

水素環境下における回転曲げ疲労試験方法の開発及び低合金鋼SCM435の高サイクル疲労特性に及ぼす水素の影響に関する研究

川上, 遼

<https://hdl.handle.net/2324/4475128>

出版情報 : Kyushu University, 2020, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

水素環境下における回転曲げ疲労試験方法の開発及び低合金鋼
SCM435 の高サイクル疲労特性に及ぼす水素の影響に関する研究

令和3年

川上 遼

目次

第1章 緒言	1
1-1 本研究の背景.....	1
1-2 高圧水素用機器の強度設計.....	4
1-3 大気中における平滑材の疲労強度特性に及ぼす影響因子.....	6
1-3-1 <i>S-N</i> 曲線.....	6
1-3-2 疲労限度と機械的性質.....	6
1-3-3 停留き裂.....	7
1-3-4 微小欠陥の影響.....	7
1-3-5 寸法効果.....	8
1-3-6 本節のまとめ.....	8
1-4 水素環境における低合金鋼の材料特性に関する従来の研究.....	12
1-5 従来の研究における課題.....	13
1-6 本研究の目的と概要.....	14
第1章の参考文献.....	15
第2章 水素連続チャージ中回転曲げ疲労試験方法の開発	19
2-1 緒言.....	19
2-2 電解液かけ流し方式を用いた試験方法の開発.....	20
2-2-1 はじめに.....	20
2-2-2 実験方法.....	20
2-2-3 実験結果及び考察.....	21
2-3 ゲル状の電解液を用いた試験方法の開発.....	26
2-3-1 はじめに.....	26
2-3-2 実験方法.....	26
2-3-3 実験結果及び考察.....	27
2-4 結言.....	34
第2章の参考文献.....	35

第 3 章 電解水素チャージ環境における SCM435 の回転曲げ疲労特性	37
3-1 はじめに	37
3-2 実験方法	37
3-2-1 供試材及び試験片	37
3-2-2 水素連続チャージ環境中回転曲げ疲労試験	41
3-3 実験結果	41
3-4 考察	43
3-4-1 ゲル状の電解液が疲労特性に及ぼす影響	43
3-4-2 短寿命域における $S-N$ 曲線の傾き	43
3-4-3 短寿命域の疲労特性に及ぼす水素の影響	45
3-4-4 長寿命域の疲労特性に及ぼす水素の影響	47
3-4-5 水素濃度	48
3-5 結言	50
第 3 章の参考文献	51
第 4 章 高圧水素中回転曲げ疲労試験方法の開発	55
4-1 はじめに	55
4-2 試験機の開発	56
4-2-1 試験機の狙い	56
4-2-2 回転曲げ疲労試験片	58
4-2-3 回転曲げ疲労試験機構	58
4-2-4 試験容器	67
4-2-5 マグネットドライブ	69
4-2-6 駆動機構	71
4-2-7 水素ガス昇圧装置	74
4-3 試験荷重の測定	74
4-4 試験片の破断検知	77
4-5 70MPa 高圧水素ガス中の応力繰り返し数 10^7 回試験	79
4-6 結言	80
第 4 章の参考文献	81

第5章 SCM435の高圧水素中回転曲げ疲労特性	82
5-1 はじめに	82
5-2 実験方法	82
5-2-1 供試材及び試験片	82
5-2-2 高圧水素中回転曲げ疲労試験	82
5-3 実験結果	83
5-4 考察	84
5-4-1 短寿命域における $S-N$ 曲線の傾き	84
5-4-2 短寿命域の疲労特性に及ぼす水素の影響	86
5-4-3 長寿命域の疲労特性に及ぼす水素の影響	89
5-4-4 水素連続チャージ中回転曲げ疲労試験との比較	91
5-4-5 疲労限度に及ぼす強度レベルの影響	92
5-5 結言	94
第5章の参考文献	95
第6章 総括	98

第1章 緒言

1-1. 本研究の背景

日本はエネルギー資源に乏しく、1次エネルギーの約90%を海外からの化石燃料の輸入に依存している⁽¹⁾。特に中東やオーストラリアなどの特定地域への依存度が高いことから国際情勢の影響を受けやすいなどの課題を抱えており、「エネルギー安全保障」の観点から特定地域への依存度を低下させる取り組みが求められている。

一方で、地球温暖化対策として、温室効果ガスの削減が急務となっている。地球温暖化に対する国際的な取り組みのための国際条約として1997年に京都議定書が採択された⁽²⁾。2015年にはその後継の取り組みとして、パリ協定が採択された⁽³⁾。世界159か国が参加し、各国が長期的な温室効果ガスの削減・抑制目標を掲げている。日本においては、中期目標として、2030年の温室効果ガス排出量を2013年比で26%削減することを定めている。これはアメリカや欧州などの主要排出国が定める目標値と比較しても高い数値となっている。

2017年に策定された「水素基本戦略」⁽⁴⁾では、これらの日本が抱えるエネルギーに関する課題に対する切り札として、水素を掲げている。水素はエネルギーキャリアとして貯蔵性に優れ、また運搬・利用が容易といった特徴を有している。水素をエネルギーキャリアとして用いることで、従来利用することが困難であった海外の豊富な再生可能エネルギー資源や、未利用エネルギー資源、二酸化炭素回収・貯留(Carbon dioxide Capture and Storage; CCS)⁽⁵⁾の適地等を活用することが可能となる。日本国内においても、太陽光発電や風力発電等の再生可能エネルギーの導入拡大が進んでいるものの、国土のおよそ7割が森林であり、平野部が少ないことから、その普及率は欧米と比較しても低い水準となっている。そこで、再生可能エネルギー資源の豊富な国において、再生可能エネルギー起源の電力を用いて、水電解により製造した水素を国内へ輸送することで、これまで利用することができなかった再生可能エネルギーの活用が可能となる。

海外の未利用エネルギー資源の活用に向けた取り組みの一例としては、オーストラリアの「褐炭」から水素を製造し、これを日本に輸送する国際水素サプライチェーンの開発プロジェクトが挙げられる⁽⁶⁾。図1-1に概念図を示す。褐炭は、水分や不純物を多量に含むため、発熱量が低く、低品位な石炭とされている。また、乾燥すると自然発火しやすいことから輸送が難しく、従来、現地での発電に使用が限られていた。一方で、その埋蔵量は世界の石炭の埋蔵量の内、約半分を占めると言われており、コスト面で石炭の10分の1以下となるポテンシャルを持っている。そこで、褐炭をガス化し、そこから水素を取り出すことで、エネルギーとしての水素

を安価に大量製造することが可能となる。また、褐炭をガス化した際に発生する二酸化炭素は、CCSにより、地中に貯蔵することで、二酸化炭素の大気排出を伴わない、CO₂フリーの水素を得ることができる。2030年ごろの商用化に向けて、大容量の輸送・荷役・貯蔵技術の開発が進められている。

エネルギーとしての水素の利活用については、燃料電池自動車(Fuel Cell Vehicle;FCV)の普及、水素ステーションの設置が進められてきた。しかし、これらのさらなる普及拡大のためには低コスト化が大きな課題となっている。2014年にトヨタ自動車から燃料電池自動車「MIRAI」が、また、2016年には本田技研工業から燃料電池自動車「CRARITY FUEL CELL」が一般販売されたが、それらの価格はいずれも700万円強であり、同クラスのハイブリッド車と比較して、300万円前後の価格差が存在する。また、水素ステーションにおいても、設置費用は4億円前後となっており、ガソリンスタンドの設置費用7000万円～8000万円と比較して、大きな価格差が存在する。

そこで、2019年3月に改訂された水素・燃料電池戦略ロードマップ⁽⁷⁾では、現在のハイブリッド車とFCVの価格差約300万円を2025年までに70万円まで縮めることを目標に掲げている。FCV主要システムのコストにおいては、タンクシステムのコストを約70万円から30万円まで低減することが目標として示されている。また、水素ステーションにおいては、2025年までに整備費用を2億円まで削減することを目標に掲げている。

現在、水素ステーションやFCVにおいて、高圧水素ガスに曝される金属部品には、水素による強度や延性の低下、いわゆる水素脆化の起こりにくいオーステナイト系ステンレス鋼やアルミ合金などが使用されている^(8, 9, 10)。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼はNiやMo等の希少金属元素を多量に含有していることから、高価であることが課題となっている。また、アルミ合金は、低強度であることが課題となっている。高圧水素用機器のさらなる低コスト化に向けて、希少金属元素の含有量が少なく安価であり、加えて強度に優れる低合金鋼等への使用材料の拡大が期待されている。

次節では、高圧水素ガス環境で用いられる部品の強度設計について説明する。

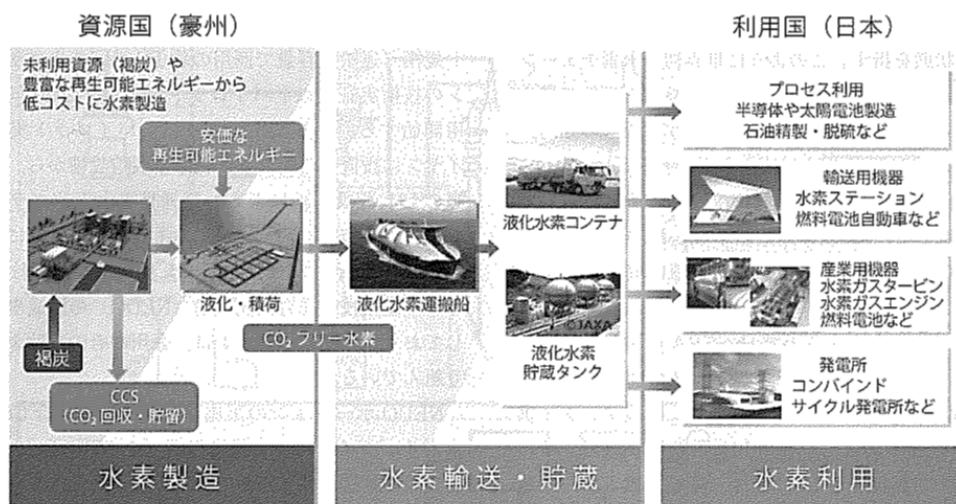


Fig. 1-1 Concept of CO₂ free hydrogen supply chain ⁽⁶⁾.

1-2. 高圧水素用機器の強度設計

水素ステーションや FCV などの、高圧水素用機器に使用される金属部品を設計する際には、水素による強度や延性の低下、いわゆる水素脆化を考慮する必要がある⁽¹¹⁾。

現在、高圧水素ガスに曝される金属部品には、水素脆化の影響が少ない材料として、オーステナイト系ステンレス鋼やアルミ合金が使用されている。2020 年 12 月時点で国内には 137 箇所の水素ステーションが設置されているが、これらの水素ステーションでは、①SSRT(Slow Strain Rate Tensile)試験で水素に最も大きく影響される絞りが判定基準を満たすこと⁽¹²⁾、②水素中の疲労試験結果(疲労寿命特性)が大気中と同程度、の 2 つの項目を満足するオーステナイト系ステンレス鋼の使用が認められており、これを満たす材料として SUS316 または、SUS316L が用いられている。2020 年 11 月に、一般高圧ガス保安規則が改訂され、使用可能な材料の拡大が徐々に進んでいる。

今後、高圧水素用機器のさらなる低コスト化に向けて、安価な低合金鋼等への使用材料の拡大が求められている。松岡ら⁽¹³⁾や Matsunaga ら⁽¹⁴⁾は、低合金鋼や炭素鋼を用いた高圧水素ガス中における各種の実験により、水素の影響を受けやすい低合金鋼や炭素鋼を高圧水素ガス中で安全に使用するための使用指針及び、設計指針を提案している。また、これらの材料を、「公式による設計」と「解析による設計」^(8, 9, 15, 16, 17)に適用する場合の指針についても示している。このような高圧水素用機器の低コスト化に向けた低合金鋼等の適用検討の動きが強まる中で、2017 年には、「水素スタンドで使用される低合金鋼製蓄圧機の安全利用に関する技術文書」⁽¹⁸⁾が発行された。この技術文書では、低合金鋼を水素スタンドにおける蓄圧器材料に用いる場合の水素適合性の判定方法や、疲労解析の方法、疲労き裂進展解析などが詳細に記述されている。加えて、高圧水素環境下における材料特性の事例として、SNCM439 の各種試験データも数多く示されている。以上のように、高圧水素用機器への低合金鋼等の使用材料の拡大に対する気運は年々高まっている。

無限寿命設計を前提とした「公式による設計」においては、材料の引張強さ σ_B を許容応力 $\sigma_{\text{allowable}}$ で除した安全係数 S を用いた無限寿命設計を行う。安全係数 S は通常 3.5~4.0 を用いる。この設計手法では、後述する「解析による設計」と比較して、破断前漏洩の確認や、疲労き裂進展等の破壊力学的解析等を必要としないため、設計が比較的容易という利点がある。一方で、安全係数を高く設定する必要があるために、部品の肉厚が大きくなり、重量も増加するといった欠点もある。この設計手法を用いる場合には、材料の疲労限度をもとに設計を行う

ため、使用する材料に明確な疲労限度が存在することが最も重要である。また、高圧水素用機器に用いる金属部品の強度設計を考えた場合には、大気中での疲労限度の存在に加え、その部品が使用される高圧水素ガス環境において疲労限度が存在し、かつ大気中の疲労限度に対して低下しないことも重要なポイントとなる。しかしながら、高圧水素ガス環境における低合金鋼等の高サイクル疲労特性については、試験機の構造に起因する試験周波数の制限等の理由から、これまでも十分に調査されておらず、今後さらなる調査が必要である。この点に関しては 1-5 節でも詳しく述べる。

有限寿命設計を前提とした「解析による設計」では、前述の「公式による設計」において必要な材料の選定や板厚の計算に加えて、破断前漏洩の確認や、疲労き裂進展等の破壊力学的解析が必要となる。そのため、「公式による設計」と比較して、設計が複雑になるという欠点がある。一方で、安全係数には 2.4～3.0 を用いることができるため、部品の薄肉化と、それによる重量の低減が可能となる。ここで、破断前漏洩(Leak Before Break)とは、圧力容器や配管の内表面にき裂が発生し、板厚を貫通した場合において、き裂がそれ以上進展することなく、貫通部から内部流体の漏洩が起こる現象である。疲労破壊を原因とする大事故は過去に多く発生しており、そうした事故を防止する観点からも、破断前漏洩の成立を確認することは、非常に重要である。

山辺ら⁽¹⁹⁾は圧力容器の LBB 評価として、35MPa 水素ステーションで実際に用いられた Cr-Mo 鋼を用いて、高圧水素ガスのサイクル試験を実施している。その結果、圧力容器の LBB 評価には大気中の破壊靱性値の適用が可能であることを報告している。

疲労き裂進展特性に関しては、山辺ら⁽¹⁹⁾が高圧水素中において SCM435 の疲労き裂進展試験を実施している。その結果、引張強さが 900MPa 以下の SCM435 では、高圧水素ガス中において疲労き裂進展速度が加速されるものの、その加速には上限値が存在することを報告している。山辺らは、これらの実験事実から、水素の影響を受けやすい低合金鋼においても、強度レベルを限定することで「解析による設計」が適用できる可能性を示している。

本節では、高圧ガス環境で使用される部品の設計における 2 つの考え方について説明した。高圧水素ガス環境で使用される金属部品の設計においては、高圧水素ガス環境において疲労限度が存在すること及び、その疲労限度が大気中と比較して低下しないことが重要なポイントであることを述べた。次節では、金属材料の疲労特性の内、本研究で用いた、平滑材の疲労強度特性に及ぼす各種因子について述べる。

1-3. 大気中における平滑材の疲労強度特性に及ぼす影響因子

1-3-1. S-N曲線

材料に繰返し応力が作用する場合における破壊までの繰返し数は、疲労試験によって求められる。横軸に破断までの応力繰返し数 N_f 、縦軸に繰返し応力の振幅 σ_a を表したものを S-N 曲線と呼ぶ。疲労試験では、図 1-2 に示すような繰返し荷重を試験片に負荷し、破壊するまでの応力繰返し数を測定する。図 1-2 において、 σ_{\max} は応力の最大値、 σ_{\min} は応力の最小値であり、応力振幅 σ_a は $\sigma_a = (\sigma_{\max} - \sigma_{\min})/2$ で表される。また、 σ_m は平均応力であり、 $\sigma_m = (\sigma_{\max} + \sigma_{\min})/2$ で表される。 σ_{\min} と σ_{\max} の比は応力比 ($R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max}$) と呼ばれ、 $R=-1$ の試験を両振り疲労試験、 $R=0$ の試験を片振り疲労試験という。

一般的な疲労試験の方法には、引張圧縮疲労試験や、ねじり疲労試験などがあるが、最も広く普及している試験方法は回転曲げ疲労試験である。回転曲げ疲労試験では、回転する試験片に重錘を用いて一定の曲げモーメントを加えることで、 $R=-1$ の繰返し応力を負荷する。後述する寸法効果の影響により、得られる疲労強度は、引張圧縮疲労試験のものより高めとなるが、他の疲労試験方法と比較して、装置構造が簡便であることから、古くから用いられる疲労試験方法となっており、既存の疲労データも多い。そこで本研究においても、この試験方法を用いた。

回転曲げ疲労試験によって得られた S-N 曲線の例を図 1-3 に示す。鉄鋼材料では応力振幅の低下に伴い、破断までの応力繰返し数が増加し、ある応力振幅以下になると、破断が生じなくなる。この限界の応力振幅を疲労限度と呼ぶ。このような、ある応力振幅以下で破断が生じなくなる現象は、炭素鋼や低合金鋼、またステンレス鋼に見られるが、アルミ合金⁽²²⁾や黄銅など、疲労限度が現れない材料も存在する。

本研究においては、低合金鋼 SCM435 の水素影響下における疲労限度に着目し、調査を行った。

1-3-2. 疲労限度と機械的性質

炭素鋼や低合金鋼の疲労特性については、過去に多くの調査が行われており、疲労限度 σ_{wo} (MPa) とビッカース硬さには式 1-1 の関係があることが知られている⁽²⁴⁾。また、 σ_{wo} (MPa) と引張強さ σ_B (MPa) には式 1-2 の関係があることも報告されている⁽²⁴⁾。

$$\sigma_{wo} = 1.6HV \pm 0.1HV \quad (1-1)$$

$$\sigma_{wo}=0.5 \sigma_B \quad (1-2)$$

図 1-4 に回転曲げ疲労試験によって得られた炭素鋼や低合金鋼の疲労限度とビッカース硬さとの関係を示す。式 1-1 や式 1-2 を用いることで、材料の静的強度から、およその疲労限度を推定することができる。なお、式 1-1、式 1-2 および、図 1-4 を用いることができるのは、ビッカース硬さがおよそ 400 以下、引張強さがおよそ 1300MPa 以下の場合である。ビッカース硬さが 400 を超える場合や、引張強さが 1300MPa を超える場合には、疲労限度は硬さや引張強さとの比例関係が成立しなくなる(図 1-5)。これは、材料強度の上昇と共に、材料中の微小欠陥や介在物が有害に作用するためである。

1-3-3. 停留き裂

材料に疲労限度以下の応力振幅を負荷して疲労試験を行うと、表面で発生した疲労き裂が進展を停止する場合がある。この疲労き裂は停留き裂と呼ばれる。図 1-6 に停留き裂の例を示す。一方で、材料に疲労限度より高い応力振幅を負荷した場合は、一度発生した疲労き裂は停止せずに進展し、材料は破断に至る。すなわち、このような場合において、疲労限度はき裂の停留限界で決定されることを意味する。停留き裂は、き裂の進展に伴い生成されるき裂面に残留する引張塑性ひずみが、き裂の進展を妨げようとすることによって生じる。この現象を塑性誘起き裂閉口と呼ぶ⁽²⁵⁾。塑性誘起き裂閉口の他にも、き裂面に生じた酸化物がき裂面間に残留することにより、き裂開口応力を上昇させる酸化物誘起き裂閉口や、破面の微視的な凹凸が接触することにより、き裂開口応力が上昇する破面粗さ誘起き裂閉口など、様々なき裂閉口現象が報告されている^(26, 27)。

停留き裂は炭素鋼や低合金鋼等に見られるが、上述した黄銅やアルミ合金等の疲労限度を示さない材料については、一度発生した疲労き裂は、 $N=10^7$ を超えても進展し続ける。よって、黄銅やアルミ合金等の疲労限度を示さない材料の疲労寿命は、疲労き裂の発生によって決定される。

1-3-4. 微小欠陥の影響

材料中に存在する微小な介在物等の欠陥は疲労き裂発生の起点となる場合がある。村上ら⁽²⁴⁾は、表面に微小切欠きや微小欠陥を有する材料の疲労限度の予測式を定式化している(式 1-3)。

$$\sigma_w = 1.43 \frac{HV^{120}}{(\sqrt{area})^6} \quad (1-3)$$

ここで、 σ_w は疲労限度(MPa)、 HV はビッカース硬さ、 $area$ は切り欠きや欠陥を最大引張応力の方向に投影した面積(μm)である。図 1-7 に約 20 種類の材料を用いて、式 1-3 の有効性を調査した例を示す。式 1-3 と実験値はよく一致していることが分かる。従って、材料中の微小欠陥や介在物を適切に制御することで、疲労限度を向上させることが可能となる。

1-3-5. 寸法効果

疲労限度は、繰返し応力が加わる材料の寸法によっても影響を受ける。これは主に 2 つの原因から説明できる。1 つは、寸法の変化に伴う応力勾配の変化である。材料の寸法が大きくなると、応力勾配が小さくなるため、疲労限度は低下する。2 つめに、寸法の変化によって危険にさらされる表面積または、体積が変化することが挙げられる。寸法が大きくなると、最弱部になり得る欠陥や介在物の最大寸法も統計的に大きくなるため、疲労強度は低下する。一般的に、寸法効果は回転曲げ疲労試験の場合に顕著に現れるため、回転曲げ疲労試験を実施する際は、試験片の寸法に注意を払う必要がある。

1-3-6. 本節のまとめ

本研究では、低合金鋼 SCM435 の平滑試験片を用いた回転曲げ疲労試験を実施しているため、本節においては、大気中における平滑材の疲労強度特性に及ぼす各種因子についてまとめた。しかしながら、本研究で取り扱う高圧水素ガス中においては、これらに加えて、水素の影響も考慮する必要がある。水素影響下における材料の疲労特性や機械的性質については、従来から多くの研究例がある。次節ではそれらの内容について述べる。

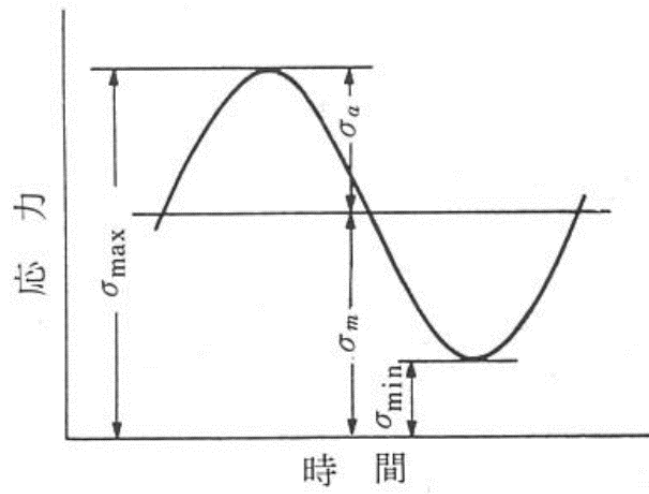


Fig. 1-2 Definition of stress-amplitude and mean-stress⁽²⁰⁾.

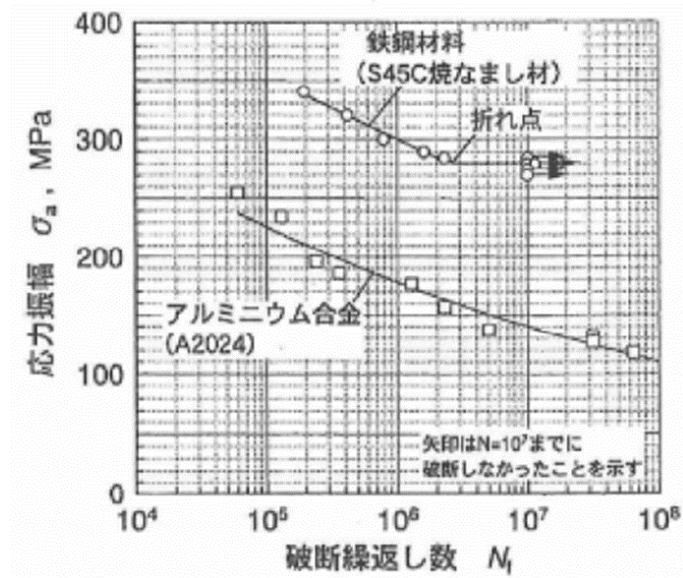


Fig. 1-3 S-N data of carbon steel and aluminum alloy⁽²¹⁾.

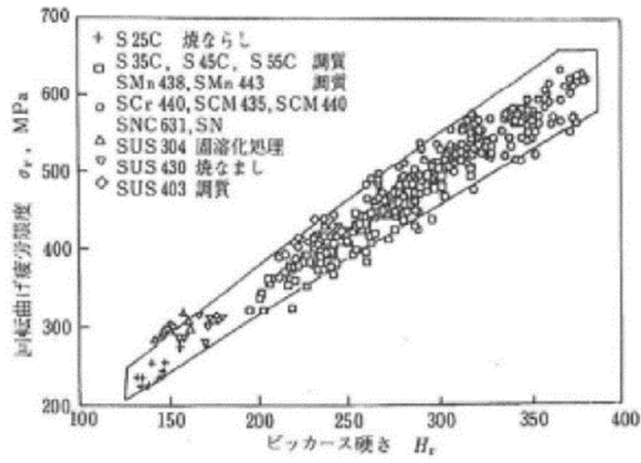


Fig. 1-4 Relationship between Vickers hardness and rotating bending fatigue limit⁽²⁰⁾.

