

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04694

研究課題名（和文）水素による損傷検出のメカニズム解明と革新的材料診断技術の確立

研究課題名（英文）Investigation into Mechanism of Damage Detection with Hydrogen and Development of Innovative Materials Diagnosis Technique

研究代表者

駒崎 慎一（Komazaki, Shin-ichi）

鹿児島大学・理工学域工学系・教授

研究者番号：70315646

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：水素による損傷検出のメカニズム（水素と損傷との相互作用）を明らかにするために、8Cr鋼の疲労損傷材およびクリープ損傷材の損傷蓄積に伴う水素放出特性の変化を詳細に調査した。その結果、疲労損傷と密接に関連していると思われる空孔および空孔クラスターに起因している水素を分離することに成功した。同様に、クリープ損傷に起因すると思われる水素を分離することができ、その放出量に基づいたクリープ余寿命評価の可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

得られた結果により、疲労損傷およびクリープ損傷と水素の相互作用がより一層明確になった。水素をトレーサーに用いた本手法を材料診断技術として確立することができれば、経済的損失や環境汚染だけでなく人命にも係わる大型機器・構造物の破壊事故の未然防止に貢献するだけでなく、過度の猶予を残した状態でのリプレースや廃却を減らすことが可能となる。さらには、我が国における産業技術基盤の独創的な充実を促す波及効果を生み、産業界において広い応用展開が期待される材料評価の基盤技術に繋がるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：In order to clarify the mechanism of damage detection by hydrogen (interaction between hydrogen and damage), the changes in hydrogen desorption characteristics of 8% Cr ferritic steel with fatigue and creep damage accumulations were investigated in detail. As a result, hydrogen attributable to vacancy and vacancy cluster, which was likely to be closely associated with cyclic deformation (fatigue damage), was successfully separated from the measured hydrogen evolution curve. Additionally, hydrogen, which seemed to originate from creep damage, could be also extracted from measured hydrogen evolution curve, and it was found that the remaining-creep life could be predicted based on the amount of the desorbed hydrogen.

研究分野：環境強度学

キーワード：水素 クリープ 低サイクル疲労 欠陥 非破壊評価 余寿命評価 水素昇温脱離分析

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 (共通)

1. 研究開始当初の背景

陰極電解法などによって材料中に吸蔵させた水素は空孔、空孔クラスター、転位、粒界、析出物、ポイドといった欠陥やミクロ組織因子に捕獲される。昇温脱離分析法は、水素を吸蔵したサンプルを昇温し、加熱温度と水素放出速度の関係から材料中の水素の存在状態を評価する技術である。各捕獲サイトと水素との結合エネルギー（離脱に必要な活性化エネルギー）は捕獲サイトごとに異なるため、材料内部のミクロ組織や損傷の性状に応じて水素放出特性も変化することになる。これまで、水素の存在状態に関する研究は水素脆化（遅れ破壊）のメカニズム解明という観点より精力的に進められてきた。水素脆化に対しては悪玉であるこの水素の性質を逆に利用して、構造材料のナノ・ミクロ組織や劣化・損傷に関する情報を短時間で一度に取得・評価することができれば、その材料工学的意義は極めて大きい。

研究代表者らは、原子炉压力容器用鋼 A508Cl.III の低サイクル疲労に伴う水素放出特性の変化を調査し、陰極電解法による水素チャージ後の水素放出量（水素吸蔵特性）が疲労寿命比 0.03% や 0.3% といった損傷の極初期において明瞭に増加することを明らかにした。さらには、ボイラ用高 Cr フェライト系耐熱鋼 Gr.91 のクリープに伴う水素放出特性の変化を調査し、クリープ寿命の消費とともに水素放出量も単調に増えることを明らかにした。この水素放出特性の変化はクリープ試験条件（温度、負荷応力）に応じて大きく異なるものの、適正なパラメータで整理することによって「水素放出特性変化に基づいたクリープ余寿命評価」が可能であることを世界に先駆け提案した。このような研究を実施しているのは国内外を問わず研究代表者らのグループだけであり、斬新かつ極めて独創的な研究である。

