

平成22年5月17日現在

研究種目：若手研究 (A)
研究期間：2007～2009
課題番号：19686013
研究課題名 (和文)
水素と格子欠陥の相互作用が鋼材の破壊挙動に及ぼす影響の実験的・解析的研究
研究課題名 (英文)
Experimental and Analytical Study of Influence of
Hydrogen-Lattice Defects Interaction on Fracture Behavior of Steels
研究代表者
松本 龍介 (MATSUMOTO RYOSUKE)
京都大学・工学研究科・助教
研究者番号：80363414

研究成果の概要(和文)：水素が材料の強度を劣化させる水素脆化はよく知られた現象である。水素エネルギーを安全に利用するためには、水素脆化のメカニズムの解明は非常に重要である。本研究では、水素と格子欠陥との相互作用に着目することで鋼材中での水素の役割に関する研究を行った。様々なシミュレーション手法を駆使した解析の結果、水素が格子欠陥を増殖し易くさせたり、運動性を大きく変化させることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen embrittlement is a well-known phenomenon where hydrogen lowers the strength of materials. In order to ensure the safe use of hydrogen energy, there is a pressing need to clarify the mechanism of hydrogen embrittlement. In this study, the roles of hydrogen in a steel were studied by focus on interactions between hydrogen and lattice defects. As a result of various simulation analyses, it was revealed that hydrogen enhances multiplication of lattice defects, and significantly changes their mobility.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2008年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
総計	18,800,000	5,640,000	24,440,000

研究分野：固体力学

科研費の分科・細目：5001

キーワード：機械材料・材料力学、破壊、分子動力学、水素脆化、格子欠陥、原子間力顕微鏡、デジタル画像相関法、水素拡散

1. 研究開始当初の背景

(1)燃料電池システムは、水素エネルギー社会の構築に向けたキーテクノロジーとしてその実用化への期待が高い。しかしながら、燃料である水素を液化または高圧化した状態で輸送および貯蔵するというように、水素を高いエネルギー状態で取り扱う必要が生じ

るため、容器に用いる構造部材、とりわけ鋼材の強度信頼性の確保は重要な課題の一つになっている。

(2)水素によって金属材料の強度が劣化する水素脆化現象に関する研究はこれまでも盛んに行われ、様々なメカニズムが提案されている。例えば、(i)水素原子により原

子間の結合力が低下するために容易に破壊を生じるという **Hydrogen Enhanced Decohesion (HEDE)**説, (ii)水素が局所的な塑性変形を促進することが原因とする **Hydrogen Enhanced Localized Plasticity (HELP)**説, (iii)水素による空孔の増殖促進・安定化を根拠とする **Hydrogen Enhanced Strain-Induced Vacancy (HESIV)**説など, 様々なものが存在する. 水素脆化メカニズムが未だ明らかにされていない原因として, ミクロな水素分布の実験的計測が極めて困難であり金属内での水素の存在位置や濃度が十分に明らかにされていないこと, 水素と格子欠陥が複雑かつ強力な相互作用を持つことが挙げられる.

2. 研究の目的

- (1) 各種の格子欠陥と水素との相互作用エネルギーを明らかにする. また, 高压水素ガスタンクを想定した場合に水素を多くトラップする格子欠陥を明らかにする.
- (2) 電子・原子レベルシミュレーションを駆使することで現実的な水素濃度によって, 各種の格子欠陥(転位・粒界・空孔)が受ける影響(安定性や易動度の変化)を評価し, ミクロな視点から水素脆化の素過程を明らかにする.
- (3) き裂先端まわりで生じるき裂応力場—転位群—水素の複雑な相互作用を見るために大規模な分子動力学シミュレーションを実施し, 水素がき裂進展挙動に及ぼす影響について検討する. また, き裂先端まわりに集積する水素量について明らかにする.
- (4) 材料の変形を計測するデジタル画像相関法(Digital Image Correlation Method; DICM)の高精度化を行い, 炭素鋼に適用することで水素脆化のメカニズムについて実験的に検討する.

