

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 18 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23686022

研究課題名(和文)水素環境における金属材料の破壊形態への材料/力学/環境因子の影響に関する研究

研究課題名(英文)Influence of Material, Mechanical, and Environmental Factors on the Fracture Mechanism of Metals under Hydrogen Environments

研究代表者

松本 龍介(Matsumoto, Ryosuke)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80363414

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,600,000円

研究成果の概要(和文)：水素を安全に用いるためには、水素環境での金属材料の力学的挙動を正確に予測することが重要である。本研究では、材料/力学/環境的因子が金属の破壊形態に及ぼす影響を、解析と実験の両方から調べた。代表的な成果は以下の通りである。(a)境界条件によって支配的な水素の影響が変化する。(b)水素によって格子欠陥濃度が増大する機構を明らかにした。(c)水素が存在すると破壊直前に局所的な塑性ひずみ速度が急速に増大する。

研究成果の概要(英文)：It is important to predict the mechanical behavior of metals under hydrogen environments for the safe usage of hydrogen. In this study, we investigated the influences of material, mechanical, and environmental factors on the fracture mechanism of metals by the use of both analytical and experimental approaches. Major achievements are as follows: (a)The dominant hydrogen effect changes depending on the boundary conditions. (b)The mechanisms which increase the concentration of lattice defects were revealed. (c)The plastic-strain rate at localized area is rapidly increased immediately prior to fracture initiation by hydrogen.

研究分野：機械材料・材料力学，材料強度学，計算力学

キーワード：破壊 塑性 分子動力学 第一原理計算 水素脆化 格子欠陥 ひずみ計測 金属

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化問題、石油資源の枯渇問題に関連して、新エネルギー技術の開発が急がれている。その中で水素を利用した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脚光を浴びている。しかし、燃料である水素を液化または高压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、特に鉄鋼材料に代表される金属材料の強度信頼性の確保は最も重要な課題の一つになっている。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、このような背景から最近さらに緊急度が増している。

水素脆化機構として、(a)水素が金属原子の結合力を低下させ脆性的な破壊を起こす HEDE(Hydrogen Enhanced DEcohesion), (b)転位と水素が相互作用を起こすことで局所的な塑性変形が容易になるという HELP(Hydrogen Enhanced Localized Plasticity), (c)水素が塑性変形に伴う原子空孔の生成とその凝集を助長し、延性的な破壊の進行を容易にする HESIV(Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancy Model)など様々なものが提案されている。そして、広範な力学的条件(変形速度、応力状態)、環境的条件(水素ガス、腐食環境)、材料的条件(材料組成、微視組織)で生じる遅れ破壊や応力腐食割れなどの様々な水素関連破壊現象を同一のメカニズムで説明しようとする試みが多く行われてきている。

2. 研究の目的

本研究では、材料/力学/環境的条件によって支配的になる水素脆化機構が変化するというスタンスに立つ。そして、材料/力学/環境的因子によって最終的な破壊形態がどのように影響されるのかを、解析と実験の両方から明らかにし、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

電子・原子レベルのシミュレーションを中心とする(1)解析的なアプローチと、デジタル画像相関法を用いた変形場の計測を中心とする(2)実験的なアプローチによって研究を進め、両方の結果を総合した考察を行う。

4. 研究成果

(1)解析的研究

①気体分子が乖離して金属中に固溶する際の平衡固溶量を求める式を一般的な場合に対して導出した。そして、第一原理計算に基づいた計算を行うことで、様々な金属系に対して高精度な水素固溶量評価が可能であることを確認した。図1に水素ガス環境でのα鉄中の平衡水素濃度を評価した結果を示す。

本手法によって、これまでに具体的な水素

濃度が評価されていない条件においても、計算のみで水素濃度を評価できるようになった。

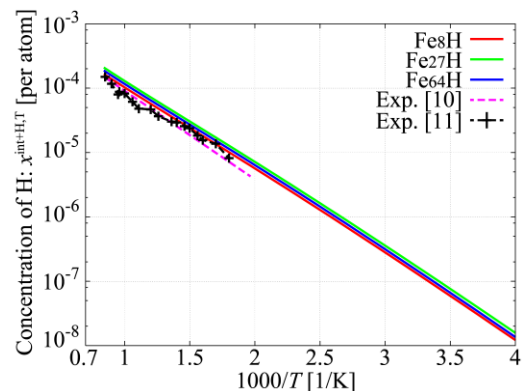


図1 ガス圧 70MPa での α 鉄への水素固溶量 [雑誌論文④より引用]

