

高圧水素ガス雰囲気に曝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

峯 洋二*・檜崎 千尋*²・金崎 俊彦*³・松岡 三郎*・村上 敬宜*

Fatigue Crack Growth Behavior and Hydrogen Penetration Properties in Austenitic Stainless Steels Exposed to High-pressure Hydrogen Gas Environments

Yoji MINE, Chihiro NARAZAKI, Toshihiko KANEZAKI, Saburo MATSUOKA and Yukitaka MURAKAMI

Synopsis : Hydrogen penetration properties into stainless steels with and without pre-strain exposed to high-pressure hydrogen environments and effects of hydrogen and martensite on fatigue crack growth behavior of SUS304, SUS316L and SUS310S were investigated. The hydrogen penetration behavior into the austenitic stainless steels was successfully expressed by Sieverts' and Fick's laws. In SUS304, the fatigue crack growth rates in the hydrogen-exposed specimen were approximately twice as high as those in the uncharged specimen, while in SUS316L, only slight acceleration in the crack growth rate due to hydrogen was observed only when the crack length was short. Although the hydrogen content and distribution from surface to subsurface in the fatigue specimen influenced the fatigue crack growth, the method of hydrogen charge was not substantial. In the hydrogen-exposed SUS304 specimen, slip bands were less and more discrete and the crack morphology was straighter and thinner. This suggests that hydrogen caused slip localization and accordingly affecting the fatigue crack growth behavior. The estimated hydrogen penetration depths into SUS304 indicate that the presence of strain-induced martensite increases hydrogen diffusivity in the steel. In a hydrogen-exposed stable austenitic stainless steel SUS310S, slip bands were discrete and a significant number of microcracks were generated along the slip bands. It can be concluded that the accelerations in fatigue crack growth rates in the hydrogen-charged austenitic stainless steels were essentially based on slip localization due to dissolved hydrogen, and that the strain-induced martensite in the austenitic stainless steels played a role in facilitation of slip localization with hydrogen.

Key words: hydrogen; fatigue; crack growth; stainless steel; slip localization; strain-induced martensite; austenitic stability; diffusion.

1. 緒言

地球温暖化による環境問題や化石燃料資源の枯渇などのエネルギー問題から新エネルギー利用に向けた技術開発が盛んに行われている。燃料電池システムでは、高圧水素タンクや配管、各種部品などの耐水素材料としてオーステナイト系ステンレス鋼が使用される。これらの構成要素は長時間水素に直接さらされながら繰返し負荷を受ける。

水素が金属材料中に容易に侵入し、材料の機械的性質、特に延性を低下させることは広く知られている。VennettとAnsell¹⁾およびBensonら²⁾はそれぞれ304Lオーステナイト系ステンレス鋼について69MPaの高圧水素ガス雰囲気下で引張試験を行い、いわゆる水素脆化が起ることを報告している。またLouthanとDerrick³⁾、PerngとAltstetter⁴⁾およびXiukuiら⁵⁾は、各種ステンレス鋼中への水素の透過挙動を調べ、水素の拡散性および固溶度が金属の組織に依存して大きく異なることを報告している。坂本と片山の研究⁶⁾によれば、オーステナイト系ステンレス鋼は、フェラ

イト系ステンレス鋼やマルテンサイト系ステンレス鋼に比べて常温における水素の拡散係数が約4桁も小さい。一方、SUS304やSUS316Lなどの準安定オーステナイト系ステンレス鋼は、冷間加工や繰返し応力負荷によって加工誘起マルテンサイト変態を起こすことがある^{7,8)}。また、Naritaら⁹⁾は、高濃度の水素を吸蔵した準安定オーステナイト系ステンレス鋼では、一旦材料中に吸蔵された水素の放出過程において水素誘起マルテンサイト変態が起こることを報告している。ところで、マルテンサイト組織をもつステンレス鋼では、水素が材料中に侵入することで疲労寿命が著しく低下することが金崎ら¹⁰⁾および長田ら¹¹⁾によって報告されている。すなわち、燃料電池システムの構成材料に使用される準安定オーステナイト系ステンレス鋼では、加工や繰返し応力負荷によりマルテンサイト変態を生じ、変態したマルテンサイト組織を通じて水素が拡散しやすくなり、疲労強度特性が悪化する恐れがある。準安定オーステナイト系ステンレス鋼の中でもマルテンサイト変態を起こしやすいSUS301やSUS302、SUS304に関しては、き裂進

平成18年8月7日受付 平成18年10月17日受理 (Received on Aug. 7, 2006; Accepted on Oct. 17, 2006)

* 九州大学大学院工学研究院 (Graduate School of Engineering, Kyushu University, Moto-oka Nishi-ku Fukuoka 819-0395)

* 2 九州大学大学院生 (現在: (株) 東芝) (Graduate Student, Kyushu University, now Toshiba Co.)

