

35 MPa水素ステーション蓄圧器用SCM435鋼の シャルピー衝撃特性に及ぼす組織の影響とLBB評価

松尾 尚

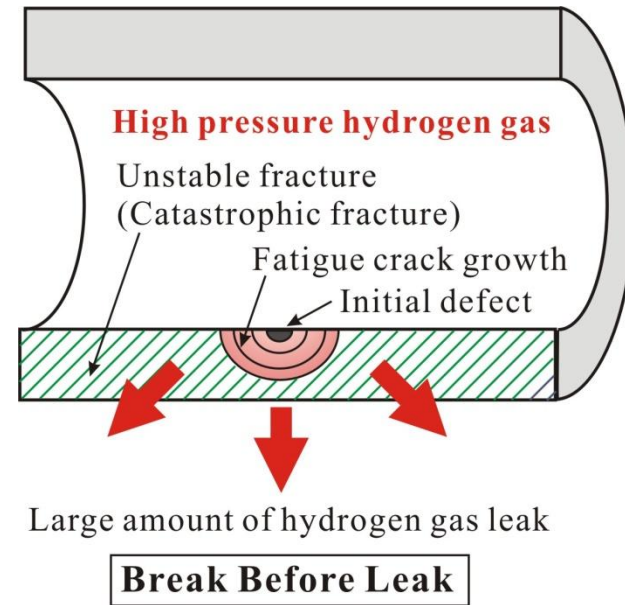
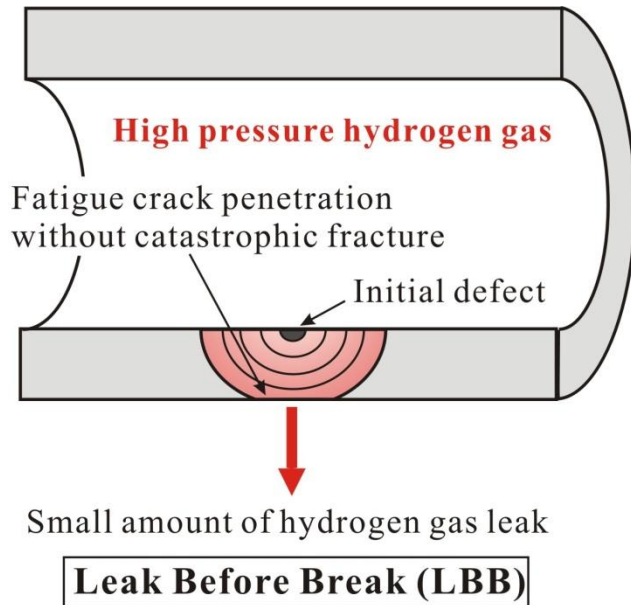
公益財団法人 水素エネルギー製品研究試験センター

山辺純一郎、福島良博、松岡三郎、村上敬宜

九州大学、産業総合研究所水素材料先端科学研究センター(HYDROGENIUS)

水素ステーション蓄圧器の安全性を確立するため

➡ **破壊前漏洩 (Leak Before Break, LBB) 設計が必要不可欠**



LBB設計: 破壊靱性値の評価が必要

↑ シャルピー衝撃試験

- ➡ {
- シャルピー衝撃特性に及ぼす水素の影響は... ?
 - 4種類の蓄圧器間のシャルピー衝撃特性の違いは... ?
- (微視組織の及ぼす影響)

供試材 – 4種類の蓄圧器

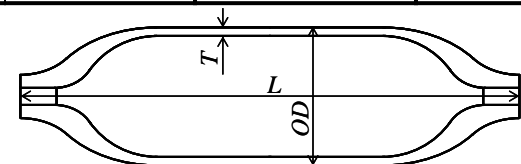
- 供試材 35 MPa水素ステーション蓄圧器
20 MPa水素ステーション蓄圧器, JIS-SCM435

