水素圧力センサーダイヤフラムの破損解析[†]

宮 本 泰 介^{*} 金 崎 俊 彦^{**} 田 崎 治 彦^{***}
小 林 信 夫^{*} 松 岡 三 郎^{****} 村 上 敬 宜^{****}

Failure Analysis on the Diaphragm of a High Pressure Hydrogen Transducer

by

Taisuke MIYAMOTO^{*}, Toshihiko KANASAKI^{**}, Haruhiko TASAKI^{***},
Nobuo KOBAYASHI^{*}, Saburo MATSUOKA^{****} and Yukitaka MURAKAMI^{****}

The failure analysis of a high pressure hydrogen transducer which was actually used in a test equipment of 70MPa hydrogen gas exposure vessel was carried out. A crack existed at the root of flange of diaphragm in the transducer and a small amount of hydrogen leaked through the crack. EDS analysis and Vickers hardness measurement confirmed that a diaphragm material was a precipitation hardened stainless steel SUS630. SEM observation showed that intergranular fracture surfaces with the size of about 20 μ m were formed at the root of flange and that dimple, quasi-cleavage and intergranular fracture were sequentially observed away from the flange root. The stress analysis and hydrogen invasion analysis of diaphragm were conducted. Using the plate of SUS630, the hydrogen diffusion coefficient and solubility, and the threshold stress intensity factor of hydrogen assisted cracking under static loading were measured. The diaphragm was fixed to the pressure transducer by bolt end. The elastic principal stress at the flange root by bolt end was about three times higher than the tensile strength of 1358MPa of the diaphragm. It was presumed that the 20- μ m-long intergranular crack initiated at the flange root by the high principal stress and propagated by hydrogen embrittlement.

Key words : Hydrogen embrittlement, High pressure, Pressure transducer, Failure analysis, Precipitation hardened stainless steel

1 緒 言

地球環境保護や石油資源枯渇問題から、自動車産業においても石油に代わるエネルギーへの転換の取り組みが積極的に行われている。その中で、水素を燃料とする燃料電池（固体高分子型）は、石油資源を燃料とする内燃機関に代わる有力な動力源候補と見なされ、NEDO のプロジェクトでも推進されている。燃料電池自動車の場合、燃料の水素は車両に積載された高圧水素タンクから燃料電池に供給する方法が最も実用的とされている。当初は、35MPa から始まった高圧タンクは、車の航続距離を長くし、タンク容積を小さくする必要から現在 70MPa という高圧水素が選択されている。この高圧水素を燃料電池自動車に供給する水素ステーションでは、90MPa レベルの高圧水素を貯蔵することが求められている。しかしながら、このような高圧水素を日常的に扱うための技術は、まだ十分に蓄積されてはいない。その中でも、金属材料に水素原子が侵入することにより材料がもろくなり、場

合によっては破損に繋がる可能性のある水素ぜい化を克服することは、避けて通れない課題となっている。水素ぜい化の克服のためには、水素ぜい化の研究と同時に水素ぜい化に関係する部品や部材の破損・損傷の事例解析の積み重ねも必要である。現在、高圧水素ステーションや高圧水素実験設備は限定された場所にしか存在しないので、まずここで経験した破損・損傷事例を開示し、解析した実績を蓄積する必要がある。こうした考えに基づき、本論文では、高圧水素試験装置で使用していた析出強化型マルテンサイト系ステンレス鋼 SUS630 製の水素圧力センサーの破損（水素微小漏れ）事例を報告する。センサーの破損が水素によるものかどうかを判定することはかなり難しいが、圧力センサーメーカーの協力による設計情報の入手、使用履歴の調査に加え、ダイヤフラムでの応力解析、水素侵入解析、破面観察を行った結果、センサーの破損は水素が影響した破損であると結論するに至った。

[†] 原稿受理 平成 22 年 4 月 12 日 Received Apr. 12, 2010 ©2010 The Society of Materials Science, Japan

^{*} トヨタ自動車(株) FC 開発部 〒471-8571 豊田市トヨタ町, Fuel Cell System Div., Toyota Motor Co., Toyota-cho, Toyota, 471-8571

^{**} 九州大学大学院工学府（現在 本田技研工業(株)） 〒819-0395 福岡市西区元岡, Graduate student, Graduate School of Eng., Kyushu Univ., (Honda Co., Ltd.) Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395

