高圧水素施設で水素漏洩を起こした高圧配管用 T 型ジョイントの破壊力学解析[†]

渡邊 正五* 松尾 尚** 吉田 聡子*** 松岡 三郎***

Fracture Mechanics-Based Analysis of T-Joint for High Pressure Hydrogen Piping that Caused Hydrogen Leakage in a High Pressure Hydrogen Facility

by

Shogo WATANABE*, Takashi MATSUO**,

Satoko YOSHIDA*** and Saburo MATSUOKA***

This paper deals with the fracture mechanics-based analysis of T-type joint for piping that caused hydrogen leakage in a high pressure hydrogen facility (Service pressure: 99 MPa). T-type joint is made of precipitation hardening martensitic 17-4PH stainless steel (corresponds to JIS-SUS630). The design fracture pressure of T-type joint is as high as 1050 MPa. Nevertheless, T-type joint caused hydrogen leakage in 150 MPa hydrogen gas whose pressure was 14 % of the design fracture pressure. According to fracture toughness tests of JIS-SUS630, fracture toughness, K_{Ic} , in air at the displacement velocity of $V = 5.9 \times 10^{-3}$ mm/s was $83.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ and hydrogen-induced crack growth threshold, $K_{I,H}$, in 115 MPa hydrogen gas at $V = 2.0 \times 10^{-5}$ mm/s was $7.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ which was 9 % of K_{Ic} . Fracture surface in hydrogen gas was covered with quasi-cleavage. Fracture mechanics-based analysis using $K_{I,H}$ showed that hydrogen-leakage of T-type joint was caused by hydrogen-induced crack growth from peel-like defect in 150 MPa hydrogen gas.

Key words:

T-type joint, 17-4PH stainless steel, Hydrogen-leakage, Fracture mechanics-based analysis, Quasi-cleavage, Peel-like defect, Hydrogen-induced crack growth threshold

1 緒 言

70 MPa 燃料電池自動車 MIRAI と CLARITY FUEL CELL が発売され、これらの燃料電池自動車に水素ガスを充填する 70 MPa 水素ステーションが全国の約 100 個所で建設されている。燃料電池自動車と水素ステーションの安全性を向上させるためには、使用材料の水素ぜい化を克服することが不可欠である。そのためには、水素ぜい化に関する基礎研究のみならず、事例解析を平行して進めることが重要である。事例解析としては、水素漏洩を起こした水素機器の損傷解析^{1,2)}、実証プロジェクト終了後の水素機器の健全性評価^{3)~6)}が報告されている。このような事例解析をさらに増やすため、前報⁷⁾では、高圧水素実験施設(常用圧力: 99 MPa)の立ち上げ時に水素漏洩を起こした高圧ガス配管用 T 型ジョイント (Fig. 1) の破壊解析の第 1 報として、材質調査と破面調査を行った。T 型ジョイントは析出強化型ステンレス鋼 17-4PH で作製され、設計破壊圧力は 1050 MPa であった。水素漏洩は 150 MPa 水素ガスによる 3 回目の試運転・気密試験において起こった。

Fig. 1 Hydrogen-leaked T-joint.

Fig. 2 Peel-like defect on taper surface.

本報を「高圧水素施設で水素漏洩を起こした高圧配管用 T 型ジョイントの破壊解析 (第2報) (Failure analysis of T-joint for high pressure hydrogen piping that caused hydrogen leakage in a high pressure hydrogen facility, II)」とする。また、前報は材料 69 巻 5 号 395 頁 (2020) に掲載済である。

[†] 原稿受理 令和元年 6 月 7 日 Received June 7, 2019 ©2020 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 水素エネルギー製品研究試験センター 〒819-1133 糸島市富 Hydrogen Energy Test and Research Center, Tomi, Itoshima 819-1133.

** 福岡大学 〒814-0180 福岡市城南区七隈 Fukuoka University, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180.

*** 九州大学 水素材料先端科学研究センター 〒819-0395 福岡市西区元岡 HYDROGENIUS, Kyushu University, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395.

Table 1 Chemical composition (mass %) and hardness of T-joint and hot-rolled plate.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Nb	HRC	HV
T-joint	0.047	0.002	0.66	0.023	0.002	4.2	15.05	3.3	0.22	—	448
hot-rolled plate	0.04	0.32	0.77	0.25	0.011	4.73	15.46	3.27	0.4	—	440
SUS630 (JIS G 4303)	< 0.07	< 1.00	< 1.00	< 0.040	< 0.030	3.00~ 5.00	15.00~ 17.50	3.00~ 5.00	0.15~ 0.45	>40	>(392) [※]

※ : Conversion value from HRC.