低サイクル疲労に伴う水素放出特性の変化は、200～400℃といった比較的低温の熱処理によって水素放出特性が初期材のものに戻ることから、空孔や空孔クラスター、転位など“格子欠陥”の形成と密接に関係しているものと思われた。一方、クリープ損傷材においては、1050℃の再焼ならしを施しても初期材の水素放出特性に回復せず、熱間等方圧加工（HIP）によってはじめて初期材の特性に戻ったことから、熱処理のみでは回復しない比較的大きな欠陥（ポイド、粒界すべり、微視き裂）が水素放出特性変化の原因であると考えられた。しかし、明瞭なポイドが形成されることなく変形主体で破壊する比較的高応力のクリープ損傷材でも水素放出量の増加が観察されたことから、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡では容易に観察できないより小さな欠陥（例えば、空孔クラスターやナノポイド）を本手法が捉えている可能性があった。

このように、様々な損傷あるいは欠陥（格子欠陥やナノポイドなど）の形成が水素放出特性変化の要因であると考えられてきたが、不明な点が多く残されており未だ確証がないのが現状であり（特に、クリープに伴う水素放出特性変化の要因について）、水素をトレーサーに用いた本手法を信頼性ある材料診断技術として確立するには“損傷検出メカニズム”に関するより直接的で客観的なエビデンスが不可欠である。

2. 研究の目的

本研究課題の独創的なところは、遅れ破壊に対しては悪玉である“水素”を材料診断技術に適用しようとする点にある。このような試みは国内外を問わず過去に例が無く革新的な提案といえる。先行技術として注目されているものに“陽電子”をプローブに用いた陽電子消滅分光法があるが、放射線取扱いの煩わしさを伴うことが普及への最大の障害となっている。前述した損傷検出のメカニズムが明らかになり、それに立脚した材料診断技術が確立されれば、経済的損失や環境汚染だけでなく人命にも係わる大型機器・構造物の破壊事故の未然防止に貢献するだけでなく、過度の猶予を残した状態でのリプレースや廃却を減らすことが可能となる。さらには、我が国における産業技術基盤の独創的な充実を促す波及効果を生み、産業界において広い応用展開が期待される材料評価の基盤技術に繋がるものと期待される。

本研究課題では、水素による損傷検出のメカニズム（水素と損傷との相互作用）を明らかにするために、実用 8Cr 鋼を対象に平面曲げ疲労試験を実施し、種々の疲労損傷付与材を新たに作製した。その後、それらの水素放出曲線を測定するとともに、測定された曲線を水素捕獲サイトごとに分離することを試みた。加えて、同鋼を対象に、クリープ損傷蓄積（クリープ寿命消費）に伴う水素放出特性変化に関するデータの蓄積を進め、クリープ余寿命予測精度の向上を目指した。具体的には、550℃および 650℃のクリープ試験材 8 サンプルの水素放出特性を新たに計測するとともに、損傷に関与していると思われる水素放出曲線を抽出し、損傷メカニズムにより立脚したクリープ余寿命評価についての基礎的検討を行った。

3. 研究の方法

供試材として実用 8Cr 耐熱鋼を用いた。同鋼を用いて、室温、大気中、ひずみ範囲：1.0%、2.0%にて平面曲げ疲労試験を実施した。疲労損傷蓄積に伴う水素放出特性の変化を調べるため、疲労破断材に加え、寿命比：0.1%、1%、10%、30%で疲労試験を途中止めすることによって疲労中断材を作製した。加えて、650 /26.5 MPa、650 /35.3 MPa、650 /50 MPa、650 /60.8 MPa、650 /78.4 MPa、500 /225 MPa、500 /258.7 MPa、500 /274.4 MPa の条件下のクリープ破断材

