

連携記事

疲労き裂進展と破壊靱性き裂進展における水素脆化メカニズム

Hydrogen Embrittlement Mechanisms in Fatigue and J_{IC} Crack Growth

松岡三郎

Saburo Matsuoka

九州大学

水素材料先端科学研究センター

1 はじめに

2015年12月にトヨタのMIRAIが発売された。MIRAIに続き、2016年3月にホンダのクラリティが発売された。これらの70 MPa燃料電池自動車に水素を供給する70 MPa水素ステーションの建設が全国の81ヶ所で進められている。このような状況のもとで、水素機器の安全性を確保するため、九州大学ではHYDROGENIUSプロジェクトの第I期(2006年度~2012年度)が行われ、現在は第II期(2013年度~2017年度)が進行中である。第I期の前半では、電解チャージや浸漬チャージで水素を侵入させた試験片(水素チャージ試験片)を用い、ステンレス鋼、低合金鋼、炭素鋼の疲労き裂進展特性を中心に調べた。それらの成果は著書¹⁾にまとめ、出版した。第I期の後半からは水素ガス中の低歪速度引張(SSRT: Slow Strain Rate Test)特性^{2,5)}、疲労寿命特性³⁾、疲労き裂進展特性^{2,6,9)}、水素拡散特性^{10,11)}に関するデータを集積している。特に、70 MPa燃料電池自動車と70 MPa水素ステーションで必要である、90-115 MPa水素ガス中の特性^{2,5,7,9)}に関するデータを取得している。国外においても、103 MPa水素ガス中での低合金鋼の水素誘起き裂進展下限界値 K_{IH} が報告されている¹²⁾。水素機器の安全性をさらに高めるためには、データ集積に加え、水素脆化メカニズムの解明が必要である。水素脆化は格子脆化説¹³⁾、局所変形助長説¹⁴⁾(HELP: Hydrogen Enhanced Localized Plasticity)、点欠陥安定化説^{15,16)}で説明される場合が多い。格子脆化説は、水素の侵入により原子間結合力が低下し、脆性破壊が起きやすくなると考える説である。局所変形助長説は、電子顕微鏡を用いたその場観察の引張試験を行い、雰囲気セル中に水素を導入することによって転位運動が加速されること、および塑性変形がき裂先端に局在化することにより、結果としてマクロ的には小さな変形で延性破壊すると考える説である。点欠陥安定化説は、水素が微小ボイドの生成を促進・安定化し、マトリッ

クスの応力伝達能を低下させるため、き裂先端に塑性変形とボイドの局在化が起こり、大きな変形を伴わないで延性破壊すると考える説である。著者らは^{9,17,18)}、疲労き裂進展における水素脆化すなわち水素による疲労き裂進展速度の加速を説明するため、水素助長疲労き裂連続進展機構(HESFCG: Hydrogen Enhanced Successive Fatigue Crack Growth)を提案した。HESFCGは、疲労き裂先端で水素によるすべり(塑性変形)の局在化(HELP)が起こるという光学顕微鏡観察結果をもとに、疲労き裂は開口せず、鋭いままに継続的に進展すると考える説である。HESFCGは延性破壊に属するが、疲労き裂進展のみならず、弾塑性破壊靱性き裂進展(J_{IC} き裂進展)^{19,20)}とSSRT表面き裂進展²⁰⁾における水素脆化メカニズムの解明にも適用した。

ここでは、0.7 MPa水素ガス中でのSCM435の疲労き裂進展と J_{IC} き裂進展を取り上げ、それらのき裂進展における水素脆化メカニズムをHESFCGで説明する。HESFCGによる説明のキーポイントの一つはき裂先端での水素濃度分布である。ここでは、水素濃度分布は水素拡散係数を用いて計算で予測した。今後、き裂先端で水素が可視化されると、HESFCGの高度化が可能となり、水素脆化メカニズムの解明がより一層進むことが期待される。

2 供試材と実験方法

2.1 供試材

供試材はJHFC実証プロジェクト²¹⁾の第I期(2002年度~2005年度)で使用された2つの35 MPa水素ステーション蓄圧器である。2つの蓄圧器に用いられたSCM435ヒートKとヒートTの化学成分、機械的性質、EBSD像(結晶方位差マップ)をそれぞれTable 1、Table 2、Fig.1に示す。蓄圧器の外径と肉厚は、蓄圧器(ヒートK)では357 mmと25.2 mm、蓄圧器(ヒートT)では270 mmと30 mmである。蓄圧器(ヒート

Table1 Chemical composition.

	Element (mass %)						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
Heat K	0.37	0.22	0.84	0.012	0.005	1.15	0.24
Heat T	0.37	0.21	0.77	0.012	0.007	1.07	0.28

Table2 Mechanical properties.

	Tensile Properties				HV
	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_f (%)	ϕ (%)	
Heat K	687	824	20	71	256
Heat T	782	947	15	66	289

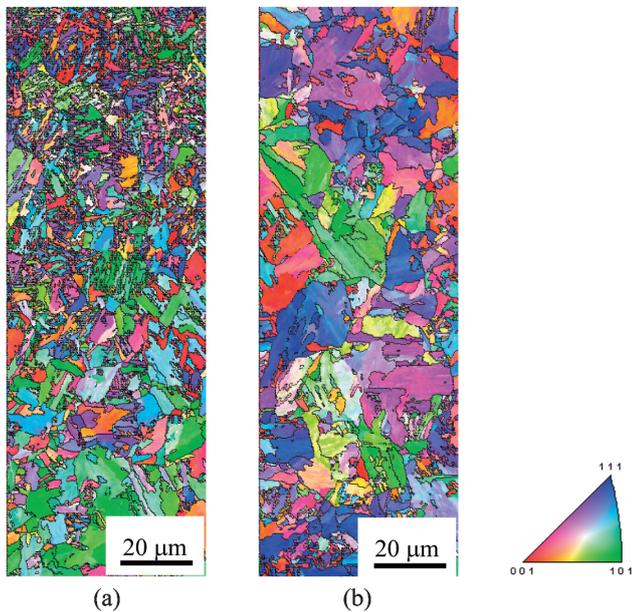


Fig.1 EBSD images (IPF maps : Inverse Pole Figure maps) of microstructures of (a) heat K and (b) heat T.

トK)と蓄圧器(ヒートT)はそれぞれ630℃と560℃で焼戻されている。Table 2で引張強度はヒートKよりヒートTで高い。これはヒートTの焼戻し温度が低かったことによる。Fig.1で焼戻しマルテンサイトはヒートTよりヒートKで細粒であった。これは焼入れ性に関係し、肉厚が小さいヒートKで焼きがよく入ったことによると考えられる。

2.2 疲労き裂進展試験

ASTM E647²²⁾に従い、疲労き裂進展 (FCG: Fatigue Crack Growth) を求める2種類の試験 (FCG試験) をFig.2 (a) のCT試験片を用いて応力比 $R = 0.1$ のもとで室温・大気中と室温・0.7 MPa水素ガス中で行った。1つの試験は、試験周波数 $f = 1$ Hzのもとでの ΔP 一定 ΔK 漸増試験である。もう一つ

