ピストン変位利用コンプライアンス法による疲労き裂進展試験の提案と 超高圧水素ガス中における SCM435 の疲労き裂進展特性評価†

中坊 昇平* 上野 明** 前田 湧登***

福地 真也**** 尾上 潤****

Proposal to Evaluate Fatigue Crack Propagation Tests with Piston Displacement Aided Compliance Technique and Evaluation of Fatigue Crack Propagation Properties of SCM435 in Ultra High-Pressure H₂ Gas

by

Shohei NAKABO*, Akira UENO**, Yuto MAEDA***,

Shinya FUKUCHI**** and Jun OGAMI****

For utilizing fuel cell systems, it is important to establish a design standard for safety. For this purposes, it is necessary to accumulate design data, such as fatigue propagation properties of candidate materials for fuel cell systems equipment. However, fatigue crack propagation tests in a high-pressure H₂ gas are difficult, because it is not able to apply crack length measurement instrument such as a microscope as a direct measuring and/or strain gages and a clip gage as an indirect measuring. In this study, a new fatigue crack propagation test with piston displacement aided compliance technique have been proposed for that carried out in high-pressure H₂ gas. For verifying its usefulness, fatigue crack propagation properties of SCM435 under 115-120 MPa ultra high-pressure H₂ gas were evaluated. It was found that the fatigue crack in H₂ gas grew faster about 30 times than that obtained in ambient air.

Key words:

Compliance technique, Fatigue crack propagation, Ultra high-pressure hydrogen gas, Hydrogen embrittlement, SCM435, Intergranular fracture

1 緒 言

今日、産業の発展に伴う化石燃料の枯渇、エネルギーの大量消費による地球温暖化が問題となっている。そのため、次世代のクリーンエネルギー源としては、燃焼によって大きなエネルギーを発生させ、しかも二酸化炭素を排出せず、水しか出さない「水素」が注目されるようになって来ている¹⁾。近年では、水素を活用する燃料電池システムの実用化も進んでおり、中でも石油の消費量や CO₂ の排出量が多い自動車に代わる燃料電池自動車に対する期待は大きい²⁾。燃料電池自動車のより一層の普及のためには、水素ステーションの増設が喫緊の課題であるが、安全性の担保と低コスト化へむけた努力が不可欠である^{3)~5)}。例えば低コスト化へ向けては、現在、水素ステーション蓄圧器用材料として高強度な低合金鋼 SCM435 が候補材にあげられているが、この材料は水素感受性が高いため⁶⁾、SCM435 の超高圧水素ガス中での安全性を担保した使用指針の確立が必要であり⁷⁾、超高圧水素ガス中での疲労試験や疲労き裂進展試験などを行う必要がある。

超高圧水素ガス中で疲労き裂進展試験を行う場合、超高圧水素ガス容器を具備した疲労試験機を用いるが、容器中の試験片のき裂長さは顕微鏡等を用いて直接計測することは出来ない。また、間接的にき裂長さを計測するために一般的に用いられているひずみゲージやクリップゲージなども、防爆の観点から超高圧水素ガス中での利用は認可が必要であり、用いることは容易ではない⁸⁾。

そこで本研究では、SENB (Single-Edge Notched Beam) 試験片に導入されたき裂の長さの変化を電気油圧サーボ疲労試験機のピストン変位の変化量から推定できる試験片たわみ量を用いて計測可能であることに着目し、「ピストン変位利用コンプライアンス法」で疲労き裂進展特性を比較的精度良く求めるための方法を提案した。この方法を用いて得た結果の精度や再現性を検証するとともに、実際に水素ステーション用鋼製蓄圧器材料 SCM435 を用いて最高 120 MPa の超高圧水素ガス中と大気中で疲労き裂進展特性を調べ、本手法の有用性を確認した。

† 原稿受理 令和 2 年 5 月 11 日 Received May 11, 2020

©2020 The Society of Materials Science, Japan

* (株)デンソー 〒448-8661 刈谷市昭和町 DENSO Corporation., Showa-cho, Kariya, 448-8661.

** 立命館大学 〒525-8577 草津市野路東 Ritsumeikan University., Noji-higashi, Kustsu, 525-8577.

*** (株)ニコン 〒310-0843 水戸市元石川町 Nikon Corporation., Motoishikawa-cho, Mito, 310-0843

**** 高圧ガス工業(株) 土浦研究所 〒300-0015 土浦市北神立町
Tsuchiura R&D Center, Koatsu Gas Kogyo Co.,Ltd. Kita-kandatsu-machi, Tsuchiura, 300-0015

Table 1 Chemical compositions.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Fe
Lot 1	0.35	0.02	0.73	0.009	0.004	0.01	0.01	0.96	0.20	Bal.
Lot 2	0.36	0.17	0.73	0.012	0.003	—	0.02	0.96	1.09	Bal.

