

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420006

研究課題名(和文) 水素脆化抑制に及ぼす微量元素添加効果の解明と安全性評価手法の確立

研究課題名(英文) Clarification of the effects of trace elements on hydrogen embrittlement and establishment of technique to evaluate the structural integrity

研究代表者

鴻巣 眞二 (Konosu, Shinji)

茨城大学・工学部・名誉教授

研究者番号：90091686

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：鉄基材料の水素脆化感受性に与える微量元素の影響に着目し、昇温水素離脱反応と走査電顕解析によって、約0.3%のV添加による旧オーステナイト粒内でのV<sub>2</sub>C炭化物の微細析出が水素脆化感受性低減に有効であるが、PやSnなどの不純物元素低下は水素助長割れ発生抵抗に対してはほとんど影響がないことを明らかにした。装置の安全性評価のためには、割れの発生抵抗である破壊じん性KIH、伝播抵抗であるdJ/daおよび一定荷重下での進展速度da/dt 特性が必要とされる。本研究においては、新たに開発したオフセットポテンシャル法を用いて微量元素を調整した2.25Cr-1Mo鋼でそれらの特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：By focusing attention on the effects of trace elements on hydrogen embrittlement sensitivity for iron-based materials, the thermal desorption analysis and electro probe microanalysis were conducted. A number of dispersed vanadium carbides caused by the addition of roughly 0.3 wt.% vanadium is effective in mitigating hydrogen embrittlement, while the reduction of impurity elements such as phosphorus and tin has little impact on threshold for hydrogen-induced fracture. For a structural integrity assessment, the mechanical characteristics such as threshold stress intensity factors at the onset of hydrogen-assisted crack growth, KIH, the tearing resistance, dJ/da and subcritical crack growth rates at constant loads, da/dt need to be known. In this study, the newly developed offset potential-drop method was employed to clarify these properties for 2.25Cr-1Mo steels with trace element controls.

研究分野：材料強度学

キーワード：水素脆化 破壊力学

### 1. 研究開始当初の背景

水素エネルギーの有効利用を進めるに当たっての社会的な要望の一つとして、水素関連装置を安全に稼働できる設計の確立が挙げられる。装置の安全性評価のためには、水素助長安定き裂進展の発生抵抗を与える破壊じん性  $K_{IH}$ 、安定き裂進展抵抗  $dJ/da$ 、一定荷重下でのき裂進展速度  $da/dt$  およびき裂などの欠陥を有する部材の戴荷能の低下特性など水素の存在に影響を受ける機械的特性が必要とされる。また、微量元素添加によって鋼の水素脆化感受性がどのように影響を受けるかといった知見も十分でないのが現状である。

### 2. 研究の目的

本研究では、添加微量元素を調整した 2.25Cr-1Mo 鋼を供試体として、高温・高圧オートクレーブ中で水素を十分に吸収させた後に、ポテンシャル・ドロップ法を用いて装置の安全性評価に必要な各種の機械的特性を求め、さらに微量元素添加の水素脆化感受性への影響を調べて、水素エネルギーの有効利用に役立つ装置の安全設計に必要な特性を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、実験室真空溶解により ASTM A387 Grade22 Class2 の成分規格範囲を満たす 2.25Cr-1Mo 鋼で P、Sn の不純物元素量を変えた鋼 A～C の 3 種類および ASTM A832Grade22V の成分規格範囲を満たし V 添加 (約 0.3%) された鋼 V を 1 種類作成した。焼ならし (鋼 A～C : 910°C×30min, 鋼 V : 1000°C×30min) 焼戻し (鋼 A～C : 710°C×30min, 鋼 V : 730°C×30min) 処理後に溶接後熱処理 PWHT (鋼 A～C : 690°C×8h, 鋼 V : 705°C×8h) を行った (サンプル記号の末尾に -P と表記)。また、一部の鋼板には旧オーステナイト粒界への不純物偏析によって生じる焼戻脆化を実験室でシミュレートするために SOCAL-1 型のステップ・クーリング処理を施した (サンプル記号の末尾に -S と表記)。また、2.25Cr-1Mo 鋼の長期間実機使用材で P、Sn の不純物元素の多い鋼 D も用いた。鋼 A～D および鋼 V での焼戻脆化感受性を表す J-Factor  $(=(Si+Mn)(P+Sn) \times 10^4)$  はそれぞれ 95, 186, 344, 323 および 106 である。試験片への水素チャージは、試験片加工後 (疲労予き裂導入後)、オートクレーブにて温度  $T$  450°C × 圧力  $P_H$  15MPa の水素ガス雰囲気中で 48 時間保持する事で実施した。水素チャージ後に試験片を素早く取出し液体窒素に浸漬させたことにより鋼 A の試験片で実測された水素吸収量は 3.22mass ppm であり、鋼 A～D に対し

