

CCSEにおける水素脆化研究 の取り組み

日本原子力研究開発機構（JAEA）
システム計算科学センター（CCSE）

海老原健一、山口正剛、板倉充洋

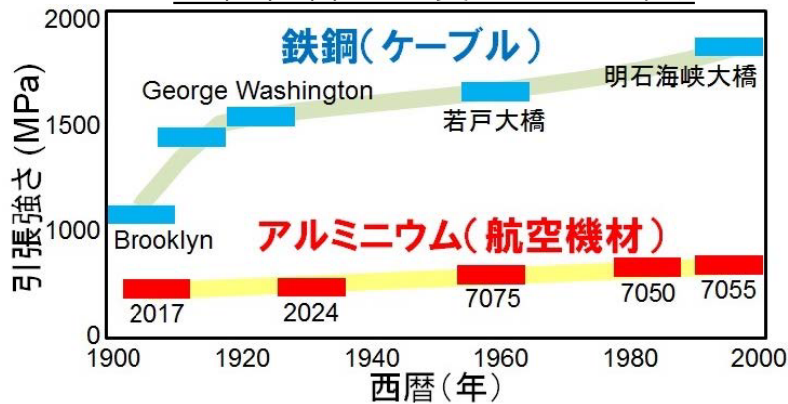
金属構造材料の高強度化

金属構造材料：社会インフラにおいて欠かせない

構造物の軽量化による経済性向上のため**高強度化**が進む
(高強度鋼、高強度アルミ合金など)

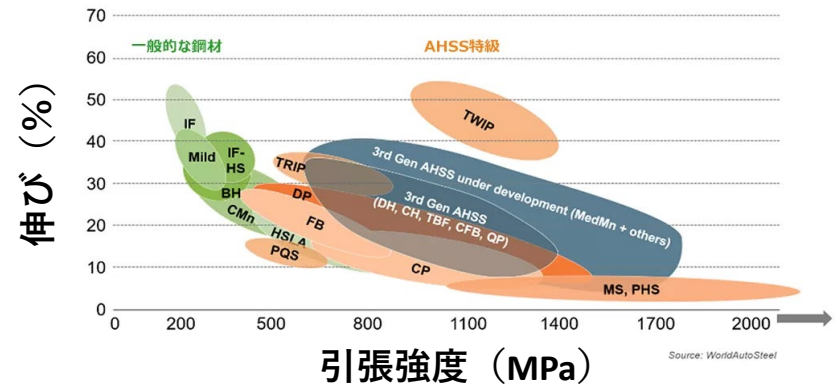


金属材料の強度向上の歴史



[九大プレスリリース(2022.02.07)]

先進高強度鋼 (AHSS) の開発



[<https://japanforming.com/先進高強度鋼ahssのガイドライン>]

カーボンニュートラルを達成するための**水素社会**
(目標2050年)



高強度な輸送パイプラインや
貯蔵タンクが必要



[環境省パンフレット]

JAEA：HTTRによる水素供給

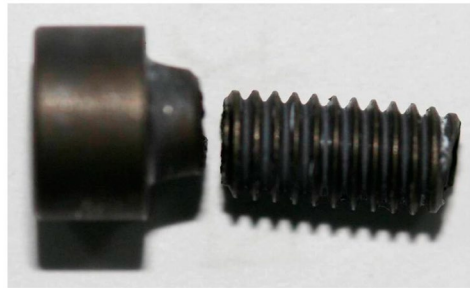


[第18回原子力機構報告会資料(2023)]

金属構造材料における水素脆化

- 材料強度が高くなるほど水素脆化による劣化が顕著

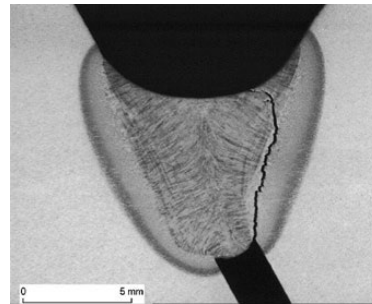
高力ボルトの遅れ破壊



[Zhang et al. Materials 9(2015)852]

水素侵入により供用中に突然破断

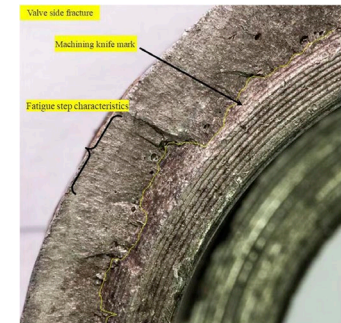
溶接部の低温割れ



[Kannengiesser et al. WeldWorld 57(2013)3]

溶接後冷ましている間にき裂が発生

疲労破壊の助長

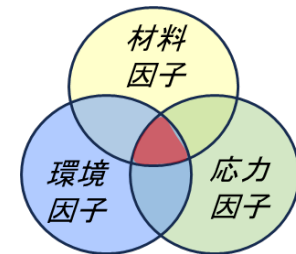


[Du et al. Front.Mater.10(2023)]

応力の負荷除荷の繰り返しによるき裂の進展が速くなる

- 水素脆化：材料中の水素が材料の強度（延性や靱性）を低下させる現象

- 材料、応力、環境の因子の相乗効果により発現
(応力腐食割れ(SCC)に類似)



高強度金属材料においては、水素脆化を理解し、その予測・予防が必要

水素脆化のメカニズム

- 腐食等で侵入した**水素が欠陥（転位、空孔、粒界、相界面等）と相互作用**し起こる。
- 水素は、欠陥ごとの固有の強さ（**水素トラップエネルギー**）で、欠陥に捕獲（トラップ）された状態で材料内に分布

• 格子脆化モデル

粒界や相界面に偏析した水素が原子間力を低下。

H-Enhanced DEcohesion (HEDE) model

• 水素助長局所塑性変形モデル

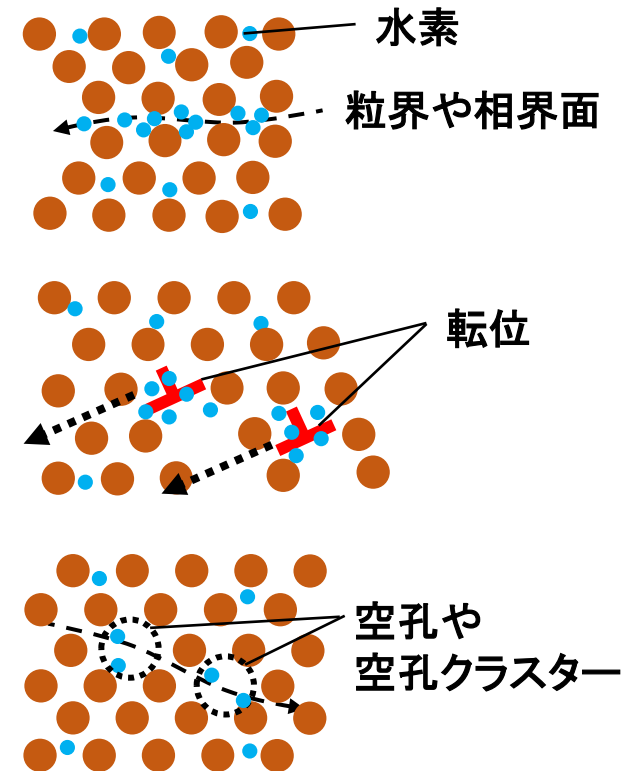
水素が転位の生成や運動を助長し、局所的な塑性変形を起こす。HEDEと相乗的に作用。

H-Enhanced Local Plasticity (HELP) model

• 水素助長ひずみ誘起空孔モデル

水素が塑性変形による空孔生成や凝集を助長し、空孔や空孔クラスターが延性的破壊を起こす。

H-Enhanced Strain Induced Vacancies (HESIV) model



[参考：高井、Sanyo Tech. Rep.22(2015)]

