

# HYDROGENIUSプロジェクトにおける水素材料 強度特性チームの成果：水素脆化の基本原理の解明

松岡 三郎

独立行政法人産業総合技術研究所 水素材料先端科学研究センター  
九州大学大学院 工学研究院 機械工学部門  
〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744

## Research of Hydrogen Embrittlement in HYDROGENIUS

Saburo MATSUOKA

Research Center for Hydrogen Industrial Use and Storage, Advanced Industrial Science and Technology  
(AIST)

Department of Mechanical Engineering Science, Graduate School of Engineering, Kyushu University  
744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka City 819-0395, Japan

Research and development of hydrogen energy systems such as fuel cell vehicles and hydrogen energy infrastructures such as hydrogen stations are advanced as one of the strong means to solve global environmental concerns. In 2006, 'HYDROGENIUS (the Research Center for Hydrogen Industrial Use and Storage)' was founded in AIST to investigate the basic mechanism of hydrogen embrittlement and to establish the guideline of safe utilization of materials with hydrogen. In this report, the results obtained by the Hydrogen Fatigue and Fracture Team in HYDROGENIUS in three years between 2006 and 2008, especially the hydrogen entry properties, tensile properties and fatigue crack growth properties are reported, taking account to the clarification of the basic mechanism of hydrogen embrittlement.

**Keywords:** Hydrogen embrittlement, Hydrogen entry, Tensile strength, Fatigue crack growth

### 1. はじめに

地球環境問題を解決する有力な手段の一つとして、燃料電池自動車 (FCV) などの水素エネルギーシステム、水素ステーションなどの水素エネルギーインフラの研究開発が進められている。水素エネルギーシステム・インフラに使用される構造材料は水素に曝されるため、水素脆化が重要な課題となっている。水素脆化あるいは遅れ破壊は古くから研究されており、いまだに解決されていない一方で、それらに関する著書 [2] や解説 [2-5] は多くある。これらの中では多くの水素脆化モデルが紹介されているが、最近では、水素脆化メカニズムは主として格子脆化説と局所変形助長説で説明されている [4, 6-8]。

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 [4, 6]。局所変形助長説は、水素が塑性変形を容易にし、局所的な変形が生じるため、結果としてマクロ的には小さい変形で破壊すると考える説である [4, 7, 8]。しかし、どちらの説が正しいかについては、現在でも決着がついていない。そこで、水素脆化の基本メカニズム解明と使用材料の実用的な安全指針の確立を目的に、(独) 産業技術総合研究所に 2006 年、水素材料先端科学研究センター (Research Center for Hydrogen Industrial Use and Storage: HYDROGENIUS) が設立された [1]。

本稿では、水素脆化の基本メカニズムの解明を念頭に置いて、HYDROGENIUSの水素材料強度特性チームで

2006年度から2008年度の3ヶ年で得た成果の一端を、侵入水素、引張強度及び疲労き裂進展に分けて紹介する。

## 2. 侵入水素量

前章で述べたように、水素脆化メカニズムは現在でも解明されていない。この原因の一端は、水素が元素の中で最も軽くて小さいため、今まで材料中の水素の定量ができなかったこと、そして材料中の水素の存在位置が観察できなかったことによる。最近、昇温脱離分析法の進歩により材料中の水素量が測定できるようになった。

図1は、材料中の侵入水素量について、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の報告書 [9] に記載されている数値データを Sieverts 則にしたがって図示したものである [10]。この報告書には、35 MPa の圧力を中心とした高圧 H<sub>2</sub> ガス中において、オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L、SUS316LN、SUS310S、SUS630)、アルミニウム合金 (6061-T6)、銅合金 (C771)、低合金鋼 (SCM440) の引張特性、疲労特性及び水素侵入特性を調べた結果が記載されている。図1(a)に低合金鋼 SCM440、図1(b)にオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304L、SUS316、

SUS316L に関する結果を示す。文献 [9] に記載されている H<sub>2</sub> ガス曝露条件は、圧力が 11.3~45 MPa、温度が 358 K 及び 473 K、時間が 240 h 及び 1,000 h である。試験片は直径 4 mm の丸棒であるが、直径 2 mm と 3 mm の丸棒も一部使用している。

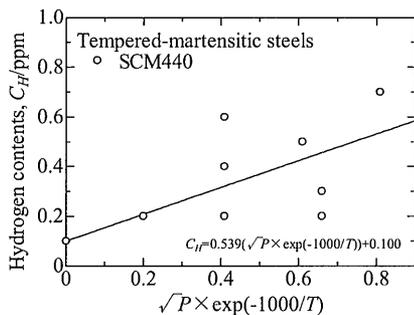
熱平衡状態にあるときの固溶水素量  $C_H$  は、次式の Sieverts 則で表される。

$$C_H = \sqrt{P/P^0} \exp[-(\Delta H_s/R) + (\Delta S/R)] \quad (1)$$

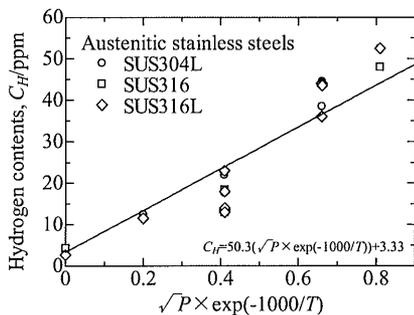
ここで、 $P$  は H<sub>2</sub> ガス圧力、 $P^0$  は 0.1 MPa (1 気圧)、 $\Delta H_s$  は溶解熱、 $\Delta S$  は溶解のエントロピーである。式(1)のような関係 (Arrhenius プロット) を調べる場合、多くの研究では、 $\sqrt{P \cdot \exp(-1000/T)}$  を使用する。そこで、図1では横軸に  $\sqrt{P \cdot \exp(-1000/T)}$  を採用した。低合金鋼 SCM440 及びオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304L、SUS316、SUS316L における  $C_H$  と  $\sqrt{P \cdot \exp(-1000/T)}$  の関係は、どちらも直線となっている。 $\sqrt{P \cdot \exp(-1000/T)}$  の同じ値に対しては、侵入する水素量は、低合金鋼よりオーステナイト系ステンレス鋼の方が 1 桁以上多い。 $\sqrt{P \cdot \exp(-1000/T)}$  のパラメーターの採用は熱平衡状態を前提としている。上述の曝露温度と曝露時間、試験片直径から判断して、オーステナイト系ステンレス鋼と比べて水素拡散係数が 3~4 桁大きい SCM440 鋼は熱平衡状態にある。一方、水素拡散係数が低いオーステナイト系ステンレス鋼は熱平衡状態にあるか否かは不明であるが、熱平衡状態に達していないと考えると、図1(b)に示すものより更に多くの水素が侵入する。

HYDROGENIUS では、最高 H<sub>2</sub> 圧力が 100 MPa、最高温度が 573 K と 393 K の仕様である 2 台の高圧 H<sub>2</sub> ガス曝露容器、ならびに四重極質量分析方式 (TDS) とガスクロマトグラフィー方式 (TDA) の 2 台の昇温脱離分析装置を配備し、高圧 H<sub>2</sub> ガス中で侵入する水素量を測定している。

図2は、新たに開発した材料中の水素測定法の結果である [11]。板厚  $h$  を変えた直径 7 mm の円盤を高圧 H<sub>2</sub> ガスに曝露し、水素量を測定する。図2には、縦軸に水素量  $C_H$ 、横軸に板厚の逆数  $1/h$  をとり、SUS316L について示している。 $1/h$  が小さい、すなわち、板が厚いときには材料内部まで水素が侵入しないので  $C_H$  は小さい。 $1/h$  が大きくなり、材料表面から内部まで水素がほぼ均一に侵入すると、 $C_H$  は飽和する。図2の勾配部分から水素拡散係数、飽和値から水素固溶度が求まる。現在は、オーステ



(a) SCM440



(b) SUS304L, SUS316, SUS316L

図1. 侵入水素量と Sieverts パラメーターの関係

ナイト系ステンレス鋼、低合金鋼、炭素鋼における固溶水素量と水素拡散速度のH<sub>2</sub>ガス圧力と温度に対する依存性 (Arrheniusプロット、図1参照) を系統的に集積している。すなわち、固溶水素量と水素拡散速度のデータベースを構築している。