化学成分

Storage cylinders	Element (mass %)						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
a	0.38	0.22	0.79	0.006	0.004	1.1	0.23
b	0.37	0.21	0.77	0.012	0.007	1.07	0.28
c	0.35	0.25	0.74	0.011	0.004	1.08	0.26
d	0.30	0.32	0.62	0.029	0.011	0.91	0.19

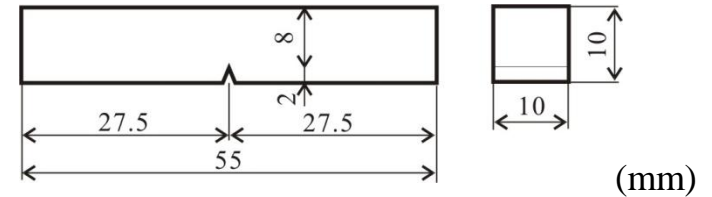
- 寸法, 熱処理条件, 機械的性質, ビッカース硬さ, シャルピー衝撃特性(遷移温度)

Storage cylinders	Design pressure (MPa)	Shape and dimensions (mm)			Heat treat condition		Mechanical properties				Charpy impact properties
							0.2 % proof stress (MPa)	Ultimate tensile stress (MPa)	Reduction of area (%)	Vickers hardness	Transition temperature (°C)
	p	L	OD	T	Quench	Temper	$\sigma_{0.2}$	σ_B	ϕ	HV	FATT
a	45	3800	357	25.5	860 °C, (Water)	630 °C, (Air)	700	828	72	256 (+11, -12), 12 points	-55
b	44	7530	270	30	900 °C, (Oil)	560 °C, (Air)	782	947	66	289 (+14, -27), 14 points	47
c	20	7080	355	21.5	-	-	738	887	70	275 (+18, -30), 19 points	-32
d	20	5980	356	12	-	-	667	816	64	272 (+17, -12), 11 points	33

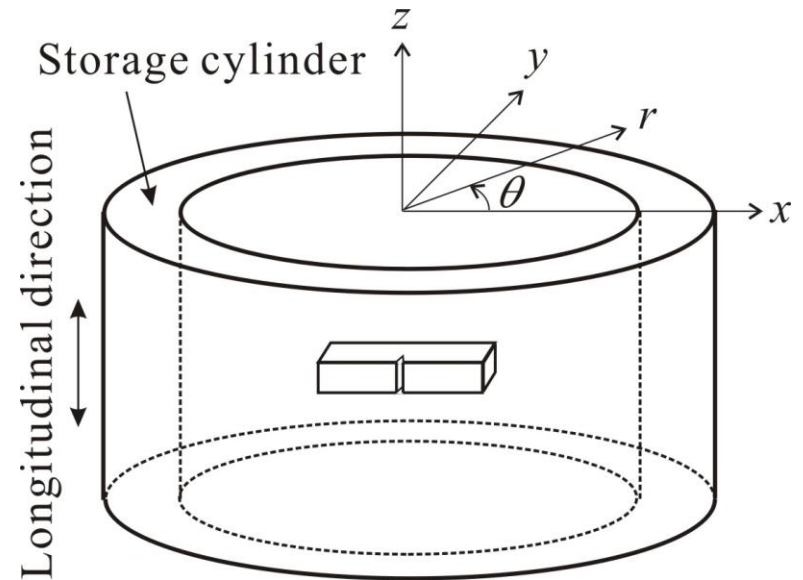


試験片と実験方法

- 微視組織観察
 - 光学顕微鏡
 - EBSD解析
(Electron Back-Scatter Diffraction)
- 水素チャージ
 - 高圧水素ガス曝露
(100 MPa, 85 °C, 200 h)
- シャルピー衝撃試験
 - 未曝露材, 水素曝露材
 - 大気中
 - 温度範囲: -100 °C – 100 °C