いずれのモデルについても、**実験的、理論的に検討されている現状**

水素の欠陥への影響や、水素分布状態（欠陥によるトラップ状態）を明確にすることが水素脆化の理解につながる

CCSEにおける水素脆化研究

第一原理計算による水素と欠陥の相互作用の評価

- **鉄粒界の水素トラップによる凝集エネルギー低下**
M. Yamaguchi, and J. Kameda: International Hydrogen Conference 2012 Hydrogen-Materials Interactions, (IHC2012) (2014)747-55.
- **アルミ粒界の水素トラップによる凝集エネルギー低下**
M. Yamaguchi, K. Ebihara, M. Itakura, T. Tsuru, K. Matsuda, and H. Toda: Comp. Mater. Sci. 156(2019)368-75.
- **鉄らせん転位と水素の相互作用**
M. Itakura, H. Kaburaki, M. Yamaguchi, and T. Okita: Acta Mater. 61(2013)6857-67
- **アルミ刃状転位芯の水素トラップエネルギー**
M. Yamaguchi, M. Itakura, T. Tsuru, and K. Ebihara: Mater. Trans. 62(2021)582-9

昇温脱離シミュレーションによる水素分布状態の推定

- **空孔を含む鋼材の昇温脱離スペクトル解釈**
K. Ebihara, Y. Sugiyama, R. Matsumoto, K. Takai, and T. Suzudo: Metall. Mater. Trans. A 52A(2021)257-69.
- **$\alpha - \gamma$ 二相鋼の昇温脱離スペクトル解釈**
K. Ebihara, D. Sekine, Y. Sakiyama, J. Takahashi, K. Takai, and T. Omura: Int. J. Hydrog. Energy 48(2023)30949-62.
- **アルミニウムの昇温脱離スペクトル解釈**
海老原健一、山口正剛、都留智仁、板倉充洋: 軽金属68(2018)596-602.

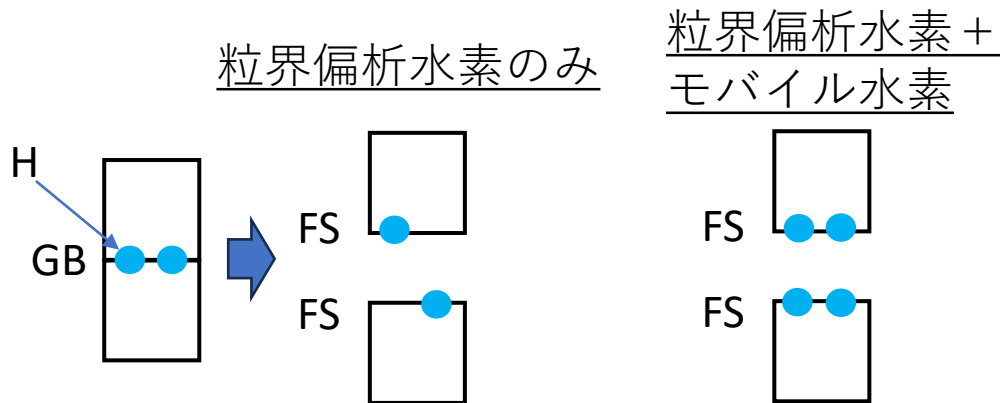
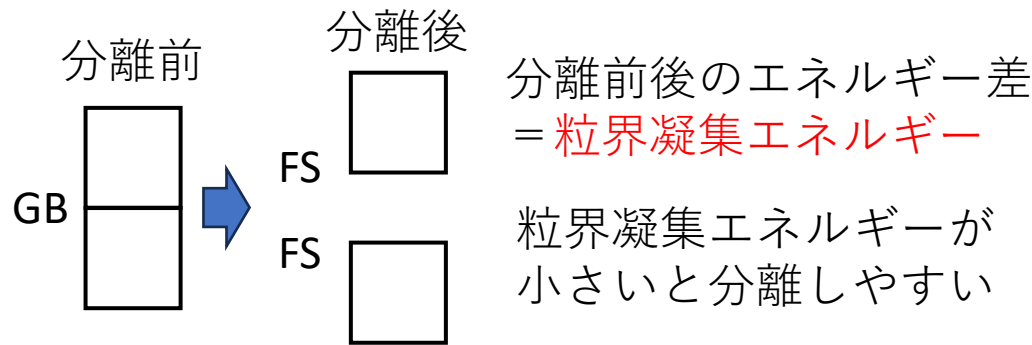
第一原理計算による水素と欠陥の 相互作用の評価

鉄粒界の水素トラップによる凝集エネルギー低下

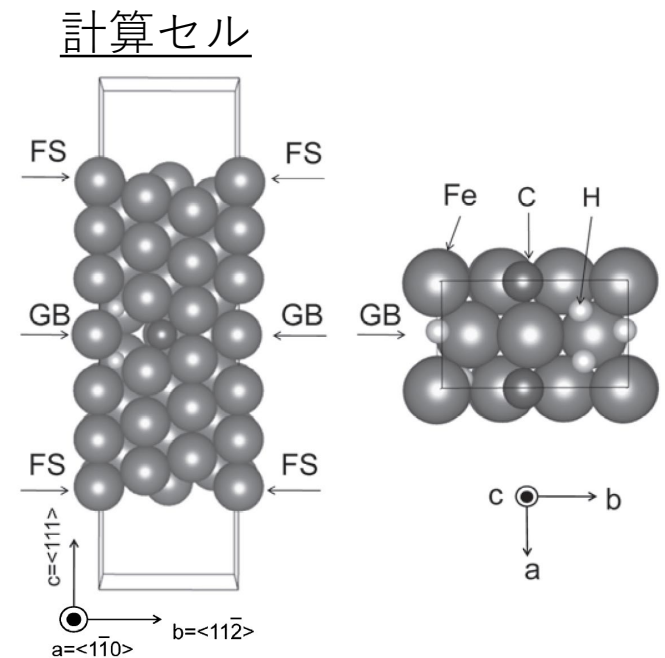
格子脆化 (HEDE) モデルの検証には、水素による粒界の強さ（凝集エネルギー）の低下について考察する必要がある。