3. 研究の方法

- (1) 第一原理計算: 密度汎関数理論に基づく第一原理計算コード VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)を用いて解析を行う. 原子核と内核電子の影響については Projector Augmented Wave(PAW)法で表し, 交換相関項については一般化密度勾配近似を用いる. 電子のスピンは全解析で考慮する. k 点の決定に関しては Monkhorst-Pack の方法を用い, 緩和計算については共役勾配法で行う. また, 水素を含む系においては水素原子の持つ零点振動エネルギーの考慮を行う.
- (2) 原子間ポテンシャル: 第一原理計算では取り扱える原子数が厳しく制限される. そこで, 多くの原子数を必要とする系では, 経験的な原子間ポテンシャルを用いることが不可避である. これまでに鉄—水素系の原子間ポテンシャルは幾つか提案されているが, 本

研究では第一原理計算を用いた精度検証と, ポテンシャル関数の簡便性を総合的に判断して, Wen らが開発した **Embedded Atom Methode(EAM)**ポテンシャルを採用する.

(3) DICM: 対象物の変形前後の 2 枚のデジタル画像間でピクセルごとに高さ情報や輝度などの残差が最小になる変位を求め, さらにその空間勾配からひずみ増分分布を評価する方法である.

4. 研究成果

(1) α 鉄中の様々な格子欠陥(原子空孔, 転位, 積層欠陥, 自由表面, 粒界, 弾性応力場)の水素トラップエネルギーを評価した結果を図 1 にまとめる. また, 図 2 に熱平衡状態でのトラップサイトの水素占有率の水素圧力依存性を示す. 水素タンクとして現実的な圧力範囲では, 約 0.35 eV 以上のトラップエネルギーを有するサイトで急激に水素の占有率が高くなるのがわかる. 本解析結果から判断して, 実用化が期待される水素ガス環境では自由表面, 原子空孔, 高エネルギー粒界, 刃状転位およびらせん転位の転位芯での水素占有率が高くなると言える.

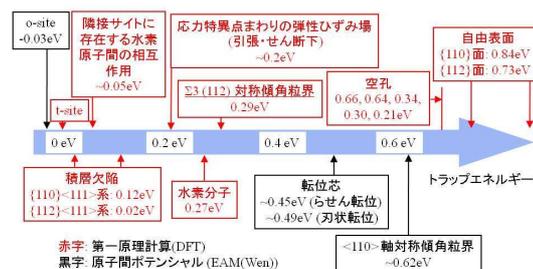


図 1 格子欠陥の水素トラップエネルギー

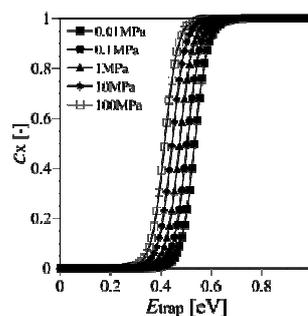


図 2 300K でのトラップエネルギーと水素のサイト占有率の関係

(2) 前項目の成果によって, 材料内の格子欠陥では①転位芯, ②原子空孔, ③粒界まわりに多くの水素が存在することが明らかになった. そこでこれらの格子欠陥にトラップされた水素の影響を評価した.