Table 2 Mechanical properties.

	Yield stress σ_{ys} , MPa	Tensile strength σ_B , MPa	Elongation ϕ , %	Reduction of area δ , %	Hardness HB
Lot 1	756	917	21	64	269
Lot 2	751	872	—	25	—

2 実験方法

2.1 供試材

供試材には実際に水素ステーション用蓄圧器用として用いる厚肉円筒から切り出した 2 種類のクロモリブデン鋼 SCM435 を用いた。化学成分を Table 1 に示す。Lot 1 は 870°C で 84 秒焼入れ & 水冷, 535°C で 3.5 時間焼戻し & 空冷した。Lot 2 は 870°C で 90 秒焼入れ & 水冷, 600°C で 2 時間に加え, 660°C で 1.5 時間焼戻し & 空冷して調整された素材であり, 熱処理後の機械的性質を Table 2 に示す。

2.2 負荷形式および試験片

疲労き裂進展試験の負荷には下部スパン間距離 $L = 30$ mm 上部スパン間距離 $l = 10$ mm の 4 点曲げを用いた。超高压水素ガス中用の試験治具を Fig. 1 に示す。試験治具は SUH660H 製であり, 超高压水素ガス容器中に挿入して治具上部を押し棒で押して負荷を加えた。大気中用の治具も同様の形状寸法のものを用いた。試験片は Fig. 2 に示す片側切欠き付き SENB 試験片を用い, 疲労予き裂は室温大気中にて顕微鏡で長さを測りながら導入した後に実験に供した。応力拡大係数の算出には, Nishitani と Mori の式^{9), 10)}を用いた。

Fig. 1 Shape and dimensions of 4point bending jig
(unit: mm).

Fig. 2 Shape and dimensions of single edge cracked specimen (unit: mm).

Fig. 3 Fatigue testing machine
having ultra high-pressure hydrogen gas vessel.

2.3 疲労試験機

超高压水素ガス中の実験は, 島津製作所製電気油圧サーボ疲労試験機に (株) 神戸工業試験場製の超高压水素ガス用容器を取り付け, 容器中に Fig. 1 に示した 4 点曲げ疲労試験用治具を挿入して行った。試験機は押し棒と摺動部 (O リング接触部) は別体となっており, 試験片に触れている押し棒より, 内部ロードセルで直接荷重を測定した。水素ガスの純度規格は 99.95% 以上であり, 高压容器内を可能な限り水素で満たすため, 一度水素を 5 秒程度, 5MPa のガス圧にて外気まで流して, 高压容器内の気体を水素に置換した。実験時の水素ガス圧は 115~120 MPa とし, 疲労き裂進展試験開始前に予き裂導入後の試験片を 1 時間, 24 時間, 48 時間, 超高压水素ガス中で曝露し, 実験開始前の曝露時間がき裂進展特性に及ぼす影響を調べた。

大気中の実験は, 鷺宮製作所製の電気油圧サーボ疲労試験機を用いて行った。両環境中の試験とも, 応力比 $R = 0.1$, 試験周波数 $f = 1$ Hz の正弦波荷重下で室温にて行った。

3 試験法の提案および妥当性の評価

3.1 ピストン変位変化量と試験片コンプライアンス

予き裂導入後の試験片を用いて, 超高压水素ガス中と大気中用の試験機で測定したピストン変位変化量の一例を Fig. 4 に示す。試験機の違い等により 1 サイクル中のピストン変位変動範囲は異なるが, ピストン変位の変化は精度良く計測できることがわかる。Fig. 5 は, 大気中で計測した試験力とピストン変位の関係の一例である。

Fig. 4 Relationship between time and piston displacement.

Fig. 5 Relationship between applied force and piston displacement.

Fig. 6 Relationship between crack length and compliance.

図のように、試験力とピストン変位の関係は、途中で若干の屈曲が現れるが、ばらつきは少ない。以下では、屈曲点以降の高圧縮力側の測定データを一次式近似して得られる直線の傾きをピストン変位利用コンプライアンス値として用いることにした。なお Fig. 6 は、予め 2 mm、3 mm、4 mm、5 mm、6 mm および 7 mm の長さの予き裂を導入

Fig. 7 Relationship between applied force and compliance.

Fig. 8 Relationship between crack length and compliance (after modification).

