

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360053

研究課題名（和文） 耐水素疲労炭素鋼の創製指針の提案

研究課題名（英文） Creation of hydrogen fatigue resistant carbon steel

研究代表者

松岡 三郎（MATSUOKA SABURO）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：10354250

研究成果の概要（和文）：2015年に燃料電池自動車（FCV）と水素ステーションが商用化される。金属疲労は破壊事故の80%に関係する。水素は金属に侵入し、疲労き裂進展を加速させる。本研究では、水素による疲労き裂進展加速が抑制される炭素鋼とステンレス鋼を見出すことができた。これらの炭素鋼とステンレス鋼はFCVと水素ステーションの安全性確保に貢献する。

研究成果の概要（英文）：Fuel cell vehicles and hydrogen stations will be commercialized in 2015. Metal fatigue is related to 80 % of failure accidents. Hydrogen enters into metals and accelerates fatigue crack growth. In this study, a carbon steel and stainless steel suppressed the acceleration of fatigue crack growth with the presence of hydrogen have been found. The carbon steel and stainless steel will contribute to ensuring the safety of FCVs and hydrogen stations.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2011年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2012年度	2,600,000	780,000	3,380,000
総計	10,200,000	3,060,000	13,260,000

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：炭素鋼，ステンレス鋼，疲労，水素

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化，化石燃料枯渇を解決するため，水素エネルギーが注目されていた。民間企業（自動車メーカーやインフラメーカー）の間で2015年に燃料電池自動車（FCV）と水素ステーションを商用化することが合意された。FCVには最高圧力が700気圧（70MPa）の水素ガスが燃料として搭載される。FCVに水素ガスを供給する水素ステーションでの水素ガスの最高圧力は1100気圧（110MPa）にもなる。このような高圧水素ガスを取り扱うFCVと水素ステーションを商用化するためには、FCVと水素ステーションの安全性を

確保することが重要な課題となっていた。

2. 研究の目的

FCVにおいて、水素ガスをフル充填した時の水素ガス圧力は700気圧であり、水素ガスを使い切った時の水素ガス圧力は0気圧になる。そのため、FCVを構成する燃料タンクやパイプには水素ガス圧力サイクルが作用するため、燃料タンクやパイプの疲労設計が不可欠となる。同様に、水素ガスをFCVに供給する水素ステーションでも蓄圧器やパイプの疲労設計が不可欠となる。疲労は破壊事故の80%に関係する。このことは、機械や構

造物の疲労設計が難しいことを意味する。さらに、高圧水素ガスに曝される燃料タンク、蓄圧器、パイプなどに使用される金属材料中には水素が侵入する。侵入した水素は疲労き裂進展を加速させるため、通常の機械や構造物に比べ、FCVや水素ステーションの部品・部材の疲労設計はより難しくなる。

本研究では、FCVや水素ステーションで安全な疲労設計が行えることを目指し、水素で疲労き裂進展が加速しない金属材料を作製することを目的とした。

3. 研究の方法

水素で疲労き裂進展が加速しない金属材料として、2種類を取り上げた。1種類目は炭素鋼（炭素量：0.05 mass %）である。この炭素鋼には結晶粒が微細になる加工が施されており、またチタンTi、バナジウムV、ニオブNbが微量添加されている。図1は結晶粒微細化炭素鋼の透過電子顕微鏡写真である。通常の炭素鋼の結晶粒径は約 $20\mu\text{m}$ であるが、結晶粒微細化炭素鋼の結晶粒径は約 $0.5\mu\text{m}$ となっている。2種類目はステンレス鋼である。このステンレス鋼には窒素NとニオブNbが微量添加されている。



図1 結晶粒微細化炭素鋼の透過電子顕微鏡写真

4. 研究成果

結晶粒微細化炭素鋼では、試験片をチオシアン酸ナトリウム水溶液中に浸漬し、水素チャージを行っている。図2は水素チャージによる水素量と水素チャージ時間の関係である。水素量は72時間チャージで飽和している。72時間チャージ時間での水素量は、比較材（JIS-S45C）と結晶粒微細化炭素鋼（S05C）で約1 mass ppm、V添加細粒鋼（V-S05C）で約3 mass ppm、TiとNb添加細粒鋼（Ti-S05CとNb-S05C）で約6 mass ppmであった。

疲労き裂進展試験は、72時間水素チャージ材を用い、大気中で行った。図3は、相対疲労き裂進展速度 $(da/dN)_H / (da/dN)$ と試験周波数 f の関係である。 $(da/dN)_H$ は水素チャージ試験片の疲労き裂進展速度、 (da/dN) は未チ