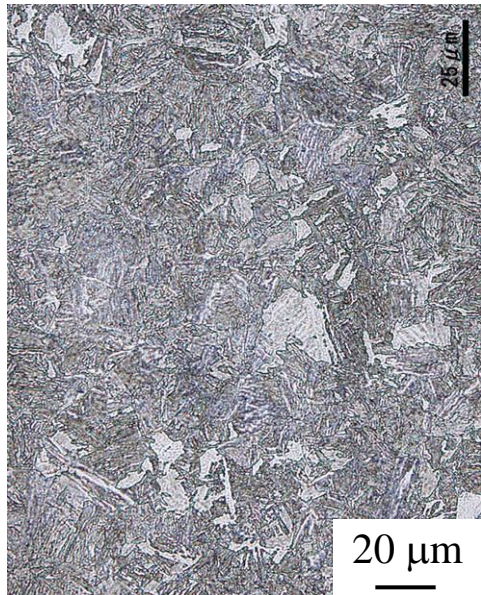
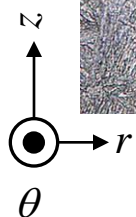


Shape and dimensions of specimen.

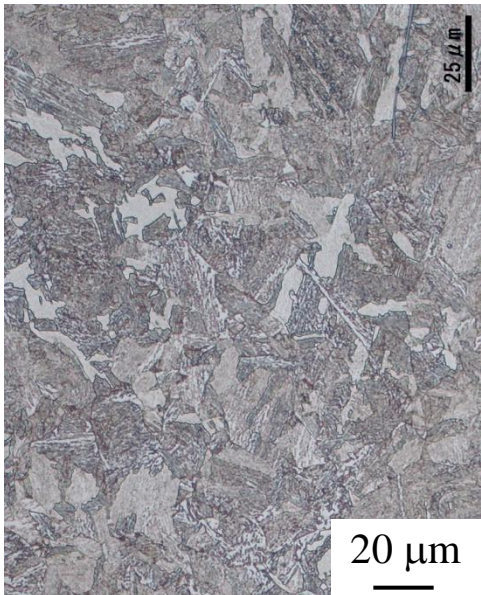


Sampling of specimen.

蓄圧器間の微妙な微視組織の違い



(a1) Material a



(a2) Material b

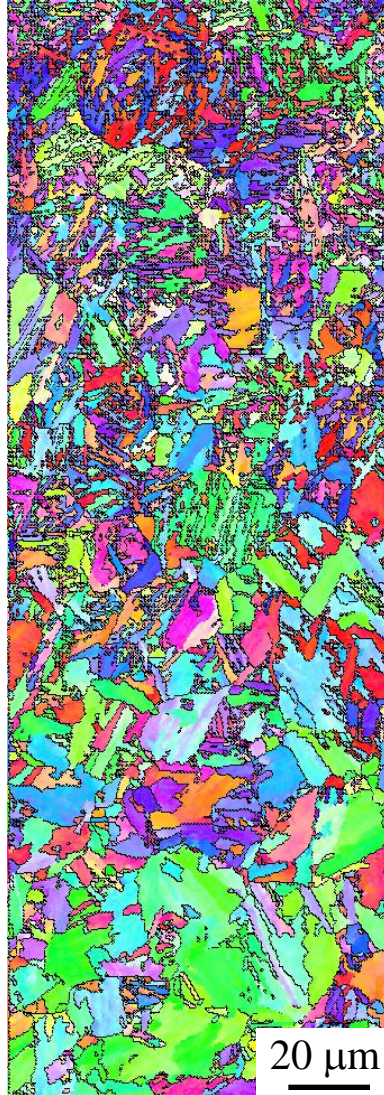
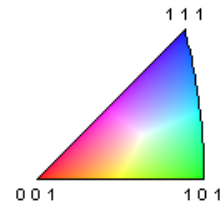
(a) Optical microscope