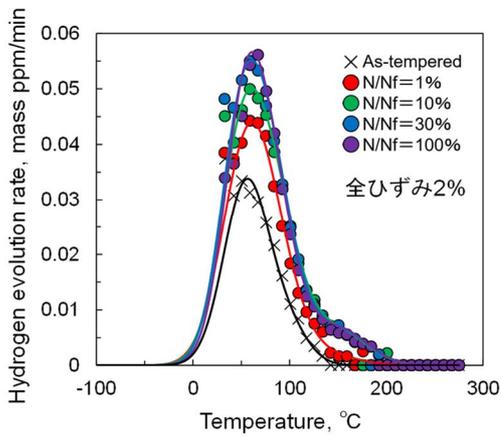


図1 疲労試験材の水素放出曲線の例

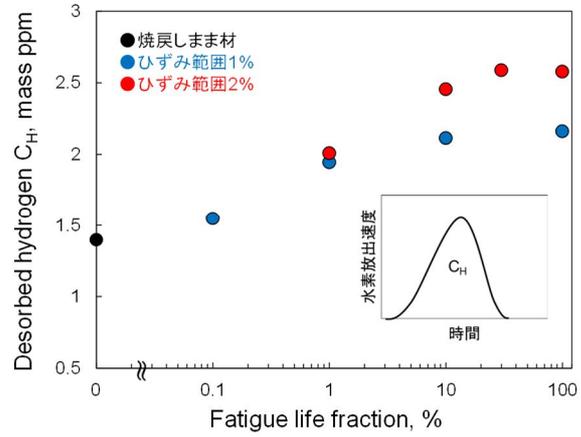


図2 疲労損傷に伴う水素放出量の変化

の平行部とねじ部を対象にクリープ損傷蓄積に伴う水素放出特性の変化を新たに調べた。今回は、試験条件 $650^{\circ}\text{C}/26.5\text{MPa}$ 、破断時間 213,475 h という低応力長時間側の極めて貴重なサンプルの測定も実施することができた。

水素昇温脱離分析用試料の板厚は、疲労試験材：1 mm、クリープ試験材：0.5 mm とした。水素チャージは、触媒毒として NH_4SCN を 0.5 mass% 添加した 30°C の 0.1 mol/L NaOH 水溶液中にて行った。電流密度は $5\text{mA}/\text{cm}^2$ とし、チャージ時間は疲労試験材：24 h、クリープ試験材：4h とした。水素チャージ後、昇温加熱機構付きガスクロマトグラフを用いて水素放出曲線を測定した。チャージ終了から分析開始までの時間は 5 min と統一した。キャリアガスとしてアルゴンガスを用い、昇温速度： $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、測定温度範囲：室温～ 275°C のもと、放出された水素の量を 5 min に一度の間隔で測定した。単位時間当たりの水素放出量を試料質量で除して水素放出速度を算出し、水素放出曲線を求めた。

4. 研究成果

(1) 疲労損傷に伴う水素放出特性の変化

ひずみ範囲 2.0%の疲労試験材（破断材および中断材）で測定された水素放出曲線の例を図1に示す。疲労損傷の蓄積（疲労寿命の消費）に伴い 50～60 近傍のピークの高さが上昇しており、それは $N/N_f=0.1\%$ 、 1% といった寿命の極初期で特に顕著であった。また、150 以上の高温域における水素放出量については、 $N/N_f=10\%$ 以降はあまり大きく変化しなかった。水素放出量を疲労損傷度（疲労寿命比 N/N_f ）に対してプロットしたものが図2である。水素放出量は $N/N_f=10\%$ 以前の寿命初期に顕著に増加するが、 $N/N_f=10\%$ 以降での変化量はそれほど大きくはなかった。また、 $N/N_f=10\%$ 以降の水素放出量はひずみ範囲 2.0% 損傷材のほうが 1.0% 損傷材に比べ多くなった。

損傷検出のメカニズム解明の一環として、ガウス関数を用いた水素放出曲線の分離を試みた。得られた結果の一例（ひずみ範囲 2.0%、 $N/N_f=30\%$ ）を図3に示す。紙面の都合上詳細は割愛するが、いずれの疲労損傷材も 5 つの水素脱離ピーク（昇温速度が $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の場合：ピーク 1： 35°C 、ピーク 2： 62°C 、ピーク 3： 99°C 、ピーク 4： 140°C 、ピーク 5： 162°C ）から構成されていることがわかった。昇温速度を $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、 $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、 $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ と変化させ、各捕獲サイトからの水