^{***} 九州大学大学院工学府（現在 日揮(株)） 〒819-0395 福岡市西区元岡, Graduate student, Graduate School of Eng., Kyushu Univ., (JGC Co.) Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395

^{****} 正 会 員 九州大学大学院工学府機械工学部門産業技術総合研究所水素先端材料科学研究センター 〒819-0395 福岡市西区元岡, Dept. of Mech. Eng., Kyushu Univ. and Res. Center of Hydrogen Industrial Use and Storage (HYDROGENIUS), National Inst. of Advanced Industrial Sci. and Tech. (AIST), Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395

2 破損した圧力センサーの使用履歴と外観調査

最大圧力 70MPa で 200℃まで加熱できる圧力容器の圧力を測定するためのセンサー (Fig. 1) が少量の水素漏れを起こした。このセンサーは 150MPa 対応の市販品であり、水素ガス中ではメーカー保証は無いものである。水素漏れを起こした圧力センサーは、高压容器に最も近く、容器加熱ヒータの熱を受けやすいところにあった。一方、他にも同じセンサーが異なる部位で使用されているが、水素漏れを起こさず正常に作動している。

Table 1 には圧力センサーの使用履歴をまとめて示す。センサーに圧力を負荷した回数は合計で 64 回であった。Fig. 2 には、センサーが水素漏れを起こす前の半年間の使用履歴を示す。水素漏れ直前にはセンサーは 70MPa の圧力で 50 ~ 200h 保持の負荷状態が断続的に続く状態にあった。保持時間の合計は約 2500h であった。

Fig. 3 には、水素漏れを起こしたセンサーの圧力検知部であるダイヤフラムの寸法と組立図を示す。ダイヤフラムは締付ボルト (管用ねじ) により固定されている。

Fig. 1 Pressure transducer and its placement in the test Equipment.

Fig. 2 History of pressure and vessel temperature before sensor damage.

Table 1 Summary of usage history of high pressure sensor.

Operation pressure (MPa)	Frequency	Total hours (h)	Temperature of pressure vessel (Fig.1) (°C)	
			Range	Average
70	31	2529	17-125	86
60	12	131	16-80	22
50	3	4	15-25	22
40	15	21	15-24	23
30	3	161	24-190	88

Fig. 3 Dimensions and assembly drawing of a diaphragm of pressure transducer.

Fig. 4 に破損したダイヤフラムを示す。き裂はフランジの R 部 (隅肉部、大気側) と、それと対応する内面 (高压水素側) に存在し、中空円柱形状のダイヤフラムの半周程度の範囲に存在していた。ダイヤフラムは完全に破壊していなかったため、水素はき裂から少量リークした。

3 破損したダイヤフラムの調査

3.1 試料の取り出し

き裂経路の外観観察をした後、硬さ測定や破面観察を行うため、Fig. 5 に示す位置においてマイクロカッチングで切断した。切断でダイヤフラムは 3 つに分かれたが、それぞれを試料 A、試料 B、試料 C と名付けた。

3.2 材質調査

試料 A, B, C はどれも小さいため、エネルギー分散型 X 線分光分析 (EDS) により化学成分分析を行った。予め標準試料を用いて校正した。試料 A を樹脂に埋め込み、切断面をバフ研磨した後に、分析に用いた。Table 2 に、

(a) Diaphragm

(b) Crack at the root of flange at the outer surface

(c) Crack at the inner surface of diaphragm

Fig. 4 Cracked diaphragm.

Fig. 5 Cut off section and location of samples A, B and C.

Table 2 Chemical composition of diaphragm sample. (mass%)

Details	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Nb
EDS analysis	—	(0.5)	—	—	—	3.2	4.2	15.7	(0.6)
SUS630(JISG4303)	<0.7	<1.00	<1.00	<0.04	<0.03	3.00/5.00	3.00/5.00	15.00/17.50	0.15/0.45

EDS により求めた化学成分と JIS 規格で定める SUS630 の化学成分範囲を示す。Cu, Ni, Cr の量が JIS 規格 (JIS G 4303) で定める範囲内にあることから、ダイヤフラムの材料は析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼 SUS630 であると判断できる。

Fig. 6 に、試料 A においてビッカース硬さ測定を行った位置および測定値を示す。5 点のビッカース硬さの平均値は HV 417 であった。ダイヤフラム全体にわたって HV 420 前後であることから、ダイヤフラムには JIS S 4303 で決める H900 (固溶化熱処理 1020 ~ 1060℃急冷, 析出硬化熱処理 470 ~ 490℃空冷, HRC 40 以上) の時効処理が施されていることがわかる。HRC 40 はほぼ HV 400 に相当する。