水素ガス圧力 150 MPa は、高圧水素実験施設の常用圧力 99 MPa より高いが、T 型ジョイントの設計破壊圧力 1050 MPa の 14% であり、著しく低い。材質調査（化学成分分析、組織観察、ビッカース硬さ測定）によると、T 型ジョイントで使用されていた 17-4PH は健全であった。破面調査によると、水素漏洩を引き起こした半だ円き裂 (Fig. 1 の赤色部分) は擬へき開破面で覆われていた。また、テーパ表面にはく離状欠陥 (Fig. 2) が形成されていた。これらの結果から、T 型ジョイントの設計破壊圧力の 14% である 150 MPa 水素ガス中において、水素誘起き裂はく離状欠陥から発生・進展したため、水素漏洩が起こったことが推定された。なお、高圧水素実験施設の受け入れ検査においては、水による耐圧試験を 247.5 MPa で行ったのち、窒素ガスによる気密試験を 165 MPa で 1 回、150 MPa で 2 回、水素ガスによる試運転と気密試験を 150 MPa で 3 回行った。水素ガスによる試運転・気密試験については、約 5 分で 150 MPa まで昇圧し、一晚 150 MPa を保持し、翌日に 150 MPa からの圧力低下を調べたのち、減圧した。

本研究では、高圧水素実験施設で水素漏洩を起こした高圧ガス配管用 T 型ジョイントの破損解析の第 2 報として、破壊力学解析を行う。17-4PH と同等である JIS-SUS630

の熱間圧延板 (厚さ 20 mm) を準備し、平滑丸棒試験片を用いた引張試験、疲労予き裂入り CT 試験片を用いた破壊じん性試験を行う。得られた結果を用いて破壊力学解析を行い、T 型ジョイントの水素漏洩の原因を定量的に検証する。

2 熱間圧延板 SUS630 の引張特性と破壊じん性

2・1 引張特性

T 型ジョイントの 17-4PH と同等材料として準備した熱間圧延板 JIS-SUS630^{8),9)} の化学成分とビッカース硬さを前報⁷⁾ (第 1 報) から再録して Table 1 に示す。SUS630 には H900 条件である溶体化処理 (1040°C, 30 分, 水冷) と時効処理 (490°C, 6 時間, 空冷) を施した。T 型ジョイントの 17-4PH と熱間圧延板の SUS630 の化学成分とビッカース硬さはよく一致し、さらに両者の組織はマルテンサイトであった⁷⁾。そこで、SUS630 の引張特性と破壊じん性を取得し、T 型ジョイントの水素漏洩の原因を明らかにするため破壊力学解析に適用することにした。

SUS630 の熱間圧延板より加工した丸棒平滑試験片 (Fig. 3 (a)) に水素チャージを行い、大気中、変位速度 $V = 1$ mm/min (ひずみ速度: 8.3×10^{-4} s⁻¹) のもとで引張試験を行った。水素チャージは、引張試験片を 270°C, 100 MPa 水素ガス中に 200 時間曝露することによって行った。水素ガス純度は 5N (99.999%) である。Fig. 4 に応力-ひずみ曲線を示す。未チャージ試験片に比べ、水素チャージ試験片では破断伸びが著しく低下するが、引張強度は確保されているように見える。Table 2 (a) に引張試験結果のまとめを示す。相対引張強度 RTS は 1.00 であったが、相対絞り RRA は 0.11 と大幅に小さくなった。

Fig. 5 に SUS630 の引張破面を示す。未チャージ試験片はよく絞れ、カップアンドコーン破壊し、破面はディンプル

Fig. 4 Stress-strain curves of hot-rolled plate obtained by tensile tests in air, using non-charged and hydrogen-charged specimens.

Table 2 Tensile test results and fracture toughness test results.
(a) Tensile properties of uncharged and hydrogen-charged specimens in air

	$\sigma_{0.2}$ (MPa) ⁺	σ_B (MPa) ⁺	ϕ (%) ⁺	RTS ⁺⁺	RRA ⁺⁺
Uncharged specimen	1253	1356	61.7	1.00	0.11
Hydrogen-charged specimen	1216	1354	6.6		

⁺ $\sigma_{0.2}$: 0.2 % proof strength, σ_B : Tensile strength, ϕ : Reduction of area

⁺⁺ RTS (= $\sigma_{B,H}/\sigma_{B,H_0}$): Relative Tensile Strength, RRA (= ϕ_H/ϕ_{H_0}): Relative Reduction of Area