* 3 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University)

展挙動や疲労挙動に及ぼす水素とマルテンサイトの影響が Inoueら¹²⁾, SchusterとAltstetter¹³⁾および三好ら¹⁴⁾によって報告されている。しかしながら、燃料電池システムで使用される準安定オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L については、冷間圧延工程においてオーステナイトが安定とみなされていることもあり、疲労強度特性に及ぼす水素とマルテンサイトの影響という観点から議論されていない。このように、一般に安定度の異なるオーステナイト系ステンレス鋼について疲労強度に及ぼす水素とマルテンサイト変態の影響に関する研究が系統的になされていないのが現状である。

また、これまで疲労強度特性に及ぼす水素の影響を調べるには、SchusterとAltstetterの研究¹³⁾のように低圧水素ガス雰囲気中で試験を行うか、Inoueらや三好らの研究^{12,14)}のように試験片中に陰極水素チャージ法などによって人工的に水素を導入する実験手法がほとんどであった。しかしながら、燃料電池システムで想定される70 MPa級の高压水素ガス雰囲気に曝露された材料中に水素がどの程度侵入し、疲労強度特性にどのような影響を及ぼすかについては不明である。そこで本研究では、高压水素ガス環境に曝露したオーステナイト系ステンレス鋼中への水素侵入特性を調べるとともに、疲労き裂進展に及ぼす水素の影響とマルテンサイト変態の関係を明らかにすることを目的とした。さらに、オーステナイト系ステンレス鋼中の水素の挙動に及ぼすマルテンサイト相の影響を明らかにするため、予ひずみを与えたオーステナイト系ステンレス鋼を高压水素ガス雰囲気に曝露して、水素侵入挙動を調査した。

2. 使用材料と実験方法

2.1 使用材料と予ひずみの導入

本研究に使用した材料は、オーステナイト系ステンレス

鋼 JIS-SUS304, JIS-SUS316, JIS-SUS316L, JIS-SUS310S, マルテンサイト系ステンレス鋼 JIS-SUS440C およびフェライト系ステンレス鋼 JIS-SUS405 からなる直径 20~22 mm の丸棒材である。また、オーステナイト系ステンレス鋼中への水素侵入挙動に及ぼす加工誘起マルテンサイト変態の影響を調べるために、JIS-SUS304, JIS-SUS316L および JIS-SUS310S の厚さ 30 mm の板材も準備した。オーステナイト系ステンレス鋼には溶体化処理を、マルテンサイト系ステンレス鋼には焼入れ焼もどしを、そしてフェライト系ステンレス鋼には焼鈍を施している。Table 1 および 2 に各材料の化学成分を示す。なお、水素濃度は後述する昇温脱離分析法(TDS)により測定したものである。表中には、オーステナイト系ステンレス鋼の化学成分から算出した M_{d30} とビッカース硬さ HV (測定荷重 9.8 N, 20 点測定の平均) を併せて示している。ここで M_{d30} はオーステナイト単相の試料に引張で 0.3 の真ひずみを与えたとき、組織の 50% がマルテンサイトに変態する加工温度として定義されるオーステナイト安定度の指標である。 M_{d30} の算出には、Angel の式¹⁵⁾ ($M_{d30} (^{\circ}\text{C}) = 413 - 462([\text{C}] + [\text{N}]) - 9.2[\text{Si}] - 8.1[\text{Mn}] - 13.7[\text{Cr}] - 9.5[\text{Ni}] - 18.5[\text{Mo}]$) を用いた。

オーステナイト系ステンレス鋼板材への予ひずみの導入は冷間圧延により行った。圧下率(板厚減少率)が1パスあたり数パーセントの圧延を複数回繰返し、最終圧下率が60%となるようにした。このときの予ひずみ量は塑性真ひずみで $\epsilon_{\text{pre}} = -0.92$ である。加工誘起マルテンサイト変態では、加工温度が重要な因子の一つである。そこで、圧延加工による温度上昇を抑えるため、1パス毎に材料の温度を測定し、材料の温度が40°Cを超えないように氷水で冷却して冷間圧延を繰返した。