① 転位運動への影響: NEB 法を用いて {112}<111>刃状転位の運動速度に及ぼす水素の影響を評価した結果を図 3 に示す. (i)負

荷応力が小さいときは、水素の拡散が転位運動に対して十分に速く、さらに転位芯に存在する水素は転位運動のパイエルスポテンシャルを低下させる効果を持つため、水素が存在しない場合に比べて転位の易動度は増加する。(ii) 荷応力が中間のときは、水素の拡散速度に比べて転位の運動速度が速くなるが水素雰囲気を取り切れて運動することはできない。この範囲では水素拡散の速度が転位の運動速度を律速し、転位の易動度は減少する。(iii) 荷応力が十分に大きいときは、転位は水素雰囲気を振り切って運動するため、運動初期のピンニング効果を除き転位の易動度は水素の影響を受けない。

本解析によって、応力や温度に依存して水素が転位の易動度に及ぼす影響が異なることが明らかになった。HELP説が注目されることが多いが、転位の易動度の減少が生じる場合があることに注意しなければならない。

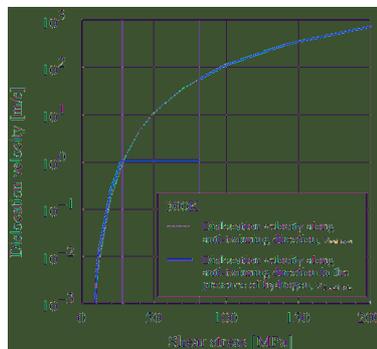


図3 転位の運動速度に及ぼす水素の影響

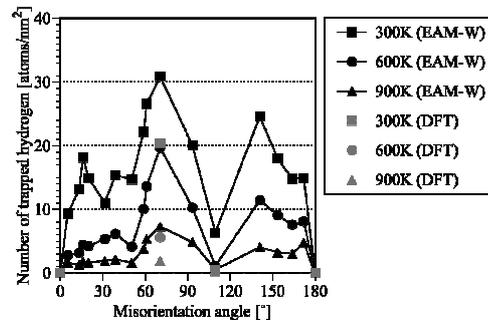
②原子空孔への影響：(1)の解析結果から、原子空孔は広い温度、水素圧力範囲で熱平衡時に2個の水素をトラップすることが求まる。この状態における(i)熱平衡空孔濃度、(ii)空孔の拡散挙動について評価した。(i)水素トラップによる空孔形成エネルギーの低下(2.14 eV→0.80 eV)によって空孔濃度は大きくなるが、それでも 10^{-15} のオーダーと非常に小さく脆化に直結するほどの濃度とはならないことがわかった。(ii)水素によって空孔拡散に要する活性化エネルギーは大きくなり(0.62 eV→1.07 eV)、空孔の拡散頻度は大幅に減少することがわかった。すなわち、塑性変形によって一度、過飽和に生成した空孔は水素をトラップすることでほとんど拡散せず、消滅しにくくなることが明らかとなった。

本解析により、HESIV説で述べられている水素による塑性変形に伴う空孔増殖による脆化について、有力な素過程が示された。

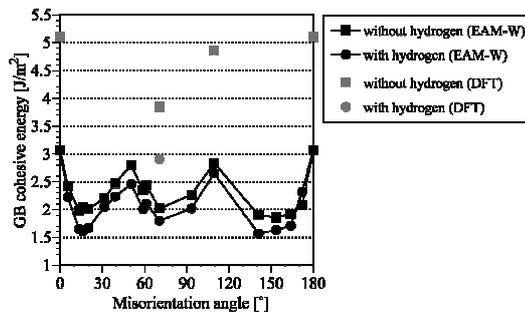
③粒界強度への影響： α 鉄の<110>軸対称傾角粒界における粒界方位差と、水素ガス環境下における水素トラップ量および粒界凝集エネルギーとの関係の評価した結果を図4

に示す。粒界エネルギーが低い粒界ほど水素トラップ量が少ない傾向がある。また、水素により粒界凝集エネルギーは低下するが、低下率が大きい粒界でも20%程度であった。水素の影響は低エネルギー粒界で小さく、 $\Sigma 3(112)$ 対称傾角粒界では高圧水素ガス環境(~70 MPa)においても低下率は約6.6%であった。<001>軸ねじり粒界においても同様の結果が得られた。

