クロムモリブデン鋼を高圧水素ガス環境中で 使用するための強度設計指針の提案

松永久生^{1, 2, 3}・山辺純一郎^{2, 3, 4}・松岡三郎²

¹九州大学 大学院工学研究院 機械工学部門 ☎ 819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

²九州大学 水素材料先端科学研究センター ☎ 819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

³九州大学 水素エネルギー国際研究センター ☎ 819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

⁴九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 ☎ 819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

(2015 年 6 月 15 日受付；2015 年 9 月 29 日掲載決定)

Proposal of Design Method Enabling Cr-Mo Steels to be Used in High-Pressure Hydrogen Gas Environment

Hisao MATSUNAGA^{1, 2, 3}, Junichiro YAMABE^{2, 3, 4} and Saburo MATSUOKA²

¹Department of Mechanical Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395

²Research Center for Hydrogen Industrial Use and Storage (HYDROGENIUS), Kyushu University,
744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395

³International Research Center for Hydrogen Energy, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395

⁴International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University,
744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395

(Received June 15, 2015 ; Accepted September 29, 2015)

This paper presents a design method enabling Cr-Mo steel to be used in high-pressure hydrogen gas. On the basis of a series of experiments, it is suggested that the components can be designed by the conventional *design by rule* if the following criteria are satisfied under the maximum design pressure of hydrogen gas : firstly, there is no degradation in the tensile strength in slow strain rate tensile (SSRT) test, and secondly, there is no degradation in the fatigue limit. It is also proposed that the components can be designed by the conventional *design by analysis*, if the following criteria are satisfied under the maximum design pressure of hydrogen gas : firstly, there is an upper bound on the acceleration of fatigue crack growth in hydrogen environment, and secondly, the maximum stress intensity factor of a near-through-wall crack is less than the value of the fracture toughness in air.

KEYWORDS : high-pressure hydrogen gas, hydrogen embrittlement, strength design method, Cr-Mo steel

1. は じ め に

水素ステーションや燃料電池自動車 (fuel cell vehicle, FCV) において高圧水素ガスに曝される部材 (配管, 弁, 蓄圧器など) には, 材料中に侵入した水素による強度や延性の低下¹⁾, いわゆる「水素脆化」を考慮した強度設計が必要となる²⁾。現時点では, 高圧水素ガスに対する使用は, 水素脆化が軽微な一部の鋼種に制限されて

いる^{3~5)}。今後, 関連部品の安全性と経済性を両立させるためには, 「水素の影響を受けるが安価な材料」の使用がカギとなる。2013 年 6 月に閣議決定された規制改革実施計画⁶⁾においても, クロムモリブデン鋼 (クロモリ鋼) 等の水素の影響を受ける鋼材を国内で使用するための使用可能鋼材拡大の検討が課題として盛り込まれている。一般に, 高圧ガス部品の設計法は, 「公式による設計」と「解析による設計」に分類される^{7~15)}。Fig. 1 に, ASME Section VIII Div. 3¹⁵⁾に示されているフローチャートを示す。国内でも類似のフローチャートが用いら

れている。「公式による設計」は、安全係数（後述）を 3.5～4.0 とする無限寿命設計（疲労限度設計）であり、材料選定後、公式による肉厚（内径および外径）計算のみが求められる。一方、「解析による設計」は、安全係数を 2.4 とする有限寿命設計であり、材料選定・肉厚決定に加えて、破壊前漏えい（leak before break, LBB）、疲労寿命および疲労き裂進展に関する解析・評価を要す

Fig. 1. Example of flowchart for strength design.¹⁵⁾

る。強度部材を高压水素ガス中で使用する場合には、上記において水素の影響を考慮しなければならない。本稿では、クロモリ鋼 SCM435 に関する実験結果を示しながら、著者らが提案している高压水素ガス環境で使われる部材に対する強度設計の考え方を紹介する。

2. 公式による設計

ここでは、35 MPa 水素ステーションの実証試験に使用された蓄圧器から採取した SCM435 について 115 MPa 水素ガス環境中で実施した低ひずみ速度引張試験（slow strain rate tensile test, SSRT test）と引張圧縮疲労試験の結果を示し、各特性に及ぼす水素の影響を明らかにする。それらの結果にもとづき、「公式による設計」についての新しい考え方¹⁶⁾を提案する。

2.1 高压水素ガス中の SSRT 特性

Fig. 2 に、 -40°C 、室温および 120°C における SCM435 の応力-変位曲線の例を示す。水素ガス中では、延性は大きく低下していることがわかる。しかし、水素ガス中においても、すべての試験温度で、大気中と同等の引張強さに到達後、不均一塑性変形（ネッキング）を伴い破断が起きている。

Fig. 3 および Fig. 4 に、破断試験片の SEM 観察例を

Fig. 2. Engineering stress-stroke displacement curves.