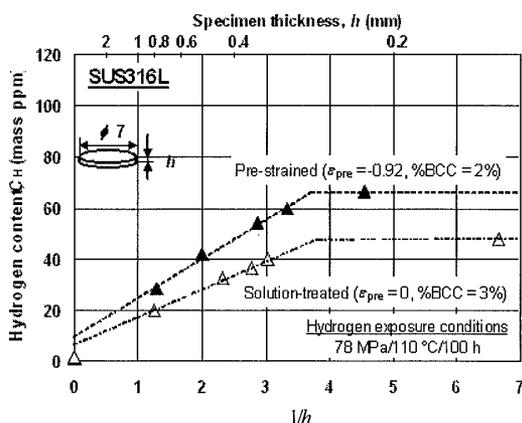


図2. 侵入水素量と試料板厚の関係

### 3. 引張強度

#### 3.1. NASAデータベース

NASAのSafety Standard of Hydrogen and Hydrogen Systems [12] には、69 MPa、295 KのH<sub>2</sub>ガス中で求めた種々の材料の引張特性が2つの表 (Table A5.8とA5.9) にまとめられている。Table A5.8においては、H<sub>2</sub>ガス中とHeガス中の切欠き試験片の引張強度と平滑試験片の絞りを判断基準とし、材料の脆化の度合いについて、極端に脆化する”Extremely embrittled”、脆化する”Severely embrittled”、少し脆化する”Slightly embrittled”、脆化しない”Negligibly embrittled”への分類を行っている。”Negligibly embrittled”グループには、H<sub>2</sub>ガス中で切欠き試験片の引張強度と平滑試験片の絞りがどちらも低下しない材料を分類している。

図3及び図4は、このNASAのTables A5.8とA5.9の元になった文献 [13-15] に掲載されている数値データを元に作図されたもの [10] である。文献 [13-15] に記載されている引張試験条件において、H<sub>2</sub>とHeのガス圧力と温度はいずれも69 MPaと295 Kである。歪み速度は、平滑試験片の場合には、弾性変形域で0.002 min.<sup>-1</sup> (3.3×10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup>)、塑性変形域で0.04 min.<sup>-1</sup> (6.7×10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>) である。図3は、平滑試験片に関して得られた引張強度を示す。縦軸にはHeガス中の引張強度に対するH<sub>2</sub>ガス中の引張強度の比  $\sigma_{B,H_2}/\sigma_{B,He}$ 、横軸にはHeガス中の引張強度  $\sigma_{B,He}$  を採用し

ている。以後、 $\sigma_{B,H_2}/\sigma_{B,He}$  を相対引張強度と呼ぶ。図3によると、平滑試験片の場合、Heガス中の引張強度が1,200 MPaまでは、相対引張強度  $\sigma_{B,H_2}/\sigma_{B,He}$  は水素と材料の影響を受けない。すなわち、 $\sigma_{B,H_2}/\sigma_{B,He} = 1$  である。Heガス中の引張強度が1,200 MPaを超えると、相対引張強度は水素の影響を受け、低下する。一方、図4は、Heガス中の絞りに対するH<sub>2</sub>ガス中の絞りの比  $\phi_{H_2}/\phi_{He}$  について、図3の引張強度の場合と同様にまとめたものである。以後、 $\phi_{H_2}/\phi_{He}$  を相対絞りと呼ぶ。図4によると、絞りに及ぼす水素の影響は引張強度の場合と異なる。オーステナイト系ステンレス鋼、アルミニウム合金、銅合金の相対絞り  $\phi_{H_2}/\phi_{He}$  は水素の影響を受けず、 $\phi_{H_2}/\phi_{He} = 1$  である。一方、炭素鋼、低合金鋼、チタン合金、ニッケル合金の相対絞りは水素の影響を受け、 $\phi_{H_2}/\phi_{He} < 1$  となる。そして、相対絞りは、Heガス中の引張強度が増加するにしたがって低下する。相対引張強度 (図3) 及び相対絞り (図4) がともに低下しないオーステナイト系ステンレス鋼、アルミニウム合金、銅合金は、NASAのTable A5.8では、”Negligibly embrittled”グループに属する。

上述のNASAの高圧H<sub>2</sub>ガス中引張試験では、H<sub>2</sub>ガス中における試験片装着から試験開始までの保持時間をほぼゼロとしている。この時間設定の根拠は、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS310、炭素鋼 A-302 Gr. C、チタン合金 Ti-6Al-4Vの焼鈍材と時効材を用いて保持時間をほぼ0、1、8及び24 hとした引張試験を行い、保持時間は引張強度と絞りに影響を及ぼさなかったとの報告 [13-15] による。しかし、295 Kの下で保持時間をゼロとした場合、試験片表面と内部の水素量は異なる。特に、水素拡散速度が遅いオーステナイト系ステンレス鋼では、295 K下では24 hを経過しても水素は試験片表面から数μmまでしか侵入していない。このように、試験片中の水素分布が均一でない状態では、引張特性に及ぼす水素の影響がバルク特性として評価できるか否かは不明である。そこで、HYDROGENIUSでは、試験片中の水素分布をほぼ均一にするため、試験片に予め水素をチャージする方法 (高圧H<sub>2</sub>ガス曝露、浸漬水素チャージ、電解水素チャージ) を採用した。特に、オーステナイト系ステンレス鋼に対しては、水素拡散係数を大きくするためにH<sub>2</sub>ガス曝露温度を673 K付近に設定し、水素チャージ後、室温大気中で引張試験を行っている。この引張試験と並行して、水素量測定用の試験片を作製し、TDSまたはTDAを用いて侵入水素量を測定している。また、引張

破壊した全ての試験片における残留水素量も測定している。

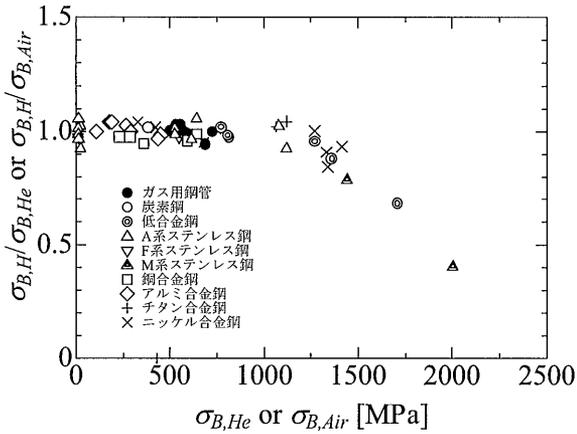


図3. 相対引張強度とHe中または大気中引張強度の関係

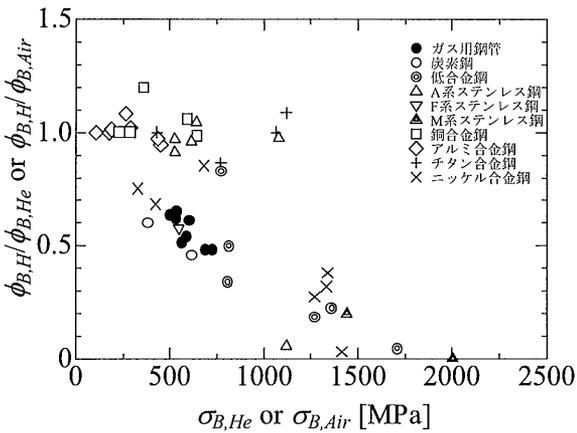


図4. 相対絞りとHe中または大気中引張強度の関係

### 3.2 水素ステーション蓄圧器用 低合金鋼 SCM435

水素ステーション蓄圧器で使用されている低合金鋼 SCM435 (引張強度 $\sigma_B = 927$  MPa、焼き戻しマルテンサイト組織) における侵入水素量をTDAで測定した[10]。水素量測定に供した丸棒 (直径5 mm、長さ50 mm) は、実際の蓄圧器 (外径315 mm、厚さ35 mmの中空円筒) から切り出し、313 Kに保持した20 mass%チオシアン酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) 水溶液に浸漬し、水素をチャージしたものである。浸漬時間は6、12、24及び48 hである。

