶が生じていたことが推察される。

動的再結晶により生じる結晶粒径は、 Z 因子 [$Z = \dot{\epsilon} \exp(Q/RT)$] によって一義的に決まることが報告されている (牧ら, 鉄と鋼, 1980)。また、 Z 因子と結晶粒径 d の間には、 $Z = Ad^{-M}$ (A, M は定数) (辻ら, 金属学会, 1998) の関係がある。図 4.3 において、破面に近づくほど結晶粒径が小さくなるのは、破面に近づくほど絞りが大きく変形量が大きいためひずみ速度が大きくなり、このために Z 因子が大きくなったためであると解釈できる。この解釈に従うと、水素中ではクリープ速度の加速が生じたため、同じ負荷応力ではアルゴン中と比較して Z 因子が大きくなり、結晶粒径も小さくなるはずである。しかし、水素中の結晶粒径がアルゴン中より小さくなっている様子は確認できていない。このことはひずみ速度の増加によって結晶粒が小さくなる効果に競合して、結晶粒を大きくする何らかの因子が作用していたことを示唆している。つまり水素中では Z 因子を表す式の中にある活性化エネルギー Q の低下による Z 因子の低下が同時に起こっており、結果として Z 因子がほとんど変化しないという状況となったと考えられる。一方、水素中では脱炭が生じていたことから、粒界に偏析している炭素量が小さく、このことは粒界の鉄原子の拡散を容易にすることにつながるため、再結晶が促進されたこともこの理由として考えられる。



(a) H₂, 破面直下と破面から 7mm 下側 (b) Ar, 破面直下と破面から 7mm 下側
図 4.3 クリープ試験で破断した試験片の軸方向断面観察 ($\sigma = 60 \text{ MPa}$)

水素の役割はクリープ活性化エネルギー Q_c を低下させることである考察がなされたが、これは材料中の空孔濃度の増加につながる。そこで、鹿児島大学 理工学域工学系 理工学研究科 (工学系) 工学専攻の佐藤紘一先生にご協力を頂き、陽電子消滅法による空孔濃度の測定を試みた。測定試料は、先の研究 (Takazaki ら, corrosion, 2021) で水素中クリープ試験に使用した SUS304 鋼を供試材とした。

測定結果は水素が空孔濃度を増加させた可能性を示唆しているが、この差はわずかであり、空孔濃度の測定に関しては今後も続けていく必要がある。

4.2 高温・低温における 鉄格子中の水素の挙動に関する DFT 計算と分子動力学シミュレーション

初期には水素は空孔移動の活性化障壁を低下させ、空孔移動度の増加がもたらされるものと予測していた。しかしながら、DFT 計算結果は、水素が空孔の近傍にあるのか遠方にあるのかには関わらず、空孔の移動に関する活性化障壁は 0.65 eV であった。つまり、水素と空孔が直接的な相互作用を有していないことが示唆された。

密度汎関数理論と Nudged Elastic Band 法を用いて、刃状転位周辺の水素原子のエネルギーについて詳細な計算を実施した。基準点として格子上的水素原子のエネルギーを 0.0 eV とした。格子の水素原子の移動の活性化障壁は 0.04 eV、水素が転位に近づく格子ひずみと応力場の結果、水素原子は 0.08 eV で安定化した。次の活性化障壁は 0.09 eV であり、水素原子はトラップサイトに到達し、0.13 eV で安定化した。水素が転位コア内部に進むことは、圧縮応力場によって妨げられ、その際の活性化障壁は 0.67 eV となり、格子間水素に比べて 0.46 eV の不安定化が生じた。さらに、水素が転位から離脱するエネルギーは 0.14 eV となった。この低い結合エネルギーが、低温と高温での転位と水素の異なる相互作用を説明できる。

