

平成21年 5月13日現在

研究種目：基盤研究（B）
研究期間：2006～2008
課題番号：18360062
研究課題名（和文）多量に水素侵入した水素利用機器材料のフレット疲労強度低下予測法の確立
研究課題名（英文）Evaluation of Reduction of Fretting Fatigue Strength in Hydrogen Utilization Machines' Materials Containing High Concentration Hydrogen
研究代表者 近藤 良之 (Yoshiyuki Kondo) 九州大学・大学院工学研究院・教授 研究者番号：90325499

研究成果の概要：

近未来エネルギーである水素を利用する機器の長期信頼性確保のため、大量の水素が侵入した金属材料のフレット疲労強度評価を行った。760気圧、105℃の高圧水素ガスに試験片に最長300時間曝露し、試験片の表面水素濃度を通常材料の60倍以上に増加させた。本研究で開発した1MPa水素ガス中試験装置を用いて、フレット疲労強度試験を実施し、材料内に侵入した水素と水素ガスのいずれも強度低下を引き起こすことを明らかにした。両方の影響が同時に存在するとき、もっとも顕著な疲労強度低下が生じた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2007年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	11,200,000	3,360,000	1,456,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：疲労，水素利用

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素排出量の削減，化石燃料の代替エネルギー開発は日本の火急の課題である。水素はそれらの問題の解決策の一つとなる近未来のエネルギー源である。水素利用機器は，従来の限られた工業的利用の範囲から，燃料電池自動車，水素ステーション，家庭用燃料電池のように広範囲に普及することが予測されており，水素が金属材料の強度に及ぼす影響を解明して，水素利用機器の安全性，

長期信頼性が確保されることが強く望まれている。

水素は水素ぜい化，応力腐食割れ，遅れ割れなどのように，金属材料の強度に悪影響を及ぼす場合のあることが古くから知られている。金属材料の強度に及ぼす水素の影響について，今後普及する機器の材料，使用条件等を考慮した研究が新たに必要である。水素が金属材料の強度を劣化させる機構についても現在未解明な点があり，さらに研究が必

要である。

2. 研究の目的

機械は多数の部品の組み合わせで構成されており、機械が繰返し荷重を受けると部品と部品の接触部や接合部にフレタイング疲労という現象を生じる場合がある。金属疲労が生じると材料強度に比べて非常に小さい荷重であっても破壊が生じるが、フレタイング疲労では疲労のさらに 1/3 以下にまで強度が低下する。

フレタイング疲労は、金属疲労と摩擦・摩耗が組み合わされた現象であり、金属疲労と水素、摩擦・摩耗と水素の重複した影響を受ける。したがって、水素の影響はより複雑なものとなることが予測される。

本研究では水素利用機器の長期信頼性の確保を目的として、フレタイング疲労強度に及ぼす水素の影響を解明することを目的とし、とくに機器の長期使用後に材料に大量に水素が侵入している場合を想定した強度評価を行う。

3. 研究の方法

(1) フレタイング疲労試験装置開発

材料の周囲環境が水素ガスである場合に、フレタイング疲労強度が受ける影響を解明することを目的として、1MPa 水素ガス中でフレタイング疲労試験を実施可能である装置を開発した。試験機の構造を図 1 に示す。本試験機の特徴として、①すべてのシールが固定式であること、②二重構造の水素ガ

