高圧水素ガス中における SCM435 鋼の疲労寿命特性と疲労き裂進展特性*

宮本泰介^{*1}, 松尾尚^{*2}, 小林信夫^{*3}, 向家佑貴^{*4}, 松岡三郎^{*5, *6, *7}

Characteristics of Fatigue Life and Fatigue Crack Growth of SCM435 Steel in High-Pressure Hydrogen Gas

Taisuke MIYAMOTO^{*1}, Takashi MATSUO, Nobuo KOBAYASHI, Yuki MUKAIE
and Saburo MATSUOKA^{*1} Toyota Motor Corporation. Fuel Cell System Engineering Div.
1, Toyota-cho, Toyota, Aichi, 471-8571 Japan

Bending fatigue life tests with notched plane specimens up to 10^7 cycles in 3 ~70 MPa hydrogen gas and fatigue crack growth tests with CT specimens in 0.7 ~ 90 MPa hydrogen gas were carried out for SCM435 low alloy steel. The fatigue crack growth rate depended on the hydrogen gas pressure and test frequency. The fatigue crack growth rate was 34 times higher than that in air at the maximum. The equation for fatigue life estimation was derived from these results and provided good fit to the experimental data of bending fatigue life tests of sharp notched and pre-cracked specimens at low-cycle fatigue range. It was deduced that this equation would be actually useful for the fatigue life estimation of various high-pressure hydrogen systems such as storage cylinder and piping which can not avoid the defects on the surface of an inner side. In addition, fatigue life tests showed that fatigue limit was the same as that in air. Non-propagating cracks were observed at the notch root of non fractured specimens at 10^7 cycles both in air and 70 MPa hydrogen. It was deduced that fatigue crack closure was probably a key factor for the fatigue limit in hydrogen gas and air. Hardness affected fatigue limit in hydrogen gas and air, whereas chemical components of S, Mo and V in materials did not affect fatigue life in hydrogen gas in this study.

Key Words : Fatigue, Fatigue Limit, High-Pressure, Hydrogen, Hydrogen Embrittlement, SCM435, Steel, Notch, Crack, Crack Propagation, Crack Closure, Life Prediction, Stress Intensity Factor

1. 緒 言

地球温暖化や石油資源枯渇への危機感からクリーンエネルギーへの転換は世界的に大きな課題となっている。輸送用機器からの CO₂ 排出量は全世界の燃料燃焼による排出量の 24 %を占めており⁽¹⁾, 更に低開発国の経済発展に伴い輸送用機器へのニーズも更に高まりつつある。このため石油資源依存を緩和し, CO₂ 排出の少ない輸送機器用動力を開発することが急務となっている。水素を燃料とした燃料電池 (PEFC: 固体高分子型燃料電池) を車両に搭載し, この電池で発電し, モーターを駆動させて走行する燃料電池自動車は, 従来の石油資源に依存する内燃機関に置き替わる動力源と考えられ, 世界各国で開発が進められている。既に一部ではあるが, 実際の利用も開始され, FCCJ (燃料電池実用化推進協議会) のシナリオでは世界に先駆け 2015 年に普及開始とされ, これ

* 原稿受付 2011 年 11 月 24 日

^{*1} 正員, トヨタ自動車(株) (〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地)^{*2} 九州大学大学院工学府 (現 (財) 水素エネルギー製品研究試験センター) (〒819-1133 福岡県糸島市富 915-1)^{*3} トヨタ自動車(株) (〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地)^{*4} 九州大学大学院工学府 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744 番地)^{*5} 正員, フェロー, 九州大学大学院工学研究院 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744 番地)^{*6} (独) 産業技術総合研究所^{*7} 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

E-mail: taisuke@miyamoto.tec.toyota.co.jp

に向けて関係機関、企業での開発も鋭意進められている。燃料電池自動車の場合、燃料の水素は高圧水素ガスとして車両に搭載する方法が一般的であり、このための高圧容器やバルブ類の開発も進み、当初 35 MPa であった圧力は、航続距離を伸ばす目的から現在では 70 MPa まで上昇している。これに伴い高圧水素供給ステーションの整備も進められている。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、未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して応力負荷状態で材料を脆くし、場合によっては破損にまで至る可能性のある水素脆化現象の克服は避けて通れない課題となっている。

本研究は、現在水素蓄圧器用材料として使用され、また将来的には燃料電池自動車の部品材料としても使用される可能性のある低合金鋼 SCM435 について、安全に使用するための指針を得ることを目的とする。金属材料の高圧水素ガスに対する感受性は高圧水素中の引張試験を中心とした NASA の研究⁽²⁾で既に報告され、この中で低合金鋼は水素感受性の最も高い材料の 1 つと位置づけられている。このような材料を長期間にわたり水素の充填放出が繰り返されるスタンド設備や自動車部品用材料として安全に使用するためには、高圧水素中の疲労強度や疲労き裂進展特性を把握しておくことが大変重要になる。従来の自動車部品の設計における重要な特性は疲労限度であるが、燃料電池自動車においては、車載高圧容器への充填回数は 11250 回とされており（高圧ガス保安法・容器保安則・例示規準）、低サイクル域での S-N 特性も必要となっている。しかしながら、高圧水素中の疲労試験は、試験機が大変特殊となり、また確立された方法も無いため、簡単には試験ができず、データが大変少ない状況にある^{(3),(4)}。そこで、独自に高圧水素中で 10^7 回以上の繰返し負荷が可能な疲労試験機⁽⁵⁾を開発して実験に供した。本研究では、この試験機と切欠き平板試験片を用いて水素ガス圧力 $P_{H_2}=3, 35, 70$ MPa, 試験周波数 $f=16.7$ Hz, 応力比 $R=0.1$ のもとで平面曲げ疲労試験を実施し、破断繰返し数が 10^4 回から 10^7 回での S-N 特性を得るとともに、得られた S-N 特性に及ぼす材料の硬さ、化学成分、試験片切欠き形状の影響などについて調査・解析した結果について述べる。さらに、CT 試験片を用い $P_{H_2}=0.7\sim 90$ MPa, $f=0.001\sim 1$ Hz, $R=0.1$ のもとで高圧水素中での疲労き裂進展特性を調査し、得られた結果を用い、切欠き平板試験片の疲労寿命を予測することにより、高圧水素ガス中における疲労き裂進展特性と S-N 特性の関係についても検討する。

2. 実験方法

2・1 供試材

2・1・1 疲労試験用供試材

表 1 に疲労寿命試験で用いた材料の化学成分、硬さ（荷重 49 N, 5 点平均）、極値統計法による最大介在物の大きさ推定値 $\sqrt{area_{max}}$ ⁽⁶⁾を示す。材料の硬さや化学成分を変えたのは材料因子の影響を知ることが目的であるが、同時に材質改善の可能性を探る狙いもある。いずれも焼入れ焼戻し処理を実施し、硬さは焼戻し温度により調整した。今回の実験では A 鋼をリファレンス材料とした。B 鋼は A 鋼の硬さを低下させた材料、C 鋼～E 鋼は「遅れ破壊」の研究において水素脆化感受性を改善すると報告されている成分元素 S^{(7),(8),(9)}, Mo^{(8),(9)}, V^{(10),(11)}に注目して鉄鋼メーカーの小型試験用真空溶解炉で溶解した材料である。C 鋼は S（硫黄）を低減した材料、D 鋼は Mo を 0.45 mass %まで増加させた材料、E 鋼は D 鋼に V を 0.25 mass %添加した材料である。なお、A 鋼と B 鋼は JIS G 4053 SCM435 の $\phi 44$ の市販丸棒材を用いた。試作した C 鋼、D 鋼は $\phi 40$ に引き抜き加工し、試作した E 鋼は厚さ 12 mm の板に圧延加工して試験材料とした。試験片は、いずれもこれらの材料の圧延方向から切り出した。各材料の熱処理条件と熱処理後の金属組織を表 2 に示す。A 鋼はマルテンサイト + ベイナイト組織であり、それ以外は全てベイナイト組織である。A 鋼から E 鋼のすべての鋼は細かく良好な金属組織を示している。また、いずれも旧オーステナイト結晶粒は 20 μm 以下の細粒であった。特に E 鋼は 9.6 μm と微細粒になっている。これは V 炭化物の影響と思われる。 $\sqrt{area_{max}}$ は次のようにして求めた。2・2・1 節の図 4 に示す疲労試験片の切欠き方向と一致するように材料の圧延方向直角断面に検査基準面積 S_0 (6 mm²) を 40 箇所選び、介在物寸法の極値統計分布を作成した。介在物寸法の測定は EPMA を用いた専用解析装置で実施した。次に、疲労き裂は試験片の切欠き底で発生することから、推定する体積は切欠き底の表面近傍体積 $V=3.45$ mm³ とした。ここで、 V は切欠き底からの深さ 0.23 mm（試験片板厚 2.3 mm の 1/10）に高さ 1 mm（切り欠き先端半径の 0.2 mm を考慮して 5 倍した値）、幅を 15 mm（試験片の幅）として求めた。 $\sqrt{area_{max}}$ を推定する際に必要となる検査基準体積 V_0 は検査基準面積 S_0 に極値統計分布を求めた介在物寸法の平均値を乗じて決めた。推定結果では、 $\sqrt{area_{max}}$ は 9.4 ~ 14.7 μm

