

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23503

研究課題名（和文）水素-転位間相互作用に立脚したBCC鋼中の水素誘起疲労き裂伝播機構の包括的解明

研究課題名（英文）Comprehensive understanding of the mechanisms of hydrogen-assisted fatigue crack propagation in BCC steels based on hydrogen-dislocation interactions

研究代表者

小川 祐平（Ogawa, Yuhei）

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：30847207

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,100,000円

研究成果の概要（和文）：高圧水素ガス蓄圧器・パイプライン用鉄鋼材料において問題とされている疲労き裂伝播加速現象のミクロ機構を解明するため、モデル材料である工業用純鉄を用いた疲労き裂進展試験を、幅広い温度・水素ガス圧力の下で系統的に実施した。電子顕微鏡観察および過大荷重負荷に伴うき裂伝播遅延現象等を利用し、疲労き裂前縁に形成される塑性変形領域内部における変形・破壊プロセス、および塑性域寸法の発達に対する水素の役割を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素エネルギー関連機器の普及拡大には高圧水素環境で使用される構造用金属の低コスト化が不可欠であり、そのために、現行材料であるオーステナイト系ステンレス鋼に対して安価な体心立方構造（BCC）鋼（炭素鋼、低合金鋼など）の積極的利用に期待が集まっている。BCC鋼の利用に向け、その水素脆化機構に関する学術基盤の構築が急がれているが、本研究ではその一環として疲労き裂進展加速現象に着目し、新たな重要知見を得ることに成功した。

研究成果の概要（英文）：For the reliable design of pressure vessels and pipelines used for the storage and transportation of high-pressure gaseous hydrogen, mechanism-based understanding of the hydrogen-assisted acceleration of fatigue crack propagation in structural steels is required. In order to tackle this problem, systematic fatigue crack growth tests of a pure iron, as a model material, were performed under hydrogen gas environment with various pressure and temperature. By utilizing electron microscopy characterizations and crack growth retardation phenomenon after overloading, the roles of hydrogen on the deformation and fracture processes in the plastic-zone ahead of the crack-tip as well as on the plastic-zone size were elucidated.

研究分野：材料力学

キーワード：水素エネルギー 水素脆化 鉄鋼材料 疲労き裂伝播 変形・破壊

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、深刻化する環境問題や化石燃料枯渇への懸念から、水素を新たなエネルギーキャリアとして利用する水素社会への転換が注目を集めている。水素社会実現の鍵を握るのは、水素を安定供給可能な高圧水素ガスインフラの構築とその安全保障、低コスト化である。しかしながら、水素ガスを貯蔵・輸送するための蓄圧器やパイプラインへの利用が期待される炭素鋼、低合金鋼などのいわゆる体心立方構造 (BCC 鋼) では、水素に曝されることに伴う材料の強度劣化 (水素脆化) が顕著であることから、水素脆化を考慮した安全設計の指針が求められている。

特に、水素による疲労き裂伝播の加速 (水素誘起疲労き裂伝播) は、使用中の内圧変動により繰返しの負荷を被る上記部材における最大の懸念事項であり、そのミクロ機構の解明が喫緊の課題である。一方で、水素誘起疲労き裂伝播現象は負荷応力レベルや水素濃度、温度を含む複数の力学・環境因子に影響を受けることから、現状の理解は断片的なものに留まっている。

2. 研究の目的

本研究では、下記項目 3 - 2 に詳述の 2 手法に基づいて疲労き裂先端における変形・破壊挙動に対する水素の役割を検討し、実用高圧水素ガス部材において変動が予測される力学因子 (応力、負荷速度) と環境因子 (水素ガス圧力、温度) の影響を包括して水素誘起疲労き裂伝播現象を説明可能な破壊モデル構築のための一助とすることを目的とした。

3. 研究の方法

3 - 1. 供試材および試験片形状

供試材として用いたのは、市販の工業用純鉄 (炭素含有量 0.001 mass%) の熱間圧延板である。本材料を用いる目的は、実用工業材料中に含まれる複雑な組織学的因子の影響を排除し、変形・破壊挙動に対する水素の影響をよりシンプルに理解し易くすることにある⁽¹⁾。

Fig. 1 に示す 2 種の CT 試験片を採取し、以下の手法に従って疲労き裂進展試験を実施した。

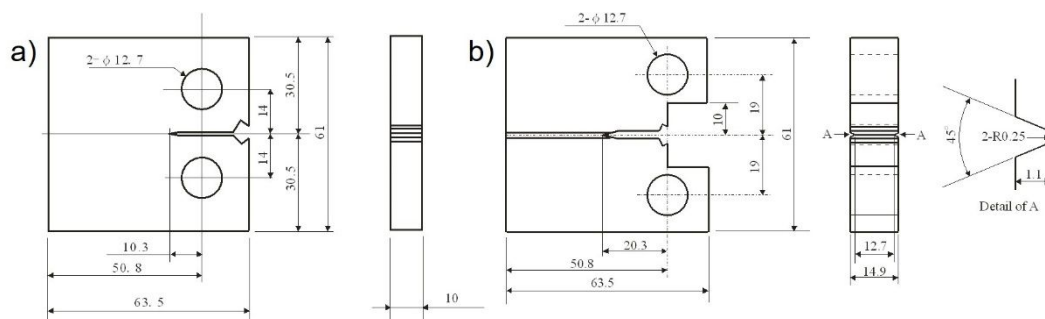


Fig. 1 Shape and dimensions of the CT specimens (a) without side-groove and (b) with side-groove.

3 - 2. 実験方法

疲労き裂伝播速度の水素ガス圧力・温度依存性の評価

Fig. 1 (a) に示した試験片を用いて、圧力 0.2 ~ 90 MPa、温度 298 ~ 423 K の水素ガス中において、荷重振幅一定制御の疲労き裂進展試験を実施し、サイクル毎の疲労き裂伝播速度 da/dN と応力拡大係数幅 ΔK の関係 (疲労き裂進展曲線) を取得した。試験は全て ASTM 規格 E647 に準拠して行い、応力比は $R=0.1$ 、負荷周波数は $f=1$ Hz、負荷波形はサイン波とした。試験終了後には走査型電子顕微鏡 (SEM) により破面を観察するとともに、き裂断面の観察を電子線後方散乱回折 (EBSD) を用いて実施し、ミクロ組織とき裂伝播経路との対応を明らかにした。

き裂進展遅延現象を利用した、塑性域発達挙動に対する水素の影響の評価

一般に、金属材料中の疲労き裂伝播はき裂先端部での塑性変形を伴い、この際に形成された塑性変形域が周囲の未変形域から圧縮応力を受ける (塑性誘起き裂閉口) ことでき裂進展速度に著しい影響を与える⁽²⁾。この影響は、一定荷重振幅下での疲労き裂伝播中に振幅の異なる過大荷重が印加された際に特に強く現れ、過大荷重時に形成された巨大な塑性域がその後の疲労き裂の進展速度を低下させる現象が生じる (き裂進展遅延)。

き裂進展遅延の程度は、過大荷重負荷時に形成された塑性域のサイズを反映するパラメータでもあることから、本研究ではこれを利用することで、水素ガス環境がき裂先端の塑性変形挙動に及ぼす影響を間接的に評価することが可能であると着想した。そのため、Fig. 1 (b) に示す試験片を用いて、 ΔK 一定制御での疲労き裂進展試験後に 1 サイクルのみの過大荷重を大気中または 90 MPa 水素ガス中において負荷し、その後再び大気中での ΔK 一定試験でき裂進展速度を計測する実験を行った。実験の際の応力比は $R=0.1$ とし、 ΔK 一定試験と過大荷重時に対応する ΔK はそれぞれ $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ および $25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、周波数は $f=1$ Hz および 0.01 Hz とした。

4. 研究成果

4 - 1 . 水素ガス圧力・温度変化に伴う粒界疲労き裂進展挙動

Fig. 2 (a)に、実験により得られた、大気中および窒素ガス中（リファレンス環境）ならびに種々の温度の水素ガス環境中における疲労き裂進展速度 da/dN と ΔK の関係を示す。水素ガス中の疲労き裂進展曲線は2つの領域に大別され、比較的 ΔK の小さい領域では、き裂伝播の加速量は窒素ガス中に対して最大で10倍程度と比較的マイルドであったが、ある臨界の ΔK 値を境に加速量は急増し、最大で100倍以上に達した。図中には、これらの領域をそれぞれ Stage I および Stage II として表記している。なお、Stage I におけるき裂進展加速量は水素ガス圧力と温度に強く依存し、水素ガス圧力が高くなるほど、また温度が低くなるほど大きくなる傾向にあった。以下ではこれらのうち、実部材において疲労寿命の大半を占めると思われる低 ΔK 領域、すなわち Stage I を支配するき裂進展機構について、詳細に検討する。

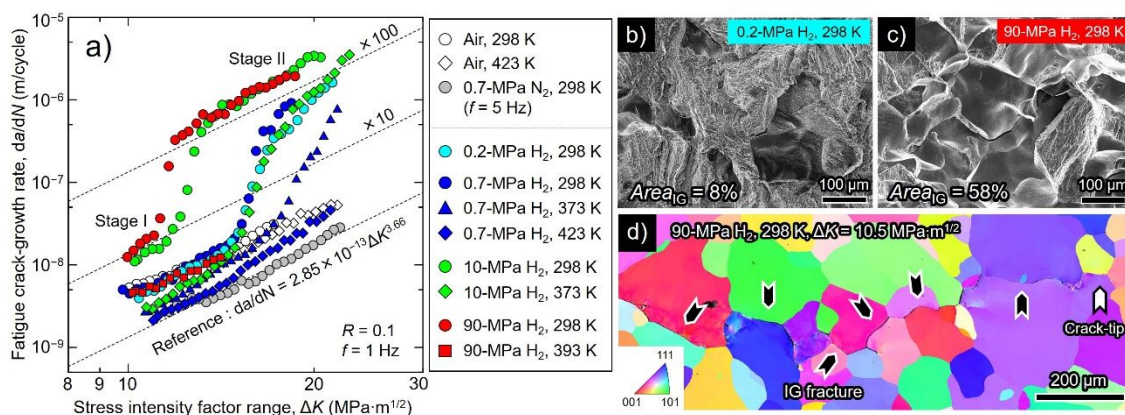


Fig. 2 (a) Fatigue crack growth rate, da/dN as a function of stress intensity factor range, ΔK of a pure iron in various test environments. (b)(c) SEM images of the fracture surfaces under Stage I crack growth in hydrogen gas. (d) Cross-sectional EBSD image of the Stage I fatigue crack in hydrogen gas.

電子顕微鏡観察の結果、Fig. 2 (b)~(d)に一例を示すように Stage I では脆性的な破面様相が現れ、この破面は結晶粒界に沿うき裂伝播（粒界破壊：IG）が引き起こしたものであることが判明した。また、定性的にはあるが、粒界破面の出現割合（ $Area_{IG}$ ）は、き裂進展加速量が大きいほど顕著であった。ここでは、この粒界破壊が粒界に偏析した（トラップされた）水素に関連するという仮説のもと、水素の局所平衡理論に立脚し、き裂進展加速量との関連付けを試みた。

水素の結晶格子間固溶サイト占有率を θ_L 、トラップサイトと水素の結合エネルギーを E_b とすると、各種トラップサイトの水素占有率（偏析量） θ_x は、以下の式により与えられる⁽³⁾。

$$\frac{\theta_x}{1-\theta_x} = \theta_L \exp\left(\frac{E_b}{R_U T}\right) \quad (1)$$

ここで、 R_U は気体定数、 T は絶対温度である。また、格子間サイト占有率 θ_L は次式となる⁽⁴⁾。

$$\theta_L = 3.08 \times 10^{-4} \sqrt{F} \exp\left(-\frac{3440}{T}\right) \quad (2)$$

F は水素の散逸能（フガシティ）であり、水素ガス圧力と温度により定まるパラメータである。本研究では従来研究から鉄中の結晶粒界と水素との結合エネルギーの平均値を $E_b \approx 50$ kJ/mol⁽⁵⁾ と仮定し、式(1)を用いて θ_x と Stage I における疲労き裂進展加速量との対応付けを試みた。