ャージ試験片の疲労き裂進展速度である。比較材（JIS-S45C）の相対き裂進展速度（○）は $f = 0.2\text{Hz}$ で約30となっている。このことは、通常材料の疲労き裂進展速度が約1 mass ppmの水素量侵入で約30倍加速することを意味している。一方、ほぼ同じ水素侵入量の結晶粒微細化炭素鋼（S05C）の相対き裂進展速度（△）は $f = 0.2\text{Hz}$ で約5となっている。さらに、V添加の結晶粒微細化炭素鋼（V-S05C）では、水素侵入量が3 mass ppmと大きいにもかかわらず、相対き裂進展速度（◇）は $f = 0.2\text{Hz}$ で約2となっている。したがって、炭素鋼においては、結晶粒微細化とV添加を組み合わせることによって水素による疲労き裂進展加速をほとんど抑制することができる。

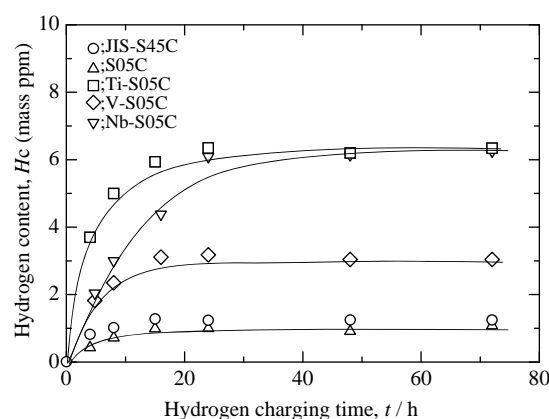


図2 水素チャージによる水素量と水素チャージ時間の関係

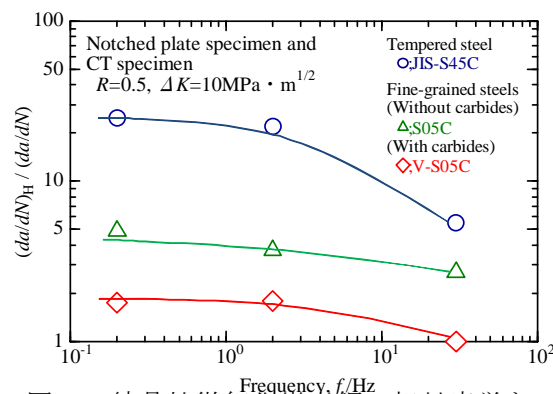


図3 結晶粒微細化炭素鋼の相対疲労き裂進展速度 $(da/dN)_H / (da/dN)$ と試験周波数 f の関係

NとNb添加ステンレス鋼の疲労き裂進展試験は115MPa（1100気圧）水素ガス中で行った。図4は、相対疲労き裂進展速度 $(da/dN)_H / (da/dN)_{air}$ と試験周波数 f の関係である。 $(da/dN)_H$ は高圧水素ガス中の疲労き裂進展速度、 $(da/dN)_{air}$ は大気中の疲労き裂進展速度である。Type304とType316Lは通常のスチレンス鋼である。 $f = 0.01\text{Hz}$ での相対

き裂進展速度は Type304 で約 12 であり、Type316L で約 3 である。HP160 は Type304 に N と Nb を添加したステンレス鋼である。N と Nb を添加することによって HP160 の相対き裂進展速度は約 1.3 となっており、疲労き裂進展速度は水素でほとんど加速しないことがわかる。図 5 は HP170 と Type304 の疲労破面で観察されたストライエーション（縞状模様）である。ストライエーションは、一回

