

平成 31 年 4 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05976

研究課題名(和文) 水素環境における単純組成鋼中の格子欠陥挙動の統計熱力学的状態規定に基づく解析

研究課題名(英文) Analyses of Lattice Defect Behavior in Steels with Simple Composition under Hydrogen Environment Using Statistical-thermodynamically Defined Initial State

研究代表者

松本 龍介 (Ryosuke, MATSUMOTO)

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号：80363414

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：統計熱力学に基づいて初期原子配置を決定した上で全ての解析を行った。炭素に関して、格子中や粒界、自由表面での水素原子との相互作用エネルギーを明らかにした。また、計算によって空孔クラスター、転位、粒界からの水素脱離曲線を求めた。一方、空孔クラスターへの原子空孔の結合エネルギーを評価し、その結果から空孔クラスターの成長に必要な原子空孔濃度と、空孔クラスターからの原子空孔の解離温度の空孔サイズ依存性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素によって材料強度が劣化する水素脆化の研究は、その重要性から継続的に行われてきたが、単純な材料系に対しても脆化メカニズムに関する統一的な見解は得られてこなかった。本研究では、材料の実際の使用環境に対応付けた条件設定を行い、水素原子の格子欠陥への影響を切り分けて解析した。得られた計算結果と実験的に得られている知見を総合することで、空孔数が数個の空孔クラスター(複空孔)が低合金鋼の脆化に強く関与していることを明らかにした。水素環境での鋼材の安全利用や、新しい材料の開発に繋がる成果である。

研究成果の概要(英文)：The initial atomic structures for all analyses were defined based on statistical thermodynamics. We revealed the interaction energy between carbon atoms and hydrogen atoms in lattice, near grain boundaries, and on free surfaces. The hydrogen desorption curves from vacancy clusters with different size, dislocations, and grain boundaries were also calculated. Furthermore, we obtained the binding energy of an atomic vacancy with vacancy clusters, and clarified the necessary vacancy concentration to let grow vacancy clusters by absorbing atomic vacancy and the influence of vacancy-cluster size on dissociation temperature of an atomic vacancy from vacancy clusters.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：水素脆化 格子欠陥 変形機構 材料強度 計算力学 第一原理計算 炭素 拡散

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

1. 研究開始当初の背景

水素によって材料強度が劣化する水素脆化の研究は、その重要性から継続的に行われてきたが、単純な材料系に対しても脆化メカニズムに関する統一的な見解は得られてこなかった。この原因は、水素の影響が材料(組成、微視組織)/力学(変形速度、応力状態)/環境的因子(水素濃度、温度)に依存して極めて複雑に変化することにある。したがって、水素脆化の研究では実使用環境に対応させて初期条件や境界条件を厳密に規定して、水素の影響を精緻に評価するアプローチの重要性が指摘されていた。

また、計算機シミュレーションによる解析的な水素脆化の研究においては、純鉄を対象としたものが大半であった。一方、工学的には実用鋼の水素脆化機構の予測や、その解決こそが必要とされてきた。実用鋼は多くの添加元素を含んでおり、材料科学的な影響因子が不確かな材料である。水素脆化の長い研究の歴史の中で、互いに矛盾する実験結果が報告されてきたが、この原因の一つとして鋼材が水素環境で受ける影響が僅かな添加元素の違いによって大きく変化する事が考えられた。

2. 研究の目的

鉄中の様々な格子欠陥に実環境に対応する水素量をトラップさせた場合の、安定性や運動挙動の変化を明らかにする。また、単純組成鋼に含まれる元素と水素の鋼材中での存在状態を統計熱力学に基づき明らかにした上で、各種の格子欠陥の安定性や運動挙動に与える添加元素の影響を解き明かす。このようにして、代表的な添加元素が水素環境での変形/破壊の微視的素過程に及ぼす影響を、影響因子を切り分けることで明らかにすることで、水素関連機器の安全設計に資することを最終到達目標とした。