オーステナイト相(γ)とマルテンサイト相(α' , ϵ)の量比はX線回折法¹⁶⁾により求めた。X線回折にはCoK α 線を使用した。なお、本研究で使用したオーステナイト系ステンレ

Table 1. Chemical compositions, characteristic temperatures of strain-induced martensitic transformation M_{d30} and Vickers hardness HV of round bar materials.

	(mass%, * mass ppm)										M_{d30} [°C]	HV
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Mo	H'		
SUS304	0.06	0.36	1.09	0.030	0.023	8.19	18.66	-	-	2.2	39.7	176
SUS316	0.05	0.27	1.31	0.030	0.028	10.15	17.01	-	2.08	3.4	8.9	161
SUS316L	0.019	0.78	1.40	0.037	0.010	12.08	17.00	-	2.04	2.6	0.3	157
SUS310S	0.02	0.34	1.12	0.023	0.001	19.22	24.02	-	-	2.8	-120.1	132
SUS440C	1.02	0.25	0.31	0.021	0.001	0.46	16.18	-	0.38	0.04	-	-
SUS405	0.05	0.42	0.37	0.017	0.002	0.18	13.58	0.19	-	0.07	-	-

Table 2. Chemical compositions, characteristic temperatures of strain-induced martensitic transformation M_{d30} and Vickers hardness HV of rolled sheet materials.

	(mass%, * mass ppm)										M_{d30} [°C]	HV
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	H'			
SUS304	0.05	0.58	1.24	0.025	0.003	8.09	18.54	-	2.2	43.7	176	
SUS316L	0.010	0.53	0.77	0.023	0.001	12.13	17.16	2.86	1.5	-6.0	145	
SUS310S	0.04	0.42	0.38	0.019	<0.001	20.31	24.69	-	4.7	-143.6	151	

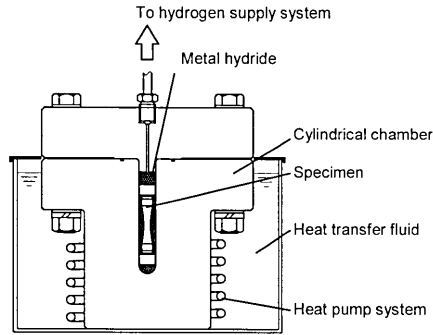


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus for the high-pressure hydrogen exposure.

ス鋼では、 ϵ マルテンサイト相が検出されるものがあったが、その量比は1%未満であったため、本報でのマルテンサイト量とは α' マルテンサイト量のことをいう。またオーステナイト系ステンレス鋼には溶体化処理状態で体心立方(BCC)構造を有する δ フェライト相を若干含んでいる。本研究でのX線回折による分析結果では α' マルテンサイト相と δ フェライト相を分離することはできなかったため、その総和であるBCC相量を用いて議論する。

2.2 水素チャージと水素濃度測定

著者らは実験室規模で70 MPa級の高圧水素ガス雰囲気を得るために水素吸蔵合金の水素吸収・放出過程を利用するシステムを開発した。このシステムは福岡水素利用技術研究開発特区として認められている施設に設置されている。Fig. 1に高圧水素曝露実験装置の概念図を示す。水素ガスの昇圧は次の手順で行った。まず压力容器内に水素吸蔵合金 $Ti_{0.85}Zr_{0.15}Cr_{0.85}Fe_{0.70}Ni_{0.20}Mn_{0.25}Cu_{0.03}$ の粉末と試験片を挿入した後、真空引き (1 Pa以下) しながら 80°C まで加熱し、水素吸蔵合金の活性化を行う。その後、圧力 10 MPa の水素 (純度 99.97%) を導入した後、約 -30~-20°C の温度まで冷却し、そのまま所定時間保持して、水素吸蔵合金に水素を吸収させる。そして、85~115°C の所定の温度に再び加熱して水素吸蔵合金から水素を放出させることで、18~78 MPa の高圧水素ガス雰囲気を得た。水素チャージはこの雰囲気中に 100 h 材料を曝露することで行った。この方法で水素チャージした材料を水素曝露材とよぶ。压力容器内には後述する形状の疲労試験片 (Fig. 2(a)) と直径 7 mm、厚さ 0.8 mm の円板形状の水素濃度測定用の試料を挿入した。また、水素侵入深さを簡易的に求めるために、厚さを変えて作製した直径 7 mm の円板形状の水素濃度測定用試料も準備した。材料中への水素侵入挙動には、材料の表面状態が影響を及ぼすことが指摘されている³⁾。そこで、本研究では、材料の表面状態を揃えるために、水素濃度測定用のすべての試料は機械加工により切断したままの加工状態で、アセトンで超音波洗浄して水素曝露に供した。水素曝露後、これらの試料について四重極質量分析方式の昇温脱離分析装置を用いて、0.33°C/s

