水素ステーション蓄圧器用 SCM435 鋼の
ギガサイクル疲労特性に及ぼす水素の影響蛭川 寿^{*1}, 古谷 佳之^{*1}, 竹内 悦男^{*2}, 松岡 三郎^{*3}

Gigacycle fatigue properties of SCM435 steel used for storage cylinder in hydrogen station

Hisashi HIRUKAWA^{*1}, Yoshiyuki FURUYA^{*1}, Etsuo TAKEUCHI^{*2} and Saburo MATSUOKA^{*3}^{*1, *2}National Institute for Materials Science, Materials Reliability Unit, 1-2-1 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047, Japan^{*3}Research Center for Hydrogen Industrial Use and Storage (HYDROGENIUS), 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395, Japan

Received 27 August 2014

Abstract

Gigacycle fatigue tests were conducted on two heats of actual materials of storage cylinders used in hydrogen stations for verification tests. The storage cylinders were made of SCM435 steel and the test specimens were extracted in both longitudinal and circumferential directions. Ultrasonic and servo-hydraulic fatigue tests were carried out on hydrogen-charged and uncharged specimens. The two heats of the materials showed difference in microstructures, resulting in different mechanical properties. The hydrogen-charging introduced about 1.2 ppm of diffusible hydrogen, which decreased reduction of a cross-sectional area in tensile tests. In the fatigue tests on the uncharged specimens, only surface fracture occurred, showing negligible difference of fatigue strength between the heats and between the directions. The hydrogen-charged specimens, on the other hand, revealed different fatigue properties between the heats. Internal fractures originating from inclusions occurred in one heat and the gigacycle fatigue strength was decreased. The other heat showed no internal fracture and the degradation of the fatigue strength was negligible. The origins of the internal fractures were different between the directions, while the sizes were close. Accordingly, the difference of the fatigue strength was small between the directions. In summary, fatigue properties were not so much affected by microstructure unlike mechanical properties, while careful attentions were necessary for inclusions. The inclusion-induced internal fractures were strongly affected by hydrogen and this research demonstrated that this type of internal fractures could occur in actual materials.

Key words : Fatigue, Steel, Hydrogen, Internal fracture, Actual materials, Storage cylinder in hydrogen station

1. 緒言

CO₂削減等の環境問題の観点から、燃料電池自動車は次世代自動車の有力候補の一つになっている。また、水素の貯蔵にはいくつかの方法があるが、高圧水素タンクを搭載する方式が合理的と考えられている。このような燃料電池自動車を運用するためには、高圧水素を供給する水素ステーションの設置が不可欠である。水素ステーションには、蓄圧器のように高圧水素に晒される機器が多数存在する。このような機器の信頼性確保のためには、鉄鋼材料の疲労特性に与える水素の影響を把握することが重要である。

鉄鋼材料の疲労特性に及ぼす水素の影響に関する研究報告は増加傾向にあり（金崎他，2006，竹内他，2007，宮本他，2012，井藤賀他，2012），蓄圧器材についても 10⁷ 回程度までの疲労寿命特性や疲労き裂進展特性について調べられている（田中他，2007，矢野他，2010，竹内他，2013）。我々の研究グループでも、低合金鋼 SCM440 や軸受鋼 SUJ2 を対象にギガサイクル疲労特性に及ぼす水素の影響を調査した（蛭川他，2007，蛭川，古谷，2013）。ギガサイクル疲労試験には長期間が必要なため、高圧水素ガス中での試験は非現実的である。また、水素チャージ（山崎，高橋，1997，Garber, et al., 1976）を用いた場合には、試験中に水素が抜けてしまうことが問題となる。

No.14-00433 [DOI:10.1299/transjsme.14-00433], J-STAGE Advance Publication date : 12 March, 2015

^{*1} 正員，(独)物質・材料研究機構（〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1）^{*2} (独)物質・材料研究機構^{*3} 正員，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）

E-mail of corresponding author: HIRUKAWA.Hisashi@nims.go.jp

そこで、我々は水素チャージと超音波疲労試験 (Mason, 1956, 石井他, 1993) を用いて評価する手法を考案した。超音波疲労試験では 10^9 回まで 16 時間で到達できるため、拡散係数の高いマルテンサイト鋼でも、ギガサイクル疲労特性に及ぼす水素の影響を評価することができる。その結果、通常の表面破壊となる場合には疲労特性に及ぼす水素の影響は小さいのに対し、介在物を起点とした内部破壊の場合に水素の影響により疲労強度が大きく低下することが明らかになった。