②純鉄に対して水素ガス環境 (0.1MPa, 70MPa) に対応する水素濃度を与えた際の平衡状態での格子欠陥エネルギーを再現する原子埋め込み法ポテンシャルを作成した。現実的な水素濃度を用いた原子レベル解析はこれまでほとんど行われておらず、本ポテンシャルを用いた解析の意義は大きい。

同ポテンシャルを用いて、き裂進展、ナノインデンテーション、多結晶ナノ試験片の単軸引張破断の分子動力学シミュレーションを実施した。その結果、境界条件に応じて、これまでに提案されている様々な水素脆化機構 (HEDE, HELP, HESIV) が発現することを明らかにした (図2)。

	Crack growth	Nanoindentation	Tensile deformation
Without H			
With H			
	Brittle propagation	Lower pop-in load Enhanced vacancy formation	Intergranular fracture

図2 様々な境界条件下で水素が破壊形態に及ぼす影響[雑誌論文②]

③上述①の方法を発展させ、水素固溶量だけではなく平衡空孔濃度も求める手法を開発した。本手法によって、実験的な評価が困難な広い環境条件での固溶水素濃度や原子空孔濃度の計算を行った。

さらに、炭素や窒素等の添加元素の影響も考慮できるように理論を発展させ、その影響を明らかにした。また、応力作用下での評価も可能とした。これによって、き裂前方などの極めて高い静水応力が作用する局所領域

での水素-原子空孔複合体の存在状態が明らかになった。

④第一原理計算と Nudged-Elastic-Band 法を用いて、原子空孔の拡散挙動に及ぼす水素の影響を明らかにした。この結果から、塑性変形によって過飽和に生成した空孔が破壊を助長する機構を明らかにした (図 3)。

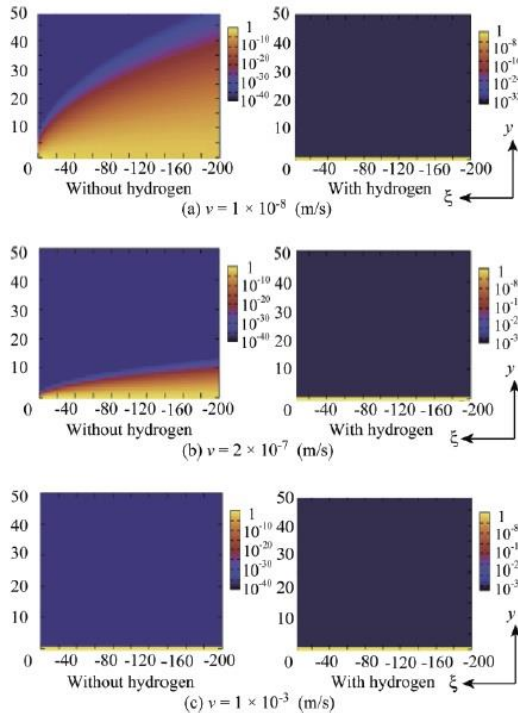


図 3 らせん転位中のジョグ後方での空孔分布に及ぼす水素の影響[雑誌論文⑤]

⑤金属の表面に吸着した水素が誘起する転位運動について、分子動力学法を用いて検討を行った。その結果、水素の有無によって転位の安定配置が変化し、その影響は薄膜において顕著に生じることを明らかにした。

(2)実験的研究

①金属材料中に電気化学的に水素を導入する装置を作成し、実際に炭素鋼やステンレス鋼に水素の導入を行った。そして、熱処理と組み合わせることで、拡散性水素と非拡散性水素の両方、または、非拡散性水素のみを導入することができることを、昇温脱離分析装置を用いた水素濃度測定によって確認した。

また、電気チャージに比べて材料にダメージを与えない、よりマイルドな条件で水素チャージを行うために、浸漬法による水素チャージを行いチャージ条件と水素固溶量に関する基礎データを取得した。

②観察下での破断試験を行い、デジタル画像相関法によって、き裂前方に生じる塑性変形領域での局所的なひずみ量や、ひずみ速度を計測できるシステムを開発した。

③水素チャージ条件を変更することで水素濃度の異なる試験片 (炭素鋼 S25C) を作成した。そして、上述②のシステムを用いて、

低ひずみ速度引張試験中の変形状態を可視化することで、塑性変形の拡がり/局所化挙動に及ぼす水素濃度の影響を明らかにした (図 4)。また、炭素濃度の異なる材料 (S15C と S55C) に対しても同様の試験を実施し、炭素濃度の影響についても評価した。

