

機関番号：17201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760080

研究課題名(和文)物質拡散に及ぼす応力勾配の影響評価手法の開発

研究課題名(英文)Development of the evaluation method for the effect of stress gradient on mass diffusion

研究代表者

武富 紳也(Taketomi, Shinya)

佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20608096

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：拡散現象は工学における様々な反応の素過程のひとつである。例えば金属中に侵入した水素は、金属内部の水素濃度勾配と応力勾配を駆動力として拡散/凝集することで水素脆化と呼ばれる機械的性質の低下を引き起こす。このような拡散反応を予測するには、高精度な解析技術が必要となる。本研究では原子シミュレーションを用いた解析を行い、応力勾配に応じて拡散係数が変化することを明らかにした。さらに水素マイクロプリント法を用いて拡散係数を導出し、応力勾配下では見かけの拡散係数が増加することを確認した。

研究成果の概要(英文)：Diffusion is one of the fundamental process for several kind of engineering problems. For example, hydrogen atoms diffuse/accumulate under the gradients of hydrogen concentration and stress in metal. These diffusion process finally result in the lowering of mechanical properties which is known as hydrogen embrittlement. In order to predict these diffusion phenomena, development of analysis method in high resolution should be pivotal. In this study, we performed the evaluation of diffusion coefficient based on atomistic simulations and experiments using hydrogen micro-print technique. Atomistic simulations show the diffusion coefficients could be changed depending on the stress gradients. Furthermore, experimentally confirmed that the sham diffusion coefficient becomes large under the stress gradient conditions.

研究分野：材料強度

科研費の分科・細目：機械工学、機械材料・材料力学

キーワード：水素拡散 水素脆化 分子動力学 分子静力学 水素マイクロプリント法

1. 研究開始当初の背景

拡散は諸反応の素過程として重要な現象であり、その高精度な解析手法構築が必要とされている。例えば鉄鋼中に侵入した水素原子は材料強度を劣化させる水素脆化を生じることが知られているが、水素脆化のプロセスの一つとして材料中に固溶した水素が破壊起点へ拡散/凝集することが挙げられる。そのため、水素脆化の予測と防止のためには高精度かつ定量的な解析手法の構築が必要である。拡散解析における基礎式は、Fick の法則より水素濃度勾配と応力(静水圧)勾配それぞれを駆動力とした拡散方程式で表わされる。き裂問題を考えると、負荷応力によってき裂先端前方に静水圧勾配が形成され、濃度勾配と静水圧勾配の相互作用条件下で拡散する。このように金属中の水素原子などの浸入型固溶原子は、濃度勾配と応力(静水圧)勾配を駆動力として拡散する場合がある。これまで用いられている解析手法の多くは、濃度勾配と応力勾配項の線形結合による一次近似拡散方程式を基礎式としているが、応力勾配項の影響が小さく、静水圧が最大となる領域への非定常状態での水素凝集挙動の再現は困難であることが指摘されており、実現象と比較して定量性に課題が残っていた。

2. 研究の目的

本研究では、拡散方程式の主要パラメータとなる拡散係数に着目し、拡散係数に及ぼす応力勾配の影響を適切に評価することで、拡散方程式の高精度化に資することを目的とした。まず原子モデルを用いた解析を行い、一般によく用いられる分子動力学(MD: Molecular dynamics)によって得られる拡散係数と分子静力学法(MS: Molecular statics)を用いて求めた拡散係数の比較により、MS を用いた解析手法の精度と妥当性を評価する。次に MS を用いて応力勾配下における拡散係数を求めることで、応力勾配下での拡散係数を求める。またこれらの解析と相補的に実験を行うことで、応力勾配下での拡散係数の導出手法の構築を行う。

3. 研究の方法

(1) 原子モデルを用いた拡散係数の導出

本研究では、 α 鉄を解析対象とした。鉄-水素系を記述する原子間ポテンシャルには Wen らの EAM ポテンシャル、分子動力学解析には大規模並列分子動力学解析コード(LAMMPS)を用いた。拡散係数は次式より求める。

$$D = \lim \frac{1}{6} \langle (r(t) - r_0(t))^2 \rangle \quad (1)$$

ここで、 $\langle \rangle$ はアンサンブル平均を表す。一方、分子静力学法を用いて拡散係数を求めるため、NEB (Nudged elastic band) 法を用いて水素拡散の最小エネルギー経路を求め、その時のエネルギー障壁とエネルギー曲面から