した試験片を用いて、超高压水素ガス中と大気中で計測したき裂長さとしピストン変位利用コンプライアンス値の関係である。コンプライアンス値はき裂長さの増加とともに増加するが、用いた試験機の剛性の違いによってコンプライアンス値も異なることがわかる。

試験機の剛性の違いがピストン変位利用コンプライアンス値に及ぼす影響を解消するために、寸法は Fig. 1 に示した値と同じで、切欠きがない直方体試験片を用いて、超高压水素ガス中と大気中で調べたコンプライアンス値を Fig. 7 に示す。この図におけるコンプライアンス値には試験片のたわみに起因した成分も含まれるが、直方体試験片のたわみ量はたわみ曲線の微分方程式で算出できるため、その成分を Fig. 6 に示したコンプライアンス値から差し引いて、試験機の剛性に依存する成分を削除した後の関係を Fig. 8 に示す。Fig. 6 の結果と比較すると、使用する試験機の違いによるコンプライアンス値の差が、ほぼ解消されていることがわかる。したがって、図中の実線と破線に示すように、多項式で近似できる曲線を校正曲線として用いることで、ピストン変位を利用したコンプライアンス値から、試験片の疲労き裂長さを推定することができる。コンプライアンス値測定時の繰返し数 N を

Fig. 9 Relationship between crack length and compliance.

Fig. 10 Relationship between crack length and compliance.

記録しておくことで、き裂長さ a と繰返し数 N の関係から、疲労き裂進展速度 da/dN を算出することができる。

3.2 妥当性の検証

ピストン変位利用コンプライアンス法の妥当性を検証するために、大気中において、試験片背面に貼り付けたひずみゲージを用いて求めたコンプライアンス値と、ピストン変位を用いて求めたコンプライアンス値の関係を調べた結果を Fig. 9 に、顕微鏡で計測したき裂長さとピストン変位利用コンプライアンス値を Fig. 8 の校正関係へ代入することで推定したき裂長さの関係を Fig. 10 に示す。両図を比べると、き裂成長量が少ない間は誤差が少なからず含まれるが、き裂成長量が多くなるにつれて誤差が少なくなる傾向があることがわかり、3 mm 程度以上の予き裂からある程度以上の長さのき裂が進展した場合は、本方法を用いて疲労き裂進展特性を求めることができることがわかる。

4 疲労き裂進展特性評価

4.1 超高压水素ガス中と大気中の疲労き裂進展特性

115 MPa～120 MPa の超高压水素ガス中と大気中で求めた疲労き裂進展特性を Fig. 11 に、各プロットシンボル毎の

Fig. 11 Relationship between stress intensity factor range and crack propagation rate.

Table 3 List of testing conditions.

Plot symbol	Environment (H ₂ exposure time)	Pre crack length a_{pre} , mm	Applied force F_{max} , kN	Lot No.
□	Air	2.00	4.70	1
○		3.00	2.45	2
▽	H ₂ (1 h)	3.00	1.96	2
△		4.00	2.45	1
△	H ₂ (24 h)	3.00	2.45	1
◇		3.00	1.96	2
×	H ₂ (48 h)	3.00	1.96	2

実験条件の詳細を Table 3 に示す。Fig. 11 中の●印は、大気中にてき裂長さを顕微鏡を用いて測定した結果を示し、図中の実線は●プロットを両対数グラフ上で直線近似して求めた直線であり、Paris 則の関係を示す。それ以外の白抜きプロットは、ピストン変位利用コンプライアンス法を適用した結果である。試験力は振幅および平均値一定のため、実験はすべて K 漸増で行ったものである。図より、●を除くすべての結果において ΔK が低い間はプロットが縦一列に並ぶ傾向が見られるが、これはき裂進展下限界 ΔK_{th} を示しているのではなく、予き裂からのき裂進展量が少ない領域でピストン変位利用コンプライアンス値が正確な値でないことに起因した挙動であることがわかる。一方、予き裂からのき裂進展量の増加に伴い、図中のプロットは右上がりの直線に沿って並ぶ傾向にある。特に $\sigma_B \leq 900 \text{ MPa}$ である□プロットは ΔK : 約 20～40 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, da/dN : 約 $3 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-7} \text{ m/cycle}$ の範囲において、宮本³⁾や松岡⁹⁾の SCM435 の疲労き裂進展速度結果に一致し、Paris 則に従う領域では、本方法で求めたき裂進展特性は妥当な値を示すと考えられる。以下では、Fig. 11 でプロットが右上がりの直線に沿って並ぶ部分に注目し、SCM435 の疲労き裂進展に対する水素の影響を述べる。