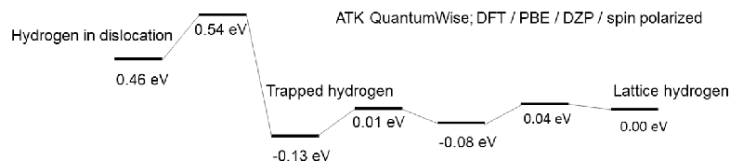


図 4.4 DFT 計算による刃状転位と相互作用を有する水素の活性化エネルギー障壁

4.3 水素ガス雰囲気における SP 試験・SP クリープ試験特性

本研究では微小ディスク試験片を用いる SP クリープ試験特性への水素の影響を調査することを目的とした。そのために 873 K の高温水素中での SP 試験（スモールパンチ試験）が可能な新たな試験装置を設計・製作するとともに、標準的な単軸クリープ試験結果が取得されている SUS304 鋼を供試材として SP 試験特性と SP クリープ特性について調べた。SUS304 鋼は Takazaki ら（Corrosion, 2021）のものと同一である。

試験温度：室温，873 K，押込み速度：0.2 mm/min，ガスの絶対圧力：0.12 MPa のアルゴンガス・水素ガス中にて SP 試験を実施し（図 4.5），室温での試験において，水素ガス中では最大荷重 F_m および最大荷重時の中央変位 u_m が減少が見られた。一方，873 K での試験では，両雰囲気中ともに大きな違いはなく，室温では水素脆化を生じ，873 K では生じないという，従来の知見通りの結果が得られた。引張強度を $\sigma_B = 0.320 F_m / (u_m h_0)$ によって推定し，単軸引張試験結果と概ね一致する良好な推定ができた。

次に SP クリープ試験を，試験温度：873 K，試験荷重：486 N，585 N，694 N，ガスの絶対圧力：0.12 MPa のアルゴン，水素ガス中に行った。SP クリープ試験で得られた変位 - 時間曲線と変位速度 - 時間曲線をそれぞれ図 4.6 に示す。破断時間は幾分異なるものの，水素ガス中とアルゴンガス中の両曲線形状に顕著な違いは認められない。もっとも，アルゴンガス中に比べ水素ガス中にて，わずかに変位が大きくなっている。さらに，変位速度が試験時間とともに減少する遷移域におけるクリープ変形速度が水素ガス中のほうがわずかに大きいことがわかる。SP クリープ試験結果より得られた最小変位速度と破断時間の関係を図 4.7 に示す。試験雰囲気に寄らず Monkman-Grant 則の関係が成り立つことが確認できた。

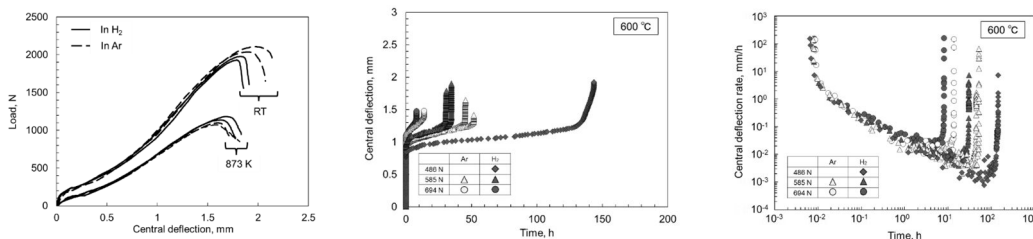


図 4.5 SUS304 鋼の SP 曲線 図 4.6 SP クリープ試験の変位 - 時間，変位速度 - 時間曲線

水素ガス中とアルゴン中で得られた SP クリープ破断時間を試験荷重に対してプロットしたものが図 4.8 である。標準的なクリープ試験結果と同様に水素ガス中の方がアルゴンガス中に比べクリープ破断時間が短くなっている。しかし，標準的な試験片によるクリープ試験結果と比較すると SP クリープ試験では水素によるクリープ破断時間減少の程度が小さいことが分かった。これには，試験片形状が影響していると考えられるが詳しいメカニズムについては今後の検討が必要である。