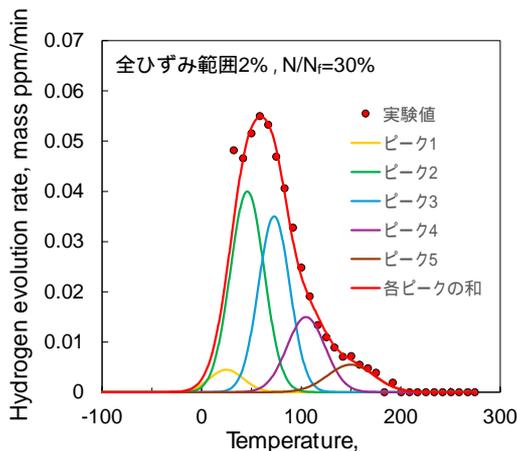


図3 水素放出曲線の分離の例

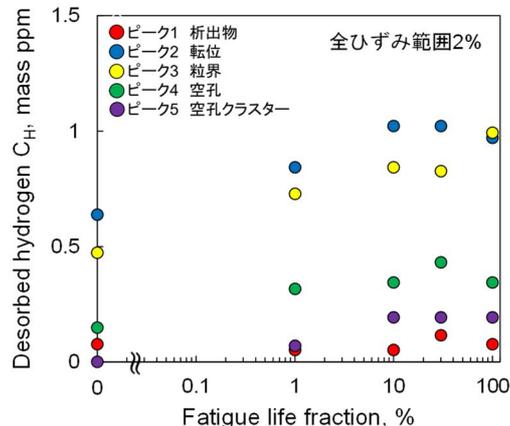


図4 疲労損傷に伴う各ピークの変化

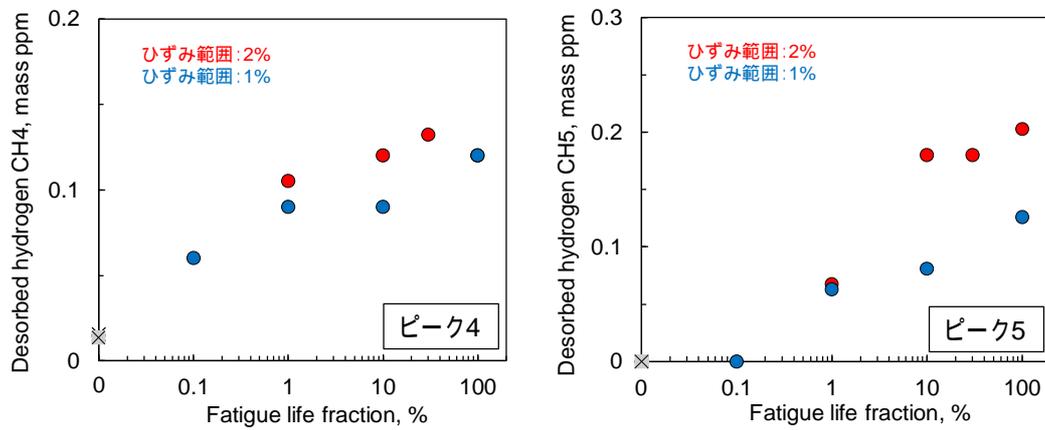


図5 疲労損傷に伴うピーク4(空孔)とピーク5(空孔クラスター)の変化

素離脱の活性化エネルギーを求めたところ、ピーク1: 40.5 kJ/mol, ピーク2: 22.9 kJ/mol, ピーク3: 46.7 kJ/mol, ピーク4: 46.9 kJ/mol, ピーク5: 57.0 kJ/mol となった。これまでに報告されている活性化エネルギーの値などから、5つの水素捕獲サイトはそれぞれ析出物(ピーク1), 転位(ピーク2), 粒界(ピーク3), 空孔(ピーク4), 空孔クラスター(ピーク5)と予想された。ひずみ範囲 2.0% 損傷材における各ピークの水素放出量を疲労損傷度(疲労寿命比 N/N_f) に対してプロットしたものが図4である。 $N/N_f=10\%$ における水素放出量は、放出量の多い順に、転位, 粒界, 空孔, 空孔クラスター, 析出物となった。疲労繰返し負荷と密接に関係していると思われる空孔(ピーク4)と空孔クラスター(ピーク5)の水素放出量を寿命比に対してプロットしたものが図5である。両水素放出量とも疲労寿命の消費に伴い単調に増加しており、疲労損傷検出の指標として有望であると思われる。今後は、分離した捕獲サイトからの水素放出の変化をさらに詳細に検討し、損傷にもっとも関係している水素放出の抽出を目指す。