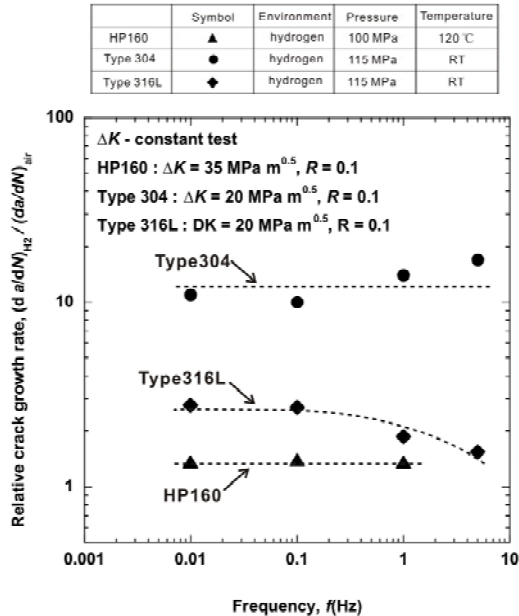


図 4 N と V 添加ステンレス鋼の相対疲労き裂進展速度 $(da/dN)_{H_2} / (da/dN)_{air}$ と試験周波数 f の関係

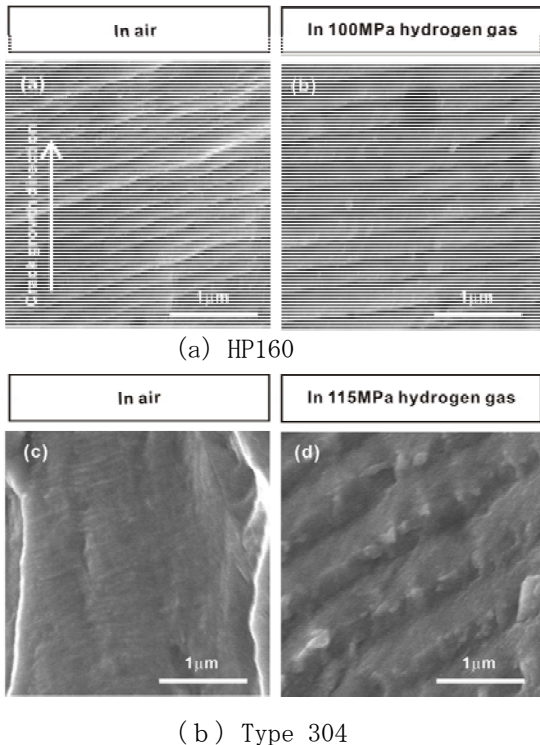


図 5 疲労破面のストライエーション

の応力繰り返しで一本の縞が形成され、マイクロレベルでの疲労き裂進展速度に対応する。Type 340 では、大気中に比べ、115MPa 水素ガスでストライエーション間隔は広い。一方、HP160 では、大気中と 115MPa 水素ガス中でストライエーション間隔はほとんど同じである。このように、マイクロレベルでも、HP160 の疲労き裂進展速度は水素でほとんど加速しないことがわかる。したがって、ステンレス鋼においては、N と Nb を微量添加することによって水素による疲労き裂進展加速をほとんど抑制することができる。

以上で述べたように、本研究では水素で疲労き裂進展が加速しない金属材料を作る道を切り開くことができた。本研究の成果は FCV と水素ステーションの安全性を向上させることに貢献すると期待できる。

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)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Tohru AWANE, Yoshihiro FUKUSHIMA, Takashi MATSUO, Saburo MATSUOKA, Yuditaka MURAKAMI and Shiro MIWA, Highly Sensitive Detection of Net Hydrogen Charged into Austenitic Stainless Steel with Secondary Ion Mass Spectrometry, Analytical Chemistry, Vol.83, Issue 7, 2011, pp.2667-2676,
- ② Nicolas SAINTIER, Tohru. AWANE, Jean-Marc OLIVE, Saburo MATSUOKA and Yuditaka MURAKAMI, Analyses of hydrogen distribution around fatigue crack on type 304 stainless steel using Secondary Ion Mass Spectrometry, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, 2011, pp. 8630-8640,
- ③ 竹内悦男、早川正夫、松岡三郎、炭素鋼における水素助長疲労き裂進展の抑制、

日本金属学会誌, 査読あり, 76 巻, 12 号, 2012, pp.647-652,

[学会発表] (計 1 件)

- ① Akihiro ORITA, Takashi MATSUO, Saburo MATSUOKA and Yukitaka MURAKAMI, Tensile and fatigue crack growth properties of high strength stainless steel with high resistance to hydrogen embrittlement in 100 MPa hydrogen gas, Proceedings of 19th European Conference on Fracture, Fracture Mechanics for Durability and Safety, (2012)

[図書] (計 1 件)

- ①村上敬宜, 松岡三郎, 近藤良之, 西村 伸, 養賢堂, 水素脆化メカニズムと水素機器強度設計の考え方, 2012, 1月27日
[産業財産権]

[産業財産権]

- 出願状況 (計 1 件)

名称: 耐水素疲労フェライト鋼とその製造方法
発明者: 松岡三郎, 早川正夫, 竹内悦男, 長島伸夫
権利者: (独) 産業総合技術研究所, (独) 物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 特開 2010-222699
出願年月日: 平成 22 年 10 月 7 日
国内外の別: 国内, 外国 (米国, 韓国, インド)

- 取得状況 (計 1 件)

名称: 試料の組織を映像化する為の観察表面処理方法
発明者: 小野嘉則, 早川正夫, 松岡三郎
権利者: (独) 物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 特許第 4565142 号
取得年月日: 平成 22 年 8 月 13 日
国内外の別: 国内

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者
松岡 三郎 (MATSUOKA SABURO)
九州大学・工学研究院・教授
研究者番号: 10354250

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし