

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04161

研究課題名(和文) 熱活性過程で理解する水素環境下疲労き裂進展加速メカニズム

研究課題名(英文) Hydrogen-assisted fatigue crack growth under gaseous environment interpreted by a thermally activated process

研究代表者

高桑 脩 (Takakuwa, Osamu)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：60633518

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：水素は金属材料に侵入しその特性(強度や延性など)を悪化させる“水素脆化”を引き起こす。繰り返し荷重下においても、水素環境下ではき裂の進展速度が大幅に上昇することが報告されている。一方で、そのメカニズムは依然として不明であり、安全安心な水素社会を構築するためにはその解明が必要不可欠である。本研究では、き裂進展時にき裂先端から射出される転位と水素原子の相互作用に着目して、き裂進展加速における繰り返し負荷周波数依存性、水素温度依存性を統一的に理解できる疲労き裂進展加速モデルを確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我が国の国策でもある水素インフラや燃料電池自動車の普及拡大のためには“水素の影響を受けない材料”だけでなく“水素の影響を受ける材料”(例えば炭素鋼などの安価なBCC鉄鋼材料)の水素脆化の本質を見極めて安全・安心な設計指針を構築し、積極的に使用することが求められる。本研究成果はき裂進展の加速現象に着目し、そのミクロメカニズムを解明するものである。詳しくは水素によるマクロな特性変化の一つである疲労き裂進展加速現象の負荷速度依存性と水素ガス温度依存性をき裂先端部における転位と水素の熱的ミクロ相互作用により統一的に理解できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen penetrates metallic materials and causes "hydrogen embrittlement," which deteriorates their properties such as strength, ductility, etc. It has been reported that the crack propagation rate increases significantly in hydrogen environments under cyclic fatigue loading. However, the mechanism is still unknown, and its elucidation is essential for constructing a safe and secure hydrogen-based society. In this study, a fatigue crack growth acceleration model was established to unify the understanding of the cyclic loading frequency dependence and hydrogen temperature dependence of crack growth acceleration, focusing on the interaction between hydrogen atoms and dislocations emitted from the crack tip.

研究分野：材料力学・破壊力学・強度

キーワード：水素脆化 疲労き裂進展

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我が国の国策でもある水素インフラや燃料電池自動車の普及拡大のためには“水素の影響を受けない材料”だけでなく“水素の影響を受ける材料”(例えば炭素鋼などの安価な BCC 鉄鋼材料)の水素脆化の本質を見極めて安全・安心な設計指針を構築し、積極的に使用することが求められる。変幻自在な水素脆化を考える際に重要となるのは、き裂周りの「転位と水素の相互作用」であり、この相互作用がき裂の「力学状態」と「水素環境」に大きく依存すると考えられる。本研究では転位-水素間相互作用を“熱活性過程(時間と温度に依存する現象、※時間と温度は同意)”として捉え、BCC 鉄鋼材料の水素助長疲労き裂進展(HAFCG: Hydrogen-Assisted Fatigue Crack Growth)の素過程を包括的に明らかにし、破壊モデルを確立して、水素環境における BCC 鉄鋼材料の適用指針構築への橋渡しを目指す。

これまで BCC 鉄鋼材料(純鉄、炭素鋼)の HAFCG で報告されている特異なマクロ現象を以下に示す。

大気中では鈍化するき裂が水素ガス中では鋭いまま進展する。

特異な負荷周波数(ひずみ速度)依存性を示し、その挙動は圧力により変化する。

温度依存性を示し、水素ガス温度が高いほど HAFCG は緩和される。

水素ガス環境下で使用される機器の疲労設計のためには、上記マクロ現象の本質を理解した上で適切な寿命予測を行う必要がある。これらを解くためには、き裂の力学状態だけでなく、き裂先端プロセスゾーン内での転位と水素の相互作用を盛り込むことが重要である。