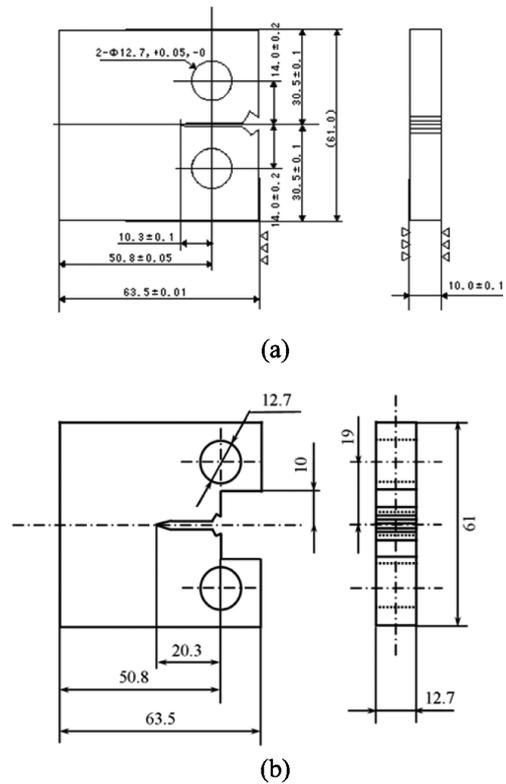


Fig.2 CT specimens of (a) FCG test and (b) J_{IC} test.

の試験は、 $\Delta K = 25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 並びに $f = 0.001, 0.01, 0.1, 1$ Hzのもとでの ΔK 一定試験である。ここで、 ΔP は荷重範囲、 ΔK は応力拡大係数範囲である。また、0.7 MPa水素ガスの純度は99.999%である。

2.3 J_{IC} 試験

JSME S 001²³⁾に従い、弾塑性破壊靱性 J_{IC} を求める試験 (J_{IC} 試験) をFig.2 (b) のサイドノッチがないCT試験片を用いて変位速度 $v = 2 \times 10^{-3}, 2 \times 10^{-5} \text{ mm/s}$ のもとで室温・大気中と室温・0.7 MPa水素ガス中で行った。JSME S 001と比較するため、ASTM E1820²⁴⁾に従い、 J_{IC} 試験を $v = 2 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ のもとで室温・大気中と室温・0.7 MPa水素ガス中で行った。上述の応力拡大係数 K と J 積分値 J はき裂先端での応力集中度合いを表すパラメータである。 K は小規模降伏条件 (CT試験片がほぼ弾性状態) のときに用い、 J は大規模降伏条件 (CT試験片がほぼ塑性状態) のときに用いる。 K と J の間には式(7)の関係がある。

2.4 破面観察

走査型電子顕微鏡SEMを用い、疲労破面と J_{IC} 破面を観察した。観察には二次電子を用いた。特に、 J_{IC} 破面については、上側と下側の破面でそれぞれステレオSEM像 (二次電子像、

角度差10°) を取得し、三次元解析を行うことにより、き裂断面プロファイルを得た。

3 実験結果と考察

3.1 大気中と0.7 MPa水素ガス中のFCG試験

3.1.1 $da/dN - \Delta K$ 関係と $(da/dN)_H / (da/dN) - f$ 関係

Fig.3に大気中と0.7 MPa水素ガス中の疲労き裂進展速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係 ($R=0.1, f=1$ Hz)

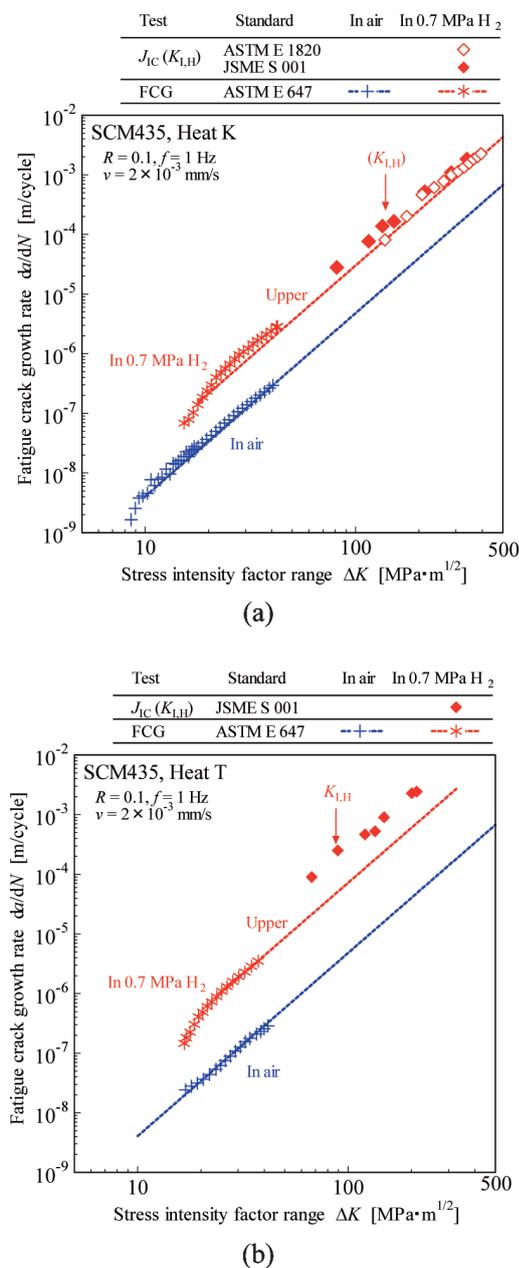


Fig.3 $da/dN - \Delta K$ curves of (a) heat K and (b) heat T. (K_{IH}) denoted in (a) means that K_{IH} is not threshold of hydrogen induced crack growth in 0.7 MPa hydrogen gas. Here, a and N are crack length and number of cycles.

を示す。大気中の da/dN (+) に比べ、0.7 MPa水素ガス中の $(da/dN)_H$ (*) は加速した。

Fig.4に $\Delta K=25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ における相対疲労き裂進展速度 $(da/dN)_H / (da/dN)$ と試験周波数 f の関係を示す。ここで、 (da/dN) と $(da/dN)_H$ はそれぞれ大気中と0.7 MPa水素ガス中の疲労き裂進展速度である。ヒートKとヒートTの両方において、 f が小さくなると、 $(da/dN)_H / (da/dN)$ は大きくなり、 $f=0.1$ Hzで最大となった。 f がさらに小さくなると、 $(da/dN)_H / (da/dN)$ は小さくなり、 $(da/dN)_H / (da/dN) \approx 1$ となった。すなわち、 $f=0.01$ Hzあるいは $f=0.001$ Hzで0.7 MPa水素ガス中の疲労き裂進展速度 $(da/dN)_H$ は大気中の疲労き裂進展速度 (da/dN) に回復するという特異な現象が生じた。また、ヒートKに比べ、ヒートTの $(da/dN)_H / (da/dN) - f$ 関係は上側に位置した。これは、ヒートTの引張強度が高く (Table 2)、焼戻しマルテンサイトが粗粒であった (Fig.1) ことによると考えられる。

3.1.2 ストライエーションとすべり帯

Fig.5に、ヒートKにおいて、大気中と0.7 MPa水素ガス中の疲労破面で観察したストライエーションを示す。 $(da/dN)_H / (da/dN) - f$ 関係で生じた特異な現象がストライエーション観察でも確認できる。0.7 MPa水素ガス中の $f=1$ Hzでは、ストライエーション間隔は広い (Fig.5 (b))。0.7 MPa水素ガス中の $f=0.01$ Hzでは、ストライエーション間隔は狭くなり (Fig.5 (c))、大気中のストライエーション間隔に回復した (Fig.5 (a))。

