炭素鋼における水素助長疲労き裂進展の抑制

竹内悦男¹ 早川正夫¹ 松岡三郎²

¹独立行政法人物質・材料研究機構

²九州大学

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 12 (2012), pp. 647–652

© 2012 The Japan Institute of Metals

Suppression of Hydrogen-Assisted Fatigue Crack Growth in Carbon Steels

Etsuo Takeuchi¹, Masao Hayakawa¹ and Saburo Matsuoka²

¹National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0047

²Kyushu University, Fukuoka 819-0395

Carbon steels with high resistance to hydrogen-assisted fatigue crack growth were successfully produced by addition of a carbide forming element and refinement of ferrite grain size. In carbon steels containing vanadium (V), titanium (Ti) or niobium (Nb), fine carbide (VC, TiC or NbC) precipitation and the refinement of grain size below 1 μm was achieved by caliber rolling at 833 K. In standard JIS-S45C carbon steel, hydrogen charging increased the fatigue crack growth rate to about 25 times that of non-charged steel. In contrast, for carbon steels containing carbide forming elements, the hydrogen-assisted fatigue crack growth was either absent or at most two times as fast as that of non-charged steels.

(Received June 25, 2012; Accepted September 7, 2012; Published December 1, 2012)

Keywords: hydrogen embrittlement, fatigue, crack growth, carbon steels, ultrafine grained microstructure, carbide-forming elements

1. 緒 言

地球環境保全と化石燃料枯渇の観点から、燃料電池自動車や定置燃料電池の水素エネルギーシステム、水素ステーションや水素パイプラインの水素エネルギーインフラの開発が進められている。しかし、水素は金属材料を脆化させるので、日本では燃料電池自動車の高圧水素容器ライナーや弁に使用できる材料として、オーステナイト系ステンレス鋼 JIS-SUS316L とアルミニウム合金 JIS-A6061-T6 の 2 種類しか認められていない^{1,2)}。JIS-SUS316L と JIS-A6061-T6 は水素脆化を引き起こし難い材料として選定され、JIS-SUS316L は水素ステーションの配管や弁にも多く用いられている。しかしながら、JIS-SUS316L と JIS-A6061-T6 は高価である。

そこで、燃料電池自動車や水素ステーションの価格を下げる点から、低コストの炭素鋼の使用が検討されている。しかし、水素は炭素鋼の強度特性を低下させる。例えば、水素パイプライン候補の炭素鋼鋼管 JIS-SGP³⁾ ならびに溶接構造用鋼板 JIS-SM490B⁴⁾ の疲労き裂進展速度は、未チャージ試験片の疲労き裂進展速度に比べ、水素チャージ試験片の疲労き裂進展速度はそれぞれ約 10 倍と約 30 倍加速することが報告されている。したがって、水素で疲労特性が低下しない炭素鋼が開発できると、燃料電池自動車や水素ステーションの経済性と安全性を両立させることが可能となる。

本研究では、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)

の炭化物形成元素の添加とフェライト結晶粒の微細化を組み合わせ、水素によって助長される疲労き裂進展の加速を大幅に抑制できる炭素鋼の創製に成功した。炭化物形成元素の添加とフェライト結晶粒微細化を組み合わせた理由は以下の実験事実による。

山崎ら⁵⁾は、改良オースフォームを施した焼もどしマルテンサイト組織の低合金鋼 JIS-SCM440 の遅れ破壊特性が、通常の焼入れ・焼もどし鋼の遅れ破壊特性に比べて向上することを報告している。また、早川ら^{6,7)}は、改良オースフォームと焼入れ・焼もどしを施した低合金鋼 JIS-SCM440 の組織を原子間力顕微鏡 (AFM) で詳細に観察し、改良オースフォーム鋼ではマルテンサイトブロックが微細化することによって、水素集積サイトである旧オーステナイト(γ)粒界上のセメンタイト密度が低下することを見出した。この結果から、彼らは、改良オースフォームによる焼もどしマルテンサイト組織の微細化が遅れ破壊特性を向上させると指摘した。