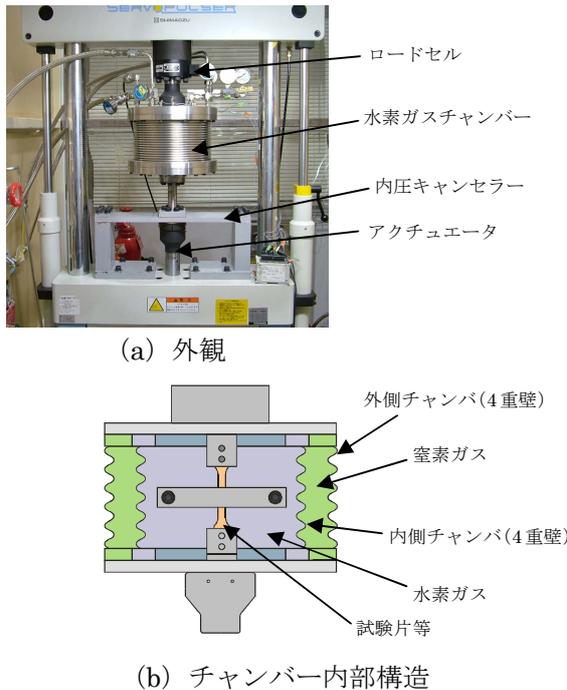


図 1 1MPa 水素ガス中フレタイング疲労試験装置

スチャンバを有すること、③チャンバとなるベローズが四重構造であることが挙げられる。

固定式シールの採用は、①シール寿命が無制限(摺動式シールの一例として寿命 10⁵回)、②負荷繰返し速度が高速(本研究の試験装置 20Hz、摺動式シールの一例として 5Hz)、③漏洩の危険性が少ない利点がある。

二重構造の水素ガスチャンバは中間に窒素ガスを水素ガスより低圧で封入して、①水素ガス漏洩の際、酸素と隔離して発火を防止、②圧力差を監視して水素漏洩の判断が可能、③水素ガス用ベローズの最高使用圧力を増加できる利点を有する。

四重構造のベローズは、①高い耐圧性能でかつ柔軟である、②水素漏洩の危険を低くできる利点を有する。

燃料電池自動車等で用いられる圧力には及ばないものの、現在世界的にも水素ガス中フレタイング疲労試験の報告は本研究グループのもの以外になく、本試験装置により貴重なデータを得ることができた。

(2) 試験片への多量の水素侵入方法

長期間高圧水素ガス中で使用された材料には多量の水素が侵入していると考えられる。そのような材料を短期間に作製するために、材料中への水素侵入の加速を行った。

その方法は最高 1000 気圧の高圧水素ガス中に試験片を置いて、温度を昇温するものである(以下、高圧水素ガス曝露)。このような装置を有する研究機関は世界的にも限られており、水素研究の世界拠点の一つである九州大学の施設を利用して実験を行った。

図 2 に水素侵入させた材料の水素濃度を測定した結果を示す。測定は昇温脱離分析装置で行い、板厚の異なる複数枚の試料の測定結果から、試験片内部の水素濃度分布を簡易的に推定した。曝露時間 100 時間では 62ppm、300 時間では 78ppm にまで表面水素濃度が増加した。このような、材料中の水素濃度を高くする工程を水素チャージと称し、この工程を受けた材料を水素チャージ材と称する。

水素チャージをしていない未チャージ材の水素濃度は 1.2ppm であり、大量に水素が

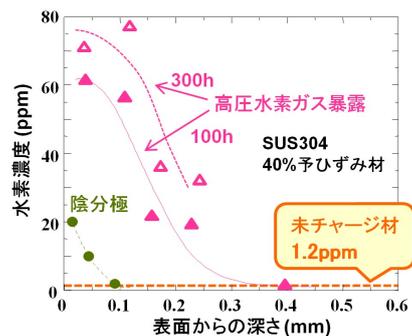


図 2 試験片の推定水素濃度分布

侵入した材料を作製することができた。高圧水素ガスチャージに比べて簡易に行える電気化学的水素チャージ法でも、表面水素濃度は20~28ppmまで増加した。

フレット疲労強度に及ぼす水素濃度の影響を調べる際に比較的低濃度の材料を作製するために、電気化学的水素チャージ法も実験に用いた。水素チャージ条件を表1に示す。水素濃度は図2に示した。

表1 電気化学的水素チャージ条件

電解質水溶液：0.005mol/l H ₂ SO ₄
温度：60℃
pH：2.0
電流密度：78.6A/m ²
チャージ時間：100時間
対極：白金版
電流源：ガルバノスタット