2. 研究の目的

これまで多種多様な議論が離散してなされてきた BCC 鉄鋼材料の HAFCG を、最重要因子である「水素環境因子」、き裂先端の「力学因子」ならびに、き裂先端の「転位-水素間相互作用: 熱活性過程」に焦点を当て、材料力学と材料科学を協働させ、BCC 鉄鋼材料の HAFCG (負荷周波数依存性、温度依存性)をトランススケールで包括的に説明できる破壊モデルを確立する。

3. 研究の方法

HAFCG 発現条件の同定 HAFCG は、ある特定の応力拡大係数範囲 ΔK 以上で顕著に発現する特徴を持つ。まず、その発現条件と水素ガス温度の関係を得るために、一定水素ガス圧力(0.7MPa)・負荷周波数(0.1Hz)のもと水素ガス温度を室温、90、150 に変化させてき裂進展速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係を明らかにする。

HAFCG 最大加速現象の温度依存性と周波数依存性の解明 応力拡大係数範囲 ΔK を固定し、各圧力・温度域における窒素ガス中に対する水素ガス中の最大き裂進展加速率 $(da/dN_H)/(da/dN_N)$ と周波数の関係を明らかにする。実験結果と転位の水素占有率を結びつけ、熱活性過程に基づいて HAFCG の最大加速現象を力学因子、水素環境因子で表現する。

HAFCG を包括的に説明するき裂進展モデルの確立 得られた結果をすべて総括し、HAFCG 最大加速率 $(da/dN_H)/(da/dN_N)$ を、熱活性過程を表す転位水素占有率により定量的・統一的解釈を得る。

4. 研究成果

4.1 き裂進展特性評価

図1に負荷周波数 1Hz、窒素中室温、0.7MPa 水素ガス中室温、90、150 における疲労き裂進展速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係を示す。図1より、水素ガス中室温(図中 RT)において、窒素ガス中に比べて約 30 倍程度のき裂進展速度となっており、その挙動は $\Delta K=20\text{MPam}^{1/2}$ 以上で窒素ガス中に平行であることがわかる。また、温度上昇に伴い、き裂進展加速を開始する応力拡大係数範囲が増加し、かつ最大のき裂進展速度が減少している。水素ガス温度 150 においては最大加速率が約 4 倍と温度上昇によるき裂進展加速の明確な緩和が生じている。

本結果を踏まえて図2に $\Delta K=20\text{MPam}^{1/2}$ で固定し、各水素ガス温度にて負荷周波数を変化させて得られた窒素ガス中に対する水素ガス中での相対き裂進展加速率 $(da/dN_H)/(da/dN_N)$ と負荷周波数 f の関係を示す。室温水素ガス中では相対き裂進展加速率に対する負荷周波数の影響はなく、0.01~1Hz と大幅に負荷周波数を変化させてもき裂進展挙動に明確な変化は生じなかった。一方で、90~150 においては負荷周波数の減少にとともに、相対き裂進展加速率も低下し、150 水素ガス中に至っては、負荷周波数 0.01Hz でき裂進展速度が窒素ガス中と等しくなった。すなわち、「水素ガス温度が高いほどき裂進展加速の負荷周波数依存性が発現する」といえる。なお、捕捉として、窒素ガス中の疲労き裂進展特性は温度が上昇しても差異がないことを確認済みである。