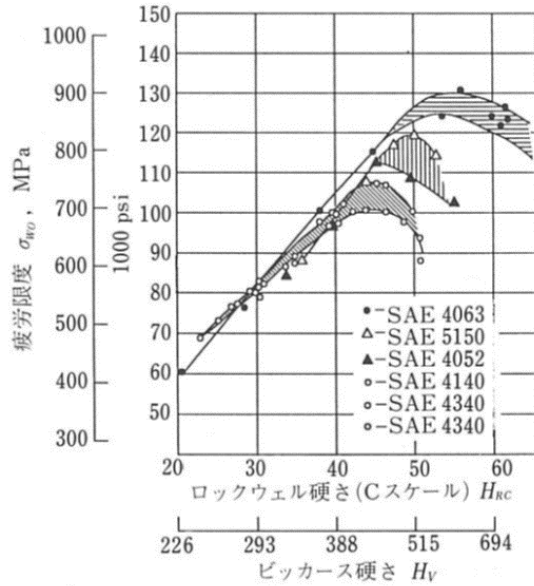
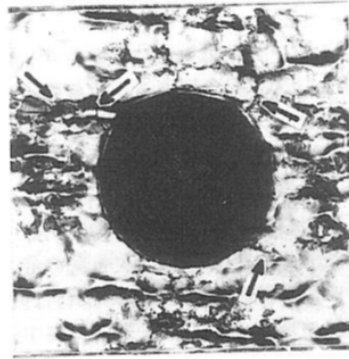


Fig. 1-5 Deviation from a linear relationship between Vickers hardness and rotating-bending fatigue limit⁽²⁰⁾.



ねじり疲労眼における穴縁の停留き裂¹⁴⁾
 S45C 焼なまし材, 穴径 100 μm, 深さ
 200 μm, $\tau_w = 137$ MPa

Fig. 1-6 Example of non-propagating crack in an annealed S45C steel⁽²³⁾.

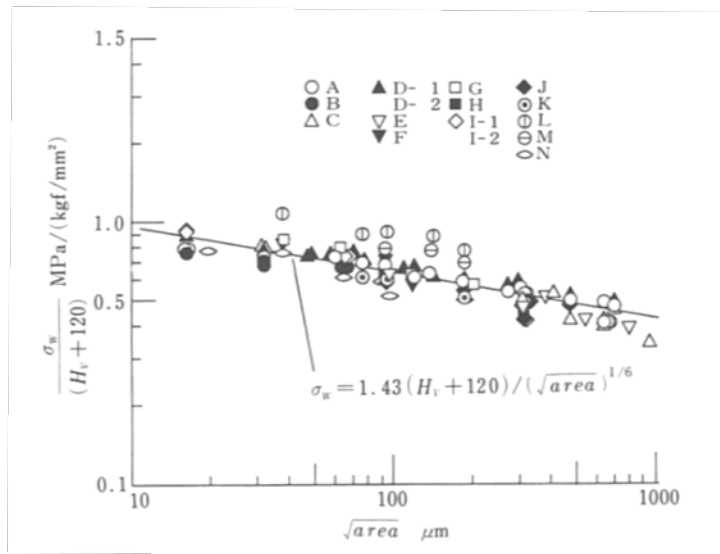


Fig. 1-7 Prediction of fatigue limit of materials with small defects⁽²⁰⁾.

1-4. 水素環境における低合金鋼の材料特性に関する従来の研究

1-1節で述べた通り、高圧水素用機器の低コスト化に向けては、オーステナイト系ステンレス鋼だけではなく、安価な低合金鋼などの適用検討が必要となっている。高圧水素用機器に用いる材料の検討において、水素影響下における機械的性質及び、疲労特性を把握することは重要である。機械的性質に関しては、高圧水素ガス中において、低合金鋼の延性は顕著に低下することが古くから知られている。例えば、高圧水素ガス中で引張試験を行った NASA の研究⁽²⁸⁾では、低合金鋼は「Extremely embrittled」に分類されている。また、Matsunaga ら⁽¹⁴⁾は、SCM435 を用いた 115MPa 水素ガス中での SSRT 試験を行い、SCM435 は高圧水素中で顕著な延性低下を示すものの、引張強さは低下しないことを報告している。松岡ら⁽¹³⁾は、強度と組織を広く変えた SCM435 と SNCM439 を用い、 $-45\sim 120^{\circ}\text{C}\cdot 90\sim 115\text{MPa}$ 水素ガス中での SSRT 特性について調査し、水素ガス条件、材料強度および組織を変えても、SCM435 と SNCM439 では水素ガス中で引張強さが確保できること、すなわち引張強さが低下しないことを報告している。また、第 2 章でも詳しく述べるが、電解水素チャージや、チオシアン酸アンモニウム水溶液などの酸性溶液に浸漬することで鋼材に水素を含有させる方法が古くから知られている^(29, 30, 31, 32, 33, 34)。これらの方法を用いて炭素鋼や低合金鋼に水素を含有させた状態で、機械試験を行った研究も、これまでに数多く報告されている^(35, 36, 37, 38, 39)。

一方で、高圧水素ガス環境における低合金鋼の疲労特性に関する研究はこれまでに数例が報告されている。先述した Matsunaga ら⁽¹⁴⁾の研究では、115MPa 水素ガス中で SCM435 の引張圧縮疲労試験を実施し、繰返し数 N が 10^5 回に満たない比較的短寿命の領域では疲労寿命が顕著に低下するものの、繰返し数 N が 10^5 回から 2×10^6 回までの長寿命領域では低下が起こらないことを報告している。中村ら⁽⁴⁰⁾は、SCM435 及び、Cr-Mo-V 鋼の管状試験片を用いて、最大 85MPa 水素ガス中での繰返し加圧試験を行い、引張強さが高くなるほど、水素中での疲労寿命が低下することを報告している。また、宮本ら⁽⁴¹⁾は、SCM435 について 70MPa 水素ガス中で $N=10^7$ を打ち切り繰返し数とする板曲げ疲労試験を実施し、疲労強度が大気中に比べて低下しないことを見出している。SCM435 を用いた小川らの研究⁽⁴²⁾では、115MPa 水素ガス中における平滑試験片の引張圧縮疲労限度はき裂の発生限界であり、大気中のそれとほぼ同等であることを示す実験結果が得られている。さらに、小川らは、SCM435 について、試験片表面に存在する微小欠陥から発生したき裂の伝ば停留限界で疲労限度が決まる場合でも、115 MPa 水素ガス中と大気中で疲労限度が同等であることを報告している。

一方、共振疲労試験機を用いた石崎らの研究⁽⁴²⁾では、10MPa 水素ガス中における炭素鋼の疲労限度は大気中に比べて大きく低下することはないものの、水素ガス中では大気中の $S-N$ 曲線の折れ点を超える $N=10^6-10^7$ 回の寿命範囲でも疲労破壊が生じる場合があることが報告されている。

1-5. 従来の研究における課題

1-4節で述べた通り、水素ガス中における疲労強度特性は鋼種や強度レベル、荷重荷重方法により変化するが、研究例は非常に限られており、その詳細については十分に明らかにされていない。特に、繰返し数 N が 10^6 回を超える高サイクル領域での疲労特性については、ほとんど研究例がない。

通常、高圧水素用機器に使用される材料の疲労強度特性の評価には、高圧水素ガス中での疲労試験が用いられる。しかし、軸荷重型の疲労試験は試験装置自体が大型で高価であることに加え、圧力容器と荷重軸の摺動部に存在するシールの性能の限界により試験周波数が制限され、高速の試験が困難という欠点がある。先述した松岡ら⁽¹³⁾の研究においても、SCM435とSNCM439の平滑丸棒試験片を用いた室温・大気中と室温・115MPa水素ガス中での完全両振り疲労寿命試験を軸荷重型の試験機にて実施しているが、繰返し数 N が 2×10^6 回を超える領域の疲労特性については、今後の調査課題としている。先述した中村ら⁽⁴⁰⁾の管状試験片を用いた繰返し加圧試験においても、その試験方法に起因し、高速での試験は困難となっている。一方、板曲げ疲労試験や、共振疲労試験では、数十 Hz での試験が可能であり、一部で高圧水素ガス中での実施例^(41, 43)もあるが、応力勾配や危険体積の影響により、得られる疲労強度は引張圧縮疲労試験のものよりも高めとなる場合がある。以上から、水素影響下における繰返し数 N が 10^6 回を超える高サイクル領域での疲労特性は、ほとんど実施例がないのが現状であり、NIMS⁽⁴⁴⁾等で取得された既存の大気中疲労データと比較が可能な水素影響下での高サイクル疲労試験方法の開発が重要となっている。また、その試験機を用いて、低合金鋼の水素影響下における繰返し数 N が 10^6 回を超える高サイクル領域での疲労特性を明らかにすることは、高圧水素用機器に安価な低合金鋼を適用する上で、重要な課題である。

1-6. 本研究の目的と概要

本研究では、水素影響下において高速の試験が可能であり、かつ、NIMS⁽⁴⁴⁾等で取得された既存の大気中における疲労データと比較が可能な疲労試験方法の開発を目的に、水素連続チャージ中回転曲げ疲労試験機と、高圧水素ガス中回転曲げ疲労試験機の開発に取り組んだ。それらの試験装置を用いて SCM435 の疲労試験を実施し、疲労強度特性に及ぼす水素の影響を明らかにした。

第 1 章では、水素ステーションや FCV のさらなる普及拡大に向けた課題についてまとめ、解決策として、高圧水素用機器への低合金鋼の適用が必要であることを述べた。また、水素環境における低合金鋼の材料特性に関する従来の研究と課題についてまとめ、本研究の目的を示した。

第 2 章では、水素影響下での疲労試験を実施する手段として、電解水素チャージ技術を用いた水素連続チャージ中回転曲げ疲労試験方法の開発について述べる。

第 3 章では、開発した水素連続チャージ中回転曲げ疲労試験方法を用いて、引張強さを 996MPa と 1691MPa に調質した SCM435 の疲労強度特性に及ぼす水素の影響を調査する。

第 4 章では、水素影響下での疲労試験を実施する手段として、マグネットドライブ方式を用いた、高圧水素中回転曲げ疲労試験方法の開発について述べる。

第 5 章では、開発した高圧水素環境下での回転曲げ疲労試験方法を用いて、高圧水素環境にて、繰返し数 N が 10^6 回を超える高サイクル領域での回転曲げ疲労試験が可能であることを示すとともに、SCM435 の疲労強度特性に及ぼす水素の影響を調査する。

第 6 章では、本論文を総括する。

第1章の参考文献

- (1) “平成30年度(2018年度)における エネルギー需給実績(確報)”, 資源エネルギー庁(2020).
- (2) “KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE”, UNITED NATIONS(1998).
- (3) “PARIS AGREEMENT”, UNITED NATIONS(2015) .
- (4) “水素基本戦略”, 経済産業省(2017).
- (5) “Carbon dioxide Capture and Storage”, IPCC Special Report on CO₂ Capture and Storage, Cambridge Univ Press(2005).
- (6) 西村元彦, “日豪水素サプライチェーンの構築”電気学会誌, Vol. 140, No. 8(2020).
- (7) “水素・燃料電池戦略ロードマップ”, 経済産業省(2019).
- (8) “圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準 JARI S 001”, 日本自動車研究所(2004).
- (9) “圧縮水素自動車燃料装置用付属品の技術基準 JARI S 002”, 日本自動車研究所(2004).
- (10) “圧縮水素自動車燃料装置用継目なし容器の技術基準 JARI S 003”, 日本自動車研究所(2018).
- (11) 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).
- (12) 山田敏弘, 小林英男, “水素ステーション設備に使用する材料の選定基準”, 高压ガス, No. 49(2012), pp. 885–893.
- (13) 松岡三郎, 松永久生, 山辺純一郎, 濱田繁, 飯島高志, “115Mpa 水素ガス中での低合金鋼 SCM435 と SNCM439 の各種強度特性および設計指針の提案”, 日本機械学会論文集, Vol. 83, No. 854(2017).
- (14) H. Matsunaga, M. Yoshikawa, R. Kondo, J. Yamabe and S. Matsuoka, “Slow strain rate tensile and fatigue properties of Cr-Mo and carbon steels in a 115MPa hydrogen gas atmosphere”, International Journal of Hydrogen Energy 40(2015) 5739–5748.
- (15) KHKS 0220, “超高压ガス設備に関する基準”, 高压ガス保安協会(2010).
- (16) “ASME Boiler & Pressure Vessel Code, Sec. VIII”, (2001), Construction of Pressure Vessel, Div. 1.

- (17) “ASME Boiler & Pressure Vessel Code, Sec. VIII”, (2007), Construction of Pressure Vessel, Div. 2.
- (18) “水素スタンドで使用される低合金鋼製蓄圧器の安全利用に関する技術文書 JPEC-TD 0003 (2017)”, 一般財団法人石油エネルギー技術センター.
- (19) J. Yamabe, H. Itoga, T. Awane, T. Matsuo, H. Matsunaga and S. Matsuoka, “Pressure Cycle Testing of Cr-Mo Steel Pressure Vessels Subjected to Gaseous Hydrogen”, ASME Journal of Pressure Vessel Technology, No. 138 (2015), pp. 011401.
- (20) 日本材料学会編, “疲労設計便覧”, 養賢堂(1995).
- (21) 日本材料学会疲労部門委員会, “初心者のための疲労設計法”, (2004).
- (22) 布村成具, “アルミニウムおよびアルミニウム合金の疲労”, 軽金属, Vol. 28, No. 11(1978), pp. 566-574.
- (23) 村上敬宜, 遠藤正浩, “疲労強度に及ぼす微小欠陥の影響の評価法”, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 49, No. 438(1983), pp. 127-136.
- (24) 村上敬宜, “金属疲労 微小欠陥と介在物の影響”, 養賢堂, (1993).
- (25) W. Elber, “The Significance of Fatigue Crack Closure”, Damage Tolerance in Aircraft Structures, ASTM STP 486, American Society for Testing and Materials(1971), pp.230-242.
- (26) S. Suresh, R. O. Ritchie, “Fatigue Crack Growth Threshold: Concepts”, TMS-AIME, Warrendale, PA(1983).
- (27) S. Suresh, R. O. Ritchie, “Propagation of short fatigue cracks”, International Metals Reviews, No. 29(1984), pp. 445-475.
- (28) NASA, ”Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems”, NSS 1740. 16.
- (29) 櫛田隆弘, 松元斉, 倉富直行, 津村輝隆, 中里福和, 工藤赳夫, “13T 級高力ボルト用鋼の遅れ破壊感受性の定量化と水素吸蔵挙動”, 鉄と鋼, Vol. 82, No. 4(1996), pp. 297-302.
- (30) 高井健一, 廣田翔子, 鈴木啓史, 瀬古祐介, 本橋裕之, “水素ガス暴露および電解チャージによる冷間圧延純鉄中の水素存在状態変化”, 日本金属学会誌, Vol. 77, No. 12(2013), pp. 615-621.
- (31) 鈴木啓史, 小林大輔, 花田信子, 高井健一, 萩原行人, “電解チャージにより水素吸

- 蔵した純アルミニウムにおける水素存在状態と引張特性に与える水素の影響”, 日本金属学会誌, Vol. 74, No. 2(2010), pp. 65-71.
- (32) K. Takai, J. Seki and Y. Homma, “Observation of Trapping Sites of Hydrogen and Deuterium in High-Strength steels by Using Secondary Ion Mass Spectrometry”, Materials Transactions, JIM, Vol. 36, No. 9(1995), pp. 1134-1139.
- (33) 高井健一, 本間芳和, 井筒香, 南雲道彦, “昇温脱離した高強度鋼中水素の二次イオン質量分析法によるトラップサイトの同定”, 日本金属学会誌, Vol. 60, No.12(1996), pp. 1155-1162.
- (34) 高井健一, 山内五郎, 中村真理子, 南雲道彦, “冷間伸線加工した純鉄および共析鋼の昇温脱離法による水素吸蔵特性評価”, 日本金属学会誌, Vol. 62, No. 3(1998), pp. 267-275.
- (35) 松岡三郎, 本間紳浩, 田中裕之, 福島良博, 村上敬宜, “900MPa 級低合金鋼 SCM435 の引張特性に及ぼす水素の影響”, 日本金属学会誌, Vol. 70, No. 12(2006), pp. 1002-1011.
- (36) 西口廣志, 福島良博, 松岡三郎, 村上敬宜, “1MPa 水素ガスパイプライン用炭素鋼 STPG370(0. 19C-0. 21Si-0. 56Mn, mass%)の引張特性に及ぼす水素と予ひずみの影響”, 日本機械学会論文集(A 編), Vol. 74, No. 743(2008), pp. 98-107.
- (37) 松尾尚, 本間紳浩, 松岡三郎, 村上敬宜, “0. 1MPa 水素ガスパイプライン用炭素鋼 SGP(0. 078C-0. 012 Si-0. 35Mn, mass%)の引張特性に及ぼす水素と予ひずみの影響”, 日本機械学会論文集(A 編), Vol. 74, No. 744(2008), pp. 120-129.
- (38) 西口廣志, 福島良博, 松岡三郎, 村上敬宜, “フェライト・パーライト組織の炭素鋼の引張特性に及ぼす水素の影響”, 日本機械学会論文集(A 編), Vol. 76, No. 771(2010), pp. 77-86.
- (39) 筒井光範, 山田隆志, 大塚陸郎, “クロムモリブデン鋼の水素脆性感受性に及ぼす焼もどし温度の影響”, 日本金属学会誌, Vol. 48, No. 2(1984), pp. 144-150.
- (40) J. Nakamura, M. Miyahara, T. Omura, H. Semba, M. Wakita and Y. Otome, “Degradation of fatigue properties in high pressure gaseous hydrogen environment evaluated by cyclic pressurization tests”, Procedia Engineering 2(2010), pp. 1235-1241

- (41) 宮本泰介, 松尾尚, 小林信夫, 向家佑貴, 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
- (42) Y. Ogawa, H. Matsunaga, J. Yamabe, M. Yoshikawa and S. Matsuoka, ”Fatigue limit of carbon and Cr-Mo steels as a small fatigue crack threshold in high-pressure hydrogen gas”, International Journal of Hydrogen Energy 43(2018), pp. 20133-20142.
- (43) 石崎敬之, 久保田祐信, 近藤良之, ”炭素鋼の高サイクル疲労特性におよぼす 10MPa 水素ガス環境の影響”, 日本材料学会学術講演会講演論文集, Vol. 60th (2011), pp. 133-134
- (44) (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).

第2章 水素連続チャージ中回転曲げ疲労試験方法の開発

2-1. 緒言

第1章では高圧水素用機器の設計において、水素影響下における材料の機械的性質と疲労特性が重要であることを説明し、水素影響下における高サイクル疲労データが乏しいことが課題であることを述べた。高圧水素用機器に用いる材料の機械的性質と疲労特性は、当然ながら、高圧水素ガス環境下において取得したデータで判断することが、より確からしいと考えられる。しかし、高圧水素ガスを安全に取り扱うためには、大型で複雑な試験装置が必要となる。

鋼材に水素を含有させるための技術として、電解水素チャージを用いて、鋼材に水素を含有させる方法^(1, 2, 3)や、チオシアン酸アンモニウム水溶液などの酸性溶液に浸漬することで水素を含有させる方法^(4, 5, 6)が古くから知られている。これらの方法を用いた場合、鋼材表面における水素の影響は高圧水素ガス環境と大きく異なると考えられるが、鋼材内部に水素を含有させた状態で、複雑な試験装置を要することなく、機械試験や疲労試験を行うことができる。

これらの水素チャージ技術を用いて、炭素鋼や低合金鋼に水素を含有させた状態で機械試験を行った研究は、これまでも多くの報告がある^(7, 8, 9, 10)。これらの研究では、予め水素チャージにより、試験片に水素を含有させた後に、大気中で引張試験を実施している。しかし、鋼中に含有された水素が大気中に放出される速度を考えた場合、体心立方格子の結晶構造を有する鋼では、水素は材料中を速やかに拡散して表面から脱離してしまう。例えば、山辺ら⁽¹¹⁾は、SCM435の水素拡散係数を室温において $2.0 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ と報告している。この値を用いて、水素濃度が中心部まで一様に C_0 となるように飽和させた直径8mmの試験片の平均水素濃度が、水素放出により $(1/2)C_0$ となるまでの時間を Demarez ら⁽¹²⁾の式により概算すると、約60minとなる。なお、このとき、試験片中には水素の濃度勾配が存在するので、試験片表面近傍での水素濃度は $(1/2)C_0$ よりもさらに小さくなる。このように、水素を予め含有させた後に、大気中で機械試験を行った場合、試験開始から試験片が破断するまで表面層の水素濃度を維持することができない。したがって、機械的性質に及ぼす水素の影響を評価するには、試験中も水素を連続して供給し続ける必要がある。

そこで、電解水素チャージにより、予め試験片に水素を含有させた後、試験片の表面から水素が脱離することを防ぐために、電解水素チャージ状態を維持した状態で引張試験を実施した報告例も認められる⁽¹³⁾。

疲労試験においても、電解水素チャージや、酸液への浸漬により、水素影響下で疲労特性を調査した例はあるが^(14, 15, 16)、それらのほとんどは電解水素チャージや、チオシアン酸アンモニウム水溶液への浸漬により、試験片に水素を含有させた後に、大気中で疲労試験を実施した例となっており、試験中に試験片の表面から脱離する水素については考慮されていない。

電解水素チャージを用いて、水素チャージ状態を維持しながら回転曲げ疲労試験を実施した例もあるが⁽¹⁷⁾、電解水素チャージを維持した状態での回転曲げ疲労試験結果と、電解水素チャージを行うことなく、大気中で試験を行った、通常回転曲げ疲労試験結果を比較すると、*S-N* 曲線の傾きが大きく異なる結果が得られており、さらなる検証が必要なものと考えられる。回転曲げ疲労試験では、試験片表層が最大応力となるため、引張試験や軸荷重型の疲労試験と比較して、試験片表層の水素濃度を維持することが、試験を行う上で、より重要な観点となる。

そこで、第 2 章では、第 4 章及び、第 5 章で述べる高圧水素ガス中回転曲げ疲労試験との比較を念頭に、一般に広く行われている電解水素チャージ技術を回転曲げ疲労試験と組み合わせ、水素連続チャージ下で鋼材表面に水素が連続供給される状態で回転曲げ疲労試験を行う方法の開発に取り組んだ。

2-2. 電解液かけ流し方式を用いた試験方法の開発

2-2-1. はじめに

筆者らは、本試験機開発の開始当初において、腐食疲労試験となることを避けるため、強アルカリ環境であることから、鋼材に腐食を与えない 0.1mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を電解液として選択した。その電解液をカソードである試験片にかけ流すことで、試験片が電解液に浸漬された状態を維持し、水素連続チャージ下での回転曲げ疲労試験を行う手法を試みた。以下にその詳細を述べる。

2-2-2. 実験方法

図 2-1 に装置の模式図を示す。図 2-2 に装置の外観を示す。電解液をポンプにより循環させ、アノード電極を試験片近傍の溜め升に配置した。電源として、北斗電工(株)製ガルバノスタット HA-151B を用いた。アノード電極にはグラファイト棒を用いた。水素チャージに要する

電流は、回転曲げ疲労試験機の回転軸にブラシを設けることで試験片に供給した。

試験片母材として、JIS G4105 に準拠した SCM435 の直径 28mm 圧延まま状態の丸棒に焼入れ・焼戻し熱処理による調質を施した後に試験に供した。表 2-1 に、熱処理後の機械的性質を示す。熱処理後の引張強さは 1691MPa であった。

試験片の製作にあたり、圧延まま状態の丸棒の中心部から直径 10 mm×長さ 20.8 mm の平行部を有する疲労試験用の粗形材と、直径 10 mm×長さ 55 mm の平行部を有する引張試験用の粗形材をそれぞれ機械加工により採取した。それらの素形材に、焼入れ熱処理 (870°C×0.5h 油冷) と焼戻し熱処理 (300°C×1.5h 水冷) からなる調質を施した。その後、仕上げの機械加工を施し、直径 8 mm×長さ 20.8 mm の平行部を有する JIS Z2241 に準拠した回転曲げ疲労試験片と、直径 8 mm×長さ 55 mm の平行部を有する JIS 14A 号引張試験片を得た。図 2-3 に、回転曲げ疲労試験片の形状を示す。試験片の平行部には、長さ方向に湿式研磨を施した後、ダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨により鏡面仕上げを施した。その後、アセトンを用いて超音波洗浄を施し、回転曲げ疲労試験に供した。

試験片の平行部以外にはシリコン接着シール剤によりマスキングを施し、-20mA 定電流制御にて水素チャージを行った。回転曲げ疲労試験の試験温度は室温、試験周波数は 33Hz とした。試験の開始前に、試験片は回転させず、試験応力を加えない状態で、プレチャージとして、19 時間の水素チャージを施した。その後、応力振幅 870MPa となるように荷重を負荷し、試験片を回転させながら電解水素チャージを行った。また、電解水素チャージ下での回転曲げ試験後に、試験片の平行部をすみやかに湿式切断にて採取し、昇温脱離水素分析を実施した。

2-2-3. 実験結果及び考察

水素チャージ下での回転曲げ試験後に、試験片の平行部をすみやかに湿式切断にて採取し、昇温脱離水素分析を実施したところ、300°C までに放出された水素量は 0.0mass ppm であり、水素を鋼中に含有させることができていないことが判明した。また、かけ流した溶液が当たった試験部に褐色の変色が視認された。この変色部を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) を用いて観察し、エネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDX) を実施したところ、図 2-4 に示すように酸素が認められたことから、褐色の変色部は試験片表面に生成した酸化被膜と考えられる。

電解水素チャージ環境にて、かけ流した溶液が試験片に当たった箇所に酸化被膜が生じたことから、酸化のメカニズムは以下のように考えられる。電解水素チャージ中、アノードで発生した酸素の微細な泡がポンプによる電解液の循環によってカソードである試験片近傍に運ばれ、直接試験片に触れる。これにより、気体の酸素と、試験片表面の間で酸化還元反応が起こり、その結果、試験片表面に酸化被膜が生じる。さらにはこの酸化被膜が試験片内部への水素侵入を阻害したと考えられる。また、電解液である水酸化ナトリウム水溶液を試験片へかけ流すことで、電解液の飛沫が霧状となって、電解セルの外部に飛散するため、安全面にも課題があった。

そこで筆者らは、この電解液を試験片にかけ流す方式を用いた水素連続チャージ中回転曲げ疲労試験は困難と判断し、新たな試験方法の開発に取り組むこととした。

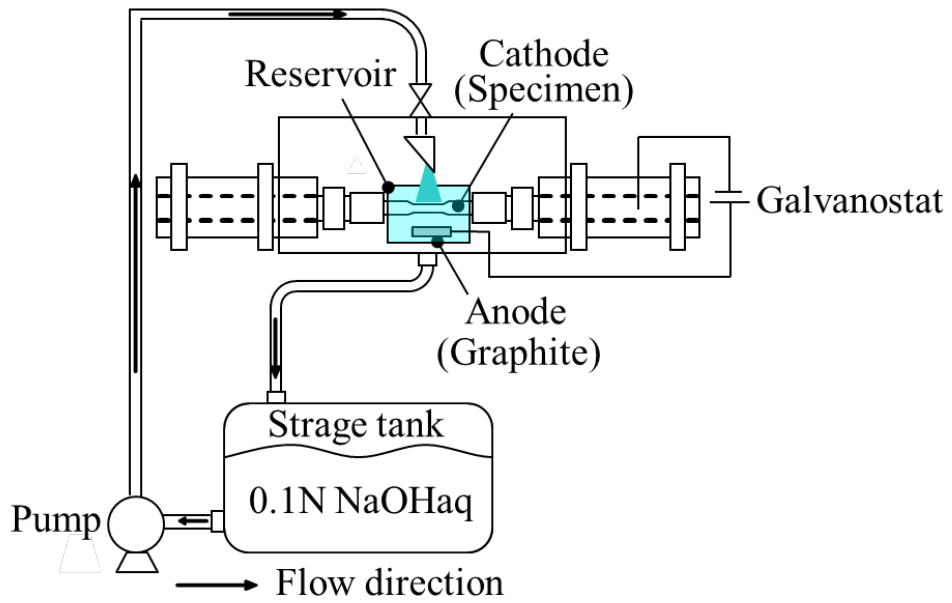


Fig. 2-1 Schematic of the fatigue testing machine.