遅れ破壊特性の向上は、微細に析出した Ti 炭化物や V 炭化物による水素トラップ効果によっても達成できることが報告されている^{8,9)}。そこで、蛭川ら¹⁰⁾は、V を添加した低合金鋼 (0.30C–0.30Si–0.31Mn–1.00Cr–0.70Mo–0.35V; mass%) に改良オースフォームを施し、室温大気中でギガサイクル疲労特性を調べた。このような高強度鋼のギガサイクル疲労においては、 10^7 回以上の繰返し数で非金属介在物が破壊起点となり、疲労強度が低下する。この場合、村上ら¹¹⁾は、破壊起点の介在物の周辺に ODA (Optically Dark Area) が存在することを発見した。彼らは、ODA は介在物にトラップさ

れている水素によって引き起こされる水素脆化で形成され、また疲労強度を低下させる初期欠陥寸法としては、介在物直径に ODA 寸法を加算した寸法を用いるべきであると提案した。蛭川ら¹⁰⁾の結果は、V 添加低合金鋼に焼入れ・焼もどしを施した場合よりも改良オースフォームを施した場合のほうが ODA は小さくなり、ギガサイクル疲労強度は高くなった。この結果から、改良オースフォームによる焼もどしマルテンサイトブロックの微細化と微細な V 炭化物の析出は高強度鋼のギガサイクル疲労強度の向上に有効であると考察した。

上述の焼もどしマルテンサイト組織を有する低合金鋼の実験事実を基にすると、炭素鋼においても同様に、炭化物形成元素の添加とフェライト結晶粒の微細化によって、水素によって助長される疲労特性の低下を防ぐことができると期待される。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1 に本研究で用いた供試材の化学成分を示す。供試材の 1 つは炭素(C)量 0.05 mass% の低炭素鋼である。この炭素鋼を母材とし、S05C と名付ける。S05C に 0.25 mass% の Ti, 0.27 mass% の V, 0.45 mass% の Nb の炭化物形成元素をそれぞれ添加した 3 種類の炭素鋼を製造した。なお、それぞれの添加量は、数値上では 0.05 mass% C に対して、TiC, VC, NbC の化学量論を満たしている。これらの炭素鋼をそれぞれ Ti-S05C, V-S05C, Nb-S05C と名付ける。S05C, Ti-S05C, V-S05C, Nb-S05C については、フェライト結晶粒を微細化するため、前報¹²⁾の加工熱処理条件を参考にしており、直径 80 mm の丸棒を 1443 K で 1 h 保持した後、833 K で減面率 95% の溝ロール圧延を施し、水冷した。溝ロール圧延後に得られた丸棒の直径は 17 mm である。なお、比較材として、中炭素鋼 JIS-S45C を準備した。JIS-S45C には 1118 K-0.5 h 保持後水冷の焼入れと、823 K-1 h の焼もどしを施した。

Fig. 1(a) と (b) に Ti-S05C 細粒鋼の組織を透過電子顕微鏡(TEM)と 3% ナイタルによる化学腐食面の走査電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した結果を示す。観察位置と方向は丸棒中心部の横断面である。Fig. 1(b)の化学腐食面では表面凹凸が大きく、エッチングにむらがあるものの網目状を呈している。一つの網目を結晶粒と仮定するとサイズは 1 μm 程度である。一方、(a)の TEM 像においては結晶粒が明瞭に判別可能で、フェライト結晶粒径は 1 μm 以下である

ことがわかる。他の細粒鋼 S05C, V-S05C, Nb-S05C においても、フェライト結晶粒径は 1 μm 以下であった。

Fig. 2 に V-S05C 細粒鋼のレプリカ抽出膜の TEM 像を示す。エネルギー分散型 X 線分析(EDX)により、炭化物形成元素を添加した細粒鋼 Ti-S05C, V-S05C, Nb-S05C では、それぞれ TiC, VC, NbC が形成されており、それらの炭化物のほとんどはおよそ 10~200 nm 程度であった。また、パーライト相は存在していなかった。

Table 2 に供試材の機械的性質を示す。上述の方法で製造

Fig. 1 Microstructure of the fine-grained Ti-S05C steel. (a) TEM image. (b) SEM image of the 3% nital-etched surface.