(b) Fracture toughness, K_{Ic} , in air and hydrogen induced crack growth threshold, $K_{I,H}$, in 115 MPa hydrogen gas

	V (mm/s)	K_{Ic} (MPa $\cdot$ m ^{1/2})	$K_{I,H}$ (MPa $\cdot$ m ^{1/2})	$K_{I,H}/K_{Ic}$
In air	5.9×10^{-3}	83.2	-	-
In 115 MPa hydrogen gas	5.9×10^{-3}	-	11.0	0.13
	2.0×10^{-5}	-	7.4	0.09

ルで覆われていた (Fig. 5 (a)). 一方, 水素チャージ試験片はほとんど絞れず, 破面には擬へき開 (QC: Quasi Cleavage) が形成されていた (Fig. 5 (b)). 上述の RRA = 0.11 に加え, これらの破面様相から, H900 熱処理を施した SUS630 は著しく水素ぜい化することがわかった.

2・2 破壊じん性

H900 条件で熱処理した SUS630 の熱間圧延板の破壊じん性を調べるため, 最初に弾塑性破壊じん性試験を ASTM E1820¹⁰⁾にしたがって行うことにした. しかし, 大気中, 変位速度 $V = 5.9 \times 10^{-3}$ mm/s で試験を行ったところ, pop-in 現象が起こり, また目的の規則的な除荷曲線が得られなかった (Fig. 6 の青色の実線を参照). さらに, 115 MPa 水素ガス中, $V = 5.9 \times 10^{-3}$ mm/s で試験を行ったところ, 予き裂長さがコンプライアンス法で正確に測定できるかどうかを確認するため, 試験片に予備負荷を与えたところ, 弾性変形域で試験片が破断した. そこで, CT 試験片が塑性変形する場合を対象とする ASTM E1820 の弾塑性破壊じん性試験法ではなく, CT 試験片が弾性変形する場合を対

象とする ASTM E399¹¹⁾の線形弾性平面ひずみ破壊じん性試験法にしたがって, 破壊じん性を評価することにした. Fig. 3 (b) に示す CT 試験片を用い, 大気中では ASTM E1820 による破壊じん性試験を $V = 5.9 \times 10^{-3}$ mm/s のもとで行い, 115 MPa 水素ガス中では ASTM E399 による破壊じん性試験を $V = 5.9 \times 10^{-3}$ と 2.0×10^{-5} mm/s のもとで行った. 水素ガスの純度は 5N (99.999%) である. 破壊じん性試験を行う前に, 応力比 $R = 0.1$, 試験周波数 $f = 20$ Hz の ΔK 減少法のもとで疲労き裂進展試験を行い, 予き裂を約 5.0 mm 導入した. 予き裂導入終了時の応力拡大係数は $\Delta K = 5.0$ MPa $\cdot$ m^{1/2} であった. CT 試験片の荷重点直上でき裂開口変位 COD を測定するため, CT 試験片にクリップゲージを取り付けた.

Fig. 6 に破壊じん性試験における荷重 P とき裂開口変位 COD の関係を示す (P -COD 曲線). 大気中, $V = 5.9 \times 10^{-3}$ mm/s の場合 (青色の実線), pop-in 現象が生じた. 115 MPa 水素ガス中, $V = 5.9 \times 10^{-3}$ mm/s の場合, 明確な pop-in 現象は生じず, P -COD 曲線は大幅に低下した (黒色の実線). 115 MPa 水素ガス中, $V = 5.9 \times 10^{-3}$ mm/s では, 破壊までの時間が約 30 秒と短かったので, 変位速度を $V = 2.0 \times 10^{-5}$ mm/s と 2 けた以上遅くして P -COD 曲線を求めた (赤色の実線). 破壊までの時間は約 2 時間となり, P -COD 曲線は $V = 5.9 \times 10^{-3}$ mm/s の P -COD 曲線よりさらに低下した. ASTM E399 で規定されている 95% Secant 法を用い, P -

(a1) Top view (a2) Magnification of A in Fig. 5 (a1)
(a) Uncharged specimen

(b1) Top view (b2) Magnification of B in Fig. 5 (b1)
(b) Hydrogen-charged specimen

Fig. 5 Tensile fracture surfaces of hot-rolled plate.

Fig. 6 Relationships between load and COD for hot-rolled plate in air and 115 MPa hydrogen gas.