本研究では、前報 (蛭川他, 2007, 蛭川, 古谷, 2013) で考案した手法を実機の評価に適用した。具体的には、実証試験を終えた 2 箇所の水素ステーションから蓄圧器を採取し、水素チャージと超音波疲労試験を用いてギガサイクル疲労特性を評価した。ただし、蓄圧器の稼働中に進入していた水素は本研究の実験時には全て抜けていたと考えられる上、試験片加工を行うために表面に損傷部があったとしても除去される。そのため、本研究では実証試験時の損傷を評価するのではなく、蓄圧器材の材料特性を評価することが目的である。また、実機の圧力サイクルは 10^5 回程度であるため、実機の信頼性評価の観点からはギガサイクル疲労試験は過剰である。しかし、ここでは類似の材料がより過酷な条件で使用された場合に起こり得る潜在的な危険を調べる目的でギガサイクル疲労特性の評価を行った。蓄圧器から試験片を採取する場合、異方性に注意する必要がある。蓄圧器の胴部を考えると、内圧による最大応力は円周方向に発生する。すなわち、圧延によるメタルフローに対して垂直方向に応力が作用する。棒材のようにメタルフローと平行方向に応力が作用する場合とは異なり、垂直方向に応力が作用する場合には A 系や B 系のように細く伸びる介在物が問題となる (阿部他, 2003)。そこで本研究では、蓄圧器の長手方向と円周方向が荷重軸方向となるようにそれぞれ試験片を採取し、疲労特性に及ぼす異方性の影響も調べた。実験の手順は前報 (蛭川他, 2007, 蛭川, 古谷, 2013) と同様で、基本的な水素吸蔵特性や機械的性質を調べた後に、疲労試験を実施した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は 2 ヶ所の水素ステーションで使用された蓄圧器から採取し、ヒート A とヒート Z とした (竹内他, 2013)。ヒート A の蓄圧器の外径は 357 mm, 肉厚は 25.5 mm, ヒート Z の蓄圧器の外径は 267 mm, 肉厚は 30 mm であ

Table 1 Chemical composition.

Heat	Element (mass%)						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
A	0.35	0.20	0.79	0.008	0.003	1.05	0.21
Z	0.37	0.22	0.75	0.008	0.006	1.07	0.27

Fig. 1 Sampling method of specimens for tensile, impact and fatigue tests.

Fig. 2 Microstructure of plane perpendicular to circumferential direction. The microstructure of Heat Z is not uniform.

った。表 1 に蓄圧器材の化学成分を示す。材質は SCM435 鋼で、化学成分に大きな差はない。蓄圧器の熱処理条件は、ヒート A では 860 °C 水冷の焼入れ、630 °C 空冷の焼戻し処理、ヒート Z では 900 °C 水冷の焼入れ、560 °C 空冷の焼戻し処理である。試験片は、図 1 に示すように、蓄圧器から削り出し、試験片の荷重軸方向が蓄圧器長手方向(Longitudinal)と円周方向(Circumferential)の 2 種類とした。試験片の採取位置は胴部中央の板厚中心付近である。

組織写真を図 2 に示す。両ヒートともに焼戻しマルテンサイトの様相を示しているが、ヒート A に比べてヒート Z では粗大な組織が多く認められ、組織が不均一であった。これは、ヒート Z の方が肉厚が厚く、焼きが入りにくいため、このように不均一な組織になったと考えられる。なお、図 2 は長手方向と平行な縦断面での板厚方向中心付近の組織であるが、長手方向と垂直な横断面での組織も同様の様相を呈していた。すなわち、組織の異方性は小さかった。

介在物検査の結果を図 3 に示す。横軸の $\sqrt{\text{area}}$ (村上, 1993)は介在物を楕円近似し、短軸と長軸の寸法から面積を求め、その平方根とした。ここでは、100 mm²を 1 視野とした介在物寸法の極値分布を測定した。ヒート A のほうがヒート Z よりも介在物寸法が大きく、円周方向では差が顕著となった。

2.2 水素チャージ条件

陰極水素チャージは 1 リットルの 3%NaCl 水溶液に 3 g のチオシアン酸アンモニウム(NH₄SCN)を加えた室温の溶液中 (山崎, 高橋, 1997) で 0.3 mA/cm² の電流密度で 24 h 行った。また、疲労試験、引張試験及び衝撃試験に先立ち、予備実験として直径 10 mm の丸棒について 0.3 mA/cm² の電流密度で 3~120 h 水素チャージを行い、水素量を測定することにより水素吸蔵特性を調査した。水素量の測定はガスクロマトグラフィ方式による昇温水素分析法により行い、昇温速度は 100 °C/h とした。

Fig.3 Extreme value distributions of inclusion sizes. Inclusion sizes of Heat A is larger than that of Heat Z.

Fig. 4 Dimensions of specimens in mm.

2.3 疲労試験, 引張試験及び衝撃試験

疲労試験は, 図4(a) に示す最小部直径3 mmの砂時計型試験片を用いて, 周波数20 kHzの超音波疲労試験機, もしくは周波数30 Hzの油圧サーボ試験機により行った. 超音波疲労試験の際には発熱を抑えるために, 試験片を空冷したが, 連続試験では高応力振幅側で発熱が生じたため, 間欠試験 (0.5 s運転と0.5 s停止を交互に行う) も行った. 間欠試験は, 後述の3.3項で示すS-N特性のうち, 応力振幅が440 MPa以上の場合に実施し, それよりも低応力側では連続運転とした. 打ち切り繰返し数は, 超音波疲労試験機を用いた場合に 10^9 回, 油圧サーボ試験機を用いた場合に 10^7 回を目安とした. 応力比はいずれも $R=-1$ とした. 試験片最小断面部の最終仕上げは1200番研磨紙による軸方向研磨とした. 引張試験は, 図4(b)に示す平行部直径3.5 mmの試験片, 衝撃試験は図4(c) に示す幅10 mm, 切欠き形状は幅と深さが2mmで切欠き底の先端半径が1mmの試験片を用いてそれぞれ行った. なお, いずれの試験も雰囲気は室温大気中である. 水素チャージした試験片を試験する際には, 陰極水素チャージを終えてから10 min後に各試験を行った. また, 疲労試験後の水素量を推定するため, 数本の試験片について破断してから1 h以内を目標に試験部を切断し, 昇温水素分析法により水素量を測定した.