て次式から計算される水素吸収量  $C_H$  と良い一致がみられ、オートクレーブによって試験片に水素が十分にチャージされ、取出し作業中の水素放出は少ない。

$$C_H = 74.7 \sqrt{P_H} \exp\{-3257/(T+273)\} \quad (1)$$

水素脆化特性は負荷速度に影響を受けることから、本研究では、試験片の応力拡大係数  $K$  (き裂先端での弾性応力の発散の強さを表す量) の時間増分が  $dK/dt \cong 0.005 \text{MPa}\sqrt{\text{m/s}}$  である極めてゆっくりとした負荷速度を採用した。

(1) 試験片サイズの室温大気中での水素放出特性

試験片形状は、ASTM E1820 規定に従うコンパクト・テンション試験片 (CT) である。ただし、水素チャージ後に素早く試験片が取出されてその作業中の水素放出を少なく出来るオートクレーブの試験片挿入筒の寸法制限から 1T-CT 試験片の半分のサイズを用いた。しかし、板厚は 1 インチ (1T-CT (1/2)) としている。なお、水素チャージ前に疲労予き裂を導入しサイドグループ加工を行っている ( $W=25.4\text{mm}$ ,  $B=25.4\text{mm}$ ,  $B_0=20\text{mm}$ )。

試験片内のチャージされた水素が室温で大気中に放出される特性は、Fick の第 2 法則から導かれる微分方程式を解くことにより導かれる。初期の吸収水素量を  $C_0$  とすれば次式で与えられる。

$$\frac{C(t,x,y)}{C_0} = \frac{4}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\{(-1)^m - 1\} \{(-1)^n - 1\}}{mm} \sin \frac{m\pi x}{B} \sin \frac{n\pi y}{2H} \exp\left\{-D\pi^2 \left(\frac{m^2}{B^2} + \frac{n^2}{4H^2}\right)t\right\} \quad (2a)$$

これより、試験片の残存水素量の平均値  $\bar{C}^A$  は、次式で与えられる。

$$\frac{\bar{C}^A}{C_0} = \frac{1}{2BH} \int_0^B \int_0^{2H} \frac{C(t,x,y)}{C_0} dx dy \quad (2b)$$

図 1 で示されるように、本研究で用いている 1T-CT (1/2) 試験片 ( $B=25.4\text{mm}$ ,  $2H=30.5\text{mm}$ ) は標準の 1/2T-CT 試験片 ( $B=12.7\text{mm}$ ,  $2H=30.5\text{mm}$ ) に比べて室温大気中への水素放出がされにくく、1T-CT 試験片 ( $B=25.4\text{mm}$ ,  $2H=61\text{mm}$ ) とほぼ同様な放出特性を示す。このことは、内部水素 (IH) 脆化試験において試験中 ( $\leq$  約 10h) における試験片からの水素放出が抑えられ 1T-CT (1/2) 試験片を用いることの有効性を示している。