の範囲にあり、最小値はC鋼とD鋼、最大はE鋼であった。これらの介在物の大きさは一般的な鋼材に比べると小さいと推察される。これは、本供試材は実験室規模で製造された小型鋼塊からのものであるためと考えられる。

次に、これらの材料について、大気中と70 MPa水素中でSSRT試験（低速度引張試験）を実施した結果を表3に示す。図1は、NASAのデータ⁽²⁾を用い、各種材料の69 MPa水素中と同圧のヘリウム中での引張試験における絞りの比（水素/ヘリウム）を材料の引張強さに対してプロットしたものである。絞りは水素に敏感な特性とされており、ヘリウム中に対する水素中の絞りの比が小さいほど水素に対する感受性が高いことを示す。図1中に、表3の大気中SSRT試験に対する水素中SSRT試験の絞りの比をプロットして示す。本研究結果は、NASAのデータと良く一致していることがわかる。「遅れ破壊」の研究で水素脆化感受性を改善すると報告されている成分元素S、Mo、Vを調整したC、D、E鋼の結果が一致したことは、70 MPaの高圧水素ガス中でのSSRT試験では、これらの成分元素が有効でないことを示している。

Table 1 Chemical composition, hardness and $\sqrt{area_{max}}$ (Estimated value of the maximum size of inclusions) of test materials.

Steel	Characteristics	Chemical composition (mass %)											Hardness (HV)	$\sqrt{area_{max}}$ (μm)
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Al	O		
A	Reference	0.36	0.28	0.79	0.021	0.011	0.99	0.17	0.06	-	0.030	0.0020	368	11.0
B	Low Hardness	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-	↑	↑	261	11.0
C	Low S	0.36	0.26	0.79	0.022	0.002	0.99	0.16	0.06	-	0.033	0.0007	355	9.4
D	0.45Mo	0.36	0.30	0.75	0.020	0.015	1.10	0.45	0.05	-	0.031	0.0009	260	9.4
E	0.45Mo, 0.25V	0.36	0.29	0.76	0.020	0.016	1.09	0.45	0.06	0.25	0.002	0.0012	288	14.7
SCM435	JIS G4053	0.33-0.38	0.15-0.35	0.60-0.90	<0.030	<0.030	0.90-1.20	0.15-0.30	<0.25	-	-	-	-	-

Table 2 Microstructures and heat treatment conditions of test materials.

Steel	A	B	C	D	E
Microstructure
Prior austenite grain size (μm)	20.0	20.0	16.8	18.6	9.6
Heat treatment	850 °C - 0.5 h - O.Q., 530 °C - 2 h - W.Q.	850 °C - 0.5 h - O.Q., 670 °C - 2 h - W.Q.	850 °C - 0.5 h - O.Q., 530 °C - 2 h - W.Q.	850 °C - 0.5 h - O.Q., 670 °C - 2 h - W.Q.	850 °C - 0.5 h - O.Q., 700 °C - 2 h - W.Q.

Fig. 1 Correlation of relative reduction ($RA_{69MPa H2}/RA_{69MPa He}$) and tensile strength (σ_B).

2・1・2 疲労き裂進展試験用供試材

表4にき裂進展試験に用いたF鋼の化学成分と硬さを示す。本鋼は35 MPa水素ステーションで使用されていた蓄圧器（外径357 mm，肉厚25.5 mm）の材料である⁽¹²⁾。熱処理は焼入れ焼戻しであり，組織は焼戻しマルテンサイトである。F鋼は引張強さ828 MPa，0.2%耐力700 MPaを示し，疲労試験に用いたB，D鋼に相当する。

Table 3 Numerical data of SSRT.

Test specimen: ϕ 3-20, Strain rate: 8×10^{-5} mm/s

Steel	Test environment	UTS	0.2%YP	EL	RA	YR
		σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	%	%	$\sigma_{0.2}/\sigma_B$
A	Air, RT	1091	1061	14	56	0.97
B		797	689	20	64	0.86
C		1115	1025	12	56	0.92
D		788	695	20	61	0.88
E		894	854	18	64	0.96
A	35MPa H ₂ , RT	1086	1041	4	8	0.96
C		1087	984	8	12	0.91
A	70 MPa H ₂ , RT	1143	1066	4	7	0.93
B		805	676	13	21	0.84
C		1120	1026	8	7	0.92
D		800	687	14	22	0.86
E		905	856	14	21	0.95

Table 4 Chemical composition of the SCM435 steel for CT specimen.

Steel	Chemical composition (mass %)											Hardness (HV)
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Al	O	
F	0.37	0.22	0.84	0.012	0.005	1.15	0.24	0.03	-	-	-	256

2・2 試験方法

2・2・1 疲労寿命試験と疲労試験片

疲労寿命試験に用いた装置の外観と模式図を図2に示す⁽⁵⁾。最大使用圧 70 MPa, 試験周波数 0.017 ~ 30 Hz, 最大荷重 1 kN, 温度は室温から 80 °C, 疲労試験部内径は 100 mm である。なお, 用いた水素ガスの純度は 99.999 % で水分量は 0.08 vol.ppm (露点, -91 °C) であった。低サイクルから 10^7 回以上の高サイクル疲労まで安定して試験できるように試験片への荷重負荷はマグネットドライブ方式とした。これは, 大気側と高圧側の両方に高性能磁石を配置した回転部を設け, 磁力が高圧容器壁を透過して作用することを利用し, 大気側の回転円筒の回転力を高圧容器内部の回転軸に伝える方式である。この方式では, 駆動軸に高圧部と大気部のシールが必要無いので, シールすることによる摩擦損失やシール部の耐久性, 加えて水素漏れの問題が無いという大きな利点がある。一方で大荷重試験あるいは荷重制御やひずみ制御の試験が困難といった欠点もある。回転力を偏心カムとフォロアーベアリングを介してボールスプラインシャフトを上下動させ, 変位 (ストローク) が一定のもとで試験片に繰返し負荷を与える仕組みとした。偏心カムには図2に示すように内周円と外周円の中心が距離 d 偏心した円筒形状のものを用いた。すなわち, 偏心距離 d がボールスプラインシャフト上下動の動作範囲 (ストローク) となる。そのストロークに応じ, 図3に示す試験治具のレバーがベアリングを支点に所定角度回転し, 両端をレバーにボルトで固定された試験片に曲げモーメントを負荷する。疲労試験の間, この回転角度は一定である。本試験は, 試験片曲げ角度が偏心カムで常に一定に規定される定変位試験となる。なお偏心カムは偏心距離 d の異なるものを多数準備し交換して用いた。高圧水素ガス中で疲労試験する場合には, 高圧容器中にロードセルやひずみゲージなどの電気計測部品は設置せず, 試験片の破断はマグネットドライブの大気側の回転円筒の駆動トルクの変化を計測して検知した。なおトルクの計測精度を確保するため, 所定回数運転後に低速運転に切り替え, 機械摩擦の少ない状態で駆動トルクを測定した (図2, 低速モーター使用)。図3には, 高圧容器内に試験片をセットした状況も示す。疲労試験は, 平面曲げの片振り試験とした。試験片の長手方向各部のひずみは, 別途計測を実施し, 試験片長手方向で一様であることを確認している。