計算方法

GB:粒界、FS:破面

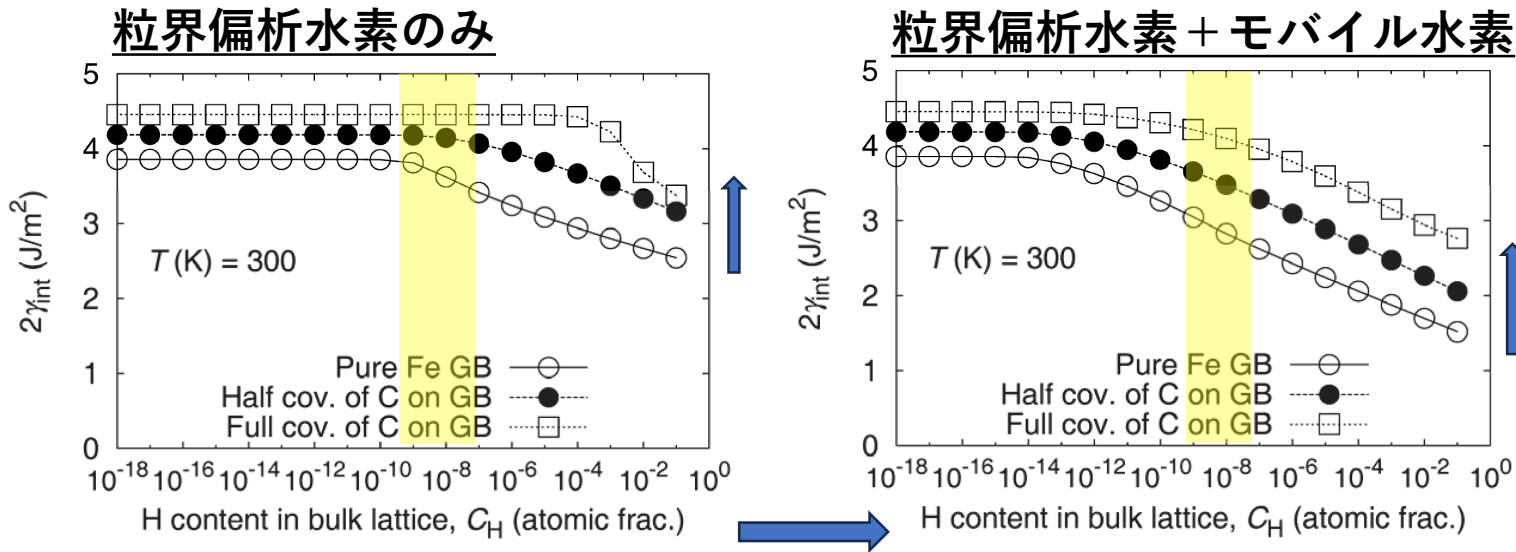


それぞれの状態のエネルギーを第一原理計算 (VASP) で計算



- 粒界偏析水素のみとモバイル水素も考慮した場合の**粒界凝集エネルギー**を評価
- さらに、それぞれに対する**粒界偏析炭素の影響**を評価

鉄粒界の水素トラップによる凝集エネルギー低下

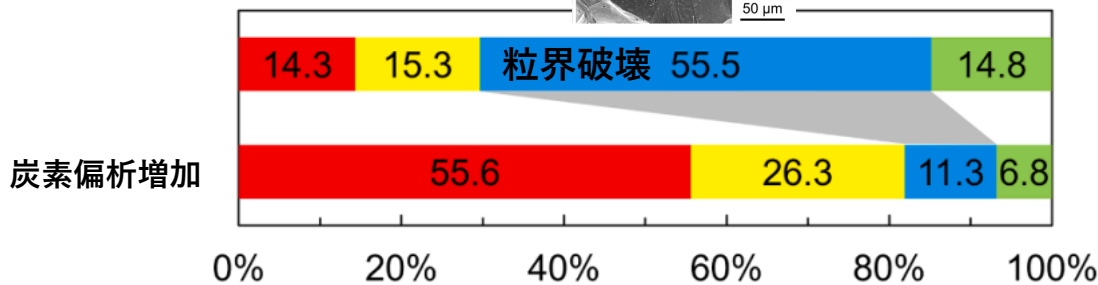
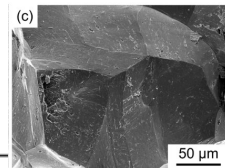


炭素偏析による
粒界凝集E上昇
↓
粒界破壊を抑制

モバイル水素の影響で凝集エネルギー減少

実験

3Mn-0.2Cマルテンサイト鋼

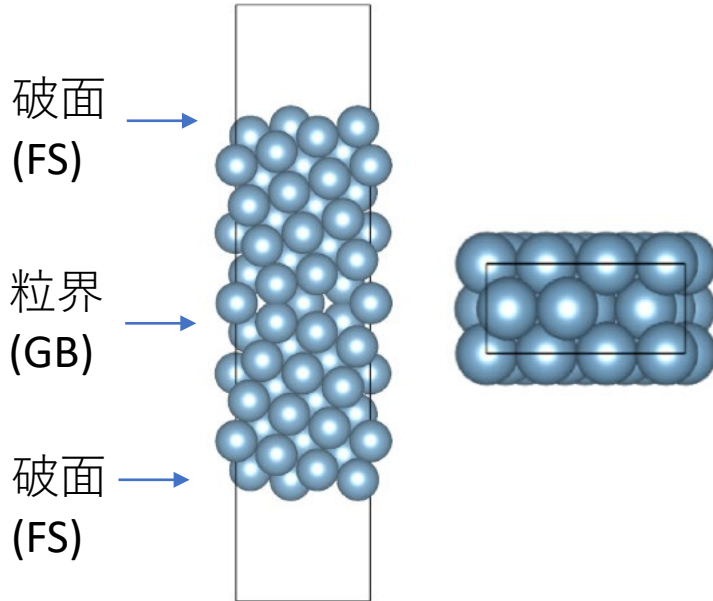


炭素偏析の増加により、
粒界破面割合が大幅減少

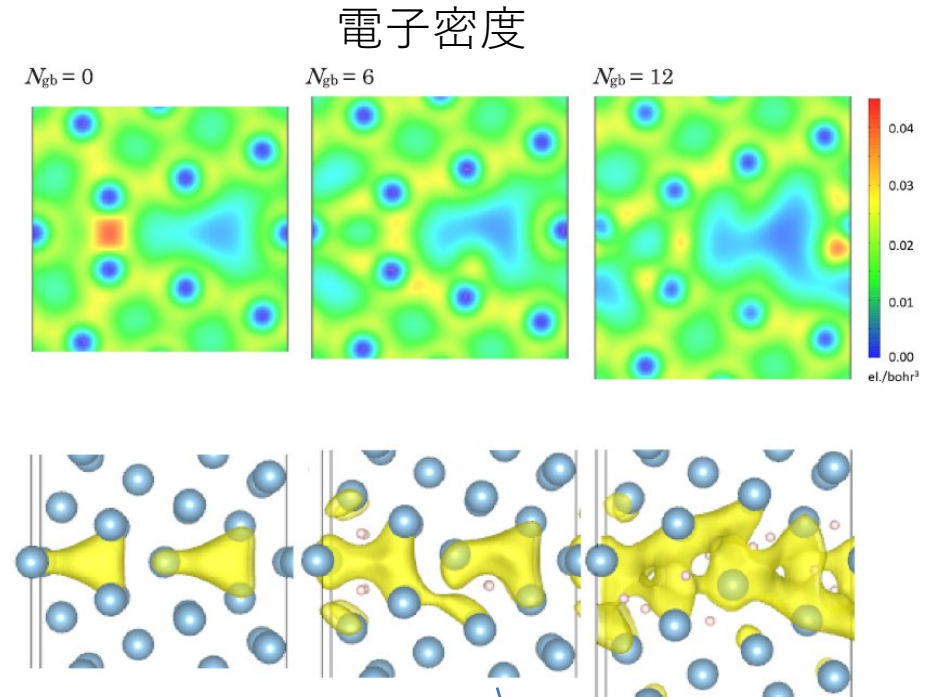
[K. Okada, etal. Scr. Mater.224(2023)115043.]