(CHS : Cross-head speed, σ_{BN} : Tensile strength in nitrogen gas, σ_{BH} : Tensile strength in hydrogen gas, ϕ_{N} : Reduction of area in nitrogen gas, ϕ_{H} : Reduction of area in hydrogen gas, RTS : Relative tensile strength, RRA : Relative reduction of area)

(a) Front view

(b) Side view

Fig. 3. Fracture morphology of SCM435 in nitrogen (Room temperature, 115 MPa).

(a) Front view

(b) Side view

Fig. 4. Fracture morphology of SCM435 in hydrogen (Room temperature, 115 MPa).

示す。窒素ガス中では、全温度において試験片はカップ・アンド・コーン破壊を呈している。一方、水素ガス中では、試験片表面において発生したき裂が進展・連結することにより破断している。この水素による表面き裂成長の促進が、延性低下の原因である。強度レベルの異なる種々の SCM435 に関する一連の実験結果から、引張強さを 900~1000 MPa 未満に抑えれば、水素による表面き裂成長の促進は引張強さ到達時（ネッキング開始時）までは起こらないことが明らかにされている¹⁷⁾。すなわち、水素の影響を受けやすいとされる SCM435 でも、強度レベルや微視組織を適切に制御すれば、高圧水素ガス圧力下において、大気中と同等の引張強さが確保される。

2.2 疲労寿命特性

Fig. 5 に、室温・大気中および室温・115 MPa 水素ガス中における $S-N$ 線図の例を示す。SCM435 だけでなく、炭素鋼においても、短寿命域 ($N_f < 10^5$) では疲労寿命は水素ガス中で顕著に低下するものの、長寿命域 ($N_f > 10^5$) では、疲労寿命と疲労強度ともに水素ガス中で低下しないことが確認されている¹⁶⁾。

2.3 高圧水素ガス中での疲労限度設計

2.1 節と 2.2 節で述べたように、SCM435 に関する一連の研究で、これまでに下記のことが確認されている。

- ・ 115 MPa の水素ガス圧力下、 $-40 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度域における SSRT 試験において、引張強さが確保される。
- ・ 室温において、115 MPa 水素ガス中と大気中の疲労強度は、長寿命域 ($N_f > 10^5$) で同等である。

「公式による設計」では、次式で定義される安全係数 F_s ⁷⁾ をもとに無限寿命設計が適用される。

Fig. 5 $S-N$ data in air and 115 MPa hydrogen gas at room temperature. (R : Stress ratio, HV : Vickers hardness)

$$F_s = \frac{\sigma_B}{\sigma_{\text{allowable}}} \quad (1)$$

ここで、 σ_B は引張強さ、 $\sigma_{\text{allowable}}$ は許容設計応力である。既存の設計基準では、 F_s の値は 3.5~4.0 と定められている⁷⁾。無限寿命設計では、疲労限度の存在が前提となるが、Fig. 5 から、SCM435 の疲労限度は 115 MPa 水素ガス環境中においても低下しないことが示唆される。

以上より、最高設計圧力の水素ガス中において下記の二つの条件を満足する材料は、公式による設計にもつき使用可能であると考えられる。

- (a) SSRT 試験において引張強さが低下しない。
- (b) 疲労限度が低下しない。

本研究で紹介した SCM435 の試験結果をこの基準に照らすと、疲労限度設計（無限寿命設計）が適用可能となる。

3. 解析による設計

「解析による設計」では、安全係数 ($F_s = 2.4 \sim 3.0$) が用いられる。有限寿命を想定しているため、「公式による設計」に必要な材料選定や肉厚計算に加えて、LBB 判定や疲労き裂進展といった破壊力学的解析が必要となる。LBB は、不安定破壊が生じる前に、疲労き裂が肉厚を貫通する破壊モードである。疲労破壊に伴う大事故を防止するためには、LBB の成立は特に重要である。

本章では、Fig. 6 に示すように微視組織の細かさの異

Fig. 6. (color online). EBSD images of microstructure of SCM435.

Fig. 7. Pressure vessels for hydrogen-pressure cycling.