図5は、48 h浸漬した丸棒より得られた、温度と放出水素量の関係を示すプロファイルである。放出水素量は温度が測定開始の室温 (298 K) から上昇するとともに増加し、ほぼ350 Kでピークを迎えた後、ほぼ450 Kでゼロとなる。TakaiとWatanuki [16]によると、この温度範囲

で放出される水素は拡散性水素であり、水素脆化を引き起こす原因となる。図5に示されるプロファイルの下側の面積は、 $\text{NH}_4\text{SCN}$ 水溶液浸漬で鋼中に侵入した拡散性水素量に相当する。図6に、侵入した拡散性水素量  $C_H$  と  $\text{NH}_4\text{SCN}$ 水溶液浸漬時間  $t$  の関係を示す [10]。侵入水素量は多少ばらついているが、12 hの浸漬でほぼ飽和しているように見える。このことは、直径5 mmの丸棒を12 h以上浸漬すると水素量は丸棒表面と中心で同じになり、ほぼ均一な分布になることを意味している。そこで、直径5 mmの14A号丸棒引張試験片に対して、48 hの浸漬の後、大気中で引張試験を行った。試験片中の水素量を変えるため、48 hの浸漬を経た試験片を、大気中に1 hから300 h放置した。引張試験後の全ての試験片に関して、TDAより測定された残留水素量を  $C_{HR}$  とする。

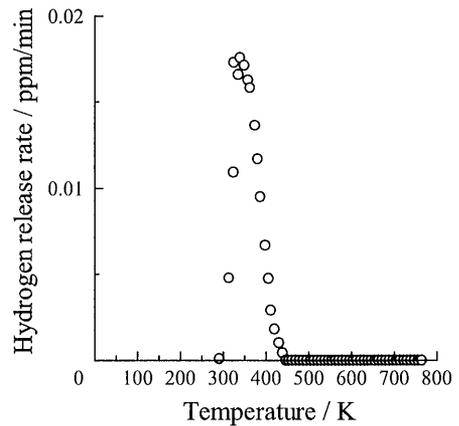


図5. SCM435 鋼の水素放出温度プロファイル

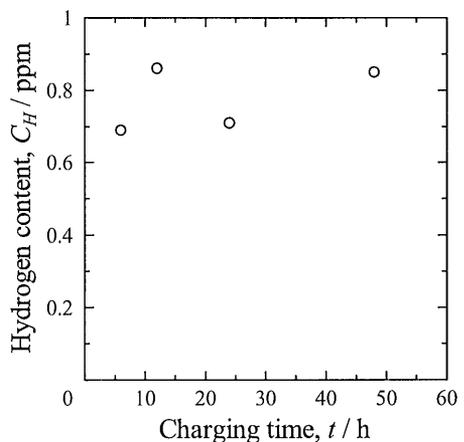
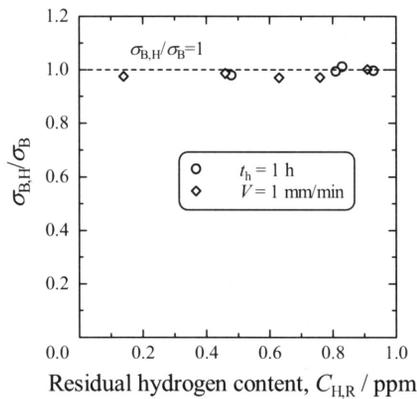


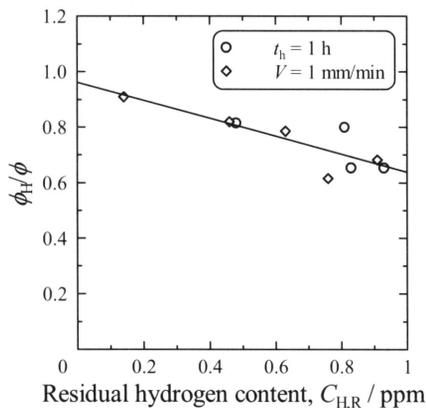
図6. SCM435 鋼の侵入水素量と水素チャージ時間の関係

図7に、SCM435 鋼の相対引張強度  $\sigma_{B,H2}/\sigma_B$  と相対絞り  $\phi_{H2}/\phi_0$  の残留水素量  $C_{HR}$  に対する関係を示す [10]。

$C_{HR}$  は0.14~0.93 ppmの間で変化しているが、 $\sigma_{B,HZ}/\sigma_B = 1.0$ で一定である。したがって、引張強度が930 MPaであるSCM435 鋼においては、0.14~0.93 ppmの拡散性水素量は引張強度に影響を与えない。一方、相対絞りは最小の $C_{HR} = 0.14$  ppmでも $\phi_{HZ}/\phi = 1$ とならず、 $C_{HR}$ が増えるにしたがって直線的に低下している。したがって、引張強度930 MPaのSCM435 鋼の絞りは、0.14~0.93 ppmの拡散性水素量によって低下する。



(a) 相対引張強度

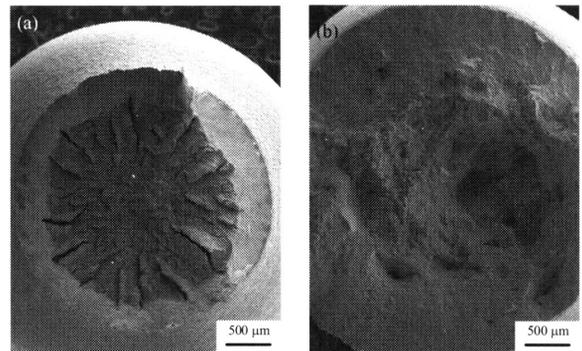


(b) 相対絞り

図7. SCM435 鋼の相対強度または相対絞りと残留拡散性水素の関係

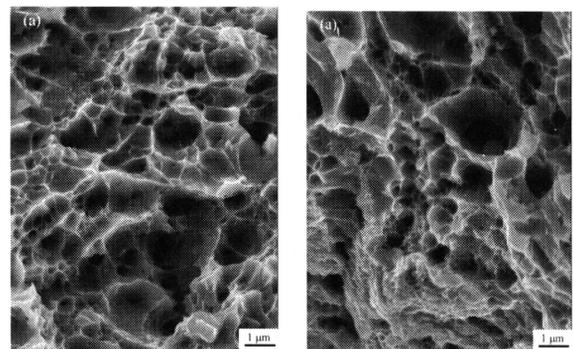
図8に、SCM435 鋼の未チャージ材と水素チャージ材の引張破壊破面のSEM像を示す[10]。両材ともに、カップ・アンド・コーン破壊している。すなわち、破壊した試験片の中央部には試験片軸に対して全体的にほぼ90°をなす面からなる垂直応力破壊域が形成され、周辺部には試験片軸に対してほぼ45°の剪断応力破壊域が形成されている。図8で最も特徴的なことは、両材の垂直応力破壊域はほぼ同じ広さであるが、水素チャージ材の剪断応力破壊域の方が未チャージ材より広いことである。また、

両材ともに垂直応力破壊域(図9)であるか剪断応力破壊域であるかに関わらず、破面は直径約1 μmの小さなデンプルで覆われていた。



(a) 未チャージ材  $C_{HR} = 0$  ppm  
(b) 水素チャージ材  $C_{HR} = 0.73$  ppm

図8. SCM435 鋼の引張破面



(a) 未チャージ材  $C_{HR} = 0$  ppm  
(b) 水素チャージ材  $C_{HR} = 0.73$  ppm

図9. SCM435 鋼の引張破面垂直応力破壊域のデンプル (クロスヘッド速度  $V = 1$  mm/min. )

図10に、図7(b)の絞りと図8と図9のSEM像を基に作成した、引張破壊した未チャージ材と水素チャージ材の縦割り断面の模式図をそれぞれ示す。両材ともにカップ・アンド・コーン破壊し、垂直応力破壊域と剪断応力破壊域にはともに小さなデンプルが形成される。しかし、垂直応力破壊域は両材とも同じ広さであるが、剪断応力破壊域は水素チャージ材の方が広い。このことは、水素は剪断破壊域の形成に影響することを示唆している。剪断応力破壊域が広がるためには、試験片がくびれる過程において剪断応力によるすべり変形が水素により助長され、剪断応力破壊が起こりやすくなることが必要となる。したがって、水素を事前にチャージしたSCM435 鋼に対しての室温大気中での引張試験において、水素で絞