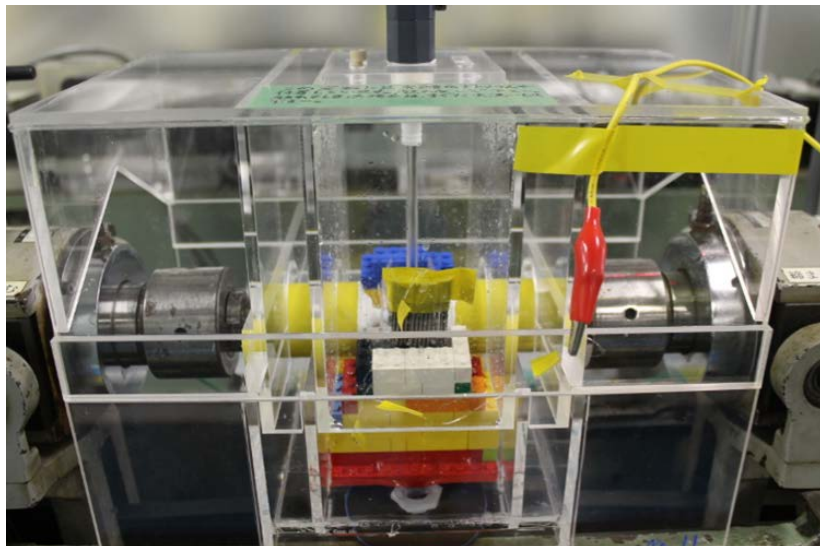


Fig. 2-2 Rotating bending fatigue testing machine.

Table 2-1 Mechanical properties of SCM435.

0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Vickers hardness
1465	1691	12	53	492

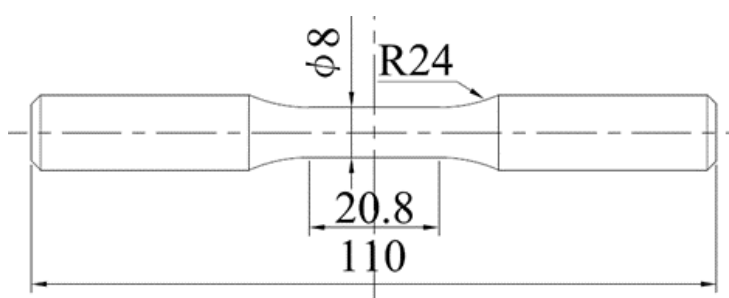


Fig. 2-3 Shape and dimensions of test specimen (mm).

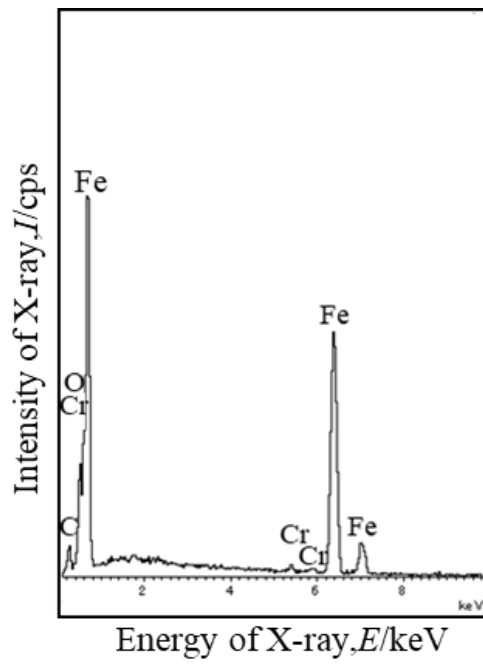


Fig. 2-4 Result of EDX at surface of specimen.

2-3. ゲル状の電解液を用いた試験方法の開発

2-3-1. はじめに

2-2 で述べたように、電解液を循環させながら、試験片にかけ流す方式では、試験片表面に生じた酸化被膜により、試験片内部への水素の侵入が阻害され、電解水素チャージ状態を維持することができない課題がある。また、霧状になった電解液が電解セルの外部に飛散する、安全面においても課題があった。

これらの課題を解決する新たな試験方法として、高分子凝集剤を用いて電解液をゲル状にし、回転する試験片に巻きつけるようにして浸漬することで、電解液による導通を維持しつつアノード周辺の電解液とカソード周辺の電解液が混ざり難くし、アノードで発生した酸素が試験片に触れにくくなるように工夫を施した試験方法を考案した。電解液をゲル状とし、試験片に巻き付けるように浸漬することで、電解液を循環させる必要がなくなる。また、アノードで発生した酸素の泡が、試験片であるカソードに触れることを抑制することができる。電解液には水酸化ナトリウム水溶液を用いることで、試験片を腐食させることもない。さらには、ゲル状とすることで、電解液の飛散を防止することもできる。以下にその詳細を述べる。

2-3-2. 実験方法

回転曲げ疲労試験機に試験片を組み付けた状態で、ゲル状の電解液に試験片の平行部を浸漬することにより、水素チャージ環境中での疲労試験を実施した。図 2-5 に、回転曲げ疲労試験機の模式図を示す。図 2-6 に、試験機の外観を示す。

電解セルには、0.1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液に高分子凝集剤(MT アクアポリマー(株)製アコフロック A-150)を重量比で 10:1 の割合で混合し、ゲル状にしたものを充填した。さらに、長時間の試験時にゲル状の電解液が乾燥し、固化することで、導通が維持できなくなることを防止するために、0.1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液と高分子凝集剤を重量比で 100:3.5 に混合したゲル状の電解液をペリスタポンプにて圧送し、約 10 ml/h の流量で試験片近傍に補充した。水素チャージに要する電流を、回転曲げ疲労試験機の回転軸にカーボン製のブラシを設けることで試験片に供給した。グラファイト製丸棒をアノード電極とし、試験片近傍に設置した。電源として、北斗電工(株)製ガルバナスタット HA-151B を用いた。

試験片母材として、JIS G4105 に準拠した SCM435 の直径 28mm 圧延まま状態の丸棒に焼入れ・焼戻し熱処理による調質を施した後に試験に供した。表 2-2 に、熱処理後の機械的性

質を示す。熱処理後の引張強さは 996MPa であった。試験片の製作にあたり、圧延まま状態の丸棒の中心部から直径 10 mm×長さ 20.8 mm の平行部を有する疲労試験用の粗形材と、直径 10 mm×長さ 55 mm の平行部を有する引張試験用の粗形材をそれぞれ機械加工により採取した。それらの素形材に、焼入れ熱処理 (870°C×0.5h 油冷) と焼戻し熱処理 (600°C×1.5h 水冷) からなる調質を施した。その後、仕上げの機械加工を施し、直径 8 mm×長さ 20.8 mm の平行部を有する JIS Z2241 に準拠した回転曲げ疲労試験片と、直径 8 mm×長さ 55 mm の平行部を有する JIS 14A 号引張試験片を得た。図 2-7 に、回転曲げ疲労試験片の形状を示す。試験片の平行部には、長さ方向に湿式研磨を施した後、ダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨により鏡面仕上げを施した。その後、アセトンを用いて超音波洗浄を施し、回転曲げ疲労試験に供した。

試験片の平行部以外にはシリコン接着シール剤によりマスキングを施し、-20mA 定電流制御にて水素チャージを行った。

荷重負荷を開始する前に、プレチャージとして試験片を試験機に組付けた状態で試験応力を加えずに回転させて、24 時間の水素チャージを施した。回転曲げ疲労試験の試験温度は室温、試験周波数は 33Hz とした。

2-3-3. 実験結果及び考察

図 2-8 に、回転曲げ疲労試験中のアノード・カソード間の電圧と電流値の一例を示す。全ての試験において、このように試験開始から終了まで電流値に大きな変動が生じないことを確認した。

チャージなし試験および水素連続チャージ試験で非破断となった試験片の平行部表面を SEM 観察し、EDX 分析を行った。チャージなし試験と水素連続チャージ試験のいずれにおいても、試験片の表面に腐食は認められず、鏡面状態が保たれていた。図 2-9 に、各試験片の表面における EDX 分析の結果を示す。いずれにおいても、酸素のピークは認められなかった。水素連続チャージ下では、試験片はカソード側に分極し電位は卑となるが、試験片の試験機への取り付け・取り外し時には、試験片表面に不働態被膜が生成すると推測される。しかし、試験後の試験片表面は目視にて鏡面状態を保っており、その厚みは EDX 分析で検出できないほど小さかったと考えられる。これらの結果から、この試験方法では、試験中に試験部表面の腐食は生じないことが確認された。また、図 2-10 に試験片の平行部を、水素連

続充電下での回転曲げ疲労試験後にすみやかに湿式切断にて採取し、昇温脱離水素分析を実施した結果の一例を示す。昇温速度は100°C/hとし、分析器にはガスクロマトグラフを用いた。室温から300°Cまでに水素放出のピークが認められ、その水素量は1.1mass ppmであった。この温度域で放出された水素は、室温で材料中を比較的高速で移動する拡散性水素と考えられる。

このように、新たに開発したゲル状の電解液を用いた、水素連続充電中回転曲げ疲労試験機を用いることで、試験片を腐食させることなく、水素連続充電中の試験片表面の酸化を抑制した結果、試験片に水素を侵入させることが可能となった。さらには、電解液をゲル状にすることで、電解液の飛沫が霧状となって飛散することを防止できるとともに電解液の漏えいが起こりにくくなった。これらの工夫により、数日にわたる無人運転による高サイクル疲労試験を実現できた。

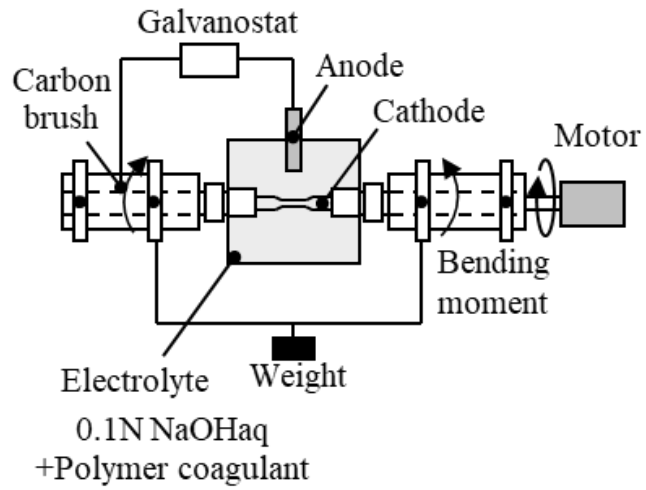


Fig. 2-5 Schematic of the fatigue testing machine.

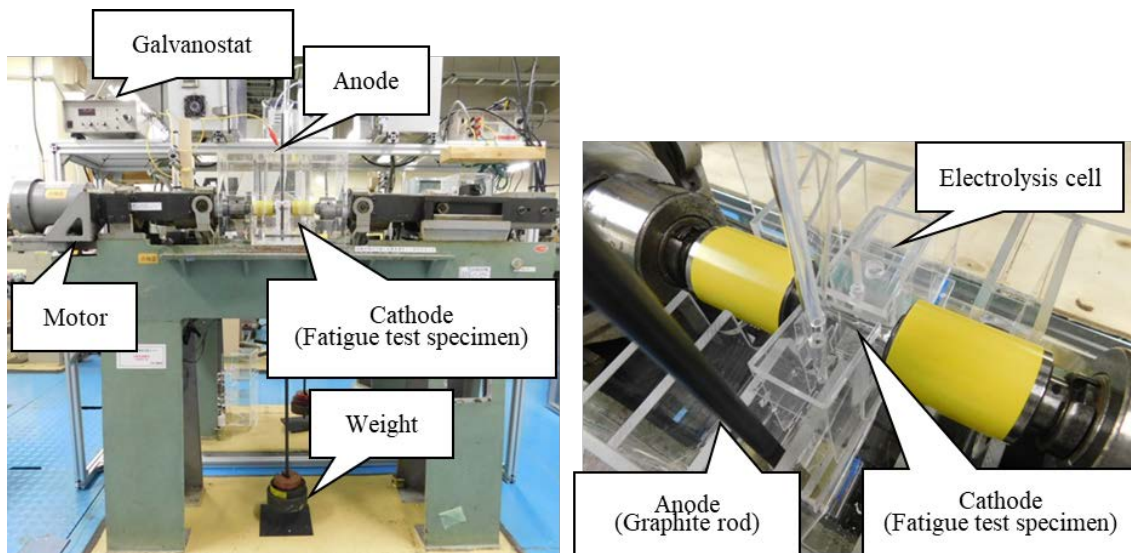


Fig. 2-6 Rotating bending fatigue testing machine.

Table 2-2 Mechanical properties of SCM435.

0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Vickers hardness
905	996	15	65	298

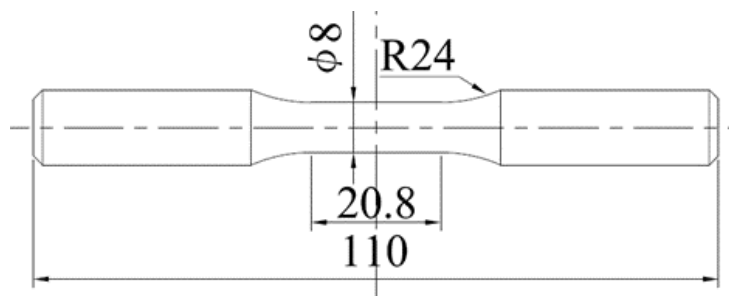


Fig. 2-7 Shape and dimensions of test specimen (mm).

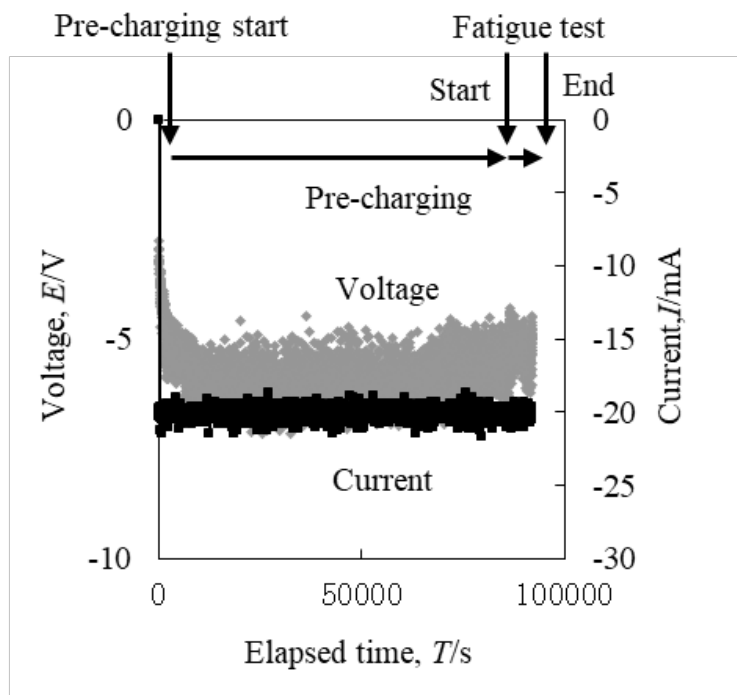


Fig. 2-8 Transition of voltage and current.

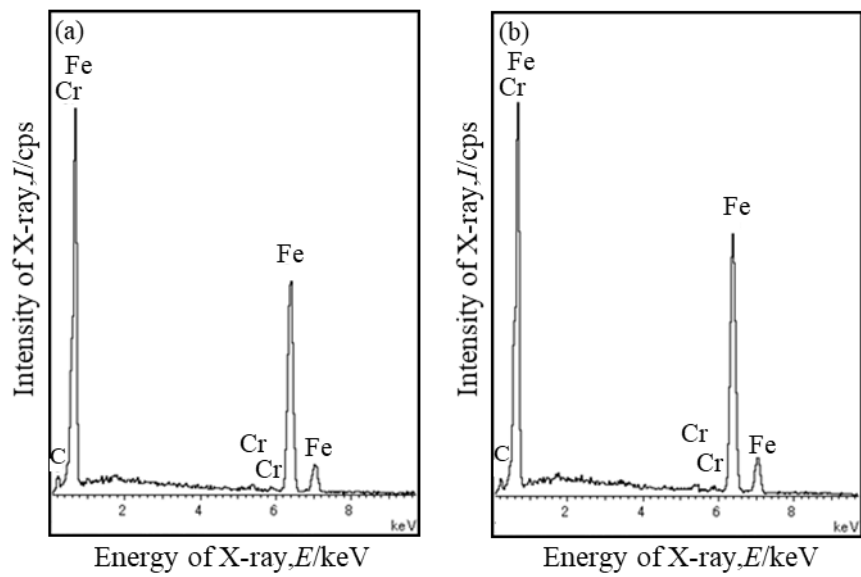


Fig. 2-9 Result of EDX at surface of specimen, (a) non-charged, (b) hydrogen-charged.

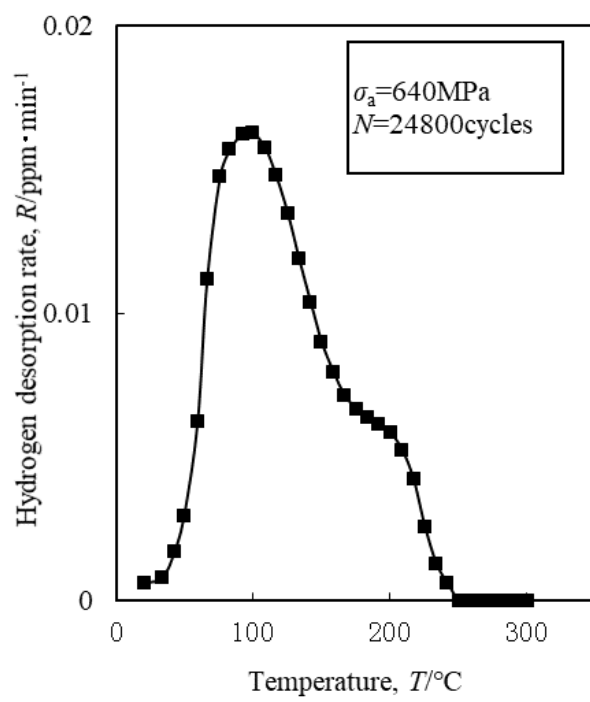


Fig. 2-10 Profiles of thermal desorption analysis for hydrogen.

2-4. 結言

本章では、電解水素チャージ技術を回転曲げ疲労試験と組み合わせ、水素連続チャージ下で鋼材表面に水素が連続供給される状態で回転曲げ疲労試験を行う方法の開発に取り組んだ。電解液として用いた水酸化ナトリウム水溶液に、高分子凝集剤を混合することによってゲル状にし、回転する試験片に巻きつけるようにして浸漬した状態で、水素連続チャージ中での回転曲げ疲労試験を行う新たな試験方法を開発した。

この試験方法により、試験片を腐食させることなく、電解水素チャージ中の試験片表面の酸化を抑制した結果、試験片に水素を侵入させることが可能となった。さらには、電解液をゲル状にすることで、電解液の飛沫が霧状となって飛散することを防止できるとともに電解液の漏えいが起こりにくくなった。これらの工夫により、数日にわたる無人運転による高サイクル疲労試験を実現できた。

第3章では、開発した試験方法を用いて、電解水素チャージ環境におけるSCM435の回転曲げ疲労特性について調査した結果を述べる。

第2章の参考文献

- (1) 櫛田隆弘, 松元斉, 倉富直行, 津村輝隆, 中里福和, 工藤赳夫, “13T 級高力ボルト用鋼の遅れ破壊感受性の定量化と水素吸蔵挙動”, 鉄と鋼, Vol. 82, No. 4(1996), pp. 297-302.
- (2) 高井健一, 廣田翔子, 鈴木啓史, 瀬古祐介, 本橋裕之, “水素ガス暴露および電解チャージによる冷間圧延純鉄中の水素存在状態変化”, 日本金属学会誌, Vol. 77, No. 12(2013), pp. 615-621.
- (3) 鈴木啓史, 小林大輔, 花田信子, 高井健一, 萩原行人, “電解チャージにより水素吸蔵した純アルミニウムにおける水素存在状態と引張特性に与える水素の影響”, 日本金属学会誌, Vol. 74, No. 2(2010), pp. 65-71.
- (4) K. Takai, J. Seki and Y. Homma, “Observation of Trapping Sites of Hydrogen and Deuterium in High-Strength steels by Using Secondary Ion Mass Spectrometry”, Materials Transactions, JIM, Vol. 36, No. 9(1995), pp. 1134-1139.
- (5) 高井健一, 本間芳和, 井筒香, 南雲道彦, “昇温脱離した高強度鋼中水素の二次イオン質量分析法によるトラップサイトの同定”, 日本金属学会誌, Vol. 60, No.12(1996), pp. 1155-1162.
- (6) 高井健一, 山内五郎, 中村真理子, 南雲道彦, “冷間伸線加工した純鉄および共析鋼の昇温脱離法による水素吸蔵特性評価”, 日本金属学会誌, Vol. 62, No. 3(1998), pp. 267-275.
- (7) 松岡三郎, 本間紳浩, 田中裕之, 福島良博, 村上敬宜, “900MPa 級低合金鋼 SCM435 の引張特性に及ぼす水素の影響”, 日本金属学会誌, Vol. 70, No. 12(2006), pp. 1002-1011.
- (8) 西口廣志, 福島良博, 松岡三郎, 村上敬宜, “1MPa 水素ガスパイプライン用炭素鋼 STPG370(0. 19C-0. 21Si-0. 56Mn, mass%)の引張特性に及ぼす水素と予ひずみの影響”, 日本機械学会論文集(A 編), Vol. 74, No. 743(2008), pp. 98-107.
- (9) 松尾尚, 本間紳浩, 松岡三郎, 村上敬宜, “0. 1MPa 水素ガスパイプライン用炭素鋼 SGP(0. 078C-0. 012Si-0. 35Mn, mass%)の引張特性に及ぼす水素と予ひずみの影響”, 日本機械学会論文集(A 編), Vol. 74, No. 744(2008), pp. 120-129.
- (10) 西口廣志, 福島良博, 松岡三郎, 村上敬宜, “フェライト・パーライト組織の炭素鋼の

- 引張特性に及ぼす水素の影響”, 日本機械学会論文集(A 編), Vol. 76, No. 771(2010), pp. 77-86.
- (11) J. Yamabe, T. Awane and S. Matsuoka, “Investigation of hydrogen transport behavior of various low-alloy steels with high-pressure hydrogen gas”, *International Journal of Hydrogen Energy* 40(2015), II075-II086.
- (12) AL. Demarez, A. G. Hock and F. A. Meunier, “DIFFUSION OF HYDROGEN IN MILD STEEL”, *Acta Metallurgica*, vol. 2 (1954) pp. 214-223.
- (13) 筒井光範, 山田隆志, 大塚陸郎, “クロムモリブデン鋼の水素脆性感受性に及ぼす焼もどし温度の影響”, *日本金属学会誌*, Vol. 48, No. 2(1984), pp. 144-150.
- (14) 村上敬宜, 長田淳治, “高強度鋼の長寿命疲労強度設計で考慮すべき諸因子と水素の影響”, *日本機械学会論文集(A 編)*, Vol. 70, No. 696(2004), pp. 75-83.
- (15) J. Yamabe, H. Matsunaga, Y. Furuya, S. Hamada, H. Itoga, M. Yoshikawa and S. Matsuoka, “Qualification of chromium-molybdenum steel based on the safety factor multiplier method in CHMC1-2014”, *International Journal of Hydrogen Energy* 40(2015), pp. 719-728.
- (16) 長田淳治, 村上敬宜, “マルテンサイト系ステンレス鋼の疲労強度に及ぼす水素チャージの影響”, *材料*, Vol. 54, No. 12(2005), pp. 1217-1224.
- (17) 渡辺尚徳, 高野則之, 藤井秀樹, “SUS316L 鋼棒材の疲労破壊に及ぼす水素の影響”, *圧力技術*, Vol. 47, No. 2(2009), pp. 78-84.