(2) クリープ損傷に伴う水素放出特性の変化

今年度新たに測定された水素放出曲線の例として、500°C/225MPa 破断材と 650°C/26.5MPa 破断材の平行部の結果を図6に示す。同図には以前測定された 675°C/40MPa 破断材の曲線も併せてプロットされている。負荷応力の低下とともに、ピーク温度が低温側にシフトし、ピーク高さも単調に増加している。650°C/26.5MPa 破断材においては、ピーク値が 675°C/40MPa 破断材の3倍程度となっている。このようなピーク値の上昇すなわち水素吸蔵量の増加は、キャビティなどの機械的損傷に起因しているものと思われる。実際、図7に示すように、500°C/225MPa 破断材では観察されないキャビティ(図中矢印で示した黒色の粒状のもの)が粒界等に形成されているのが 675°C/40MPa 破断材で観察された。

クリープ損傷由来の水素放出を抽出するため、熱履歴が同じであるクリープ破断材ねじ部の水素放出曲線を測定した。得られた結果の一例が図8である。500°C/225MPa 破断材や 675°C/40MPa 破断材のねじ部とは異なり、675°C/40MPa 破断材のねじ部には明瞭な水素放出ピークが観察されず、水素トラップ能がほとんど失われていることがわかった。硬さ測定の結果よりこの水素トラップ能の低下は転位密度の減少に起因していることが明らかとなり、平行部とねじ部の水素放出曲線の差からクリープ損傷由来の水素放出を抽出するには転位の影響を取り除いた後の両曲線の差を調べる必要があることが明らかとなった。紙面の都合上詳細は割