りが低下する現象、すなわち水素脆化は、格子脆化説でなく局所変形助長説で説明できる。換言すると、水素脆化は格子脆化による脆性破壊でなく、局所変形助長によるマイクロ延性破壊である。

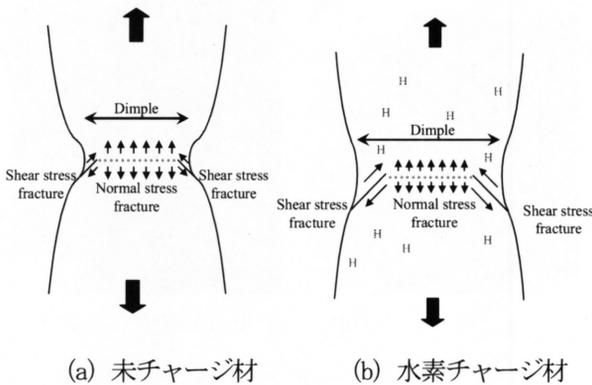


図10. SCM435鋼の引張破面縦断面の模式図

3.3. 水素パイプライン用 炭素鋼 SGP

図11から図15に、水素パイプライン候補材料の配管用炭素鋼鋼管SGP (0.078C-0.01Si-0.34Mn-0.017P-0.009S mass%,  $\sigma_B = 416 \text{ MPa}$ ) より得られた水素分析結果と引張試験結果を示す[17]。上述のSCM435 鋼の場合と同様に、313 Kに保持した20 mass%の $\text{NH}_4\text{SCN}$ 水溶液に試験片を48 h 浸漬することによる水素チャージを行った。SGP 鋼では更に、鋼中の水素量を増やすため、試験片に予歪みを与えた。水素量は昇温脱離分析装置 (TDS) により測定した。

図11は、SGP 鋼における引張試験後の試験片中の残留拡散性水素量と予歪みの関係である。ここで拡散性水素量は、昇温水素放出プロファイルで室温から673 Kまでの水素量とした。残留水素量は予歪みが大きくなるほど多くなる。この現象は、予歪みによって増加した転位が水素をトラップするために起こる。

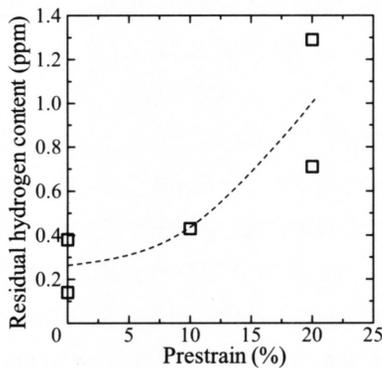


図11. SGP 鋼の残留水素量と予歪みの関係

図12に、相対絞り $\phi_{HD}/\phi_0$ と残留拡散性水素量 $C_{HR}$ の関係を示す。水素は引張強度には影響を及ぼさないが、絞りを低下させる。SCM435 鋼とSGP 鋼の組織を比べると、SCM435 鋼は焼き戻しマルテンサイト、SGP 鋼はフェライト・パーライトより構成されている。引張強度はSGP 鋼の方が低く、約1/2である。SCM435 鋼では、焼き戻し状態で水素トラップサイトになる転位と炭化物が多く存在するので、焼き戻しのもでも水素量は約0.9 ppmであり (図6)、このときの $\phi_{HD}/\phi_0$ は約0.7となっている (図7(b))。一方、SGP 鋼においては、熱間圧延 (焼鈍) のままでは転位が少ないので、予歪みを与えて転位を増やし、水素量を多くしている。20%の予歪みで水素量は約1 ppmになり (図11)、このときの $\phi_{HD}/\phi_0$ は約0.8となっている (図12)。このような水素侵入特性や相対絞りの違いに加え、引張破面のディンプルにもSCM435 鋼とSGP 鋼で違いがある。

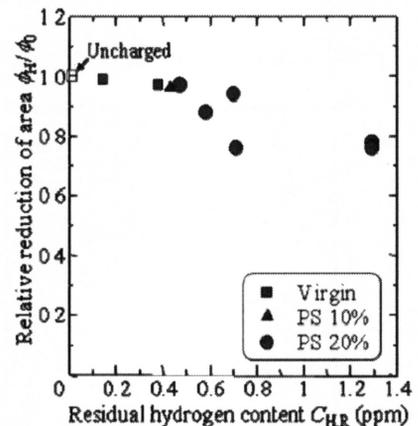
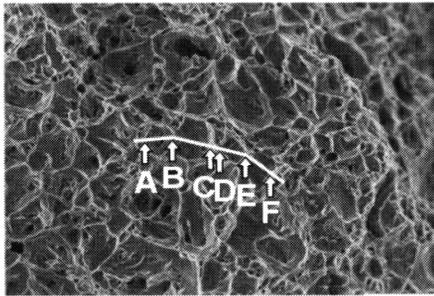


図12. SGP 鋼の相対絞り と 残留水素量の関係

SGP 鋼の未チャージ材と水素チャージ材の引張破壊も、SCM435 鋼の場合と同様、カップ・アンド・コーン破壊であった。図13に、SGP 鋼の垂直応力破壊域でのディンプルを示す。SCM435 鋼では、直径約1  $\mu\text{m}$ の小さなディンプルが形成されていたが (図9)、SGP 鋼では直径約10  $\mu\text{m}$ の大きなディンプルが介在物を起点として形成されている。また、SGP 鋼のディンプル直径は未チャージ材より水素チャージ材で大きくなっている。この原因を調べるため、引張破壊試験片の縦断面を観察した。

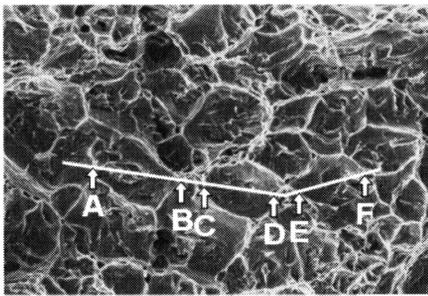
図14に、SGP 鋼の引張破壊試験片縦断面で観察されたボイドを示す。引張荷重軸方向は上下方向である。未チャージ材では、荷重軸方向に伸張した通常のボイドが形成されている。一方、水素チャージ材では、ボイドが荷

重軸に垂直な方向に成長するという、驚くべき現象が観察された。



10 μm

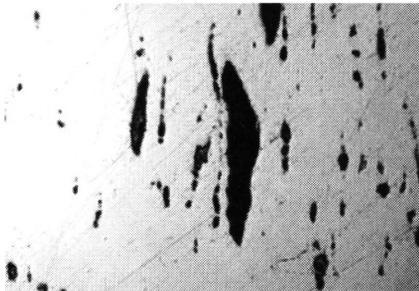
(a) 未チャージ材,  $C_{HR}=0.01$  ppm



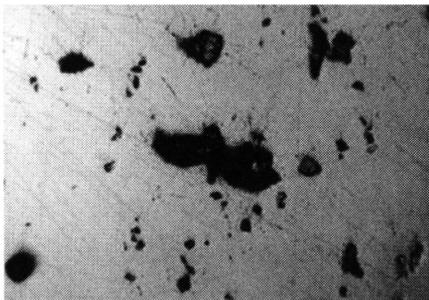
10 μm

(b) 水素チャージ材,  $C_{HR}=0.71$  ppm

図13. SGP 鋼の引張破面垂直応力破壊域のディンプル



(a) 未チャージ材,  $C_{HR}=0.01$  ppm



(b) 水素チャージ材,  $C_{HR}=0.71$  ppm

図14. SGP 鋼の引張破面縦断面のボイド

図15に、ボイドの発生、成長及び合体を模式的に示す。図左に示す未チャージ材では、ボイドは介在物を起点として発生する。引張歪みが大きくなるにつれて、ボイドは荷重軸方向に成長する。最終的にボイド間のネッキングでボイドは合体する。一方、水素チャージ材のボイドの発生、成長及び合体を考える上でのキーポイントは、水素が応力集中部へ集中すること、集中した水素が局所すべりを助長することである。図15の右に示すように、介在物周辺の応力集中部に拡散してきた水素は局所すべり変形を助長し、ボイド発生を速める。実際、引張破壊試験片縦断面で単位面積当たりのボイド個数と真歪みの関係を調べることによって、水素はボイド発生を速めることを確認している[17]。次に、ボイド先端に集中した水素はボイド先端での局所すべり変形を助長し、ボイドは荷重軸に垂直方向に成長する。更に、水素はボイド間の剪断変形(すべり)を助長し、合体を容易にする。その結果、絞りは水素チャージ材で悪化する(図12)。