2.4 破面観察

破面観察はFE-SEMを用いて行った. 疲労試験で内部破壊した場合には, 内部破壊起点をSEM付属のEDAXで分析し, 起点の種類を特定した. 介在物寸法はFE-SEMで撮影した写真上で測定し, 代表寸法を $\sqrt{\text{area}}$ で評価した.

3. 実験結果

3.1 水素吸蔵特性

図5に $\phi 10$ mmの丸棒を0~120 h水素チャージして得られた水素量とチャージ時間の関係を示す. 両ヒートともに24 h以上水素チャージをしても水素量がほとんど上昇しないことから, 24 h水素チャージでほぼ水素量が飽和すると考えられる. この場合, 飽和水素量は約1.2 ppmであった. また, ヒートAとヒートZを比較すると, ヒートZ

Table 2 Mechanical properties of uncharged specimens.

Heat	Direction	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
A	Longitudinal	700	828	19	72
	Circumferential	689	831	21	71
Z	Longitudinal	735	900	20	72
	Circumferential	702	883	17	61

Table 3 Mechanical properties of hydrogen-charged specimens.

Heat	Direction	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
A	Circumferential	705	836	20	66
Z	Longitudinal	738	897	19	64
	Circumferential	708	889	16	46

Fig. 5 Hydrogen content as a function of charging time. The hydrogen content is saturated after 24 hours.

Fig. 6 Hydrogen evolution curves. Only the first peak is observed at around 100°C.

の方が水素量は多めであった。

図6に72 h水素チャージした際の水素放出プロファイルを示す。両ヒートともに1次ピークは100 °C前後となり、2次ピークは認められなかった。すなわち、試験片に吸蔵された水素は全て拡散性水素（村上，長田，2005）であった。

3・2 機械的性質

表2に未チャージ材の長手方向と円周方向の引張特性を示す。ヒートAの引張特性では異方性は認められないが、ヒートZでは若干の異方性が認められた。ヒートZの異方性では引張特性の全ての項目で円周方向のほうが低い値となった。また、ヒートAとヒートZを比較すると、ヒートZの方で0.2 %耐力と引張強度が高かった。これは熱処理条件の違いによると考えられる。

表3に水素チャージ材の引張特性を示す。ヒートAでは、材料が少ないため円周方向のみ実施した。水素チャージ材の引張特性は、未チャージ材に比べて、引張強度、0.2 %耐力及び伸びに大きな差はないが、絞りが少し低下した。絞りの低下はヒートZの円周方向で特に顕著であった。

図7にシャルピー衝撃吸収エネルギーと試験温度の関係を示す。シャルピー衝撃試験も、ヒートAでは材料が少ないため、円周方向のみ実施した。(b)の円周方向ではヒートAに比べてヒートZの方が遷移温度は高温側で、上部

Fig.7 Temperature dependence of Charpy absorbed energy. The Charpy absorbed energy is higher in Heat A than in Heat Z, while the hydrogen effects are small.

Fig.8 Temperature dependence of percent brittle fracture. The percent brittle fracture is higher in Heat Z than in Heat A, while the hydrogen effects are small.

棚エネルギーも低くなった。また、ヒートZでは(a)の長手方向に比べて(b)の円周方向では特に上部棚エネルギーが低下した。ただし、未チャージ材と水素チャージ材で大きな差はなく、シャルピー衝撃特性に及ぼす水素の影響は小さかった。

図8に脆性破面率と試験温度の関係を示す。(b)の円周方向ではヒートAに比べてヒートZの脆性破面率が高温側に位置した。また、ヒートZでは(a)の長手方向に比べて(b)の円周方向で脆性破面率が高温側に位置した。これらの差は図7のシャルピー衝撃エネルギーの差に対応している。なお、脆性破面率に関しても、未チャージ材と水素チャージ材で大きな差はなく、脆性破面率に及ぼす水素の影響は小さかった。

3.3 疲労特性と疲労試験後の水素量

図9にヒートAの長手方向と円周方向の未チャージ材と水素チャージ材の $S-N$ 特性を示す。(a)の長手方向において、未チャージ材の油圧サーボ疲労試験 (∇) では内部破壊は認められず、打ち切り繰返し数である 10^7 回疲労強度は 440 MPa 程度となった。超音波疲労試験 ($\triangle$) では、油圧サーボ疲労試験で破断した応力振幅でも試験片は破断しなかった。これは、速度効果により表面破壊の疲労強度が上昇したためと考えられる。内部破壊となる場合には速度効果は小さいが、表面破壊の場合には速度効果により疲労強度が上昇することが明らかとなっている(古谷他, 2013)。従って、超音波疲労試験の結果から少なくとも内部破壊が生じないことは確認できる。また、それ以上の応力振幅では間欠試験を行っても発熱が生じたため、超音波疲労試験では試験片が破断した結果

Fig. 9 $S-N$ properties of heat A. The Heat A showed the internal fracture in case of the hydrogen-charged specimens.

Fig. 10 $S-N$ properties of heat Z. The Heat Z never showed the internal fracture even in case of hydrogen-charged specimens.