3. 研究の方法

鉄中の格子欠陥と水素の相互作用挙動、および、そこへの添加元素の影響を、電子・原子レベルのシミュレーション手法と遷移状態理論、統計熱力学を駆使することで解き明かす。上述の通り、水素脆化の解析的な研究では、解析条件を材料の実使用環境に対応させて決定することが極めて重要である。本研究では、格子欠陥と水素、格子欠陥と添加元素、および、添加元素と水素との相互作用エネルギーを明らかにした上で、統計熱力学に基づいて初期原子配置(添加元素と水素の位置と導入量)を決定するアプローチをとった。

4. 研究成果

(1)純鉄における水素 格子欠陥相互作用

格子欠陥がトラップする熱平衡水素量の評価と水素昇温脱離曲線の計算

分子静力学法を用いて、粒界(高エネルギー粒界 3(112)および低エネルギー粒界 3(111))、転位(刃状転位およびらせん転位)、空孔クラスター(原子空孔から1nm程度の空孔の凝集体)における水素のトラップエネルギーを、水素を再安定位置に順番にトラップさせて水素数を増やしながら網羅的に求めた。このようにして得たトラップエネルギーを用いて、材料の使用環境(温度と水素ガス圧力)を規定したときの水素のトラップ量を、統計熱力学に基づいて評価した。本結果から、原子空孔が凝集すると水素のトラップ量が減少することがわかった。また、水素トラップ量の温度変化から、水素の昇温脱離曲線を評価し、空孔性の欠陥からの脱離ピークが転位や粒界よりも高温側に現れること、空孔サイズが小さいほど明瞭なピークになることがわかった。

空孔クラスターの形成と解離条件

空孔クラスターへの原子空孔の結合エネルギーの空孔クラスターサイズ依存性を評価し、その結果から空孔クラスターの成長に必要な原子空孔濃度と、空孔クラスターからの原子空孔の解離温度の空孔クラスターサイズ依存性を明らかにした。原子空孔が凝集して空孔クラスターになるためには、 10^{-4} といった極めて高い空孔濃度が必要であることがわかった。100 の熱処理ではV3程度の空孔クラスターが解離することがわかった。また、水素はこの解離温度に影響を与えないことがわかった。

実験的に100の熱処理で消滅する空孔性の欠陥が水素脆化に強く関与していること、この格子欠陥が存在する場合には水素昇温脱離曲線にピークが現れることが示されている。この結果を総合すると、この格子欠陥は空孔が数個凝集した複空孔であることが強く示唆される。本結果は、低合金鋼の水素脆化のメカニズム解明に迫る重要なものであるが、今後、なぜこのサイズの複空孔が脆化を生じるのかについて、分子動力学法等を用いた研究が必要である。

(2)添加元素が水素 格子欠陥相互作用に与える影響

格子中での添加元素と水素との相互作用

第一原理計算を用いて、様々な添加元素(単純組成鋼に含まれるC, Mo, P, S, Siに加えてN, O, B, Fの9種類)について、純鉄中に侵入型または置換型で固溶させた場合の溶解熱と原子配置を評価した。次に、以上の計算結果を基礎知見として、完全結晶中での上記添加元素と水素原子との相互作用エネルギーについて評価を行った。侵入型の固溶元素のまわりには隙間が広がるサイトがあり、そのようなサイトにおいて0.16 eV程度の強さで水素がトラップされる

ことがわかった。

また、炭素の場合について bcc 構造中での水素原子との相互作用エネルギーを詳細に評価し、水素固溶量の炭素濃度依存性を評価した。炭素濃度が高いほど格子中の水素濃度が高くなり、純鉄の場合に比べて水素の固溶量は Fe54C, Fe54C₂, Fe16C ではそれぞれ 約 5 倍, 25 倍, 39 倍になることがわかった。