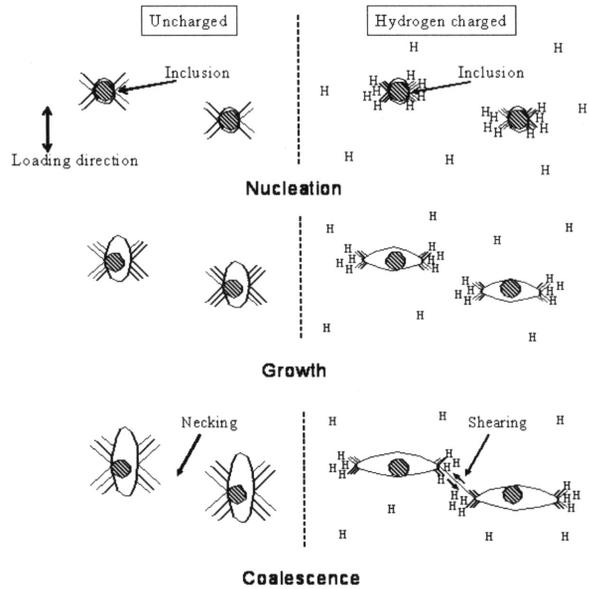


図15. SGP 鋼のボイド成長の模式図

以上で述べたように、低合金鋼SCM435と炭素鋼SGPにおいて、絞りが低下する現象、すなわち水素脆化は格子脆化説でなく、局所変形助長説で説明できる。換言すると、水素脆化は格子脆化による脆性破壊でなく、局所変形助長によるマイクロ延性破壊であると結論できる。もう1つの水素パイプライン候補材料である配管用炭素鋼鋼管STPG370 [18] と水素エネルギーシステム・インフラで多く使用されているオーステナイト系ステンレス鋼

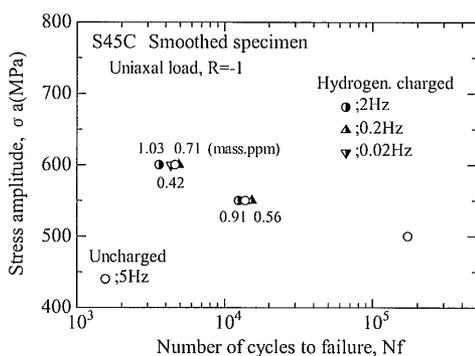
SUS316L [19] においても、同様な結論が得られている。しかし、絞りを低下させる要因は、STPG370 鋼ではパーライト割れ、SUS316Lではボイドシートであった。

#### 4. 疲労き裂進展メカニズム

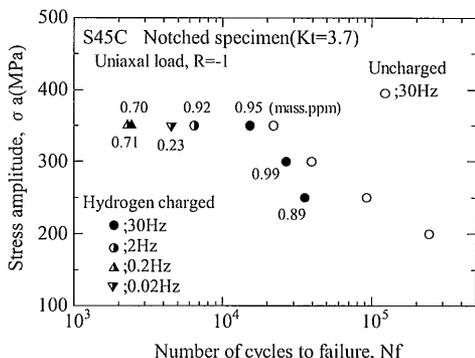
##### 4.1 疲労き裂発生と疲労き裂進展

破壊事故の80%は疲労破壊に関係すると言われている。したがって、水素エネルギーシステム・インフラの安全性・信頼性を確保するためには、疲労に及ぼす水素の影響を明らかにしなければならない。しかしながら、水素環境下での疲労に関する研究例は少ない [20-32]。

図16は、炭素鋼 S45C の823 K 焼き戻し材の平滑試験片と切欠き試験片で、応力比  $R = \sigma_{min} / \sigma_{max} = -1$  の下に得られた  $S-N$  特性である [32]。水素チャージは313 K に保った20 mass%のNH<sub>4</sub>SCN水溶液中に48 h 浸漬することにより行い、このときの飽和水素量は約1.2 ppmであった。



(a) 丸棒平滑試験片



(b) 丸棒切欠き試験片 ( $K_t=3.7$ )

図 16. 823 K で焼き戻した炭素鋼 S45C の未チャージ材と水素チャージ材の  $S-N$  特性 ( $R = -1$ )

平滑試験片 (図16(a)) では、水素チャージ材の疲労寿命は試験速度に関係無く未チャージ材の結果とほぼ一致し、水素の影響はみられない。一方、切欠き材 (図16(b)) では、未チャージ材と比較して水素チャージ材の疲労寿命は試験速度  $f$  が30 Hz から0.2 Hzと遅くなるほど短くなり、最大1桁程度の低下で飽和している。切欠き試験片では平滑試験片に比べてき裂発生寿命が短くなるため、水素による疲労寿命低下はき裂進展寿命の差に関連していることになる。

図17は、同じS45C 鋼焼き戻し材における、 $R = -1$ での疲労き裂進展速度  $da/dN$  と応力拡大係数範囲  $\Delta K$  の関係である [32]。未チャージ材に比べ、水素チャージ材のき裂進展速度は加速している。したがって、水素エネルギーシステム・インフラの安全性を確保するためには、まず水素による疲労き裂進展の加速メカニズムの解明が必要といえる。

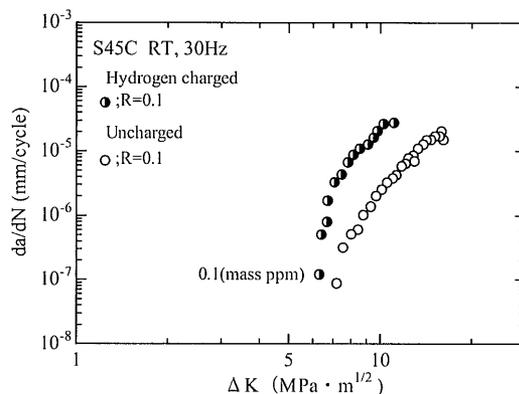


図 17. 823 K で焼き戻した炭素鋼 S45C の疲労き裂進展特性 ( $R = -1$ )

##### 4.2 水素パイプライン用 炭素鋼 SGP

図18に、10%の予歪みを与えたSTPG 鋼の疲労き裂試験 ( $R=0$ ) で得られたき裂先端のすべりをレプリカ法で観察した結果を示す [31]。水素チャージは、20 mass%のNH<sub>4</sub>SCN水溶液への浸漬により行った。図10において、水素チャージ材におけるボイドの発生、成長及び合体を考える上でのキーポイントは、水素が応力集中部へ集中すること、集中した水素が局所すべり変形を助長することであると述べたが、ここでも未チャージ材においては疲労き裂周辺の広い範囲ですべりが観察されるが、水素チャージ材においては試験周波数0.01 Hzではほとんど観察されていない。すなわち、疲労き裂先端においては水

素の存在によりすべりが局在化していることがわかる。

図19に、SGP鋼の疲労破面のストライエーションを示す。未チャージ材では、典型的な延性ストライエーションが形成されている。一方、水素チャージ材では、ストライエーションは平坦で、境界が不鮮明である。更に、ストライエーション幅は未チャージ材に比べて水素チャージ材で約10倍広い。