COD 曲線上に荷重 $P_{95\%}$ を決めた. ASTM E399 に示されている応力拡大係数と荷重 P の関係式を用い, $P_{95\%}$ より破壊じん性値 K_{Ic} を計算した. 大気中では K_{Ic} を用いるのに対し, 水素ガス中では K_{Ic} の代わりに水素誘起裂進展下限値 K_{IH} を用いるのが妥当であると考えられる. Table 2 (b) に破壊じん性試験結果をまとめて示す. 大気中では $K_{Ic} = 83.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ となり, 115 MPa 水素ガス中では $V =$

$5.9 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ で $K_{IH} = 11.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $V = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mm/s}$ で $K_{IH} = 7.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ となった. Table 2 (b) には $K_{IH}/K_{Ic} = 0.13$ と 0.09 も示されている. これらの K_{IH}/K_{Ic} は, T 型ジョイントの設計破壊圧力 1050 MPa に対する高圧水素実験施設の試運転・気密試験時の水素ガス圧力 (すなわち水素ガス漏洩が起きた際の圧力) の比 ($150/1050 = 0.14$) に近い値となった.

大気中と 115 MPa 水素ガス中の破壊じん性試験で得られたマクロ破面を Fig. 7 に示す. マクロ破面に示した位置 (a) ~ (c) でのミクロ破面を Fig. 8 と 9 に示す. 大気中, $V = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ の破壊じん性試験では, 疲労予き裂先端にディンプルが形成され (Fig. 8 (a)), それに続いてへき開破面が形成されていた (Fig. 8 (b) と (c)). 同様な破面は炭素鋼 SM490A を用いたシャルピー衝撃試験でも報告されている¹²⁾. 低温の下部棚において, シャルピー衝撃試験片の切欠き底にディンプルが形成され, その後へき開破面が続く. 遷移域では, ディンプル領域が広くなるにつれて, 衝撃エネルギーは大きくなる. 最終的には, 破面全体がディンプルで覆われると, 上部棚に到達する. 一方, 115 MPa 水素ガス中, $V = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mm/s}$ の破壊じん性試験では, 疲労予き裂先端にディンプルは形成されず (Fig. 9 (a)), 擬へき開破面のみが形成されていた (Fig. 9 (b)). その結果, 大気中, $V = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ での $K_{Ic} (= 83.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$ に比べ, 115 MPa 水素ガス中, $V = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mm/s}$ での $K_{IH} (= 7.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$ は著しく小さくなったと考えられる. すなわち, 破壊じん性試験結果からも, H900 熱処理を施した SUS630 は著しく水素ぜい化することがわかった.

前報⁷⁾ (第 1 報) では, T 型ジョイントの半だ円き裂 (Fig. 1 の赤色部分) の観察をもとに, 設計破壊圧力 1050 MPa の 14% である低圧の 150 MPa 水素ガス中において, 擬へき開破面を特徴とする水素誘起裂がテーパー表面に形成されていたはく離欠陥 (Fig. 2) から発生・進展することによって水素漏洩が起こったと推定した. 本研究 (第 2 報) では, この推定を明確にするため, 熱間圧延板 SUS630 を用い, 水素チャージした平滑丸棒試験片を用いた引張試験と 115 MPa 水素ガス中での破壊じん性試験を行った. 平滑丸棒試験片を用いた引張試験で得られた $RTS = 1.00$ の結果 (Table 2 (a)) は, T 型ジョイント中の水平穴, 垂直穴, テーパの平滑表面では水素誘起裂は形成されないことを示唆している. 一方, 疲労予き裂入り CT 試験片を用いた破壊じん性試験で得られた $K_{IH}/K_{Ic} = 0.13$ または 0.09 の結果 (Table 2 (b)) は, 前報⁷⁾ (第 1 報) の推定すなわち T 型ジョイントの水素漏洩がはく離欠陥から発生・進展した水素誘起裂によることを裏付けている. 最後に, この裏付けを定量的に検証するため, SUS630 で得られた K_{IH} を適用して破壊力学解析を行う.

3 FEM解析と破壊力学解析

3・1 FEM解析

T 型ジョイントにはパイプがコーンアンドスレッド継手で締結されていた. Fig. 1 (b) を用いて説明すると, T

(a) K_{Ic} fracture surface in air at $V = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$

(b) K_{IH} fracture surface in 115 MPa H_2 at $V = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mm/s}$

Fig. 7 Macroscopic K_{Ic} and K_{IH} fracture surfaces of hot-rolled plate.

(a) Magnification of (a) in Fig. 7(a)

(b) Magnification of (b) in Fig. 7(a)

(c) Magnification of (c) in Fig. 7(a)

Fig. 8 Microscopic K_{Ic} fracture surfaces of hot-rolled plate in air at $V = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$.