Fig.6に、ヒートKのCT試験片表面で観察した疲労き裂周辺のすべり帯を示す。大気中のすべり帯領域 (Fig.6 (a)) に比べ、0.7 MPa水素ガス中の $f=1$ Hzでのすべり帯領域 (Fig.6 (b)) は狭くなった。Fig.6 (b) と Fig.6 (c) を比べると、0.7

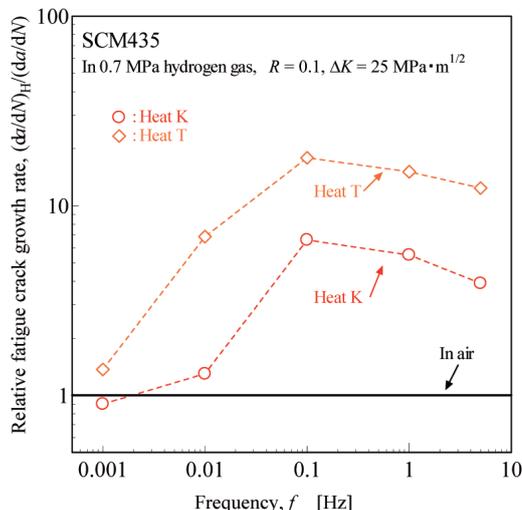


Fig.4 Frequency dependence of $(da/dN)_H / (da/dN)$.

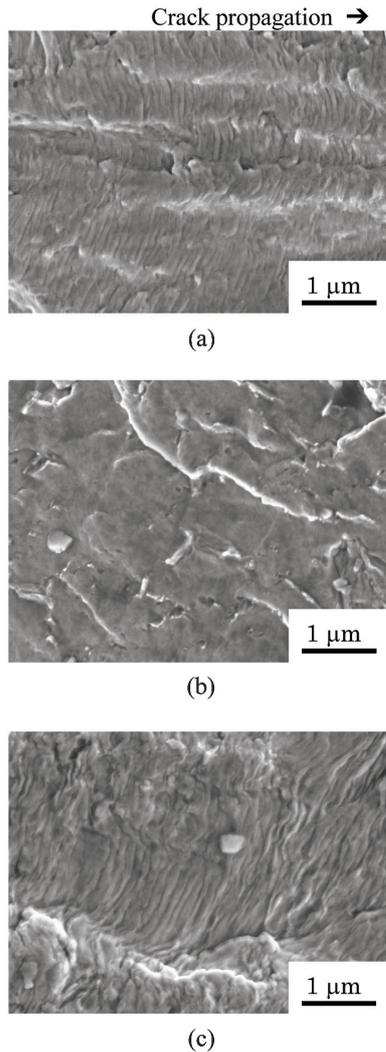


Fig.5 Striations of heat K in (a) air, (b) 0.7 MPa H₂ at 1 Hz and (c) 0.7 MPa H₂ at 0.01 Hz.

MPa水素ガス中の $f=0.01$ Hzでのすべり帯領域は広くなり、大気中のすべり帯と同じようになった。次項で述べるように、このようなすべり帯の様相は0.7 MPa水素ガス中での $(da/dN)_H$ の加速現象と回復現象 (Fig.4) を考察するのに役立つ。

3.1.3 水素助長疲労き裂継続進展機構 (HESFCG)

松岡らは、炭素鋼SGP¹⁷⁾と低合金鋼SCM435¹⁸⁾の水素チャージ試験片における $(da/dN)_H$ の加速現象を説明するために、水素助長疲労き裂継続進展機構 (HESFCG) を提案した。HESFCGは0.7 MPaから90 MPa水素ガス中の疲労き裂進展速度の加速の説明にも適用されている⁹⁾。

Fig.7 (a) はHESFCGの模式図である。大気中の場合 (Fig.7 (a-1))、Bichlerら²⁵⁾のストライエーション形成モデルに従うと、応力負荷過程では、き裂先端で長いすべりが起こり、広い塑性域が形成され、き裂は開口し、進展する。最大応力時 (B) には、ストレッチゾーン幅SZWはき裂進展方向に対して傾い

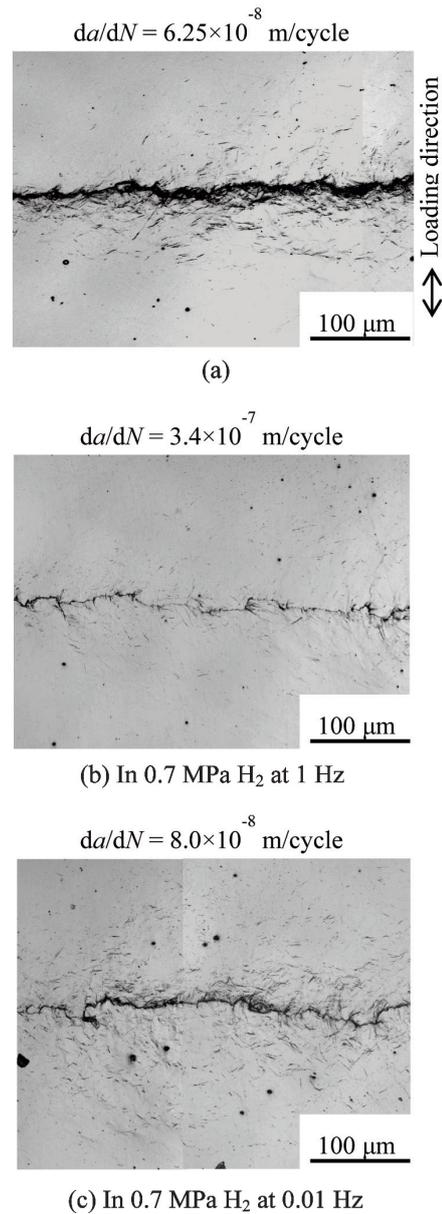


Fig.6 Slips around fatigue cracks for heat K in (a) air, (b) 0.7 MPa H₂ at 1 Hz and (c) 0.7 MPa H₂ at 0.01 Hz.

た方向に形成され、き裂は大きく開口する。除荷過程では、逆すべりによりき裂は閉口していく。最小応力時 (C, $\sigma=0$) には、き裂は完全に閉じる。その結果、最大応力時のSZWをき裂面に投影した長さがストライエーション幅 s になる。

一方、0.7 MPa水素ガス中の $f=0.1$ Hzの場合 (Fig.7 (a-2))、水素はき裂先端の狭い領域に侵入する。水素は転位運動を助長する (HELP¹⁴⁾) ので、水素が侵入したき裂先端で短いすべりが起こり、狭い塑性域が形成される。その結果、応力が増加しても、き裂は開口せず、鋭いままで継続的に進展する。最大応力時 (B) でも、き裂は開口せず、鋭いままであり、SZWの傾きはき裂進展方向とほぼ一致する。除荷過程では、き裂先端がほとんど開口していないので、逆すべりがほとんど