SP クリープ試験の荷重 F を応力 σ に変換し，SP クリープ破断試験結果と単軸クリープ破断試験結果を比較したものが図 4.9 である。単軸クリープ試験結果は文献値（図中 印は Takazaki ら，Corrosion, 2021。印は新谷ら，鉄と鋼，1983）をプロットしている。アルゴンガスの SP クリープ破断試験結果がわずかに短寿命側に位置しているものの，両雰囲気中における

単軸クリーブ破断試験結果との対応は比較的良好であった。

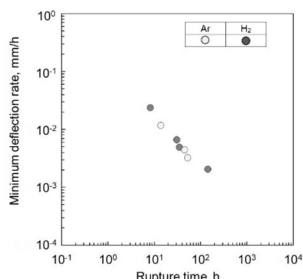


図 4.7 最小変位速度と破断時間の関係

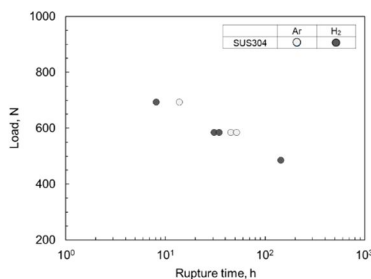


図 4.8 SP クリーブ破断時間と試験荷重の関係

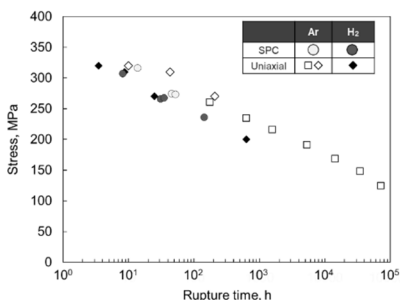


図 4.9 SP クリーブ試験と単軸試験の比較

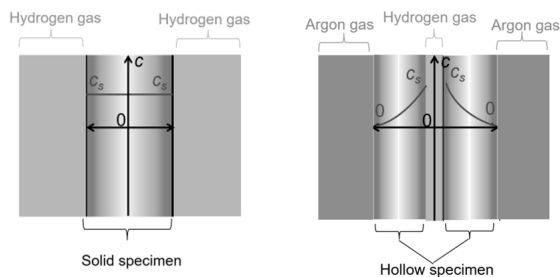


図 4.10 中実試験片と中空試験片の高温水素中クリーブ試験時の水素濃度分布

4.4 クリーブ特性に及ぼす水素の影響評価に対する中空試験片の適用性の検討

高圧水素中の材料強度試験には大掛かりな装置が必要であり、そのような試験を実施できる研究機関は極めて限られている。このことは、産業として水素の利用をとらえた時に、必要な時に必要な高圧水素中の材料強度データを取得することに対する難関となっていることを意味する。そこでより簡便に材料強度に対する高圧水素の影響を評価することができる試験法として、古くは腐食の分野で用いられたパイプ状の試験片を応用して、その内部を高圧水素環境とする試験法(中空試験法)の適用性を検討した。中空試験片と中実試験片では、水素中クリーブ試験を行う際の試験片内部の水素濃度分布が図 4.10 のように異なるので、この影響明らかにする必要がある。

供試材は、先の研究 (Takazaki ら, Corrosion, 2021) と同一の SUS304 鋼である。中空試験片は、試験片に直径 2mm の貫通穴を有する平行部直径 5.2mm, 平行部長さ 24.1mm の丸棒である。

水素脆化の評価では、実験を行った水素ガスの純度は非常に重要である。そのため、中空試験内部のガス環境作成方法について SSRT とクリーブ試験で検討を行った。結果を図 4.11 に示す。SSRT において、真空引きを行って中空内部を水素ガス環境としたときは引張強さと伸び・絞りが見著に減少しており、同じ材料の中実試験片の常温の SSRT と一致した。一方、ガス置換だけで水素環境を作成した場合は、水素脆化が認められなかった。同様にクリーブ試験でもガス置換だけで水素環境を作成した場合は、水素の影響が認められなかった。今後、真空引きにより試験環境を作成し中空試験片を用いたクリーブ試験を実施し、中空試験片のクリーブ試験に呈する適合性の検討を深めていく予定である。