は得られなかった。これは、速度効果により上昇した疲労強度に達する前に発熱の限界点に達したためと考えられる。つまり、超音波疲労試験で表面破壊する応力はもっと高いが、高応力のために発熱が顕著となり、疲労強度が低下した結果と考えられる。一方、水素チャージ材でも油圧サーボ疲労試験(▼)では内部破壊は認められず、 10^7 回疲労強度は 420 MPa 程度であった。すなわち、未チャージ材に比べて疲労強度の低下量はほとんどなかった。それに対して、超音波疲労試験(▲)では Al_2O_3 介在物を起点とした内部破壊が生じ、打ち切り繰返し数である 10^9 回疲労強度は 360 MPa 程度となった。このように、内部破壊となることで疲労特性に及ぼす水素の影響が大きくなり、疲労強度が低下する傾向が認められた。(b)の円周方向でも、未チャージ材の油圧サーボ疲労試験(◇)では内部破壊は認められず、超音波疲労試験(○)では速度効果が認められた。油圧サーボ試験の 10^7 回疲労強度は 400 MPa 程度であったが、超音波疲労試験では試験片が破断した結果が得られなかったため疲労強度を評価できなかった。水素チャージ材の結果は超音波疲労試験(●)ではすべて内部破壊、油圧サーボ疲労試験(◆)では表面破壊と内部破壊であった。油圧サーボ疲労試験による 10^7 回疲労強度は 400 MPa 程度、超音波疲労試験による 10^9 回疲労強度は 360 MPa 程度であった。従って、長手方向と同様に内部破壊となることで疲労特性に及ぼす水素の影響が大きくなり、疲労強度が低下する傾向が認められた。なお、 10^7 回及び 10^9 回疲労強度は所定の繰返し数で試験片の破断が認められなかった応力振幅のうち最大のものとして見積もった。本研究では試験片本数が少なく、破断確率が 50%となる時間強度を求めることが困難だったため、安全側となる定義を採用した。

図 10 にヒート Z の長手方向と円周方向の未チャージ材と水素チャージ材の $S-N$ 特性を示す。未チャージ材に関してはヒート A と同様の傾向となった。すなわち、両方向ともに油圧サーボ疲労試験(▽, ◇)では内部破壊は認められず、超音波疲労試験(△, ○)では速度効果が認められた。油圧サーボ疲労試験の 10^7 回疲労強度は両方向とも 440 MPa 程度で、超音波疲労試験では疲労強度は評価できなかった。反面、水素チャージ材ではヒート A と異なる傾向が認められた。ヒート A の水素チャージ材では内部破壊が生じたのに対して、ヒート Z ではいずれの方向、いずれの試験(▼, ◆, ▲, ●)でも内部破壊は生じなかった。そのため、ヒート Z では未チャージ材と水素チャージ材の差は小さく、水素チャージ材の油圧サーボ疲労試験(▲, ◆)による 10^7 回疲労強度は 420 MPa 程度であった。

図 11 に、水素チャージ後の経過時間を横軸とし、疲労試験後に測定した試験片の水素量を示す。この結果は、4 h 未満の結果については試験片が破断して 1 h 以内に測定した結果であるため、疲労試験終了時の水素量とみなすことができる。しかし、24 h 以上の結果については試験終了が深夜になるため、試験終了から数時間経過してから測定している。4 h 未満の結果では水素量のばらつきが大きい、この間に水素量が大きく低下する傾向が認められる。その後の水素量の低下は緩やかとなり、24 h 経過後でも 0.15 mass ppm 以上の水素が残留していた。今回の疲労試験における試験時間はすべて 20 h 以下である。従って、少なくとも 0.15 mass ppm 以上の水素が残存する条件で疲労試験が行われたことになる。

Fig. 11 Hydrogen content of specimens after fatigue tests. The hydrogen content of the tested hydrogen-charged specimens are above 0.15 mass ppm.

3・4 破面観察結果

図 12 に水素チャージ材で内部破壊となった場合の代表的な破面を示す．ここでは，ヒート A の内部破壊起点付近の FE-SEM 像と EDAX 分析を行った結果を示している．長手方向の内部破壊の起点はすべて(a)のような粒状の Al_2O_3 介在物であった．一方，円周方向の内部破壊の起点は，多くが(b)のような細く伸びた帯状の様相を呈していた．(b)の右図の高倍率像と同一視野で EDAX によりアルミニウム(Al)と酸素(O)をマッピングした結果を(c)と(d)に示す．その結果，起点周りに白で示したアルミニウムあるいは赤で示した酸素が検出された．このことから，(b)の内部破壊起点は細長く連なったクラスター状の Al_2O_3 と考えられた．なお，マンガン(Mn)や他の元素でも分析を試みたがそれらの元素は検出されなかった．起点介在物の寸法を 2.1 節と同じ定義の $\sqrt{\text{area}}$ で求めると，

Fig. 12 Typical FE-SEM fractographs and EDAX mapping image of internal fracture origins for hydrogen-charged heat A. (a) is longitudinal direction broken at 1.58×10^7 cycles at 480 MPa. (b), (c) and (d) is circumferential direction broken at 4.49×10^6 cycles at 440 MPa.