(3) フレット疲労試験方法

図3にフレット疲労試験方法を示す。試験装置は疲労試験片と2個の接触片、面圧負荷治具から構成されている。試験片に接触片を前後から押し付けて試験片に疲労荷重を加えると、試験片と接触片の変形の差によって接触部に数μm以下の相対的なすべりの繰返しを生じる。この微小振幅のすべりの繰返しをフレット疲労といい、疲労を受ける場所に生じるとフレット疲労という。接触面圧は100MPaとした。

試験片と接触片の形状・寸法を図4に示す。試験片は角棒のドッグボーン形状で、平らな側を接触面として平面度の確保に配慮した。接触片は1個につき2カ所の接触部を有するブリッジ型を用いた。

フレット疲労試験の条件をまとめ

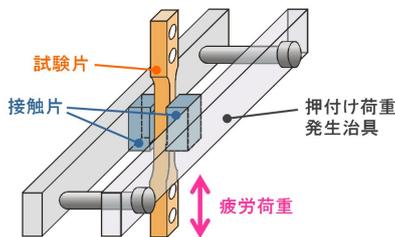


図3 フレット疲労試験装置

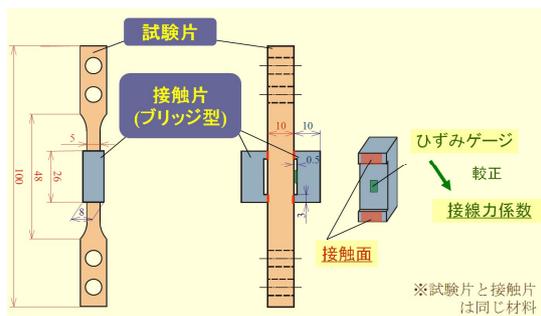


図4 試験片・接触片の形状・寸法 (mm)

て表2に示す。水素ガスは純度99.99%以上のものを用い、注入前に真空引きと高純度窒素パージを繰返し、純度の維持に配慮した。

フレット疲労強度は10⁷回の未破断と定義した。試験片の破断は応力振幅が試験初期値より10%低下した時点とした。

(4) 供試材

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304を用いた。溶体化処理材とその材料に40%の予ひずみを付与した材料を用いた。予ひずみ付与は引張試験機を用いて、室温で行った。試験片・接触片は引張試験の引張方向にそれらの軸を一致させる方向で採取した。供試材の化学成分、機械的性質を表3,4に、金属組織を図5に示す。予ひずみ付与によりビッカース硬さは約1.5倍に増加し、金属組織には塑性誘起マルテンサイトが生成した。

表2 フレット疲労試験条件

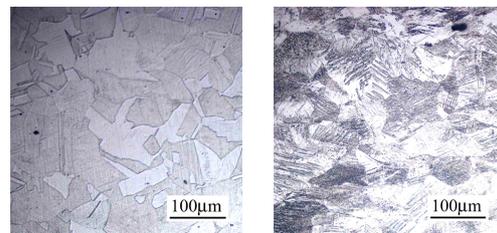
試験片の表面水素濃度：
1.2, 20, 62, 72ppm (40%予ひずみ材)，
1.7, 27, 62ppm (溶体化処理材)
試験環境：大気，0.1MPa水素ガス
公称応力の応力比：R = -1
負荷繰返し速度：20Hz
公称接触面圧：100MPa
温度：室温

表3 供試材 SUS304 の化学成分(mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.04	0.58	0.90	0.037	0.000	8.1	18.14

表4 供試材 SUS304 の機械的性質

供試材	耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	破断伸び (%)	絞り (%)	HV
溶体化	294	667	61	79	173
40%予ひずみ	955	1027	26	70	358



(a) 溶体化処理材 (b) 40%予ひずみ材

図5 供試材の金属組織

4. 研究成果

(1) SUS304 40%予ひずみ材のフレット疲労強度に及ぼす水素の影響

材料内に侵入した水素がフレット疲労強度に及ぼす影響を明らかにするために、大気中で水素チャージ材の実験を行った。

結果を図 6 に示す。水素チャージ材のフレット疲労強度は、水素未チャージ材と比較して顕著に低下した。有限寿命域の差違は少なかった。

水素チャージ材のフレット疲労強度は、表面水素濃度約 20ppm の試験片と約 60ppm の試験片でほとんど同じであり、20ppm は顕著に疲労強度低下を生じる水素濃度であるが、表面水素濃度 3 倍、水素侵入深さ 2 倍程度の増加では顕著な差違を生じないことが明らかとなった。