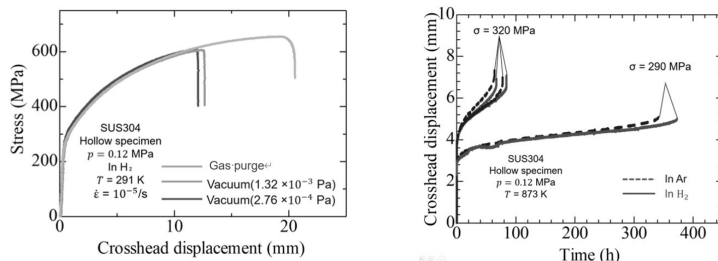


図 4.11 中空試験片の水素ガス環境を作成する方法の検討のための SSRT とクリーブ試験結果

謝辞

本研究の遂行にあたり、九州大学工学研究院 材料工学部門の土山聡宏教授と鹿児島大学 理工学域工学系 理工学研究科(工学系) 工学専攻の佐藤紘一教授には多大なご協力を頂戴しました。ここに厚くお礼申し上げます。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 久保田祐信
2. 発表標題 クリープ強度特性に及ぼす水素の影響
3. 学会等名 第70期第4回 日本材料学会高温強度部門委員会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村上幸太郎，駒崎慎一，久保田祐信
2. 発表標題 高温水素ガス雰囲気におけるSUS304鋼のスマールパンチクリープ特性
3. 学会等名 日本機械学会九州支部第76回講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村上幸太郎，駒崎慎一，久保田祐信
2. 発表標題 高温水素雰囲気中スマールパンチクリープ試験技術の開発
3. 学会等名 日本機械学会 M&M2022 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masanobu Kubota
2. 発表標題 Creep in high-temperature hydrogen
3. 学会等名 The 6th International Conference on Materials and Reliability (ICMR2022)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kentarou Wada, Toru Yamashita, Masanobu Kubota, Ryosuke Komoda
2. 発表標題 Effect of Hydrogen on Creep Properties of SUY-1 and SUS310S
3. 学会等名 The 6th Asian Symposium on Materials and Processing (ASMP2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kentarou Wada, Toru Yamashita, Daisuke Takazaki, Ryosuke Komoda, Masanobu Kubota
2. 発表標題 Effect of Hydrogen on Creep Properties of SUY-1 Industrial Pure Iron
3. 学会等名 JSME International Conference on Materials and Processing 2022 (ICM&P2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保田祐信
2. 発表標題 高温水素機器の安全性を確実にするための水素中クリープに関する研究
3. 学会等名 日本塑性加工学会九州支部・第107回技術懇談会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 和田健太郎, 山下透, 高崎大裕, 薦田亮介, 久保田祐信
2. 発表標題 純鉄のクリープ特性に及ぼす水素の影響
3. 学会等名 九州大学エネルギーウィーク2023 ポスターセッション
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kentarou Wada, Toru Yamashita, Daisuke Takazaki, Ryosuke Komoda, Toshihiro Tsuchiyama, Masanobu Kubota
2. 発表標題 Effect of Hydrogen on Creep Properties of Pure Iron
3. 学会等名 I2CNER Annual Symposium 2023 Poster session (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	駒崎 慎一 (Komazaki Shinichi) (70315646)	鹿児島大学・理工学域工学系・教授 (17701)	
研究分担者	ステイコフ アレキサンダー (Staykov Aleksandar) (80613231)	九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授 (17102)	
研究分担者	薦田 亮介 (Komoda Ryosuke) (90801308)	九州工業大学・大学院工学研究院・准教授 (17104)	

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
---------	---------