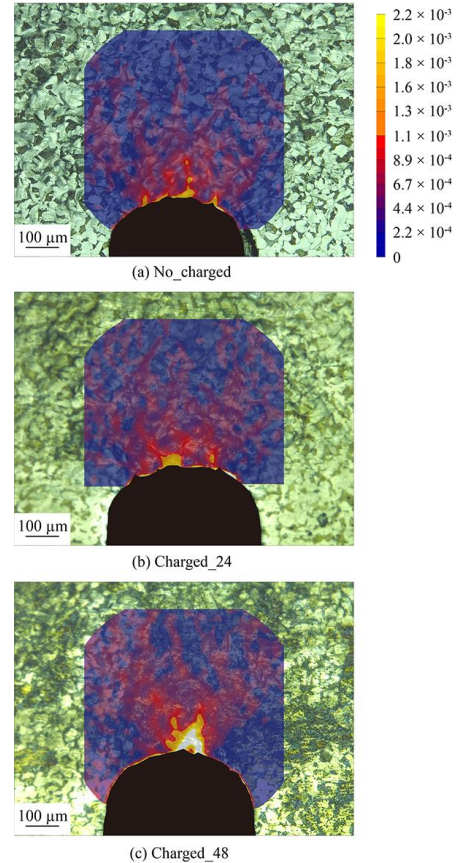


図 4 き裂進展開始直前における相当ひずみ速度分布[雑誌論文③]

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

① S. Aomatsu and R. Matsumoto, “Digital Image Correlation Measurement of Localized Deformation in Carbon Steel in the Presence of Hydrogen”, *ISIJ International*, 54-10, (2014), pp. 2411-2415. (DOI: 10.2355/isijinternational.54.2411)(査読有)

② R. Matsumoto, S. Seki, S. Taketomi and N. Miyazaki, “Hydrogen-Related Phenomena due to Decreases in Lattice Defect Energies—Molecular Dynamics Simulations Using the Embedded Atom Method Potential with Pseudo-Hydrogen Effects—”, *Computational Materials Science*, 92, (2014), pp. 362-371. (DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.05.029) (査読有)

③ S. Aomatsu and R. Matsumoto, “Effect of Hydrogen on Deformation Behavior of Carbon Steel S25C —Measurement of Time Evolution of Strain Distribution until Crack Initiation Using Digital Image Correlation Method—”, *ISIJ International*, 54-8, (2014), pp. 1965-1970.

(DOI: 10.2355/isij_international.54.1965) (査読有)

④ R. Matsumoto, M. Sera and N. Miyazaki, “Hydrogen Concentration Estimation in Metals at Finite Temperature Using First-Principles Calculations and Vibrational Analysis”, *Computational Materials Science*, **91**, (2014), pp. 211-222. (DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.04.051) (査読有)

⑤ 松本龍介・西口 直・武富紳也・宮崎則幸, “水素が α 鉄中の空孔の生成と拡散挙動に及ぼす影響の第一原理計算:水素助長ひずみ誘起空孔機構に関する考察”, *材料*, **63-2**, (2014), pp. 182-187. (DOI: 10.2472/jsms.63.182) (査読有)

⑥ R. Matsumoto, T. Enomoto, S. Taketomi and N. Miyazaki, “Influence of Hydrogen on the Cohesive Energies of Al/Si and Al/Mg₂Si Interfaces”, *Effects of Hydrogen on Materials*, ASME press, (2014), pp. 757-763. (<https://www.asme.org/products/books/international-hydrogen-conference-ihc-2012>) (査読有)

⑦ S. Taketomi, R. Matsumoto and N. Miyazaki, “Molecular Statics Study of the Effect of Hydrogen on Edge Dislocation Motion in Alpha-Fe”, *Effects of Hydrogen on Materials*, ASME press, (2014), pp. 765-770. (<https://www.asme.org/products/books/international-hydrogen-conference-ihc-2012>) (査読有)

⑧ R. Matsumoto, M. Kubota and N. Miyazaki, “Development of Deformation Measurement System Consisting of High-Speed Camera and Digital Image Correlation, and Its Application to the Measurement of Large Inhomogeneous Deformations Around the Crack Tip”, *Experimental Techniques*, (2014). (DOI: 10.1111/ext.12040) (査読有)

⑨ Y. Sakagami, R. Matsumoto, D. Alfe', S. Taketomi, T. Enomoto and N. Miyazaki, “Hydrogen Concentration Estimation Based on Density Functional Theory in Aluminum and Alpha Iron under Gaseous Hydrogen Environments”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **37-1**, (2012), pp. 1-6. (DOI: 10.14723/tmrj.37.1) (査読有)