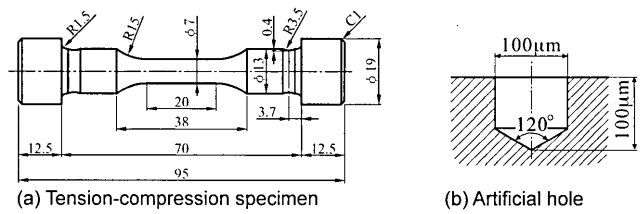


Fig. 2. The shape and dimensions of specimen and small artificial hole.

または 0.5°C/s の昇温速度で水素濃度を測定した。この測定精度は 0.01 ppm である。

また水素チャージ法の違いによる影響の有無を調べるために、陰極チャージ法により水素チャージを行った SUS304 および SUS316L の疲労試験片を準備した。陰極チャージは pH=3.5 の硫酸水溶液中で、白金陽極を用いて、電流密度 $i=27 A/m^2$ で行った。SUS304 は溶液温度 50°C、保持時間 672 h で、SUS316L は溶液温度 80°C、保持時間 336 h で陰極チャージを実施した。この方法で水素チャージした材料を陰極チャージ材とよぶ。

2.3 疲労試験方法

疲労試験片は SUS304、SUS316L および SUS310S の丸棒材から作製した。Fig. 2(a)に疲労試験片の形状を示す。試験片表面はエメリー紙で #2000 まで研磨した後、バフ研磨により仕上げた。き裂発生箇所を制限し、特に疲労き裂の進展特性に及ぼす水素の影響を調べるために、Fig. 2(b)に示すような直径、深さともに 100 µm の人工微小穴を試験部中央に導入した。水素チャージ材の場合、水素チャージ終了直後に、再びバフ研磨を施した後、微小穴を導入した。ただし、SUS310S 水素曝露材については、実験の都合上水素チャージ終了直後に疲労試験を実施できなかったため、水素の放出を抑制する目的で -85°C に保った冷凍庫内に試験片を保管した。水素チャージ終了から (SUS310S 水素曝露材については冷凍庫から取り出してから) 疲労試験開始までの試験片の処理は約 2~3 h で行った。Murakami と Matsunaga による SUS316L 陰極チャージ材の室温大気中での水素放出を調べた結果¹⁷⁾では、水素チャージ終了から 1 時間後に水素濃度を測定し、3.99 ppm であったものが、水素チャージ終了から 26 時間後の測定で 3.85 ppm であった。これより、水素チャージ条件によって異なるとは考えられるが、数時間の室温保持の際の水素放出量はわずかであると推察される。

疲労試験は油圧サーボ引張圧縮疲労試験機を用いて繰返し速度 1.2~1.5 Hz、応力比 $R=-1$ で、室温、大気中にて行った。き裂の観察はレプリカ法により行った。水素チャージ材の場合、疲労試験終了後試験部から直径 7 mm、厚さ 0.8 mm の試料を切り出し、TDS により水素濃度を測定した。ここで、疲労試験片から採取した試料と上述の水素濃度測定用試料では、水素に曝露される際の表面状態

(加工層厚さ) が異なることに留意する必要があるが、表面の薄い加工層を抜けた内部での水素の挙動については同様であると考えられる。

3. 実験結果および考察

3.1 高圧水素雰囲気でのステンレス鋼中への水素侵入挙動

金属中への水素の固溶度は、低水素濃度の領域では Sieverts の法則に従うことが知られている¹⁸⁾。同じ形状(直径7mm, 厚さ0.8mm)をもつ試料について水素曝露により水素チャージした場合、それらの試料の水素濃度 C_H は水素圧力 p および絶対温度 T を用いて近似的に次式で整理できることが予想される。

$$C_H = \alpha \sqrt{\frac{p}{p_0}} \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 α は定数、 p_0 は大気圧(0.1 MPa)、 R は気体定数、 ΔH_S は金属中への水素の溶解熱である。