Fig. 2 TEM image of extraction replica of vanadium carbides (VC) precipitates in the fine-grained V-S05C steel.

Table 1 Chemical compositions. (mass%)

Material	C	Si	Mn	P	S	Ti	V	Nb
S05C	0.05	0.30	1.50	0.001	0.001			
Ti-S05C	0.05	0.30	1.51	0.001	0.001	0.25		
V-S05C	0.05	0.31	1.51	0.002	0.001		0.27	
Nb-S05C	0.05	0.31	1.52	0.001	0.002			0.45
JIS-S45C	0.47	0.18	0.63	0.014	0.003			

Table 2 Mechanical properties.

Material		Tensile properties				Hydrogen content, H_c (mass ppm)
		0.2% proof stress, $\sigma_{0.2}$ /MPa	Tensile strength, σ_B /MPa	Elongation, δ (%)	Reduction of area, ϕ (%)	
S05C	Hydrogen-free	873	924	21	63	0.92
	Hydrogen-charged	879	920	18	67	
Ti-S05C	Hydrogen-free	671	790	20	79	5.37
	Hydrogen-charged	683	789	18	69	
V-S05C	Hydrogen-free	935	937	20	76	2.38
	Hydrogen-charged	943	946	18	76	
Nb-S05C	Hydrogen-free	772	883	18	74	4.31
	Hydrogen-charged	778	885	17	65	
JIS-S45C	Hydrogen-free	778	906	20	62	1.02
	Hydrogen-charged	808	921	18	50

Fig. 3 Hydrogen content as a function of charging time.

した細粒鋼の引張強度は、母材の S05C で 924 MPa、炭化物形成元素をそれぞれ添加した場合、Ti-S05C で 790 MPa、V-S05C で 937 MPa、Nb-S05C で 883 MPa である。比較材の JIS-S45C の引張強度は 906 MPa である。Table 2 には水素チャージされた試験片の結果も示されているが、いずれの材料においても、未チャージ試験片との強度差は小さかった。

2.2 水素チャージ方法

水素チャージは 313 K に保った 20 mass% チオシアン酸アンモニウム水溶液中に試験片を浸漬して行った。Fig. 3 に水素チャージ時間と吸蔵水素量の関係を示す。吸蔵水素量は直径 8 mm、長さ 20 mm の丸棒試験片を用いて測定した。いずれの材料においても、吸蔵水素量は 24 h 程度で飽和している。このため、疲労試験片の浸漬時間は 48 h とした。48 h 浸漬での飽和水素量は、母材の S05C と比較材の JIS-S45C で 1 mass ppm 程度であるのに対して、炭化物形成元素をそれぞれ添加した材料の Ti-S05C、V-S05C、Nb-S05C では 3~6 mass ppm と多くなっている。すなわち、これらの結果は、TiC、VC、Nb の微細な炭化物が水素トラップと

して作用していることを示唆している。

吸蔵水素量はガスクロマトグラフィ方式の昇温脱離分析装置 (TDA) で測定した。昇温速度は 100 K/h、昇温到達温度は 827 K である。623 K より高温側では水素がほとんど放出されなかったため、623 K までに放出される累積水素量を吸蔵水素量とした。

2.3 疲労試験方法

疲労寿命試験は、容量 50 kN の油圧サーボ式疲労試験機を用い、応力比 $R = -1$ 、繰返し速度 $f = 0.2, 2$ Hz ならびに 30 Hz で行った。荷重形式は軸荷重である。疲労試験片は平滑丸棒試験片と切欠き丸棒試験片の両方を採用した。平滑丸棒試験片の試験部は直径 8 mm、長さ 16 mm である。切欠き丸棒試験片は、平滑丸棒試験片の試験部中央に深さ 0.7 mm の V 溝環状切欠きを導入して作成した。切欠きの応力集中係数 K_t は 3.7 である。