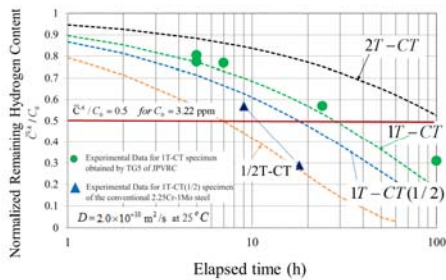


図1 試験片サイズの違いによる室温大気中への水素放出特性

(2) ポテンシャル・ドロップ法による安定き裂進展量の推定

試験片の上下面から一定直流電流 (5A) を流し、その電位差 PD (ポテンシャル・ドロップ) を計測することにより安定き裂進展量を推定する。ただし、測定される PD には試験片への荷重増加に伴いき裂先端で塑性変形 (き裂先端開口: Blunting) が生じ、PD へその影響が入る。そこで、次式のオフセット・ポテンシャル・ドロップ量  $\xi$  を考える。

$$\xi = PD - \beta \cdot J_{a=a_0} \quad (3)$$

ここで、 $\beta$  は試験片形状、材質に依存する任意の定数。 $J_{a=a_0}$  は初期き裂長さを用いて荷重および荷重点変位から求まる J 積分値 (き裂進展によるポテンシャルエネルギー解放率) である

(3) 式の  $\beta \cdot J_{a=a_0}$  は荷重に伴いき裂先端の鈍化による塑性変形の PD への寄与である。

縦軸に  $\xi$  をとり、横軸に  $J_{a=a_0}$  としてプロットして、 $\beta$  を適切に選ぶと図 2 のような典型的な実験特性が得られる。すなわち、次の 3 つのステージが現れる。

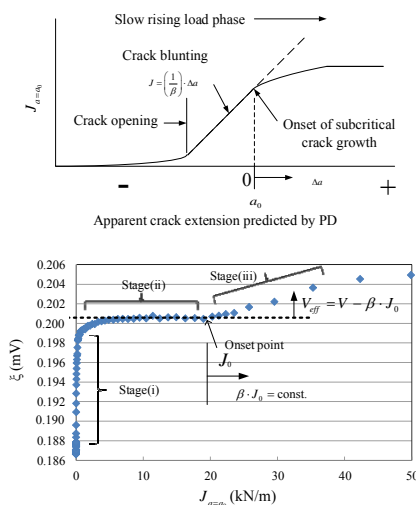


図2  $\xi$  と  $J_{a=a_0}$  の関係から求まる安定き裂開始点の決定法

(i) き裂面開口領域: 試験片への荷重増加に伴いき裂上下面が接触していた状態から非接触となることにより  $\xi$  は急速に増加する。

(ii) き裂鈍化領域: き裂先端の塑性変形 (Blunting) によって PD が影響を受ける領域で、定数  $\beta$  を適切に選ばば  $\xi$  は  $J_{a=a_0}$  に対して平行に示される。

(iii) 安定き裂進展領域: 安定き裂が進展することにより  $\xi$  が増加する。したがって、安定き裂進展開始点は  $\xi$  と  $J_{a=a_0}$  とのプロットで平行からの逸脱点として決めることができ、そこでの J 積分を  $J_0$  とすれば、次式から安定き裂開始点での破壊じん性  $K_{IH}$  または  $K_{IC}$  を求めることができる。

$$K_{IH} \text{ or } K_{IC} = \sqrt{J_0 E / (1 - \nu^2)} \quad (4)$$

ここで、 $E$  はヤング率、 $\nu$  はポアソン比である。

安定き裂が進展した後は、それまでに生じたき裂先端の Blunting 形成による PD への影響は無視できるので ( $J \geq J_0$  で  $\beta \cdot J_0$  は一定)、有効 PD として次式の  $V_{eff}$  が定義される。

$$V_{eff} = PD - \beta \cdot J_0 \quad (5)$$

$a/W = 0.241$  での PD を  $V_{eff,r}$  として、無次元化 PD ( $V_{eff} / V_{eff,r}$ ) と無次元化き裂長さ ( $a/W$ ) の関係は、ポテンシャル・ドロップリード線の取出し間隔  $Y$  とクリップゲージ装着のためのナイフエッジ開口面積  $A$  とその面積を除く CT 試験片の面積  $A_0$  の関数として有限要素解析 (FEM) により次式で与えられる。

$$\begin{aligned} a/W = & [0.3001 - 26.647(A/A_0) + \{-1.0605 - 11.066(A/A_0)\} \\ & \times (Y/W) + \{-0.5963 + 49.274(A/A_0) + \{1.6388 + 29.205 \\ & \times (A/A_0)\}(Y/W)](V_{eff}/V_{eff,r}) + [0.6949 - 28.037(A/A_0) \\ & + \{-0.6538 - 24.244(A/A_0)\}(Y/W)](V_{eff}/V_{eff,r})^2 + [-0.1578 \\ & + 5.4173(A/A_0) + \{0.0754 + 6.1166(A/A_0)\}(Y/W)](V_{eff}/V_{eff,r})^3 \end{aligned} \quad (6)$$