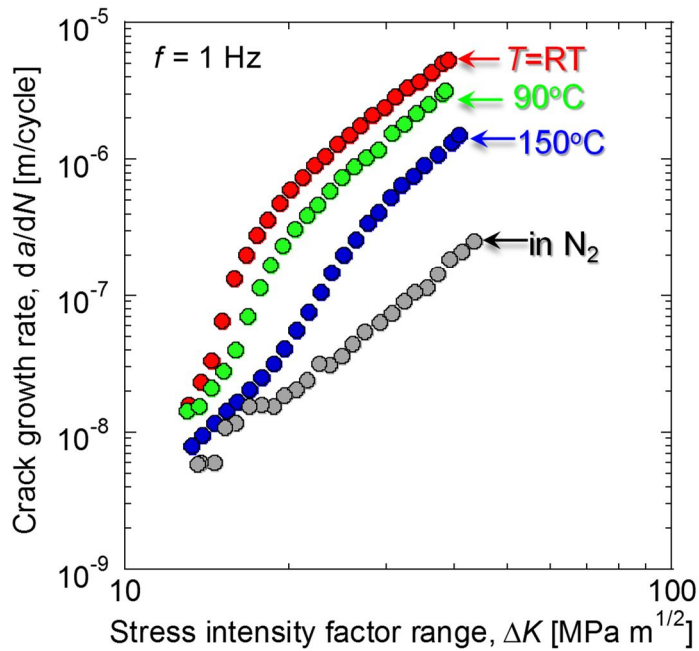


図1 0.7MPa 水素ガス中（室温、90°C、150°C）における疲労き裂進展特性

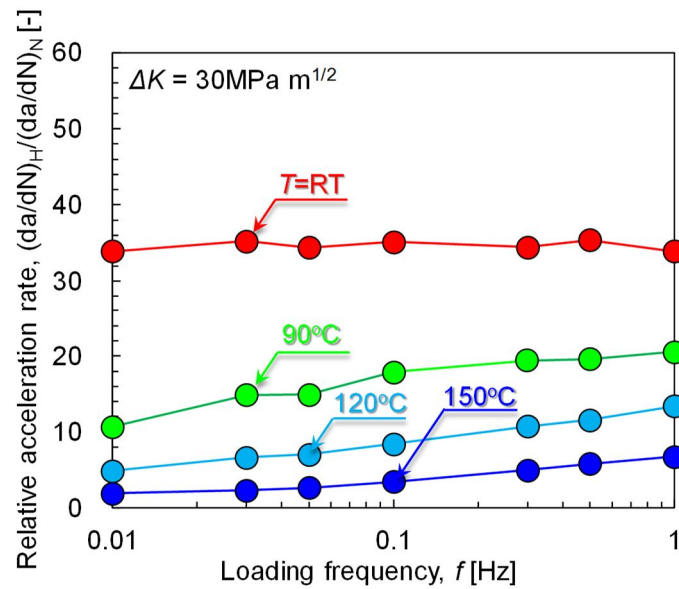


図2 0.7MPa 水素ガス中（室温、90°C、120°C、150°C）における疲労き裂進展加速率と負荷周波数

4.2 き裂進展伝播経路

図3にEBSDで得られた、 $\Delta K=20\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ における窒素ガス中室温1Hz、水素ガス中室温1Hzならびに水素ガス中150°C1Hz、0.01Hzのき裂先端断面像（荷重負荷方向に対する結晶方位マップ）を示す。図3より、窒素ガス中、水素ガス中150°C0.01Hzではき裂は枝分かかれしており、かつき裂進展経路における変形も著しい。その一方で、最もき裂進展加速が著しい水素ガス中室温1Hzではき裂は直線的であり、結晶粒内の $\{001\}$ 面を伝播経路としてしている。また、明らかに少ない変形でき裂は進展しているといえる。水素ガス中150°C1Hzでは水素ガス中150°C0.01Hzと室温1Hzの中間の様相であった。