アルミ粒界の水素トラップによる凝集エネルギー低下

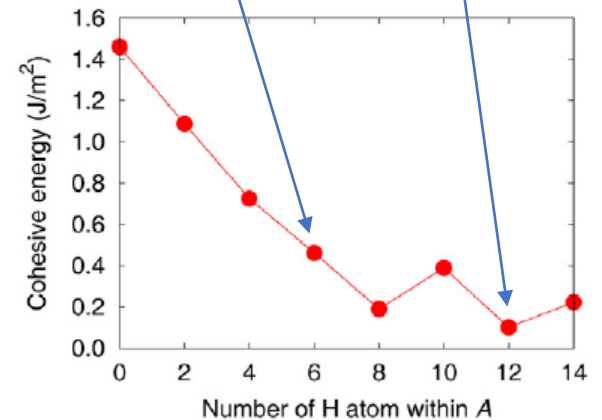
計算方法



計算結果



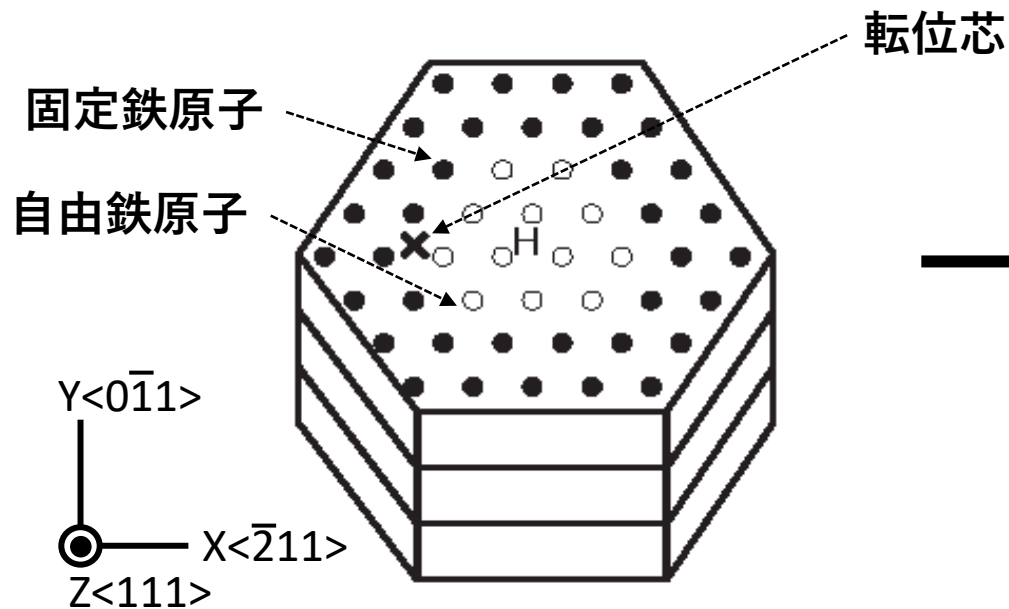
- アルミ粒界ではトラップ水素を増やすと粒界が分離する（鉄にはない現象）
- 粒界破壊の一因の可能性



鉄らせん転位と水素の相互作用

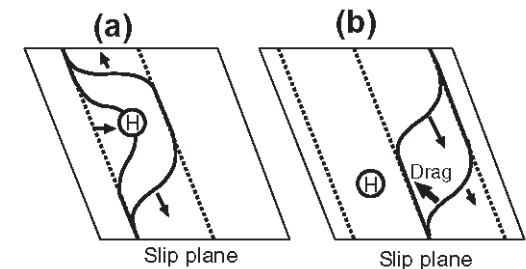
水素助長局所塑性変形 (HELP) モデルを検証するために、鉄のらせん転位と水素の相互作用について調べた。