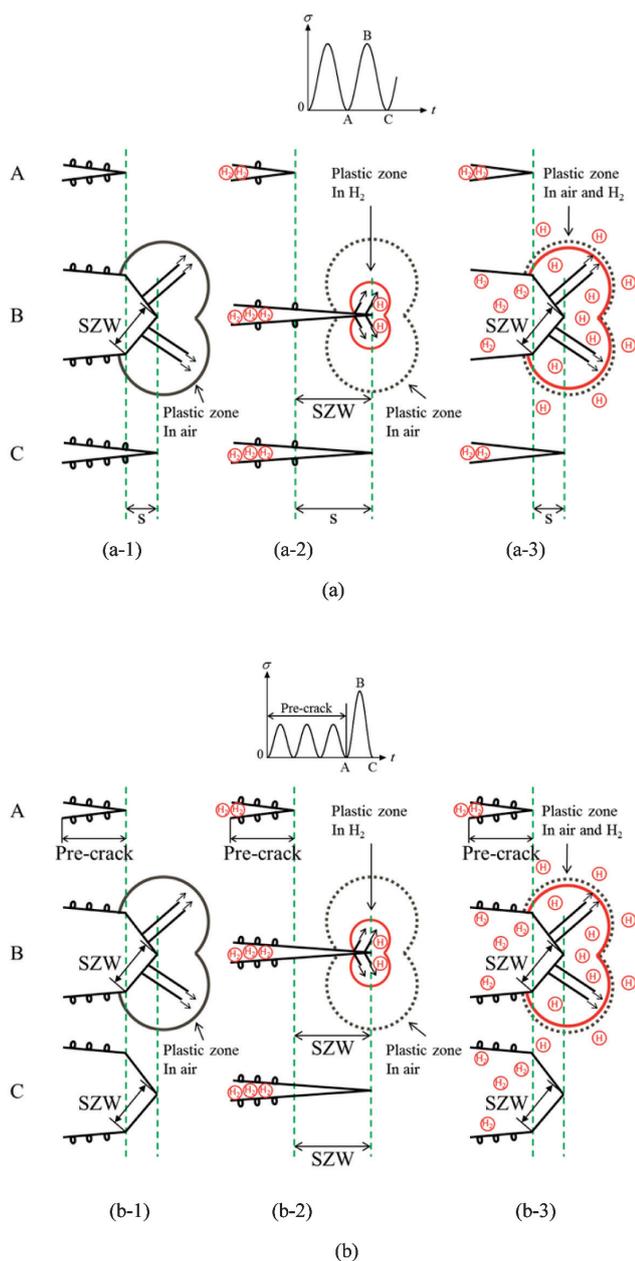


Fig.7 Schematic illustration of (a) fatigue crack profiles in (a-1) air, (a-2) 0.7 MPa H₂ at 0.1 Hz and (a-3) 0.7 MPa H₂ at 0.001 Hz, and (b) J_{1c} crack profiles in (b-1) air, (b-2) 0.7 MPa H₂ at 2×10⁻³ mm/s and (b-3) 0.7 MPa H₂ at 2×10⁻⁵ mm/s.

ど起こらない状態でき裂は閉じる (C, σ = 0)。その結果, s はSZWとほぼ等しくなるので, 水素により疲労き裂進展速度は加速する。

0.7 MPa水素ガス中のf=0.001 Hzの場合 (Fig.7 (a-3)), 水素はき裂先端から離れた奥深くまで侵入する。その結果, 最大応力時 (B) には, き裂先端で長いすべりが起こり, 広い塑性域が形成され, き裂は大きく開口する。応力除荷過程では, き裂先端で逆すべりが起こり, き裂は閉口する (C, σ = 0)。このようなき裂閉口挙動は大気中と同じであることか

ら, 0.7 MPa水素ガス中のf=0.001 Hzでの (da/dN)_Hは大気中のda/dNと一致する (Fig.4)。

以上のことをさらに明確にするため, き裂先端の塑性域と水素濃度分布の関係を検討した。平面ひずみのもとでの塑性域寸法ω_εは次式で与えられる。

$$\omega_\epsilon = \left(\frac{1}{3\pi}\right) \left(\frac{K}{\sigma_y}\right)^2 \dots\dots\dots (1)$$

ここで, σ_yは降伏応力である。Fig.5で (da/dN)_H/ (da/dN) - f関係が調べられた ΔK=25 MPa・m^{1/2}を用いると, ヒートKではω_ε=174 μm, ヒートTではω_ε=134 μmとなる。ここで, 式 (1) のKにはK_{max}=ΔK/ (1-R)を用いた。

疲労き裂先端での水素濃度分布は半無限板表面での濃度分布で表されると仮定した。半無限板表面での濃度分布C_H(x,t)は次式で与えられる。

$$\frac{C_H(x,t)}{C_s} = 1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \dots\dots\dots (2)$$

ここで, xは半無限板表面からの距離, tは水素ガス中に半無限板表面が曝される時間, C_sは飽和水素量, Dは水素拡散係数, erfは誤差関数である。半無限板表面でC_H(x,t) / C_s = 1/2のときの半無限板表面からの距離x_{1/2}は次式となる。

$$x_{1/2} = \sqrt{Dt} \dots\dots\dots (3)$$

Fig.8はD=1.90×10⁻¹⁰ m²/s, t=50 sのときの半無限板表面すなわち疲労き裂先端の水素濃度分布である。ヒートKとヒートTの水素拡散特性は測定されている¹⁰⁾。文献 (10) では, ヒートKとヒートTはそれぞれヒートaとヒートbで表している。両ヒートで水素拡散特性はほとんど一致したので, 両ヒートの25℃での平均値として, D=1.90×10⁻¹⁰ m²/sを用いた。繰返し応力のもとで疲労き裂先端が水素ガスに曝される時間として, 応力上昇中の時間t=1/ (2f)を用いた。t=50 sはf=0.01 Hzに対応する。Fig.8において, 水素濃度分布を三角形で近似すると, 疲労き裂先端で水素が存在する距離すなわち水素侵入距離は2√Dtとなる。Table 3に, ΔK一定試験を行った試験周波数fにおいて計算した2√Dtを示す。Fig.7 (a) のHESFCGに従うと, 2√Dt ≤ ω_εのときに (da/dN)_Hは加速し, 2√Dt ≥ ω_εのときに (da/dN)_Hは回復する。Table 3には, ヒートKのω_ε=174 mを用い, (da/dN)_Hの加速・回復の予測を示す。この予測はFig.4の実験結果と一致した。ヒートTのω_ε=134 μmを用いても, 同様な結果が得られる。

Fig.8には, 有限要素法 (FEM : Finite Element Method) を用いて計算した疲労き裂先端での水素濃度分布を示す。半無限板の場合と同様に水素濃度分布を三角形で近似したとき

の水素侵入距離を Table 3 の括弧内に示す。FEM によると、 $f \geq 0.01$ Hz で疲労き裂進展速度が加速し、 $f = 0.001$ Hz で回復することが予測され、Fig.4 の実験結果と一致しなくなる。この点は、どの程度の水素量がすべりの局在化に関与するかを明らかにすることによって解消できる。例えば、Fig.8 の FEM による水素濃度分布において、 $C_H/C_S \cong 0.05$ とすると、半無限板のときの $2\sqrt{Dt} = 194 \mu\text{m}$ (Table 3, $t = 50$ s) が得られる。このような検討のためには、疲労き裂先端での水素可視化技術の開発が不可欠である。