$Y/W = 0.06$ ,  $A/A_0 = 0.0163$  と置いたときに、疲労き裂進展に対して ASTM E647 規格で与える関係式と (6) 式はほぼ一致するが、破壊じん性試験のように荷重点変位を計測するためにクリップゲージを装着するために  $Y/W = 0.79$ ,  $A/A_0 = 0.0638$  と大きな値となる試験片に対しても (6) 式で評価できる。

図 3 は試験終了後に観察測定された安定き裂長さ  $a$  とポテンシャル・ドロップ量より (6) 式から推定されたき裂長さ  $a$  とを比較したも

のである。実測安定き裂長さは板厚方向にバラツキがあるが、推定値とほぼ良く一致しており、(6)式による推定の妥当性を示している。

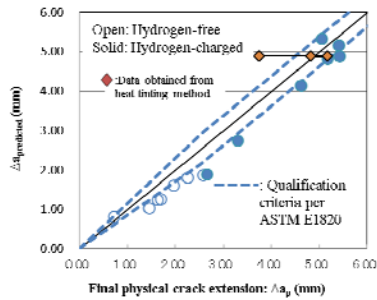


図3 実測安定き裂長さと(6)式による推定安定き裂長さの比較

#### 4. 研究成果

##### (1) 昇温水素離脱反応および走査電顕解析 (EPMA)

後述するようにVを約0.3%添加した鋼は、水素脆化感受性が低い。この理由を明らかにするために、水素吸収した試験片を一定速度(100°C/h)で昇温して放出される水素量速度を調べた。図4に示すように水素量速度のピークを与える温度は鋼Vで約300°Cであり、鋼Aの約150°Cに比べて高く、鋼Vでは強く拡散性水素がトラップされている。図5の走査電顕解析(加速電圧12kV, 励起電流 $7 \times 10^{-8}$ A)によれば旧オーステナイト粒内に微細のバナジウム炭化物が観察され、これが拡散性水素のトラップサイトとして働き、水素脆化感受性低下にVの微量添加が有効に作用していると考えられる。一方、鋼Aは不純物元素(P, Sn)の低い鋼であるが、不純物元素の多い鋼Cと水素脱離温度特性は変わらないことから、不純物元素の低減は水素脆化感受性に大きな影響を与えないと考えられる。

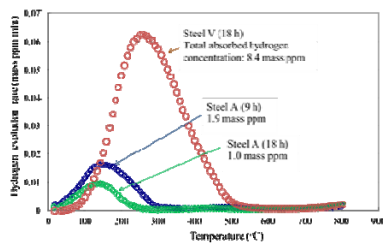


図4 昇温水素離脱反応

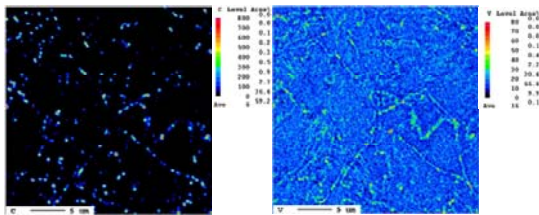


図5 鋼Vの鋼内析出物の同定

##### (2) 水素の存在による戴荷能の低下

CT試験片で水素を含む場合と含まない場合の戴荷能を比べた例が図6である。

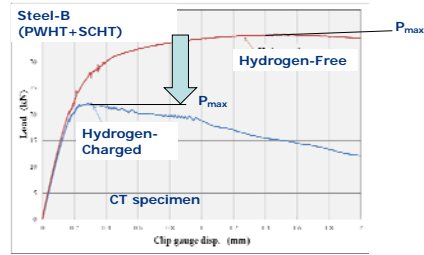


図6 CT試験片での戴荷能

最大荷重点 $P_{max}$ を用いてCT試験片において(7)式から推定されるリガメント部での平均的な強度 $\sigma^L$ を求めると図7が得られる。ここでは、 $P_{max}$ に至るまでき裂長さの増加があるので、 $P_{max}$ におけるき裂長さ $a_{P_{max}}$ を用いたリガメント $b = W - a_{P_{max}}$ を使用している。