疲労寿命試験は, 上述の開発試験機を用い, 水素ガス圧力 $P_{H_2} = 3, 35, 70$ MPa, 試験周波数 $f = 16.7$ Hz, 応力比 $R \approx 0.1$ のもとで行った。試験温度は 15 ~ 30 °C の範囲になるように制御した。

図4に平滑板状試験片と切欠き先端半径が $r = 0.05$ mm と 0.2 mm の2種類の切欠き板状試験片の寸法と形状を示す。切欠きは材料の圧延方向に直角方向となっている。試験片に作用させた荷重の測定には試験片中央に貼付したゲージ長さ 3 mm のひずみゲージを用いた (図3 参照)。疲労試験を開始する前の準備運転によりひずみゲージの出力値を計測した。この測定値より試験片応力を求めた。

Fig. 2 The fatigue testing equipment. (mm)

Fig. 3 The device for plane bending fatigue tests in high pressure hydrogen gas. (mm)

Fig. 4 Test specimens. (mm)

切欠き試験片について有限要素法での線形弾性応力解析を実施した。計算は Abaqus standard Ver. 6.8.5 を用い、4 節点平面ひずみ要素分割モデルで実施した。ヤング率は 206 GPa, ポアソン比は 0.3 を用いた。切欠き先端半径 $r = 0.05$ mm の分割モデルと応力分布 (σ_x) を図 5 に示す。図 5 に示す A の位置 (切欠き部から離れた位置) でのひずみと応力を $r=0.05$ と 0.2 mm の切欠き平板試験片について表 5 に示す。切欠き部と反対側のひずみ ($r=0.05$ mm と 0.2 mm で、ともに 2500×10^{-6}) と A の位置の応力 ($r=0.05$ mm で -481 MPa, $r=0.2$ mm で -475 MPa) の関係がわかる。なお、A の位置の応力を遠方応力とした。この関係を用いて個々の切欠き平板試験片の測定ひずみを遠方応力に換算し、遠方応力振幅と破断寿命の関係 (S-N 特性) を求めた (図 7~図 12, 図 15, 表 6, 表 7)。表 5 には遠方応力を基準としたときの切欠きの応力集中係数 K_t も示した。 $r=0.05$ mm で $K_t=6.3$, $r=0.2$ mm で $K_t=3.9$ である。

Fig. 5 Details of the mesh and stress contours (σ_x) around the notch. (Test specimen: $t = 2.8$ mm, $r = 0.05$ mm)

Table 5 Results of FEM.

Specimen	Strain and stress at the opposite side of the notched side			Stress concentration factor, K_t
	Measured strain* *Gage length : 3 mm (μ strain)	Strain at a place away from a notch (μ strain)	Stress at a place away from a notch $\sigma_{x,y=0}$ (MPa)	
Notch root radius, r (mm)				
0.05	-2500	-2126	-481	6.3
0.20	-2500	-2098	-475	3.9

2・2・2 疲労き裂進展試験方法と試験片

疲労き裂進展試験は、水素ガス圧力 $P_{H_2} = 0.7 \sim 90$ MPa, 試験周波数 $f = 0.001 \sim 1$ Hz, 応力比 $R = 0.1$ のもとで行った。水素の純度は 99.999 vol % である。図 6 に CT 試験片の形状と寸法を示す。CT 試験片は蓄圧器 (外径 357 mm, 肉厚 25.5 mm) の肉厚中央部からき裂進展方向と蓄圧器の軸方向が直角になるように採取した。き裂長さの測定はクリップゲージで開口変位を測定し、コンプライアンス法を用いて行った。応力拡大係数幅 ΔK と疲労き裂進

展速度 da/dN の関係を調べるため、 ΔK 漸減法を行った。 ΔK 漸減率は $-2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{mm}$ とした。 da/dN と P_{H_2} の関係ならびに da/dN と f の関係を求めるため、 $\Delta K \approx 25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ で ΔK 一定試験を行った。

Fig. 6 Shape and dimensions of CT specimen. (mm)

3. 実験結果と考察

3・1 疲労寿命特性

3・1・1 平滑試験片と切欠き試験片の S-N 特性

図 4 に示す平滑平板試験片および切欠き平板試験片 ($r=0.2 \text{ mm}$ で $K_t=3.9$, $r=0.05 \text{ mm}$ で $K_t=6.3$) を用いて大気中と 70 MPa 水素中とで S-N 特性を調査した結果を図 7 に示す。図 7 には、比較のため NIMS の SCM435 平滑丸棒試験片の疲労寿命データ⁽¹³⁾を載せた。さらに 3・2 節で詳述するが、CT 試験片によるき裂進展特性を用いて計算した疲労寿命推定曲線も記載した。本研究で得られた平滑平板試験片の S-N 特性は NIMS の結果とほぼ一致している。切欠き平板試験片では切欠きが鋭くなるほど強度は低下しているが、いずれの場合も、水素の影響は高応力側（低サイクル側）で強く現れ、低応力側（高サイクル側）で低下している。和田は⁽⁴⁾, 45 MPa 水素中で平滑丸棒試験片を用いて両振り疲労試験 ($R=-1$) を行っている。彼の結果でも水素は疲労限度に影響を及ぼしておらず、彼の結果と本研究の結果は合致している。また、図 7 中に示す疲労寿命推定曲線は試験結果より早期に破断する予測となっているが、鋭い切欠きを持つ試験片すなわち応力集中係数が高い試験片については、大気中と 70 MPa 水素中において高応力側（低サイクル側）で推定曲線と試験結果は近い値となっている。

Fig. 7 S-N curves - Influence of the sharpness of notch.

3・1・2 切欠き試験片の S-N 特性

(a) 水素ガス圧力の影響

図 8 に、大気中および $3, 35, 70 \text{ MPa}$ の圧力の水素ガス中で、 $r=0.2 \text{ mm}$ ($K_t=3.9$) の切欠き平板試験片を用いて疲労寿命試験した結果を示す。水素ガス圧力が高くなるほど、高応力側の疲労強度が低下している。しかし疲労限度は水素ガス圧力に依存せず、大気中の疲労限度と一致している。

Fig. 8 S-N curves - Influence of hydrogen gas pressure.

(b) ビッカース硬さの影響

図 9 に、同じ素材を用いて硬さのみ変化させた A 鋼と B 鋼の大気中と 70 MPa 水素中の S-N 特性 (Air, $P_{H_2} = 70$ MPa, $r = 0.2$ mm, $K_t = 3.9$) を示す. 図 1 の相対絞り引張強度の関係からわかるように、硬さが低い低強度材では絞りなどの静的靱性指標は水素ガス中で向上する. そこで、530 °C で焼戻しを行い、硬さを HV 368、組織を焼戻しマルテンサイトとした A 鋼に比べ、B 鋼では 670 °C の高温焼戻しを行い、硬さを HV 261、組織を靱性が高いとされるベイナイトにすることにより、大気中と 70 MPa 水素中の S-N 特性が一致することを期待した. しかし、B 鋼においても、大気中に比べ、70 MPa 水素ガス中の疲労寿命は高応力側で低くなり、改善は見られなかった.