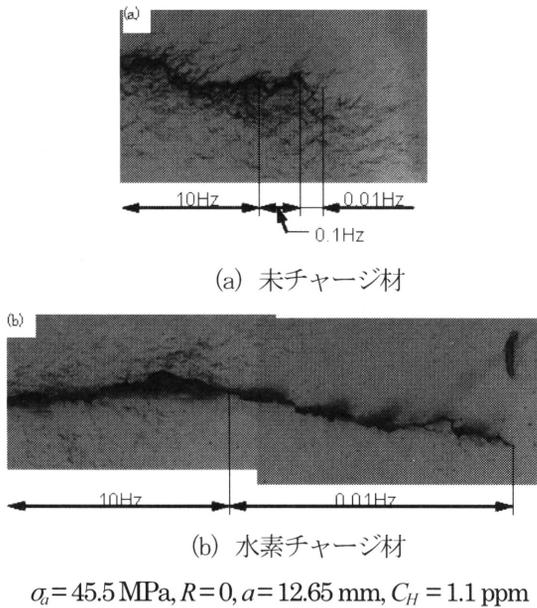
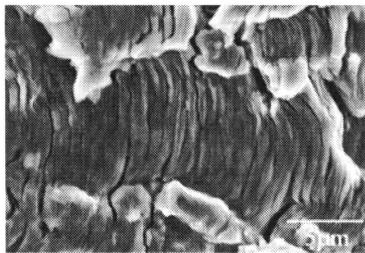
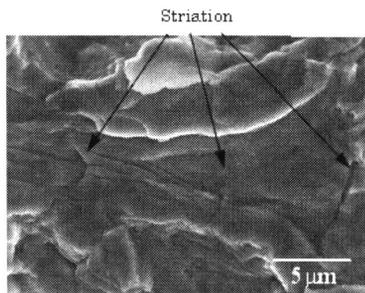


図18. SGP鋼の疲労き裂周辺のすべり



(a) 未チャージ材

$\Delta K = 87$  MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup>,  $R=0$ ,  $f=0.1$  Hz,  $C_H = 0$  ppm



(b) 水素チャージ材

$\Delta K = 85$  MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup>,  $R=0$ ,  $f=0.001$  Hz,  $C_H = 0.98$  ppm

図19. SGP鋼のストライエーション

図20に、SGP鋼における基準化された疲労き裂進展速度と試験周波数の関係を示す。き裂進展速度  $da/dN$  には、レプリカ法で求めた速度とストライエーション幅の両方が含まれている。未チャージ材では基準化されたき裂進展速度は試験周波数に依存せず、一定である。未チャージ材に比べ、水素チャージ材ではき裂進展速度は  $f \leq 10^{-3}$  Hzで加速し、約10倍で飽和している。このことは、水素による疲労き裂進展の加速には上限値が存在することを意味している。

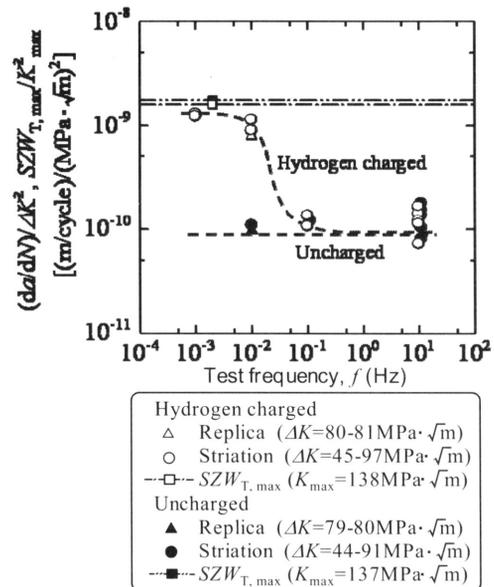


図20. SGP鋼における基準化された疲労き裂進展速度と試験周波数の関係

水素による疲労き裂進展加速メカニズムを調べるため、疲労き裂進展試験後に1.5倍の過大荷重を荷重してストレッチゾーンを形成する試験を行い、試験後に破面を少しずつ傾けて、き裂先端のストレッチゾーンを観察した。図21に、ストレッチゾーン幅  $SZW_T$  と破面の傾け角度  $\theta$  の関係を示す。傾け角度が0°のとき、破面を真上から観察していることになる。未チャージ材のストレッチゾーン幅は傾け角度25°で最大になるのに対し、水素チャージ材のストレッチゾーン幅は0°で最大になっている。このことは、未チャージではき裂先端は開口しているのに対し、水素チャージ材のき裂先端は開口せず、鋭いままであることを示している。

図22に、き裂先端のすべり、ストライエーション、ストレッチゾーンの観察結果を基に作成した疲労き裂進展の模式図を示す。図(a)の未チャージ材では、今までに提案されているモデル [33] に示されているように、応力

負荷過程でき裂先端は開口し、最大応力のときにストレッチゾーン幅  $SZWF$  が形成される。除荷過程においては逆すべりが起こり、き裂は閉口していき、最終的にストライエーションが形成される。その結果、ストライエーション幅  $s$  は  $SZWF$  よりも小さくなる。一方、図(b)の水素チャージ材では、き裂先端で集中した水素によってすべりが局在化するため、応力負荷過程においてもき裂先端は大きく開口せず、き裂は継続的に前に進展する。最大応力においてもき裂は開口していないので、除荷過程で逆すべり量はほとんど起こらない。この結果、 $s$  は  $SZWF$  とほぼ等しくなり、水素によって疲労き裂進展は約10倍加速する(図20)と考えられる。我々は、このような水素による疲労き裂進展挙動を「水素助長疲労き裂進展継続前進 (Hydrogen Enhanced Successive Fatigue Crack Growth: HESFCG) 機構」と名付けている [31]。本機構は、引張破壊の場合と同様に、水素脆化が格子脆化による脆性破壊でなく、すべりの局在化によるマイクロ延性破壊であることを示している。

中村ら[43]は種々の材料に関してストライエーション幅  $s$  とストレッチゾーン幅  $SZWT$  の関係を調べ、材料によらず  $SZWT$  は  $s$  の約10倍になると報告している。この値は水素による疲労き裂進展加速の上限值(水素チャージ材の  $da/dN$  は未チャージ材の約10倍(図20))と一致している。すなわち、水素による疲労き裂進展加速の上限值は  $s$  値と一致する。この上限値が存在することは、強度設計上極めて重要である。また、このことは  $H_2$  雰囲気には曝される機械・構造物でのいわゆる水素脆化に対して、安全な疲労強度設計指針を確立する根拠となり得る。