疲労き裂進展試験は、菊川ら¹³⁾が開発した試験方法を参考にし、切欠き板状試験片を用い、曲げ荷重の下で行った。切欠き板状試験片は幅 12 mm、厚さ 10 mm、深さ 1.5 mm の V 溝切欠きである。試験機は容量 10 kN の油圧サーボ疲労試験機を採用した。比較材の JIS-S45C の場合、素材が大きかったため、疲労き裂進展試験では幅 50 mm、厚さ 10 mm のコンパクトテンション (CT) 試験片も併用した。 $f = 30$ Hz の高速試験では、 $R = 0.1$ のもとで ΔK を減少させる方法 (R 一定 ΔK 減少試験) と最大荷重 P_{max} 一定の下で ΔK を減少させる方法¹⁴⁾ (P_{max} 一定 ΔK 減少試験) の 2 種類を用いた。水素チャージ試験片の疲労き裂進展特性に及ぼす試験繰返し速度の影響を調べるため、 $R = 0.5$ 、 $f = 0.2$ Hz と 2 Hz の下で荷重幅 ΔP を一定にした試験を行った (ΔP 一定試験)。

疲労試験終了後、ただちに試験部の残留水素量を TDA で測定した。

3. 実験結果および考察

疲労特性に及ぼす水素の影響は、き裂発生よりもき裂進展に対して大きいことが報告されている¹⁵⁻¹⁷⁾。平滑丸棒試験片を用いた疲労寿命試験で得られる応力振幅 σ_a と破断繰返

し数 N_f の関係 (S - N 特性) においては, N_f の大部分が疲労き裂発生寿命 N_i で占められることが知られている. 本研究においても, 疲労き裂発生寿命 N_i に及ぼす水素の影響を調べるため, 焼入れ・焼もどしの JIS-S45C の平滑丸棒試験片を用いて S - N 特性を求めた. その結果, 水素チャージ試験片の S - N 特性は, $f=0.2, 2, 30$ Hz のいずれの繰返し速度においても, 未チャージ試験片の S - N 特性とほぼ一致した. すなわち, 水素は疲労き裂発生にほとんど影響を及ぼさないことが確認された. そこで, 以下では疲労き裂進展に及ぼす水

素の影響について述べる.

Fig. 4 に, 切欠き丸棒試験片で得られた S - N 特性を示す. 水素チャージ試験片のそれぞれのプロットに付けた数値は疲労試験後の試験片の残留水素量 (mass ppm) である. 水素チャージした切欠き試験片の S - N 特性に及ぼす繰返し速度の影響は, 試験片からの水素放出が小さい高応力 ($\sigma_a = 350$ MPa)・低寿命側で調べた.

Fig. 4(a) に示される焼もどし JIS-S45C の場合, 水素チャージ試験片の破断繰返し数 N_f は, 応力振幅 $\sigma_a = 350$ MPa

Fig. 4 S - N diagrams of the hydrogen-charged and hydrogen-free specimens. (a) Tempered JIS-S45C steel. (b) Fine-grained S05C steel. (c) Fine-grained Ti-S05C steel with carbides. (d) Fine-grained V-S05C steel with carbides. (e) Fine-grained Nb-S05C steel with carbides.

において 30 Hz から 0.2 Hz まで繰返し速度が遅くなるほど、低下した。未チャージ試験片の破断繰返し数 N_f に対する 0.2 Hz での水素チャージ試験片の破断繰返し数 $(N_f)_H$ の

Fig. 5 da/dN - ΔK diagrams of the hydrogen-charged and hydrogen-free specimens. (a) Tempered JIS-S45C steel. (b) Fine-grained S05C steel. (c) Fine-grained V-S05C steel with carbides.