$$\sigma^L = \frac{P_{max}}{1.455\eta B_N b}$$

$$b = W - a_{P_{max}} \quad (7)$$

$$\eta = \sqrt{\left(\frac{2a_{P_{max}}}{b}\right)^2 + \frac{4a_{P_{max}}}{b} + 2} - \left(\frac{2a_{P_{max}}}{b} + 1\right)$$

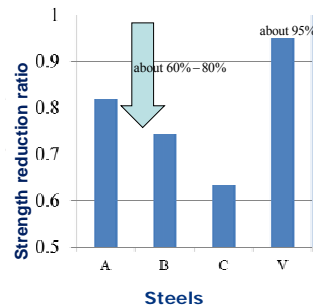


図7 切欠きを有する場合の水素の存在による強度低下

図7からリガメント部での平均的な強度 $\sigma^L$ は鋼A~Cで水素の存在によって約60%~80%に低下する(鋼Dは約60%に低下)が、鋼Vでは95%程度の低下に留まる。

すなわち、切欠きを有する場合には水素の存在によって局所的な転位の易動度の上昇とそれに伴う原子空孔形成の容易さのために鋼A~Dで戴荷能が著しく低下したものと考えられる。一方で平滑材試験片の引張特性では水素の存在は延性低下として現れるが最大荷重にはほとんど影響を与えないことから、切欠きを有する場合においても戴荷能低下はないと考えることは適切でないことに注意すべきである。

##### (3) 破壊じん性

安定き裂進展開始点から求められる破壊

じん性は、図2で示される安定き裂開始点を与える  $J_0$  より (4)式を用いて求められる。鋼A~Dおよび鋼Vに対する結果を図8に示す。

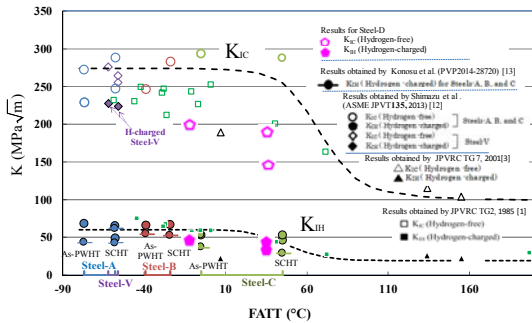


図8 破壊じん性の破面遷移温度 (FATT) 依存性

鋼A~Dでは、水素が鋼中に存在すると破壊じん性は水素がない場合に比べて不純物元素の多少に拘わらず約1/5と極端に低下する。これに対して、鋼Vでは約1/1.2程度の低下に過ぎず水素脆化感受性の低減に対するV添加の有効性を示している。

#### (4) 安定き裂進展抵抗

試験片への荷重負荷に伴い  $J \geq J_0$  で安定き裂が進展するので、 $J$  積分とき裂進展量  $\Delta a$  との関係プロットすればその勾配が安定き裂進展抵抗  $dJ/da$  として捉えられる。

図9aおよび図9bに鋼Bおよび鋼Vの  $J$  積分とき裂進展量  $\Delta a$  との関係を示す。この結果から水素がない場合と水素がある場合とでは鋼A~Cでは、 $dJ/da = 240 - 410 \text{ MN/m}^2$  から  $dJ/da = 21 - 38 \text{ MN/m}^2$  (鋼A, B, CP),  $dJ/da = 12 \text{ MN/m}^2$  (鋼CS)へと水素の存在によって極端に進展抵抗は低下するが、鋼Vでは、 $dJ/da = 280 - 335 \text{ MN/m}^2$  から

$dJ/da = 180 - 300 \text{ MN/m}^2$  程度の低下に過ぎず、破壊じん性の場合と同様にV添加による有効性が認められる。なお、J-Factorが大きく焼戻脆化を受けている鋼CSでは、水素の存在下で他の鋼A, B, CPに比べて  $dJ/da$  の低下が僅かながら認められる。

#### (5) 一定荷重下の安定き裂進展速度

一定荷重下に保持したときに水素助長による安定き裂の進展が認められる。図10はゆっくりとした荷重負荷の後に、一定荷重に保持したときの安定き裂進展の時間依存性を示した。一定荷重下のき裂進展が詳細に見ると一定ではなく間欠的に進む特性が認められた。

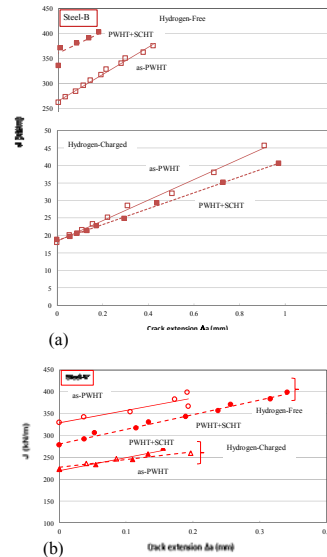


図9 J 抵抗曲線 (最大荷重までのデータ)

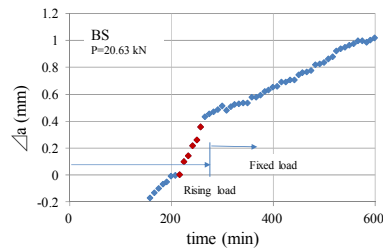


図10 一定荷重下での安定き裂進展特性 ( $\Delta a \leq 0$  の領域は図2のステージ(i)に該当)

これより、鋼A~Cの平均的なき裂進展速度  $da/dt$  の荷重保持開始時の応力拡大係数  $K_{hold}$  依存性は図11で与えられる。 $K_{hold}$  が小さい領域で進展速度への焼戻脆化の影響が認められる。なお、鋼Vは試験した条件内では一定荷重下で安定き裂の進展を観察できず、その特性を得ることが出来なかった。

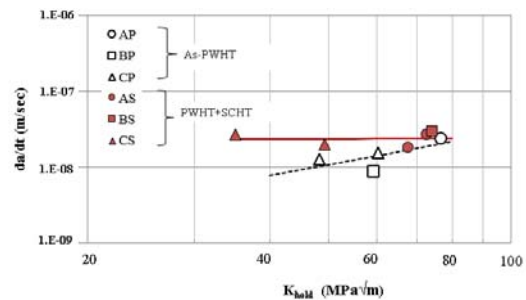


図11 安定き裂進展速度の応力拡大係数依存性

#### (6) 装置の安全性評価 (塑性崩壊条件)

水素脆性破壊と称される水素の存在による破壊じん性低下、延性低下、戴荷能の低下は、水素と転位の相互作用によって促進される局所的な延性破壊 (水素助長局所塑性変形) と解釈できる。

欠陥が存在するときの装置の安全性を評価する方法として、内圧だけではなく地震などの外部曲げモーメントが作用する場合に対して研究代表者が提唱する p-M (内圧比と外部曲げモーメント比) 法がある。応力集中箇所として典型的なノズルを考えて、その塑性崩壊条件を調べた。

欠陥部の参照応力  $\sigma_{ref}$  を (8) 式から求め、それが水素の存在による戴荷能低下を考慮した限界荷重  $\sigma_0$  に等しい (9) 式が成り立つときに崩壊が生じると考えられる。

$$\sigma_{ref} = \frac{\left| \frac{1}{3} g_m (\sigma_{eq})_b \right| + \sqrt{\left\{ \frac{1}{3} g_m (\sigma_{eq})_b \right\}^2 + (1-\alpha)^2 \left\{ M_s (\sigma_{eq})_m \right\}^2}}{(1-\alpha)^2} \quad (8)$$

ここで、 $(\sigma_{eq})_m = (\sigma_{eq})_m^p + (\sigma_{eq})_m^{M\eta}$ 、 $(\sigma_{eq})_b = (\sigma_{eq})_b^p + (\sigma_{eq})_b^{M\eta}$

$$\sigma_{ref} = \sigma_0 \quad (9)$$

図 12 は (9) 式から推定される塑性崩壊条件 (p-M 線: 太い実線) と弾塑性 FEM 解析結果 (黒丸) を比較したものである。ノズルへの外部曲げ方向と欠陥位置によって (9) 式から得られる p-M 線は異なるが弾塑性 FEM 解析結果と良い対応が認められる。ここで p-M 線内に位置すれば安全と評価される。