炭素原子が水素の拡散係数に与える影響

き裂先端やき裂破面への水素の移動や、転位運動への水素の追従において、水素の拡散係数が重要な要素になる。格子間炭素が水素の拡散係数に与える影響を、第一原理計算、分子動力学法、有限要素法を組み合わせたトランススケール解析によって評価した。その結果、純鉄中での拡散係数に比べて、Fe54C₁, Fe54C₂ ではそれぞれ約 1/10 倍, 1/20 倍になることがわかった。

粒界における炭素 水素相互作用

<110>軸対称傾角粒界について、現実的な水素環境下における水素トラップ量を、粒界での炭素濃度を変えながら評価した。炭素が存在しない時には、水素ガス圧 70 MPa, 温度 300 K の環境下で 3(111)粒界の単位面積にトラップされる水素量は 12.5 atoms/nm² と得られた。一方、3(111)粒界での炭素の被覆率が 50%では 8.3 atoms/nm², 100%では 0 atoms/nm² と求まり、炭素の粒界被覆率が高くなると粒界にトラップされる水素量が減少することがわかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

S. Taketomi and R. Matsumoto, "Molecular Statics Simulation of the Effect of Hydrogen Concentration on {112}<111> Edge Dislocation Mobility in Alpha Iron", ISIJ International, 57-11, (2017), pp. 2058-2064. (査読有)

DOI: 10.2355/isijinternational.54.2411

P. Wai Myint, S. Hagihara, T. Tanaka, S. Taketomi and Y. Tadano, "Determination of the Values of Critical Ductile Fracture Criteria to Predict Fracture Initiation in Punching Processes", Journal of Manufacturing and Materials Processing, 1-12, (2017), 13 pages. (査読有)

DOI: 10.3390/jmmp1020012

P. Wai Myint, S. Hagihara, T. Tanaka, S. Taketomi and Y. Tadano, "Application of Finite Element Method to Analyze the Influence of Process Parameters on the Cut Surface in the Fine Blanking Processes by using Clearance Dependent Critical Fracture Criteria", Journal of Manufacturing and Materials Processing, 2-2, (2018), 15 pages. (査読有)

DOI: 10.3390/jmmp2020026

松本龍介・浦長瀬正幸, "熱力学積分法を用いた活性化自由エネルギーの評価: マグネシウム単結晶における転位生成の温度・応力依存性", 分子シミュレーション研究会誌 "アンサンプル", 19-3, (2017), pp. 147-150. (査読有)

DOI: 10.11436/mssj.19.147

M. Uranagase and R. Matsumoto, "Tension-compression asymmetry in uniaxial deformation of a magnesium bicrystal with [1-100] symmetric tilt grain boundary", Computational Materials Science, 118, (2016), pp. 124-132. (査読有)

DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.03.012

[学会発表](計 4 0 件)

R. Matsumoto and P. Liu, "Atomistic Analyses of Thermal Evolution of Voids in Aluminum with Hydrogen", KSME-JSME Joint Symposium on Computational Mechanics & CAE 2019, 2019.

松本龍介, "薄膜表面に吸着した水素が誘起する転位運動の分子動力学解析", 日本機械学会 2019 年度年次大会, 2019.

R. Matsumoto and P. Liu, "Void Growth Conditions in Aluminum with Hydrogen", ISAM4-2019: The fourth International Symposium on Atomistic and Multiscale Modeling of Mechanics and Multiphysics, 2019.

S. Taketomi, T. Taniguchi, H. Yamamoto, R. Matsumoto and S. Hagihara, "Influence of Hydrogen on Edge Dislocation Motion in Alpha Iron and the Comparison with Nanoindentation Tests", ISAM4-2019: The fourth International Symposium on Atomistic and Multiscale Modeling of Mechanics and Multiphysics, 2019.

R. Matsumoto, S. Nagase and S. Taketomi, "Atomistic Study of Nonhydrostatic Stress Effects on the Hydrogen Diffusion in Fe", International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, 2019.

松本龍介・白谷暢浩, "大域的反応経路探索法を用いた空孔性欠陥の拡散挙動解析", 日本材料学会 第 4 回マルチスケール材料力学シンポジウム, 2019.