以上で述べたように、Fig.7 (a) に示した HESFCG は 0.7 MPa 水素ガス中における $(da/dN)_H$ の加速現象と回復現象の説明を可能にする。そこで、HESFCG を次節の J_{IC} 試験に適用すると、Fig.7 (b) のようなき裂プロファイルが予測できる。大気中の J_{IC} 試験 (Fig. (b-1)) では、き裂先端で長いすべりが起こり、最大応力時 (B) にき裂は大きく開口する。除荷時に逆すべりは起こるが、最小応力時 (C, $\sigma = 0$) には、き裂は開口したままとなる。この点は、 $\sigma = 0$ でき裂が閉口する疲労き裂とは異なる。0.7 MPa 水素ガス中、 $v = 2 \times 10^{-3}$ mm/

s の J_{IC} 試験 (Fig. (b-2)) では、水素によるすべりの局在化によって最大応力時 (B) でもき裂は開口せず、鋭いままとなる。そのため、最小応力時 (C, $\sigma = 0$) においてき裂は閉じている。すなわち、0.7 MPa 水素ガス中では、 $v = 2 \times 10^{-3}$ mm/s の J_{IC} 試験と $f = 0.1$ Hz の FCG 試験におけるき裂プロファイル (き裂開閉口挙動) は同じになる。後述するが、このことは、水素ガス中では J_{IC} 試験は 1 サイクルの FCG 試験として取り扱える根拠となる。0.7 MPa 水素ガス中、 $v = 2 \times 10^{-5}$ mm/s の J_{IC} 試験 (Fig. (b-3)) では、水素は大気中の塑性域を超えて深くまで侵入するので、き裂先端で再び長いすべりが起こるようになる。その結果、大気中での J_{IC} 試験 (Fig. (b-1)) と水素ガス中、 $v = 2 \times 10^{-5}$ mm/s での J_{IC} 試験 (Fig. (b-3)) のき裂プロファイルは同じになる。

以上の予測を念頭に置いて、0.7 MPa 水素ガス中の J_{IC} 試験結果を以下に示す。

3.2 大気中と 0.7 MPa 水素ガス中の J_{IC} 試験

3.2.1 P-COD 曲線と $J-\Delta a$ 曲線

Fig.9 に、大気中と 0.7 MPa 水素ガス中、 $v = 2 \times 10^{-3}$ mm/s におけるヒート K の荷重 P とき裂開口変位 (COD : Crack Opening Displacement) の関係 (P -COD 曲線) を示す。この曲線を得た J_{IC} 試験は 1 本の試験片を用いる ASTM E1820 に従って行った。それぞれの部分除荷のところで J 積分値 J とき裂長さ増分 Δa の関係 ($J-\Delta a$ 曲線) を決定する。JSME S 001 による J_{IC} 試験では、Fig.9 の部分除荷のところで試験を中断し、 $J-\Delta a$ 曲線を得る。 Δa は破面から求める。そこで、Fig.9 から求まる $J-\Delta a$ 曲線の実験点数を JSME S 001 で得るためには、除荷回数と同じ本数の試験片が必要となる。

Fig.10 に $J-\Delta a$ 曲線を示す。ASTM E1820 による実験点

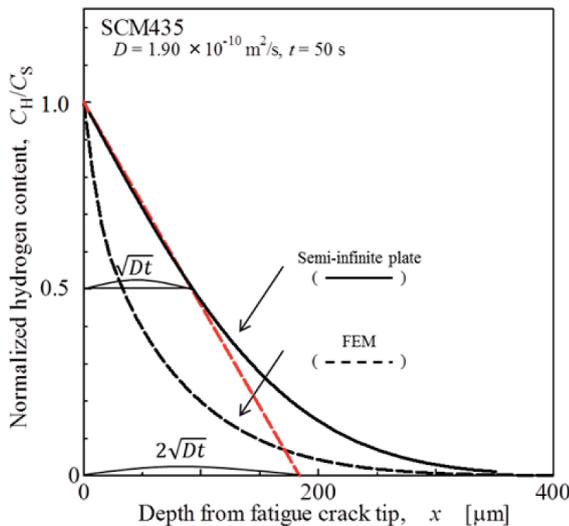


Fig.8 Hydrogen content distribution ahead of fatigue crack tip.

Table3 Hydrogen penetration depth, $2\sqrt{Dt}$, ahead of fatigue crack tip for heat K.

f (Hz)	0.001	0.01	0.1	1	5
$t=1/(2f)$ (s)	500	50	5	0.5	0.1
$2\sqrt{Dt}$ (μm)	615 (200 ¹⁾)	194 (66.6 ¹⁾)	61.5 (26.4 ¹⁾)	19.4	8.19
	Return of $(da/dN)_H$		Acceleration of $(da/dN)_H$		

$\omega = 174 \mu\text{m}$ for heat K

1) Determined by FEM.

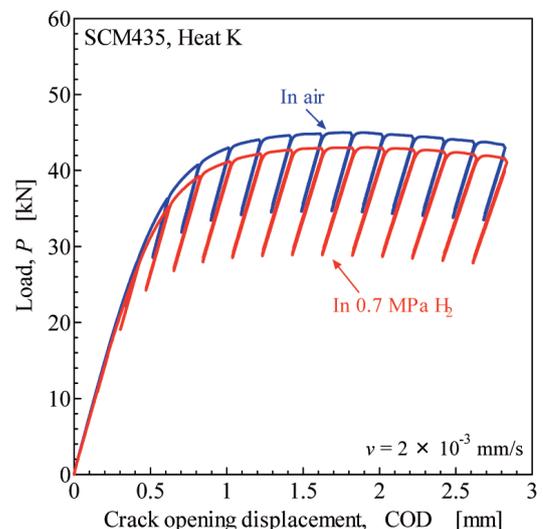


Fig.9 P-COD curves of heat K at 2×10^{-3} mm/s.

(○と◇) は同規格に示されている次式で近似し、近似曲線を実線で示した。

$$\ln J = \ln C_1 + C_2 \ln \left(\frac{\Delta a}{k} \right) \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 C_1 と C_2 は定数であり、 $k=1$ である。JSME S 001による実験のみが行われている実験点(◆と▲)についても、式(4)による近似曲線を破線で示した。JSMEとASTMの両規格で実験が行われているヒートKの大気中での実験点(○と●)と水素ガス中、 $v=2 \times 10^3$ mm/sでの実験点(◇と◆)ならびにヒートTの大気中での実験点(○と●)は一致した。ヒートKにおいては、水素ガス中での $J-\Delta a$ 曲線は $v=2 \times 10^3$ mm/s、 $v=2 \times 10^5$ mm/sの順番で低下した。一方、ヒートTにおいては、水素ガス中での $J-\Delta a$ 曲線は回復現象を示した。すなわち、 $v=2 \times 10^3$ mm/sに比べ、 $v=2 \times 10^5$ mm/sにおいて水素ガス中での $J-\Delta a$ 曲線が高くなった。 $J-\Delta a$ 曲線と0.2 mm offset lineの交点として求まるき裂進展開始の J_{in} をTable 4にまとめて示す。