計算方法



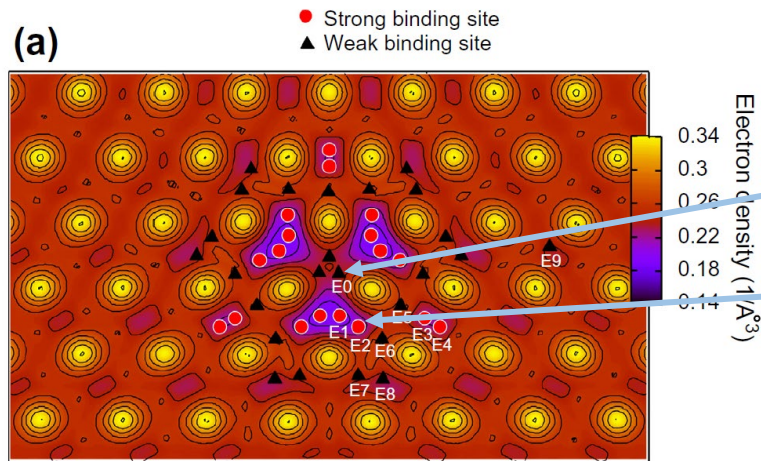
転位芯やその周辺での
水素トラップエネルギー
を評価

第一原理計算の結果と Line tension model を使い、
水素のらせん転位の移動への影響も考察



鉄らせん転位と水素の相互作用

様々な位置の水素トラップエネルギー



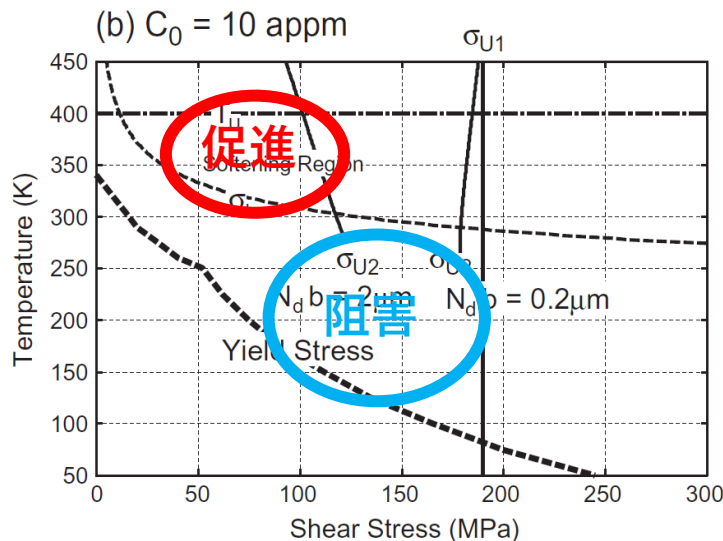
転位芯

$99 \pm 57 \text{ meV}$

最大水素トラップエネルギー

$256 \pm 32 \text{ meV}$

促進/阻害のおこる条件を特定

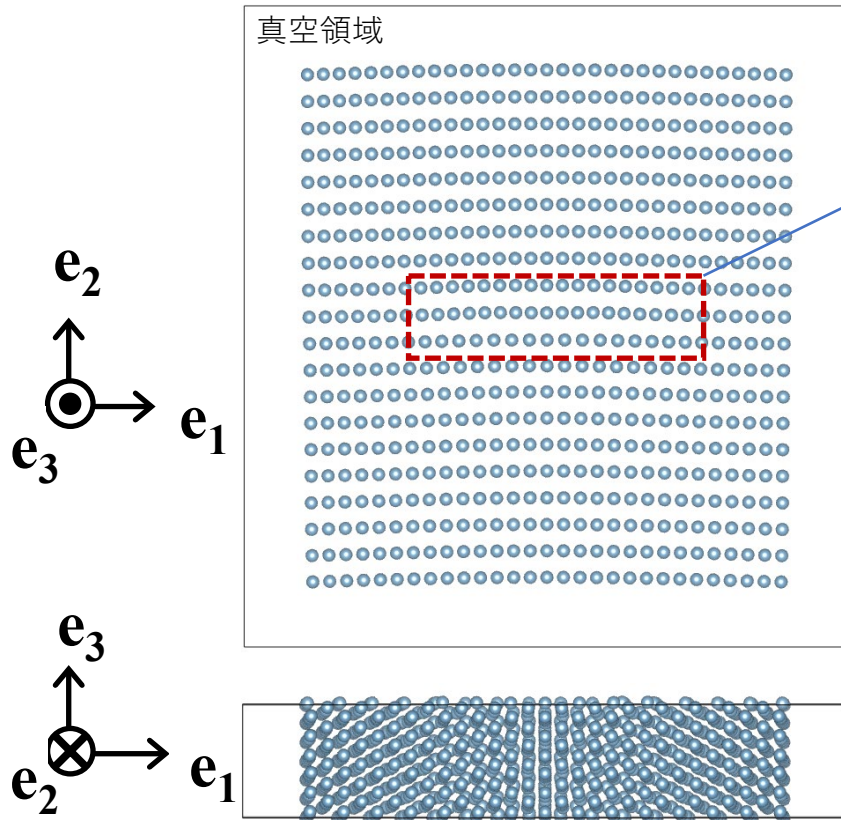


水素による転位運動の促進は限定的であり脆化への寄与は大きくない

アルミ刃状転位芯の水素トラップエネルギー

計算方法

DFT(VASP)計算セル

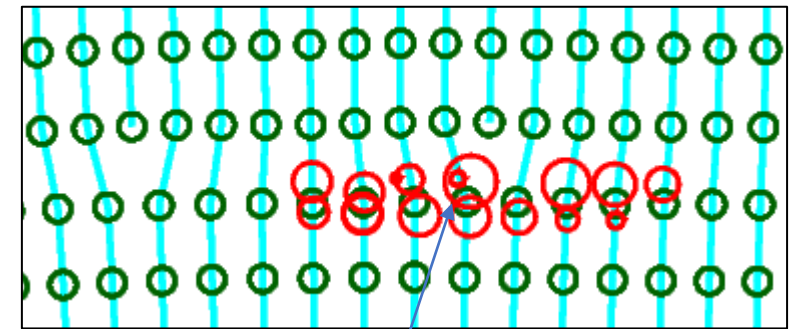
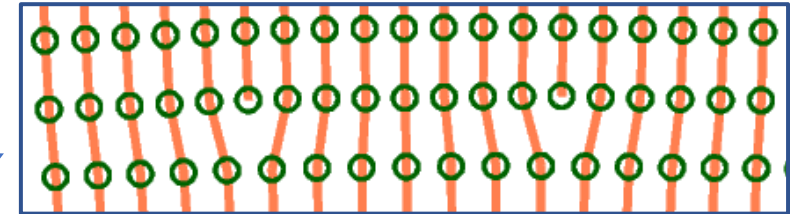


1200 Al atoms/cell

(真空近傍は原子固定672 atoms)

計算結果

部分転位芯(分裂約1nm)



(赤円の位置：水素原子位置、半径：水素トラップEサイズ)

部分転位芯近傍で最大の水素トラップE

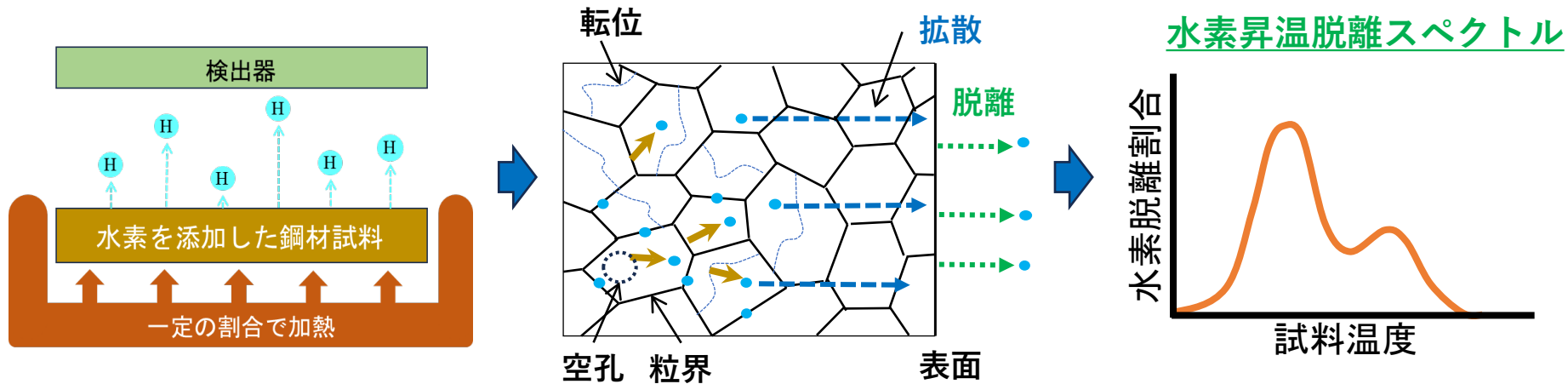
0.18 eV/H atom

- アルミ(刃状)転位芯トラップエネルギーは比較的小さい
- 合金中の水素分配計算に活用

昇温脱離シミュレーションによる 水素分布状態の推定

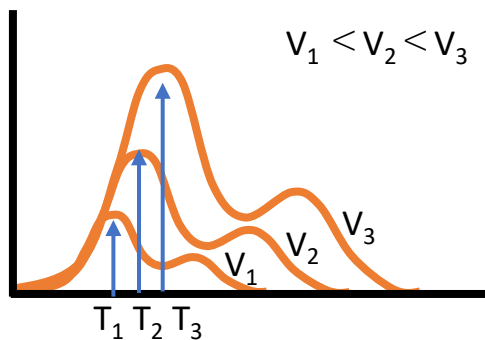
水素昇温脱離解析 (TDS)

水素を添加した材料を一定割合で加熱し、脱離する水素を測定



トラップエネルギーが異なる欠陥は異なる温度で水素を放出
昇温脱離スペクトルは水素トラップ状態を反映

昇温速度が異なるスペクトル



(V_1, T_1)
 (V_2, T_2)
 (V_3, T_3)