粒状の Al_2O_3 介在物では $20\sim 42\ \mu\text{m}$ の間、クラスター状の Al_2O_3 介在物では $28\sim 68\ \mu\text{m}$ の間であった。両者を比較すると、クラスター状の Al_2O_3 介在物のほうが少し大きい、大きな差とはいえなかった。

4. 考察

4.1 供試材の組織と機械的性質

本供試材の組織は、ヒート A に比べてヒート Z の方が粗く不均一であった。一方、機械的性質に関してもヒート間で違いが認められた。機械的性質のヒート間での差は、組織の影響によると考えられる。まず、引張特性に関しては、長手方向では組織の影響はあまり大きくないが、円周方向では組織が不均一なヒート Z の方で伸びと絞りの低下が認められた。また、衝撃試験結果でも円周方向では顕著な組織の影響が認められた。すなわち、ヒート A に比べてヒート Z では全温度域において衝撃吸収エネルギーが低く、遷移温度が室温付近と高いうえ、脆性破面率も高くなった。このような機械的性質の差は、介在物の影響からは説明できない。図 3 で示したように、

Fig. 13 Relationship between fatigue limit and tensile strength. On the uncharged conditions, both heats are located in the scatter band of the fatigue data sheets (+). The hydrogen charged Heat A shows visible drops of fatigue strength, while the drops in the Heat Z are minor.

Fig. 14 Schematic illustrations of twofold S-N curves for present materials. The internal S-N curve drops due to the hydrogen-charging in spite of negligible drops of the surface. The internal S-N curve of Heat A is likely to be lower, so the hydrogen-charged internal S-N curve appears only in case of the Heat A.

特性が悪いヒート Z のほうがむしろ介在物寸法は小さいためである。ただし、水素の影響に着目すると、衝撃試験では大きな影響は見られなかった。組織が不均一だと衝撃特性が低下するが、未チャージ材と水素チャージ材の結果に大きな差はなく、水素の影響でヒート間の差が顕著となることはなかった。

水素の影響は衝撃特性よりも引張特性の絞り量の低下に大きく現れた。特に、組織が不均一なヒート Z の円周方向で絞り量の低下が大きくなった。このように水素チャージすることで絞り量が低下することは過去の研究でも指摘されており、本供試材と同様の SCM435 鋼製の蓄圧器材料でも報告されている (村上他, 2012)。しかし、ここで注目すべき点は絞り量の低下量も組織の影響を受けている点である。表 2 と 3 から同じ周方向の条件で相対絞り (水素チャージ材の絞り量/未チャージ材の絞り量) を見積もると、ヒート A では 0.93 であるのに対してヒート Z では 0.75 である。このように組織が不均一なヒート Z のほうが相対絞り量は低い。すなわち、組織が不均一な材料のほうが水素脆化は顕著となる。

以上で論じてきた中で特に重要な点をまとめると、機械的性質に関しては介在物の影響は小さいが、組織の影響は大きいといえる。また、水素脆化 (絞り量の低下) に関しても組織の影響が認められ、不均一な組織は水素脆化を助長することが分かった。なお、異方性に関してはメタルフローに対して垂直となる円周方向で特性が悪くなる傾向が認められた。

4.2 供試材の疲労特性

図 13 に本供試材の疲労試験結果と疲労データシートの結果 (物質・材料研究機構疲労データシート, 1978-1981) との比較を示す。図 13 では疲労強度を引張強度に対してプロットしているが、疲労強度には 10^7 回疲労強度を採用した。ただし、内部破壊が生じたヒート A の水素チャージ材に関しては 10^9 回疲労強度もプロットした。疲労データシートの結果は、炭素鋼 (S35C, S45C, S55C) 及び低合金鋼 (SMn438, SMn443, SCr440, SCM435, SCM440, SNCM631, SNCM439, SNCM447) の調質材 (600℃焼戻し) の 10^7 回疲労強度である。

白抜きの記号 (Δ , $\circ$) で示す未チャージ材の 10^7 回疲労強度は、両ヒートともに炭素鋼や低合金鋼のバンド中央付近となり、通常の焼戻しマルテンサイト鋼と同程度であることが確認できた。このことは、疲労強度に対しては組織の影響が小さいことを意味している。詳細に見れば、組織が不均一なヒート Z のほうで疲労強度が低くなっているが、ばらつきの範囲を考慮するとヒート A との差は大きいとはいえない。少なくとも、機械的性質に対する組織の影響よりは遥かに小さい。一方、水素チャージ材については、表面破壊となったヒート Z の疲労強度 ($\bullet$) は未チャージ材と同程度とみなせることが分かった。すなわち、組織が不均一なヒート Z では水素の影響による絞り量の低下が顕著であったが、疲労特性に関しては水素の影響が小さいという結果となった。それに対して、内部破壊が生じたヒート A では疲労特性に及ぼす水素の影響が明瞭であった。未チャージ材に比べて、 10^7 回疲労強度 ($\blacktriangle$) ではばらつきの範囲程度の低下しか認められないが、 10^9 回疲労強度 ($\blacktriangledown$) では有意な疲労強度の低下が認められる。これらの結果は、多少組織が不均一でも表面破壊となる場合には疲労特性に対する水素の影響は小さいが、介在物起点の内部破壊となる場合には組織が比較的均一でも水素の影響が顕著となることを意味している。なお、図 13 では長手方向と円周方向の両方の結果をプロットしているが、両者に差は認められない。すなわち、疲労特性に及ぼす異方性の影響は小さかった。