なる2種類の35 MPa水素ステーション蓄圧器（蓄圧器AおよびB）の高圧水素ガスサイクル試験（水素ガス圧力：0.6 ⇄ 45 MPa）を実施し（Fig. 7），コンパクト・テンション（compact tension, CT）試験片を用いた疲労き裂進展試験および破壊靱性試験をもとに蓄圧器のLBBの成否を調べた例¹⁸⁾を紹介する。

3.1 疲労き裂進展特性

Fig. 8 (a) に，蓄圧器Aから取り出した試験片を用い，ASTM E647¹⁹⁾に準拠して取得した高圧水素ガス中における疲労き裂進展（fatigue crack growth, FCG）特性を示す。Fig. 8 (b) は，応力拡大係数幅 $\Delta K = 24 \sim 26 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ における疲労き裂進展速度の繰返し速度依存性である。Fig. 8 (b) の縦軸は，大気中に対する高圧水素ガス中での疲労き裂進展速度の加速率 $(da/dN)_{H_2} / (da/dN)_{\text{air}}$ である。高圧水素ガス中では，大気中と比べて疲労き裂進展が大幅に加速している。また，加速率は，水素ガス圧力が高いほど大きい。しかし，各圧力において，水素による疲労き裂進展の加速には上限値が存在する。Fig. 8 (b) の場合，加速率の上限値は，圧力40 MPaで25倍，圧力90 MPaで34倍である。これに対して，引張強さが1000 MPaを超える高強度鋼では，水素による疲労き裂進展の加速上限値が存在せず，試験周波数によっては加速率が1000倍以上となる場合がある²⁰⁾。上記の加速上限値の存在は，水素の影響がある材料を用いて「解析による設計」を行う際の根拠となる。

3.2 破壊靱性

Table 1 に，ASTM E1820-E09²¹⁾に準拠して，室温・大気と室温・45 MPa水素ガス中で2種類のSCM435について取得した破壊靱性値 K_{IC} の値を示す。両材において， K_{IC} は水素によって低下している。水素による K_{IC} の低下は，微視組織が粗いほど大きくなる傾向が見られる。組織が比較的粗い蓄圧器Bの場合，45 MPa水素ガス中の K_{IC} は大気中の K_{IC} の約1/3となっている。き裂最深部の最大応力拡大係数 K_{max} を用いてLBB判定を行うと，蓄圧器Bでは $K_{max} > K_{IC}$ となり，LBBは成立しないと予想される。

(a) da/dN - ΔK curves in air and in hydrogen gas at pressures ranging from 0.7 to 90 MPa

(b) Effects of hydrogen pressure and test frequency on FCG rate at $\Delta K = 24 \sim 26 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

Fig. 8. Effect of hydrogen on FCG rates in steel A.

3.3 高圧水素ガスサイクル試験

Fig. 9 に試験終了時の蓄圧器AおよびBの外観を示す。両蓄圧器ともに，不安定破壊が生じる前に，き裂が外表面に貫通している。すなわち， $K_{max} > K_{IC}$ となった蓄圧器BでもLBBが成立したことになる。この結果は，水素による K_{IC} の低下がSubcritical flow growthの特性を反映した見かけの結果であるとする小林らの指摘²²⁾に従うものである。すなわち，LBB判定には大気中の K_{IC} の使用が適当であると考えられる。

Table 1 Fracture toughness values in air and in 45 MPa hydrogen gas.¹⁸⁾

Fracture toughness	Steel A		Steel B	
	In air	In 45 MPa H ₂ gas	In air	In 45 MPa H ₂ gas
J_{IC} (kJ/m ²)	246	113	186	—
K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	236	160	205	64

Table 2 Observed and predicted fatigue crack-growth lives of pressure vessels.¹⁸⁾

Pressure vessels	Notch depth (mm)	K_{int} (MPa·m ^{1/2})	N_f (cycle)	
			Experimental	Predicted
A-1 ($t = 25.5$ mm)	6.0	34.9	1760	918
A-2 ($t = 25.5$ mm)	18.0	78.1	177	80

Fig. 9. (color online). Photographs of A-2 and B-2 pressure vessels after hydrogen-pressure cycling (pressures ranging from 0.6 to 45 MPa under room temperature).