(a) Magnification of (a) in Fig. 7(b)

(b) Magnification of (b) in Fig. 7(b)

Fig. 9 Microscopic K_{IH} fracture surfaces of hot-rolled plate in 115 MPa H_2 at $V = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mm/s}$.

型ジョイントのテーパ部分(角度: $59^\circ \frac{49'}{2''}$)にパイプ(外径: 7.9 mm, 内径: 1.6 mm)先端に加工されたコーン部分がスレッド(ねじ)で押し込まれていた。そこで、まずテーパ部分で生じる応力を有限要素法(FEM: Finite Element Method)で計算した。

T型ジョイントのテーパ部分にパイプ先端のコーン部分を押し込む軸力 F とねじの締め付けトルク T の関係は次式で表せる¹³⁾。

$$T = \alpha \times d \times F \quad (1)$$

ここで、 α はトルク係数、 d はねじの呼び径であり、 $T = 37 \text{ N} \cdot \text{m}$ 、 $d = 18 \text{ mm}$ である。 α はおねじとめねじの間の摩擦状態によって変わる。山本ら¹³⁾は、ねじの呼び径と潤滑状態を変えて α の測定を行い、乾燥した状態では $d = 16 \sim 20 \text{ mm}$ に対して $\alpha = 0.14 \sim 0.22$ であると報告している。山本らの結果を参考にして、 $\alpha = 0.2$ とすると、 $F = 10.28 \text{ kN}$ となる。FEM で応力解析するため、軸力をパイプの軸方向に垂直な面に作用する応力に換算した。パイプの断面積 $A = 23.75 \text{ mm}^2$ を用いると、パイプにかかる軸方向の応力 $\sigma = F/A$ は 432.7 MPa となる。

T型ジョイントの 150 MPa 水素ガスによる試運転・気密試験時におけるテーパ部分の応力状態を調べるために、T型ジョイントを厚肉円筒として近似モデル化した。応力解析にはFEM解析ソフトANSYSを使用した。解析条件としては、軸対象モデルを利用し、要素タイプは8節点四角形 PLANE183 を用いた (Fig. 10)。ヤング率は $E = 206 \text{ GPa}$ 、ポアソン比は $\nu = 0.3$ とした。T型ジョイント(肉

Fig. 10 FEM stress analysis model and boundary conditions.

Fig. 11 Contour plot of 1st principal stress under 150 MPa inner pressure ($f = 0$).

厚肉筒)とパイプがテーパで接触するようにモデリングを行った。境界条件としては、パイプ内面とT型ジョイントの水平穴内面に半径方向にガス圧力 $p = 150 \text{ MPa}$ 、パイプに上記で求めた軸方向の応力 $\sigma = 432.7 \text{ MPa}$ を与えた。T型ジョイントのテーパ部分とパイプ先端のコーン部分の間の摩擦係数 f に関する情報はなく、実際のT型ジョイントで摩擦係数を測定することも困難であるので、 $f = 0, 0.15, 0.3$ の場合を考えた。応力解析結果は、最大主応力 σ_1 で表示して Fig. 11 に示す。T型ジョイントでの最大主応力の最大値 $\sigma_{1\max}$ はテーパ部とシリンダー部の境界に発生し、その方向は周方向である。 $f = 0, 0.15, 0.3$ に対してそれぞれ $\sigma_{1\max} = 372.0, 254.3, 191.9 \text{ MPa}$ となった。

Fig. 2 に示すようなはく離状欠陥の段付き根元からき裂が発生・進展したと考え、 $\sigma_{1\max}$ 付近を破面とテーパ表面の両方を含めて観察したところ、Fig. 12 (a) の SEM 像を得た。この SEM 像に対して3次元解析を行い、C-C'の断面プロファイルを Fig. 12 (b) に示した。断面プロファイルは、はく離状欠陥の高さ $24 \mu\text{m}$ の段付き根元からき裂が発生・進展したことを暗示している。Fig. 12 (a) には水平穴とテーパの位置 (Fig. 1 (b) 参照) を示し、Fig. 12 (b) には仮想のテーパ表面を破線で示している。