Fig. 7 に電子後方散乱回折法 (EBSD) により得たダイヤフラムの材料組織を示す。観察した位置は、Fig. 6 に示すフランジ付け根周辺部である。Fig. 7 よりダイヤフラムの材料はマルテンサイト組織を有していることがわかる。

3・3 縦断面と破面の観察

Fig. 8 に試料 A および試料 B の縦断面の写真を示す。最初に破損部品を観察した時には、水素の直接影響の強い内壁からき裂が発生、進展したのではないかという意見もあった。しかし、もしそうであればき裂は最大の応力である円周方向応力に垂直な面に沿って発生するはずであり、その結果内壁には軸方向のき裂が観察されるはずである。しかし、実際は内壁のき裂は円周方向であるから、き裂の発生起点は内壁ではなく応力集中の大きいフランジ付け根であると推定された。このような理由から Fig. 8 (a)においては、き裂はフランジ付け根の R 部

Fig. 6 Vickers hardness of diaphragm. (sample A)

Fig. 7 EBSD image of diaphragm. (sample A)

(a) Sample A

(b) Sample B

Fig. 8 SEM observation of longitudinal sections of sample A and B.

で発生・進展し、途中で停止したことが予測できる。Fig. 8 (b)からは、フランジ付け根の R 部に発生したき裂は、ダイヤフラム軸方向 (z 方向) と約 45° をなす方向に進展したのち、内面付近になると、ダイヤフラム軸方向 (z 方向) と垂直な方向に進展したことがわかる。

Fig. 9 に、ダイヤフラムにおけるき裂進展状態図を示す。この図は、Fig. 4 でのダイヤフラム内面と外面 (R 部) でのき裂進展経路の観察並びに Fig. 8 での試料 A と B の縦断面でのき裂進展経路の観察並びに Fig. 8 でのき裂進展経路の観察と合わせて作成した。き裂進展状態図から、き裂は試料 B (および試料 C) の中央付近のフランジ付け根から発生したものと推察できる。Fig. 9 には、き裂が試料 B (または試料 C) の中央付近で発生したと仮定して求めた、き裂前縁の変化も矢印の実線で示してある。

Fig. 10 に、試料 B の破面観察の結果を示す。破面には、ディンプル、擬へき開破面、粒界破面がみられた。Fig. 11 には、ディンプル、擬へき開破面、粒界破面の拡大図を示す。破面を外周側から内周側へ見ていくと、き裂が発生したと考えられる外周沿いには擬へき開もしくは粒界破面がみられた。外周沿いから少し内側になるとディンプルが多く観察されるようになる。ディンプルは破面中央付近まで存在したが、最終破断部の内周側に近くなるとディンプルは観察されなくなり、擬へき開もしくは粒界破面が支配的であった。

Fig. 9 Estimation of the crack path.

(a) Fracture surface of diaphragm sample B

(b) Fractographic difference of diaphragm sample B

Fig. 10 Fracture surface and illustration of fractographic difference of diaphragm sample B.

(a) Intergranular fracture pattern

(b) Dimple fracture pattern

(c) Quasi-cleavage fracture pattern

Fig. 11 Three types of fracture appearance observed on the fracture surface.

き裂は試料 B の中央付近のフランジ付け根から発生したと考えられることを示した (Fig. 9). Fig. 10 (b) から、試料 B において、ディンプル破面は中央よりも少し右側で多く観察された。このことから、き裂は試料 B の中央よりも少し右側で発生したものと考えられる。Fig. 12 に、Fig. 10 (b) の A に示す部分の拡大写真を示す。き裂の発生起点と考えられるフランジ付け根では、Fig. 12 に示すように、直径 20 μm 程度の粒界破面が複数観察された。このフランジ付け根で観察される粒界破面の周りには擬へき開破面、ディンプル破面が観察された。

Beachem¹⁾は、高強度の焼戻しマルテンサイト鋼の WOL 試験片を用い、一定変位負荷き裂進展試験を応力

Fig. 12 Intergranular fracture surface observed around the root of flange. [Magnification of A in Fig. 10 (b)]