第3章 電解水素チャージ環境における SCM435 の回転曲げ疲労特性

3-1. はじめに

第2章では、鋼材に腐食を与えることなく、かつ水素連続チャージ下で鋼材表面に水素が連続供給される状態で回転曲げ疲労試験を行う方法として、ゲル状の電解液を、回転する試験片に巻きつけるようにして浸漬する新たな試験方法の開発について説明した。

第3章では、この試験方法を用いて、水素連続チャージ下にて低合金鋼 SCM435 の回転曲げ疲労試験を行い、疲労特性に及ぼす水素の影響を明らかにした。以下にその結果を述べる。

3-2. 実験方法

3-2-1. 供試材及び試験片

JIS G4105 に準拠した SCM435 の直径 28mm 圧延まま状態の丸棒に、引張強さ 1000MPa と 1700MPa を狙い、焼入れ・焼戻し熱処理による調質を施した後に試験に供した。表 3-1 に、化学成分を示す。表 3-2 に熱処理条件を示す。表 3-3 に、熱処理後の機械的性質を示す。引張強さは Heat A が 996MPa、Heat B が 1691MPa であった。

図 3-1 に、ナイトールエッチングにより得られた、丸棒の圧延方向に対し垂直な面における微視組織の金属顕微鏡写真を示す。図 3-2 に、電子線後方散乱回折 (Electron Back Scattered Diffraction Pattern; EBSD) による観察結果を示す。図 3-2 の IPF マップは丸棒の圧延方向に対し垂直な面において、丸棒の圧延方向の結晶方位を示している。Heat A 材と Heat B 材のいずれも、組織は焼戻しマルテンサイトであり、組織中には δ フェライトは確認されなかった。

試験片の製作にあたり、圧延まま状態の丸棒の中心部から直径 10 mm × 長さ 20.8 mm の平行部を有する疲労試験用の粗形材と、直径 10 mm × 長さ 55 mm の平行部を有する引張試験用の粗形材をそれぞれ機械加工により採取した。それらの素形材に、表 3-2 に示す Heat A と、Heat B からなる焼入れ・焼戻し熱処理を施した。その後、仕上げの機械加工を施し、直径 8 mm × 長さ 20.8 mm の平行部を有する回転曲げ疲労試験片と、直径 8 mm × 長さ 55 mm の平行部を有する JIS 14A 号引張試験片を得た。図 3-3 に、回転曲げ疲労試験片の形状を示す。

試験片の平行部には、長さ方向に湿式研磨を施した後、ダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨により鏡面仕上げを施した。その後、アセトンを用いて超音波洗浄を施し、回転曲げ疲労試験に供した。

Table3-1 Chemical composition of SCM435 (mass %).

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
JIS-SCM435	0.36	0.26	0.76	0.01	0.01	0.11	0.05	0.93	0.15

Table3-2 Heat treatment conditions.

Heat	Quenching	Tempering
A	870°C/0.5h, Oil-quenched	600°C/1.5h, Water-cooled
B	870°C/0.5h, Oil-quenched	300°C/1.5h, Water-cooled

Table3-3 Mechanical properties of SCM435.

Heat	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Vickers hardness
A	905	996	15	65	298
B	1465	1691	12	53	492

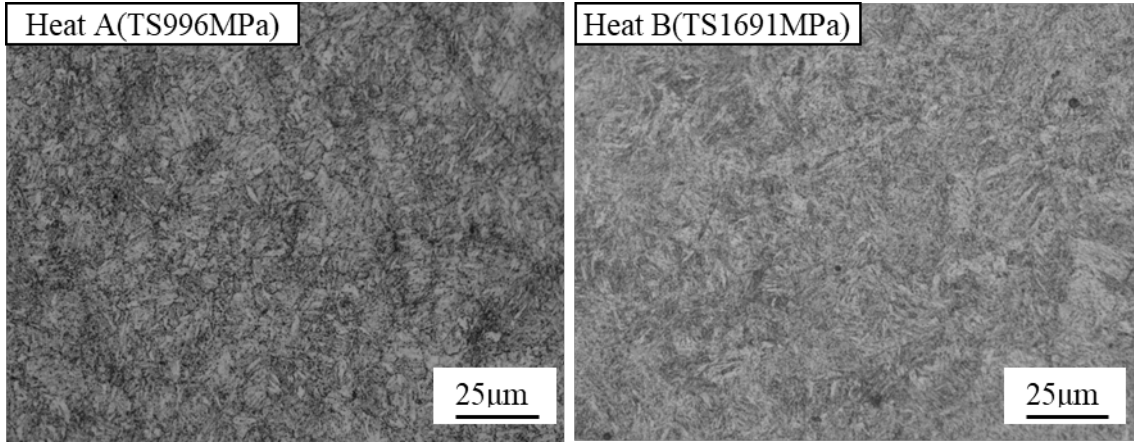


Fig. 3-1 Microstructure of tested materials.

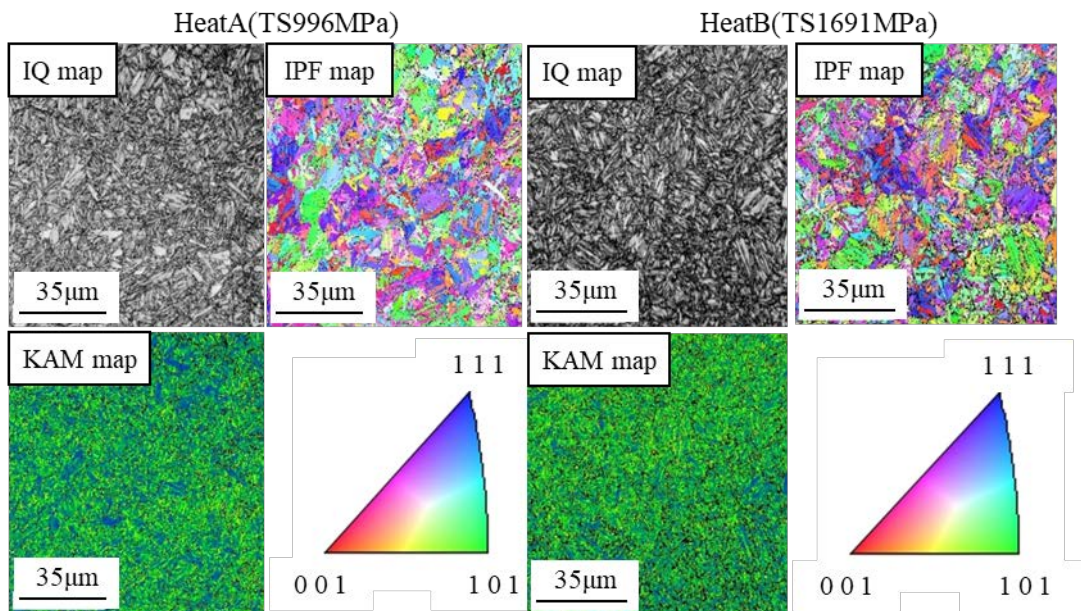


Fig. 3-2 EBSD images of microstructure ($CI > 0.1$, $IQ > 1000$).

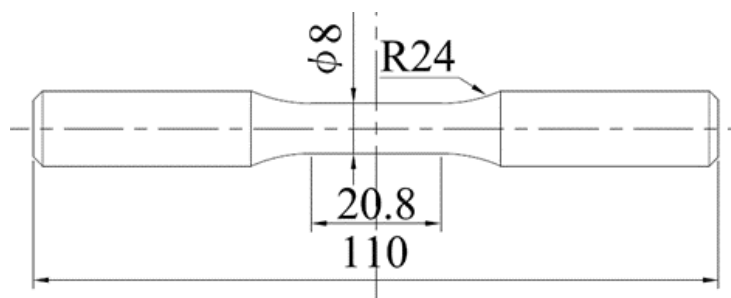


Fig. 3-3 Shape and dimensions of test specimen (mm).

3-2-2. 水素連続チャージ環境中回転曲げ疲労試験

回転曲げ疲労試験機に試験片を組み付けた状態で、ゲル状の電解液に試験片の平行部を浸漬することにより、水素連続チャージ環境中での疲労試験を実施した。試験片において、平行部以外の部位にはシリコーン接着シール剤によりマスキングを施し、 -20mA 定電流制御にて水素チャージを行った。

なお、試験片の内部まで水素を含有させた状態で、疲労特性に及ぼす水素の影響を評価するために、水素チャージ環境中での全ての試験において、プレチャージを施した。プレチャージは、荷重負荷を開始する前に試験片を試験機に組み付けた状態で試験応力を加えずに回転させて、24h 実施した。プレチャージによって鋼材に侵入する拡散性水素量は約 1.2mass ppm であった。

また、試験片の電解液への浸漬自体が疲労強度に及ぼす影響を確認するために、引張強さ 996MPa 材の試験片を用い、試験応力 640MPa において電流値を 0mA として疲労試験を実施した。 $N = 10^7$ での破壊確率 50%疲労強度(以降、疲労限度と称する)の導出には、ステアケース法⁽¹⁾を用いた。回転曲げ疲労試験の試験温度は室温、試験周波数は 33Hz とした。

3-3. 実験結果

図 3-4 に Heat A 材の水素チャージなしおよび水素連続チャージ下での回転曲げ疲労試験の結果を示す。同様に、図 3-5 に Heat B 材の水素チャージなしおよび水素連続チャージ下での回転曲げ疲労試験の結果を示す。図 3-4 及び、図 3-5 における $S-N$ 曲線の右側には、ステアケース法により、疲労限度を求めた結果を示している。Heat A 材は、水素連続チャージにより、 $N < 4 \times 10^5$ の比較的短寿命の領域において、疲労寿命が低下した。また、ステアケース法により求めた疲労限度は、水素連続チャージにより約 25MPa (約 5%)低下した。Heat B 材は、水素連続チャージにより、 $N < 6 \times 10^5$ の比較的短寿命の領域において、疲労寿命が著しく低下した。また、ステアケース法により求めた疲労限度は、水素連続チャージにより約 235MPa (約 32%)低下した。

なお、JIS B1081 における有限寿命領域の試験方法に基づき、図 3-4 には応力振幅 $520 \sim 640\text{MPa}$ における 4 水準の各 2 点で取得した試験結果を用いて、式 (3-1) への回帰計算により求めた $S-N$ 曲線を示している。同様に、図 3-5 には水素チャージなし試験において、応力振幅 $750 \sim 930\text{MPa}$ 、水素連続チャージ試験において、応力振幅 $570 \sim 750\text{MPa}$ の各 4 水

準における各2点で取得した試験結果を用いて、式(3-1)への回帰計算により求めた $S-N$ 曲線を示している。

$$\sigma_a = A \times \log N + B \quad (3-1)$$

ここで、 N は破断までの繰返し数(回)、 σ_a は負荷応力振幅(MPa)、 A と B は係数である。

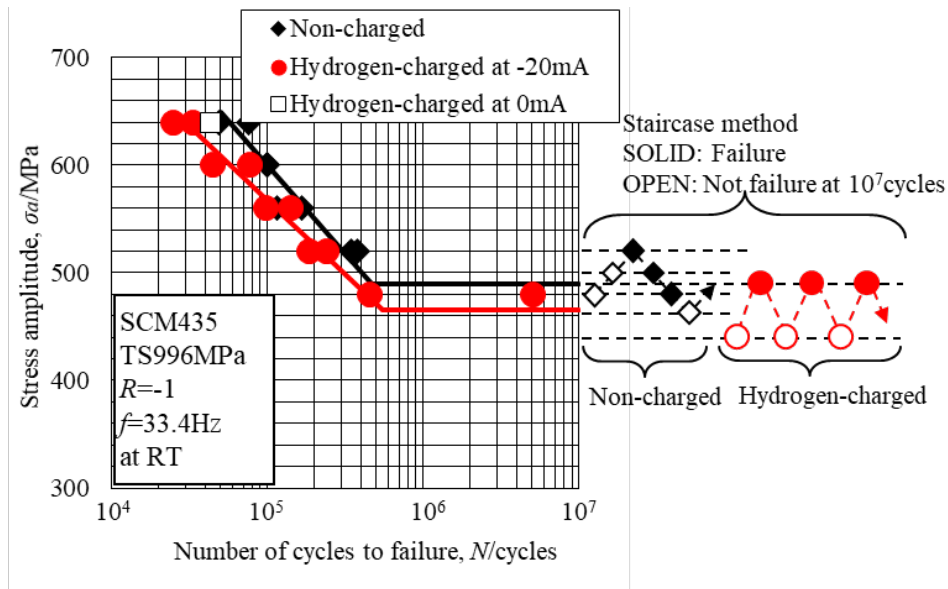


Fig. 3-4 $S-N$ data (Heat A).

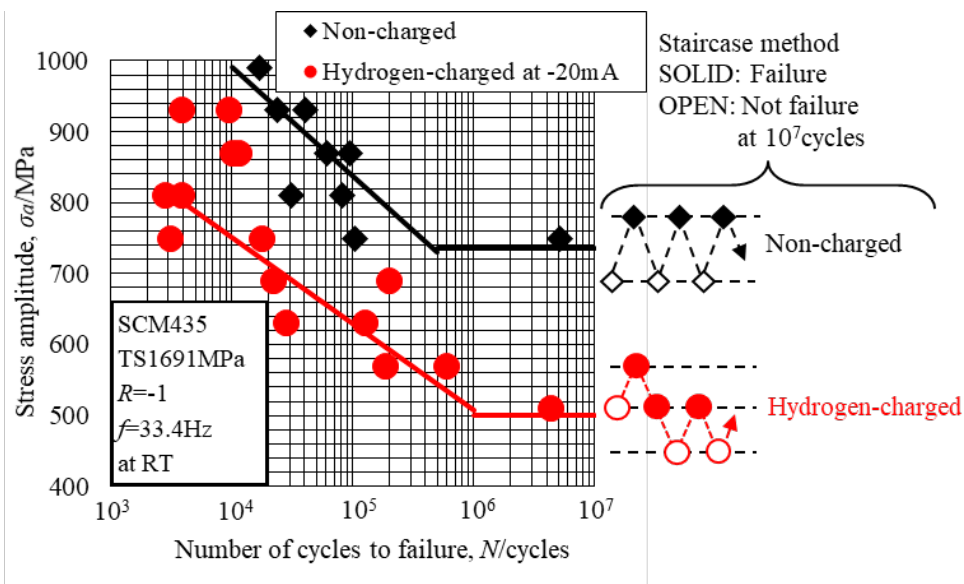


Fig. 3-5 $S-N$ data (Heat B).

3-4. 考察

3-4-1. ゲル状の電解液が疲労特性に及ぼす影響

図 3-4 に示すように、Heat A 材の $\sigma_a=640$ MPa の試験において、水素連続チャージ時の電流値を 0mA とした場合の破断繰返し数(□印)も確認した。その結果、水素連続チャージ時の電流値を 0mA とした場合の破断繰返し数(□印)は、チャージなしの場合の破断繰返し数(◆印)とほぼ同等であった。従って、電解液であるゲル状の水酸化ナトリウム水溶液と、試験片が接触することが疲労寿命に及ぼす影響はほとんどないと考えられる。また、試験後の試験片表面に腐食が認められないことや、チャージなしの場合と、水素連続チャージ時の場合において、式(3-1)への回帰計算により求めた $S-N$ 曲線の傾きがほぼ一致していることから、電解液が試験片表面を腐食させることによる疲労寿命への影響はないものと考えられる。

3-4-2. 短寿命域における $S-N$ 曲線の傾き

得られた $N < 4 \times 10^5$ の比較的短寿命域データが、SCM435 の既存の回転曲げ疲労データと一致するかを確認するために、Heat A 材の回転曲げ疲労試験結果と、NIMS データ⁽²⁾との比較を行った。なお、引用した NIMS データは、直径 8mm の平滑丸棒試験片を用いて大気中の回転曲げ疲労試験により取得されており、応力勾配と危険体積は本実験とほぼ同等である。また、引用した NIMS データの鋼材の引張強さは 978MPa, 989MPa, 984MPa, 1008MPa であり、Heat A 材の引張強さとほぼ等しい。

図 3-6 に本実験で得られた短寿命域の $S-N$ データを、NIMS データと共に示す。各疲労試験結果を、式 3-1 の左辺の σ_a を $\log \sigma_a$ と置き換えて回帰すると、傾き A の値は、チャージなし試験において -0.11、NIMS データにおいて -0.09 となり、ほぼ一致した。

また、水素連続チャージ試験では、傾き A は -0.10 であり、チャージなし試験で得られた値 -0.11 とほぼ一致した。なお、本実験のチャージなしの場合の疲労寿命が NIMS データのそれと比較して僅かに低い原因としては、結晶粒径の差が挙げられる。疲労強度に及ぼす結晶粒度の関係はこれまで多くの報告があり^(3, 4, 5, 6, 7)、結晶粒径が大きいほど疲労強度が低下する傾向が明らかにされている。NIMS 材の結晶粒度番号が 9.3~9.8 であるのに対し、Heat A 材では 8.9 であった。このような微視組織の寸法の違いによって、発生する初期き裂の寸法が変化した結果、疲労寿命の差が生じた可能性がある。

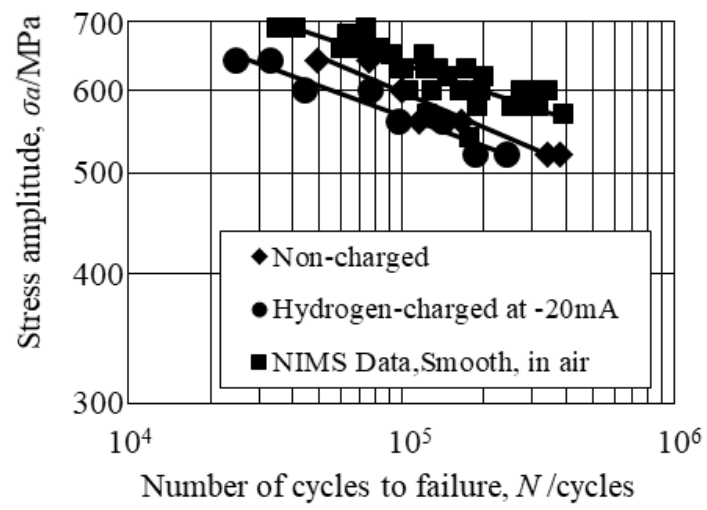


Fig. 3-6 $S-N$ data (Heat A).

3-4-3. 短寿命域の疲労特性に及ぼす水素の影響

図 3-4 及び、図 3-5 に示したように、Heat A 材と Heat B 材のいずれも、水素連続チャージにより、短寿命域の疲労寿命が低下する傾向が認められた。特に Heat B 材では、著しい疲労寿命の低下が認められた。村上ら⁽⁸⁾は、高強度に調質した SCM435 に、チオシアン酸アンモニウム水溶液に浸漬することで水素チャージを施し、その後、引張圧縮疲労試験を行うことで、疲労破壊及ぼす水素の影響を調査している。その結果、未チャージ材と比較して、水素チャージ材は疲労寿命が大きく低下することを報告している。SCM435 において、短寿命域の疲労寿命が低下する傾向は、Matsunaga ら⁽⁹⁾や、小川ら⁽¹⁰⁾の軸荷重型の試験機を用いた、高圧水素ガス中での疲労試験結果や、宮本ら⁽¹¹⁾の板曲げ疲労試験機を用いた、高圧水素ガス中での疲労試験の結果でも認められている。

短寿命域において破断した試験片の破面の SEM 観察を実施した。その結果、Heat A 材では、チャージなし試験の場合と水素連続チャージ試験の場合とで、破面様相や疲労き裂発生 の起点数に明確な差異は確認できなかった。本実験で用いた回転曲げ疲労試験は応力比 $R=-1$ の両振り試験であるため、き裂面に繰返し負荷される圧縮荷重により破面が損傷したものと考えられる。一方で、Heat B 材のチャージなし試験の破面には、典型的な疲労破面と延性破面が観察され、疲労破面においては、疲労き裂発生 の起点から放射状に広がるラジアルマークが認められた(図 3-7(a))。また、図 3-7(a-2)に示すように、延性破面に対応する最終破断部にはディンプルも認められた。これに対し、水素連続チャージ試験の破面は、全面が一様にフラットな様相を呈しており(図 3-7(b))、ラジアルマークは明瞭には認められなかった。また、図 3-7(b-2)に示すように、擬へき開破面が認められ、延性破面に対応するディンプルは認められなかった。

チャージなし試験及び、水素連続チャージ試験のいずれにおいても、疲労き裂発生 の起点は介在物であり(図 3-7(a-1),(b-1))、その直径はチャージなし試験では約 $20\mu\text{m}$ 、水素連続チャージ試験では約 $30\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ であった。

一般的に硬さが 400HV 以上の高強度鋼の多くは、介在物等の微小な欠陥の影響が増し、疲労強度がばらつく傾向にある。Heat B 材の硬さは 492HV であり、また疲労き裂発生 の起点は介在物であったことから、 $S-N$ 曲線が、Heat A 材のそれと比較してばらつきが大きい要因として、鋼中に含まれる介在物の影響を強く受けたことによるものと考えられる。

小川ら⁽¹²⁾は、炭素鋼 SM490B を用いた高圧水素中での軸荷重型疲労試験において、

115MPa 水素中の疲労試験で破断した試験片の破面は、全面がフラットな様相を呈していたことを報告している。また、破面には擬へき開破面が認められ、加えて、大気中と比較してプレーナーかつ、間隔の広いストライエーションが観察されていることも報告している。小川らは、このストライエーション間隔の増加が、水素によるき裂進展速度の加速によるものであることを、松岡ら⁽¹³⁾の提案した、水素助長継続疲労き裂進展機構(Hydrogen Enhanced Successive Fatigue Crack Growth:HESFCG)によって説明している。また、本実験で用いた SCM435 や、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304、純鉄等においても、高圧水素中において、疲労き裂進展速度が加速されることが過去の多くの研究で報告されている^(14, 15, 16, 17, 18)。本実験は電解チャージを用いて水素影響下での疲労試験を実施しており、高圧水素ガス環境とは試験環境が異なるものの、破面の全面がフラットであり、擬へき開破面が認められた点において小川らの結果とも類似していることから、 $N < 6 \times 10^5$ の比較的短寿命の領域において、水素の影響により、疲労き裂進展速度が加速され、その結果、疲労寿命が低下したと考えられる。

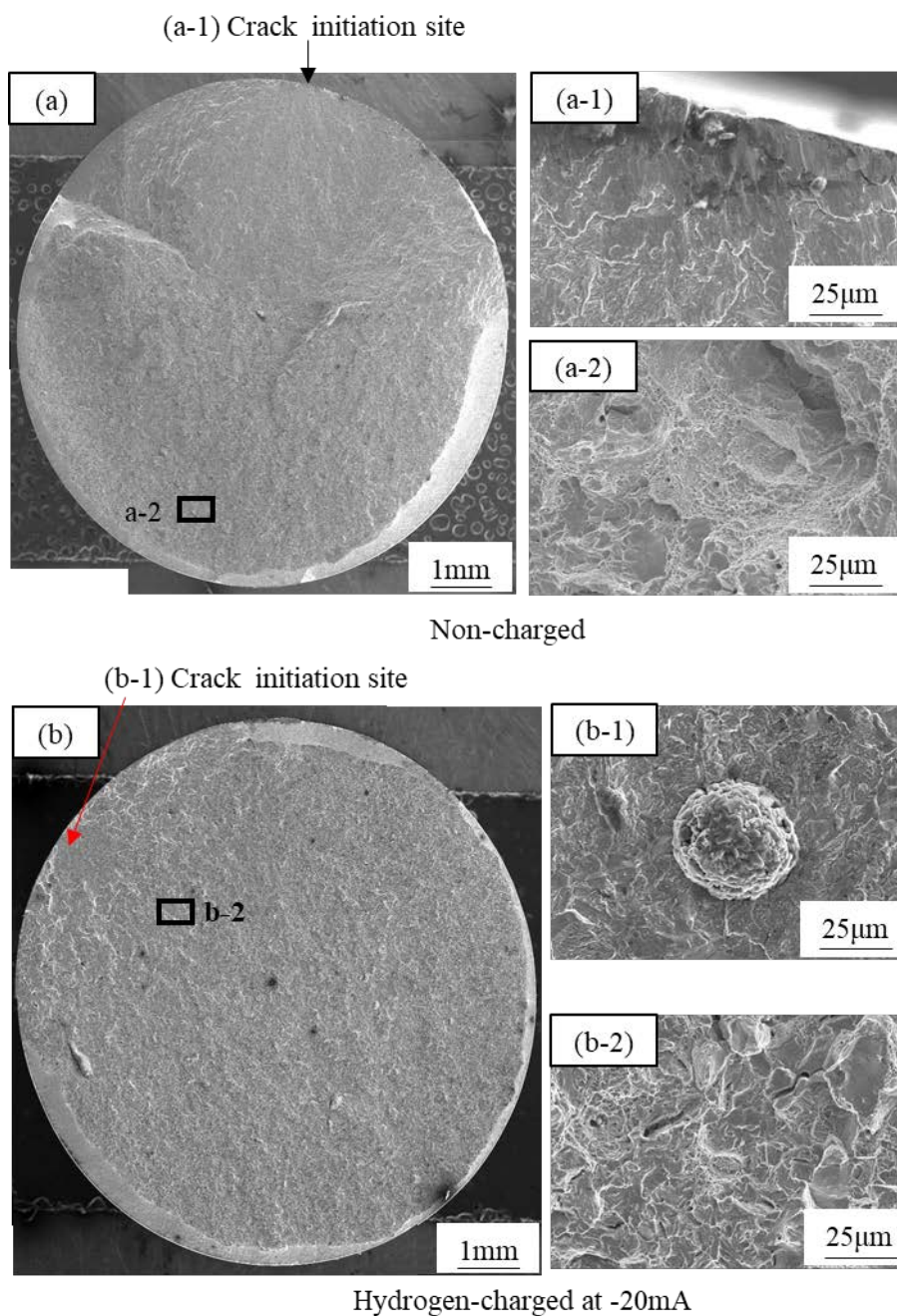


Fig.3-7 SEM images of fracture surfaces of Heat B formed at $\sigma_a=930\text{MPa}$, (a) Non-charged, (b) Hydrogen-charged at -20mA.