Fig. 3 に、種々の条件で高圧水素雰囲気に曝露した各種ステンレス鋼の水素濃度と、上述の Sieverts の法則における水素圧力および温度からなる関数“ $\exp(-\Delta H_S/RT)$ ”との関係を示す。ここで用いた ΔH_S の値は、SUS304, SUS316 および SUS316L については、文献⁴⁾において4種のステンレス鋼を使用して測定された値 6.86 kJ/mol を、SUS310S には SUS310 焼鈍材の 5.47 kJ/mol を、マルテンサイト系およびフェライト系ステンレス鋼にはフェライト系ステンレス鋼 AL29-4-2 の 4.7 kJ/mol を用いた。Fig. 3 において、水素圧力および温度からなる関数と水素濃度の関係は、鋼種毎に良い直線性を示している。その中で、オーステナイト(γ)系ステンレス鋼における水素濃度は、マルテンサイト(α')系およびフェライト(α)系ステンレス鋼の水素濃度に比べて約6倍から30倍高くなっている。このことから、水素の固溶度が結晶構造に強く依存し、面心立方(FCC)構造を

もつ鋼は、体心立方(BCC)構造をもつ鋼に比べてかなり高い固溶度を有することがうかがえる。

またマルテンサイト系ステンレス鋼の SUS440C の水素濃度はフェライト系ステンレス鋼 SUS405 よりも高くなっている。そこでX線回折で調べたところ、SUS440C には 5% 程度の残留オーステナイト(γ)相が含まれていた。SUS440C の水素濃度がフェライト系ステンレス鋼の水素濃度より高いのは、残留 γ 相と熱処理に付随して導入された格子欠陥の存在によるものと考えられる。SUS440C の γ 相と α' 相の2相組織中への水素侵入挙動は、後述するマルテンサイト相が誘起されたオーステナイト系ステンレス鋼の水素侵入特性を考える上で参考になる。

またオーステナイト系ステンレス鋼の中では、同程度の水素曝露条件下で比較すると、SUS310S の水素濃度が他のオーステナイト系ステンレス鋼より高くなっている。

ところで、オーステナイト系ステンレス鋼中への水素侵入挙動は拡散律速支配であることが予想される。一般に金属中の水素の拡散は Fick の法則に従うことが知られている。低溶質濃度 C_0 の半無限体の一端の表面が溶質濃度 C_1 を一定に保ったまま拡散する場合の Fick の第2法則の解は、表面からの距離 z と時間 t の関数として次式で表される¹⁹⁾。

$$C(z,t) = C_0 + (C_1 - C_0) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 D は拡散係数で次式のアレニウスの関係から求められる。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \dots\dots\dots (3)$$

D_0 は振動数因子で、 Q は拡散の活性化エネルギーである。簡単のため、1次元問題として考えると、 $C(z,t) - C_0 = (C_1 - C_0)/2$ となる拡散距離 $z_{1/2}$ は \sqrt{Dt} で近似できる。SUS304 焼鈍材の $D_0 = 7.69 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ および $Q = -53.5 \text{ kJ/mol}$ ⁴⁾、SUS310 焼鈍材の $D_0 = 7.16 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ および $Q = -53.0 \text{ kJ/mol}$ ⁴⁾ を用いて温度 110°C、保持時間 100h での水素曝露条件下における水素の拡散係数 D および拡散距離 $z_{1/2}$ を概算すると、SUS304 で $D = 4.13 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $z_{1/2} \approx 122 \mu\text{m}$ 、SUS310 で $D = 4.23 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $z_{1/2} \approx 123 \mu\text{m}$ となり、両者の拡散速度は同程度であると予想できる。つまり、本研究のオーステナイト系ステンレス鋼の水素曝露条件では、水素侵入特性評価の標準的な試料として用いた厚さ 0.8 mm の円板形状の試料内部には十分に水素が侵入していないことになる。