Table 2 に、Fig. 8 の疲労き裂進展の加速上限値を用いて、蓄圧器 A の疲労き裂進展寿命を予測した結果を示す。実験結果に対して、予測寿命は約 2 倍短い安全側であり、疲労き裂進展の加速上限値を用いることによって、実用上問題ない精度で蓄圧器の疲労き裂進展寿命を予測できることがわかる。

以上の結果から、水素の影響がある SCM435 においても、疲労き裂進展の加速上限値と大気中の破壊靱性値を用いて、安全係数 ($F_s = 2.4 \sim 3.0$) にもとづく「解析による設計」が適用可能であると考えられる。

4. ま と め

「公式による設計」

SCM435 鋼に関する一連の実験結果をもとに、水素の影響を受ける材料を高圧水素ガス中で使用するための、「公式による設計」の新しい考え方を示した。現在、高圧水素ガス環境中での使用が認められていないクロモリ鋼に対しても、最高設計圧力下で「引張強さの確保」および「疲労限度が低下しないこと」が満足されれば、安全係数にもとづく疲労限度設計を適用可能であると考えられる。

「解析による設計」

微視組織の細かさが異なる 2 種類の SCM435 製蓄圧器の高圧水素ガスサイクル試験を実施するとともに、高圧水素ガス中において、疲労き裂進展試験および破壊靱性試験を実施し、蓄圧器の疲労き裂進展解析と LBB 解析を実施した。き裂進展の加速上限値を根拠に、蓄圧器の疲労き裂進展寿命を予測することができた。また、大気中の破壊靱性値を用いて、蓄圧器の LBB を評価できた。これらの結果から、水素の影響があるクロモリ鋼に対しても、「疲労き裂進展の加速上限値」と「大気中の破壊靱性値」を用いて、安全係数 ($F_s = 2.4 \sim 3.0$) にもとづく「解析による設計」が適用可能であると考えられる。

謝 辞

本稿で紹介した研究の一部は、NEDO 技術開発機構の水素材料先端科学基礎研究事業（平成 18 年度～24 年度）、水素利用技術研究開発事業（平成 25 年度～29 年度）の一環として行ったものである。

文 献

- 1) National Aeronautics and Space Administration, Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems, NSS (2005) 1740.16.
- 2) 村上敬宜, 松岡三郎, 近藤良之, 西村 伸: “水素脆化メカニズムと水素機器強度設計の考え方”(養賢堂, 2012).
- 3) JARI-S001, Technical Standards for Containers for Compressed-Hydrogen Vehicle Fuel Device, Japan Automobile Research Institute (2004).
- 4) JARI-S002, Technical Standards for Components (valve and PRD) for Compressed-Hydrogen Vehicle Fuel Device, Japan Automobile Research Institute (2004).
- 5) 山田敏弘, 小林英男: 高圧ガス **49**, 885 (2012).
- 6) 規制改革実施計画, 内閣府ホームページ (平成 25 年 6 月 14 日閣議決定) (2013).
- 7) 小林英男: 日本地すべり学会誌 **44**, 326 (2008).
- 8) JIS B 8265, “圧力容器の構造—一般事項”(日本工業規格, 2003).
- 9) JIS B 8267, “圧力容器の設計”(日本工業規格, 2008).
- 10) ASME Boiler & Pressure Vessel Code, Sec. VIII, Construction of Pressure Vessel, Div. 1 (2001).
- 11) JIS B 8266, “圧力容器の構造—特定規格”(日本工業規格, 2003).
- 12) ASME Boiler & Pressure Vessel Code, Sec. VIII, Construction of Pressure Vessel, Div. 2 (2007).
- 13) EN 13445-Unfired Pressure Vessels (2004).
- 14) KHKS 0220, “超高压ガス設備に関する基準”(高圧ガス保安協会, 2010).
- 15) ASME Boiler & Pressure Vessel Code, Sec. VIII, Div. 3, Article KD-10 (2010).
- 16) H. Matsunaga, M. Yoshikawa, R. Kondo, J. Yamabe and S. Matsuoka: Int. J. Hydrogen Energy **40**, 5739 (2015).
- 17) H. Matsunaga, M. Yoshikawa, R. Kondo, H. Itoga, J. Yamabe and S. Matsuoka: Hydrogen-assisted cracking of Cr-Mo steel in slow strain rate tensile test with high-pressure gaseous hydrogen (2015) PVP2015-45742.
- 18) J. Yamabe, H. Itoga, T. Awane, H. Matsunaga, S. Hamada and S. Matsuoka: Fatigue-Life and Leak-Before-Break Assessments of Cr-Mo Steel Pressure Vessels with High-Pressure Gaseous Hydrogen (2014) PVP2014-28604.
- 19) ASTM E647-08e1, Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates, ASTM (2011).
- 20) J. Yamabe, T. Matsumoto, S. Matsuoka and Y. Murakami: Int. J. Fracture **177**, 141 (2012).
- 21) ASTM E1820-09, Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, ASTM (2010).
- 22) 加家壁弘志, 小林英男, 平野一美, 中沢 一: 日本機械学会論文集 (A 編) **46**, 1360 (1980).