3.2.2 き裂プロフィール

Fig.11に、CT試験片の板厚中央におけるSEM破面の三次元解析で求めたき裂プロフィールを示す。ヒートKの場合 (Fig. (a))、大気中、 $v=2 \times 10^3$ mm/sではストレッチゾーン (SZ : Stretched Zone) の形成に伴ってき裂は開口している (Fig. (a-1))。それに続いてディンプル (D : Dimple) が形成され、最後に破面出しのための疲労破面 (FC : Fatigue Crack) が形成されている。水素ガス中、 $v=2 \times 10^3$ mm/sでは、擬へき開 (QC : Quasi Cleavage) が形成され、き裂は開口せず、鋭いままであることがわかる (Fig. (a-2))。水素ガス中、 $v=2 \times 10^5$ mm/sでのき裂プロフィールと破面様相 (Fig. (a-3)) は大気中、 $v=2 \times 10^3$ mm/sでのそれら (Fig. (a-1)) に戻っている。ヒートTの場合 (Fig. (b)) にも、同様なき裂プロフィールと破面様相が得られている。さらに、Fig.12には、ヒートKのCT試験片の板厚中央においてSEMで観察したき裂断面プロフィールを示す。SEMによる直接観察でも三次元解析の場合と同様なプロフィールが得られている。こ

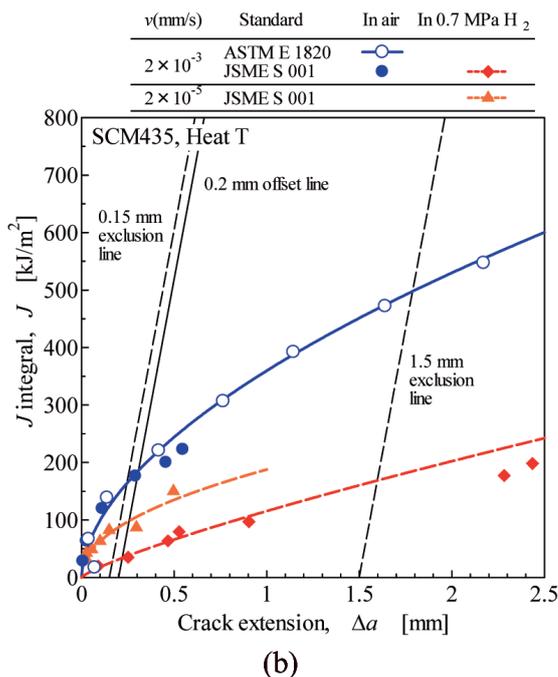
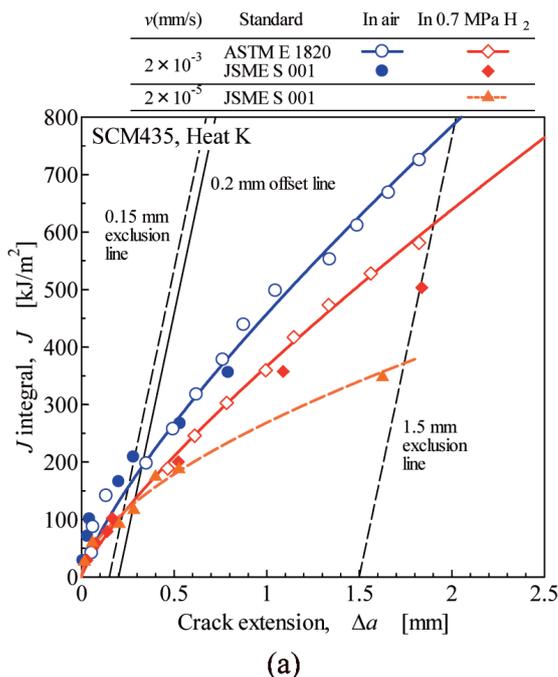


Fig.10 $J-\Delta a$ curves of (a) heat K and (b) heat T at 2×10^3 and 2×10^5 mm/s.

Table4 Fracture toughness, K_{Ic} and $K_{Ic,H}$, and threshold of hydrogen-induced crack growth, $K_{I,H}$.

	$K_{I,H}$					
	In air		In 0.7 MPa H_2			
	2×10^3 mm/s		2×10^3 mm/s		2×10^5 mm/s	
	$J_{in}(kJ/m^2)$	$K_{Ic}(MPa \cdot m^{1/2})$	$J_{in}(kJ/m^2)$	$K_{I,H}(MPa \cdot m^{1/2})$	$J_{in}(kJ/m^2)$	$K_{Ic,H}(MPa \cdot m^{1/2})$
Heat K	191	208	129	(171)*	128	171
Heat T	186	205	34	86	98	149

* : The number in the parentheses is not $K_{I,H}$.