腐食割れ環境下と水素チャージ環境下で行っている。この試験では、き裂が長くなると、応力拡大係数 K が低下する。

彼の結果によると、 K が大きいところでは、ディンプル破面が形成され、 K が減少するにしたがって、擬へき開破面、粒界破面が形成される。

以上のことを考慮すると、フランジ付け根の応力集中部で引張応力により粒界割れが発生し、その粒界割れを起点として、水素に助長されてき裂が進展したと推察できる。

4 検討および考察

4・1 水素拡散速度、飽和水素量と水素助長割れ下限応力拡大係数の測定

水素漏洩を起こした圧力センサーの損傷解析を行うため、別途入手した SUS630 を用いて水素拡散速度、飽和水素量、並びに水素助長割れ下限応力拡大係数を求めた。Table 3 に用いた材料の化学成分を示す。測定は溶体化処理材と析出硬化材について実施した。溶体化処理は、1038℃加熱後空冷、時効処理は、溶体化処理後、490℃で 6h 加熱とした。硬さは、析出硬化材で HV 433 であり、溶体化処理材で HV 344 であった (測定条件：荷重 9.8N、保持時間 30s、20 点平均)。硬さ測定におけるばらつきは、すべて ±3% 以内であった。

4・1・1 水素拡散速度の測定 溶体化処理材および析出硬化材における水素の拡散係数を調べるために、Fig. 13 に示すように、直径 13mm の円柱状試料の側面を絶縁テープで被覆し、水素が円柱端面からのみ侵入するようにして、陰極チャージを行った。陰極チャージは、白金陽極を用い、80℃に保持した pH 3.5 の硫酸水溶液中において電流密度 $i = 27 \text{ A/m}^2$ で 168h 行った。Fig. 13 に示すように、陰極チャージ後に、厚さ 0.5mm のチップを端面から深さ方向に 1mm 間隔で切り出し、液体窒素中に保存したのち、チップの水素量を四重極質量分析型昇温脱離分析装置 (TDS) により、昇温速度 0.5℃/s で

Table 3 Chemical composition of specimen. (mass %)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Nb
0.04	0.32	0.77	0.025	0.011	3.27	4.73	15.46	0.40

(a) Solution treated specimen (b) Precipitation hardened specimen

Fig. 13 Hydrogen content distribution in hydrogen-charged cylinder specimen.

測定した。陰極チャージ終了から水素量測定までの間に、チップが大気へ曝された時間は2h未満である。得られた結果を Fig. 13 に示す。これらの結果から、水素拡散係数 D を式 (1) を用いて最小自乗法により求めた。

半無限体の表面から水素が侵入するとき、表面からの水素濃度分布は次式により計算できる。²⁾

$$C(z, t) = (C_s - C_U) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} + C_U \quad (1)$$

ここで、 C : 時間 t (s)、深さ z (m) における水素濃度、 C_s : 試料表面における水素量、 C_U : 未チャージ材の水素量、 D : 水素の拡散係数 (m^2/s)、 erf : 誤差関数である。円柱状試料において、水素が円柱端面のみから侵入する場合の水素侵入挙動は、水素侵入深さが浅ければ、半無限体の表面からの水素侵入挙動と同等である。したがって、円柱端面からの水素濃度分布 (Fig. 13) を求めれば、式 (1) から水素の拡散係数を求めることができる。

80°Cにおける水素の拡散係数 $D_{353\text{K}}$ は、溶体化処理材では $D_{353\text{K}} = 7.6 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 、析出硬化材では $D_{353\text{K}} = 6.4 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ であった。また、Fig. 13 中に示すように、溶体化処理材では $C_U = 0.2 \text{mass.ppm}$ 、 $C_s = 13.7 \text{mass.ppm}$ 、析出硬化材では $C_U = 0.04 \text{mass.ppm}$ 、 $C_s = 6.6 \text{mass.ppm}$ であった。析出硬化材の拡散係数は溶体化処理材より約15%小さい。析出硬化材では、銅の析出物が水素をトラップし、水素の拡散を遅くしていると考えられる。

4・1・2 飽和水素量の測定 フガシティ F を適応したジューベールズ則³⁾を用いると、圧力 p (MPa)、温度 T (K) の水素ガス中における材料中の飽和水素量 C_{HS} (mass.ppm) は次式で表される。

$$C_{\text{HS}} = \alpha \sqrt{F} \exp \left(-\frac{\Delta H_s}{RT} \right) \quad (2)$$

$$F = p \exp \left(\frac{pb}{RT} \right) \quad (3)$$

C_{HS} : Saturated hydrogen content (mass.ppm), F : Fugacity, H_s : Enthalpy of hydrogen solution (J/mol), α : Const., b : Const. ($15.84 \text{ cm}^3/\text{mol}$)³⁾ R : Gas constant [$8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$], p : Pressure [MPa].