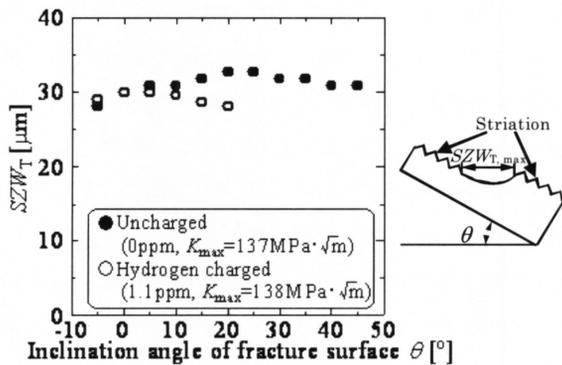


図21. SGP鋼のストレッチゾーン幅と破面傾斜角の関係

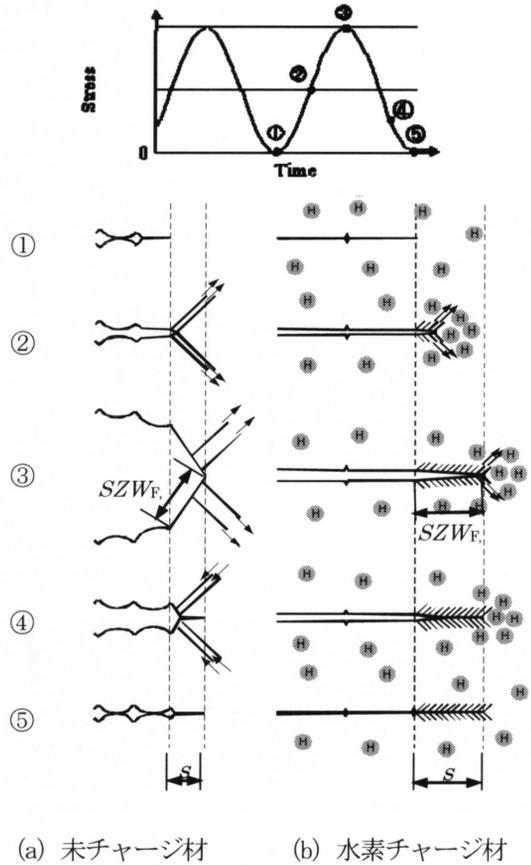


図22. 疲労き裂進展モデル

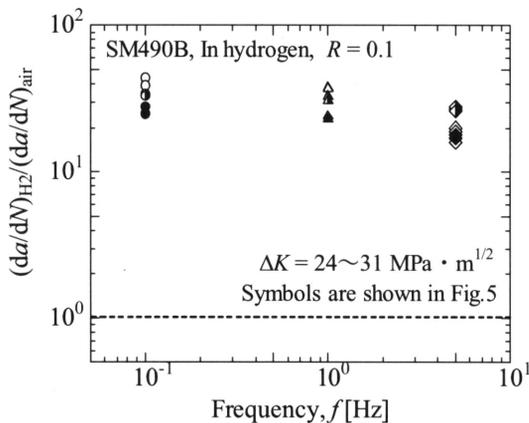
水素ステーション蓄圧器用低合金鋼SCM435でも、水素によって疲労き裂先端ですべりが局在化し、水素による疲労き裂進展加速に上限値が存在する[29]。オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304、SUS316、SUS316Lでも、水素によって疲労き裂先端ですべりが局在化し、水素によって疲労き裂進展速度は加速する [27, 30]。オーステナイト系ステンレス鋼の水素による疲労き裂進展加速では、き裂先端での加工誘起マルテンサイト変態が重要な役割を果たす [27, 30]。

### 4.3 内部水素と外部水素

今まで述べた引張試験と疲労試験は、試験片を20 mass%の  $NH_4SCN$  水溶液に浸漬するなどして、試験片に予め水素をチャージして行った。予めチャージされ、特性に影響を与える水素を内部水素と呼ぶ。一方、水素ステーション蓄圧器や水素パイプラインは直接  $H_2$  ガスに曝されるので、 $H_2$  ガスから材料中に水素が侵入する。部品や部材の使用中に  $H_2$  ガスのような周辺環境から材料中に侵入し、特性に影響を与える水素を外部水素と呼ぶ。

図23に、 $H_2$ ガス中で得た溶接構造用炭素鋼SM490Bの疲労き裂進展速度の加速比 $(da/dN)_{H_2}/(da/dN)_{air}$ を試験周波数 $f$ に対して示す[35]。 $(da/dN)_{H_2}$ は $H_2$ ガス中のき裂進展速度、 $(da/dN)_{air}$ は大気中のき裂進展速度である。実験条件は $H_2$ ガス圧力 $p=0.1, 0.4, 0.7$  MPa (絶対圧)、 $\Delta K=24\sim 31$  MPa $\cdot m^{1/2}$ である。SM490Bの組織はフェライト・パーライト、引張強度は530 MPaである。SGP鋼の組織はフェライト・パーライト、引張強度は416 MPaである。したがって、SM490とSGPは同等の炭素鋼とみなすことができる。

図23に示すように、 $H_2$ ガス中で得られたSM490Bの疲労き裂進展速度は $f=5$  Hzではやや低いが、 $f=0.1$  Hzと1 Hzではほぼ等しい。すなわち、外部水素による疲労き裂進展加速の上限値は $f \leq 1$  Hzで得られ、大気中のき裂進展速度に比べ約30倍である。これに対して、SGP鋼における水素チャージ、すなわち内部水素の場合、上限値は $f \leq 0.01$  Hzで達成され(図20)、約10~30倍である。したがって、炭素鋼の場合、内部水素と外部水素による疲労き裂進展加速の上限値は等しいが、上限値が達成される試験周波数は大きく異なり、外部水素の方が100倍も速いといえる。



In hydrogen at room temperature

Frequency [Hz]	Pressure [MPa]		
	0.1	0.4	0.7
0.1	●	○	○
1	▲	△	△
5	◆	◇	◇

In air at room temperature  
+: R = 0.1, f = 5 Hz

図23. SM490B 鋼の $H_2$ ガス中の疲労き裂進展加速と試験周波数の関係

図24は0.7 MPaの $H_2$ ガス中で、 $f=0.1$  Hzで得られたSM490B鋼のストライエーションである。ストライエー

ションは平坦で、その境界は不鮮明であり、図19のSGP鋼の水素チャージ材のストライエーションとほとんど同じ特徴を有している。言い換えると、水素による疲労き裂進展加速が上限値に達している場合、ストライエーションの特徴は外部水素と内部水素で同じである。

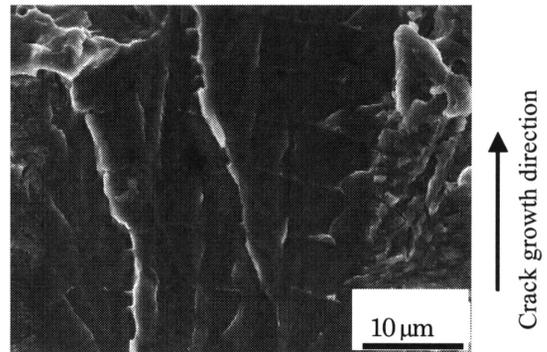
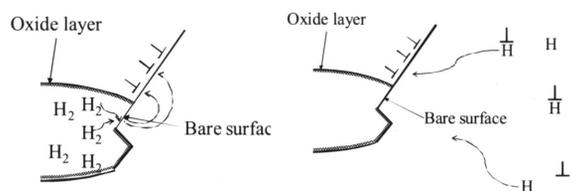


図24. SM490B 鋼の $H_2$ ガス中のストライエーション  
 $f=0.1$  Hz,  $\Delta K=32$  MPa $\cdot m^{1/2}$

図25に、疲労き裂先端における外部水素と内部水素の拡散モデルを示す。図(a)に示すように、 $H_2$ ガス中においては、常にき裂先端のすべり帯の近傍に $H_2$ ガスが存在し、次々と誕生する新生面を通して水素が材料内部に侵入し、水素によるすべりの活性化(局所変形助長)が起こるものと考えられる。これに対して、図(b)に示すように、材料中の転位や格子間に予め存在している内部水素は応力誘起拡散によってき裂先端の塑性域に集まってくる。 $10^2$  Hz $< f < 10^0$  Hzにおいては、材料中に存在する水素はき裂先端のすべり帯に到着するのに時間がかかるため、到着前に疲労き裂が進展してしまうと考えることができる。これらはSM490B鋼とSGP鋼の異なる炭素鋼で得られた結果であるので更に確認の必要があるが、このような水素の拡散メカニズムの相違によって内部水素による加速の上限値が得られる試験周波数は $10^2$  Hz程度であることから、外部水素では1 Hz程度であることはほぼ間違いの無いことと考えられる。



(a) 外部水素

(b) 内部水素

図25. 疲労き裂先端での外部水素と内部水素の拡散モデル

## 5. おわりに

水素は、ボイドを荷重軸に対して垂直方向に成長させたり、疲労き裂進展を約10倍加速させたりする。このような挙動を説明するキーポイントは2つあり、1つは水素がボイド縁やき裂先端に集中すること、もう1つは集中した水素がボイド縁やき裂先端でのすべりを局在化することである。このような考えは、格子脆化説（脆性破壊）でなく、局所変形助長説（延性破壊）と一致する考えである。

HYDROGENIUSの水素材料強度特性チームでは、設立から3年間は基礎研究に中心を置いていた。最近では、得られた基礎研究成果を実用化研究に活かす取り組みに移行している。表1はその取り組みの1つである。実証試験に用いられた蓄圧器や車載タンクなどの健全性評価をJHFC、JARIや関連民間企業の研究者と協同して行い、蓄圧器に関する調査報告書2件が既に公開されている[36, 37]。霞ヶ関ステーション蓄圧器の調査報告書はWeb上に公開されている[36]。これらの報告書には、HYDROGENIUSで得られた最新の研究成果の活用方法、並びに製造、開発、品質保証に役立つ情報が含まれている。もう1つの取り組みは、水素侵入特性、引張や疲労の強度特性、破面様相をデータベースとしてまとめ、出版することである。これらのデータベースは水素機器の設計や不具合対策に有効である。