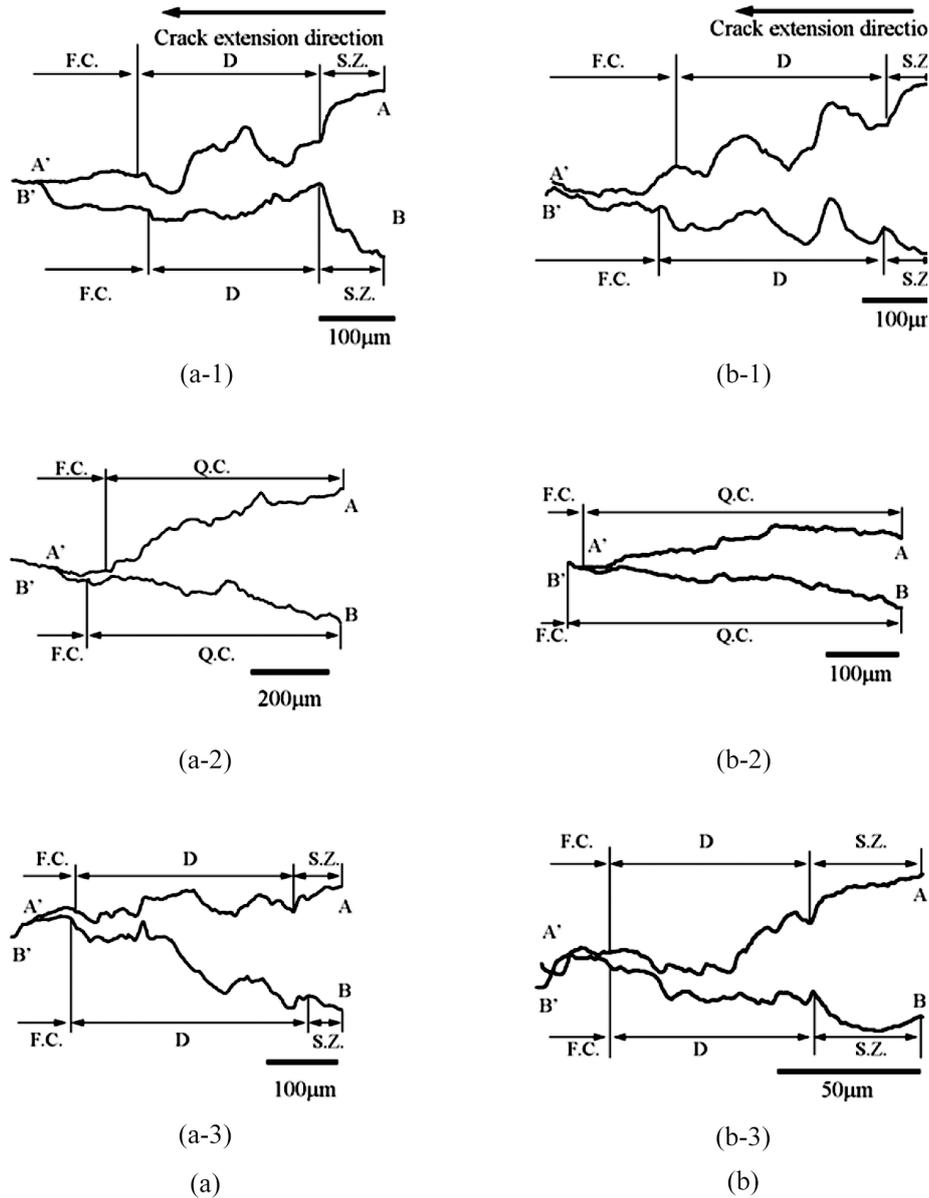


Fig. 11 Crack profiles of (a) heat K in (a-1) air at 2×10^{-3} mm/sec, (a-2) 0.7 MPa H₂ at 2×10^{-3} mm/sec and (a-3) 0.7 MPa H₂ at 2×10^{-5} mm/sec, and (b) heat T in (b-1) air at 2×10^{-3} mm/sec, (b-2) 0.7 MPa H₂ at 2×10^{-3} mm/sec and (b-3) 0.7 MPa H₂ at 2×10^{-5} mm/sec by three-dimensional analysis of fracture surfaces.

これらのき裂プロファイルはFig.8 (b)の最小応力時(C, $\sigma = 0$)のき裂プロファイルの模式図と同じである。

以上でのべたように、水素ガス中の疲労き裂進展を説明するために提案したHESFCGは水素ガス中の J_{IC} き裂進展の説明にも適用できる。そこで、水素助長疲労き裂継続進展機構(HESFCG: Hydrogen Enhanced Successive Fatigue Crack Growth)を水素誘起き裂継続進展機構(HISCG: Hydrogen Induced Successive Crack Growth)に改めた²⁰⁾。オーステナイト系ステンレス鋼SUS304、SUS316、SUS316Lにおいては、水素ガス中での疲労き裂進展と J_{IC} き裂進展に加え、SSRT表面き裂進展もHISCGで説明できた²⁰⁾。

3.2.3 J_{IC} き裂の $da/dN - \Delta K$ 関係

Table 4に示した J_{in} は、ASTM E1820に示されている次の判定式を満たすと、弾塑性破壊靱性 J_{IC} となる。

$$K_f \leq 0.6 \sqrt{\frac{E J_{in}}{1 - \nu^2}} \dots \dots \dots (5)$$

$$B, b_0 \geq 10 \frac{J_{in}}{\sigma_{fs}} \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 K_f は疲労き裂導入時の最大応力拡大係数、 E はヤング率、 ν はポアソン比、 B はCT試験片の板厚、 $b_0 (= W - a_0)$ はCT試験片のリガメント幅、 $\sigma_{fs} (= (\sigma_{0.2} + \sigma_B) / 2)$ は流動

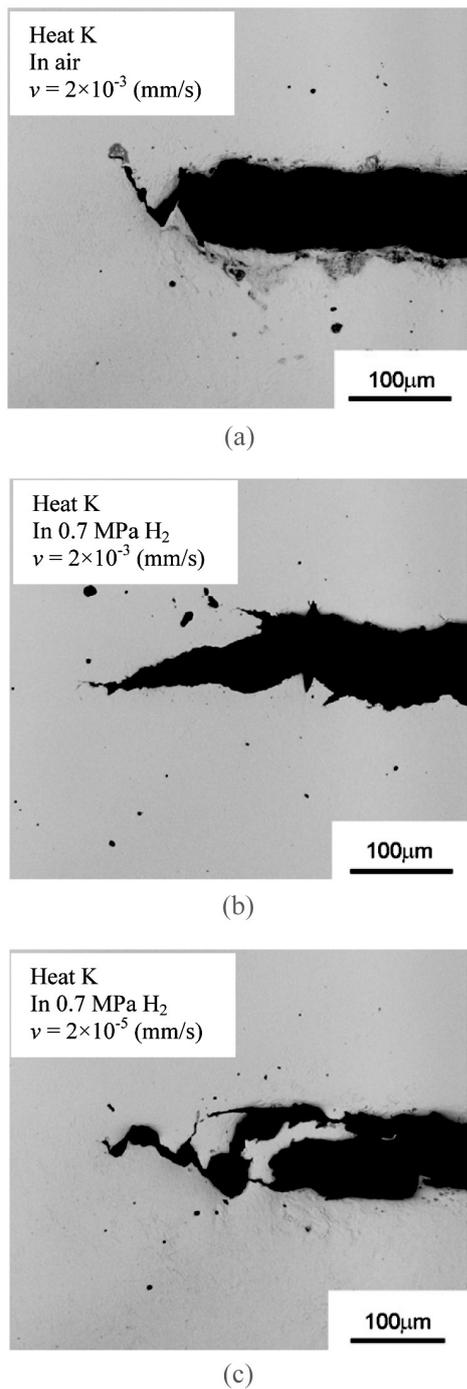


Fig.12 SEM images of crack profiles of heat K at longitudinal cross sections of CT specimens in (a) air at 2×10^{-3} mm/sec, (b) 0.7 MPa H₂ at 2×10^{-3} mm/sec and (c) 0.7 MPa H₂ at 2×10^{-5} mm/sec.

応力である。Table 2の J_{in} のすべては、式 (5) と (6) を満たすので、弾塑性破壊靱性 J_{IC} となる。

Fig.11に示したように、大気中、 $v = 2 \times 10^{-3}$ mm/sと水素ガス中、 $v = 2 \times 10^{-5}$ mm/sでのき裂プロファイルは、き裂先端が大きく開口し、続いてディンプルが形成されている。そこで、2つの条件での J_{in} は大気中の破壊靱性 J_{IC} と水素ガス中の破壊靱性 $J_{IC,H}$ となる。次式を用いて J_{IC} を K_{IC} 、 $J_{IC,H}$ を $K_{IC,H}$ に

換算し、Table 4に示した。

$$K = \sqrt{\frac{EJ}{1-v^2}} \dots\dots\dots (7)$$

水素ガス中の $K_{IC,H}$ は大気中の K_{IC} より小さくなった。水素ガス中、 $v = 2 \times 10^{-5}$ mm/sの J_{IC} 試験では、Fig.7 (b-3) とFig.11 (b-3) からわかるように、水素が存在するもとで延性き裂がディンプルを伴って進展する。この状態は水素チャージ材を用いた引張試験あるいはSSRT試験に似ている。低合金鋼SCM435²⁶⁾と炭素鋼SGP²⁷⁾の水素チャージ材の引張試験では、破面は未チャージ材の引張試験と同様にディンプルで覆われていたが、水素チャージ材の絞り ϕ_H は未チャージ材の絞り ϕ より小さくなり、相対絞り $\phi_H / \phi \cong 0.8$ となった。このような水素による絞りの低下が水素ガス中での $K_{IC,H}$ の低下に関与した可能性はある。また、 $K_{IC,H}$ はヒートKよりヒートTで小さくなった。この理由は、ヒートTで引張強度が高く、焼戻マルテンサイト組織が粗粒であることによると考えられる (Table 2とFig.1)。さらに、Table 4の水素ガス中、 $v = 2 \times 10^{-3}$ mm/sの欄には $K_{IC,H}$ でなく水素誘起き裂進展下限限界値 $K_{I,H}$ として数値を示した。これについて、以下で検討する。