Fig. 14 に、高圧水素に曝露した直径7mm、厚さ2mmの円盤状チップの飽和水素量 C_{HS} と水素ガス圧力 p 、温度 T を用いたパラメータの関係を示す。なお、水

Fig. 14 Relationship among saturated hydrogen content C_{HS} , hydrogen pressure p and temperature T of precipitation hardened and solution treated specimen. (Hydrogen was charged by exposure to high-pressure hydrogen gas)

素の溶解熱 ΔH_s には、T-P. Perng ら⁴⁾がフェライト系ステンレス鋼 AL29-4-2 で求めた、 $\Delta H_s = 4.1 \text{kJ/mol}$ を用いた。同じ圧力、温度の水素雰囲気において、析出硬化材の C_{HS} は溶体化処理材の約3倍である。析出硬化材では、銅の析出物が水素をトラップするため、飽和固溶水素量が大きいと考えられる。

Fig. 14 に示すデータを用いて、式 (2) から最小自乗法により定数 α を求めると、析出硬化材では $\alpha = 2.87$ 、溶体化処理材では $\alpha = 1.02$ である。飽和水素量と水素ガスの温度、圧力の関係は次式のように表される。

$$\text{析出硬化材} \quad C_{\text{HS}} = 2.87 \sqrt{F} \exp \left(-\frac{4100}{RT} \right) \quad (4)$$

$$\text{溶体化処理材} \quad C_{\text{HS}} = 1.02 \sqrt{F} \exp \left(-\frac{4100}{RT} \right) \quad (5)$$

4・1・3 水素助長割れの下限界応力拡大係数 $K_{\text{th,H}}$ の測定 静的負荷下において、水素助長割れを生じない $K_{\text{th,H}}$ を求めるために、水素雰囲気中において WOL 試験片を用いた一定変位負荷き裂進展試験を行った。

Fig. 15 には WOL 試験片の寸法を示す。WOL 試験片については、析出硬化材と溶体化処理材ともに、板材の圧延方向に水平または垂直な方向に切欠きを導入した2種類を用意した。試験は次の手順で行った。まず WOL 試験片に $K \geq 25 \text{MPa} \sqrt{\text{m}}$ となるようにボルトを締めて荷重をかける (Fig. 16 も参照)。次に、ボルト締めした WOL 試験片を 100MPa、85°C の水素ガス中に 200h 曝露する。曝露終了後、試験片の背面にひずみゲージを取り

Fig. 15 Dimensions of WOL specimen. (mm)

Fig. 16 Crack path of precipitation-hardened SUS630 WOL specimen.

付けて、ボルト除荷によるひずみ量を測定する。ひずみ量からボルト締付けによる試験片への負荷荷重を求める。最後に、求まった負荷荷重とき裂長さから $K_{th,H}$ を求める。

Fig. 16 に、試験後の WOL 試験片表面の様子を示す。ボルト締付けにより静的負荷をかけた状態で水素ガス中に WOL 試験片を放置すると、き裂が進展する。しかし、き裂の進展に伴い K は減少し、 K が $K_{th,H}$ になるとき裂は進展しなくなる。200h 曝露時間が、 $K_{th,H}$ を決めるのに対し十分な時間であるかを検証するために、一度曝露した試験片のき裂長さを測定したのち、その試験片をもう一度 100MPa、85℃の水素ガスに曝露した。その結果、き裂の進展はみられなかった。このことから、200h 曝露時間は $K_{th,H}$ を求めるのに十分であると考えられる。

Fig. 17 に、WOL 試験で求めた析出硬化材および溶体化処理材の $K_{th,H}$ を示す。試験片中の飽和水素量 C_{HS} は式 (3)~(5) を用いて計算した。析出硬化材と溶体化処理材と比較すると、溶体化処理材よりも析出硬化材のほうが C_{HS} は多く、 $K_{th,H}$ は小さい。また、き裂進展方向で比較すると、圧延方向に平行に進展するほうが圧延方向に垂直に進展するよりも $K_{th,H}$ は小さい。圧延により生じる組織の異方性も $K_{th,H}$ に若干影響を及ぼすと考えられる。

Fig. 17 Threshold stress intensity factor for hydrogen assisted cracking under static loading $K_{th,H}$ of precipitation hardened and solution treated specimen investigated by Wedge Opening Loading tests.