(c) S の影響

S (硫黄) は、粒界に偏析し、遅れ破壊に有害な元素である. また非金属介在物である MnS として析出し、S は疲労強度にも有害な元素である. 硬さが HV 360 とほぼ同じであり、S 量の異なる 2 種類の鋼 A と C の S-N 特性 (Air, $P_{H_2} = 70$ MPa, $r = 0.2$ mm, $K_t = 3.9$) を図 10 に示す. A 鋼は一般的な S 量 (0.011 mass %) の材料であり、C 鋼は S 量 (0.002 mass %) を低減した材料である. S 量の低い C 鋼でも 70 MPa 水素中で疲労強度を改善する効果は認められなかった. ただし、今回は圧延方向に直角に切欠きを加工したので、疲労強度に及ぼす S の影響が少なかったとも考えられる. 圧延方向に切欠きを加工した試験片での確認が必要である.

Fig. 9 S-N curves - Influence of hardness.

Fig. 10 S-N curves - Influence of Sulfur(S) content.

(d) Mo の影響

Mo を 0.45 mass % まで高めた D 鋼について評価した結果 (Air, $P_{H_2} = 70$ MPa, $r = 0.2$ mm, $K_t = 3.9$) を図 11 に示す. 比較の鋼は硬さが同等である Mo 量 0.17 mass % の B 鋼とした. D 鋼において、特に水素脆化を軽減するよう

な効果は認められなかった。しかし、同一硬さで通常の Mo 量の B 鋼と比較すると、D 鋼の疲労強度そのものが高い傾向になった。ここで疲労強度に影響する介材物寸法に注目すると、 $\sqrt{area_{max}}$ は B 鋼より D 鋼のほうが小さいことから (表 1) その影響も考えられる。しかし $\sqrt{area_{max}}$ の値の差はわずかであり、さらに疲労破面上で介在物が破壊起点になる場合もなかったため、B 鋼と D 鋼の疲労強度の差は介在物寸法の観点からは説明できない。B 鋼と D 鋼の差については、さらに調査が必要である。

(e) Mo と V の影響

V は JIS G 4053 の SCM435 の規格には無い成分である。V 炭化物は水素を吸収することにより無害化し、遅れ破壊特性を改善するとの報告⁽¹¹⁾がある。そこで Mo を高めた D 鋼に更に V を 0.25 mass % 添加した E 鋼を溶製し、疲労試験した。D 鋼と E 鋼の S-N 特性 (Air, $P_{H_2} = 70 \text{ MPa}$, $r = 0.2 \text{ mm}$, $K_t = 3.9$) を図 12 に示すが、V 添加が水素脆化を軽減するような効果は認められなかった。高圧水素環境では、常時水素が材料中に侵入するので V 炭化物の水素吸収効果も飽和するのではないかと推定できる。

Fig. 11 S-N curves - Influence of Molybdenum(Mo) content.

Fig. 12 S-N curves - Influence of Vanadium(V) content.

3・1・3 停留き裂の観察

K_t が大きい切欠き試験片の切欠き底には疲労限度以下の繰返し応力で停留き裂が観察される。図 13 に E 鋼の疲労限度における停留き裂を示す。図 13 (a) は大気中、(b) は 70 MPa 水素中で 10^7 回疲労試験を実施して未破断で

(a) Steel E, $t = 2.8 \text{ mm}$, $r = 0.05 \text{ mm}$, After the completion of 10^7 cycles fatigue test in air, $\sigma_a = 120 \text{ MPa}$, $R = 0.08$.

(b) Steel E, $t = 2.8 \text{ mm}$, $r = 0.05 \text{ mm}$, After the completion of 10^7 cycles fatigue test in 70 MPa H_2 , $\sigma_a = 118 \text{ MPa}$, $R = 0.08$.

Fig. 13 Non-propagating cracks that exist in the notch root of the test specimen after the completion of 10^7 cycles fatigue tests.

あったが、試験片の切欠き底にき裂が観察された。これらの試験片をき裂直角方向に切断して観察したところ、大気中試験では約 $19\ \mu\text{m}$ 、 $70\ \text{MPa}$ 水素中試験では約 $13\ \mu\text{m}$ の深さであることが確認できた。このように 10^7 回で非破断の試験片において切欠き底に存在するき裂を停留き裂と見なした。なお、切断ままでは SEM 観察でき裂を認識しにくいので、専用の 3 点曲げ具を用いて試験片に曲げ荷重を加え、き裂を開口して SEM 観察を実施した。調査結果の一覧を表 6 に示す。停留き裂が大気中試験のみ形成されるとか、水素中試験のみで観察されるところというような相違は無いと判断される。

Table 6 SEM observation results about the non-propagating cracks in the notch root of the test specimen after the completion of 10^7 cycles fatigue test. ($t = 2.8\ \text{mm}$)

Steel	HV	$\sqrt{\text{area max}}$ (μm)	Notch root radius, r (mm)	Sstress amplitude at fatigue limit (MPa)	Test environment	Nonpropagating cracks*
B	261	11	0.2	163	Air	F
				173	70MPa H_2	NF
D	260	9.4	0.2	189	Air	F
				192	70MPa H_2	F
E	288	14.7	0.2	152	Air	NF
				152	70MPa H_2	un-investigating
			0.05	120	Air	F
				108	70MPa H_2	F

* F : Found, NF : Not found

3・1・4 予き裂導入試験片の S-N 特性

$r = 0.05\ \text{mm}$ のように切欠きの鋭さを機械加工で可能なまで鋭くして応力集中係数を高めた試験片を用いても、大気中と $70\ \text{MPa}$ 水素中で疲労限度に差は認められなかった。また、3・1・3 項で述べたように、 $70\ \text{MPa}$ 高圧水素中でも大気中と同様に停留き裂が存在することがわかった。そこで、さらに所定長さの予き裂を導入した切欠き平板試験片を用いて疲労試験を行うこととした。予き裂導入は、試験片に貼付したひずみゲージの変化を計測しながら大気中で応力振幅 $249\ \text{MPa}$ ($R = 0.08$) の繰り返し負荷を与え、ひずみが初期値の $+10\%$ となった時点で停止する方法で実施した。供試材には E 鋼を用いた。導入する予き裂長さの変動をできるだけ少なくするため、切欠き平板試験片板厚 t を $4.0\ \text{mm}$ と厚くし、き裂進展に伴うひずみの変化が緩やかになるようにした。切欠き先端半径 r は $0.05\ \text{mm}$ とし、他の形状は図 4 に示す切欠き試験片と同じ形状とした。なお、試験片厚さを $4\ \text{mm}$ としても標準的に用いた厚さ $2.8\ \text{mm}$ の試験片とは応力集中係数や切欠き底近傍の応力分布は殆ど変わらないことを FEM 解析で確認している。

2 本の試験片を用い、導入した予き裂の長さを調査した結果を図 14 に示す。図に示す 2 本の試験片の平均として予き裂長さは $213\ \mu\text{m}$ であった。疲労試験結果を図 15 に示す。この図には予き裂を導入していない $r = 0.05\ \text{mm}$ の切欠き試験片、応力振幅 $249\ \text{MPa}$ ($R = 0.08$) で予き裂を導入したままの試験片および予き裂導入で生じたと推定される残留応力を除去する目的で、予き裂導入後に高純度アルゴン気流中で $600\ ^\circ\text{C} \times 1$ 時間加熱し、応力除去焼純した試験片の 3 種類の試験片の結果が含まれる。予き裂なしの試験片に比べ、予き裂ままの試験片の疲労寿命は高応力側で少し低下するが、疲労限度は予き裂有無にかかわらず、大気中と水素ガス中で一致している。これ

Fig. 14 SEM observation results of the fatigue pre-crack in a cross-section of notched specimen. ($t = 4\ \text{mm}$, $r = 0.05\ \text{mm}$)

ら 2 種類の試験片による S-N 曲線に比べ、600 °C で応力除去焼鈍した予き裂試験片では、応力振幅 150 MPa 以上の高応力側の疲労寿命は変わらないものの、疲労限度は 1/2 以下と大幅に低下している。E 鋼の焼戻し温度は 700 °C であり、600 °C 加熱で硬さや組織の変化は認められないので、応力除去の影響と考えられる。応力除去焼鈍の予き裂試験片の場合も、大気中と水素中での疲労限度は一致している。また、応力除去焼鈍の予き裂試験片の疲労試験結果と後述の疲労寿命推定曲線を比較すると、大変良く一致している。なお、図 15 の縦軸に示す応力振幅値は予き裂有無の試験片 ($t = 4.0$ mm) それぞれについて FEM で求めた値である。

Fig. 15 S-N curves of notched and fatigue pre-cracked specimens.