表 1. HYDROGENIUS における健全性評価件数

項目	数量
蓄圧器	5*
車載用水素タンク	3
水素ローリー、コンテナ等	3
ステンレス製パイプ	3
ステンレス製フレキパイプ	3**

\*= 霞ヶ関、鶴見、大黒、70MPa蓄圧器（新設）、民間（昭和50年製）

\*\*= 愛地球博を含む。

燃料電池自動車の部品（パイプ、バルブ、ライナーなど）には、水素脆化に対して優れた特性を示すオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316Lとアルミ合金 6061-T6の使用が認められている [38]。しかし、燃料電池自動車などの水素エネルギーシステムや水素エネルギーインフラの実用化に向けては、SUS316Lは高コストであるた

め、炭素鋼のような低コスト材料の使用の可能性が期待されている。本解説で紹介した炭素鋼SGPやSM490Bに対する研究成果は、このような期待に対して貢献し得るものと考えている。

## 謝 辞

本報告で使用されているHYDROGENIUSの成果の一部は、NEDO技術開発機構の水素材料先端科学基礎研究事業の一環として得られたものである。

## 参考文献

1. 独立行政法人産業技術総合研究所 HYDROGENIUSホームページ, <http://unit.aist.go.jp/hydrogenius/>
2. 松山 晋作, 遅れ破壊, 日刊工業新聞 (1989).
3. 南雲 道彦, 鉄の水素脆性の基本的観点, あたりあ, **33**, 914-921 (1994).
4. 寺崎 富久長, 高野 則之, 鉄および低合金鋼の脆性機構, あたりあ, **33**, 922-931(1994).
5. 櫛田 隆弘, 工藤 赳夫, 水素拡散および水素吸蔵挙動の観点からの鉄鋼材料水素脆化についての考察, あたりあ, **33**, 932-939 (1994).
6. A.R. Troiano; *Transactions of the ASM*, **52**, 54-81 (1960).
7. C.D. Beachem; *Metallurgical Transactions*, **3**, 437-451 (1972).
8. H.K. Birnbaum and P. Sofronis; *Mater. Sci. Eng.*, **A176**, 191-202 (1994).
9. 「水素安全利用等基盤技術開発 水素に関する共通基盤技術開発 水素用材料基礎物性の研究 (平成16年度成果報告書)」, 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 代表委託先 (財) 金属系材料開発機構.
10. 松岡 三郎, 本間 紳浩, 田中 裕也, 福島 良博, 村上 敬宜, 900 MPa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, **70** (12), 1002-1011 (2006).
11. 峯 洋二, 榎崎 千尋, 金崎 俊彦, 松岡 三郎, 村上 敬宜, 高圧水素ガス雰囲気暴露したオーステナイト系ステンレス鋼の疲労き裂進展挙動と水素侵入特性, 鉄と鋼, **93** (3), 247-256 (2007).
12. Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems, NASA NSS 1740.16.
13. W.T. Candler and R.J. Walter: Hydrogen Embrittlement Testing, ed. L. Raymond, ASTM STP543 (1974) pp.198-220.
14. R.J. Walter and W. T. Chandler: Effect of High-Pressure Hydrogen on Metals, The 1968 Materials Engineering

- Exposition & Congress, American Society for Metals (1968).
15. W.T. Chandler and R.J. Walter: Hydrogen -Environment Embrittlement of Metals and its Control, Proceedings of the Hydrogen Miami Energy Conference, ed. T.H. Veziroglu, Plenum Press, New York, 1975, pp.1057-1078.
  16. K. Takai and R. Watanuki: *ISIJ International*, **43**, 520-526 (2003).
  17. 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-0.45Mn, mass%) の引張特性に及ぼす水素の影響, 日本機械学会論文集, **A74** (744), 1164-1173 (2008).
  18. 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の影響, 日本機械学会論文集, **A74** (743), 1016-1025 (2008).
  19. 松尾 尚, 山辺 純一郎, 松岡 三郎, 村上 敬宜, オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L の引張特性に及ぼす水素と予ひずみの影響, 日本機械学会九州支部講演論文集, No.098-1 1-2. (2009).
  20. P. Smith et al.: *Metal Science*, **13**, 429-435 (1979-7).
  21. S. Suresh, C.F. Zamiski and RO. Ritchie: *Metallurgical Transaction*, **12A**, 1435-1443 (1981).
  22. 吉岡 純夫, 出水 通之助, 熊沢 道夫, 水素雰囲気中の疲労き裂進展挙動, 材料, **32**-355, 435-440 (1983).
  23. 福山 誠司, 横山 清志, 荒木 道郎, SNCM439 鋼の室温高圧水素環境下における疲労き裂進展, 材料, **34**-381, 709-714 (1985).
  24. 福山 誠司, 横山 清志, 荒木 道郎, SUS304 鋼の室温高圧水素環境下における破壊じん性と疲労き裂進展, 材料, **36**-404, 506-512 (1987).
  25. 福山 誠司, 横山 清志, 荒木 道郎, 小鍵 幸雄, 青木 宏, 山田 良雄, Ni 基合金の室温高圧水素環境下における疲労き裂進展, 材料, **38**-428, 539-545 (1989).
  26. 福山 誠司, 韓 剛, 何 建宏, 横川 清志, 炭素鋼のき裂進展に及ぼす高圧水素環境の影響, 材料, **46**-6, 607-612 (1997).
  27. 金崎 俊彦, 植崎 千尋, 嶺 洋二, 松岡 三郎, 村上 敬宜, ステンレス鋼の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響とマルテンサイト変態, 日本機械学会論文集, **A72** (723), 1717-1724 (2006).
  28. 宇山 英幸, 嶺 洋二, 村上 敬宜, 水素チャージした焼入れ焼戻しマルテンサイト鋼の疲労挙動に及ぼす繰返し速度の影響, 材料, **55** (8), 726-731 (2006).
  29. 田中 裕之, 本間 紳浩, 松岡 三郎, 村上 敬宜, 水素ステーション蓄圧器用 SCM435 鋼の疲労特性に及ぼす水素と繰返し速度の影響, 日本機械学会論文集, **A73** (736), 1358-1365 (2007).
  30. Y. Murakami, T. Kanezaki, Y. Mine, and S. Matsuoka: Hydrogen Embrittlement Mechanism in Fatigue of Austenitic Stainless Steels, *Metallurgical and Materials Transactions*, **39A**, 1327-1339 (2008).
  31. 松岡 三郎, 堤 紀子, 村上 敬宜, 炭素量 0.08 mass% の配管用炭素鋼鋼管の疲労き裂進展とストレッチゾーンに及ぼす水素の影響, 日本機械学会論文集, **A74** (748), 1528-1537 (2008).
  32. E. Takeuchi, M. Hayakawa, N. Nagashima and S. Matsuoka, CAMP-ISIJ, Vol.21, 1398 (2008).
  33. C.H. Bichler, and R. Pippan: Direct observation of the formation of striations, Proc. Engineering against Fatigue, p.211-218 (1999).
  34. 中村 春男, 小林 英男, 中沢 一, ストレッチ幅のJ積分による評価とその弾塑性破壊じん性への適用, 日本機械学会論文集, **A45** (392), 336-345 (1979).
  35. 吉川 倫夫, 堤 紀子, 松岡 三郎, 村上 敬宜, 水素ガス中におけるフェライト・パーライト鋼, 第29回疲労シンポジウム講演論文集, pp.120-123 (2008.11.19~21, 京都) .
  36. 「霞ヶ関水素ステーション蓄圧器調査報告書」, 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, 委託先: 独立行政法人産業技術総合研究所, 国立大学法人九州大学, 財団法人石油産業活性化センター (2008.11) .
  37. 「水素輸送用 20 MPa 大型長尺蓄圧器 (昭和50年製造) 調査報告書」, 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, 委託先: 独立行政法人産業技術総合研究所, 国立大学法人九州大学 (2009.2) .
  38. 財団法人日本自動車研究所技術基準「圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準」, JARI S 001 (2004).