3・2 破壊力学解析

村上^{14),15)}が考案した $\sqrt{\text{area}}$ 手法によると、応力 σ と内圧 p が作用する表面欠陥(介在物、加工傷、先在き裂など)の応力拡大係数 K は次式で与えられる。

$$K = 0.65(\sigma + p)\sqrt{\pi\sqrt{\text{area}}} \quad (2)$$

ここで、 $\sqrt{\text{area}}$ は表面欠陥の面積の平方根である。Fig. 12 (a) において、はく離状欠陥の段付き部の面積(黄色の線で囲んだ領域)を表面欠陥の面積とみなすと、 $\sqrt{\text{area}}_{\text{step}} = 89 \mu\text{m}$ を見積もることができる。破面から見積もった欠陥寸法 $\sqrt{\text{area}}_{\text{step}}$ と FEM 応力解析から求めた $\sigma_{1\max}$ および試運転・気密試験時の水素ガス圧力 $p_{\text{H}_2} = 150 \text{ MPa}$ を用いて、式 (2) からこの欠陥をき裂とみなした場合の応力拡大係数 K_{cal} を計算すると、Table 3 のようになる。一方、単調増加荷重による破壊じん性試験で求めた水素誘起き裂進展下限界値は、 $K_{\text{I,H}} = 11.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ($V = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$)、

Fig. 12 Appearance of hydrogen induced crack growth initiated from peel-like defect.

Table 3 Calculated stress intensity factor, K_{cal} .

Calculated SIF, K_{cal} ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	$f=0$	$f=0.15$	$f=0.3$
	$\sigma_{1\max} = 372 \text{ MPa}$	$\sigma_{1\max} = 254 \text{ MPa}$	$\sigma_{1\max} = 192 \text{ MPa}$
	$p = 150 \text{ MPa}$		
$K_{cal} \text{ for } \sqrt{area}_{\text{step}} = 89 \mu\text{m}$	5.6	4.4	3.7
$K_{cal} \text{ for } \sqrt{area}_{\text{step}} + \sqrt{area}_{\text{crack}} = 152 \mu\text{m}$	7.4	5.7	4.9

$K_{I,H} = 7.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ($V = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mm/s}$) である (Table 2 (b)). $K_{I,H}$ は荷重速度に強く依存しているため, T 型ジョイントの破壊条件を検討するためには, 水素ガスによる試運転・気密試験時と破壊じん性試験時の K 増加速度を比較する必要がある. 水素ガスによる試運転・気密試験の昇圧過程は単調増加の破壊じん性試験に対応していると考えられる. 水素ガスによる試運転・気密試験で昇圧に要した時間は約 5 分であったので, $f=0$ の K_{cal} に対する K 増加速度は $\dot{K} (= 5.6/(5 \times 60)) = 0.019 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{s}$ となる. $f=0.15$ と 0.3 に対しては, $\dot{K} = 0.014$ と $0.012 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{s}$ となる. 一方, 破壊じん性試験の試験時間は $V = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ で 30 秒, $V = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mm/s}$ で 2 時間であったが, Fig. 6 で最高荷重に達するまでの時間は約 1/2 であるとすると, $V = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ の $K_{I,H}$ に対しては $\dot{K} (= 11.0/15) = 0.73 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{s}$ となり, $V = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mm/s}$ の $K_{I,H}$ に対しては $\dot{K} (= 7.4/3600) = 0.0021 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{s}$ となる. 結果として, T 型ジョイントの水素ガスによる試運転・気密試験時の K 増加速度 $\dot{K} (= 0.019, 0.014, 0.012 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{s})$ は, 破壊じん性試験時の K 増加速度 $\dot{K} (= 0.73, 0.0021 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{s})$ の間となった. このことは, 水素ガス試験の昇圧過程における $K_{I,H}$ が Table 2 (b) の $K_{I,H} (= 11.0$ と $7.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$ の間の値で見積もれることを示している. しかし, Table 3 の K_{cal} はいずれも $K_{I,H} = 7.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ よりも小さく, 破壊条件を満たさないで, T 型ジョイントの水素漏洩を説明することができない.

以上の検討をもとにすると, 水素ガスによる試運転・気密試験の昇圧過程でなく, 一晚水素ガスを 150 MPa に保持していた時に水素誘起き裂が発生・進展する可能性を調べる必要がある. 水素ガスを 150 MPa に保持している状態は定変位試験に対応している. 前報²⁾では, 本研究と同じ H900 条件で熱処理された SUS630 の熱間圧延材から WOL 試験片を作製し, ボルトで定変位を与えたまま 85°C, 100 MPa の水素ガス中に曝露することで, $K_{I,H} = 5.5 \sim 10.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を得た. $K_{I,H} = 5.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であるとして, Table 3 の T 型ジョイントのはく離状欠陥 ($\sqrt{area}_{\text{step}} = 89 \mu\text{m}$) の推定応力拡大係数 K_{cal} との差は小さくなるが, それでもまだ K_{cal} は $K_{I,H}$ よりも小さく, 破壊条件を満たさない.