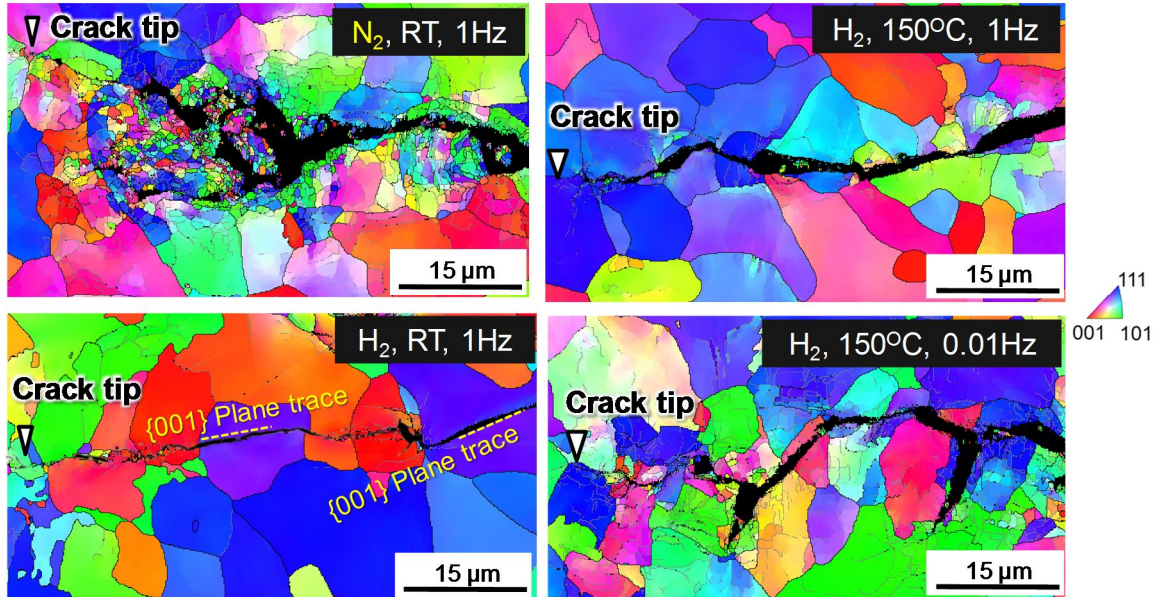


図3 各条件におけるき裂先端および伝播経路の IPF 像 (Inverse Pole Figure map)

4.3 転位水素占有率によるき裂進展加速の周波数依存性、温度依存性のモデル化

き裂先端から射出される転位の運動に対して水素が影響を及ぼすことでき裂進展加速が生じることが先行研究により明らかとされている。そこで、本結果を受けて転位芯における平衡水素占有率を算出し、さらに転位芯からの水素の熱脱離を組合せることで各温度、負荷周波数における転位水素占有率を導出した。

4.3.1 局所平衡における転位水素平衡占有率の算出

ある一定温度における転位水素平衡占有率は以下の式を用いて算出した。

$$\frac{\theta_T}{1 - \theta_T} = \frac{\theta_L}{1 - \theta_L} \exp\left(\frac{E_b}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで θ_T は平衡トラップサイト占有率、 θ_L は格子間サイト占有率、 E_b は結合エネルギーである。結合エネルギーは格子間サイトのエネルギーの谷の位置からトラップサイトのエネルギーの谷までのエネルギー差である。BCC 鉄中における刃状転位の転位芯における結合エネルギーはおよそ 40~50 kJ/mol であり、先行研究から得られた 47 kJ/mol を用いて転位芯におけるトラップサイト占有率を導出した。0.7MPa 室温では $\theta_T = 0.58$ 、150°Cでは $\theta_T = 0.13$ であった。

4.3.2 転位芯からの水素熱脱離と転位運動の熱活性過程による疲労き裂進展加速モデル

水素平衡占有率に対して新たに転位芯からの熱脱離(負荷周波数に関係)の影響を組み合わせ、転位水素占有率を定義した。水素濃度に関して、転位に捕捉される水素は転位芯周りに偏析することから、局所平衡論にて算出される占有率に対して時間の関数で表される熱脱離の項を掛け合わせて転位-水素トラップに時間の概念を導入した。水素が一定温度下でトラップサイトから脱離する割合を X_T とおき、その時間変化を Kissinger によって提案された熱脱離律速の式を組合せて表現した。

$$1 - X_T = \exp\left(-\frac{C_1 \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right)}{f}\right) \quad (2)$$

C_1 は脱離の強さを表す定数、 E_b は転位芯における水素との結合エネルギー、 R は気体定数、 T は温度である。ここで $1 - X_T$ は時刻 t において、トラップサイトから脱離していない割合を意味する。さらに各温度において平衡水素占有率が異なることから、水素が各温度、各負荷周波数において、転位芯にトラップされている割合は $\theta_X(1 - X_T)$ と表すことができる。