3-4-4. 長寿命域の疲労特性に及ぼす水素の影響

$N=10^7$ で非破断となった試験片の試験部表面を金属顕微鏡により観察した。その結果、チャージなしの場合には、Heat A 材では最大長さ $100\ \mu\text{m}$ 程度、Heat B 材では約 $30\ \mu\text{m}$ のき裂が認められた(図 3-8)。これらのき裂は停留き裂と推定される。すなわち、チャージなしの場合には、疲労限度は発生した微小き裂の伝ば停留限界であると考えられる。一方、Heat A 材と Heat B 材のいずれにおいても、水素連続チャージ試験で非破断となった試験片の表面にき裂は認められなかった。すなわち、水素連続チャージ下では、チャージなしの場合の疲労限度においてき裂は停留せずに破壊に至り、疲労限度はそれよりも低い応力振幅において、き裂の発生限界として決定されるものと考えられる。

本結果とは対照的に、小川ら⁽¹⁰⁾は SCM435 中の微小き裂の ΔK_{th} が 115MPa 水素ガス中で大気中に比べて低下しないことを報告している。水素による ΔK_{th} の低下の有無を決める主因子の一つとして、材料の強度レベルが考えられる。例えば、引張強さが 1000MPa を大きく上回る SCM435 の ΔK_{th} は、水素の影響下で著しく低下することが報告されている⁽¹⁹⁾。また、一般に、焼戻しマルテンサイト鋼の水素感受性は、引張強さが 1000MPa を超えると大きく上昇することも知られている⁽²⁰⁾。

第 1 章でも述べたように、疲労き裂の進展に伴って、き裂面に残留した引張塑性変形がき裂の開口を妨げようとする、塑性誘起き裂閉口⁽²¹⁾が存在するために、応力振幅がある値以下において、き裂の進展が停止する場合がある。水素連続チャージ試験において、非破断となった試験片の表面にき裂が認められなかった要因として、水素の影響下で塑性誘起き裂閉口が発達し難くなった可能性が挙げられる。すなわち、水素影響下において、き裂の進展に伴う塑性誘起き裂閉口の発達が生じにくくなり、き裂が止まることのできる条件を満たすことができなかつたために、発生したき裂は全て進展し、その結果として停留き裂が存在しなかつたと考えられる。また、他の要因として $\Delta K_{eff,th}$ が低下した可能性も挙げられるが、現時点では解明に至っておらず、今後の課題としたい。

本実験では応力繰返し数 10^7 回における 50%破壊確率を疲労限度としているが、Heat B のような高強度鋼においては、応力繰返し数が 10^7 回を超えるギガサイクル領域で破壊が起こることが報告されている⁽⁸⁾。従って、本実験で用いた Heat B 材においても繰返し数 10^7 回を超える領域までの疲労試験を行うことで、さらに疲労限度が低下する可能性も考えられる。この点についても、今後のさらなる検証が必要と考えられる。

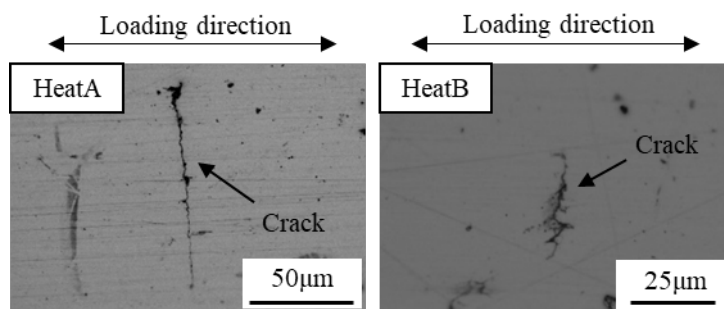


Fig.3-8 Surfaces of non-charged specimens, (Heat A) unbroken at 10^7 cycles at $\sigma_a=500\text{MPa}$, (Heat B) unbroken at 10^7 cycles at $\sigma_a=690\text{MPa}$.

3-4-5. 水素濃度

疲労試験中の水素濃度を明らかにするため、回転曲げ疲労試験終了後、すみやかに試験片平行部を湿式切断にて採取し、昇温脱離水素分析を実施した。図 3-9 に、昇温脱離水素分析結果の例を示す。室温から 300°C までに水素放出のピークが認められる。この温度域で放出された水素は、室温で材料中を比較的高速で移動する拡散性水素であると考えられる。図 3-9 において、 100°C 付近と、 200°C 付近にそれぞれピークが認められる。この傾向は Heat A 材における一部の試験片に認められたが、 100°C 付近のピークのみが認められる試験片も存在した。この要因については現時点で不明であるが、図 3-4 に示したように、 $S-N$ 曲線において、疲労強度のばらつきは少ないことから、主として 100°C 付近のピークに相当する水素が疲労強度に影響を及ぼしていたと考えられる。

図 3-10 に、Heat A 材における負荷応力振幅と試験片の拡散性水素濃度の関係を示す。図 3-10 には、プレチャージとして電流値 -20mA にて 24 時間の水素チャージを施し、その後直ちに試験片平行部の拡散性水素の濃度を測定した結果、および $\sigma_a=640\text{MPa}$ において電流値を 0mA として回転曲げ疲労試験を行い、試験片平行部の拡散性水素濃度を測定した結果も併せて示している。図 3-10 に示した測定結果では、負荷応力振幅と拡散性水素濃度の間に明瞭な相関は認められなかったが、水素連続チャージ下において確実に試験片中に水素が侵入したことを確認できた。また、このような傾向は Heat B 材においても同様であった。

疲労試験の実施にあたり、ゲル状の電解液を電解セルに充填してから水素チャージを開始するまでの間に、最大で数時間の待機時間が存在した。試験毎の待機時間の差によって、試験片表面に生成する不動態被膜の厚みが僅かに異なり、それが拡散性水素の侵入量に影響を与えた可能性がある。いずれにしても、図 3-10 で示される試験片毎の水素濃度のばらつきに対し、図 3-4 の $S-N$ 曲線においてはばらつきが少ないことから、本電解水素チャージにより水素が疲労寿命に一定の影響を与えたと判断できる。よって、本実験方法により、水素環境中で使用される鋼材のスクリーニングに使用できると考えられる。さらに今後、試験片中の水素濃度を適切に制御できるようになれば、実験結果を高圧水素環境中で取得した結果と関係づけられるようになり、取得データの高圧水素用機器の強度設計への展開も期待される。

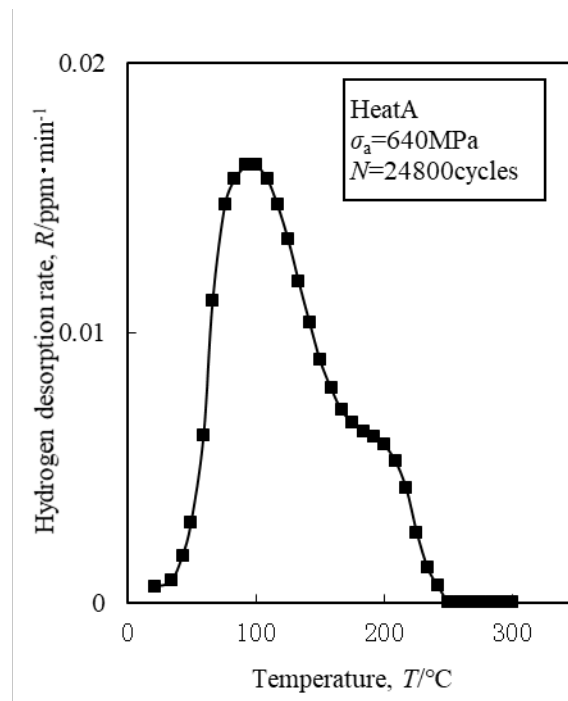


Fig.3-9 Profiles of thermal desorption analysis for hydrogen.

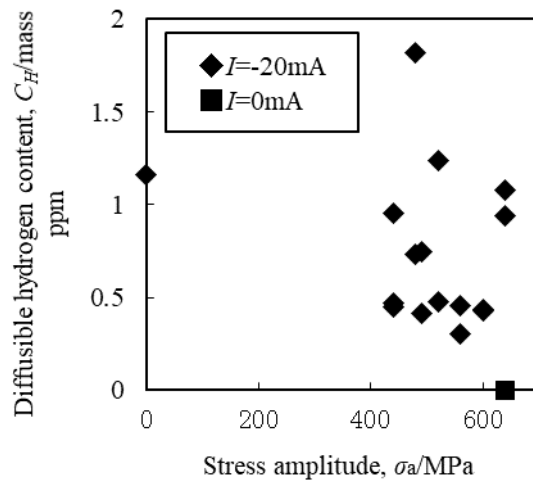


Fig.3-10 Relationship between diffusible hydrogen content and stress amplitude.

3-5. 結言

本章では、水素連続チャージ下にて低合金鋼 SCM435 の回転曲げ疲労試験を行い、疲労特性に及ぼす水素の影響を調査した。得られた結論は以下の通りである。

- (1) Heat A 材(TS996MPa)において、チャージなしの場合と水素連続チャージした場合に、 $N < 4 \times 10^5$ の短寿命域における両対数の $S-N$ 曲線における傾きは、ほぼ一致した。また、水素連続チャージ下では、 $N < 4 \times 10^5$ の比較的短寿命の領域において疲労寿命が低下する傾向が認められた。ステアケース法により求めた疲労限度は、水素連続チャージにより約 25MPa (約 5%) 低下した。
- (2) Heat B 材(TS1691MPa)において、水素連続チャージ下では、 $N < 6 \times 10^5$ の比較的短寿命の領域において疲労寿命が低下する傾向が認められた。ステアケース法により求めた疲労限度は、水素連続チャージにより約 235MPa (約 32%) 低下した。また、破面観察の結果から、水素連続チャージによる疲労寿命の低下は、水素助長継続疲労き裂進展機構による疲労き裂進展の加速によるものと考えられた。
- (3) 疲労限度において非破断となった試験片の表面には、Heat A 材(TS996MPa)と Heat B 材(TS1691MPa)のいずれも、チャージなしの場合には、試験片平行部にき裂が認められたが、水素連続チャージの場合には認められなかった。この要因として、水素の影響下で塑性誘起き裂閉口が発達しにくくなった可能性や、 $\Delta K_{\text{eff,th}}$ が低下した可能性が考えられた。

第3章の参考文献

- (1) JIS B 1081, “ねじ部品 引張疲労試験 試験方法及び結果の評価 ”(1997).
- (2) (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).
- (3) 吉川紀之, 萩原芳彦, 国尾武, “結晶粒度のすべり発生, き裂発生, 進展におよぼす影響について(その 1, フェライト結晶粒度と ϵ_0 との関係)”, 日本機械学会論文集, Vol. 36, No. 281(1970), pp. 9-16.
- (4) 福原照明, “切欠き材の疲れに及ぼす結晶粒大きさの影響(その 1, 深い回転双極体切欠き試験片による回転曲げ疲れ試験)”, 日本機械学会論文集, Vol. 38, No. 305(1972), pp. 1-7.
- (5) 中沢一, 小林英男, 森田明弘, 飯倉省一, 宮内和人, 石井良男, “結晶粒の大きさを変えた低炭素鋼平滑および切欠き材の疲れき裂の挙動と疲れ限度”, 日本機械学会論文集, Vol. 40, No. 329(1974), pp. 9-22.
- (6) 長谷川典彦, 加藤容三, 中島正貴, “低炭素鋼の高温疲労強度に及ぼす結晶粒寸法の影響”, 日本機械学会論文集, Vol. 43, No. 370(1977), pp. 1995-2002.
- (7) 鹿毛正治, 西谷弘信, “低炭素鋼の疲労き裂発生および伝ばに及ぼす結晶粒大きさの影響(疲労過程の表面連続観察による検討)”, 日本機械学会論文集(A 編), Vol. 51, No. 461(1977), pp. 3-9.
- (8) 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.
- (9) H. Matsunaga, M. Yoshikawa, R. Kondo, J. Yamabe and S. Matsuoka, “Slow strain rate tensile and fatigue properties of Cr-Mo and carbon steels in a 115MPa hydrogen gas atmosphere”, International Journal of Hydrogen Energy 40(2015), pp. 5739-5748.
- (10) Y. Ogawa, H. Matsunaga, J. Yamabe, M. Yoshikawa and S. Matsuoka, “Fatigue limit of carbon and Cr-Mo steels as a small fatigue crack threshold in high -pressure hydrogen gas”, International Journal of Hydrogen Energy 43 (2018), pp. 20133-20142.
- (11) 宮本泰介, 松尾尚, 小林信夫, 向家佑貴, 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.
- (12) Y. Ogawa, H. Matsunaga, J. Yamabe, M. Yoshikawa and S. Matsuoka, “Unified evaluation of hydrogen-induced crack growth in fatigue tests and fracture toughness tests of a carbon steel”, *International Journal of Fatigue* 103(2017), pp. 223-233.
- (13) 松岡三郎, 堤紀子, 村上敬宜, “炭素量 0.08mass%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. 44-53.
- (14) S. Matsuoka, J. Yamabe and H. Matsunaga, “Criteria for determining hydrogen compatibility and the mechanisms for hydrogen-assisted, surface crack growth in austenitic stainless steels”, *Engineering Fracture Mechanics* 153(2016), pp. 103-127.
- (15) Y. Ogawa, S. Okazaki, O. Takakuwa, H. Matsunaga, “The roles of internal and external hydrogen in the deformation and fracture processes at the fatigue crack tip zone of metastable austenitic stainless steels”, *Scripta Materialia* 157(2018), pp. 95-99.
- (16) J. Yamabe, H. Itoga, T. Awane, T. Matsuo, H. Matsunaga and S. Matsuoka, “Pressure Cycle Testing of Cr-Mo Steel Pressure Vessels Subjected to Gaseous Hydrogen”, *Journal of Pressure Vessel Technology* 138(2016).
- (17) D. Birenis, Y. Ogawa, H. Matsunaga, O. Takakuwa, J. Yamabe, O. Prytz and A. Thogersen, “Interpretation of hydrogen-assisted fatigue crack propagation in BCC iron based on dislocation structure evolution around the crack wake”, *Acta materialia* 156(2018), pp. 245-253.
- (18) Y. Ogawa, D. Birenis, H. Matsunaga, A. Thogersen, O. Prytz, O. Takakuwa and J. Yamabe, “Multi-scale observation of hydrogen-induced, localized plastic deformation in fatigue-crack propagation in a pure iron”, *Scripta Materialia* 140(2017), pp. 13-17.
- (19) 長田淳治, Nicolas Guy, 村上敬宜, “マルテンサイト系ステンレス鋼の疲労強度に及ぼす水素チャージの影響”, *材料*, Vol. 54, No. 12(2005), pp. 1217-1224.

- (20) 筒井光範, 山田隆志, 大塚陸郎, “クロムモリブデン鋼の水素脆性感受性に及ぼす焼もどし温度の影響”, 日本金属学会誌, Vol. 48, No. 2(1984), pp. 144-150.
- (21) W. Elber, “The Significance of Fatigue Crack Closure”, Damage Tolerance in Aircraft Structures, ASTM STP 486, American Society for Testing and Materials (1971), pp.230-242.

第4章 高圧水素中回転曲げ疲労試験方法の開発

4-1. はじめに

第1章で述べた通り、従来の水素ガス中での疲労試験方法には、繰返し数 N が 10^6 回を超える高サイクル領域の疲労試験を実施するうえで、大きく2つの技術課題がある。1つ目の課題として、軸荷重型の疲労試験は、試験容器と荷重軸との間に存在するシールが、繰返しの摺動に耐えられるように試験周波数が制限されているため、高速の試験が困難であることが挙げられる。軸荷重型の疲労試験機を用いた Matsunaga ら⁽¹⁾や小川ら⁽²⁾の研究においても、水素ガス中の試験周波数は 1Hz となっている。仮に試験周波数 1Hz にて繰返し数 10^7 回までの疲労試験を実施した場合、約 116 日を要することとなり、高サイクル領域の疲労データを効率的に採取することは困難である。加えて、2つ目の課題として、商用電源の電圧変動や、温度変動等に起因して、試験容器内部のロードセルがドリフトする懸念があり、長時間の試験において、試験荷重の確からしさを維持することが困難であることが挙げられる。

一方で、板曲げ疲労試験⁽³⁾や、共振疲労試験⁽⁴⁾では数十 Hz での試験が可能であるが、応力勾配や危険体積の影響により、得られる疲労強度は引張圧縮疲労試験のものよりも高めとなる場合がある。板曲げ疲労試験機を用いた宮本ら⁽⁵⁾の研究では、SCM435 の平滑平板試験片を用いて、大気中と 70MPa 水素中とで $S-N$ 特性を調査している。得られた疲労試験結果と、NIMS⁽⁶⁾データとの比較も行っているが、大気中と水素中のいずれの疲労強度も、NIMS の引張圧縮疲労試験で得られた疲労強度よりも高めとなっている。また、共振疲労試験機を用いた石崎ら⁽⁴⁾の研究では、炭素鋼(S45C, S35C, S25C, S10C)の焼きならし材を用いて、大気中と 10MPa 水素ガス中で疲労試験を実施している。得られた疲労強度は、NIMS^(7,8,9)の引張圧縮疲労試験で得られた疲労強度と比較して、高めとなっている。

これらの疲労試験方法の他に、広く用いられている疲労試験方法として、回転曲げ疲労試験が挙げられる。回転曲げ疲労試験においても、応力勾配や危険体積の影響から、得られる疲労強度は引張圧縮疲労試験に対して高めとなる場合があるが^(10,11)、引張圧縮疲労試験機や、板曲げ疲労試験機等と比較して、試験機の構造がシンプルであり、古くから用いられている試験方法であることから、既存の疲労データは多い。

以上の背景から、高圧水素ガス中で高速の疲労試験が可能で、かつ得られた疲労データを NIMS 等の既存の大気中疲労データと比較することが可能な、高圧水素中回転曲げ疲労試験方法の開発に取り組んだ。第4章では、その開発内容について説明する。

4-2. 試験機の開発

4-2-1. 試験機の狙い

試験機の模式図を図 4-1 に示す。疲労試験方法として、ロードセルを必要としない、回転曲げ疲労試験を選択した。回転曲げ疲労試験は NIMS の疲労データシートをはじめとする数多くの調査や研究に用いられている手法であり、比較可能な既存データも多い。

開発した試験機は、試験容器内に回転曲げ疲労試験機構を格納し、高圧水素ガス中で回転曲げ疲労試験を行う試験機構造とした。回転動力の伝達方法としては、宮本ら⁽³⁾の開発した板曲げ疲労試験機でも用いられたマグネットドライブ方式を用いた。詳細は後述するが、この方式により、動的なシールを用いることなく、試験容器の外部から内部へ回転の動力を伝達することが可能となる。

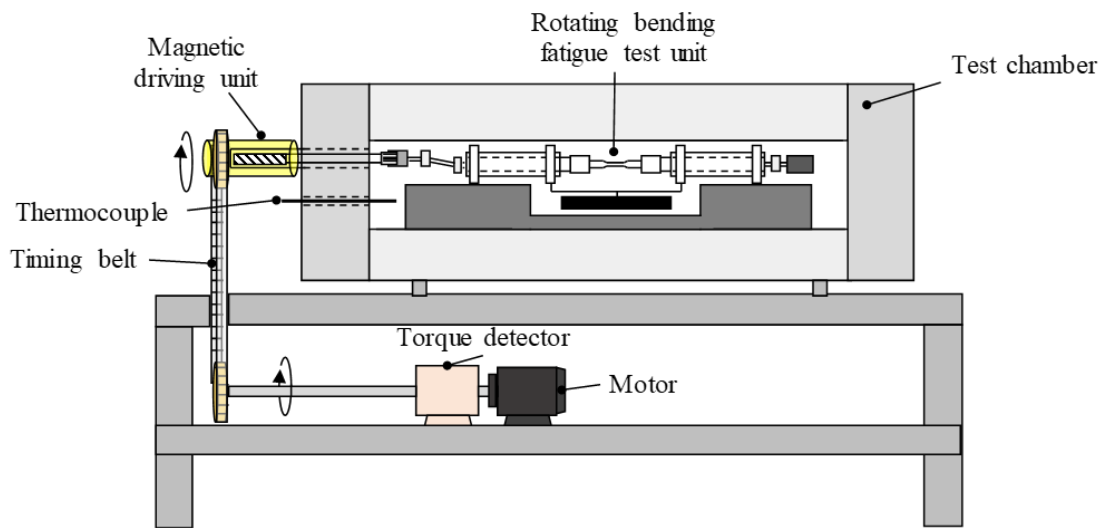


Fig.4-1 Schematic of the fatigue testing machine.

4-2-2. 回転曲げ疲労試験片

回転曲げ疲労試験には、直径 8 mm×長さ 20.8 mm の平行部を有する JIS Z2241 に準拠した 1 号試験片を用いた。図 4-2 に、回転曲げ疲労試験片の形状を示す。

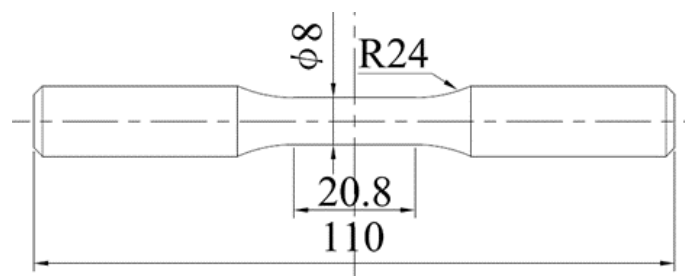


Fig.4-2 Shape and dimensions of test specimen (mm).

4-2-3. 回転曲げ疲労試験機構

試験容器の内部に格納する回転曲げ疲労試験機構の模式図を図 4-3 に示す。回転曲げ疲労試験機構の外観を図 4-4 に示す。図 4-3 の模式図において、支点 A は回転方向に対して自由度を持つ(図中赤矢印)。また、支点 D は回転方向と水平方向に対して自由度を持つ(図中青矢印)。支点 A と支点 B 間の長さ L_{AB} 及び、支点 C と支点 D 間の長さ L_{CD} はそれぞれ 200mm とした。

回転曲げ疲労試験機構は、試験の度に試験容器から取り出し・挿入が可能であり、また試験容器内に格納するため、既存の大気中回転曲げ疲労試験機と比較して、大幅に鉛直方向の寸法が小さくなるような設計とした。試験片に荷重を負荷するための重錘は、試験容器の内壁に触れないように、フラットな形状(かまぼこ型)とした(図 4-5)。また、重錘の両端には樹脂製のキャスターを設置した(図 4-6)。これにより、試験片が破断し、重錘が落下した際に試験容器の内壁に重錘の金属部が打ち付けられることを防ぎ、内壁を損傷から保護することができる。加えて、試験後に試験容器から内部ユニットを取り出す際に、重錘を容易に取り出すことが可能となる。

試験の荷重レベルに合わせて数種類の重錘を作製し、応力振幅において 58MPa～600MPa の試験に対応した。

JIS Z2274⁽¹²⁾に準拠し、回転曲げ疲労試験機構の回転軸の中心と、試験片の軸の中心とのずれが 50 μ m 以下となるよう、コレットチャックを用いて試験片の両端を保持する構造とした

(図 4-7).

応力繰返し数は、図 4-3 の模式図における支点 D 側に 1/100 減速ギアと、古里精機製作所製機械式カウンタ LB-907 を設置し、試験後にカウンタの表示を読み取ることで測定した(図 4-8).

マグネットドライブの回転軸は端部にスプライン形状を有しており、回転曲げ疲労試験機構における支点 A 側に設けたスプライン受け部品と嵌合させることで、試験容器外部から伝達された回転動力を受ける構造とした。スプライン受け部品の形状を図 4-9 に示す。スプライン受け部品の内部形状は、マグネットドライブの回転軸の端部に設けたスプラインとの嵌合を容易にするため、テーパを有する構造とした。

回転曲げ疲労試験機構において、マグネットドライブの回転軸の中心と、回転曲げ疲労試験機構の 4 点曲げ回転軸の中心のずれ及び、軸長さのずれを吸収するため、支点 A 側にユニバーサルジョイントを設けた。ユニバーサルジョイントと、回転曲げ疲労試験機構の 4 点曲げ回転軸とを締結するための六角穴付き止めねじは、試験時に過大なトルクが負荷された際に、ねじが 4 点曲げ回転軸に対して滑る構造とした。これは、試験時に回転曲げ疲労試験機構に過大なトルクが負荷された場合に、回転曲げ疲労試験機構へのトルク伝達を停止し、回転曲げ疲労試験機構の損傷防止を図ったものである。

試験の開始前に、楔形の治具(図 4-10)をカウンタの下部に設置し(図 4-11)、試験機の起動時に低周波数域を通過する際の共振を抑制する構造とした。なお、試験時において、カウンタは鉛直上向きに変位するため、試験中にこの楔形の治具がカウンタに触れることによって、試験荷重が変化することはない構造となっている。

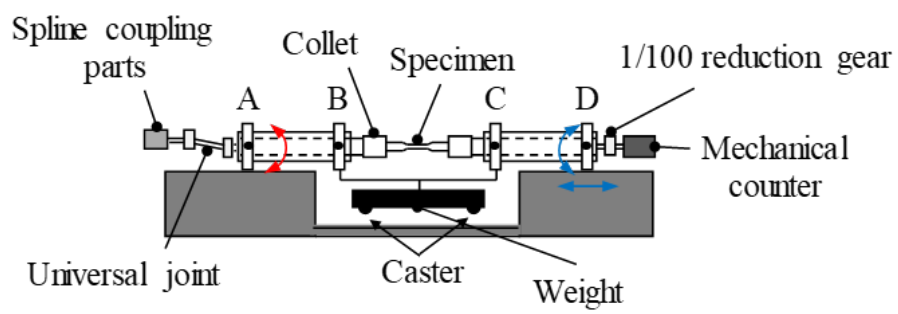


Fig.4-3 Schematic of the rotating bending fatigue test unit.