フレット疲労強度低下に及ぼす水素濃度の影響について下限があるかどうかは水素利用機器の設計上重要な事項である。そこで、高圧水素ガス曝露時間を 300 時間として表面水素濃度と侵入深さをさらに増加させた試験片を作製してフレット疲労試験を実施した。その結果、疲労強度はより低下した。また、有限寿命域でも疲労寿命の低下が見られた。

一般にフレット疲労強度は微小き裂の進展・停留の限界で決定されており、水素による疲労強度低下の一因として微小き裂の進展下限界値の低下が考えられる。しかし、水素濃度と低下量の関係は未知であるので、今後の研究課題とする。

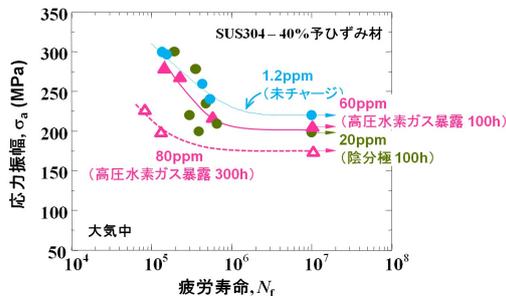


図 6 SUS304 40%予びずみ材の大気中フレット疲労試験結果

図 7 に水素ガス中フレット疲労試験結果を示す。比較の基準として水素の影響がない大気中試験の未チャージ材のフレット疲労強度を用いる。水素ガス中では未チャージ材のフレット疲労強度は顕著に低下した。水素チャージ材のフレット疲労強度も顕著な低下を示したが、表面水素濃度による差違は見られなかった。濃度による強度の差が見られなかったことについては、今後高圧水素ガス曝露 300 時間の水素チャージ材を用いてさらに検討を重ねる。

比較的簡易な電気化学的水素チャージ法でも顕著なフレット疲労強度低下が生じた。そこで様々な材料が用いられる水素利用機器の設計段階において、材料選択のためには比較的簡単に水素の影響の有無を評価できることが示され、工業的に有用な結果

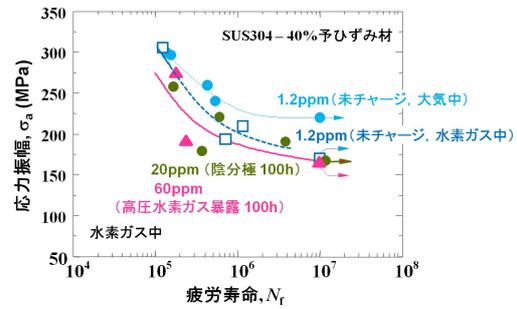


図 7 SUS304 40%予びずみ材の水素ガス中フレット疲労試験結果

が得られた。

(2) SUS304 溶体化処理材のフレット疲労強度に及ぼす水素の影響

大気中試験の結果を図 8 に、水素ガス中試験の結果を図 9 に示す。図 8 より、材料内水素はフレット疲労強度低下を生じる。図 9 より、水素ガス中ではさらに疲労強度が低下する。フレット疲労強度に及ぼす水素の影響について傾向は 40%予びずみ材と同様であったが、40%予びずみ材の方が低下の程度は大きかった。水素の影響に硬度が関係することは鋼や低合金鋼ではよく知られている事実であるが、ステンレス鋼でも関係のあることが示された。水素利用機器の材料選択にあたって、硬度の高いステンレス鋼を使用する際には注意が必要である。