拡散係数を求める。エネルギー障壁を用いた拡散係数は次式によって与えられる。

$$D = \frac{1}{6} l^2 \nu z \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2)$$

ここで、 l は隣接 T-site のサイト間距離、 ν は振動数、 z は配位数、 E は水素拡散に要するエネルギー障壁の大きさを表す。

(2) 水素マイクロプリント法を用いた拡散係数の導出

初期水素濃度(C_0)を有する薄板の両面から水素が流出する場合の時刻 t における水素濃度(C)は、水素拡散係数 D と試験片の板厚 h を用いて次式で表される。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2}{h^2}t\right) \quad (3)$$

本研究では、SUS304 薄板材を供試材として用い、湿式水素チャージを施した後に水素マイクロプリント法 (Hydrogen Microprint Technique; HMT)を用いて試験片表面から放出される水素を可視化した。得られた SEM 画像をもとに画像中の水素析出箇所面積率を求めることで、水素チャージ終了後の経過時間における水素濃度とした。

4. 研究成果

(1) 原子シミュレーションによる拡散係数の導出

完全結晶中の水素拡散係数

MS と MD を用いて算出した完全結晶中の拡散係数を図 1 に示す。本結果より、MS によって得られた拡散係数は MD によって得られた値より 1 桁ほど大きくなるが、これは MS による解析では理想的な T-site 間の拡散のみを考慮しているため O-site の影響を無視していることや、エントロピーの寄与を無視したためであると考えられる。しかしながら定性的な傾向は一致することがわかる。

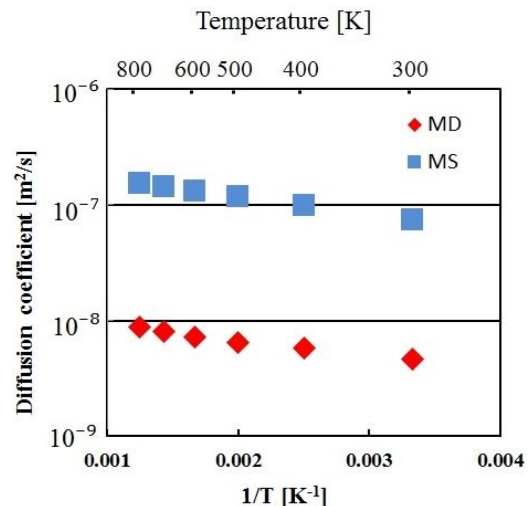


図 1 Hydrogen diffusion coefficient in the perfect lattice

体積ひずみ条件下での水素拡散係数
体積ひずみを与えた場合の拡散係数を図 2 に表す。完全結晶中と同様に MS の結果が一

桁ほど大きくなるが、いずれの結果からも体積ひずみは拡散係数に大きく影響しないことがわかる。この結果は実験結果と定性的によく一致する。

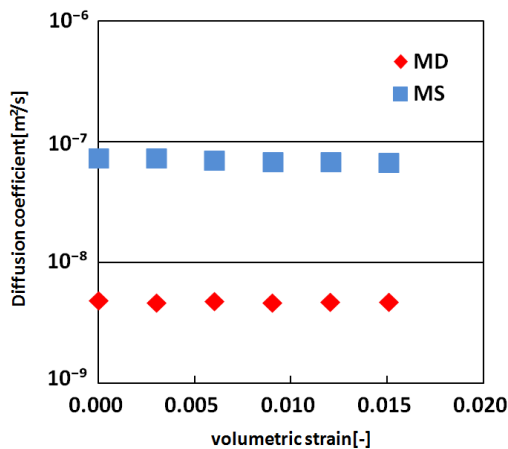


図 2 Effect of volumetric strain on diffusion coefficient

応力勾配下での水素拡散係数

静水圧応力(ひずみ)勾配を有する解析モデルを用いて MS によって拡散係数を求めた。体積ひずみ勾配と拡散係数の関係を図 3 に示す。体積ひずみ勾配の増加に伴って拡散係数が増加することがわかる。本結果より、応力勾配を駆動力として拡散する水素の拡散係数に異方向性が発現し、高静水圧領域への水素凝集が助長されることが予測される。