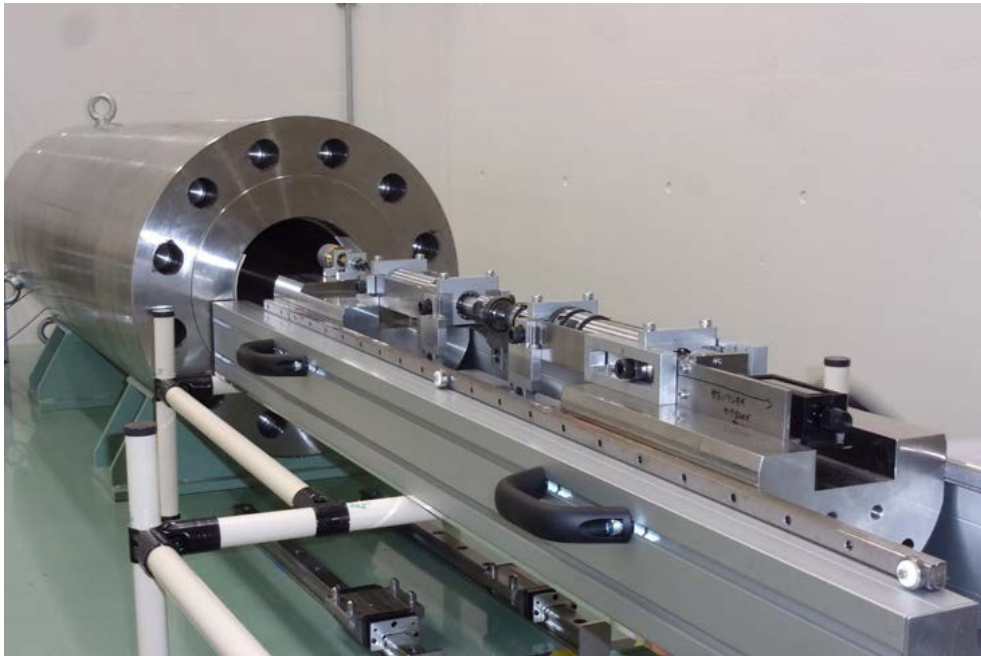


Fig.4-4 Rotating bending fatigue test unit.

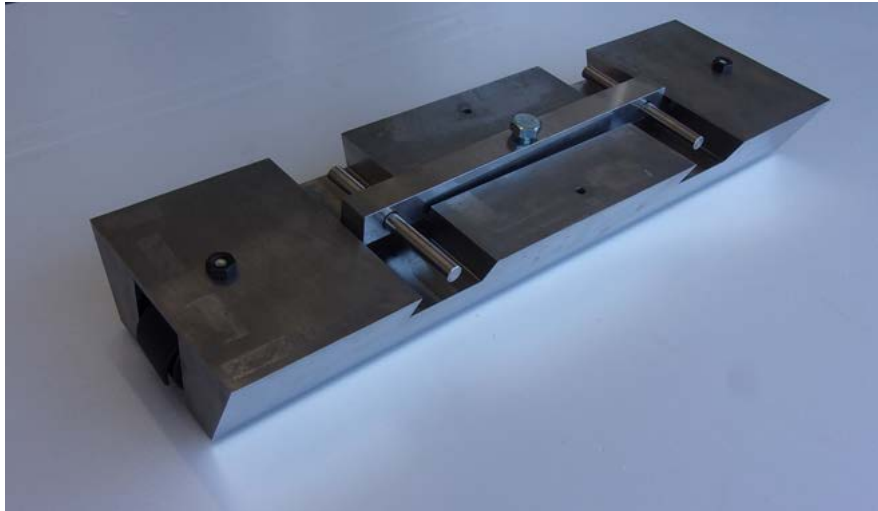


Fig.4-5 Weight.

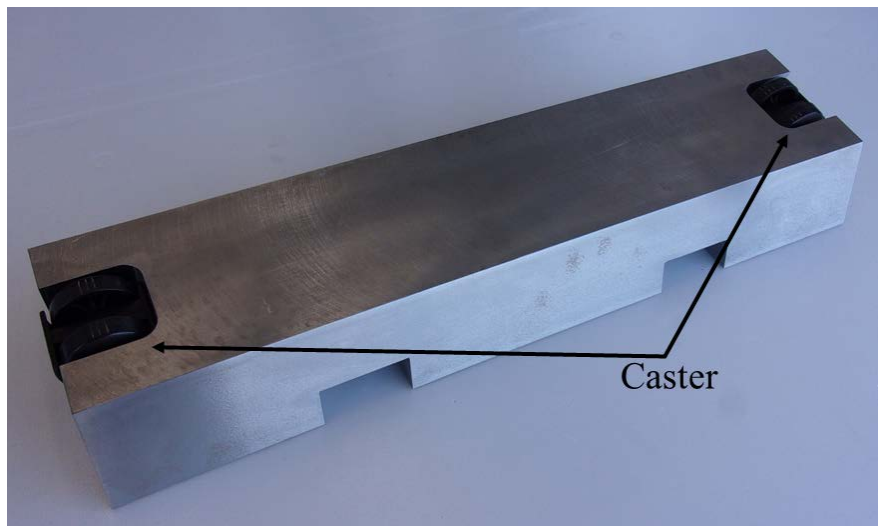


Fig.4-6 Caster of weight.

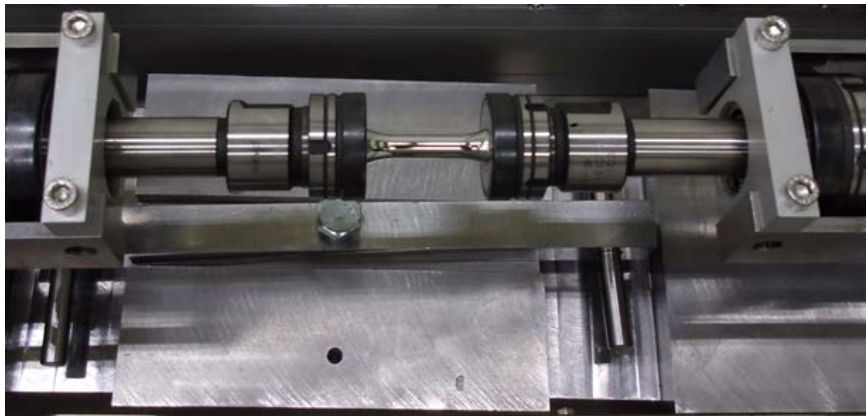


Fig.4-7 Collet chuck for holding specimen.

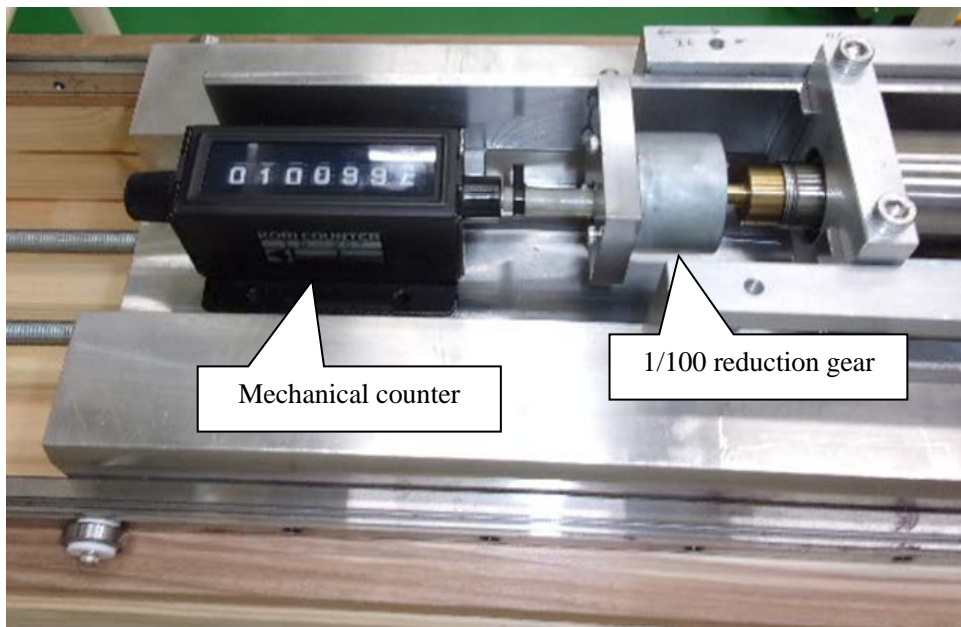


Fig.4-8 Mechanical counter and 1/100 reduction gear.

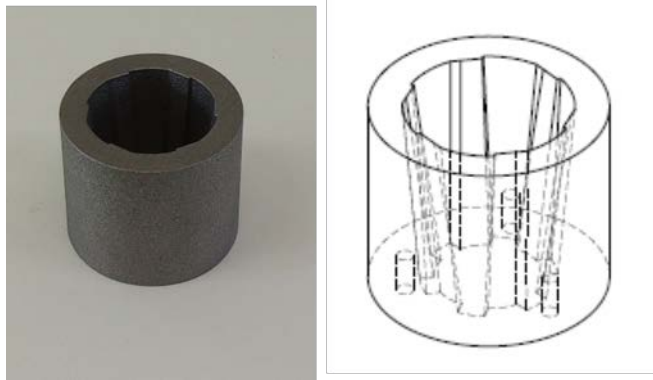


Fig.4-9 Spline coupling parts.



Fig.4-10 Wedge-shaped parts.

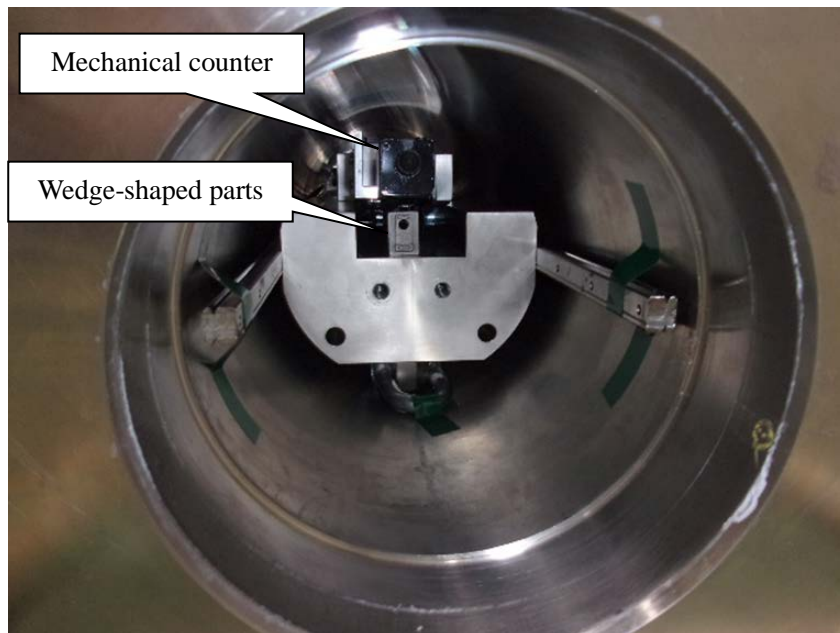


Fig.4-11 Installation position of wedge-shaped parts.

4-2-4. 試験容器

試験容器は、水素ステーションやFCVの高圧水素用機器に使用される鋼材の疲労試験を想定し、設計圧力 99MPa、常用圧力 90MPa とした。試験容器は両端に蓋を有する円筒形状であり、直径 500mm、長さ 1800mm である。また、回転曲げ疲労試験機構を格納する空洞部分は直径 200mm、長さ 1296mm である。

筆者らは開発の当初、試験容器の内径を 300mm とし、素材としてオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316 の固溶化熱処理材を用いることを検討した。しかしながら、SUS316 を素材に用い、公式による設計(安全係数 $S=4$)を適用した場合、内径 300mm を確保するためには外径を 1200mm とする必要があった。これは、重量に換算すると約 23t となり、重量が大き過ぎることが課題となった。そこで、試験容器の内径を 200mm とし、加えて素材の強度を高めることによる軽量化を図り、オーステナイト系耐熱鋼 SUH660 を用いることとした。これにより、試験容器の重量を約 2.5t まで軽量化することができた。

試験容器の外観を図 4-12 に示す。試験容器は、圧力計と K 熱電対を備えており、試験中の試験容器内の水素ガス圧力と、温度の測定が可能である。

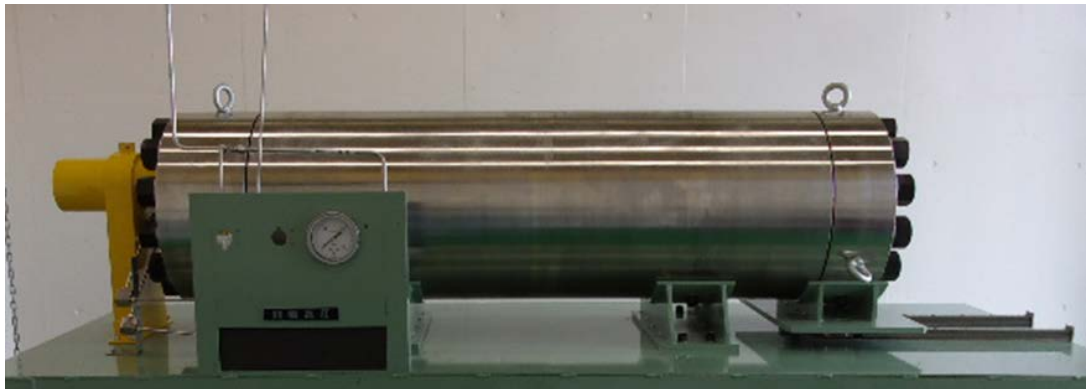


Fig.4-12 Test chamber.

4-2-5. マグネットドライブ

マグネットドライブの模式図を図 4-13 に示す。また、外観を図 4-14 に示す。マグネットドライブは試験容器の圧力隔壁外の大気環境側に磁石を設けた円筒を有し、圧力隔壁内の高圧水素環境側には、磁石を設けた回転軸を有している。磁力は圧力隔壁を透過するため、大気環境側の円筒を回転させることで、高圧水素環境側の回転軸も回転する仕組みとなっている。磁力が圧力隔壁を透過する作用を利用して動力を伝達する仕組みのため、回転軸に動的なシールを設ける必要がなく、シールの摩耗損傷による水素ガスの漏洩が起こらない。従って、繰返し数 10^6 回を超える高サイクル領域までの疲労試験を高速かつ、安定に実施することが可能になる。なお、圧力隔壁の周囲を磁石が回転することで生じる渦電流によって、圧力隔壁には発熱が生じる。そこで、後述する本試験機を用いた回転曲げ疲労試験では、長時間の試験を安全に実施するため、回転速度は 990rpm とした。

圧力隔壁内の回転軸の先端はスプライン形状を有しており(図 4-15)、4-2-2 節で述べた回転曲げ疲労試験機構のスプライン受け部品と嵌合させることで、回転の動力を伝達する仕組みとした。

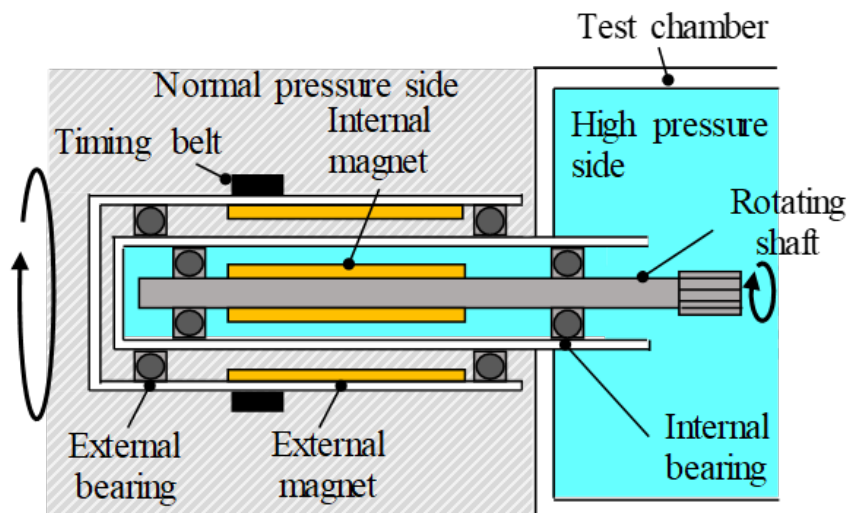


Fig.4-13 Schematic of magnetic driving unit.



Fig.4-14 Magnetic driving unit.



Fig.4-15 Spline of magnetic driving unit.

4-2-6. 駆動機構

試験の動力には住友重機械工業製の3相 200V×0.4kW 耐圧防爆インバーターモーター T-80M を用いた(図 4-16). モーターはインバーターを用いて制御し, モーター起動時はソフトスタート, 停止時はソフトストップとなるように制御した. モーターの回転数はインバーターを用いて 990rpm とした. なお, モーターと 4-2-4 節で述べたマグネットドライブは, タイミングベルトで接続されており(図 4-17), モーターの回転数とマグネットドライブの回転数が等しくなる構造とした.

モーターには小野測器製耐圧防爆トルク検出器 EZ-500 を接続した(図 4-18). これは試験中に, モーターのトルク変化を測定することにより, 試験片の破断を試験容器を開放することなく, 検知することを図ったものである.



Fig.4-16 Inverter motor.

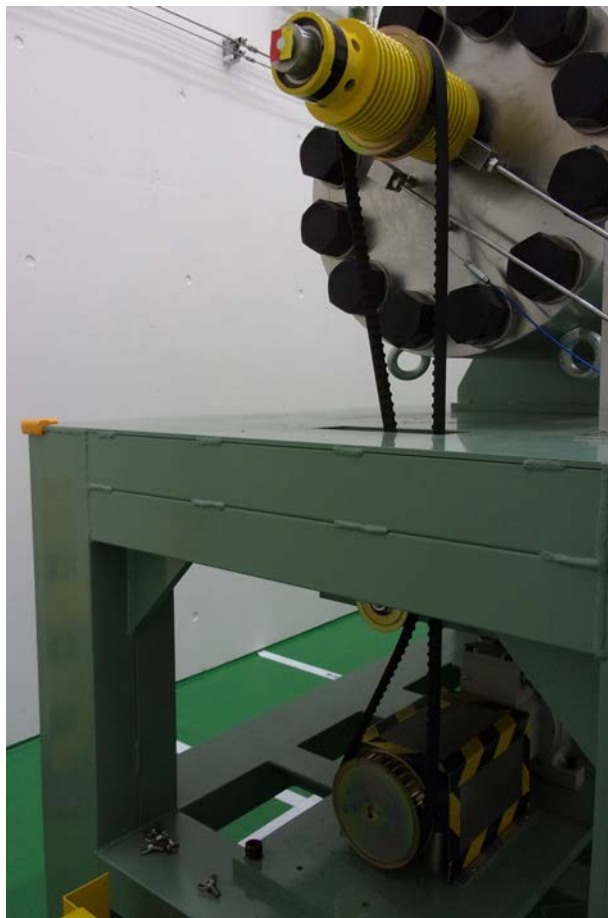


Fig.4-17 Timing belt.



Fig.4-18 Torque detector.

4-2-7. 水素ガス昇圧装置

水素ガス昇圧装置は、2基のエアブラスターを用いて3段昇圧する方式とした。高純度水素ガスの供給源には、水素ガスポンプを用いた。

4-3. 試験荷重の測定

試験に用いる重錘の重量と、試験の応力振幅の関係を確認するため、下記の測定を実施した。

測定においては、JIS G4105に準拠したSCM435の直径28mm圧延まま状態の丸棒に焼入れ・焼戻し熱処理を施し、その後、JIS Z2241に準拠した1号試験片に機械加工したものを用いた。なお、焼入れ・焼戻し熱処理後の引張強さは1496MPaであった。この試験片の平行部の中央において、長手方向の歪を測定するように、歪ゲージを天地で向かい合うように2個取り付け付けた(図4-19)。

重錘を回転曲げ疲労試験機構に取り付け、試験片表面の歪を測定した。重錘は重量の異なる7種類を用いた。測定において、2つの歪ゲージの向きが天地方向となるように調整し、静止させた状態で、サンプリングレート1秒にて120秒間、歪を測定した。その後、試験片を180°回転させて、再度ひずみ値を測定した。引張側(地側の歪ゲージ)の歪の120秒間平均値を T 、圧縮側(天側の歪ゲージ)の歪の120秒間平均値を C とし、式4-1から求められる歪 S を式4-2に代入することで、応力振幅 σ_a (MPa) を算出した。

$$S = (T - C) / 2 \quad (4-1)$$

$$\sigma_a = E \times S \times 10^3 \quad (4-2)$$

ここで、 E はヤング率であり、205GPaを用いた。

測定により得られた重錘の重量 W (kg) と、応力振幅 σ_a (MPa) の関係を図4-20に示す。

なお、図4-20には得られたデータを用いて求めた回帰直線と回帰式も示している(式4-3)。

$$\sigma_a = 18.88 \times W + 58.14 \quad (4-3)$$

さらに、図4-20には、試験片や回転曲げ疲労試験機構の重量が存在しないと仮定した場合の理論値として、4点曲げ疲労試験における、 W (kg) と σ_a (MPa) との関係式(4-4)も併せて示している。

$$\sigma_a = (1019 \times W \times g) / d^3 = 19.52 \times W \quad (4-4)$$

ここで, d は試験片の直径(mm), g は重力加速度である.

測定結果において, 回帰直線の決定係数 R^2 は 1.00 であった. また, 回帰直線の傾きは 18.88 であり, 式 4-4 の傾き 19.52 とほぼ一致した. 図 4-20 において, 測定結果が直線であること, 傾きが理論値である式 4-4 の傾きとほぼ等しいことから, 開発した試験機は 4 点曲げ試験が成立していると考えられる. そこで, 後述する第 5 章においては, この式 4-3 の回帰式を用いて, 回転曲げ疲労試験に要する重錘の重量を求めることとした.

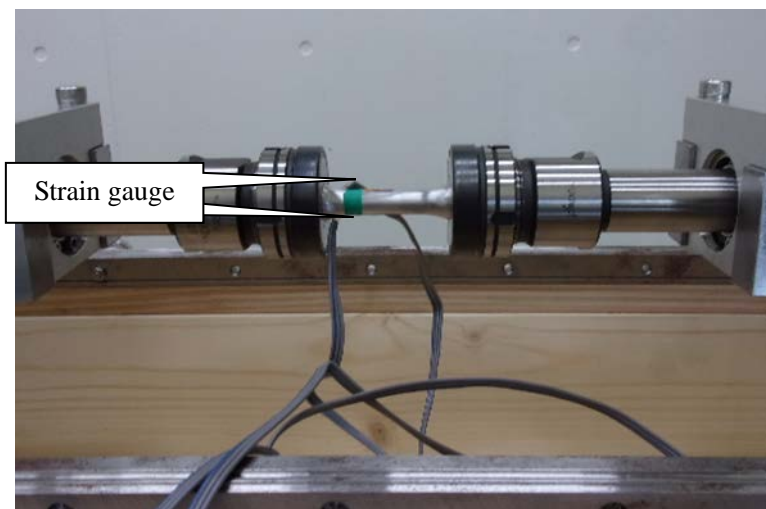


Fig.4-19 Mounting position of strain gauge.

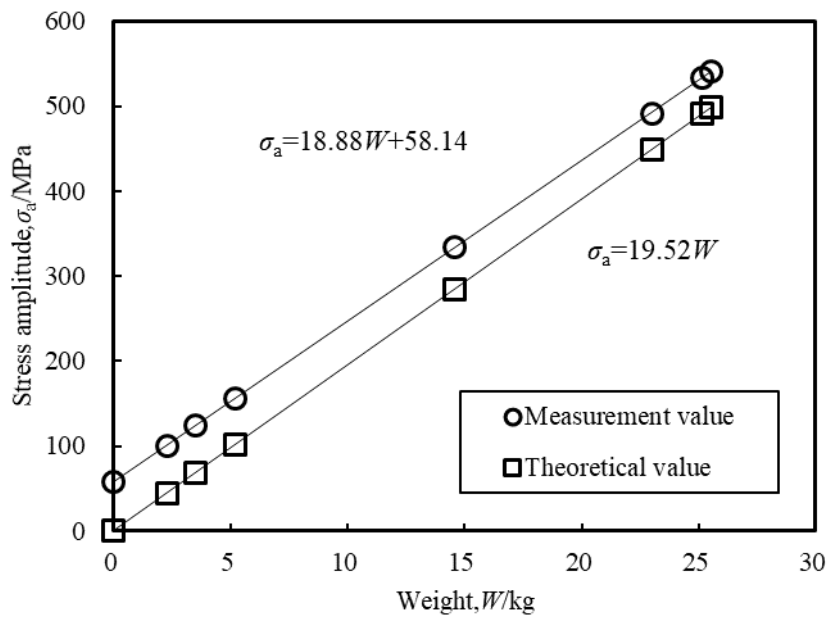


Fig.4-20 Relationship between weight and stress-amplitude.