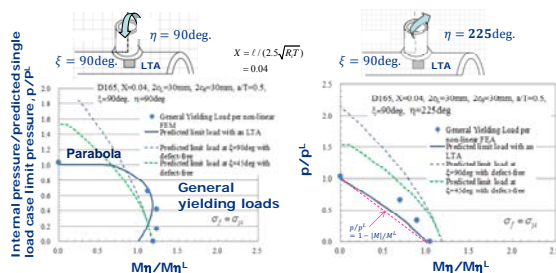


図 12 装置の安全性評価法 (塑性崩壊条件)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Hiroki Nakanishi, Wataru Fujiki, Hiroaki Ohtani and Shinji Konosu, Threshold for Hydrogen-Induced Fracture in 2.25Cr-1Mo Steel Used for Long-Term Service, Proceedings of PVP2016, ASME Pressure Vessels & Piping Division Conference, July 17-21, 2016, Vancouver, Canada, pp.63403-1~7, 10.1115/PVP2016-63403. (査読有)
- ② Shinji Konosu, Hidenori Shimazu, and Ryohei Fukuda, Tearing Resistance Properties of Cr-Mo Steels with Internal Hydrogen Determined by the Potential Drop Method, Metallurgical and Materials Transactions A, 46A, December, 2015, pp.5626-5637,

10.1007/s11661-015-3145-4. (査読有)

- ③ Shinji Konosu, Kenta Ogasawara and Kenji Oyamada, Procedure for Plastic Collapse Assessment of a Local Thin Area near Vessel and Nozzle Intersections Subjected to Internal Pressure and External Loadings, Proceedings of PVP2015, ASME Pressure Vessels & Piping Division Conference, July 19-23, 2015, Boston, Massachusetts, USA. pp.45538-1~18, 10.1115/PVP2015-45538. (査読有)
- ④ Shinji Konosu, Ryuji Uemori, Masao Yuga and Hiroshi Yamamoto, Hydrogen-Assisted Subcritical Crack Growth Rate in Cr-Mo Steels, Proceedings of PVP2014, ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, July 20-24, 2014, Anaheim, California, USA. pp. 28720-1 ~ 12, 10.1115/PVP2014-28720. (査読有)
- ⑤ Hidenori Shimazu, Shinji Konosu, Yoich Tanaka, Masao Yuga, Hiroshi Yamamoto and Naotake Ohtsuka, Combined Effect of Temper and Hydrogen Embrittlement on Threshold for Hydrogen-Induced Fracture in Cr-Mo Steels, ASME, Journal of Pressure Vessel Technology, 135-2, 2013, pp. 021406-1~6, 10.1115/1.4023423. (査読有)
- ⑥ Shinji Konosu, Hidenori Shimazu, Ryohei Fukuda and Tadashi Horibe, J-Resistance Properties of Cr-Mo Steels with Internal Hydrogen Measured by means of Potential Drop Method, Proceedings of PVP2013, 2013 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, July 14-18, 2013, Paris, France, pp. 97877-1~12, 10.1115/PVP2013-97877. (査読有)

[学会発表] (計 1 件)

- ① 鴻巣眞二、嶋津秀徳、福田遼平「鋼の水素脆化割れ下限界応力拡大係数  $K_{IH1}$ 」、平成 25 年度日本高圧力技術協会秋季講演会、2013. 12. 5 沖縄産業支援センター (沖縄県那覇市小禄 (字) - 1 8 3 1 - 1)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

鴻巣 眞二 (KONOSU SHINJI)  
茨城大学・工学部・名誉教授  
研究者番号: 90091686

(2) 研究分担者

- ① 堀辺 忠志 (HORIBE TADASHI)  
茨城大学・工学部・教授  
研究者番号: 50141867
- ② 森 孝太郎 (MORI KOTARO)  
茨城大学・工学部・助授  
研究者番号: 540712740