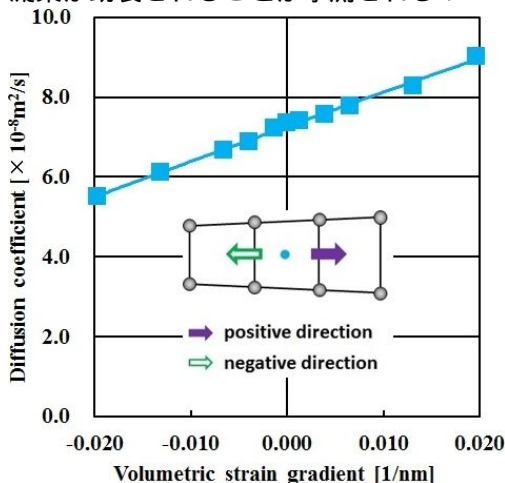


図 3 Correlation between the diffusion coefficient for hydrogen diffusion and volumetric strain gradient

(2) 水素マイクロプリント法(HMT)を用いた拡散係数の導出

SUS304 薄板試験片に水素チャージした後、水素マイクロプリント法を施し、一定時間経過後の試験片表面の SEM 画像を図 4 に示す。試験片全体にわたって銀粒子が析出している様子が確認される。撮影した画像から各画素ごとの輝度値を抽出してヒストグラムを作成し、輝度値の二つのピークの間の中点の輝度値を閾値として二値化することで、水素析出箇所の面積率を求めた。水素チャージ終了後の経過時間と面積率の関係を図 5 に示す。

図中の赤四角のプロット点が、応力勾配を負荷しない場合の面積率であり、経過時間ごとの平均値を赤丸のプロット点で示す。これら平均値をもとに、最小二乗近似にて求めた拡散係数は、 $0.75 \times 10^{13} [\text{m}^2/\text{s}]$ であった。この値は既報の文献値($1.0 \times 10^{13} [\text{m}^2/\text{s}]$)と比較的よく一致した。次に、同様の試験片に水素チャージを施したのち、定荷重の 4 点曲げを有する有限要素解析したところ 88[MPa/mm]であり、24h 経過後の面積率と平均値を図 5 中の青印で示す。この面積率をもとに求めた見かけの拡散係数は $1.66 \times 10^{13} [\text{m}^2/\text{s}]$ となり、約 2 倍程度大きな値となった。

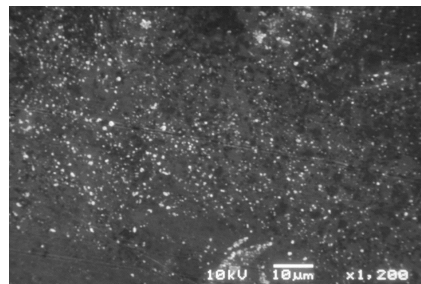


図 4 Surface of the specimen (SEM observation)

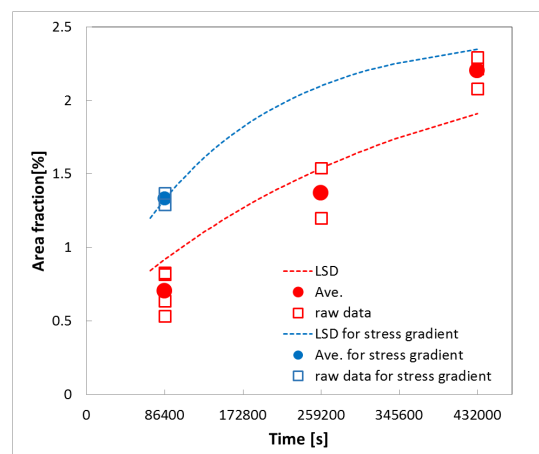


図 5 Effect of volumetric strain on diffusion coefficient

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 6 件)