$\Sigma 3(111)$ 対称傾角粒界に対し、第一原理計算により添加元素(炭素、窒素)を含むときの粒界への水素トラップエネルギーと粒界凝集エネルギーを評価した。その結果、炭素および窒素が粒界にトラップされることにより、粒界への水素トラップエネルギーは水素のみ偏析する場合(0.49 eV)と比べ大幅に低下し、炭素を含む場合はほぼ0に、窒素を含む場合には負の値となった。すなわち、炭素や窒素を粒界に偏析させることにより、水素は粒界にほとんど偏析しなくなり、粒界は水素の影響をほとんど受けなくなる。



(a)粒界方位差と水素トラップ量の関係 (p = 70 MPa)



(b)粒界凝集エネルギーに及ぼす水素の影響 (T = 300 K, p = 70 MPa)

図4 <110>対称傾角粒界と水素の相互作用

(3)き裂進展と水素の関わりについて明らかにするために以下の解析を実施した。

①分子動力学解析：分子動力学法を用いて水素を含む場合と含まない場合に対して α 鉄単結晶中のモードIき裂進展解析を行い、水素が果たす役割について検討した。転位が発生しない場合には、水素による破壊挙動の変化は確認できなかった。一方、転位が発生す

る場合には水素を含む場合の方が含まない場合よりもすべり面で破壊する傾向が見られた(図 5). そして、この原因として、き裂先端付近の転位にトラップされた水素原子がすべり面破壊を助長するプロセスが示唆された。

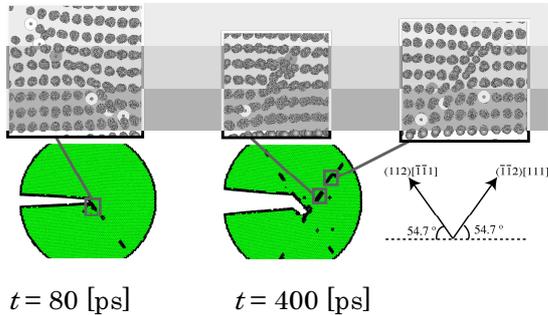


図 5 水素によるき裂先端でのすべり面割れ

②有限要素解析： 水素拡散方程式を用いて汎用弾塑性変形解析プログラム上で応力-非定常水素拡散連成解析システムを開発し、マクロ的なき裂成長問題に適用した。き裂の負荷速度を変化させた解析を行なうと、負荷時間によってき裂まわりの水素分布に大きな差異が表れ、負荷時間が長くなるにしたがってき裂先端に集まる水素濃度は上昇する。この結果より、高周波数で行われた疲労試験結果と実際の材料使用環境の負荷条件では水素拡散状態が必ずしも一致するとはいえず、疲労寿命を評価する際の負荷周波数への十分な注意が必要であると言える。

(4)DICM の高精度化を行った後に、炭素鋼の塑性変形挙動(変形による変位・ひずみ分布)の詳細を多解像度で計測した。

①光学顕微鏡-DICM の適用範囲の拡大： 高倍率の光学顕微鏡観察では焦点深度が浅くなることから、わずかな面外変形によっても視野領域全体でピントを合わせることができなくなり DICM が使えなくなる。そこで、焦点深度合成手法の一つである Shape from Focus(SFF)法により全焦点画像を構築することで、DICM の精度を落とすことなく高倍率光学顕微鏡での変位・ひずみ分布計測を可能にした。

②AFM-DICM の高精度化： AFM は空間解像度に優れるが、長時間の画像取得時間を必要とするため様々な外乱によって画像がゆがむ。最初に DICM における相関式を面外変形を考慮した式に拡張することで、AFM の高さ情報を利用した DICM 計測システムを開発した。これにより、精度の良いパターンマッチングが可能となり、計測精度は向上した。特に面内だけでなく面外方向にも誤差を与える要因となる熱ドリフトに対して計

測のロバスト性を向上させるものであった。次に、AFM 画像の主なゆがみ原因である熱ドリフトを走査方向の異なる画像を用いて取り除く手法を開発した。これによって、AFM 画像において面内の変位計測精度が 15 nm の分解能となった。