内部破壊となる場合に疲労特性に及ぼす水素の影響が顕著となる傾向は前報 (蛭川他, 2007, 蛭川, 古谷, 2013) でも確認されている。ここでは、試験片に吸蔵された水素は拡散性水素であるため、拡散性水素が影響していると考えられる。内部破壊に対して拡散性水素が影響する機構は前報でも議論してきたが、今のところ結論は得られていない。前報では SCM440 鋼や SUJ2 鋼を用いて検討を行ったが、200℃以下での低温焼戻しを施し、未チャージ材でも内部破壊となるような高硬さの試験片を用いた場合には水素の影響により疲労強度が大きく低下した。一方、SCM440 鋼に 550℃での焼戻しを施し、未チャージ材では大半が表面破壊となるような試験片を用いた場合には材料の清浄度により結果が大きく異なった。清浄度の低い市販材では水素チャージにより内部破壊が生じて疲労強度が低下したが、清浄度の高いダブルメルト材 (VAR 材) では水素チャージしても内部破壊はあまり生じずに疲労強度の低下量も小さかった。本研究の供試材は前報の SCM440 鋼の 550℃焼戻し材より低強度の材料であるが、疲労特性に及ぼす水素の影響に関してはよく似た傾向を示している。すなわち、清浄度の低いヒート A では水素の影響により内部破壊が生じ、疲労強度が低下するのに対し、清浄度が高いヒート Z では表面破壊となり、疲労特性に及ぼす水素の影響が小さくなった。

清浄度により破壊形態に違いが生じる点は、表面破壊と内部破壊を独立に考える 2 重 $S-N$ 曲線の考え方 (Nishijima and Kanazawa, 1999, 酒井他, 2000) により容易に理解することが出来る。図 14 に模式図を示すが、表面破壊の $S-N$ 曲線は水素の影響をあまり受けないが、内部破壊の $S-N$ 曲線は水素の影響により下降する。その際、清浄度の低いヒート A では内部破壊の $S-N$ 曲線が表面破壊の $S-N$ 曲線を下回るが、清浄度の高いヒート Z では元々の内部破壊 $S-N$ 曲線が高いため表面破壊の $S-N$ 曲線を下回ることには無かった。結果として、ヒート A の水素チャージ材が内部破壊を示したのに対して、ヒート Z では内部破壊が生じなかったと考えられる。これらの点は前報で既に明らかになっていたことであるが、ここで重要な点は同様の現象が実機材料でも生じた点である。すなわち、蓄圧器の実機材料は強度を低く抑えてあるため介在物を起点とした内部破壊を起こしにくい、水素が多量に進入してくる条件下では介在物起点の内部破壊が起こり得ることが実証されたのである。一方、使用条件の観点からは、蓄圧器の圧力サイクルは 10^5 回程度であることから、疲労限度は油圧サーボ試験機による 10^7 回疲労強度で決定しても差し支えない。内部破壊が起こったとしても、 10^7 回疲労強度は水素でほとんど低下しない (図 13)。従って、本研究結果は蓄圧器そのものの危険性を指摘するものではないが、類似の材料がギガサイクル域となる条件で使用された場合に起こり得る潜在的な危険を指摘している。

以上の議論をまとめると、疲労特性は機械的性質とは異なり、Fig. 3 に示したヒート A と Z の組織不均一性の差による影響をあまり受けず、通常の表面破壊となる場合には疲労特性に及ぼす水素の影響も小さい。疲労特性では介在物の影響に注目する必要がある、特に内部破壊によるギガサイクル域での強度低下に注意が必要である。通常は蓄圧器で使用される材料で介在物が問題となることはないが、介在物を起点とした内部破壊は水素の影響を強く受けるため、水素環境中では実機材料でも介在物を起点とした内部破壊が起こり得る。なお、異方性に関しては内部破壊起点となる介在物の様相に違いは認められたものの、疲労強度の差は小さかった。これは、介在物の様相が異なっても寸法が同程度だったためと考えられる。また、本研究の試験は水素量が 0.15 mass ppm 以上の条件で行われたため、本研究結果で安全性を保障できる範囲は実機使用中における材料の平均的な水素量が 0.15 mass ppm 以下という条件下となる。

5. 結言

実証試験を終えた 2 か所の水素ステーションから蓄圧器を採取し、長手方向と円周方向から切出した試験片に水素チャージをすることで、ギガサイクル疲労特性に及ぼす水素の影響を調べた。得られた結果は以下の通りである。