4-4. 試験片の破断検知

4-2-6 節で述べた、駆動用のモーターに接続したトルクセンサーを用いて、回転曲げ疲労試験中のトルクの推移を測定し、試験片が破断した際にトルク値に変化が生じるかを確認するため、以下の実験を行った。

回転曲げ疲労試験には、JIS G4105 に準拠した SCM435 の直径 28mm 圧延まま状態の丸棒に焼入れ・焼戻し熱処理を施し、その後、JIS Z2241 に準拠した 1 号試験片に機械加工したものをを用いた。なお、焼入れ・焼戻し熱処理後の引張強さは 996MPa であった。回転曲げ試験は室温・大気中にて実施し、応力振幅は 600MPa とした。また、回転曲げ疲労試験の回転数は 990rpm とした。試験開始時(モーター起動時)から、試験片が破断した後にモーターを停止するまでのトルクの推移をサンプリングレート 1 秒で測定した。

図 4-21 に試験中におけるトルクセンサーからの出力電圧の推移を示す。試験片の破断までの応力繰返し数は 6.72×10^4 回であった。回転曲げ疲労試験の回転速度は 990rpm であることから、試験片は試験開始から約 4000 秒で破断したと考えられる。図 4-21 において、試験片が破断したと考えられる 4000 秒前後のトルクセンサーの出力電圧に変化は認められず、モーター起動時からモーター停止時までほぼ一定の値を示した。このことから、トルクセンサーを用いて、試験中のトルクの推移を測定することにより、試験片の破断を検知することは困難と判断した。

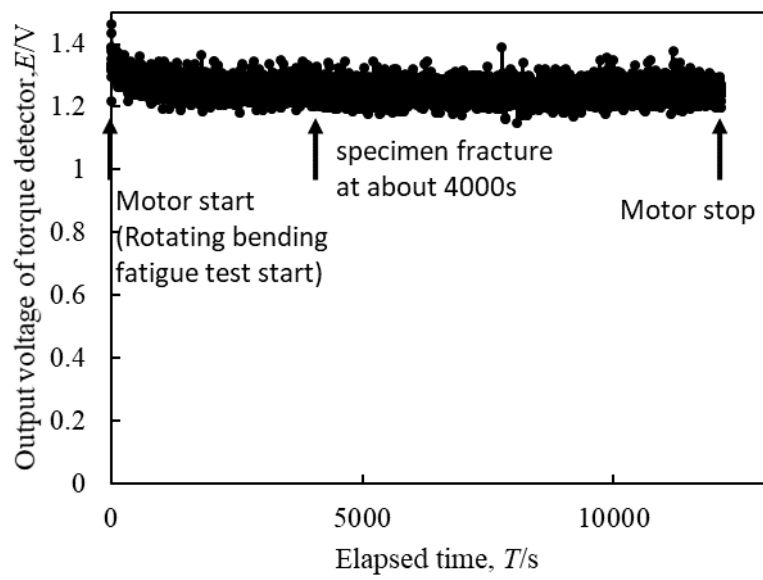


Fig.4-21 Transition of output voltage of torque detector.

4-5. 70MPa 高圧水素ガス中の応力繰り返し数 10^7 回試験

開発した試験機を用いて、応力繰り返し数 10^7 回を打ち切り回数とする回転曲げ疲労試験を実施し、試験中の水素ガス圧力変化、水素ガス温度の変化、および回転曲げ疲労試験機構の損傷の有無を確認した。

回転曲げ疲労試験には、JIS G4105 に準拠した SCM435 の直径 28mm 圧延まま状態の丸棒に焼入れ・焼戻し熱処理を施し、その後、JIS Z2241 に準拠した 1 号試験片に機械加工したものをを用いた。なお、焼入れ・焼戻し熱処理後の引張強さは 996MPa であった。

回転曲げ疲労試験の回転速度は 990rpm(16.5Hz)、応力振幅は 468MPa とした。また、水素ガスの圧力は 70MPa、試験温度は室温とした。なお、試験には濃度 99.99999%の水素ガスを用いた。

試験容器に水素ガスを充填する前に、試験容器内に、窒素ガス置換と水素ガス置換を実施した。窒素ガス置換工程においては、試験容器に窒素ガスを圧力 1.5MPa 以上に充填し、その後圧力 0MPa まで放出することを 5 回繰り返した。続く水素ガス置換工程においては、試験容器に水素ガスを圧力 1.5MPa 以上に充填し、その後圧力 0MPa まで放出することを 5 回繰り返した。

表 4-1 に回転曲げ疲労試験中における、試験容器内の水素ガス圧力と水素ガス温度の測定結果を示す。試験の開始から終了まで、水素ガス圧力と水素ガス温度に大きな変化が生じないことを確認した。

また、試験終了後に、試験容器から回転曲げ疲労試験機構を取り出し、破損や変形がないことを確認した。

70MPa 高圧水素中で、回転曲げ疲労試験による $N = 10^7$ までの疲労データを取得した例は、著者が知る限りは世界初であり、高圧水素用機器への低合金鋼の適用を検討していく上で、無限寿命設計に必要な材料の疲労限度を取得するための非常に重要な評価手法を確立したと考えられる。

Table 4-1 Transition of hydrogen gas pressure and hydrogen gas temperature.

Test time(h)	Hydrogen gas pressure(MPa)	Hydrogen gas temperature(°C)
0	70	17
83	71	22
171	70	19

4-6. 結言

高圧水素中回転曲げ疲労試験方法の開発に取り組んだ。

試験容器内に回転曲げ疲労試験機構を格納し、マグネットドライブ方式により、動的なシールを用いることなく、試験容器の外部から内部へ回転の動力を伝達する構造とすることで、高圧水素ガス中で回転速度 990rpm(16.5Hz)の回転曲げ疲労試験が可能な試験方法を開発した。試験荷重の負荷には重錘を用い、試験中の荷重ドリフトが起こらない構造とした。

歪ゲージを用いて、重錘の重量と、応力振幅の関係を測定した結果、4 点曲げ試験が成立していることを確認した。

70MPa 高圧水素ガス中にて、応力繰返し数 10^7 回を打ち切り回数とする回転曲げ疲労試験を実施した結果、試験中の水素ガスの温度は安定しており、水素ガス圧力の低下は認められなかった。また、回転速度 990rpm(16.5Hz)において、試験機の共振は認められなかった。

70MPa 高圧水素中で、回転曲げ疲労試験による $N = 10^7$ までの疲労データを取得した例は著者が知る限りは世界初であり、高圧水素用機器への低合金鋼の適用を検討していく上で、無限寿命設計に必要な、材料の疲労限度を取得するための、非常に重要な評価手法を確立したと考えられる。

第 5 章では、開発した回転曲げ疲労試験方法を用いて、高圧水素ガス中における SCM435 の回転曲げ疲労特性について調査した結果を述べる。

第4章の参考文献

- (1) H. Matsunaga, M. Yoshikawa, R. Kondo, J. Yamabe and S. Matsuoka, “Slow strain rate tensile and fatigue properties of Cr–Mo and carbon steels in a 115MPa hydrogen gas atmosphere”, International Journal of Hydrogen Energy 40(2015) 5739–5748.
- (2) Y. Ogawa, H. Matsunaga, J. Yamabe, M. Yoshikawa and S. Matsuoka, “Fatigue limit of carbon and Cr–Mo steels as a small fatigue crack threshold in high -pressure hydrogen gas”, International Journal of Hydrogen Energy 43(2018) 20133–20142.
- (3) 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.
- (4) 石崎敬之, 久保田祐信, 近藤良之, “炭素鋼の高サイクル疲労特性におよぼす 10MPa 水素ガス環境の影響”, 日本材料学会学術講演会講演論文集, Vol. 60th (2011), pp. 133–134.
- (5) 宮本泰介, 松尾尚, 小林信夫, 向家佑貴, 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.
- (6) (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).
- (7) (独)物質・材料研究機構(NIMS), “機械構造用炭素鋼 S45C(0. 45C)の低サイクル疲れ特性データシート”, 疲労データシート(FDS), No. 44(1985).
- (8) (独)物質・材料研究機構(NIMS), “機械構造用炭素鋼 S35C(0. 35C)の低サイクル疲れ特性データシート”, 疲労データシート(FDS), No. 39(1984).
- (9) (独)物質・材料研究機構(NIMS), “機械構造用炭素鋼 S25C(0. 25C)の低サイクル疲れ特性データシート”, 疲労データシート(FDS), No. 38(1984).
- (10) 阿部孝行, 古谷佳之, 松岡三郎, “430 度と 500°C で焼戻されたばね鋼 SUP7 の 10^{10} サイクル疲労特性”, 鉄と鋼, Vol.88, No.11(2002), pp.786–792.
- (11) 村上敬宜, “金属疲労 微小欠陥と介在物の影響”, 養賢堂, 東京, (1993).
- (12) JIS Z 2274 : Japanese industrial standards 1974.

第 5 章 SCM435 の高圧水素中回転曲げ疲労特性

5-1. はじめに

第 4 章では、試験容器内に回転曲げ疲労試験機構を格納し、マグネットドライブ方式により、動的なシールを用いることなく、試験容器の外部から内部へ回転の動力を伝達する構造とすることで、高圧水素ガス中で回転速度 990rpm(16.5Hz)の回転曲げ疲労試験が可能な試験方法の開発について説明した。第 5 章では、この開発した試験方法を用いて、高圧水素中にて低合金鋼 SCM435 の回転曲げ疲労試験を行い、その疲労特性に及ぼす高圧水素の影響を明らかにした。以下にその結果を述べる。

5-2. 実験方法

5-2-1. 供試材及び試験片

供試材には、第 3 章の水素連続チャージ中回転曲げ疲労試験で用いた SCM435 と同一溶解番号、同一の圧延ロットの鋼材を用いた。供試材を元に Heat A 材(引張強さ 996MPa)と同一の試験片作製手順により試験片を作製し、試験に用いた。試験片の平行部には、長さ方向に湿式研磨を施した後、ダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨により鏡面仕上げを施した。その後、アセトンを用いて超音波洗浄を施し、回転曲げ疲労試験に供した。

5-2-2. 高圧水素中回転曲げ疲労試験

試験容器に水素ガスを充填する前に、試験容器内に、窒素ガス置換と水素ガス置換を実施した。窒素ガス置換工程においては、試験容器に窒素ガスを圧力 1.5MPa 以上に充填し、その後圧力 0MPa まで放出することを 5 回繰返した。続く水素ガス置換工程においては、試験容器に水素ガスを圧力 1.5MPa 以上に充填し、その後圧力 0MPa まで放出することを 5 回繰返した。

回転曲げ疲労試験の回転速度は 990rpm(16.5Hz)とした。また、水素ガスの圧力は 10MPa および、70MPa、試験温度は室温とした。なお、水素ガス中に含まれる不純物が、疲労き裂進展速度に影響を及ぼすとの調査結果が報告されている^(1, 2)。そこで、本研究における高圧水素ガス中回転曲げ疲労試験には、疲労特性に及ぼす不純物の影響を避けるため、濃度 99.99999%の水素ガスを用いた。

また、比較のため、同じ試験機を用いて大気中でも試験を行った。

5-3. 実験結果

図 5-1 に回転曲げ疲労試験の結果を示す. 10MPa 高圧水素中では, $\sigma_a = 361\text{MPa}$ において $N = 10^7$ の長寿命領域で非破断となる結果が得られた.

70MPa 高圧水素中では, 大気中と比較して $N < 4 \times 10^5$ の比較的短寿命の領域において, 疲労寿命が低下した. また, $\sigma_a = 468\text{MPa}$ において, 大気中及び, 高圧水素中のいずれも $N = 10^7$ の長寿命領域で非破断となる結果が得られた.

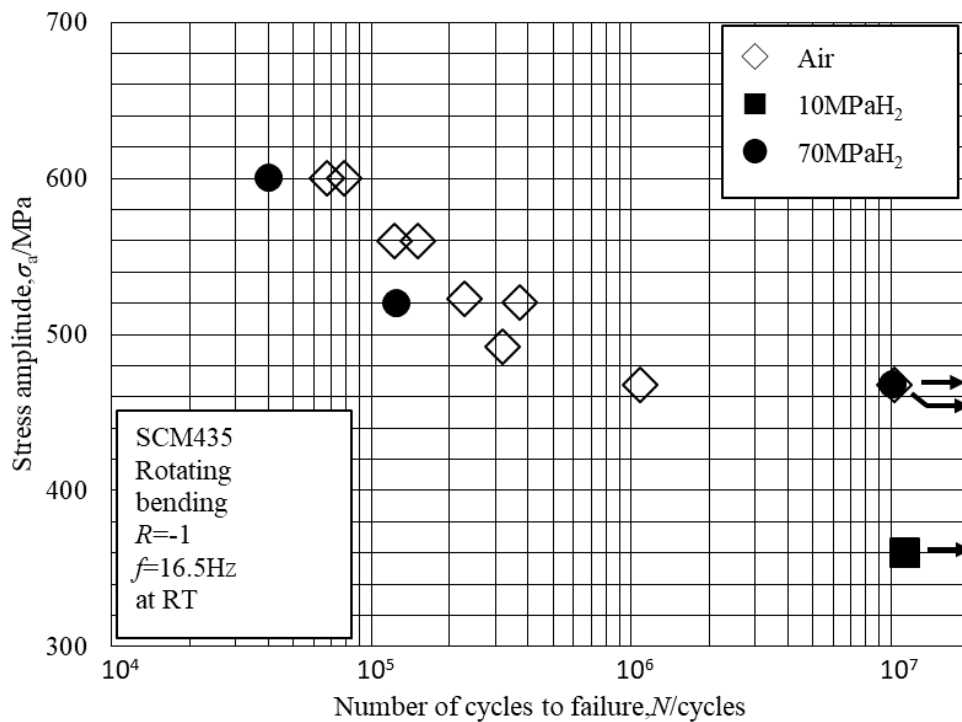


Fig. 5-1 $S-N$ data.

5-4. 考察

5-4-1. 短寿命域における $S-N$ 曲線の傾き

開発した試験機を用いて大気中及び、高圧水素中で試験を行い、得られた $N < 4 \times 10^5$ の比較的短寿命域データが、SCM435 の既存の回転曲げ疲労データと一致するかを確認するために、NIMS が過去に大気中で取得した実験データ(以下、NIMS データと称する)⁽³⁾との比較を行った。なお、引用した NIMS データは、直径 8mm の平滑丸棒試験片を用いて大気中の回転曲げ疲労試験により取得されており、応力勾配と危険体積は本実験とほぼ同等である。また、引用した NIMS データの鋼材の引張強さは 978MPa, 989MPa, 984MPa, 1008MPa であり、本供試材の引張強さとほぼ等しい。

図 5-2 に本実験で得られた短寿命域の $S-N$ データを、NIMS データと共に示す。また、第 3 章で述べた Heat A 材のチャージなし試験で得られた短寿命域の $S-N$ データも併せて示す。本実験における大気中試験及び、高圧水素中試験の結果を、式 5-1 を用いて回帰計算すると、傾き A の値は、大気中試験において、-0.11、高圧水素ガス中試験において-0.13 となり、NIMS データの傾き-0.09 とほぼ一致した。また、大気中試験における傾き-0.11 は、Heat A 材のチャージなし試験における $S-N$ データの傾き-0.11 と一致した。

$$\log \sigma_a = A \times \log N + B \quad (5-1)$$

このことから、開発した試験機を用いることで、既存の回転曲げ疲労データの取得に用いられた回転曲げ疲労試験機と同等の回転曲げ疲労試験が実施可能と考えられる。

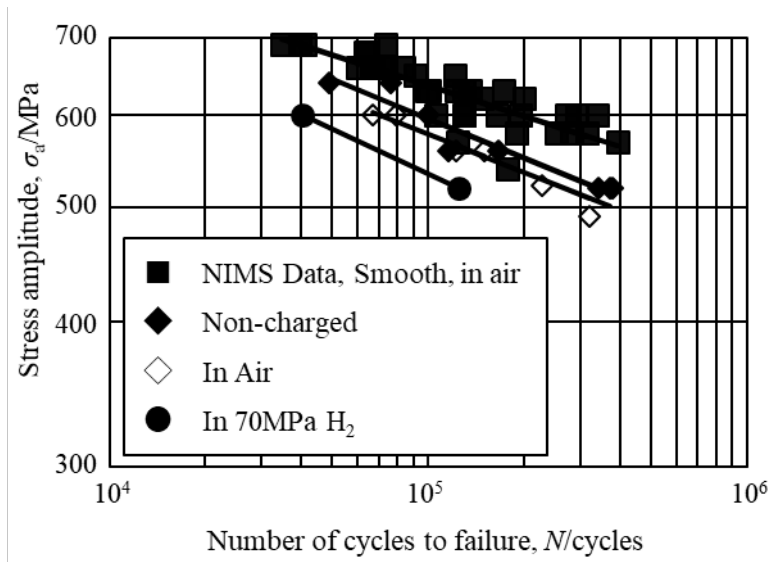


Fig. 5-2 $S-N$ data.

5-4-2. 短寿命域の疲労特性に及ぼす水素の影響

図 5-1 に示したように、 $N < 4 \times 10^5$ の比較的短寿命の領域において、大気中と比較して、高圧水素ガス中で疲労寿命が低下する傾向が認められた。この結果は、Matsunaga ら⁽⁴⁾や、小川ら⁽⁵⁾の軸荷重型の試験機を用いた疲労試験結果や、宮本ら⁽⁶⁾の板曲げ疲労試験機を用いた疲労試験の結果と類似している。

$\sigma_a = 600\text{MPa}$ において破断した試験片の破面の SEM 観察を実施した。図 5-3 に大気中及び、高圧水素中の回転曲げ疲労試験における試験片の破面を示す。大気中試験にて破断した試験片の破面は疲労破面と、それに続く延性破面で形成されていた。疲労破面には、き裂面に繰り返し負荷される圧縮荷重による損傷が見られるものの、き裂発生の起点から放射状に広がるラジアルマークが認められた(図 5-3(a))。また、延性破面に対応する最終破断部にはディンプルが形成されており(図 5-3(a-2))、低合金鋼や炭素鋼など多くの金属材料に見られる一般的な疲労破面の様相を呈していた。

一方、高圧水素中試験にて破断した試験片の破面においても、圧縮荷重による損傷が見られるものの、大気中試験における試験片の破面と比較して、破面がフラットな様相を呈しており、ラジアルマークが不明瞭であった(図 5-3(b))。また、図 5-3(b-2)に示すように、擬へき開破面が認められ、延性破面に対応するディンプルは認められなかった。

小川ら⁽⁷⁾は炭素鋼 SM490B を用いて、大気中と、0.7MPa 水素中、115MPa 水素中で軸荷重型疲労試験を実施している。その結果、0.7MPa 水素中と 115MPa 水素中の疲労試験で破断した試験片には擬へき開破面が認められ、加えて、大気中と比較してプラナーかつ、間隔の広いストライエーションが観察されている。小川らは、このストライエーション間隔の増加が、水素によるき裂進展速度の加速によるものであることを、松岡ら⁽⁸⁾の提案した、水素助長継続疲労き裂進展機構(Hydrogen Enhanced Successive Fatigue Crack Growth; HESFCG)によって説明している。

また、本実験で用いた SCM435 や、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304、純鉄等においても、高圧水素中において、疲労き裂進展速度が加速されることが過去の多くの研究で報告されている^(9, 10, 11, 12, 13)。

本実験において、図 5-3(b)の破面には、破面の損傷によって明瞭なストライエーションは観察されなかったものの、破面がフラットであり、また擬へき開破面が観察された点において、小川らの結果と類似していることから、 $N < 4 \times 10^5$ の比較的短寿命の領域において、高圧水素中

では、水素の影響により、疲労き裂進展速度が加速され、その結果、疲労寿命が低下したと考えられる。

また、一般的に疲労寿命は、疲労き裂の発生寿命と疲労き裂の進展寿命の和で決定される。応力繰返し数の少ない短寿命域では、数十 μm 程度のき裂が比較的早い段階で確認されることが報告されており^(14, 15, 16)、疲労寿命のほとんどを、疲労き裂の進展寿命が占めていると考えられる。よって本実験においても同様と考え、 $N < 4 \times 10^5$ の比較的短寿命において、大気中と比較して、高圧水素ガス中の疲労寿命が低下した要因は、疲労き裂の進展速度が加速されたことによるものと考えられる。

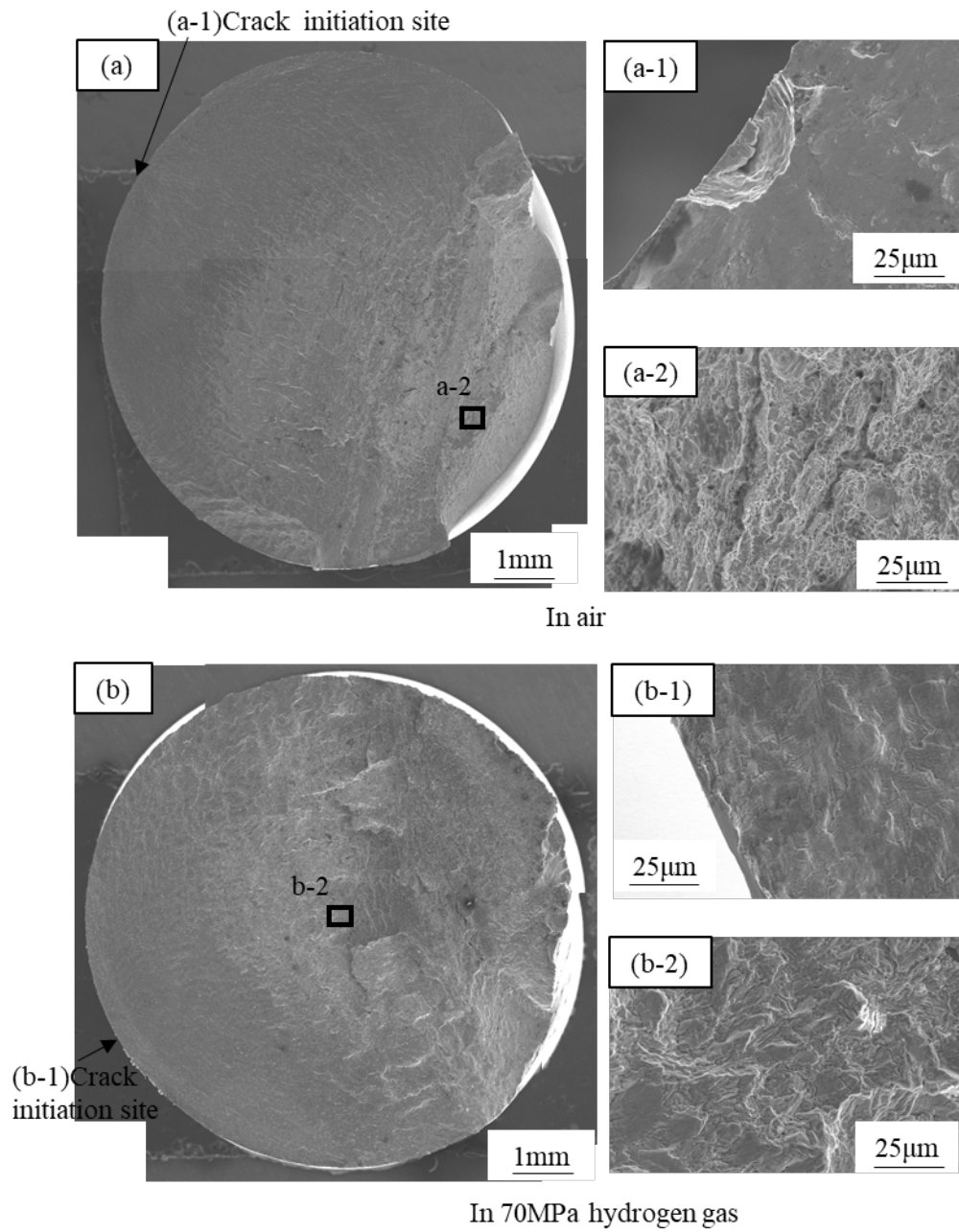


Fig. 5-3 SEM images of fracture surfaces, (a) $\sigma_a=600\text{MPa}$ in air, (b) $\sigma_a=600\text{MPa}$ in 70MPa hydrogen gas.

5-4-3. 長寿命域の疲労特性に及ぼす水素の影響

$\sigma_a = 468\text{MPa}$ において、大気中及び、高圧水素ガス中のいずれも $N = 10^7$ で試験片が非破断となったことから、 $N > 10^6$ を超える比較的長寿命領域では、疲労特性に及ぼす水素の影響は小さいと考えられる。この結果は、先述した宮本ら⁽⁶⁾の試験結果や、和田⁽¹⁸⁾が行った 45MPa 水素中で SCM435 の平滑丸棒試験片を用いた両振り疲労試験($R=-1$)の結果とも一致している。また、石崎ら⁽¹⁹⁾が 10MPa 水素ガス中で炭素鋼の共振疲労試験の結果を報告した、「水素ガス中と大気中で疲労限度にほとんど違いがない」との結果とも類似している。

$N = 10^7$ で非破断となった試験片の試験部表面を金属顕微鏡により観察した。その結果、大気中と高圧水素中のいずれの場合においても、約 $50\sim 70\mu\text{m}$ 程度のき裂が認められた。図 5-4 に観察されたき裂を示す。これらのき裂は停留き裂と推定される。すなわち、大気中と高圧水素中のいずれの場合も、疲労限度は発生した微小き裂の伝ば停留限界によって決定されたと考えられる。この結果と、前述の $\sigma_a = 468\text{MPa}$ において、大気中及び、高圧水素ガス中のいずれも $N = 10^7$ で試験片が非破断となった結果から、70MPa 水素中において、SCM435 中の微小き裂の ΔK_{th} は大気中に比べて低下しないと考えられ、小川ら⁽⁵⁾の調査結果とも一致している。しかしながら、この結果は前節で述べた、短寿命域において、水素の影響により疲労き裂進展速度が加速されたことにより疲労寿命が低下した、との結果とは対照的である。

き裂進展の下限界値は、き裂先端の周期的な塑性変形の限界値であることが分かっている^(20, 21)。例えば、き裂先端における転位密度の周期的な変化が無い場合⁽²²⁾や、セル壁内に転移の運動が閉じ込められている場合⁽²³⁾など、転位の活性が低い状態においては、き裂の進展は起こらない。本研究において、高圧水素ガス中における SCM435 中の微小き裂の ΔK_{th} が大気中に比べて低下しなかったのは、き裂先端部における転位の活性が低いことが要因と考えられる。

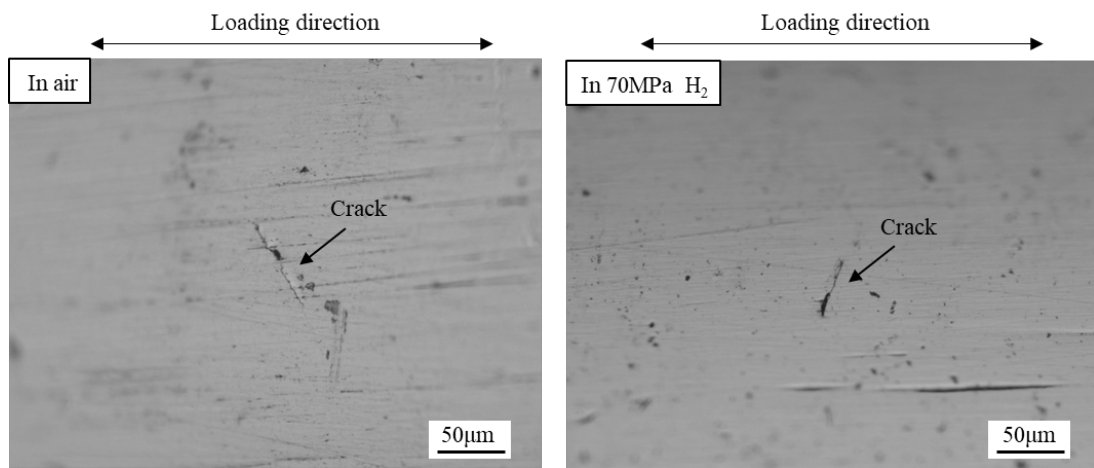


Fig. 5-4 Surface of specimens, unbroken at 10^7 cycles at $\sigma_a=468\text{MPa}$.