比は $(N_f)_H/N_f \approx 1/10$ となった。平滑丸棒試験片とは逆に切欠き丸棒試験片では、破断寿命に対して疲労き裂進展寿命が占める割合が多くなる。この点から考えると、JIS-S45C では、水素によって疲労き裂進展が約 10 倍加速されたことになる。一方、Fig. 4(b) に示す細粒鋼母材の S05C ならびに Fig. 4(c)~(e) に示される炭化物形成元素を添加した細粒鋼の場合、水素チャージ試験片の疲労寿命は、繰返し速度が遅くなるほど低下するが、その低下量は、JIS-S45C に比べると、小さかった。

以上の実験結果より、炭化物形成元素の添加とフェライト結晶粒の微細化は、水素によって助長される疲労き裂進展の加速を抑制すると考えられる。このことをより明確にするために、細粒鋼母材 S05C ならびに V 添加した細粒鋼 V-S05C を用い、疲労き裂進展試験を行った。

Fig. 5 に疲労き裂進展速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係を示す。水素チャージ試験片の結果に付けた数値は疲労試験後の残留水素量である。Fig. 5(a) の JIS-S45C においては、 R 一定 ΔK 減少法 ($R=0.1$)、 $P_{\max}$ 一定 ΔK 減少法 ($R=0.5 \sim 0.9$)、 ΔP 一定試験法 ($R=0.5$) の 3 つの試験方法にかかわらず、水素チャージ試験片の疲労き裂進展速度は、高 ΔK 側において加速し、未チャージ試験片の疲労き

Fig. 6 Summary of hydrogen effect on fatigue life N_f and fatigue crack growth rate da/dN . (a) Plots of $(N_f)/(N_f)_H$ versus frequency. (b) Plots of $(da/dN)_H/(da/dN)$ versus frequency.

裂進展速度に比べると、10 倍以上に大きくなった。一方、Fig. 5(b)と(c)の S05C と V-S05C では水素チャージ試験片におけるき裂進展速度の加速が抑制されている。特に、V-S05C では、水素チャージ試験片と未チャージ試験片の疲労き裂進展速度はほぼ一致する。

Fig. 6 に、疲労き裂進展に及ぼす水素の影響をまとめて示す。Fig. 6(a)は切欠試験片で得られた $\sigma_a=350$ MPa における疲労寿命比 $N_f/(N_f)_H$ と繰返し速度 f の関係である。 $N_f/(N_f)_H$ を用いた理由は Fig. 6(b)に示す疲労き裂進展速度比 $(da/dN)_H/(da/dN)$ との比較を容易にするためである。炭化物形成元素を添加した細粒鋼のデータプロットのカーブはバンドで示している。この場合、Ti-S05C では V-S05C と Nb-S05C に比べて疲労寿命比が低くなっており、水素による疲労寿命の低下は小さい。しかしながら、これら材料間のフェライト結晶粒径に差はほとんどない。また、Fig. 4 に示すように、疲労試験後の試験片の残留水素量は Ti-S05C で 3.70~5.91 mass ppm、V-S05C で 1.70~2.77 mass ppm、Nb-S05C で 2.32~5.13 mass ppm である。つまり、Ti-S05C の残留水素量は V-S05C より多いが、Nb-S05C との差は小さく、Ti-S05C のみの水素トラップ能力が他の材料より著しく高かったという訳ではない。疲労寿命比における材料間の差を説明することは今後の課題としたい。なお、30 Hz で Ti-S05C の寿命比が 1 以下となっているのは Fig. 4(c)で水素チャージ試験片の方が未チャージ試験片より長寿命側になったことを反映している。この理由についても、明確な根拠を見出しておらず、今後の課題としたい。

Fig. 6(b)は $\Delta K=10$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ における疲労き裂進展速度比 $(da/dN)_H/(da/dN)$ と繰返し速度 f の関係である。ここで $(da/dN)_H$ は水素チャージ試験片の疲労き裂進展速度、 (da/dN) は未チャージ試験片の疲労き裂進展速度である。比較材の JIS-S45C では、 $f=0.2$ Hz において $N_f/(N_f)_H \approx 10$ 、 $(da/dN)_H/(da/dN) \approx 25$ となった。炭化物形成元素を含まない細粒鋼 S05C では $f=0.2$ Hz において、 $N_f/(N_f)_H$ と $(da/dN)_H/(da/dN)$ はどちらも約 5 となった。このことは、フェライト結晶粒の微細化のみでも水素による疲労き裂進展の加速がある程度抑制できることを示している。さらに、炭化物形成元素を添加した細粒鋼では、 $f=0.2$ Hz において $N_f/(N_f)_H$ と $(da/dN)_H/(da/dN)$ はともに 2 以下となった。したがって、炭素鋼においては炭化物形成元素の添加とフェライト結晶粒の微細化により、水素によって助長される疲労き裂を顕著に抑制することが可能であると考えられる。