③炭素鋼(S25C)の塑性変形挙動の多解像度計測： ①, ②で開発を行った手法によって、マクロな試験片レベルから粒界近傍やき裂先端に至る広い空間解像度で対象物の変形を計測できるようになった。現実的な問題として、S25C の変形挙動を 3 種類の倍率(1,000×, 2,000×, 3,000×)での光学顕微鏡画像、および、AFM 画像を用いて計測した(図 6)。硬さの異なる 2 相からなる S25C の変形挙動は、巨視的に見ればパーライト相に比べフェライト相でのひずみが大きいという各相に対応した不均一な変形が生じていることが分かる。一方、微視的に見ればフェライト-パーライト間の粒界で転位が蓄積し、結果的にフェライト相での変形が大きく、また一部では相内部で不均一変形が生じていると考えられる。従って本計測システムにより、S25C の巨視的、微視的な変形挙動において、硬さの異なる 2 相材料の影響によって生じる変形挙動として定性的に妥当な結果が得られたといえる。

本システムによって、今後、実験的なアプローチからの様々な金属材料の変形機構の研究への適用や、解析との比較、検証及び解析精度の向上等が期待される。

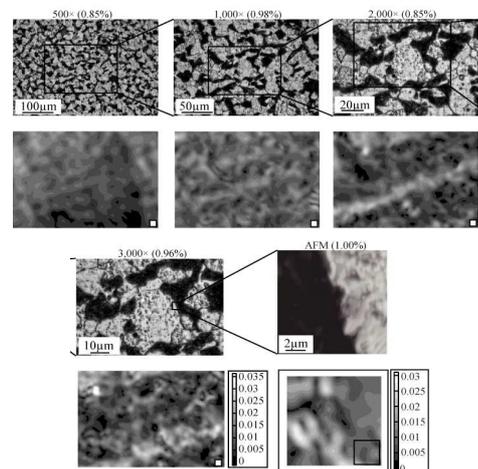


図 6 S25C の塑性変形挙動の多解像度計測

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 12 件)