蓄圧器：焼戻しマルテンサイト組織

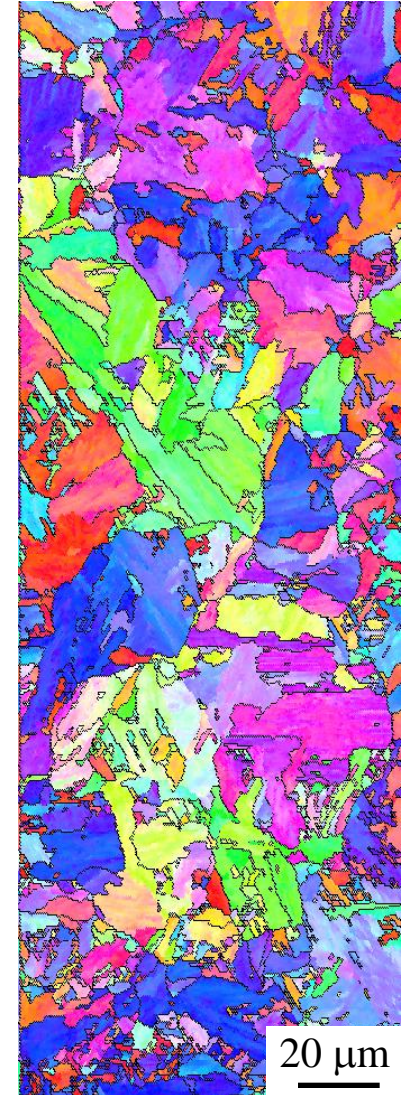
EBSD解析



蓄圧器間の微妙な微視組織の違いを評価できる



(b1) Material a



(b2) Material b

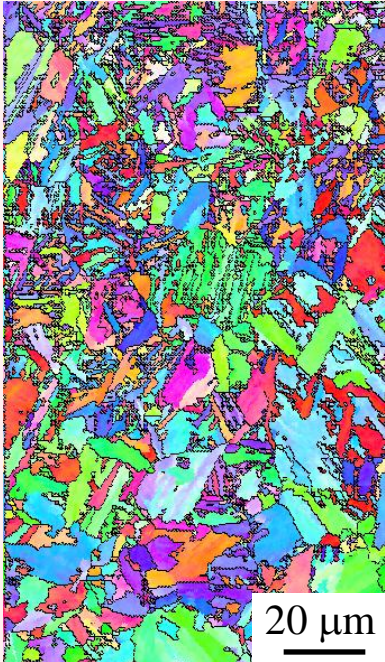
(b) EBSD analysis

シャルピー衝撃特性

Material a

- Uncharged
- H-precharged (0.25 – 0.45 mass ppm)