転位芯に偏析する水素は転位運動の障害となり、転位は障害を克服(Breakaway)して運動する必要がある。この過程は同様に熱活性過程であり、その頻度(確率) Pr は以下の式で表せる。

$$Pr = \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (3)$$

ここで、 E_c は転位芯に偏析する水素濃度すなわち $\theta_x(1 - X_T)$ および結合エネルギー E_b により表せる。 Pr は最大き裂進展加速率 $(da/dN)_{H \max}$ からの緩和率と相関があり、すなわち、 $Pr = 1$ となる場合は、水素は転位運動への障害とはならず、 $Pr = 0$ の場合は、転位は転位芯の水素偏析により強固に固着されることを意味する。したがって、以下の式を用いて疲労き裂進展速度と関連付けることが可能である。

$$\frac{(da/dN)}{(da/dN)_{H \max}} = 1 - Pr \quad (4)$$

図4に各水素ガス温度、負荷周波数における実験データとのフィッティング結果を示す。図中における実線は理論値である。転位芯への水素偏析を組み込むことで、疲労き裂進展加速現象の水素ガス温度依存性、負荷周波数依存性をよく表現できていることから、炭素鋼等のBCC鉄鋼材料における水素誘起疲労き裂進展加速現象は転位-水素間の熱活性過程により統一的に理解できるといえる。

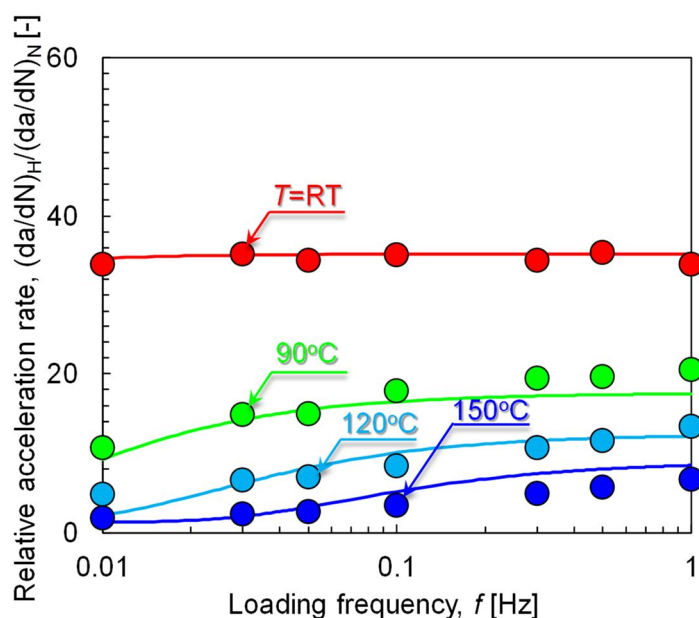


図4 各水素ガス温度における相対き裂進展加速率と負荷周波数の関係（フィッティング結果）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 石井悠太郎、高桑脩
2. 発表標題 水素トラップサイト占有率に着目したBCC鋼の疲労き裂進展温度依存性 / 負荷周波数依存性
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第183回春季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石井悠太郎、高桑脩
2. 発表標題 水素ガス環境下における炭素鋼の疲労き裂進展温度依存性 / 負荷周波数依存性
3. 学会等名 M&M2021材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高桑脩、小川祐平
2. 発表標題 温度依存性に着目したbcc鋼の水素助長疲労き裂進展加速メカニズム
3. 学会等名 第11回プラストンに基づく変形現象研究会 ~ 鉄鋼材料の水素脆性 ~ (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Osamu Takakuwa, Yuhei Ogawa
2. 発表標題 Hydrogen-accelerated / decelerated fatigue crack propagation in Nickel-based superalloy 718
3. 学会等名 International Symposium on Hydrogen Embrittlement in Nickel-based Superalloys (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022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
--	---------------------------	-----------------------	----

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