大気中の結果 (□, ○およびき裂長さ直接観察による●) を比較すると、Paris 則が成り立つ領域では 3 種類の

プロットがほぼ同じき裂進展速度を呈しており、本方法の有効性が検証できる。また、□プロットに対して○プロットは、プロットが縦一列に並ぶ挙動が小さいことから、予き裂長さは3mm以上とすることが妥当であるとわかる。ただし前述のように、予き裂からのき裂進展量が少ない場合は妥当な結果が得られないため、予き裂+1mm程度以降の実験データを用いる必要があることがわかる。

大気中で予き裂導入後、超高圧水素ガス中で1時間曝露した後に実験を開始した結果(△, ▽)を比べると、初期 ΔK が大きく短時間で実験が終了した△印(実験開始後破断までの繰返し数: 31694 サイクル(約9時間))は大気中の結果とほぼ同じ進展速度を呈しているのに対し、初期 ΔK が小さく比較的長時間要して破断に至った▽印(実験開始後破断までの繰返し数: 107851 サイクル(約30時間))には水素の影響が現れ、高速でき裂が進展したと考えられ、実験開始までの水素曝露時間は十分に取り必要があることがわかる。

水素曝露時間の影響を調べるために行った24時間曝露の結果(◁, ◇)と48時間曝露の結果(×)を比べると、Paris則が成り立つ領域ではいずれの結果も大気中に比べて30倍程度速き裂が進展している。これはSCM435($\sigma_B \leq 900\text{MPa}$)の115MPa~120MPa超高圧水素ガス中での加速上限値^{3), 6)}を満たす値であり、水素の影響が顕著に現れることがわかるが、Lot 1とLot 2の差は明確には現れていない。

4.2 粒界破面率およびき裂先端鈍化様相

試験終了後の試験片破断面に対し、試験片厚さ方向の中央位置を予き裂位置からき裂の進展方向に沿ってSEMで観察した。Fig. 12(a)~(d)に破面観察例を示す。試験環境や観察場所の違いにより粒界割れの現れ方が異なるため、粒界破面率を詳細に調べた。結果を縦軸: 粒界破面率、横軸: 最大応力拡大係数 $K_{\max}$ で Fig. 13(a), (b)に示す。大気

Fig. 12 Example of SEM micrographs.

Fig. 13 Relationship between $K_{\max}$ and fraction of intergranular fracture.

中破面では粒界割れがほとんど現れないのに比べ、超高圧水素ガス中破面では多く現れており、水素が粒界強度を低下させるのは明らかである¹¹⁾。熱処理条件(Lot)の違いによっても異なる結果となり、Lot 2の粒界破面率の最大値が20%程度であるのに対して、Lot 1では40%と高い傾向が見られた。金属材料中の水素は格子欠陥(原子空孔、転位、結晶粒界)、不純物原子、析出物・介在物界面、ポイドなどにトラップされる¹²⁾。焼入れ・焼戻しされた構造用強靱合金鋼の水素の拡散係数と溶解量の変化は、

Fig. 14 SLM micrographs in the vicinity of crack tip.

変態時に導入された格子欠陥や焼戻し時に析出する炭化物とフェライトとの界面における水素のトラップ効果によって説明されている¹³⁾。本研究で用いた材料は, Lot の熱処理条件によって, 格子欠陥および炭化物相とフェライトとの界面積に差異が生じ, 水素のトラップ量に変化したと推察される。すなわち, Lot 1 と Lot 2 ではフェライトやベイナイト等, 微細組織の違いから粒界破面率が変化したと考えられる。なお, Lot による微細組織の違いを確認するには TEM を用いた分析を行う必要があり, それについては今後の課題である。

最後に, 実験終了時に破断を免れた試験片を用いて, き裂先端の鈍化の様子を走査型レーザー顕微鏡 (SLM) で観察した例を Fig. 14(a)~(d)に示す。大気中 (図(a), (b)) でのき裂先端には激しいすべり変形の痕跡が見え, き裂先端も大きく鈍化しているが, 超高压水素ガス中 (図(c), (d)) ではすべり変形の痕跡もなく, 先端の鈍化も少ない。Fig. 11 における超高压水素ガス中での著しいき裂進展の加速と合わせ考えると, SCM435 においても水素助長疲労き裂継続前進機構 (Hydrogen Enhanced Successive Fatigue Crack Growth: HESFCG)¹⁴⁾ が発現したと考えられる。