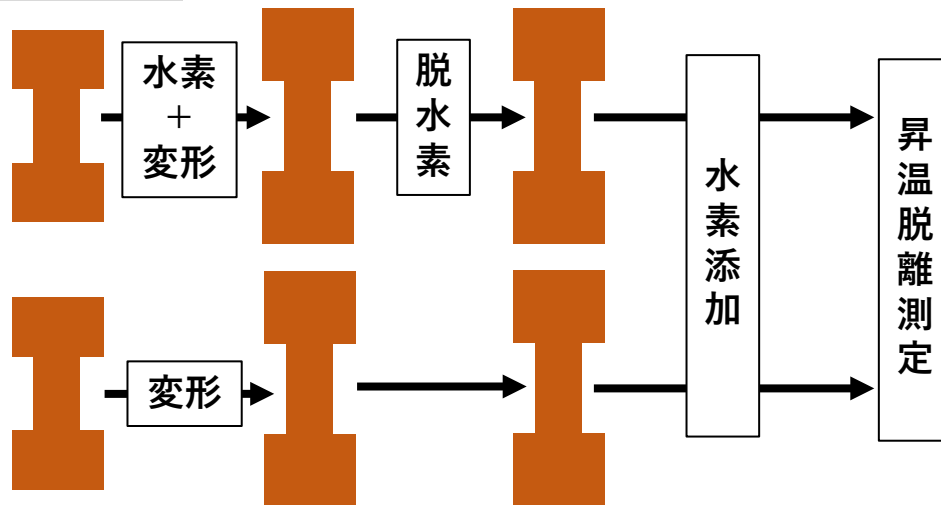
ピークに対応する欠陥の
トラップエネルギーを
実験的に評価可能

計算や実験で得た水素トラップエネルギーを組み入れた反応拡散方程式で昇温脱離スペクトルを再現し解釈することで、水素トラップ状態を推定

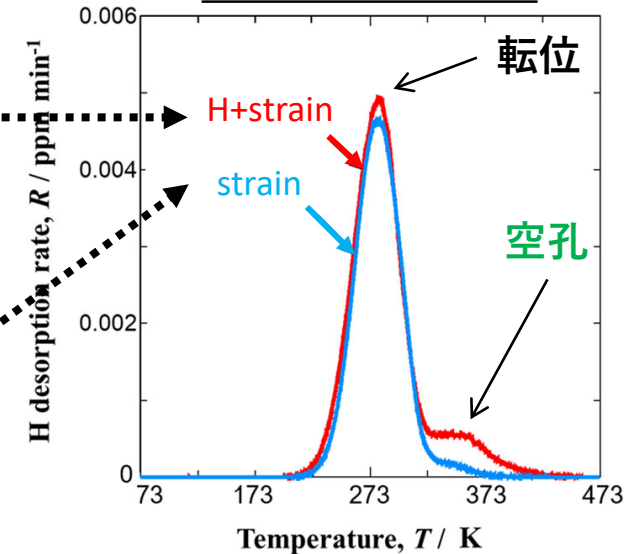
空孔を含む鋼材の昇温脱離スペクトルの解釈

水素助長ひずみ誘起空孔 (HESIV) モデルの評価には、水素トラップ状態とともに、水素とひずみに誘起される空孔や空孔クラスターの定量的見積もりが必要

実験方法



実験スペクトル



計算方法

- 転位・空孔・空孔クラスターの水素トラップ・デトラップを考慮した反応拡散方程式
- 空孔・空孔クラスターの拡散、凝集、解離の方程式

+

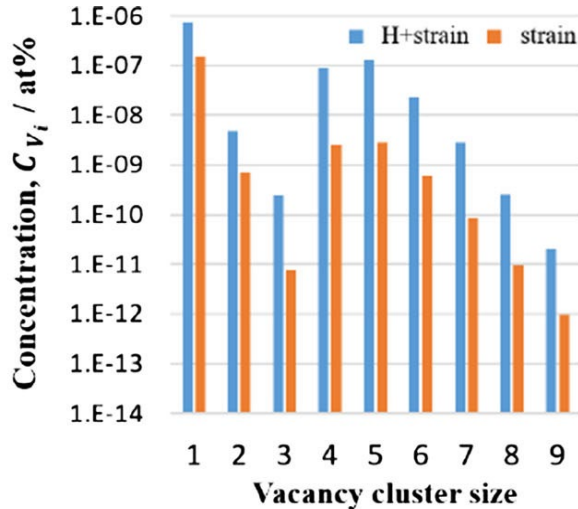
第一原理計算や分子静力学で見積もった空孔・空孔クラスターの水素トラップエネルギー、水素や空孔の拡散係数 (空孔9個分の空孔クラスターまで)