4. 結 論

本研究においては、炭素鋼を用いて、炭化物形成元素の添加とフェライト結晶粒の微細化を組み合わせることで、水素によって助長される疲労き裂進展を顕著に抑制できることを示した。すなわち、母材として用いた 0.05 mass% C の低炭素鋼 S05C に対して、0.25 mass% のチタン(Ti)、0.27 mass% のバナジウム(V)、0.45 mass% のニオブ(Nb)をそれぞれ添加した炭素鋼 Ti-S05C、V-S05C、Nb-S05C に 833 K で減面率 95%の溝ロール圧延を施し、フェライト結晶粒径が 1 μ m 以下の細粒鋼を製造した。未チャージ試験片に対する水素チャージ試験片の疲労き裂進展速度の加速率は比較材の JIS-S45C で 25 倍、炭化物形成元素を添加していない細粒鋼 S05C で 5 倍、炭素物形成元素を添加している細粒鋼 Ti-S05C、V-S05C、Nb-S05C で 2 倍以下となった。このように、微細な炭化物 TiC、VC、NbC の析出と 1 μ m 以下のフェライト結晶粒の微細化で水素による疲労き裂進展の加速が大きく抑制された。

本研究成果の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の水素材料先端科学基礎研究事業として実施されたものである。

文 献

- 1) JARI (Japan Automobile Research Institute) S 001(2004).
- 2) JARI (Japan Automobile Research Institute) S 002(2004).
- 3) S. Matsuoka, N. Tsutsumi and Y. Murakami: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A **74**(2008) 1528-1536.
- 4) N. Yoshikawa, N. Tsutsumi, S. Matsuoka and Y. Murakami: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A **76**(2010) 908-917.
- 5) S. Yamasaki and T. Takahashi: Tetsu-to-Hagane **83**(1997) 454-459.
- 6) M. Hayakawa, S. Terasaki, T. Hara, K. Tsuzaki and S. Matsuoka: J. Japan Inst. Metals **66**(2002) 745-753.
- 7) M. Hayakawa, S. Matsuoka, K. Tsuzaki, H. Hanada and M. Sugisaki: Scr. Mater. **47**(2002) 655-661.
- 8) G. M. Pressouyre and I. M. Bernstein: Metall. Trans. A **9**(1978) 1571-1580.
- 9) H. G. Lee and J. Y. Lee: Acta Metall. **32**(1984) 131-136.
- 10) H. Hirukawa, Y. Furuya and S. Matsuoka: JSME Int. J. A **49**(2006) 337-344.
- 11) Y. Murakami, N. Yokoyama and J. Nagata: Fatigue Fract. Engin. Mater. Struct. **25**(2002) 735-746.
- 12) S. Matsuoka, Y. Furuya, T. Hanamura and S. Torizuka: Tetsu-to-Hagane **90**(2004) 162-169.
- 13) M. Kikukawa, M. Jono, K. Tanaka and M. Takatani: J. Soc. Mater. Sci. Japan **25**(1976) 899-903.
- 14) S. Matsuoka, E. Takeuchi, M. Kosuge, M. Shimodaira, A. Ohta and S. Nishijima: J. of Test. and Eval. **14**(1986) 312-317.
- 15) T. Kanazaki, K. Nagata, H. Matsunaga and Y. Murakami: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A **72**(2006) 106-113.
- 16) E. Takeuchi, M. Hayakawa, N. Nagashima, Y. Furuya and S. Matsuoka: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A **73**(2007) 1335-1342.
- 17) Y. Aoki, K. Kawamoto, Y. Oda, H. Noguchi and K. Higashida: Int. J. Fract. **133**(2005) 277-288.