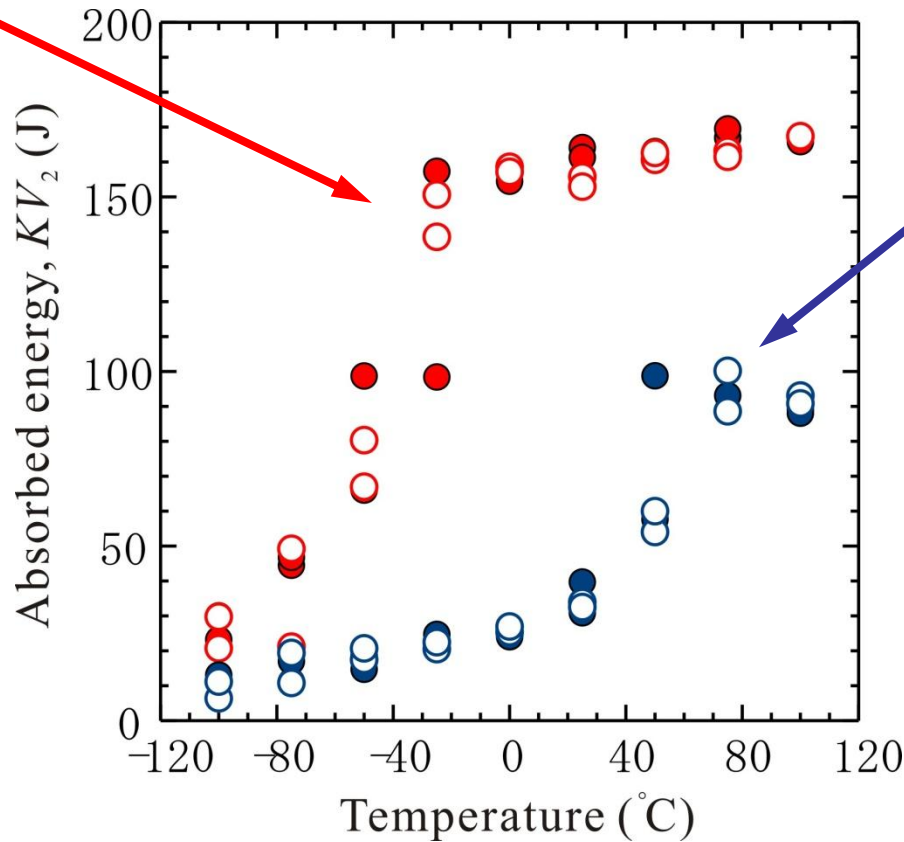
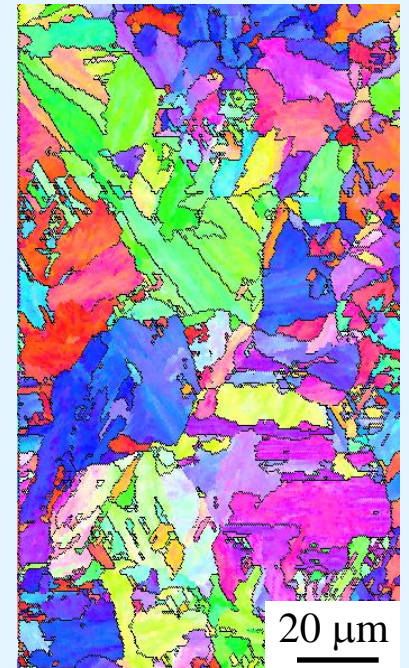
$K_U=167$ J,
FATT= -55 °C,
BDTT= -47 °C



Material b

- Uncharged
- H-precharged (0.36 – 0.55 mass ppm)

$K_U=100$ J,
FATT= 47 °C,
BDTT= 40 °C



K_U : upper-shelf absorbed energy,
FATT: fracture appearance transition temperature,
BDTT: brittle – ductile transition temperature



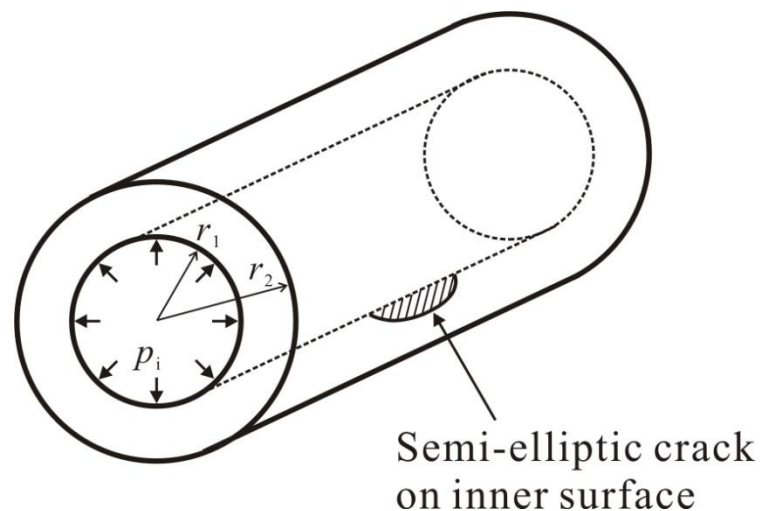
シャルピー衝撃特性

水素の影響なし
組織の影響を強く受ける

き裂が進展

→ 応力拡大係数 K の増大

$K=K_{\max}$ (き裂が蓄圧器を貫通する直前)