5 結 言

顕微鏡を用いたき裂の直接観察や, ひずみゲージやクリップゲージを用いた間接観察を行うことができない環境中で疲労き裂進展試験を行うために, 4 点曲げ負荷形式の下で電気油圧サーボ疲労試験機のピストン変位変化量を用いる「ピストン変位利用コンプライアンス法」を提案した。すなわち, 試験機の剛性を補正することで得られる校正曲線を予め準備することで, 長さ 3 mm 程度以上の予き裂を導入することで, Paris 則に従う ΔK 領域であれば, 疲労き裂進展特性を比較的精度よく求めることができることを検証した。

本方法を用いてクロムモリブデン鋼 SCM435 の超高压水素ガス中での疲労き裂進展特性を調べるとともに, 破面において粒界破面率を調べた結果, SCM435 の耐水素特性に対する熱処理の影響等を概ね評価することができた。

最後に, 本論文の執筆に際し, 多大なご協力およびご助言を頂きました, 立命館大学 伊藤隆基教授, 立命館大学大学院 上田慎氏に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) A. Shimizu and T. Fujikawa, "Prospects for a hydrogen society", The bulletin of Nagasaki Institute of Applied Science, Vol.47, No.1, pp.1-15 (2006).
- 2) E. Takeuchi, Y. Furuya, H. Hirukawa, T. Matsuo and S. Matsuoka, "Effect of hydrogen on fatigue crack growth properties of SCM435 steel used for storage cylinder in hydrogen stations", Transactions of the Japan Society Mechanical Engineers A, Vol.79, No.803, pp.1030-1040 (2013).
- 3) T. Miyamoto, T. Matsuo, N. Kobayashi, Y. Mukaie and S. Matsuoka, "Characteristics of fatigue life and fatigue crack growth of SCM435 steel in high-pressure hydrogen gas", Transactions of the Japan Society Mechanical Engineers A, Vol.78, No.788, pp.531-546 (2012).
- 4) Y. Wada and H. Arashima, "Development and safety evaluation of storage tanks for hydrogen filling station", Japan Steel Works Technical Review, No.65, pp.36-45 (2014).
- 5) H. Tanaka, N. Homma, S. Matsuoka and Y. Murakami, "Effect of hydrogen and frequency on fatigue behavior of SCM435 steel for storage cylinder of hydrogen station", Transactions of the Japan Society Mechanical Engineers A, Vol.73, No.736, pp.1358-1365 (2007).
- 6) S. Matsuoka, H. Matsunaga, J. Yamabe, S. Hamada and T. Iijima, "Various strength properties of SCM435 and SNCM439 low-alloy steels in 115 MPa hydrogen gas and proposal of design guideline", Transactions of the Japan Society Mechanical Engineers, Vol.83, No.854, DOI: 10.1299/transjsme.17-00264 (2017).
- 7) H. Yano, N. Homma, Y. Fukushima, A. Macadre, J. Furtado and S. Matsuoka, "Effects of hydrogen and test frequency on fatigue properties of JIS-SNCM439 steel for storage cylinder of 70 MPa hydrogen station", Transactions of the Japan Society Mechanical Engineers A, Vol.76, No.767, pp.918-927 (2010).
- 8) Y. Manabe and Y. Miyashita, "Development of 100MPa Class High Hydrogen Pressure Testing Equipment", Research and Development Kobe Steel Engineering, Vol. 58, No. 2, pp.19-23 (2008).
- 9) Y. Murakami et al., "Stress intensity factors handbook", The Society of Materials Science, Japan, Vol. 1 (1987).
- 10) H. Nisitani, K. Mori and H. Noguchi, "Analysis of single-edge-cracked specimens under three- or four-point bending by body force doublet method", Transactions of the Japan Society Mechanical Engineers A, Vol.52, No.474, pp.539-543 (1986).
- 11) Y. Murakami and K. Ohnishi, "Cooperative effect of temper embrittlement and hydrogen embrittlement in low alloy steels", The Japan Institute of Metals, Vol. 20, No. 9, pp.784-793 (1981).
- 12) K. Takai, "Hydrogen existing states and hydrogen embrittlement", Zairyo-to-Kankyo, Vol.60, No.5, pp.230-235 (2011).
- 13) Y. Sakamoto, K. Takao, K. Takeuchi and S. Tokumitsu, "Effect of quenching and tempering on diffusion of hydrogen in high-strength alloy steels", Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, Vol.42, No.4, pp.325-330 (1978).
- 14) Y. Murakami, S. Matsuoka, Y. Kondo and S. Nishimura, "Mechanism of hydrogen embrittlement and guide for fatigue design", Yokendo Ltd, pp.161-163 (2012).