松本龍介, 西口直, 武富紳也, 宮崎則幸, 水素が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, 査読有, Vol. 63, No.2, 2014, pp.182-187
Ryosuke Matsumoto, Tatsuhiro Enomoto, Shinya Taketomi and Noriyuki Miyazaki, Influence of hydrogen on the cohesive energies of Al/Si and Al/Mg₂Si interfaces, Hydrogen-Materials Interactions, Proceedings of the 2012

International Hydrogen Conference; Eds. B.Somerday, P.Sofronis, ASME press, 査読有, 2014, pp.757-763
Shinya Taketomi, Ryosuke Matsumoto and Noriyuki Miyazaki, Molecular statics study of the effect of hydrogen on edge dislocation motion in alpha-Fe, Hydrogen-Materials Interactions, Proceedings of the 2012 International Hydrogen Conference; Eds. B.Somerday, P.Sofronis, ASME press, 査読有, 2014, pp.765-770

関章一, 松本龍介, 井上義規, 武富紳也, 宮崎則幸, 疑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, 査読有, Vol.61, No.2, 2012, pp.175-182
Yasuyuki Sakagami, Ryosuke Matsumoto, Dario Alfe', Shinya Taketomi, Tatsuhiro Enomoto and Noriyuki 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, 査読有, Vol.37, No.1, 2012, pp.1-6

[学会発表](計 25 件)

武富紳也, 内田和宏, 萩原世也, 現実的水素濃度条件下における鉄刃状転位の運動に関する原子シミュレーション, 日本機械学会九州支部鹿児島講演会, 2013年9月28日, 鹿児島

Shinya Taketomi, Ryosuke Matsumoto and Noriyuki Miyazaki, Dislocation dynamics analysis of hydrogen embrittlement in alpha iron based on atomistic investigations, 13th International Conference on Fracture (ICF13), June 15~22, 2013, 北京

武富紳也, 塑性変形の原子レベルシミュレーション, 塑性加工学会九州支部, 第33期支部総会, 2013年6月28日, 佐賀
武富紳也, 内田和宏, 松本龍介, 萩原世也, 宮崎則幸, 鉄中の刃状転位の運動に及ぼす水素濃度の影響に関する分子静力学解析, 第18回分子動力学シンポジウム, 2013年5月17日, 東京

武富紳也, 水素脆化プロセスの原子シミュレーション, M&M, 2013年4月24日, 鳥栖, 佐賀

武富紳也, 鉄の水素脆性に及ぼす環境・力学因子の影響, 第142回日本材料学会破壊力学部門委員会, 2012年11月15日, 仙台

武富紳也, 木村慎吾, 松本龍介, 宮崎則幸, 鉄中における応力勾配下での水素拡散エネルギー障壁に関する基礎的検討, 第25回計算力学講演会, 2012年10月6

日~8日, 神戸

Shinya Taketomi, Ryosuke Matsumoto and Noriyuki Miyazaki, Molecular statics study of the effect of hydrogen on edge dislocation motion in alpha-Fe, 2012 International Hydrogen Conference, Sep. 8~14 2012, Jackson, USA

Ryosuke Matsumoto, Shoichi Seki, Shinya Taketomi and Noriyuki Miyazaki, Molecular dynamics study of influence of hydrogen-affected lattice-defects energies on deformation behaviors of alpha-Fe, 2012 International Hydrogen Conference, Sep. 8~14 2012, Jackson, USA

松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸, 転位の易動度に及ぼす水素の影響~計算によるアプローチのレビュー~, 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), 2012年8月28日, 東京

武富紳也, 上田一雄, 松本龍介, 萩原世也, 宮崎則幸, 鉄の転位集積すべり面破壊に及ぼす水素の影響に関する分子静力学解析, 第17回分子動力学シンポジウム, 2012年6月5日, 東京

[その他]

ホームページ等

<http://www.me.saga-u.ac.jp/sentan/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武富 紳也 (TAKETOMI, Shinya)

佐賀大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号: 20608096