4・2 破損ダイヤフラムの水素拡散シミュレーション

ダイヤフラム中の水素濃度分布の経時変化を調べるために、ダイヤフラムを外径 7mm、内径 4mm の円筒とみなし、円筒内面から水素が侵入し、外面から水素が放出するものとして拡散方程式を解いた。円柱座標系における拡散方程式と境界条件を以下に示す。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (6)$$

(境界条件)

$$r = 2\text{mm} \Rightarrow C_{in} = C_{H,in}/C_{HS} = 1$$

$$r = 3.5\text{mm} \Rightarrow C_{out} = C_{H,out}/C_{HS} = 0$$

$$t = 0 \Rightarrow C(r) = C_H(r)/C_{HS} = 0$$

r : 中心からの距離 C_{HS} : 飽和水素量 C_H : t 時間経過後の水素濃度

境界条件は、内面（水素側表面）の水素量を飽和値とし、外面（大気側表面）での水素量を 0 とした。SUS630 析出硬化材の水素の拡散係数 D には、4・1・1 項で示した 80℃における実測値 $D_{353K} = 6.4 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ を用いた。

Fig. 18 に、計算で得られた水素濃度分布を示す。約 100h でダイヤフラム中の水素量は定常状態に達することがわかる。Fig. 2 に示すように、ダイヤフラム破損の直前には、センサーは負荷圧力 70MPa、高压容器温度 100℃、保持時間 100h 以上の条件で繰り返し使用されており、その都度ダイヤフラム内の水素量は定常状態に達していたものと考えられる。

4・3 破損したダイヤフラムの応力解析

圧力センサーダイヤフラムの使用時における応力状態を調べるために、応力解析を行った。解析には、汎用有限要素法 (Finite Element Method, FEM) 解析ソフト ANSYS を用い 3 次元軸対称モデルを用いて行った。要素タイプは 8 節点四角形である 2 次要素を用いた。ヤング率は $E = 200 \text{GPa}$ 、ポアソン比 $\nu = 0.3$ とした。

き裂の発生起点と考えられる位置では、Fig. 12 に示したように、直径 $20\mu\text{m}$ 程度の粒界破面が複数観察された。このことから、き裂がない場合およびき裂がある場合について実施した。き裂がない場合の解析モデルでは、応力集中部であるフランジ付け根の R 部の要素サイズを、R 部の曲率半径 (0.2mm) の 1/15 程度になるように要素分割を行った。き裂がある場合の解析は、き裂長さ $a =$

Fig. 18 Hydrogen content distribution in diaphragm.

0.02, 0.1, 0.5mm について行った. $a = 0.02\text{mm}$ はき裂発生時のき裂長さを想定したものである. 主応力はフランジ付け根の R 部中心付近で最大となる. そこで, き裂発生部はフランジ付け根の R 部中心と仮定した.

また, Fig. 8 (b) に示したように, き裂はフランジ R 部近傍ではダイヤフラム軸方向に対して約 45° をなす方向に進展したのち, 内面付近になるとダイヤフラム軸方向と垂直な方向に進展する. そこで, き裂は 0.5mm までフランジ部に対して 45° 方向に進むと仮定した. 解析には 3 次元軸対称モデルを用いたので, き裂はダイヤフラムのフランジ付け根の R 部全周に一樣な深さで発生, 進展していることになる. き裂先端近傍での要素分割は, き裂先端近傍の応力分布の特異性が失われないように, き裂先端の節点間距離がき裂長さ a の 4×10^{-5} 以下になるように十分小さく分割した. Fig. 19 にき裂長さが 0.5mm の場合の解析における要素分割図を示す.

Fig. 20 に解析を行ったダイヤフラムの荷重条件を示す. ダイヤフラムは, 締付けボルトにより図の下面に押し付けられ, 固定されている (Fig. 3 参照). このモデルで内圧 P が 0MPa と 70MPa のときの応力解析を行った. 締付けボルトの締付けトルクが 39.2N・m であることから, 締付け部の摩擦係数を 0.15 と仮定し, ダイヤフラムフランジ部に加わる押さえ付け圧力を計算した結果, 約 900MPa となった.