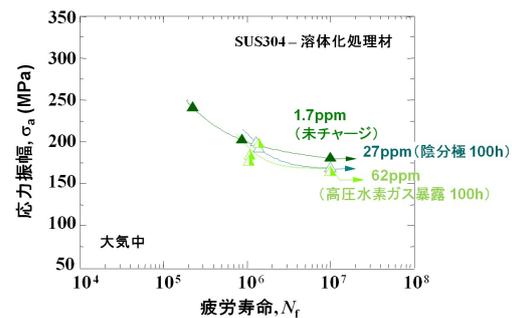


図 8 SUS304 溶体化処理材の大気中フレット疲労試験結果

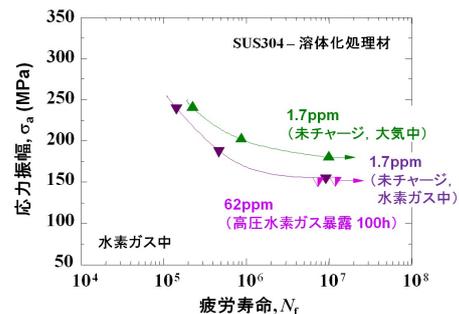


図 9 SUS304 溶体化処理材の水素ガス中フレット疲労試験結果

(3) フレッシング疲労強度低下要因の検討

図 10 に接触面に作用する摩擦力に相当する接線力の測定結果を示す。接線力は接触荷重で除して接線力係数として示した。いずれの材料でも、水素ガス中の方が高い接線力係数を示した。接触部近傍の応力場は、主に接触面圧と疲労荷重、接線力によって決定され、接線力の増加は疲労強度低下をもたらす。したがって、水素ガス中試験において生じたフレッシング疲労強度低下の一因として、接線力係数が増加する機械的作用が挙げられる。

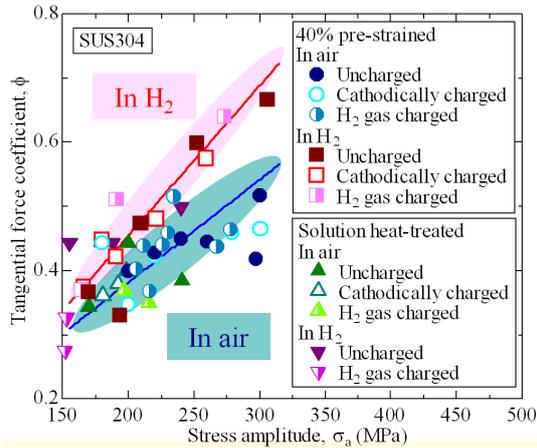


図 10 水素ガスによる接線力の増加

接線力の増加が生じた理由は、接触面同士の凝着と考えられる。大気中のフレッシングでは摩耗が生じる過程で接触面と摩耗粉の酸化が重要であるが、真空中や不活性ガス中では凝着が主になることが報告されている。水素ガス中でも酸素がないことから凝着が主体のフレッシング摩耗損傷を生じていると考えられる。

凝着には、接線力を増加させる以外に、疲労強度低下をもたらす別の作用があると考えられる。図 11 は水素ガス中でフレッシング疲労試験を実施した後の試験片と接触片である。試験片と接触片は接触荷重を取り除いても分離せず、一体化していた。そのま

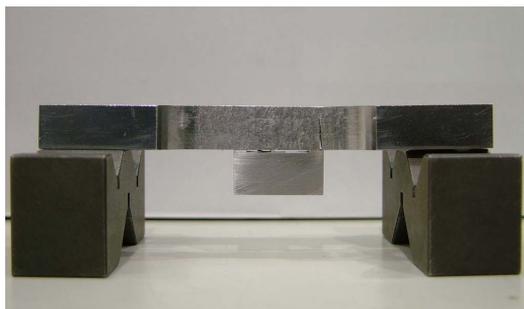


図 11 水素ガス中フレッシング疲労試験後に一体化した試験片と接触片

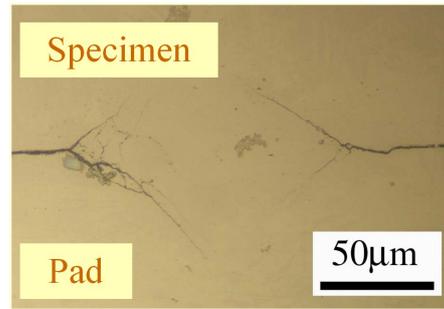
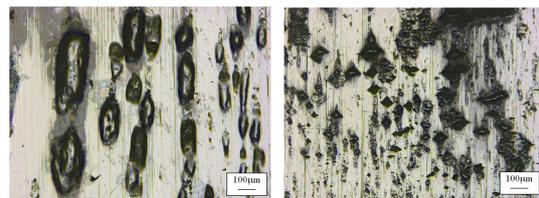