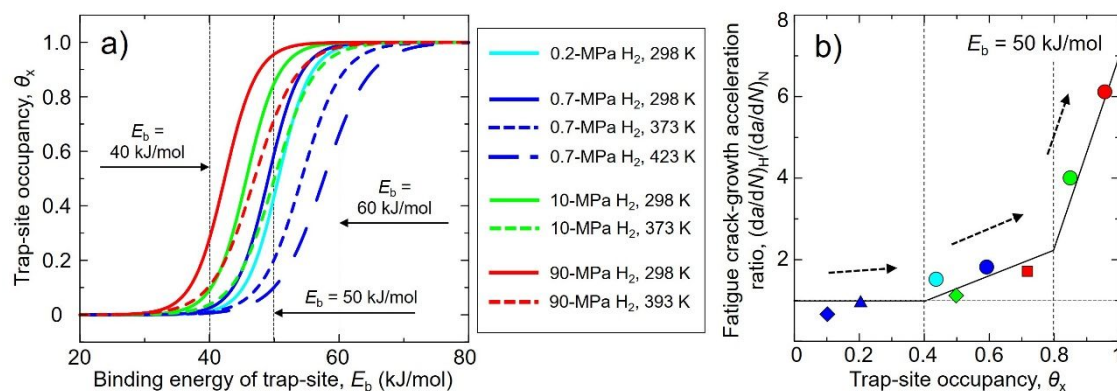


Fig. 3 (a) Relationship between trap site occupancy of hydrogen on the trap site and the binding energy. (b) Relative fatigue crack growth rate in hydrogen gas to that in nitrogen gas under Stage I regime as a function of trap site occupancy when the binding energy of the trap site is assumed to be 50 kJ/mol.

Fig. 3 (a)に、式(1)に基づいて算出したトラップサイト占有率 θ_x を、結合エネルギー E_b の関数として示す。このグラフから、水素と粒界との結合エネルギー $E_b = 50$ kJ/mol に対応する θ_x を抽

出し、疲労き裂進展加速量との関係性を整理したものが Fig. 3 (b) である。同図から読み取れるように、水素ガス中におけるき裂進展加速量と粒界への水素偏析量は、互いに良い相関を示していることが分かる。すなわち、Stage I における粒界破壊とそれに伴う 10 倍以内の疲労き裂進展加速は粒界偏析した水素が主要因となって発生したものであり、その際の加速量は水素ガス圧力・温度を含め、粒界水素占有率という統一パラメータで評価可能であると結論できる。しかしながら Fig. 3 (b) でもう一点注目すべきは、き裂進展加速量が粒界水素占有率に対して線形ではなく、 $\theta_x < 0.8$ の領域では比較的緩やかに上昇するが、 $\theta_x > 0.8$ の領域では急激に大きくなる傾向を示していることである。この要因を明らかにするため、上記それぞれの領域で粒界破壊を起こしたき裂進展経路の断面を、SEM により観察した。

Fig. 4 に、 $\theta_x < 0.8$ ならびに $\theta_x > 0.8$ の際の、粒界破面直下の变形下部組織を示す。 $\theta_x > 0.8$ の場合 (Fig. 4 (b)) 粒界破壊部の縁は比較的平滑でその直下には粗い転位セル組織が観察され、き裂先端での塑性变形レベルが比較的弱い状態で脆性的な破壊が生じたことが伺える。一方、 $\theta_x < 0.8$ の条件下 (Fig. 4 (a)) での粒界破壊部縁の形状は波打っており、直下の転位組織も発達した亜結晶となっている。これらの観察結果は、粒界への水素偏析量が大きい場合には、脆化元素である水素が原子間結合力を著しく低下させて粒界に沿う脆性き裂伝播を促進する一方、偏析量が少なく結合力低下が有意でない際には塑性変形の補助による粒界への微視損傷の蓄積等が付加的な必要条件となり、粒界破壊を引き起こしていることを示すものである。すなわち、 $\theta_x < 0.8$ においてき裂進展加速量が比較的低レベルに留まっているのは、このように破壊に対して十分量の塑性変形が関与していることと関連するものと考えられる。

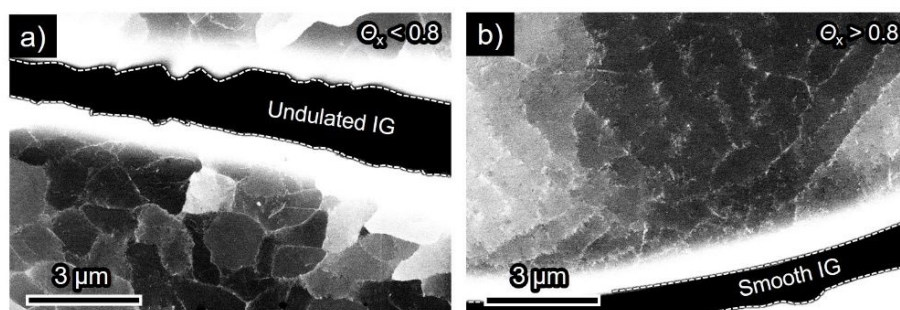


Fig. 4 SEM backscattered electron images showing the deformation substructures underneath the intergranular fracture surfaces in hydrogen gas at (a) $\theta_x < 0.8$ and (b) $\theta_x > 0.8$ conditions.