↓

実験条件に従って空孔クラスター成長過程と昇温脱離過程をシミュレーション

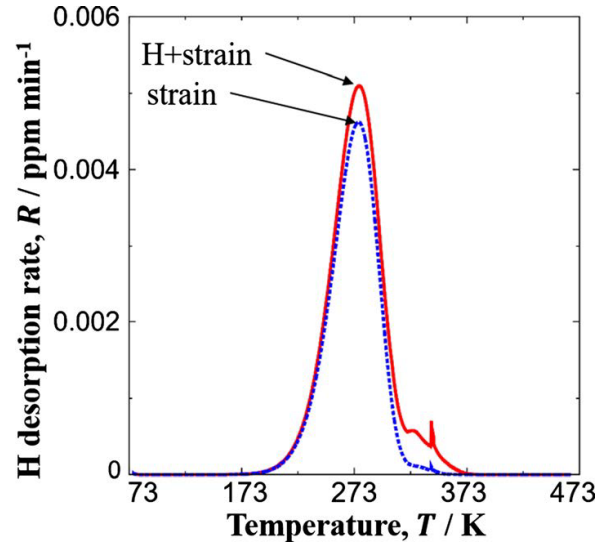
空孔を含む鋼材の昇温脱離スペクトルの解釈

昇温前の空孔クラスター分布

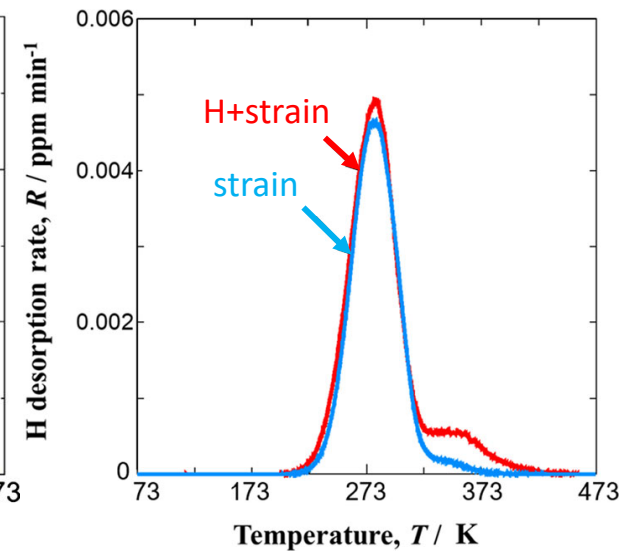


昇温前の処理をシミュレーション

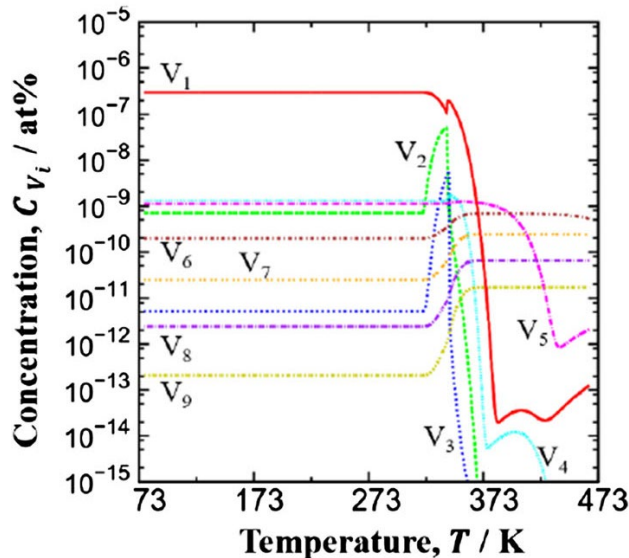
計算スペクトル



実験スペクトル



昇温中の空孔クラスター変化



- 水素とひずみが誘起した空孔・空孔クラスターの定量的な評価が可能

- 計算で評価したV2、V3の拡散が、実際より速い可能性

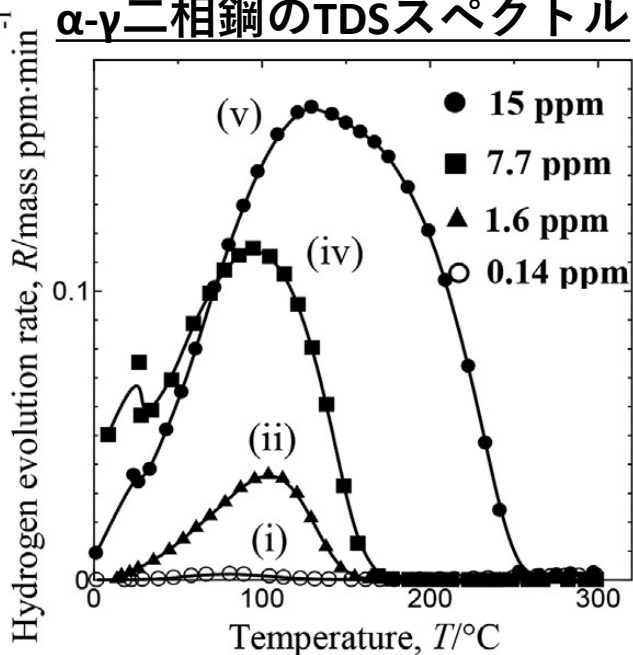
α - γ 二相鋼の昇温脱離スペクトル解釈

高強度鋼や先進高強度鋼などでは、水素を多くトラップするオーステナイト相 (γ 相) を含むため、その水素脆化への影響が懸念される。

→ γ 相内や界面での水素トラップについて考察

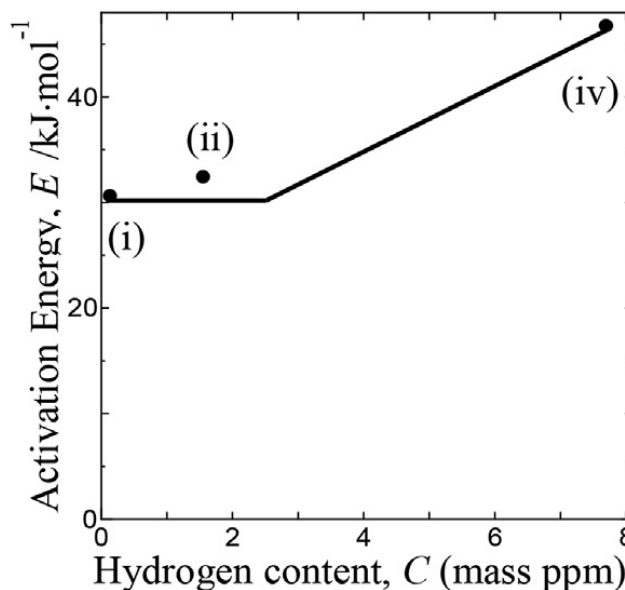
実験結果

α - γ 二相鋼のTDSスペクトル



[Sekine, et al., IOP Conf.Ser.Mater.Sci.Eng.461(2018)]

各ピークの水素トラップエネルギー



(i)のピークは炭化物起因

[Takahashi, et al., Mater.Char.178(2021)]

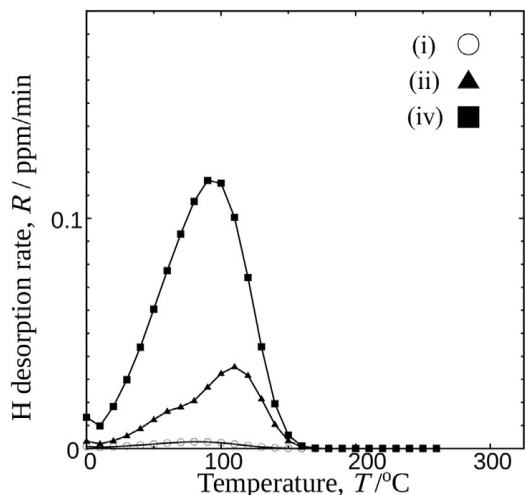
計算方法

実験で評価した水素トラップエネルギーを組み入れた、 α - γ 二相鋼の昇温脱離過程に対する2次元シミュレーションモデル

各水素トラップの影響を逐次的に取り入れて昇温脱離シミュレーション

α - γ 二相鋼の昇温脱離スペクトル解釈

計算スペクトル

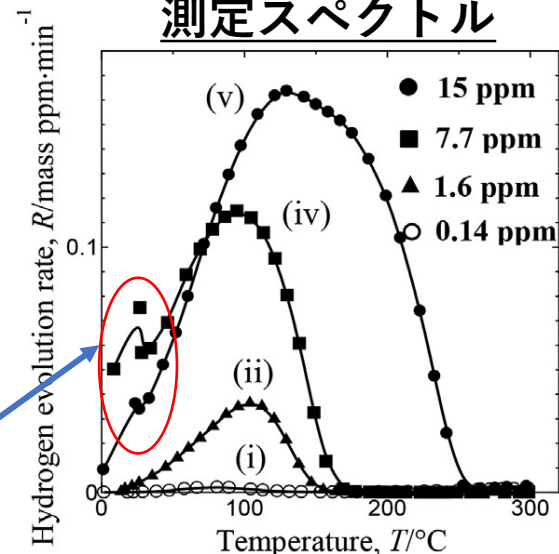


(ii)炭化物と α - γ 界面に起因
主に炭化物

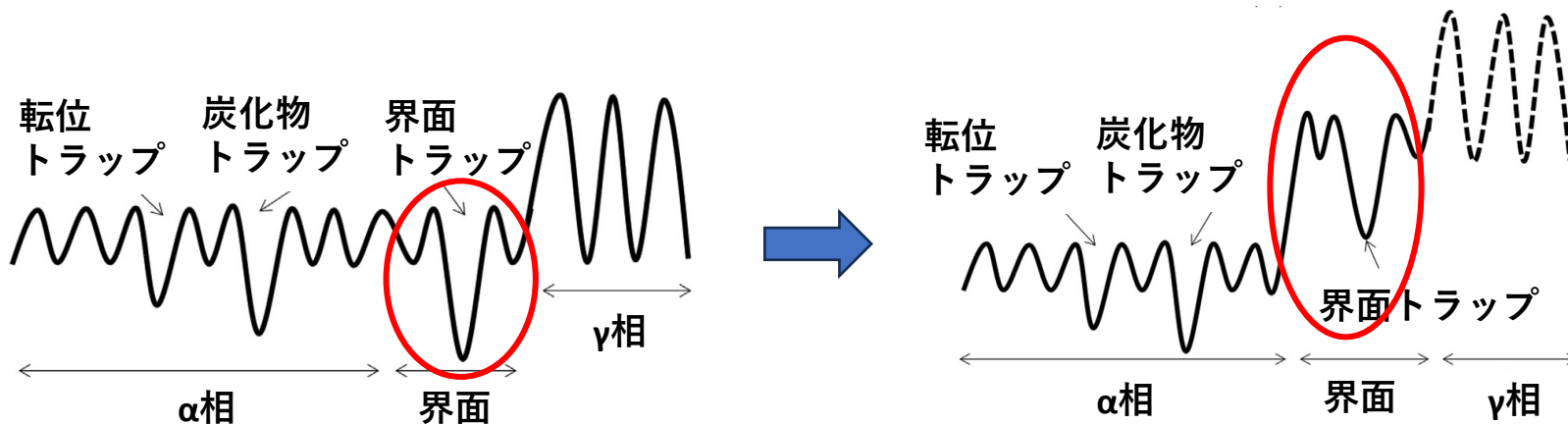
(iv)炭化物と α - γ 界面に起因
主に α - γ 界面

(v) α 相と γ 相の水素拡散を
同時に計算できず未再現
 γ 相内部の拡散に起因

測定スペクトル



水素に対するエネルギー配置の推定



界面トラップは α 相と γ 相の間より、むしろ γ 相内の表面付近にある可能性

アルミニウムの昇温脱離スペクトル解釈

アルミニウムの実験スペクトルの脱離ピークに対し異なる解釈の報告がある。
→ ピークが帰属する欠陥を推定し、実験スペクトルの特性を調査

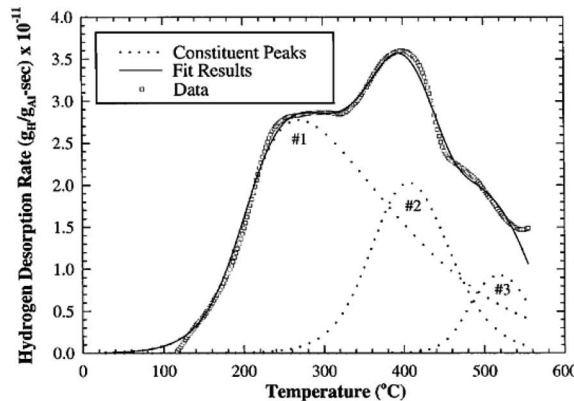
実験結果

Young-ScullyのTDSスペクトル

#1 格子拡散

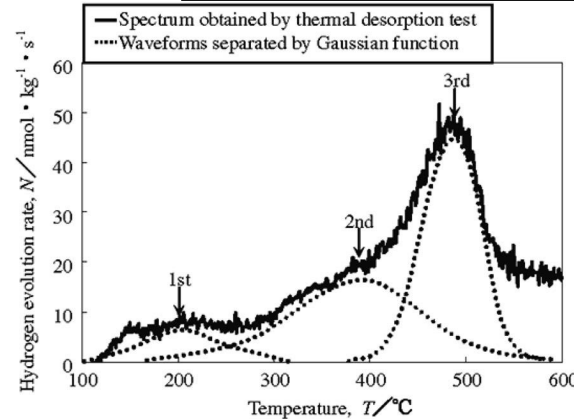
#2 転位

#3 空孔



[Young, Scully, Acta Mater.46(1998)]