Fig.7 (a-2) と (b-2) に示すように、水素ガス中、 $f = 0.1$ Hzでの疲労き裂プロファイルと水素ガス中、 $v = 2 \times 10^{-3}$ mm/sでの J_{IC} き裂プロファイルは同じである。すなわち、最大応力と最小応力でき裂は開口せず、鋭いままである。このことは、 J_{IC} 試験は1サイクルの疲労き裂進展試験^{19,20)}であることを意味する。このように考えると、Fig.10の水素ガス中、 $v = 2 \times 10^{-3}$ mm/sでの $J - \Delta a$ 関係はFig.3の $da/dN - \Delta K$ 関係に移すことができる。その際、 $\Delta a = da/dN$ とし、式 (7) で J を ΔK に換算する。Fig.3中の青色の点線は、大気中、 $f = 1$ Hzでのデータをパリソ則 $da/dN = C \Delta K^m$ で近似した大気中の疲労き裂進展特性である。ここで、 C は定数、 m は指数である。赤色の点線は定数 C にFig.4の $f = 0.1$ Hzでの $(da/dN)_H / (da/dN)$ の最大値 (すなわち上限値) を掛けて求めた0.7 MPa水素ガス中の上限の疲労き裂進展特性である。さらに、Fig.3中にはTable 4の $K_{I,H}$ を矢印で示した。

Fig.3 (b) に示すように、0.7 MPa水素ガス中においては、ヒートTの $v = 2 \times 10^{-3}$ mm/sの J_{IC} 試験結果 (◆) は赤色の点線すなわち上限の $da/dN - \Delta K$ 関係より高 da/dN 側となった。このことは、 J_{IC} 試験結果は水素誘起き裂進展を表していることを意味する。そこで、水素機器の疲労き裂進展解析は $K_{I,H}$ (Fig.3 (b) 中の矢印) で中断する。その時の疲労き裂進展回数が水素機器の使用回数となる。一方、Fig.3 (a) に示すように、ヒートKの J_{IC} 試験結果 (◇と◆) は赤色の点線と一致した。このことは、ヒートKの J_{IC} 試験結果は疲労き裂進展を表していることを意味する。そこで、水素機器の疲労き裂

進展解析は、疲労き裂が肉厚を貫通するまで行い、使用回数を決める。このためには、前もって大気中の J_{IC} を用いて破裂前漏洩 (LBB : Leak Before Break) が成立すること、すなわち疲労き裂の板厚貫通のときに少量水素が漏洩することを確かめておく必要がある。換言すると、Fig.10 (a) で $v=2\times 10^3$ mm/sの $J-\Delta a$ 曲線と0.2 mm offset lineの交点として求まるヒートKの $K_{I,H}$ は、Fig.3において赤色の点線上で $da/dN \div 0.2$ mm/cycle ($=2\times 10^4$ m/cycle) に対応する単なる ΔK であり、水素誘起き裂進展下限値ではない。このように、ヒートKでは $K_{I,H}$ が存在せず、ヒートTでは $K_{I,H}$ が存在する理由は、Fig.4でヒートTの $(da/dN)_H / (da/dN)$ が大きいため、Table 4でヒートTの $K_{I,C,H}$ が低いことと理由と同じである。すなわち、ヒートKに比べ、ヒートTで σ_B は高く (Table 2)、焼戻しマルテンサイト組織が粗粒である (Fig.1)。

4 終わりに

0.7 MPa水素ガス中でのSCM435ヒートKとヒートTの疲労き裂進展と J_{IC} き裂進展における水素脆化をHISCG (HESFCGの改名) で統一して説明することができた。HISCGの最も重要な点は、き裂先端での水素濃度分布が浅い場合、短いすべりが形成され、き裂が開かないのに対し、き裂先端での水素濃度分布が深い場合、長いすべりが形成され、き裂が開くことである。このような点を試験片表面でのすべり線の観察並びに破面の三次元解析によるき裂プロファイルの構築で確認した。今後、き裂先端での水素が可視化されると、水素とすべりの関係が直接結びつけられるため、HISCGの高度化が可能になり、水素脆化メカニズムの解明が一層進むことが期待できる。

参考文献

- 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)
- 井藤賀久岳, 松尾尚, 織田章宏, 松永久生, 松岡三郎 : 日本機械学会論文集, A79 (2013), 1726.
- H.Matsunaga, M.Yoshikawa, R.Kondo, J.Yamabe and S.Matsuoka : Int.J.Hydrogen Energy, 40 (2015), 5739.
- H.Itoga, H.Matsunaga, J.Yamabe and S.Matsuoka : PVP 2015-45740, (2015)
- J.Yamabe, D.Takagoshi, H.Matsunaga, S.Matsuoka, T.Ishikawa and T.Ichigi : Int.J.Hydrogen Energy, In print, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.156>.
- 吉川倫夫, 堤紀子, 松岡三郎, 村上敬宜 : 日本機械学会論文集, A76 (2010), 908.
- A.Macadre, M.Artamonov, S.Matsuoka and J.Furtado : Eng.Fact.Mech, 78 (2011), 2196.
- 井藤賀久岳, 渡辺正五, 福島良博, 松岡三郎, 村上敬宜 : 日本機械学会論文集, A78 (2012), 422.
- 吉川倫夫, 松尾尚, 堤紀子, 松永久生, 松岡三郎 : 日本機械学会論文集, A80 (2014), 1
- J.Yamabe, T.Awane and S.Matsuoka : Int.J.Hydrogen Energy, 40 (2015), 11075.
- J.Yamabe, T.Awane and S.Matsuoka : Int.J.Hydrogen Energy, 40 (2015), 10329.
- K.A.Nibur, B.P.Somerday, C.S.Marchi, J.W.Foullk, III, M.Dadfarina and P.Sofronis : Metall.Trans.A, 44A (2013), 248.
- A.R.Troiano : Transaction of the American Society for Metals, 52 (1960), 54.
- H.K.Birnbaum and P.Sofronis : Materials Science and Engineering, A176 (1994), 191.
- M.Nagumo, M.Nakamura and K.Takai : Metall.and Trans.A, 32A (2001), 339.
- M.Nagumo, T.Ishikawa, T.Endo and Y.Inoue : Scripta Materials, 49 (2003), 837.
- 松岡三郎, 堤紀子, 村上敬宜 : 日本機械学会論文集, A74 (2008), 1528.
- S.Matsuoka, H.Tanaka, N.Honma and Y.Murakami : Int.J.Fract, 168 (2011), 101.
- 松本拓哉, 井藤賀久岳, 平林佐那, 久保田祐信, 松岡三郎 : 日本機械学会論文集, A79 (2013), 1210.
- S.Matsuoka, J.Yamabe and H.Matsunaga : Eng.Fract, Mech, 153 (2016), 103.
- Japan Hydrogen and Fuel Cell Demonstration Project, web site, <http://jntc.jp/>.
- ASTM E647-13^{el}, Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates.
- JSME S 001-1992.
- ASTM E1820-03 (Reapproved 2008) , Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness.
- C.H.Bichler and R.Pippan : Engineering Against Fatigue, (1999), 211.
- 松岡三郎, 本間伸浩, 田中裕之, 福島良博, 村上敬宜 : 日本機械学会論文集, 70 (2006), 1002.
- 松尾尚, 本間伸浩, 松岡三郎, 村上敬宜 : 日本機械学会論文集, A74 (2008), 1164.

(2016年7月28日受付)