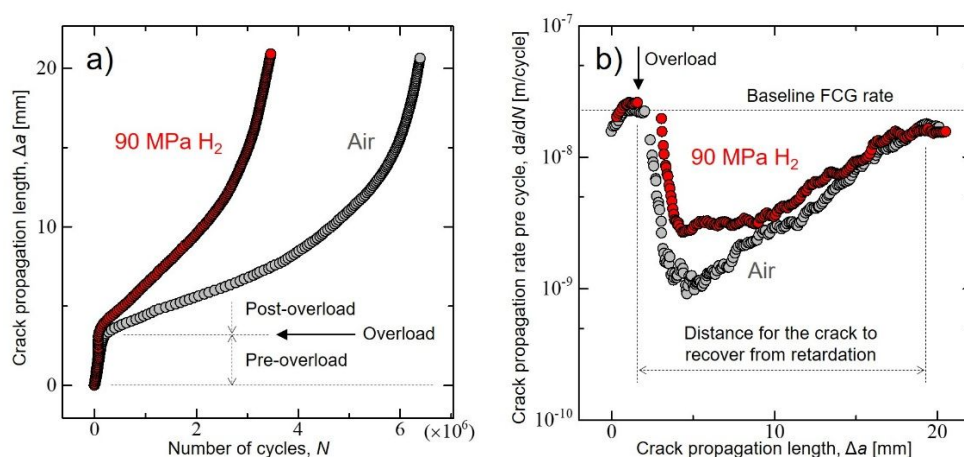


Fig. 5 (a) Relationship between crack propagation length and number of applied load cycles in the fatigue crack growth tests interposed by a single overload in air and 90 MPa hydrogen gas. (b) denotes the crack propagation rate per cycle as a function of crack propagation length which is reconstructed from (a).

4 - 2 . き裂先端の塑性域発達挙動に及ぼす水素ガス環境の影響

Fig. 5 (a) に、実験により得られた、大気中および 90 MPa 水素ガス中における疲労き裂進展量 Δa と負荷サイクル数 N の関係を示す。過大荷重負荷時点からしばらくの間、き裂長さの増加速度が大きく低下する、いわゆるき裂進展遅延現象が、大気中または水素ガス中いずれの環境で過大荷重負荷を行った場合においても認められた。Fig. 5 (b) は、Fig. 5 (a) をサイクルあたりのき裂進展速度 da/dN と Δa の関係として整理し直したものである。大気中で過大荷重を負荷した場合に対し、水素ガス中では負荷後のき裂進展速度の低下量はやや小さかったものの、き裂が遅延

から再び元の進展速度へと回復するための進展距離は、両環境において概ね同等であった。

上記項目 4 - 1 の結果も含め、著者らはこれまでの研究において、水素が純鉄の疲労き裂先端極近傍の変形・破壊挙動に対して著しい影響を及ぼすことを明らかにしてきた⁽¹⁾。その一方で今回の過大荷重負荷試験で得られた結果は、水素は巨視的な塑性域の寸法には大きな影響を及ぼさないという、これまでになく新たな知見を与えるものであった。

< 引用文献 >

- (1) D. Birenis, Y. Ogawa, et al., *Acta Materialia* 156 (2018), pp. 245-253.
- (2) C. Bichler, R. Pippan, *Engineering Fracture Mechanics* 74 (2007) pp. 1344–1359.
- (3) R.A. Oriani, *Acta Metallurgica* 18 (1970), pp. 147-157.
- (4) N.R. Quick, H.H. Johnson, *Acta Metallurgica* 26 (1978), pp. 903-907.
- (5) J.P. Hirth, *Metallurgical Transactions A* 11 (1980), pp. 861-890.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Ogawa Yuhei, Umakoshi Kensuke, Nakamura Masami, Takakuwa Osamu, Matsunaga Hisao | 4. 巻 140 |
| 2. 論文標題 Hydrogen-assisted, intergranular, fatigue crack-growth in ferritic iron: Influences of hydrogen-gas pressure and temperature variation | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 International Journal of Fatigue | 6. 最初と最後の頁 105806 ~ 105806 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijfatigue.2020.105806 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計0件

〔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 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|