内圧を受ける円筒

• $K_{\max} < K_{IC}$ (破壊靱性値)



LBBが成立

• $K_{\max} > K_{IC}$



LBBが成り立たない

⇒ 最大応力拡大係数 K_{\max} と破壊靱性値 K_{IC} の評価が必要

↑
応力解析

↑
シャルピー衝撃特性

貫通直前の最大応力拡大係数 K_{\max}

内圧を受ける円筒の周方向応力

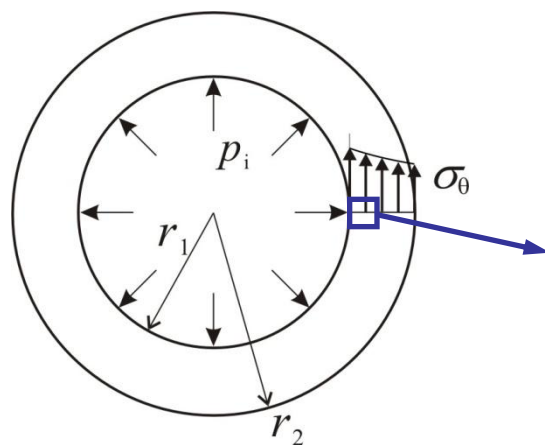
$$\sigma_{\theta} = \frac{p_i r_1^2}{r_2^2 - r_1^2} \left(1 + \frac{r_2^2}{r^2} \right)$$

- σ_{θ} : circumferential stress
- p_i : inner pressure (hydrogen gas pressure)
- r_1 : internal radius
- r_2 : external radius
- r : distance from center of cylinder

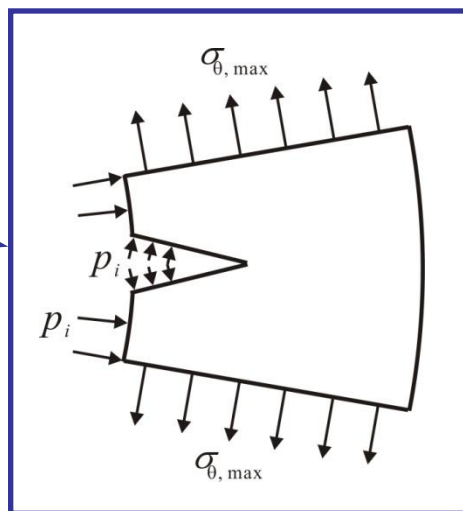
$r=r_1 \longrightarrow \sigma_{\theta}: \max$

- Material a: $\sigma_{\theta, \max} = 294 \text{ MPa}$
- Material b: $\sigma_{\theta, \max} = 179 \text{ MPa}$

Storage cylinders	Design pressure (MPa)	Shape and dimensions (mm)				
	p	L	OD	T	r_1	r_2
a	45	3800	357	25.5	153	178.5
b	44	7530	270	30	105	135



内圧を受ける円筒



き裂に作用する応力

$\longrightarrow \sigma_{\theta, \max} + p_i$

貫通直前の最大応力拡大係数

$$K_{\max} = 1.23 \cdot (\sigma_{\theta, \max} + p) \sqrt{\pi T}$$

\longrightarrow 破壊靱性値 K_{Ic} と比較

破壊靱性値とシャルピー衝撃特性の関係

(Upper-shelf region)