- 福田一仁・東條明裕・松本龍介, “ マルテンサイト鋼におけるモバイル水素効果の解明に向けた水素固溶量と拡散係数の評価 ”, 日本材料学会 第4回マルチスケール材料力学シンポジウム, 2019.
- 長瀬周輝・松本龍介, “ bcc 鉄における水素拡散挙動の応力依存性評価 ”, 日本材料学会 第4回マルチスケール材料力学シンポジウム, 2019.
- 佐野千歎・松本龍介, “ 水素が bcc 鉄中の空孔の凝集・解離に及ぼす影響の第一原理的評価 ”, 日本材料学会 第4回マルチスケール材料力学シンポジウム, 2019.
- 松本龍介, “ 格子欠陥エネルギーに水素の影響を考慮した原子間ポテンシャルの作成とそれを用いた変形解析 ”, 産業技術総合研究所-九州大学 水素材料強度ラボラトリ Hydromate 第3回ラボ講演会, 2018.
- 武富紳也, “ S25C フェライト相へのナノインデンテーション試験に及ぼす水素濃度の影響評価 ”, 産業技術総合研究所-九州大学 水素材料強度ラボラトリ Hydromate 第3回ラボ講演会, 2018.
- 谷口俊樹, 武富紳也, 萩原世也, “ ナノインデンテーション法を用いた S25C フェライト相の塑性変形挙動へ与える水素濃度の影響評価 ”, 日本機械学会 M&M2018, 2018.
- 松本龍介・佐野千歎・武富紳也, “ 純鉄における空孔クラスターの形成・解離と脆化との関係 ”, 日本鉄鋼協会「水素脆化の基本要因と特性評価」研究会最終報告会, 2018.
- S. Taketomi and R. Matsumoto, “ Numerical Simulation of Hydrogen Embrittlement in Iron ”, 22nd European Conference on Fracture (ECF22), 2018.
- R. Matsumoto, S. Nagase and S. Taketomi, “ Molecular Dynamics Study on the Influence of Nonhydrostatic Stress on the Diffusion Behavior of Hydrogen in bcc-Fe ”, 22nd European Conference on Fracture (ECF22), 2018.
- 長瀬周輝・松本龍介, “ bcc 鉄における非等方応力下での水素拡散係数の評価とモデル化 ”, 日本材料学会第3回マルチスケール材料力学シンポジウム, 2018.
- 佐野千歎・松本龍介, “ bcc 鉄における空孔-水素複合体の凝集・解離条件の第一原理計算に基づく評価 ”, 日本材料学会第3回マルチスケール材料力学シンポジウム, 2018.
- 松本龍介・佐野千歎・久保田峻也・武富紳也, “ 純鉄における空孔クラスターの形成と解離条件 ”, 2017年度「水素脆化の基本要因と特性評価」研究会第4回会合, 2018.
- 松本龍介・長瀬周輝・武富紳也, “ 純鉄における非等方応力下での水素拡散挙動 ”, 2017年度「水素脆化の基本要因と特性評価」研究会第4回会合, 2018.
- R. Matsumoto, “ Atomistic study of hydrogen effects on stability and mobility of vacancy and vacancy-clusters ”, HYDROGENIUS Fatigue and Fracture, I2CNER & HYDROMATE Joint Research Symposium, 2018.
- ⑳ 武富紳也・古賀仁士・本山武士・萩原世也, “ 応力勾配下における水素拡散係数の原子シミュレーションと実験的検証 ”, 日本機械学会 第30回計算力学講演会, 2017.
- ㉑ 松本龍介・久保田峻也・千葉真紀, “ 純鉄における空孔性欠陥からの水素脱離曲線の原子モデル評価と脆化因子欠陥の同定 ”, 日本鉄鋼協会水素(第174回秋季講演大会), 「水素脆性の基本要因と特性評価研究会 中間報告会」シンポジウム, 2017.
- ㉒ 武富紳也・松本龍介・萩原世也, “ 平衡水素濃度を想定した 鉄中の転位速度に関する原子シミュレーション ”, 日本鉄鋼協会水素(第174回秋季講演大会), 「水素脆性の基本要因と特性評価研究会 中間報告会」シンポジウム, 2017.
- ㉓ 武富紳也・松本龍介, “ 原子シミュレーションによるすべり面破壊の検討 ”, 2017年度「水素脆化の基本要因と特性評価」研究会第2回会合, 2017.
- ㉔ R. Matsumoto, N. Kishimoto and S. Taketomi, “ Dislocation Motion Induced by Hydrogen Adsorption on Thin Film: A Molecular Dynamics Study ”, Abstract of 14th International Conference on Fracture (ICF14), 2017.
- ㉕ S. Taketomi, K. Katayama, R. Matsumoto and S. Hagihara, “ Application of Dislocation Dynamics to Hydrogen Embrittlement in Alpha Iron based on Atomistic Calculations ”, Abstract of 14th International Conference on Fracture (ICF14), 2017.
- ㉖ 松本龍介, “ 水素環境における鉄中の単空孔 / 複空孔の安定性と拡散挙動に関する基礎検討 ”, 日本鉄鋼協会(第172回秋季講演大会, 「水素脆性の基本要因と特性評価研究会 中間報告会」シンポジウム), 2016.
- ㉗ Liu Pengyu・松本龍介, “ 水素濃度が規定された AI 中のプリスター成長機構に関する第一原理的評価 ”, 第2回マルチスケール材料力学シンポジウム, 2017.
- ㉘ 久保田峻也・松本龍介, “ 鉄中の空孔クラスターの水素トラップ量と凝集構造 ”, 第2回マルチスケール材料力学シンポジウム, 2017.
- ㉙ R. Matsumoto and S. Taketomi, “ Atomistic study of hydrogen effect on various lattice defects in alpha iron ”, Russia-Japan Workshop on Advanced Materials MRC International Symposium, 2016.
- ㉚ 松本龍介, “ 水素環境における鉄中の単空孔 / 複空孔の安定性と拡散挙動に関する基礎検討 ”, 日本鉄鋼協会(第172回秋季講演大会, 「水素脆性の基本要因と特性評価研究会 中間報告会」シンポジウム), 2016.
- ㉛ 武富紳也, 萩原世也, “ 鉄中の{112}<111>刃状転位の運動速度に及ぼす水素の影響に関する