- ① 榎本龍博・松本龍介・武富紳也・宮崎則幸、第一原理計算に基づく AI 中の格子欠陥まわりの水素占有率の評価、材料、

- 査読有, (2010). (掲載決定)
- ② 陸茉莉花・松本龍介・武富紳也・宮崎則幸, 水素ガス環境下の鉄における粒界凝集エネルギーに関する原子シミュレーション, 材料, 査読有, (2010). (掲載決定)
 - ③ Shinya TAKETOMI, Ryosuke MATSUMOTO and Noriyuki MIYAZAKI, Atomistic study of the effect of hydrogen on dislocation emission from a mode II crack tip in alpha iron, International Journal of Mechanical Science, 査読有, 52, (2009), pp. 334-338.
 - ④ Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI, Sohei MATSUMOTO and Noriyuki MIYAZAKI, Atomistic simulations of Hydrogen Embrittlement, International Journal of Hydrogen Energy, 査読有, 34, (2009), pp. 9576-9584.
 - ⑤ Shinya TAKETOMI, Ryosuke MATSUMOTO and Noriyuki MIYAZAKI, Atomistic study of hydrogen diffusion around dislocations in alpha iron, Effects of Hydrogen on Materials, 査読有, (2009), pp. 655-662.
 - ⑥ Ryosuke MATSUMOTO, Yoshinori INOUE, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIYAZAKI, Estimation of hydrogen distribution around dislocations based on first principles calculations, Effects of Hydrogen on Materials, 査読有, (2009), pp. 663-670.
 - ⑦ Ryosuke MATSUMOTO, Yoshinori INOUE, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIYAZAKI, Influence of shear strain on the hydrogen trapped in bcc-Fe: A first-principles-based study, Scripta Materialia, 査読有, 60, (2009), pp. 555-558.
 - ⑧ 武富紳也・松本龍介・宮崎則幸, α 鉄における(112)[111]刃状転位芯近傍の水素占有位置に関する原子モデルを用いた研究, 材料, 査読有, 57, (2008), pp. 768-773.
 - ⑨ Shinya TAKETOMI, Ryosuke MATSUMOTO and Noriyuki MIYAZAKI, Atomistic study of hydrogen distribution and diffusion around a (112)[111] edge dislocation in alpha iron, Acta Materialia, 査読有, 56, (2008), pp. 3761-3769.
 - ⑩ Hirokazu KOTAKE, Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIYAZAKI, Transient Hydrogen Diffusion Analyses Coupled with Crack-tip Plasticity under Cyclic Loading, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 査読有, 85-8, (2008), pp. 540-549.
- ⑪ Shinya TAKETOMI, Ryosuke MATSUMOTO and Noriyuki MIYAZAKI, Atomistic Simulation of the Effects of Hydrogen on the Mobility of Edge Dislocation in Alpha Iron, Journal of Materials Science, 査読有, 43, (2008), pp. 1166-1169.
 - ⑫ 小竹広和・松本龍介・武富紳也・宮崎則幸, 鈍化き裂まわりの非定常な水素拡散-弾塑性連成解析, 日本機械学会論文集 A編, 査読有, 74-737, (2008), pp. 28-36.
- [学会発表] (計60件)
- ① 西口直・松本龍介・武富紳也・宮崎則幸, 水素が α -Fe中の空孔濃度に及ぼす影響に関する原子モデル解析, 日本機械学会(第22回計算力学講演会), 金沢, 2009年10月10日.
 - ② 陸茉莉花・松本龍介・武富紳也・宮崎則幸, 水素環境下の α 鉄における粒界凝集エネルギーに関する電子・原子シミュレーション, 日本機械学会(第22回計算力学講演会), 金沢, 2009年10月10日.
 - ③ 松本龍介, 水素が空孔の生成と拡散挙動に及ぼす影響に関する原子モデル解析, 産業技術数理研究センター第7回ワークショップ, 福岡, 2009年9月3日.
 - ④ Ryosuke MATSUMOTO, Marika RIKU, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIYAZAKI, Atomistic Study of Hydrogen Effect on Cohesive Energy of Grain Boundaries in Alpha Iron, US National Congress on Computational Mechanics X (USNCCM X), Columbus, Ohio, 18th Jul. 2009.
 - ⑤ Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIYAZAKI, Atomistic Study of Hydrogen Distribution around Lattice Defects and Defect Energies under Hydrogen Environment, 12th International Conference on Fracture (ICF2009), Ottawa, Canada, 16 Jul. 2009.
 - ⑥ 松本龍介・武富紳也・宮崎則幸, 電子・原子レベル解析を用いた格子欠陥の水素トラップエネルギーの評価, 日本材料学会(第14回分子動力学シンポジウム), 松山, 2009年5月22日.
 - ⑦ Nobuyuki SHISHIDO, Tatsuhiro KUWAHARA, Ryosuke MATSUMOTO, Toru IKEDA and Noriyuki MIYAZAKI, Measurement of Three-dimensional Surface Displacement Using the Digital Image Correlation with AFM Images, International Conference on Electronics Packaging 2009 (ICEP2009), Kyoto, Japan, 15th Apr. 2009.