疲労限度に至った応力除去焼鈍試験片の切欠きと直角の断面でき裂様相を観察した結果を図 16 に示す。疲労限度でのき裂は大気中試験では+30 μm 、70 MPa 水素中試験では+50 μm 予き裂より長くなっており、き裂はいくらか進んだ状態で停留することが確認された。また、応力除去焼鈍を行っていない予き裂試験片の疲労限度におけるき裂も大気中試験で+46 μm 、水素中試験で+56 μm 予き裂より長くなっていた。これは、き裂開口点が上昇したためであり、高圧水素中でも大気中と同様にき裂閉口⁽¹⁴⁾の影響が大きいことが理解できる。

Fig. 16 SEM observation results of the fatigue crack (pre-crack+ non-propagating crack) in a cross-section of notched specimen ($t = 4$ mm, $r = 0.05$ mm, 600°C - 1h annealed)

3・1・5 疲労寿命の考察

表 7 に 3・1・1 項および 3・1・2 項で述べた疲労試験結果の数値データをまとめて示す。10⁴ 回強度は S-N 線図より 10⁴ 回付近を累乗近似して計算で求めた。また、10⁷ 回強度は実験データをそのまま用いた。表 7 に示すデータの中から $r = 0.2$ mm のデータについて、硬さ、 $\sqrt{\text{area}}_{\text{max}}$ の 2 因子を説明変数とし、10⁴ 回と 10⁷ 回強度を目的

変数として重回帰分析した。この結果を表 8 に示す。なお、旧オーステナイト結晶粒径や切欠き先端半径 r の寸法ばらつきも説明変数として重回帰分析したが、有意とは認められず説明変数から外した。表 8 より、決定係数 R^2 は大気中試験の 10^4 回強度以外は 0.870 以上であり、これら 2 因子が大気中も高圧水素ガス中も疲労強度の支配的要因である可能性が示された。ただし、 $\sqrt{area_{max}}$ の関与については疲労起点で介在物は観察できていない。以上の結果、および図 10～図 12 に示す S-N 線図より S 低減、Mo 増量、V 添加といった材料成分による高圧水素ガス中疲労寿命特性の明確な改善効果は、本研究の範囲では確認できなかった。この結果について、2・1・1 項で示した 70 MPa 水素ガス中での SSRT 試験結果を加えて考えると、今後高圧水素ガス中における鋼の水素脆化感受性を改善するためには、S, Mo と V の添加量の最適化あるいは他の成分元素の検討が必要であると考ええる。

Table 7 Summary of fatigue tests.

Steel	Hardness (HV)	$\sqrt{area_{max}}$ (μm)	Prior-austenite grain size (μm)	Notch root radius, r (mm)	Stress concentration factor, K_t	10 ⁴ cycles Fatigue strength* (MPa)		Fatigue limit* (10 ⁷ cycles) (MPa)	
						Air	70MPa H ₂	Air	70MPa H ₂
A	368	11.0	20.0	∞	1	-	535	440	447
A	368	11.0	20.0	0.2	3.9	310	245	196	195
B	261	11.0	20.0	0.2	3.9	252	220	163	173
C	355	9.4	16.8	0.2	3.9	306	248	204	191
D	260	9.4	18.6	0.2	3.9	288	244	189	192
E	288	14.7	9.6	0.2	3.9	317	215	152	152
A	368	11.0	20.0	0.05	6.3	285	197	149	142
E	288	14.7	9.6	0.05	6.3	271	192	120	108
E	288	14.7	9.6	0.05 ($t=4$)	6.3	276	171	112	118

*Stress amplitude

Table 8 The multiple regression analysis results of the factors which affect fatigue strength ($r = 0.2$ mm).

Test environment	Number of fatigue cycles	Coefficient of determination, R^2	Coefficient of determination adjusted for degrees of freedom, FA- R^2	Partial regression coefficient		
				HV	$\sqrt{area_{max}}$	Const.
Air	10^4	0.569	0.138	0.350	5.23	129.2
	10^7	0.943	0.887	0.232	-7.58	194.0
70MPa H ₂	10^4	0.870	0.699	0.138	-5.23	250.0
	10^7	0.925	0.812	0.118	-7.06	223.0

3・2 疲労き裂進展特性

3・2・1 水素中の疲労き裂進展特性

図 17 に、 ΔK 漸減試験による大気中および水素ガス中の応力拡大係数幅 ΔK と疲労き裂進展速度 da/dN の関係を示す。大気中は試験周波数 $f = 10$ Hz、水素ガス中は試験周波数 $f = 5$ Hz、水素ガス圧力 $P_{H_2} = 0.7$ MPa 並びに $f = 1$ Hz、 $P_{H_2} = 10, 40, 90$ MPa で試験を行っている。大気中の $\log da/dN - \log \Delta K$ の関係は、 $\Delta K \geq 10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の中間 ΔK 域では、ほぼ直線となっている。 $\Delta K \leq 10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の低 ΔK 域では、 da/dN は減速し、 $\Delta K = 7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 付近

Fig. 17 Crack growth rate, da/dN , plotted as a function of stress intensity factor range, ΔK , in hydrogen gas and air.

近で疲労き裂下限界に達している．このような大気中のき裂進展特性に比べ，水素ガス中のき裂進展速度はすべての水素ガス圧力において，加速している．その加速率は，水素ガス圧力が高いほど大きい．大気中のき裂進展速度と比較すると，最大加速率は， $P_{H_2}=0.7$ MPa の場合には約 6 倍 ($\Delta K=34$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$)， $P_{H_2}=90$ MPa の場合には約 33 倍 ($\Delta K=19$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$) となる．また，すべての水素ガス圧力において，加速率は，高 ΔK 領域で大きく，低 ΔK 領域で小さくなり，大気中でのき裂進展速度に漸近している．

3・2・2 水素による疲労き裂進展速度の加速上限値

水素による疲労き裂進展速度の加速をさらに調べるため， $\Delta K=25$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ で ΔK 一定試験を水素ガス圧力 $P_{H_2}=0.7\sim 90$ MPa，試験周波数 $f=0.001\sim 5$ Hz のもとで行った．

図 18 に $f=1$ Hz， $\Delta K=25$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ のもとで得られた水素によるき裂進展速度の加速率 $(da/dN)_{H_2}/(da/dN)_{air}$ と P_{H_2} の関係 (○印) を示す．ここで， $(da/dN)_{H_2}$ と $(da/dN)_{air}$ はそれぞれ水素中と大気中のき裂進展速度である． $f=1$ Hz， $\Delta K=25$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ では， P_{H_2} が高くなるにしたがい，加速率は大きくなっている．

図 19 に， $\Delta K=25$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ のもとで得られた $(da/dN)_{H_2}/(da/dN)_{air}$ と f との関係を示す．ここで，注目すべきことは，それぞれの水素ガス圧力で上限が存在することである． $P_{H_2}=0.7$ MPa では， f が 5 Hz から 1 Hz に低くなるにしたがい，加速率は大きくなり， $f=1$ Hz で最大となっている． f が 1 Hz よりさらに低くなると，加速率は小さくなっている．すなわち， $f=1$ Hz で加速率は上限値を示し，その値は約 7 倍である． $P_{H_2}=10$ MPa では $f=1$ と 0.1 Hz の加速率はほぼ等しく， f がさらに低くなると，加速率は小さくなっている．したがって， $P_{H_2}=10$ MPa では $f=1$ と 0.1 Hz で加速率は上限値を示し，その値は約 15 倍である． $P_{H_2}=40$ と 90 MPa では，少なくとも $f=0.1\sim 0.001$ Hz で加速率は飽和しており，上限値を示している．上限値は， $P_{H_2}=40$ MPa で約 25 倍， $P_{H_2}=90$ MPa で約 34 倍で

Fig. 18 Acceleration of crack growth rate plotted as a function of hydrogen gas pressure.