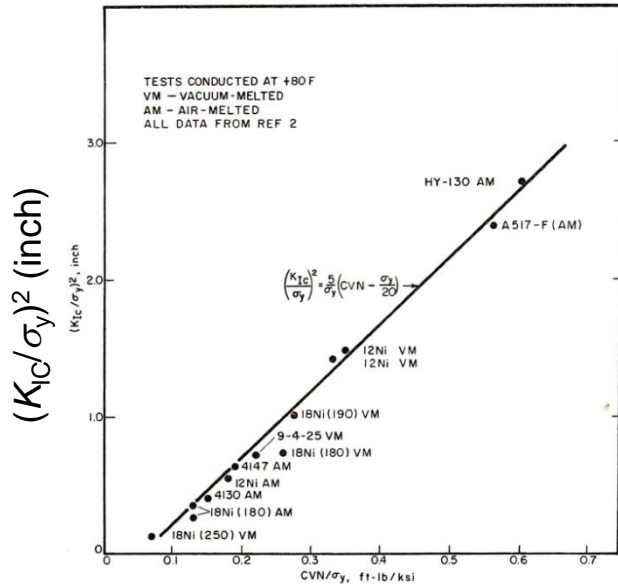


FIG. 13—Relation between K_{Ic} and CVN values in the upper-shelf region.

(Absorbed energy)/ σ_y (ft-lb/ksi)

(Transition-temperature region)

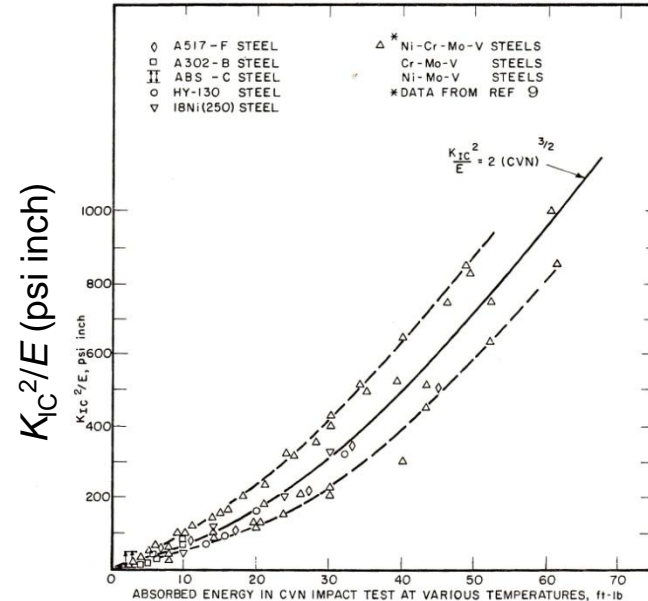


FIG. 14—Relation between K_{Ic} and CVN values in the transition-temperature region.

Absorbed energy (ft-lb)

Correlation between K_{Ic} and absorbed energy³⁾

(上部棚)

$$\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y}\right)^2 = 0.6478 \cdot \left(\frac{KV_2}{\sigma_y} - 0.0098\right)$$

(遷移域)