- ⑧ Ryosuke MATSUMOTO, Noriyuki MIYAZAKI and Shinya TAKETOMI, Interactions between Hydrogen and Lattice Defects in Alpha Iron, International HYDROGENIUS SYMPOSIUM: Hydrogen-Materials Interaction, Fukuoka, Japan, 5 Feb. 2009.
- ⑨ 松本龍介・武富紳也・宮崎則幸, 原子モデルを用いた格子欠陥への水素のトラップ状態に関する検討, 日本機械学会(第21回計算力学講演会), 沖縄, 2008年11月3日.
- ⑩ Ryosuke MATSUMOTO, Yoshinori INOUE, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIYAZAKI, Estimation of Hydrogen Distribution Around Dislocation Based on First Principle Calculations, 2008 International Hydrogen Conference -Effects of Hydrogen on Materials-, Wyoming, USA, 10th Sep. 2008.
- ⑪ Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI, Sohei MATSUMOTO, Yoshinori INOUE and Noriyuki MIYAZAKI, Atomistic Study of Interaction between Hydrogen Atoms and Dislocations around Mode I Crack Tip, 8th World Congress on Computational Mechanics (WCCM8) in Conjunction with 5th European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (ECCOMAS 2008), Venice, Italy, 30th June 2008.
- ⑫ 松本龍介・井上義規・武富紳也・宮崎則幸, 弾性ひずみによる水素トラップに関する検討(転位芯まわりとき裂先端での水素濃度分布), 日本材料学会(第13回分子動力学シンポジウム講演論文集), 鹿児島, 2008年5月23日.
- ⑬ 松本龍介・陸茉莉花・宮崎則幸, 粒界特性が水素拡散に与える影響の原子モデルによる検討, 日本計算工学会(第13回日本計算工学講演会), 仙台, 2008年5月23日.
- ⑭ Ryosuke MATSUMOTO, Sohei MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIYAZAKI, Molecular Dynamics Study of Hydrogen Effects on the Fracture Behavior of bcc-Fe Single Crystals, International Conference on Computational and Experimental Engineering and Science 2008, Honolulu, Hawaii, USA, 18th Mar. 2008.
- ⑮ 松本龍介, 原子モデルを用いた水素と格子欠陥の相互作用に関する研究, 産業技術総合研究所(平成19年度先進製造プロセス研究部門内FS研究「先進材料研究及びシミュレーション技術に関する基板調査研究」講演会), つくば, (2008-3).
- ⑯ Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI, Sohei MATSUMOTO and Noriyuki MIYAZAKI, Molecular Dynamics Study of Hydrogen Effects on Mode I Crack Growth Behavior in bcc-Fe, International Hydrogen Energy Development Workshop 2008 -Hydrogen Simulation Workshop-, Fukuoka, Japan, 2nd Feb. 2008.
- ⑰ Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI, Sohei MATSUMOTO, Yoshinori INOUE and Noriyuki MIYAZAKI, Atomistic Study of Hydrogen Effects on the Fracture Behavior of bcc-Fe, Third Asia-Pacific Congress on Computational Mechanics in Conjunction with Eleventh International Conference on Enhancement and Promotion of Computational Methods in Engineering and Science (APCOM'07 in conjunction with EPMESC XI), Kyoto, 4th Dec. 2007.
- ⑱ Yoshinori INOUE, Ryosuke MATSUMOTO, Shinya TAKETOMI and Noriyuki MIYAZAKI, First Principle Estimation of the Basic Physical Properties of Fe and Fe-H Systems and Evaluation of Interatomic Potentials, Third Asia-Pacific Congress on Computational Mechanics in Conjunction with Eleventh International Conference on Enhancement and Promotion of Computational Methods in Engineering and Science (APCOM'07 in conjunction with EPMESC XI), Kyoto, 4th Dec. 2007.
- ⑲ 松本龍介・武富紳也・松本壮平・宮崎則幸, 原子モデルを用いた水素による滑り面での破壊機構に関する考察, 日本機械学会(M&M2007 材料力学カンファレンス講演会), 東京, 2007年10月25日.
- ⑳ Ryosuke MATSUMOTO, Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Related Fracture of Iron, IIASA-Kyoto University The Forth Joint International Seminar on Applied Analysis and Synthesis of Complex Systems, Vienna, 27th June. 2007.

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 龍介 (MATSUMOTO RYOSUKE)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号: 80363414