Izumi-ItohのTDSスペクトル



1st 空孔輸送

2nd 転位

3rd ブリスター

[Izumi, Itoh, Mater.Trans.52(2011)]

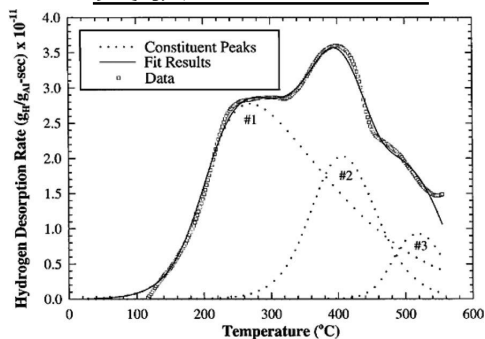
計算方法

- 従来の鉄鋼のTDSシミュレーションモデルをアルミニウムに適用
- 実験や計算で評価した水素トラップエネルギーを組み入れる

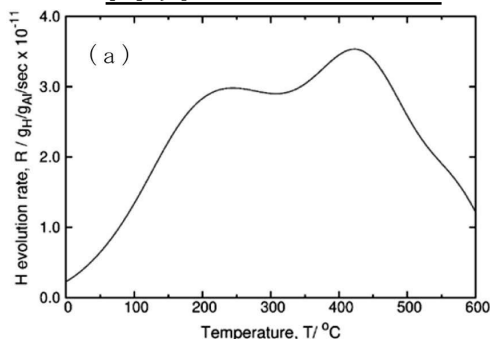
各水素トラップの影響を逐次的に取り入れて、実験条件に基づき昇温脱離シミュレーションを実施

アルミニウムの昇温脱離スペクトル解釈

実験スペクトル

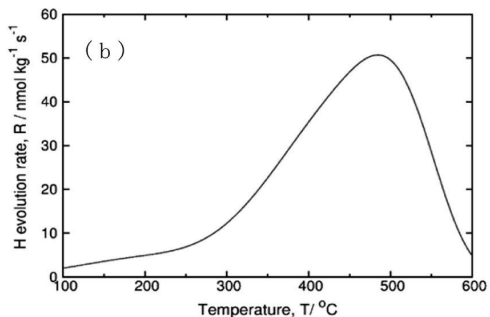
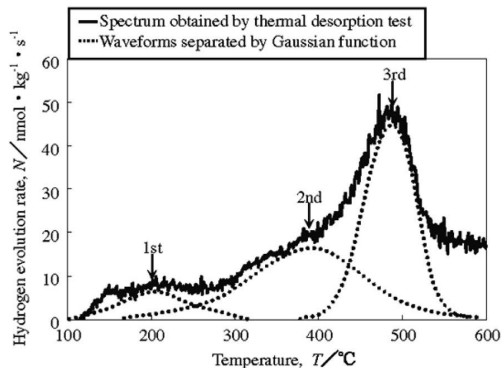


計算スペクトル



各脱離ピークの解釈

- #1 格子拡散 → 格子拡散 + 粒界
- #2 転位 → 転位
- #3 空孔 → 空孔



- 1st 空孔輸送 → 粒界
- 2nd 転位 → 転位
- 3rd ブリスター → ブリスター

実験と計算の水素トラップエネルギーの違い

[kJ/mol]

	粒界	転位	空孔	ブリスター
実験(TDS)	3.8	31.1	68.8	60.1
計算(DFT)	1.9~18	0(●), 16.4(⬇)	29~32	68 (表面)

実験値が計算値よりかなり大きい

トラップサイト量を可変としたシミュレーション
↓
昇温時におけるトラップサイト減少に起因する

水素脆化研究に関する活動

- 2007-2011 「鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発」 (NEDO)
- 2014-2018 戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) 「革新的構造材料」
「「界面」を通じた、構造材料における未解決課題克服のための技術構築」
(内閣府、JST)
- 2014-2019 産学共創基礎基盤研究プログラム「ヘテロ構造制御」
「水素分配制御によるアルミニウム合金の力学特性最適化」 (JST)
- 2019-
CREST 「革新的力学機能材料の創出に向けたナノスケール動的挙動と力学特性機構の解明」「ナノ～マクロを繋ぐトモグラフィ：界面の半自発的剥離」 (JST)
特許出願：アルミ合金の水素脆化防止：水素をトラップする析出物や晶出物を増加させ脆化低減
1. 特願2020-96333(九大, JAEA)、2. 特願2021-103677(九大, 岩手大, JAEA)、3. 特願2022-63424(九大, 岩手大, JAEA)
- 2019-2023 科研費「計算科学手法を用いた空孔型欠陥の定量的評価に基づく水素脆化モデルの検証」 (JSPS)
- 2009-2013 「水素脆化研究の基盤構築」研究会 (ISIJ 材料の組織と特性部会)
- 2015-2018 「水素脆化の基本要因と特性評価」研究会 (ISIJ 材料の組織と特性部会)
- 2015-2019 「水素と力学特性研究部会」 (JILM)
- 2019-2024 「アルミニウム中の水素と材料物性研究部会」 (JILM)

実施中の研究

オーステナイト鋼の第一原理計算

オーステナイト鋼に関する第一原理計算は、以下の理由でフェライト鋼より困難

- 常磁性を表すため3次元のランダムなスピン方向を考慮する必要がある
- CrやNiなどの合金元素の影響が大きい。

ステンレス鋼の水素脆化を検討するためには取り組む必要がある。

三次元スピンを↑と↓の二種類に限定。二種類の鉄原子として扱う
→ Fe 1, Fe 2, Cr, Niの4元合金

64原子の体系で3000種類の配置を作成し学習→ポテンシャル
6000原子の体系で有限温度のフォノン分散を計算 (スピンはAll↑ or ↑↓ランダムに固定)

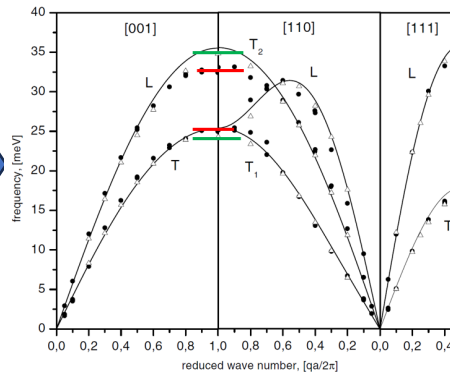


Fig. 1. Phonon-dispersion curves of Fe-18Cr-12Ni-2Mo (circles) and Fe_7Ni_3 [7] (triangles). Drawn lines correspond to the calculation assuming axially symmetric forces including three nearest-neighbour shells (AS3 model)

Fe-18Cr-12Ni-2Mo

Appl. Phys. A 74 [Suppl.], S1013–S1015 (2002)

Q=(0,0,1)の値を実験と比較
強磁性の場合は
Fe70Ni30
常磁性の場合は
Fe70Cr18Ni12Mo2
のデータと高精度で一致！

まとめ

金属材料の水素脆化研究として、「第一原理計算による水素と欠陥の相互作用の評価」、および「昇温脱離シミュレーションによる水素トラップ状態の推定」に関して紹介した。

今後、産学および機構内等と連携し、さらに水素脆化研究を推進し、得られる技術や知見を原子力材料の脆化研究に生かしていきたい。