$$K_{Ic} = 0.0149 \cdot E^{1/2} \cdot KV_2^{3/4}$$

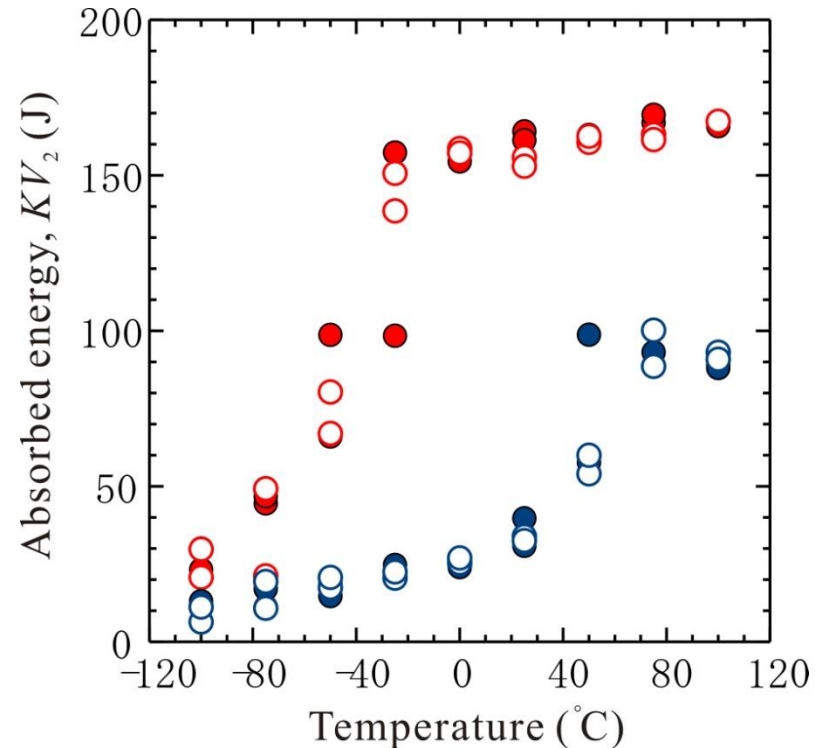
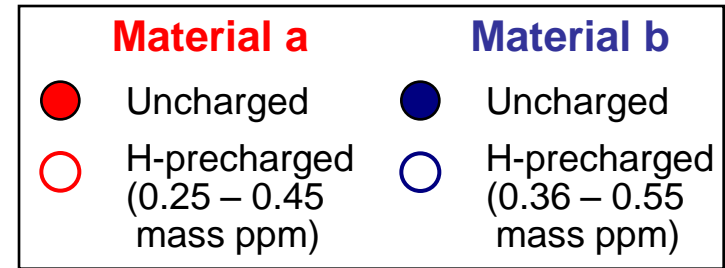
K_{Ic} : fracture toughness ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
 KV_2 : absorbed energy (J)
 σ_y : yield stress (MPa)
 E : young modulus (MPa)

➡ KV_2 から K_{Ic} を決定

LBB 評価

Results of LBB assessment.

Material	a		b	
$\sigma_{0.2}$ (MPa)	676		797	
σ_B (MPa)	814		954	
p (MPa)	45		44	
$\sigma_{\theta, \max}$ (MPa)	294		179	
K_{\max} (MPa·m ^{1/2})	121		86	
Temp. (°C)	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	LBB	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	LBB
-75	98	×	52	×
-50	170	○	62	
-25	246		67	
0	257		78	
25	254		94	○
50	261	140		
75	261	211		



- Material a (細かい組織)
High K_{IC} , **LBB** が成立 (-50 °C ≤ Temperature)
- Material b (粗大な組織)
Low K_{IC} , **LBB** が成立 (25 °C ≤ Temperature)

水素曝露(100 MPa, 85 °C, 200 h)した4種類の蓄圧器のシャルピー衝撃特性を調べた.

1. EBSD解析...蓄圧器間の微視組織(ブロック粒径)の違いを評価できる
(光学顕微鏡観察ではできない)
2. シャルピー衝撃特性は焼戻しマルテンサイトのブロック粒径の大きさに強く依存する

細かい組織 → 吸収エネルギー: **大**, 遷移温度: **低い (良)**

→ 破壊靱性値: **大**, **-50 °C** ≤ TemperatureでLBB成立

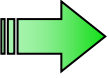
粗大な組織 → 吸収エネルギー: **小**, 遷移温度: **高い (悪)**

→ 破壊靱性値: **小**, **25 °C** ≤ TemperatureでLBB成立

 焼戻しマルテンサイト組織を管理することが重要
組織の評価にはEBSD解析が有効

3. シャルピー衝撃特性に及ぼす**水素の影響なし**

ひずみ速度が速く, 水素がき裂先端に集中できない

 水素ガス中における破壊靱性試験が必要