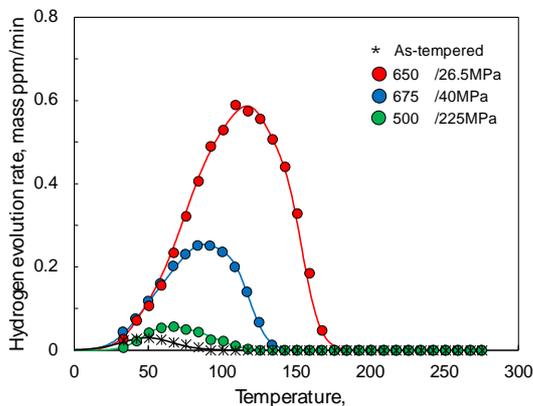


図6 クリープ破断材平行部の水素放出曲線の例

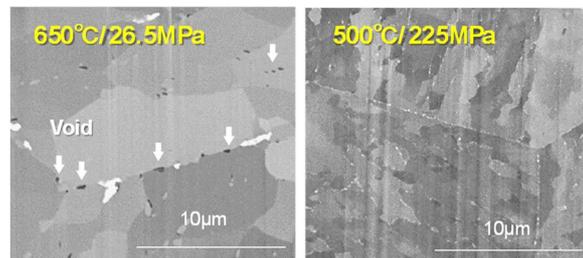


図7 クリープ破断材のマイクロ組織とキャビティ

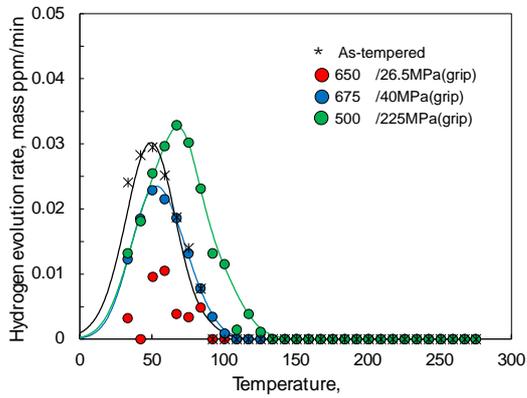


図 8 クリープ破断材ねじ部の水素放出曲線の例

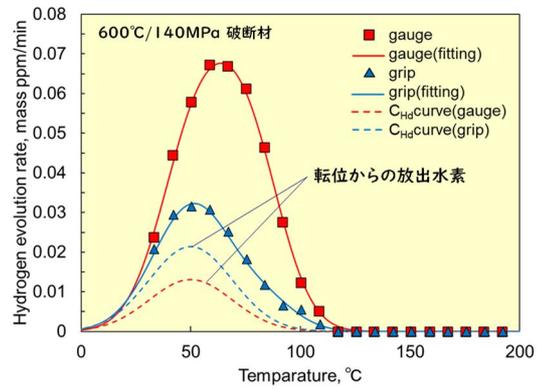


図 9 転位起因の水素放出曲線

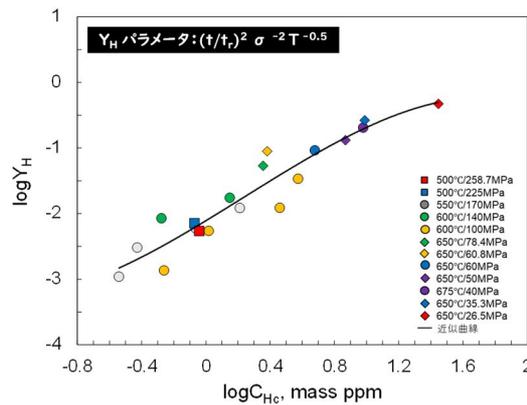


図 10 クリープ損傷起因の水素放出量と Y_H パラメータの関係

愛するが、前節のピーク分離で得られた知見に加え、既存のピッカーズ硬さと転位密度の関係に基づき推定した各クリープ試験材の転位密度から“転位起因の水素放出曲線”を求めた。600°C/140MPa 破断材の平行部とねじ部における転位起因の水素放出曲線を示したものが図 9 中の点線である。同図中の実線は平行部とねじ部で実際に測定された水素放出曲線である。実線から点線を差し引いた曲線は転位の影響を除去した後の水素放出挙動を意味しており、転位の影響を除去した後の平行部とねじ部の水素放出曲線の差がクリープ損傷に起因した水素放出挙動を反映したものとなる。

各クリープ試験材におけるクリープ損傷起因の水素放出量 (C_{Hc}) を求め、研究代表者が提案している Y_H パラメータ ($(t/t_r)^2 \sigma^{-2} T^{-0.5}$) に対してプロットしたものが図 10 である。多少ばらつきはあるものの、両者には良好な関係が認められ、 Y_H パラメータの増加とともにクリープ損傷起因の水素放出量は単調に増加した。これは、温度 (T) と負荷応力 (σ) が既知であれば、 C_{Hc} の測定により損傷度 (t/t_r) を評価できることを示唆している。紙面の都合上詳細は割愛するが、 C_{Hc} から負荷応力 (σ) を推定することも可能であり、実質、温度 (T) が既知であれば本手法によりクリープ余寿命を評価することが可能である。

< 引用文献 >

Shin-ichi Komazaki and Shintaro Nimura, “Fatigue Damage Assessment of Low-Alloy Steel Based on Change in Hydrogen Thermal Desorption Characteristic”, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Vol.44, pp.1799-1807, 2021.

山下勇人, 駒崎慎一, 米村光治, 五十嵐正晃: 第 49 回高温強度シンポジウム講演論文集, 日本材料学会, 京都, (2011), 111.

駒崎慎一, 本田哲也, 坂村喬史, 澤田浩太, 木村一弘, 幸野 豊, “Mod.9Cr-1Mo 鋼のクリープに伴う水素放出特性の変化”, *鉄と鋼*, Vol. 96, No. 10, 2010, pp. 614-619.

駒崎慎一, 大山綱一, 佐藤紘一, 谷川博康, 野澤貴史, 濱口 大, 渡辺淑之, “低放射化フェライト鋼のクリープに伴う水素昇温脱離特性の変化”, *材料*, Vol. 70, No. 2, 2021, pp. 140-146.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Gao Zhe, Zhao Yakai, Park Jeong-Min, Jeon A-Hyun, Murakami Kotaro, Komazaki Shin-ichi, Tsuchiya Koichi, Ramamurty Upadrasta, Jang Jae-il | 4. 巻 210 |
| 2. 論文標題 Decoupling the roles of constituent phases in the strengthening of hydrogenated nanocrystalline dual-phase high-entropy alloys | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Scripta Materialia | 6. 最初と最後の頁 114472 ~ 114472 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2021.114472 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 該当する |

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Gao Zhe, Lee Dong-Hyun, Zhao Yakai, Wang Pei, Murakami Kotaro, Komazaki Shin-ichi, Suh Jin-Yoo, Kim Hyoung Seop, Ramamurty Upadrasta, Jang Jae-il | 4. 巻 271 |
| 2. 論文標題 Hydrogen trapping and micromechanical behavior in additively manufactured CoCrFeNi high-entropy alloy in as-built and pre-strained conditions | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 Acta Materialia | 6. 最初と最後の頁 119886 ~ 119886 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2024.119886 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 該当する |

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