- (1) ヒート A に比べてヒート Z の組織は粗く不均一であったが、清浄度はヒート Z の方が高かった。
- (2) 試験片の水素量は両ヒートともに 24 h の水素チャージでほぼ飽和すると判断された。その際の飽和水素量は約 1.2 mass ppm で、全て拡散性水素であった。
- (3) 引張強度、0.2 %耐力及び伸びに関しては未チャージ材と水素チャージ材で大きな差はなかったが、水素チャージ材では絞りが少し低下する傾向が認められた。特に、組織が不均一なヒート Z の円周方向では絞り量の低下が顕著であった。
- (4) シャルピー衝撃特性に関しても未チャージ材と水素チャージ材で大きな差はなかったが、組織が不均一なヒート Z では遷移温度が高く、上部棚エネルギーが低かった。
- (5) 疲労特性に関しては未チャージ材では全て表面破壊となり、ヒート間の差及び異方性は小さかった。水素チャージ材については、ヒート A では内部破壊が生じて疲労強度が低下したが、ヒート Z では内部破壊は生じずに疲労強度の低下は小さかった。
- (6) ヒート A の内部破壊起点は、長手方向では粒状の Al_2O_3 介在物であったが、円周方向では細長いクラスター状の Al_2O_3 介在物であった。ただし、両方向の起点介在物寸法は同程度であったため、ヒート A の水素チャージ材でも疲労強度の異方性は小さかった。
- (7) 機械的性質は組織の影響を受けるが、疲労特性に関してはむしろ介在物の影響に注意する必要がある。介在物を起点とした内部破壊は水素の影響を強く受けるため、水素環境中では実機材料でも介在物を起点とした内部破壊が起こり得る。しかし、蓄圧器の圧力サイクルは 10^5 回程度であることから、疲労限度は 10^7 回疲労強度で決定しても差し支えない。この場合、内部破壊が起こったとしても、 10^7 回疲労強度は水素でほとんど低下しない。

謝辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(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

- 阿部孝行, 古谷佳之, 松岡三郎, 高強度鋼のギガサイクル疲労における介在物寸法と種類の重要性, 鉄と鋼, Vol. 89, No. 6(2003), pp. 711-717.
- 古谷佳之, 阿部孝行, 竹内悦男, 松岡三郎, 高強度材料の超音波疲労特性, 物質・材料研究機構 構造材料データシート試料, No. 19(2013), pp. 23-27.
- Garber, R., Bernstein, I.M. and Thompson, A.W., Effect of hydrogen on ductile fracture of spheroidized steel, Scripta Metallurgica, Vol. 10, No. 4(1976), pp. 341-345.
- 蛭川寿, 古谷佳之, 早川正夫, 低合金鋼のギガサイクル疲労特性に及ぼす水素の影響, 鉄と鋼, Vol. 93, No. 9(2007), pp. 600-606.
- 蛭川寿, 古谷佳之, 水素チャージした高強度鋼のギガサイクル疲労特性, 鉄と鋼, Vol. 99, No. 7(2013), pp.494-501.
- 石井仁, 江原隆一郎, 山田義和, 皆川邦典, Ti-6Al-4V 合金の超音波疲労特性, 材料, Vol. 42, No. 481(1993), pp. 1218-1223.
- 井藤賀久岳, 渡邊正五, 福島良博, 松岡三郎, 村上敬宣, 高圧水素ガス中における A6061-T6 アルミ合金の疲労き裂進展特性と 35 MPa 燃料電池自動車用アルミ合金ライナー複合容器 VH3 の破損解析, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 78, No. 788(2012), pp. 442-457.
- 金崎俊彦, 檜崎千尋, 峯洋二, 松岡三郎, 村上敬宣, ステンレス鋼の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響とマルテンサイト変態, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 72, No. 713(2006), pp. 1717-1724.
- Mason, W.P., Physical Acoustics and the Properties of Solids, Journal of acoustical society america, Vol. 28, No. 6(1956), pp.1207-1217.
- 宮本泰助, 松尾尚, 小林信夫, 向家裕貴, 松岡三郎, 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, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 78, No. 788(2012), pp. 531-546.
- 村上敬宣, 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, 東京(2012), pp. 225-226.
- 村上敬宣, 金属疲労 微小欠陥と介在物の影響, 養賢堂, 東京(1993), p.1.
- 村上敬宣, 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.
- Nishijima, S. and Kanazawa, K., Stepwise S-N curves and fish-eye failure in gigacycle fatigue, Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures, Vol. 22 (1999), pp. 601-607.
- 物質・材料研究機構疲労データシート, Nos. 2, 3, 4, 8, 9, 10, 16,17, 24, 25, 26, 物質材料研究機構, つくば市 (1978-1981).
- 酒井達雄, 武田 光弘, 塩澤 和章, 越智 保雄, 中島 正貴, 中村 孝, 小熊 規泰, 高炭素クロム軸受鋼の高寿命域における特徴的回転曲げ疲労特性に関する実験的検証, 材料, Vol. 49, No. 7(2000), pp. 779-785.
- 竹内悦男, 古谷佳之, 蛭川寿, 松尾尚, 松岡三郎, 水素ステーション蓄圧器用 SCM435 鋼の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 79, No. 803(2013), pp. 1030-1040.
- 竹内悦男, 早川正夫, 長島伸夫, 古谷佳之, 松岡三郎, 加工硬化したオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L の疲労特性に及ぼす水素の影響, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 73, No. 736(2007), pp. 1335-1342.
- 田中裕之, 本間紳浩, 松岡三郎, 村上敬宣, 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.
- 山崎真吾, 高橋稔彦, 高強度鋼の耐遅れ破壊特性の定量的評価方法, 鉄と鋼, Vol. 83, No. 7(1997), pp. 454-459.
- 矢野大樹, 本間紳浩, 福島良博, Macadre, A., Furtado, J., 松岡三郎, 70MPa 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.