る原子シミュレーション”, 日本鉄鋼協会 (第 172 回秋季講演大会), 2016 .

〔図書〕(計 2 件)

S. Taketomi and R. Matsumoto, “ Atomistic Simulations of Hydrogen Effects on Lattice Defects in Alpha Iron ”, Handbook of Mechanics of Materials, Edited by Chun-Hway Hsueh, Siegfried Schmauder, Chuin-Shan Chen, Krishan K. Chawla, Nikhilesh Chawla, Weiqiu Chen, Yutaka Kagawa, Published from Springer, 1st ed. 2019.

(ISBN-10: 9811068836, ISBN-13: 978-9811068836)

東田賢二・萩原幸司・藤原雅美・大橋鉄也・志澤一之・松本龍介・中谷彰宏・中島英治, “ LPSO 型マグネシウム合金はなぜ強いのか? ”, 第 4 章分筆 (河村能人 編著, LPSO 型マグネシウム合金の材料科学 実用段階に入った日本発の新合金, 日経 BP コンサルティング), 2018 年発行, pp. 133-188 .

(ISBN: 978-4-86443-128-6)

〔その他〕

ホームページ等

京都大学 固体力学研究室

<http://solid.me.kyoto-u.ac.jp/Japanese/Japanese-frame.html>

京都大学 教育研究活動データベース

<https://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/iC5oT>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：武富 紳也

ローマ字氏名：(TAKETOMI, Shinya)

所属研究機関名：佐賀大学

部局名：理工学部

職名：准教授

研究者番号 (8 桁) : 20608096

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。