Fig. 21 と Fig. 22 に, き裂がない場合の主応力 σ_1 のコンター図を示す. 最大主応力 $\sigma_{1\max}$ はフランジ付け根の R 部で生じる. 70MPa 水素ガスが作用している場合 (Fig. 21) と作用していない場合 (Fig. 22) にかかわらず, 最大主応力 $\sigma_{1\max}$ は最大で約 4000MPa にもなり, 硬さから推定される材料の引張強さ 1370MPa ($\sigma_B = 3.26\text{HV} = 3.26 \times 420$) を大きく超えている. したがって, センサー組み付け時点で, フランジ付け根の R 部は局部的な塑性

Fig. 19 FEM analysis model. ($a = 0.5\text{mm}$)

Fig. 20 Boundary conditions.

Fig. 21 Contour figure of principle stress σ_1 . ($P = 70\text{MPa}$)

Fig. 22 Contour figure of principle stress σ_1 . ($P = 0\text{MPa}$)

変形を起こし, さらに微小き裂を発生させていた可能性もあると判断される. また, Fig. 21 と Fig. 22 から, 内圧が 0MPa から 70MPa に変化しても, $\sigma_{1\max}$ はほとんど変化しないことがわかる. したがって, 圧力振幅によるき裂進展すなわち疲労き裂進展は無視でき, 静的応力によるき裂進展が支配的と判断される.

5 ダイヤフラム破損原因の推定

Table 2 の化学成分, Fig. 6 のビッカース硬さ, Fig. 7 の組織から, ダイヤフラムは SUS630 の析出硬化材で作られており, その材質は正常であったと推定できた. そこで, 第 3 章と第 4 章の結果を基にすると, ダイヤフラム破損の原因は次のように推定できる.

- ① Fig. 22 の応力解析からわかるように, ダイヤフラムの取り付け時にはフランジ付け根の R 部の最大主応力は, $\sigma_{1\max} = 3941\text{MPa}$ となる. この $\sigma_{1\max}$ は硬さから推定される引張強さ $\sigma_B = 1370\text{MPa}$ よりはるかに大きいので, R 部には塑性変形が生じ, 微小き裂が発生する. Fig. 10 と Fig. 12 で示した粒界破面がフランジ R 部に発生した微小き裂であると推定できる. すなわち, フランジ R 部には大きな応力集中により複数の粒界き裂 (長さ: 約 $20\mu\text{m}$) が形成される (Fig. 11 (a)).
- ② 高圧水素がダイヤフラムに負荷されると, Fig. 18 に示すように水素はダイヤフラム中に侵入する. 70MPa 水素を負荷した場合のダイヤフラム内面での飽和水素量 C_{HS} を式 (3)~(5) を用いて求めると, ダイヤフラムの温度が Table 1 の压力容器の最高温度 125°C に達している場合には $C_{\text{HS}} = 8.2\text{mass.ppm}$ となり, ダイヤフラムの温度が真夏の室内の気温 35°C に達している場合には $C_{\text{HS}} = 6.0\text{mass.ppm}$ となる. 破損を生じたダイヤフラムのフランジ付け根の R 部には塑性域が存在し, その弾塑性境界で三軸引張応力 (逆静水圧) が最大となる. 三軸引張応力領域には水素が集まるので, フランジ R 部近傍には Fig. 18 の解析結果 ($P = 70\text{MPa}$ のときの弾塑性境界に相当する位置での水素量は 125°C で 0.76mass.ppm , 35°C で 0.54mass.ppm) よりも多くの水素が存在する.
- ③ 粒界き裂が, フランジ R 部近傍に集積した水素で助長され, 進展する. すなわち, 水素助長割れが進行する. Fig. 23 に, き裂長さ $a = 0.02\text{mm}$, 0.1mm , 0.5mm のときの応力拡大係数 K を計算した結果を

Fig. 23 Calculated K value at the point close to crack tip.