Fig. 19 Acceleration of crack growth rate plotted as a function of test frequency.

ある．これらの水素によるき裂進展速度の加速率の上限値 $(da/dN)_{H_2, upper}/(da/dN)_{air}$ と水素ガス圧力 P_{H_2} の関係を図 18 に●印を用いて示す．加速率の上限値は水素ガス圧力と良い相関を持ち，これを累乗近似すると，き裂進展加速率の上限値 α_{upper} は次式で表される．

$$\alpha_{upper} = \frac{(da/dN)_{H_2, upper}}{(da/dN)_{air}} = 7.12 \cdot P_{H_2}^{0.343} \quad (1)$$

式(1)を利用すれば，任意の水素ガス圧力におけるき裂進展速度の加速率の上限値を求めることができる．水素による疲労き裂進展速度の加速に上限値が存在することを田中ら⁽¹⁵⁾は低合金鋼SCM435の水素チャージ試験片を用いた大気中疲労き裂進展試験，松岡ら⁽¹⁶⁾は炭素鋼SGPの水素チャージ試験片を用いた大気中試験，吉川ら⁽¹⁷⁾は炭素鋼SM490Bの未チャージ試験片を用いた0.7 MPa水素ガス中試験で報告している．彼らは，上限値は水素ステーション蓄圧器や水素パイプラインなどの安全な疲労設計の指針になりえると提言している．

3・2・3 切欠き平板試験片の疲労寿命予測

上述の CT 試験片で求めた疲労き裂進展特性を用い、前節において切欠き平板試験片と予き裂導入の切欠き平板試験片で求めた疲労寿命特性を予測する。図 4 の切欠き平板試験片の幅 $w = 15 \text{ mm}$ 、深さ $c = 0.5 \text{ mm}$ の細長い切欠きをき裂と見なしたとき、村上⁽⁶⁾によると、き裂寸法は $\sqrt{\text{area}} = \sqrt{10} c$ となる。 $c = 0.5 \text{ mm}$ では $\sqrt{\text{area}} = 1.58 \text{ mm}$ 、予き裂導入の切欠き平板試験片では $c = 0.5 \text{ mm} + 0.213 \text{ mm} = 0.713 \text{ mm}$ であるので $\sqrt{\text{area}} = 2.25 \text{ mm}$ となる。村上によると⁽⁶⁾、 $\sqrt{\text{area}} \leq 1 \text{ mm}$ のときにはき裂は短いき裂として取り扱い、 $\sqrt{\text{area}} \geq 1 \text{ mm}$ のときは長いき裂として取り扱う。そこで、切欠き平板試験片と予き裂導入の切欠き平板試験片の疲労寿命予測において、CT 試験片で求めた長いき裂の疲労き裂進展特性を用いることができる。

中間 ΔK 域における長いき裂の疲労き裂進展速度 da/dN と応力拡大係数 ΔK の関係は次式のパリステールで表される。ここで C 、 m は材料定数である。

$$da/dN = C \cdot \Delta K^m \quad (2)$$

図 17 に示す大気中の da/dN - ΔK 関係を実線のように累乗近似すると、大気中におけるパリステールのパラメータ $C = 3.48 \times 10^{-12}$ 、 $m = 3.07$ が得られる。一方、水素ガス中のパリステールのパラメータ C_H を式 (1) から求めるき裂進展加速率の上限値 α_{upper} と大気中のパラメータ C の積 ($C_H = \alpha_{\text{upper}} \cdot C$) とすることで、水素ガス中におけるき裂進展特性を評価することができる。この C_H は、 ΔK が $25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ と比較的高く、水素中のき裂進展加速率が最も大きくなる場合を想定し、しかも周波数依存性を含めて、その最大値（上限値）を用いて算出するので、大変厳しい側（短寿命側、安全側）のパラメータとなる。 $P_{H2} = 70 \text{ MPa}$ の場合を計算すると $\alpha_{\text{upper}} = 30.6$ であり、 70 MPa 水素ガス中の上限の疲労き裂進展特性は $(da/dN)_{H2, \text{upper}} = 1.06 \times 10^{-10} \cdot \Delta K^{3.07}$ となる。同様な計算をすると、 90 MPa 水素ガス中における上限の疲労き裂進展特性 $(da/dN)_{H2, \text{upper}} = 1.16 \times 10^{-10} \cdot \Delta K^{3.07}$ が得られる。上限のき裂進展性と実験結果の関係を明確にするための参考として、この式で得られるき裂進展性を図 17 に青色の実線で示した。

次に、式(2)のパリステールのき裂進展特性の近似式を積分してき裂進展寿命を求める。

$$N_f = \int_0^{N_f} dN = \int_{x_i}^{x_f} \frac{1}{C_H \cdot \Delta K} dx \quad (3)$$

ここで、 N_f はき裂進展寿命、 x_i は初期き裂長さ（切欠き底からの距離）、 x_f は最終き裂長さである。下記で示すように、応力拡大係数を FEM 解析で求めたので、数値積分によって疲労き裂進展寿命を計算した。

$$N_f = \frac{\Delta x}{C_H \cdot (\Delta K(x_0))^m} + \frac{\Delta x}{C_H \cdot (\Delta K(x_1))^m} + \dots + \frac{\Delta x}{C_H \cdot (\Delta K(x_k))^m} + \dots + \frac{\Delta x}{C_H \cdot (\Delta K(x_{f-1}))^m} \quad (4)$$

$$x_0 = x_i + \Delta x/2, \quad x_k = x_0 + k \cdot \Delta x$$

ここで、 Δx は微小増分で、計算では $\Delta x = 0.025 \text{ mm}$ とした。 x_i は切欠き平板試験では 0.01 mm （切欠き底からの距離）、予き裂導入の切欠き平板試験片では平均き裂長さ 0.213 mm と置いた。 x_f は平面曲げ疲労試験において切欠き平板試験片破断判定時の平均的き裂長さ 2 mm （切欠き底からの距離）とした。 ΔK は FEM 計算で求めた。具体的には、図 4 で示す切欠き平板試験片（ $r = 0.2, 0.05 \text{ mm}$ ）に所定の長さのき裂を仮定し、試験片の曲げ角度を一定とした線形弾性解析を実施し、き裂長さ毎の曲げモーメント、ひずみや応力分布を求めた後、 K 値を FEM プログラムの Abaqus の周積分機能/CONTOUR INTEGRAL, TYPE=K FACTOR により求めた。図 20 には $t = 2.8 \text{ mm}$ 、 $r = 0.2 \text{ mm}$ の切欠き平板試験片について、FEM および HANDBOOK⁽¹⁸⁾ 記載の片側き裂の純粋曲げの式を用いて計算した応力拡大係数を比較して示す。横軸は切欠き底からの距離で表したき裂長さを示し、縦軸は応力拡大係数計算式の補正係数 $K/\sigma_0(\pi a)^{1/2}$ を示す。図 20 では、FEM の結果は、HANDBOOK の結果と比べ、 $100 \mu\text{m}$ 以下の短いき裂の場合に小さな値を示している。き裂長さが $100 \mu\text{m}$ 以上では、FEM と HANDBOOK の結果は一致している。また、 $r = 0.05 \text{ mm}$ の鋭い切欠きの場合には、き裂長さに関係なく両者の計算結果は一致していた。

上述の手順にしたがい、CT 試験片で求めた長いき裂の da/dN - ΔK 特性を使用し、切欠き平板試験片と予き裂導入切欠き平板試験片の疲労き裂進展寿命を予測した結果を図 7～図 12 並びに図 15 に黒の実線（大気中）と黒の破線（水素中）を用いて示す。どの図においても、疲労き裂発生よりも疲労き裂進展の影響が強くなる高応力

Fig. 20 Comparison of stress intensity factor (K) by the HANDBOOK and FEM, σ_0 : bending stress, a : full length of crack (Notch + Crack).