References

- Abe, T., Furuya, Y. and Matsuoka, S., Significance of size and type of inclusions on gigacycle fatigue in high-strength steels., *Tetsu-to-Hagane*, Vol. 89, No. 6(2003), pp.711-717(in Japanese).
- Furuya, Y., Abe, T., Takeuchi E. and Matsuoka, S., Ultrasonic fatigue properties of high-strength materials., NIMS structural materials data sheet technical document, National institute for materials science, Japan, No.19 (2013), pp.23-27.
- Garber, R., Bernstein, I.M. and Thompson, A.W., Effect of hydrogen on ductile fracture of spheroidized steel, *Scripta Metallurgica*, Vol. 10, No. 4(1976), pp. 341-345.
- Hirukawa, H., Furuya, Y. and Hayakawa, M., Effect of hydrogen on the gigacycle fatigue properties of low alloy steel., *Tetsu-to-Hagane*, Vol. 93, No. 9(2007), pp. 600-606(in Japanese).
- Hirukawa, H. and Furuya, Y., Gigacycle fatigue properties of hydrogen charged high strength steels., *Tetsu-to-Hagane*, Vol. 99, No. 7(2013), pp.494-501(in Japanese).
- Itoga, H., Watanabe, S., Fukushima, Y., Matsuoka, S. and Murakami, Y., Fatigue crack growth of aluminum alloys A6061-T6 in high pressure hydrogen gas and failure analysis on 35 MPa compressed hydrogen tanks VH3 for fuel cell vehicles., *Transaction of the Japan Society Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 78, No. 788(2012), pp. 442-457(in Japanese).
- Ishii, H., Ebara, R., Yamada, Y. and Minakawa, K., Ultrasonic Fatigue Behavior of Ti-6Al-4V Alloy., *zairyo*, Vol. 42, No. 481(1993), pp. 1218-1223(in Japanese).
- Kanesaki, T., Narazaki, C., Mine, Y., Matsuoka, S. and Murakami, Y., Effect of hydrogen on fatigue crack growth and martensitic transformation of stainless steels., *Transaction of the Japan Society Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 72, No. 713(2006), pp. 1717-1724(in Japanese).
- Mason, W.P., Physical Acoustics and the Properties of Solids, *Journal of acoustical society America*, Vol. 28, No. 6(1956), pp.1207-1217.
- Miyamoto, T., Matsuo, T., Kobayashi, N., Mukaie, Y. and Matsuoka, Characteristic of fatigue life and fatigue crack growth of SCM435 steel in high-pressure hydrogen gas, *Transaction of the Japan Society Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 78, No. 788(2012), pp. 531-546(in Japanese).
- Murakami, Y., Matsuoka, S., Kondo, Y. and Nishimura, S., Mechanism of hydrogen embrittlement and guide for fatigue design, *yokendo*, Tokyo (2012), pp. 225-226(in Japanese).
- Murakami Y., *Metal fatigue: Effect of small defects and nonmetallic inclusions*, yokendo, Tokyo (1993), p. 1(in Japanese).
- Murakami Y. and Junji N., Effect of hydrogen on high cycle fatigue failure of high strength steel, SCM435, *zairyo*, Vol. 54, No. 4(2005), pp. 420-427(in Japanese).
- Nishijima, S. and Kanazawa, K., Stepwise *S-N* curves and fish-eye failure in gigacycle fatigue, *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, Vol. 22 (1999), pp. 601-607.
- NRIM Fatigue Data Sheet, Nos. 2, 3, 4, 8, 9, 10, 16,17, 24, 25, 26, National Research Institute for Metals, Tokyo, Japan (1978-1981).
- Sakai, T., Takeda, M., Shiozawa, K., Ochi, Y., Nakajima, N., Nakamura, T. and Oguma, N., Experimental Reconfirmation of Characteristic *S-N* Property for High Carbon Chromium Bearing Steel in Wide Life Region in Rotating Bending, *zairyo*, Vol. 49, No.6(2000), pp. 779-785(in Japanese).
- Takeuchi, E., Furuya, Y., Hirukawa, H., Matsuo, T. and Matsuoka, S., Effect of hydrogen on fatigue crack growth properties of SCM435 steel used for storage cylinder in hydrogen station., *Transaction of the Japan Society Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 79, No. 803(2013), pp. 1030-1040(in Japanese).
- Takeuchi, E., Hayakawa, M., Nagashima, N., Furuya, Y. and Matsuoka, S., The effect of hydrogen on fatigue properties for work-hardened SUS316L austenitic steel., *Trans. Transaction of the Japan Society Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 73, No. 736(2007), pp. 1335-1342(in Japanese).
- Tanaka, H., Homma, N., Matsuoka, S. and Murakami, Y., Effect of hydrogen and frequency on fatigue behavior of SCM435 steel for storage cylinder of hydrogen station, *Transaction of the Japan Society Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 73, No. 736(2007), pp. 1358-1365(in Japanese).

- Yamasaki, S. and Takahashi, T., Evaluation method of delayed fracture property of high strength steels., Tetsu-to-Hagane, Vol. 83 (1997), pp. 454-459(in Japanese).
- Yano, H., Homma, N., Fukushima, Y., Macadre, A., Furtado, J. and Matsuoka, S., Effect of hydrogen and test frequency on fatigue properties of JIS-SNCM439 steel for storage cylinder of 70 MPa hydrogen station., Transaction of the Japan Society Mechanical Engineers, Series A, Vol. 76, No. 767(2010), pp. 918-927(in Japanese).