示す。ダイヤフラム取り付け時に発生したと推定した長さ $20\mu\text{m}$ の粒界き裂では $K = 22.4\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ となる。

Fig. 17 の溶体化処理材 (HV 344) の $K_{\text{th,H}}$ と析出硬化材 (HV 433) の $K_{\text{th,H}}$ とが等しいと仮定して、 $K = 22.4\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ に相当する水素量を求めると 1.8mass.ppm となる。②で示したようにフランジ R 部の弾塑性境界の位置における Fig. 21 の解析結果すなわち応力誘起拡散を考慮していない場合の水素量は 0.54mass.ppm (35°C) または 0.75mass.ppm (125°C) であるが、応力誘起拡散を考慮すれば 1.8mass.ppm 以上まで上昇することが考えられる。この結果、①で示した微小き裂が進展して破損に至ったものと考えられる。したがって、圧力センサーの少量水素漏洩はダイヤフラムのフランジ R 部から生じた水素助長割れが原因であったと推定できる。

水素漏洩を起こした圧力センサーは 150MPa 対応の市販品で、水素ガス中ではメーカ保証はないものであった。き裂が入ったダイヤフラムの材料 SUS630 (17-7PH) は NASA の水素ぜい化データベース⁵⁾では最低ランク (Extremely embrittlement) に位置づけられている。最近では、SUH660 (A286) のような水素ぜい化に対して良い信頼性を示すセンサーも開発されている。⁶⁾A286 は NASA データベースでは最高ランク (Negligibly embrittlement) に位置づけられている。今後、燃料電池自動車や水素ステーションなどの水素インフラを普及させていくためには、材料選択に加え、センサーの形状や構造に新しい工夫も取り入れ、多くの圧力センサーが使用されることを考えると、低コストで信頼性が高い高圧水素ガス用圧力センサーの開発が必要である。

6 結 言

高圧水素曝露容器実験設備に使用されていた水素圧力センサーから少量の水素ガスが漏洩した。水素ガスは圧力センサーに組み入れられていた SUS630 製のダイヤフラムのフランジ付け根の R 部に生じていたき裂を通して漏洩した。フランジ R 部でき裂が発生・進展した原因を調べるため、圧力センサーメーカの協力による設計情報の入手、使用履歴の調査に加え、ダイヤフラムの破面観

察を行った。さらに、水素の関与を解析する目的で別に採取した SUS630 を用い、水素拡散速度と飽和水素量の測定を実施し、この結果を基にダイヤフラムへの侵入水素濃度分布を計算した。更に、高圧水素に曝露した WOL 試験片による静的荷重下でのき裂進展試験を実施し、水素量と下限界応力拡大係数 $K_{\text{th,H}}$ の関係も求めた。これらの結果とダイヤフラムの FEM 応力解析の結果を総合し、破損は、ダイヤフラム取り付け時にフランジ R 部に発生した粒界き裂 (長さ: $20\mu\text{m}$) が水素に助長されて進展したことが原因であると推定できた。

今回の破損は、ダイヤフラムに水素ぜい化し易い SUS630 を用いていたため、ダイヤフラム固定用ねじの締め付けトルクで発生した静応力のもとで水素ぜい化割れが進行したことが原因であると言える。しかしながら、本高圧水素実験設備導入時に耐水素性を保証したセンサーが無く、本センサーを採用せざるを得なかったことが発端となっている。今後、燃料電池自動車や水素ステーションなどの水素インフラを普及させていくためには、材料選択に加え、センサーの形状や構造に新しい工夫を取り入れ、低コストで信頼性が高い高圧水素ガス用圧力センサーの開発が必要である。このためには、本論文で示したように、水素ぜい化の研究に加え、実験設備や実証設備で起こる破損・損傷事例解析の積み重ねが不可欠である。

本研究の一部は NEDO「水素先端材料科学基礎研究事業」(平成 21 ~ 22 年度)の一環として行われたものである。

参 考 文 献

- 1) C. D. Beachem, "A new model for hydrogen-assisted cracking (Hydrogen "Embrittlement")", Metallurgical Transactions, pp.437-451 (1972).
- 2) Y. Fukai, K. Tanaka and H. Uchida, "Suiso to Kinzoku", (1998) Uchida-rokakuho, Tokyo.
- 3) C. San Marchi, B. P. Somerday and S. L. Robinson, "Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steel", International Journal of Hydrogen Energy, Vol.32, pp.100-116 (2007).
- 4) T. P. Perng, M. Johnson and C. T. Altstetter, "Influence of plastic deformation on hydrogen diffusion and permeation in stainless steel", Acta. Metallurgica, Vol.37, No.12, pp.3393-3397 (1989).
- 5) "Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen System", NSS 1740. 16, NASA.
- 6) Nagano Keiki Co. LTD., "Development of pressure measurement technology for high pressure hydrogen", Report on FY2005-FY2007 Results, Development for Safe Utilization and Infrastructure of Hydrogen Project, New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), May (2008).