側で予測曲線は実験結果と一致する傾向を示している。特に図 15 において、予き裂導入の切欠き平板試験片を応力除去焼鈍した場合には、大気中と水素中のどちらにおいても予測と実験がよく一致している。しかし、予測曲線は実験結果より少し低寿命側となっている。この原因の一つは、予測曲線を上限の $da/dN - \Delta K$ 特性を使用したことによる。もう一つは、図 17 において $P_{H_2} = 90 \text{ MPa}$ の上限の $da/dN - \Delta K$ 特性が低 ΔK 側で実験結果よりかなり高い da/dN 側にあることによる。図 15 の実験結果は、大気中と水素中で疲労限度はほぼ同じであることを示している。図 20 中の HANDBOOK の式によると、応力範囲で表す疲労限度 $\Delta\sigma_w = 2\sigma_w$ と疲労き裂下限界値 ΔK_{th} の関係は次式で与えられる。

$$\Delta K_{th} = \Delta\sigma_w \frac{F(\alpha)}{(1-\alpha)^{3/2}} \sqrt{\pi a} \quad \alpha = \frac{a}{W} \quad (5)$$

図 17 中に示す大気中の疲労き裂下限界値 $\Delta K_{th} = 7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と停留時の平均き裂長さ $a = 0.753 \text{ mm}$ を用いて、図 20 に示す計算式より求めた補正係数値 $F(\alpha)/(1-\alpha)^{3/2} = 1.0982$ を式 (5) に代入し計算すると、 $\Delta\sigma_w = 131 \text{ MPa}$ すなわち $\sigma_w = 65.5 \text{ MPa}$ となる。停留時のき裂長さ $a = 0.753 \text{ mm}$ は、切欠き深さ 0.5 mm 、予き裂の平均長さ 0.213 mm 、予き裂先端の停留き裂の平均長さ 0.04 mm (応力除去焼鈍ありの場合) を加算して求めた。なお、 $a = 0.753 \text{ mm}$ は図 20 の横軸 $x = 253 \mu\text{m}$ に相当し、このき裂長さでは HANDBOOK と FEM とは図 20 の縦軸に示す補正係数値 $K/\sigma_0(\pi a)^{1/2}$ が一致するので、FEM でも $\Delta\sigma_w$ は同じ値が得られる。計算し得られた $\sigma_w = 65.5 \text{ MPa}$ を図 15 中に黒色の水平線で示した。予測された疲労限度は大気中と水素中での実験で得られた疲労限度と一致している。

機械や構造物の設計において、疲労限度と疲労き裂下限界値は重要な特性である。しかし、これらの特性に及ぼす水素の影響を調べるには多くの時間が必要となるため、過去の研究例は少ない。次で述べるように、過去の研究では、疲労限度と疲労き裂下限界値に水素の影響がある場合とない場合が報告されている。村上ら⁽¹⁹⁾は、SCM435 鋼の平滑丸棒試験片 (HV 561) に浸漬チャージで 2 レベルの拡散性水素量 $C_H = 0.5 \text{ mass ppm}$ と 9.7 mass ppm の水素を侵入させ、引張圧縮試験 ($R = -1$, $f = 50 \sim 300 \text{ Hz}$) を行っている。水素チャージ試験片と未チャージ試験片とともに平均で $\sqrt{\text{area}} \approx 31.1 \mu\text{m}$ の介在物を起点として内部破壊している。水素量 0.5 mass ppm では、水素チャージ材と未チャージ材の疲労限度は同じであるが、水素量 9.7 mass ppm では水素チャージ材の疲労限度は 50 % 低下している。矢野らは⁽²⁰⁾、70 MPa 水素ステーションの SNCM439 鋼製蓄圧器 (外形 322 mm, 肉厚 80 mm) から採取した平滑丸棒試験片 (HV 292) に水素ガス曝露チャージで $C_H = 0.3 \text{ mass ppm}$ の水素を侵入させ、引張圧縮試験 ($R = -1$, $f = 0.2 \sim 800 \text{ Hz}$) を行っている。彼らは、水素チャージ試験片と未チャージ試験片で介在物起点の内部破壊が生じたが、水素は疲労限度に影響を及ぼさなかったと報告している。近藤ら⁽²¹⁾は、貫通き裂で深さが 0.03 mm である短いき裂の疲労き裂下限界値 ΔK_{th} を $R = 0$, $f = 28 \text{ Hz}$ で求めている。水素チャージした焼入れ焼戻しの SCM440-VQT 鋼 (HV 602, $C_H \approx 0.55 \text{ mass ppm}$), SCM430-QT 鋼 (HV 344, $C_H \approx 0.30 \text{ mass ppm}$), S45C-HQT 鋼 (HV 437, $C_H \approx 0.29 \text{ mass ppm}$) では、 ΔK_{th} は 25 % 低下している。一方、焼きなましの SCM440-A

鋼 (HV 208, $C_H \approx 0.13$ mass ppm), 焼ならしの S45C-N (HV 129, $C_H \approx 0.33$ mass ppm) では, ΔK_{th} は低下していない. Suresh ら⁽²²⁾は, 压力容器用ベイナイト鋼 ($\sigma_B = 610$ MPa) と焼戻しマルテンサイト鋼 ($\sigma_B = 800$ MPa) を用い, 138 kPa の水素ガス中と大気中で疲労き裂進展試験 ($f = 50$ Hz) を行い, $R = 0.05$ では大気中に比べ水素ガス中で ΔK_{th} は低下するが, $R = 0.75$ では ΔK_{th} は水素ガス中と大気中で等しくなると報告している. 彼らは, $R = 0.05$ での大気中と水素ガス中の ΔK_{th} の差は酸化物誘起き裂開口によるとしている.

以上のように, 疲労限度と疲労き裂下限界値に及ぼす水素の影響については, 今後さらにデータ集積とメカニズム解明が必要である. しかし, 本研究で述べた疲労寿命予測法は, き裂の存在を前提として上限の $da/dN - \Delta K$ 特性を用いる厳しい予測法であるが, 鋭い切欠きやき裂の存在が避けられない水素ステーション蓄圧器などの安全性を担保する上で実用上有力な設計指標になると考えられる

4. 結 言

水素感受性の強い低合金鋼 SCM435 焼入れ焼戻し材を用いて, 3 ~ 70 MPa の範囲での室温高圧水素中における切欠き平板試験片の S-N 特性評価 ($R \approx 0.1$) と, 0.7 ~ 90 MPa の範囲での CT 試験片を用いた室温高圧水素中疲労き裂進展性評価を実施して以下の結論を得た.