前報²⁾の圧力センサーでは, 組立て時に機械加工で形成されていた段付きの根元に, 運転前の状態ですでにき裂が発生していた. T 型ジョイントでも圧力センサーと同様に組立て時にき裂が発生していた可能性があり, このような観点から Fig. 12 を見直すと, 黄色の線で囲まれた領

域の前方に黒く見える領域 (青色の線で示す) が存在する. この領域を組立て時に発生したき裂とみなして, $\sqrt{area}_{\text{step}} + \sqrt{area}_{\text{crack}} = 152 \mu\text{m}$ を欠陥寸法として採用し, 式 (2) から再度 K_{cal} を計算すると, Table 3 のようになり, $K_{cal} = 7.4 \sim 4.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ が得られた. これらは上述した定変位試験による $K_{I,H} = 5.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ と同等のレベルであり, 水素誘起き裂の進展が起こることを示している. 一連の検証は様々な仮定をしており, K_{cal} の計算や $K_{I,H}$ の推定にはある程度の誤差があると考えられる. しかしながら, そういった誤差を考慮したとしても, 水素の影響がない状態での破壊じん性値 ($= 83.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) は上述の K_{cal} や $K_{I,H}$ と比べて極めて大きい. したがって, 2.2 節で述べたような水素による大幅なじん性の低下がなければ, 数回程度の水素ガス圧力負荷によるき裂の進展および水素漏洩は起きないと考えられる.

以上のように, T 型ジョイントテーパ部のはく離状欠陥の応力拡大係数は, 水素誘起き裂進展下限界値と同等程度であったと推測でき, 破壊力学的観点からも T 型ジョイントの破損および水素漏洩の原因がはく離状欠陥から発生・進展した水素誘起き裂によると評価できる. 本研究の第 1 報と第 2 報で得た一連の結果は, 17-4PH や SUS630 ($HV = 440$, $\sigma_B = 1356 \text{ MPa}$) のような高強度材料を水素施設や水素機器の部品に適用する場合, 設計, 加工, 組み立てに渡って高い応力集中を有する部分进行避けるべきであることを示している. また, 重要な高強度部品に対しては, 耐水素ぜい性を有する高強度材料, 例えば A286 ($\sigma_B = 1100 \text{ MPa}$) を用いる必要があると考えられる. 水素ガス中で使用する材料を選択する場合, NASA データベース¹⁶⁾が参照される. NASA データベースでは, 69 MPa 水素ガス中における引張試験結果をもとに各種の金属材料が 4 つのグループに分類されている. A286 は最高位の “Negligibly embrittled” グループに属する.

4 結 論

高圧水素実験施設 (最高実用圧力: 99 MPa) の受け入れ検査において, 150 MPa 水素ガスによる試運転と気密試験を行っていたときに, 17-4PH 製高圧配管用 T 型ジョイント (設計破壊圧力 1050 MPa) から水素ガスが漏洩した. 17-4PH に相当する JIS-SUS630 の熱間圧延材を準備し, JIS G4403 で規定されている H900 の熱処理を施した. 前報 (第 1 報)⁷⁾の材質調査 (化学成分分析, 組織観察, ビッカース硬さ測定) によると, T 型ジョイントの 17-4PH と熱間圧延板の SUS630 は同じ材質であり, 健全であった. 本研究 (第 2 報) では, SUS630 を用いて引張試験と

破壊じん性試験を行い、得られた結果を用いて破壊力学解析を行い、T型ジョイントの水素漏洩の原因を定量的に検証した。得られた結果を下記に示す。

(1) SUS630 の熱間圧延板から作製した平滑丸棒試験片に 270°C、100 MPa 水素ガス中で水素チャージを施し、引張試験を行った。引張強度は未チャージ試験片で 1356 MPa、水素チャージ試験片で 1354 MPa となり、相対引張強度は 1.00 であった。絞り率は未チャージ試験片で 61.7%、水素チャージ試験片で 6.6% となり、相対絞りは 0.11 であった。相対絞りが著しく低下したことから、H900 熱処理を施した SUS630 は著しく水素ぜい化することがわかった。