⑩ 関章一・松本龍介・井上義規・武富紳也・宮崎則幸, “擬似的に水素の影響を考慮した鉄 EAM ポテンシャルの作成と水素ぜい化の分子動力学シミュレーション”, *材料*, **61-2**, (2012), pp. 175-182. (DOI: 10.2472/jsms.61.175) (査読有)

⑪ R. Matsumoto, M. Riku, S. Taketomi and N. Miyazaki, “Hydrogen-Grain Boundary Interaction in Fe, Fe-C, and Fe-N Systems”, *Progress in Nuclear Science and Technology (PNST)*, **2**, (2011), pp. 9-15. (<http://www.aesj.or.jp/publication/pnst002/>) (査読有)

⑫ S. Taketomi, R. Matsumoto and N. Miyazaki, “Atomic Study of the Competitive Relationship between Edge Dislocation Motion

and Hydrogen Diffusion in Alpha Iron”, *Journal of Materials Research*, **26-10**, (2011), pp. 1269-1278. (DOI: 10.1557/jmr.2011.106) (査読有)

[学会発表] (計 36 件)

① 松本龍介, “第一原理計算に基づく α 鉄中の水素と原子空孔の平衡濃度評価”, 日本金属学会(水素誘起超多量空孔研究会), (2014年9月25日), 招待講演. 「名古屋大学東山キャンパス(名古屋)」

② 松本龍介, “ α 鉄中の水素存在位置と格子欠陥-水素相互作用に関する原子モデル解析”, 日本金属学会・日本鉄鋼協会東海支部若手研究会 第64回「鉄鋼材料の水素脆化」, (2014年2月6日), 招待講演. 「オフィスパーク菱信(名古屋)」

③ 松本龍介, “水素に影響された格子欠陥が誘起する変形・破壊挙動変化に関する原子モデル解析”, 日本学術会議 第2回計算力学シンポジウム, (2012年12月10日). 「日本学術会議(東京)」

④ R. Matsumoto, S. Seki, S. Taketomi and N. Miyazaki, “Molecular Dynamics Study of Influence of Hydrogen-Affected Lattice-Defects Energies on Deformation Behavior of Alpha-Fe”, Book of Abstract of 2012 International Hydrogen Conference -Hydrogen-Materials Interactions-, 11 Sep. 2012, pp. 85-86. 「ワイオミング(アメリカ合衆国)」

⑤ S. Taketomi, R. Matsumoto and N. Miyazaki, “Molecular Statics Study of the Effect of Hydrogen on Edge Dislocation Motion in Alpha-Fe”, Book of Abstract of 2012 International Hydrogen Conference -Hydrogen-Materials Interactions-, 11 Sep. 2012, pp. 45-46. 「ワイオミング(アメリカ合衆国)」

⑥ S. Seki, R. Matsumoto, S. Taketomi and N. Miyazaki, “Development of EAM Potential for Fe with Pseudo-hydrogen Effects and Molecular Dynamics Simulations of Nanoindentation”, Proceeding of 13th International Conference on Electronics Materials and Packaging, 15 Dec. 2011, 2011FP-67. 「ホテル京都ガーデンパレス(京都)」

⑦ M. Kubota, R. Matsumoto and N. Miyazaki, “Accuracy Evaluation and Application to Fracture Phenomenon of the System Composed of High-Speed Camera and Digital Image Correlation”, Proceeding of 13th International Conference on Electronics Materials and Packaging, 15 Dec. 2011, 2011FP-75. 「ホテル京都ガーデンパレス(京都)」

⑧ 宮崎則幸・松本龍介・武富紳也, “京都大学の研究グループによる水素脆化機構に関する解析的研究”, 日本鉄鋼協会(「水素脆化研究の基盤としての材料中の水素解析」フォーラム), (2011年11月28日). 「ネツレン本社(東京)」

⑨ R. Matsumoto, T. Enomoto, S. Taketomi, N. Miyazaki, “Hydrogen Segregation in Al/Si

Interface and its Influence on the Cohesive Energy”, Proceeding of the 2011 World Congress on Advances in Structural Engineering and Mechanics (ASEM'11+) (ISBN: 978-89-89693-32-1 98530), 20 Sep. 2011, pp. 3321-3325. 「ソウル(韓国)」

⑩ R. Matsumoto, S. Seki, S. Taketomi and N. Miyazaki, “Molecular Dynamics Analyses of Crack Growth Behavior in Iron Using EAM Potential Fitted for Hydrogen Effected Defect Energies”, Abstract of 21th International Workshop on Computational Mechanics of Materials(IWCMM21), 22 Aug. 2011. 「リムリック(アイルランド)」

[その他]

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)研究代表者

松本 龍介 (MATSUMOTO, Ryosuke)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80363414