- (1) 切欠き平板試験片の高圧水素ガス中疲労寿命試験では低サイクル域 (高応力域) の疲労寿命が大気中より大幅に低下した. CT 試験片を用いた疲労き裂進展特性試験においても高圧水素ガス中の疲労き裂進展速度は大気中と比較して大幅に加速した.
- (2) 高圧水素ガス中でのき裂進展速度 da/dN は水素圧力 P_{H_2} と試験周波数 f に依存するが, 高圧水素ガス中でのき裂進展速度の加速率には上限値が存在する. この知見にもとづき任意の水素ガス圧力におけるき裂進展速度の加速率の上限値 α_{upper} を求める次式を導いた (f に依存しない).

$$\alpha_{upper} = \frac{(da/dN)_{H_2, upper}}{(da/dN)_{air}} = 7.12 \cdot P_{H_2}^{0.343}$$

- (3) パリス則 $da/dN = C \cdot \Delta K^m$ の水素ガス中のパラメータ C_H をき裂進展加速率の上限値 α_{upper} と大気中のパラメータ C の積 ($C_H = \alpha_{upper} \cdot C$) とし, パリス則を数値積分して切欠き板曲げ試験片の疲労寿命 N_f を求め, 疲労寿命試験結果と比較した (高応力, 低サイクル疲労側). その結果, 予測は安全側 (短寿命側) の推定となるが, 切欠き平板試験片の切欠きが鋭くなるほど予測は実験と良い一致を示した. 特に, 予測結果は切欠き平板試験片に予き裂を導入した疲労寿命試験結果とは大変良い一致を示した. これより, 本研究で得た疲労寿命予測法は, 鋭い切欠きや, き裂の存在が避けられない水素の蓄圧器や配管などの各種高圧部材の安全性を担保する上で実用上有力な指標になるものと考えられた.
- (4) 低合金鋼 SCM435 の水素感受性の改善を図る目的で, 硬さや成分元素量の異なる 5 種類の材料について切欠き平板試験片を用いた疲労寿命試験を実施した. その結果, これらの材料因子で高圧水素中の疲労寿命が改善される効果は認められなかった. 大気中と同様に高圧水素中疲労強度も, 硬さが高いほど (本試験の範囲), また介在物寸法 ($\sqrt{area_{max}}$) が小さいほど高くなる.
- (5) 切欠き平板曲げ疲労試験において, 切欠きの鋭さを変化させて疲労寿命試験を実施し, 疲労限度 (10^7 回強度) への水素の影響を調査した結果, 疲労限度は大気中も 70 MPa 水素中もほぼ一致した. 疲労限度に至った試験片には, 大気中も 70 MPa 水素中も同様に停留き裂が存在し, その長さは 13 ~ 19 μm であった.
- (6) 切欠き平板試験片に予き裂 (平均で 213 μm) を導入し疲労寿命試験を行った結果でも疲労限度は大気中も 70 MPa 水素中も一致した. また, 疲労限度に至った試験片には, 予き裂から発生した停留き裂が存在し大気中試験では 46 μm , 水素中試験では 56 μm であった.
- (7) 切欠き平板試験片に予き裂を導入した後, 600 $^{\circ}C$ で応力除去焼鈍を実施し, 疲労寿命試験を実施した結果, 高応力側の疲労寿命は変わらなかったが疲労限度は焼鈍前の 1/2 以下に低下した. しかし, この場合も疲労限度は大気中も 70 MPa 水素中も一致した. また, 疲労限度に至った試験片には, 予き裂から発生した停留き裂が存在し大気中試験で 30 μm , 70 MPa 水素中試験で 50 μm であった.
- (8) 上記 (5), (6), (7) の事実より, 本研究で実施した切欠き平板試験片を用いた室温高圧水素ガス中 (3 ~ 70 MPa) 疲労寿命試験では, 水素中の疲労限度は大気中と同様にき裂開口現象で支配されているものと考えられた.

謝 辞

本研究の一部は、平成 18～24 年度 NEDO「水素先端科学基礎研究事業」の一環として行われたものである。

文 献

- (1) IEA CO₂ Emissions from Fuel Combustion (2002 edition).
- (2) NASA Center for Aerospace Information (CASI) 70N18637, "Effects of high-pressure hydrogen on metals at ambient Temperature". (1970)
- (3) NEDO, "平成 17 年度～平成 21 年度 成果報告書 水素社会構築共通基盤整備事業 水素インフラに関する安全技術研究", (2010), pp.440 - 487.
- (4) 和田洋流, "水素スタンド構成金属材料の評価", 日本機械学会, M&M2005 材料力学カンファレンス講演論文集, 307 (2005), pp185 - 186.
- (5) 宮本泰介, 小林信夫, 道端政俊, "高圧水素ガス中での SCM435 焼入れ焼き戻し材の曲げ疲労試験", 自動車技術会論文集, Vol.39, No.5 (2008), pp.125 - 126.
- (6) 村上敬宜, "金属疲労 微小欠陥と介在物の影響", 養賢堂 (2008).
- (7) N.R.Moody, S.L.Robinson, "Hydrogen Effects on the Properties and Fracture Modes of Iron-Based Alloys", Res Mechanica, 30 (1990), pp. 143 - 206.
- (8) (社) 日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会 高強度鋼の遅れ破壊研究, "遅れ破壊解明の新展開 Advances in Delayed Fracture Solution" (1997), pp.105 - 143.
- (9) 山本典久, 野村一衛, 花井義泰, 脇門恵洋, 山本敏郎, "1300 N/mm² 級高強度ボルト用鋼の耐遅れ破壊性に及ぼす合金元素の影響", 材料とプロセス, 6 (1993), pp. 790.
- (10) 加藤智也, 山本典久, 野村一衛, "Cr-Mo-V 鋼の遅れ破壊特性に及ぼす焼きもどし温度の影響", (8)の資料, pp.125 -129.
- (11) 酒井忠迪, 高木勇, 浅見清, "圧力容器用 Cr-Mo 鋼の固溶水素脆化に及ぼす炭化物および介在物の影響", 鉄と鋼, 72 (1986), pp. 1375.
- (12) 霞ヶ関水素ステーション蓄圧器調査報告書, (独) 産業技術総合研究所, (国) 九州大学, (財) エンジニアリン振興協会, (財) 石油産業活性化センター (平成 20 年 9 月) (2008).
- (13) (独) 物質・材料研究機構 (NIMS), "機械構造用鋼 SCM435 (0.35C-1Cr-0.20Mo) の疲れデータシート", 疲労データシート (FDS), No.9 (1979).
- (14) Elber, W., "The significance of Fatigue Crack Closure", Damage Tolerance in Aircraft Structures, ASTM STP 486 (1971), pp.230 - 242.
- (15) 田中裕之, 本間紳浩, 松岡三郎, 村上敬宜, "水素ステーション蓄圧器用 SCM435 鋼の疲労特性に及ぼす水素と繰返し速度の影響", 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 73, No. 736 (2007), pp.1358 - 1365.
- (16) 松岡三郎, 堤 紀子, 村上敬宜, "炭素量 0.08 mass % の配管用炭素鋼鋼管の疲労き裂進展とストレッチゾーンに及ぼす水素の影響", 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 74, No. 748 (2008), pp.1528 - 1537.
- (17) 吉川倫夫, 堤 紀子, 松岡三郎, 村上敬宜, "水素ガス中におけるフェライト・パーライト鋼の疲労き裂進展特性に及ぼす水素圧力と試験周波数の影響", 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 76, No. 767 (2010), pp.908 - 917.
- (18) The Society of Mechanical Science, Japan, "STRESS INTENSITY FACTORS HANDBOOK", Vol.4, Elsevier Science Ltd.
- (19) 村上敬宜, 長田淳治, "高強度鋼の長寿命疲労破壊に及ぼす水素の影響", 材料, Vol.54, No.4 (2005), pp.420 - 427.
- (20) 矢野大樹, 本間紳浩, 福島良博, Arnaud Macadre, Jader Furtado, 松岡三郎, "70 MPa 水素ステーション蓄圧器用 SNCM439 鋼の疲労特性に及ぼす水素と繰返し速度の影響", 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 76, No. 767 (2010), pp.918 - 927.
- (21) 近藤良之, 久保田祐信, 志々目佳子, 山口純一郎, "微小疲労き裂の下限界近傍進展特性に及ぼす侵入水素の影 (低合金鋼, 炭素鋼, 析出強化型耐熱鋼 A286 についての検討)", 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 74, No. 746 (2008), pp. 1366 - 1372.
- (22) Suresh, S., Zamiski, G. F. and Ritchie, R.O., "Oxide-Induced Crack Closure: An Explanation for Near-threshold corrosion Fatigue Crack Growth Behavior", Metallurgical Transactions A, Vol.12A (1981), pp.1435 - 1443.