(2) SUS630 の熱間圧延板から作製した CT 試験片を用い、破壊じん性試験（荷重増加試験）を行ったところ、大気中、変位速度 $V=5.9 \times 10^{-3}$ mm/s では破壊じん性値は $K_{Ic} = 83.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ となり、115 MPa 水素ガス中、変位速度 $V=5.9 \times 10^{-3}$ と 2.0×10^{-5} mm/s では水素誘起き裂進展下限界値は $K_{I,H} = 11.0$ と $7.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ となった。115 MPa 水素ガス中の破壊じん性試験で得られた破面では、破損した T 型ジョイントの半円き裂の場合と同様に、擬へき開破面が観察された。破壊じん性試験結果からも、H900 熱処理を施した SUS630 は著しく水素ぜい化することがわかった。

(3) 上述の荷重増加の破壊じん性試験による $K_{I,H} = 11.0$ と $7.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 並びに前報²⁾の定変位試験による $K_{I,H} = 5.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を用い、 $\sqrt{area}$ 手法による破壊力学解析を行った。その結果、T 型ジョイントの設計破壊圧力(1050 MPa)の 14%である 150 MPa 水素ガス中においても、水素誘起き裂がテーパー表面に形成されていたはく離状欠陥から発生・進展したことにより、水素が T 型ジョイントから漏洩したことが定量的に検証できた。

参 考 文 献

- 1) Y. Murakami, T. Kanezaki, Y. Fukushima, H. Tanaka, J. Tomuro, K. Kuboyama, M. Matsue, M. Ito and H. Ando, "Failure analysis of SUS316L flexible hose for hydrogen station and fatigue life prediction method", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A, Vol.75, No.749, pp.93-102 (2009).
- 2) T. Miyamoto, T. Kanezaki, H. Tasaki, N. Kobayashi, S. Matsuoka and Y. Murakami, "Failure analysis on the diaphragm of a high pressure hydrogen transducer", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.59, No.12, pp.916-923 (2010).
- 3) T. Matsuo, J. Yamabe, Y. Fukushima, S. Matsuoka and Y. Murakami, "Effect of microstructure on charpy impact properties and LBB assessment of SCM435 steel for storage cylinders of 35MPa hydrogen stations", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.59, No.12, pp.924-931 (2010).
- 4) A. Macadre, M. Artamonov, S. Matsuoka and J. Furtado, "Effects of hydrogen pressure and test frequency on fatigue crack growth properties of Ni-Cr-Mo steel candidate for a storage cylinder of a 70 MPa hydrogen filling station", Engineering Fracture Mechanics, Vol.78, No.18, pp.3196-3211 (2011).
- 5) H. Itoga, S. Watanabe, Y. Fukushima, S. Matsuoka and Y. Murakami, "Fatigue crack growth of aluminum alloy A6061-T6 in high pressure hydrogen gas and failure analysis on 35 MPa compressed hydrogen tanks VH3 for fuel cell vehicles", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A, Vol.78, No.788, pp.442-457 (2012).
- 6) S. Matsuoka, S. Hamada, H. Itoga, M. Nakamura, S. Okazaki and H. Matsunaga, "Case study on cooling pipe of pre-cooler used for verification test of 70 MPa hydrogen station", Transactions of the JSME, Vol.83, No.848, DOI:10.1299/transjsme.16-00459 (2017).
- 7) S. Watanabe, T. Matsuo, S. Yoshida and S. Matsuoka, "Material and fracture surface examination of T-joint for high pressure hydrogen piping that caused hydrogen leakage in a high pressure hydrogen facility", Submitted to Journal of the Society of Materials Science, Japan.
- 8) JIS G 4303, Stainless steel bars (2012).
- 9) JIS G 4304, Hot-rolled stainless steel plate, sheet and strip (2012).
- 10) ASTM E1820-11⁰², Standard test method for measurement of fracture toughness (2011).
- 11) ASTM E399-12⁰¹, Standard test method for linear-elastic plane-strain fracture toughness K_{Ic} of metallic materials (2012).
- 12) E. Takeuchi, H. Hirukawa, S. Matsuoka, S. Yamada, Y. Matsumoto and H. Akiyama, "Fractography of beam-to-column welded connections fractured by full scale shaking table test", Transactions of AIJ. Journal of structural and construction engineering, Vol.65, No.533, pp.29-36 (2012).
- 13) H. Yamamoto, Point of design for bolted joints, Japanese Standards Association, p.200 (1973).
- 14) Y. Murakami, Metal fatigue – Effect of small defects and nonmetallic inclusions, Elsevier Science, p.369 (2002).
- 15) Y. Murakami, Stress intensity factors handbook vol.2, Pergamon Press, Oxford, p.696 (1987).
- 16) NASA, NSS 1740.16, Safety standard for hydrogen and hydrogen systems, Washington, D.C (1997).