5-4-4. 水素連続チャージ中回転曲げ疲労試験との比較

第 3 章で述べた、水素連続チャージ中回転曲げ疲労試験では、水素連続チャージ環境において、Heat A 材(引張強さ 996MPa)及び、Heat B 材(引張強さ 1691MPa)のいずれも、微小き裂の ΔK_{th} が低下する結果が得られているが、この結果は本実験の結果とは対照的である。この要因の 1 つとして、試験片に侵入した拡散性水素量の違いが考えられる。水素連続チャージ環境中回転曲げ疲労試験では、Heat A 材の試験後における拡散性水素濃度は、ばらつきはあるものの、最大で約 1.8ppm であった。山辺ら⁽²⁴⁾は、式 5-2 を用いて、Cr-Mo 鋼の電解チャージによる飽和水素量と、高圧水素ガス中における飽和水素量の比較を行っている。

$$C_{HS}=104.47 \left\{ 1 + \frac{N_X}{N_L} \exp\left(\frac{E_B}{RT}\right) \right\} \sqrt{f} \exp\left(\frac{-3440}{T}\right) \quad (5-2)$$

ここで、 C_{HS} は飽和水素量(ppm)、 f はフガシティ(MPa)、 T は温度(K)、 R は気体定数(J/K・mol)である。また、 N_L は単位体積当たりの格子サイトの数、 N_X は単位体積当たりのトラップサイトの数、 E_B は結合エネルギー(kJ/mol)である。山辺らは実験により、 N_X/N_L と、 E_B を求めており、その値を式 5-2 に代入することで、任意の温度、水素ガス圧力における飽和水素濃度を推定することができる。式 5-2 を用いて、25°Cにおいて C_{HS} が 1.8ppm となる場合の水素ガス圧力を求めると、およそ 330MPa となる。従って、70MPa の高圧水素中回転曲げ疲労試験と比較して、第 3 章で述べた水素連続チャージ環境中回転曲げ疲労試験は、極めて厳しい水素環境であると考えられる。

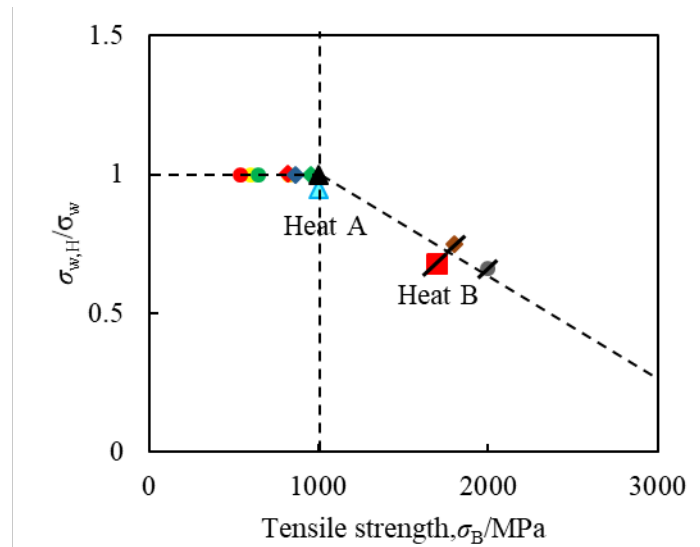
一方で、短寿命域において、水素連続チャージ下の疲労寿命が大気中と比較して低下する傾向は、本実験の高圧水素中回転曲げ疲労試験の結果と一致している。水素連続チャージ下における破面については、Heat A 材(引張強さ 996MPa)では破面の損傷が激しく、高圧水素中における破面との比較は困難であったが、Heat B 材(引張強さ 1691MPa)の疲労破面は全面がフラットな様相を呈しており、これは、高圧水素中回転曲げ疲労試験における Heat A 材(引張強さ 996MPa)の結果と一致しており、電解チャージにおいても高圧水素と同様の破壊形態が再現されていると考えられる。

本実験では、SCM435 の Heat A 材(引張強さ 996MPa)を用いたが、強度レベルの異なる Heat B 材(引張強さ 1691MPa)や、その他の低合金鋼における疲労特性に及ぼす高圧水素の影響を解明することが今後の課題である。

5-4-5. 疲労限度に及ぼす強度レベルの影響

図 5-5 に本実験にて得られた, Heat A 材の疲労試験結果と, 第 3 章で述べた, Heat A 材と Heat B 材の疲労試験結果を, 横軸に引張強さ σ_B (MPa), 縦軸に水素中における疲労限度 σ_{wH} と, 大気中における疲労限度 σ_{w0} の比 σ_{wH}/σ_{w0} をとって示す. なお, 図 5-5 には水素チャージ環境または, 高圧水素ガス環境における鋼材の疲労限度について調査した, 従来の研究結果^(4, 5, 7, 25, 26, 27, 28, 29)も併せて示す. なお, 図 5-5 において, プロット上に「/」が記載されているものは, 破壊の起点が介在物であったことを意味している. 本研究で得られた結果と, 従来の研究により得られた結果はよく一致している. この図から, 引張強さがおよそ 1000MPa 以下の材料では, 水素影響下においても疲労限度は低下しないと考えられる. 従って, 強度レベルを限定することで, 高圧水素用機器の設計において, 無限寿命設計が可能であることが示唆される. 一方で, 引張強さが 1000MPa を大きく超える材料では, 水素影響下において疲労限度が顕著に低下する傾向が認められる. 今後, 高圧水素用機器のさらなるコスト低減に向けて, 低合金鋼等の安価な材料を用いた部品設計を行う場合には, より高強度な材料が求められる. 従って, 水素感受性は低く維持し, かつ高強度化するために, 水素影響下における疲労強度の低下のメカニズムを明らかにすることは今後の重要な課題と考えられる.

また, 図 5-5 は, 高圧水素ガス中における疲労試験結果と, 水素チャージ材の疲労試験結果を併せて示したものであるが, 両者の間では水素のフガシティは異なると考えられる. このような異なる水素環境下において得られた試験結果の統一的な評価についても今後の重要な課題と考えられる.



- SM490B ($N=2 \times 10^6$ endurance limit) 115MPa H_2 ,RT ⁽⁷⁾
 - SUS316 ($N=10^6$ endurance limit) 100MPa H_2 ,RT ⁽²⁵⁾
 - SUS304 ($N=10^6$ endurance limit) 100MPa H_2 ,RT ⁽²⁵⁾
 - ◆ SCM435 ($N=2 \times 10^6$ endurance limit) 115MPa H_2 ,RT ⁽²⁶⁾
 - ◆ SCM435 ($N=2 \times 10^6$ endurance limit) Hydrogen pre-charged ⁽²⁷⁾
 - ◆ SNCM439 ($N=2 \times 10^6$ endurance limit) 115MPa H_2 ,RT ⁽²⁶⁾
 - ◆ SCM435 ($N=10^7$ endurance limit) Hydrogen pre-charged ⁽²⁸⁾
 - Martensitic stainless steel ($N=10^7$ endurance limit) Hydrogen pre-charged ⁽²⁹⁾
 - ▲ Heat A ($N=10^7$ endurance limit) Continuous cathodic charge
 - ▲ Heat A ($N=10^7$ endurance limit) 70MPa H_2 ,RT
 - Heat B ($N=10^7$ endurance limit) Continuous cathodic charge
- The mark " / " indicates that fracture was originated from an internal non-metallic inclusion.

Fig. 5-5 Relationship between tensile strength and relative fatigue limit.

5-5. 結言

本章では、高圧水素中回転曲げ試験機を用いて、70MPa の高圧水素中にて低合金鋼 SCM435 の回転曲げ疲労試験を行い、その疲労特性に及ぼす高圧水素の影響について調査した。得られた結論は以下の通りである。

- (1) 大気中と高圧水素中において、短寿命域における両対数の $S-N$ 曲線の傾きは、いずれも NIMS データとほぼ一致した。また、高圧水素中では、大気中と比較して $N < 4 \times 10^5$ の比較的短寿命の領域において、疲労寿命が低下した。また、破面観察の結果から、高圧水素ガス中における疲労寿命の低下は、水素助長継続疲労き裂進展機構による疲労き裂進展の加速によるものと考えられた。
- (2) $\sigma_a = 468\text{MPa}$ において、大気中及び、高圧水素中のいずれも $N = 10^7$ の長寿命領域で非破断となる結果が得られた。非破断となった試験片の試験部表面を金属顕微鏡により観察した結果、大気中と高圧水素中のいずれの場合においても、約 $50 \sim 70 \mu\text{m}$ 程度のき裂が認められた。このことから、70MPa 水素中において、SCM435 中の微小き裂の ΔK_{th} は大気中に比べて低下しないと考えられた。
- (3) 本研究で得られた結果と、従来の研究により得られた結果から、引張強さがおよそ 1000MPa 以下の材料では、水素影響下においても疲労限度は低下しないと考えられる。従って、強度レベルを限定することで、高圧水素用機器の設計において、無限寿命設計が可能であることが示唆された。一方で、引張強さが 1000MPa を大きく超える材料では、水素影響下において疲労限度が顕著に低下する傾向が認められた。

第5章の参考文献

- (1) Kussmaul K, Deimel P, Fischer H and Sattler E, “Fracture mechanical behavior of the steel 15MnNi63 in argon and in high pressure hydrogen gas with admixtures of oxygen”, *International Journal of Hydrogen Energy* 23(1998), pp. 577–582.
- (2) Somerday BP, Sofronis P, Nibur KA, San Marchi C and Kirchheim R, “Elucidating the variables affecting accelerated fatigue crack growth of steels in hydrogen gas with low oxygen concentrations”, *Acta Materialia* 61(2013), pp. 6153–6170.
- (3) (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).
- (4) H. Matsunaga, M. Yoshikawa, R. Kondo, J. Yamabe and S. Matsuoka, “Slow strain rate tensile and fatigue properties of Cr–Mo and carbon steels in a 115MPa hydrogen gas atmosphere”, *International Journal of Hydrogen Energy* 40(2015), pp. 5739–5748.
- (5) Y. Ogawa, H. Matsunaga, J. Yamabe, M. Yoshikawa and S. Matsuoka, “Fatigue limit of carbon and Cr–Mo steels as a small fatigue crack threshold in high -pressure hydrogen gas”, *International Journal of Hydrogen Energy* 43(2018), pp. 20133–20142.
- (6) 宮本泰介, 松尾尚, 小林信夫, 向家佑貴, 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.
- (7) Y. Ogawa, H. Matsunaga, J. Yamabe, M. Yoshikawa and S. Matsuoka, “Unified evaluation of hydrogen-induced crack growth in fatigue tests and fracture toughness tests of a carbon steel”, *International Journal of Fatigue* 103(2017), pp. 223–233.
- (8) 松岡三郎, 堤紀子, 村上敬宜, “炭素量 0.08mass%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. 44–53.
- (9) S. Matsuoka, J. Yamabe and H. Matsunaga, “Criteria for determining hydrogen compatibility and the mechanisms for hydrogen-assisted, surface crack growth in austenitic stainless steels”, *Engineering Fracture Mechanics* 153(2016), pp. 103–127.
- (10) Y. Ogawa, S. Okazaki, O. Takakuwa, H. Matsunaga, “The roles of internal and external hydrogen in the deformation and fracture processes at the fatigue crack tip

- zone of metastable austenitic stainless steels”, *Scripta Materialia* 157(2018), pp. 95–99.
- (11) J. Yamabe, H. Itoga, T. Awane, T. Matsuo, H. Matsunaga and S. Matsuoka, “Pressure Cycle Testing of Cr-Mo Steel Pressure Vessels Subjected to Gaseous Hydrogen”, *Journal of Pressure Vessel Technology* 138(2016).
- (12) D. Birenis, Y. Ogawa, H. Matsunaga, O. Takakuwa, J. Yamabe, O. Prytz and A. Thogersen, “Interpretation of hydrogen-assisted fatigue crack propagation in BCC iron based on dislocation structure evolution around the crack wake”, *Acta materialia* 156(2018), pp. 245–253.
- (13) Y. Ogawa, D. Birenis, H. Matsunaga, A. Thogersen, O. Prytz, O. Takakuwa and J. Yamabe, “Multi-scale observation of hydrogen-induced, localized plastic deformation in fatigue-crack propagation in a pure iron”, *Scripta Materialia* 140(2017), pp. 13–17.
- (14) 越智保雄, 石井明, 山本康義, 佐々木茂美, “平滑丸棒材における表面疲労き裂の発生・成長挙動“, *材料* Vol. 32, No. 363(1983), pp. 1363–1369.
- (15) 蓮沼将太, 宮田陽平, 小川武史, 坂上賢一, “オーステナイト系ステンレス SUS316NG の低サイクル疲労強度に及ぼす予ひずみの影響”, *日本機械学会論文集 (A 編)*, Vol. 77, No. 777(2011), pp. 843–851.
- (16) 飯田国広, “16-HT60 鋼の歪制御低サイクル疲労におけるき裂発生寿命と破面のマイクロフラクトグラフィ”, *日本造船学会論文集* Vol. 128(1970), pp. 331–342.
- (17) Bichler CH, Pippin R, “Direct observation of the formation of striations”, *Proceedings of the international Conference on the Importance of Understanding the Fundamentals of the Fatigue Process in Counteracting Its Effects in Engineering Components and Structures: Engineering against Fatigue(1997). Rotterdam Balkema(1999)*, pp. 211–218.
- (18) 和田洋流, “水素スタンド校正金属材料の評価”, *日本機械学会, M&M2005 材料力学カンファレンス講演論文集* Vol. 307(2005), pp. 440–487.
- (19) 石崎敬之, 久保田祐信, 近藤良之, “炭素鋼の高サイクル疲労特性におよぼす 10MPa 水素ガス環境の影響”, *日本材料学会学術講演会講演論文集*, Vol. 60th (2011), pp. 133–134.

- (20) K. Sadananda, P. Shahinian, “Prediction of threshold stress intensity for fatigue crack growth using a dislocation model”, *International Journal of Fracture Mechanics* Vol. 13, No. 5(1977), pp. 585–594.
- (21) R. Pippan, H. Weinhandl, “Discrete dislocation modelling of near threshold fatigue crack propagation”, *International Journal of Fatigue* 32(2010), pp. 1503–1510.
- (22) V. S. Deshpande, A. Needleman and E. Van der Giessen, “A discrete dislocation analysis of near-threshold fatigue crack growth”, *Acta materialia* 49(2001), pp. 3189–3203.
- (23) J. P. Lucas, W. W. Gerberich, “A proposed criterion for fatigue threshold: dislocation substructure approach”, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures* Vol. 6(1983), pp. 271–280.
- (24) J. Yamabe, T. Awane and S. Matsuoka, “Investigation of hydrogen transport behavior of various low-alloy steels with high-pressure hydrogen gas”, *International Journal of Hydrogen Energy* 40(2015), pp. 11075–11086.
- (25) T. Iijima, H. Enoki, J. Yamabe and B. An, “Effect of high pressure gaseous hydrogen on fatigue properties of SUS304 and SUS316 austenitic stainless steel”, *American Society of Mechanical Engineers* (2018, July), In *Pressure Vessels and Piping Conference*, Vol. 51685, p. V06BT06A029.
- (26) 松岡三郎, 松永久生, 山辺純一郎, 濱田繁, 飯島高志, “115MPa 水素ガス中での低合金鋼 SCM435 と SNCM439 の各種強度特性および設計指針提案”, *日本機械学会論文集*, Vol. 83, No. 854(2017).
- (27) J. Yamabe, H. Matsunaga, Y. Furuya, S. Hamada, H. Itoga, M. Yoshikawa and S. Matsuoka, “Qualification of chromium-molybdenum steel based on the safety factor multiplier method in CHMC1-2014”, *International Journal of Hydrogen Energy* 40(2015), pp. 719–728.
- (28) Y. Murakami, H. Matsunaga, “The effect of hydrogen on fatigue properties of steels used for fuel cell system”, *International Journal of Fatigue* 28 (2006), pp. 1509–1520.
- (29) 長田淳治, Nicolas Guy, 村上敬宜, “マルテンサイト系ステンレス鋼の疲労強度に及ぼす水素チャージの影響”, *材料*, Vol. 54, No. 12(2005), pp. 1217–1224.

第6章 総括

日本が抱えるエネルギーに関する課題に対する切り札として、水素が掲げられている。水素をエネルギーキャリアとして用いることで、従来利用することが困難であった海外の豊富な再生可能エネルギー資源や、未利用エネルギー資源、二酸化炭素回収・貯留の適地等を活用するための取り組みが進んでいる。

エネルギーとしての水素の利活用については、燃料電池自動車(Fuel Cell Vehicle;FCV)の普及、水素ステーションの設置が進められてきた。これらのさらなる普及拡大のために、低コスト化が求められている。現在、水素ステーションやFCVにおいて、高圧水素ガスに曝される金属部品には、水素による強度や延性の低下、いわゆる水素脆化の起こりにくいオーステナイト系ステンレス鋼やアルミ合金などが使用されている。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼はNiやMo等の希少金属元素を多量に含有していることから、高価であることが課題となっている。また、アルミ合金は、低強度であることが課題となっている。高圧水素用機器のさらなる低コスト化に向けて、希少金属元素の含有量が少なく安価であり、加えて強度に優れた低合金鋼等への使用材料の拡大が期待されている。

高圧水素用機器に用いる部品の設計においては、部品に用いる材料の水素影響下における機械的性質及び、疲労特性を把握することが重要である。しかしながら、水素ガス中における低合金鋼の疲労強度特性に関する研究例は非常に限られており、その詳細については十分に明らかにされていない。特に、繰返し数 N が 10^6 回を超える高サイクル領域での疲労特性については、ほとんど研究例がない。

そこで本研究では、水素影響下において高速の試験が可能であり、かつ、既存の大気中における疲労データと比較が可能な疲労試験方法の開発を目的に、水素連続チャージ中回転曲げ疲労試験方法と、高圧水素中回転曲げ疲労試験方法の開発に取り組んだ。それらの試験方法を用いてSCM435の疲労試験を実施し、疲労強度特性に及ぼす水素の影響を明らかにした。

第2章では、電解水素チャージ技術を回転曲げ疲労試験と組み合わせ、水素連続チャージ下で鋼材表面に水素が連続供給される状態で回転曲げ疲労試験を行う方法の開発に取り組んだ。

電解液として用いた水酸化ナトリウム水溶液に、高分子凝集剤を混合することによってゲル状にし、回転する試験片に巻きつけるようにして浸漬した状態で、水素連続チャージ中での回転曲げ疲労試験を行う新たな試験方法を開発した。

この試験方法により、試験片を腐食させることなく、電解水素チャージ中の試験片表面の酸化を抑制した結果、試験片に水素を侵入させることが可能となった。さらには、電解液をゲル状にすることで、電解液の飛沫が霧状となって飛散することを防止できるとともに電解液の漏えいが起こりにくくなった。これらの工夫により、数日にわたる無人運転による高サイクル疲労試験を実現できた。

第3章では、開発した水素連続チャージ中回転曲げ疲労試験方法を用いて、水素連続チャージ下にて低合金鋼 SCM435 の回転曲げ疲労試験を行い、疲労特性に及ぼす水素の影響を明らかにした。得られた結論は以下の通りである。

- (1) Heat A 材(TS996MPa)において、チャージなしの場合と水素連続チャージした場合に、 $N < 4 \times 10^5$ の短寿命域における両対数の $S-N$ 曲線における傾きは、ほぼ一致した。また、水素連続チャージ下では、 $N < 4 \times 10^5$ の比較的短寿命の領域において疲労寿命が低下する傾向が認められた。ステアケース法により求めた疲労限度は、水素連続チャージにより約 25MPa(約 5%)低下した。
- (2) Heat B 材(TS1691MPa)において、水素連続チャージ下では、 $N < 6 \times 10^5$ の比較的短寿命の領域において疲労寿命が低下する傾向が認められた。ステアケース法により求めた疲労限度は、水素連続チャージにより約 235MPa(約 32%)低下した。また、破面観察の結果から、水素連続チャージによる疲労寿命の低下は、水素助長継続疲労き裂進展機構による疲労き裂進展の加速によるものと考えられた。
- (3) 疲労限度において非破断となった試験片の表面には、Heat A 材(TS996MPa)と Heat B 材(TS1691MPa)のいずれも、チャージなしの場合には、試験片平行部にき裂が認められたが、水素連続チャージの場合には認められなかった。この要因として、水素の影響下で塑性誘起き裂閉口が発達しにくくなった可能性や、 $\Delta K_{\text{eff,th}}$ が低下した可能性が考えられた。

第4章では、高圧水素ガス中で高速の疲労試験が可能で、かつ得られた疲労データを NIMS 等の既存の大気中疲労データと比較することが可能な、高圧水素中回転曲げ疲労試験方法の開発に取り組んだ。試験容器内に回転曲げ疲労試験機構を格納し、マグネットドライブ方式により、動的なシールを用いることなく、試験容器の外部から内部へ回転の動力を伝達する構造とすることで、高圧水素ガス中で回転速度 990rpm(16.5Hz)の回転曲げ疲労試

験が可能な試験方法を開発した。試験荷重の負荷には重錘を用い、試験中の荷重ドリフトが起こらない構造とした。歪ゲージを用いて、重錘の重量と、応力振幅の関係を測定した結果、4点曲げ試験が成立していることを確認した。

応力繰返し数 10^7 回を打ち切り回数とする回転曲げ疲労試験を実施した結果、試験中の水素ガスの温度は安定しており、水素ガス圧力の低下は認められなかった。また、回転速度 990rpm(16.5Hz)において、試験機の共振は認められなかった。

70MPa 高圧水素中で、回転曲げ疲労試験による $N = 10^7$ までの疲労データを取得した例は、著者が知る限りは世界初であり、高圧水素用機器への低合金鋼の適用を検討していく上で、無限寿命設計に必要な材料の疲労限度を取得するための非常に重要な評価手法を確立したと考えられる。

第5章では、開発した高圧水素中回転曲げ試験方法を用いて、70MPa の高圧水素中にて低合金鋼 SCM435 の回転曲げ疲労試験を行い、その疲労特性に及ぼす高圧水素の影響を明らかにした。得られた結論は以下の通りである。

- (1) 大気中と高圧水素中において、短寿命域における両対数の $S-N$ 曲線の傾きは、いずれも NIMS が過去に大気中で取得した実験データとほぼ一致した。また、高圧水素中では、大気中と比較して $N < 4 \times 10^5$ の比較的短寿命の領域において、疲労寿命が低下した。また、破面観察の結果から、高圧水素ガス中における疲労寿命の低下は、水素助長継続疲労き裂進展機構による疲労き裂進展の加速によるものと考えられた。
- (2) $\sigma_a = 468\text{MPa}$ において、大気中及び、高圧水素中のいずれも $N = 10^7$ の長寿命領域で非破断となる結果が得られた。非破断となった試験片の試験部表面を金属顕微鏡により観察した結果、大気中と高圧水素中のいずれの場合においても、約 $50 \sim 70 \mu\text{m}$ 程度のき裂が認められた。このことから、70MPa 水素中において、SCM435 中の微小き裂の ΔK_{th} は大気中に比べて低下しないと考えられた。
- (3) 本研究で得られた結果と、従来の研究により得られた結果から、引張強さが 1000MPa 以下の材料では、水素影響下においても疲労限度は低下しないと考えられる。従って、強度レベルを限定することで、高圧水素用機器の設計において、無限寿命設計が可能であることが示唆された。一方で、引張強さが 1000MPa を大きく超える材料では、水素影響下において疲労限度が顕著に低下する傾向が認められた。

関連研究業績

- (1) 川上遼, 窪田和正, 松永久生, “電解水素チャージ環境におけるSCM435の回転曲げ疲労特性”, 日本金属学会誌, Vol. 84, No. 3(2020), pp. 92-98.
- (2) 川上遼, 窪田和正, 松永久生, “SCM435の疲労特性に及ぼす電解チャージにより導入された水素の影響”, 材料とプロセス, Vol. 33, No. 1(2020), pp. 220.
- (3) 川上遼, 窪田和正, 松永久生, “電解水素チャージ環境下におけるSCM435の高サイクル疲労特性”, 材料とプロセス, Vol. 33, No. 2(2020), pp. 186.

謝辞

本研究の遂行及び、論文の執筆にあたり、ご多忙の中、多大なるご指導とご鞭撻を賜りました九州大学 松永久生 教授に深く感謝致します。また、本研究の全般にわたり、有益なご指導、ご助言を賜りました愛知製鋼株式会社 窪田和正 氏に深く感謝致します。

博士後期課程への入学を許可して頂いた、同社 前代表取締役会長 岩瀬 隆広 氏をはじめとする皆様に感謝致します。

同社 山田一輝 氏、小柳真知 氏には実験などに多大なるご協力を頂きました。ここに厚く感謝の意を表します。また、多くのご激励を頂いた、FCV 開発室の皆様には感謝致します。

最後に、常に私を励まし、支えて続けてくれた妻の真里に心より感謝致します。