図 12 凝着と微小き裂の発生の関係を示す観察結果

ま接触片と試験片を分離しないように固定して、試験片軸方向に切断して、断面を観察した写真を図 12 に示す。写真には<>形の微小き裂が観察された。試験片と接触片の接触面は水平方向の直線として観察されるはずであるが、<>の中央部には水平線は見られない。この部分が凝着により材料が一体化した部分と考えられる。微小き裂は凝着部周囲に試験片側、接触片側の両方に進展していた。

図 13 にそれぞれの環境の接触面の様相を示す。水素ガス中の接触面には◇形のフレッシング疲労損傷が多数見られ、図 12 に見られた凝着部において観察のために接触面を開いた際に微小き裂に沿って材料が脱落して形成された痕であると考えられる。多数の◇形の存在から、水素ガス中では多数の微小き裂が接触面に形成されることが分かる。接触面の◇形から疲労き裂が進展している様子も観察され、凝着部の微小き裂が試験片破断をもたらす主き裂の発生起点となっていることが分かる。すなわち、水素ガス中で生じるフレッシング疲労限度の低下は、凝着により多数の微小き裂が生成することが一因である。大気中のフレッシング摩耗はすべり方向に長く成長した楕円形であり、き裂は主き裂以外にはほとんど観察されなかった。



(a) 大気中 (b) 水素ガス中

図 13 フレッシング摩耗の様相

(4) 総括

水素利用機器の長期信頼性確保のため、高濃度に水素吸蔵させたステンレス鋼のフレ

フレッティング疲労強度を明らかにし、水素の影響機構について検討した。

- (1) 1MPa 水素ガス中でフレッティング疲労試験を実施可能な装置を開発した。
- (2) 材料内水素はフレッティング疲労強度低下を引き起こした。高濃度の水素はより顕著なフレッティング疲労強度減少を生じさせたことより、長期信頼性確保にあたっては材料内の水素濃度を考慮する必要がある。
- (3) 環境水素は顕著なフレッティング疲労強度低下を引き起こした。
- (4) 強度低下の一因として、フレッティング損傷機構が凝着支配に変化することが挙げられる。凝着は接線力の増加と微小き裂の発生との2つの強度低下要因を生じる。材料そのものの劣化に対する水素の影響については今後の課題である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計5件)

- ① 西村剛, ステンレス鋼のフレッティング疲労強度に及ぼす水素チャージの影響, 日本機械学会九州支部九州学生会第38回卒業研究発表講演会, 平成19年3月14日, 佐賀大学.
- ② 西村剛, 近藤良之, 久保田祐信, 高圧水素ガス暴露試験片のフレッティング疲労強度, 日本機械学会九州支部第61期総会講演会, 平成20年3月19日, 九州大学.
- ③ 西村剛, 近藤良之, 久保田祐信, 高濃度に水素侵入させたステンレス鋼のフレッティング疲労強度, 日本機械学会2008年度年次大会, 平成20年8月3~7日, 横浜国立大学.
- ④ T. Nishimura, M Kubota, Y. Kondo, Fretting fatigue strength of stainless steels with high hydrogen concentration, KAIST - Kyushu University Joint Seminar 2008, 18-19, Sep. 2008, Daejon, Korea.
- ⑤ 西村剛, 久保田祐信, 近藤良之, 高濃度水素を含むステンレス鋼のフレッティング疲労強度, 日本機械学会九州支部第62期総会講演会, 平成20年3月18日, 九州大学.

6. 研究組織

(1)研究代表者

近藤 良之 (KONDO YOSHIYUKI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：90325499

(2)研究分担者

久保田 祐信 (KUBOTA MASANOBU)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：50284534

(3)連携研究者

()

研究者番号：