そこで、疲労試験片での水素濃度分布状態を把握するため、疲労試験片の試験部を模擬した $\phi 7 \text{ mm}$ の SUS304、SUS316L および SUS310S の丸棒を準備し、これらの丸棒に対して水素曝露を行った後、表面からの水素濃度分布を

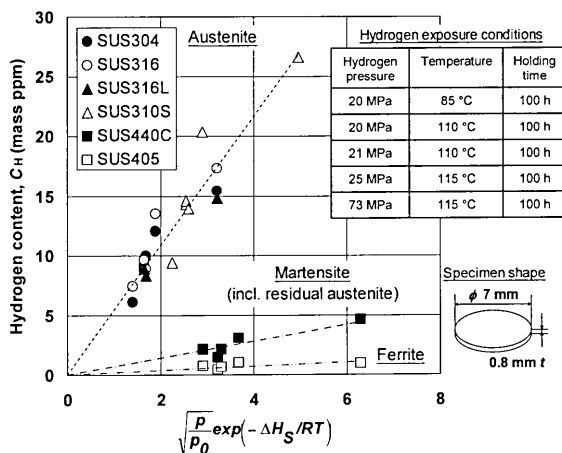


Fig. 3. Relationships between hydrogen pressure, temperature and hydrogen content in stainless steels.

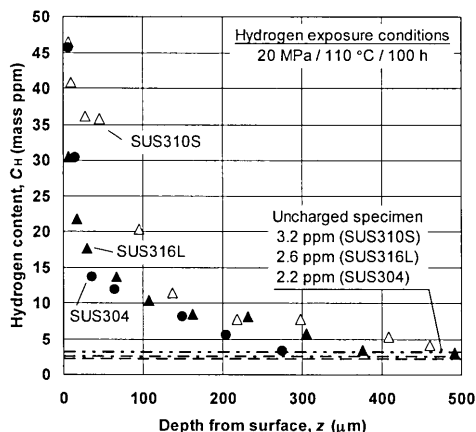


Fig. 4. Hydrogen content distributions of hydrogen-exposed SUS304, SUS316L and SUS310S.

金崎らの方法¹⁰⁾で調べた。

Fig. 4に水素圧力20MPa、温度110°C、保持時間100hで水素曝露を行ったSUS304、SUS316LおよびSUS310Sの試験片表面からの深さと水素濃度の関係を示す。水素曝露材の水素濃度は表面から300~500 μm の深さで未チャージ材と同等となっていた。特に試験片の表面層100 μm には10~50ppmの高濃度の水素が固溶していることがわかる。表面から深さ数百 μm 程度の水素侵入深さは、上述の1次元問題として概算した拡散距離とほぼ一致している。水素チャージ条件によって異なると考えられるが、陰極チャージ材²⁰⁾でも水素曝露材と類似した表面濃化傾向を示している。したがって、本研究において水素曝露および陰極チャージしたオーステナイト系ステンレス鋼の疲労試験片の水素濃度分布は、Fig. 4に示すように、水素が表面から数百 μm の領域にだけ濃化しており、その内側では未チャージ材と同じ水準の水素濃度となっている状態である。

3.2 疲労き裂進展に及ぼす高圧水素曝露の影響

Fig. 5(a), (b)および(c)にそれぞれSUS304、SUS316L、SUS310Sの水素チャージ材(水素曝露材および陰極チャージ材)および未チャージ材の疲労き裂進展曲線を示す。これらのき裂進展曲線は微小穴から発生したき裂について測定したもので、微小穴径(100 μm)を含んだき裂長さ2aを、き裂発生からの繰返し数 N_p で整理してある。

また本研究では、実験の都合上、鋼種毎に水素曝露条件が異なっている。特に水素圧力が大きく異なっているが、水素圧力は主に水素の固溶度に影響を及ぼす。したがって、実験結果の評価のためには個々の試験片の水素濃度(Fig. 5の C_H)を測定し、把握して考察する必要がある。水素チャージ条件が異なっても、疲労特性に影響を及ぼすのは最終的に水素がどれほど材料中に入っているかである。

SUS304では、水素チャージ材($C_H=3.6\sim 4.2\text{ ppm}$)の疲労き裂進展速度が未チャージ材($C_H=2.2\text{ ppm}$)の約2倍になっている。また水素曝露材($C_H=4.2\text{ ppm}$)と陰極チャージ材

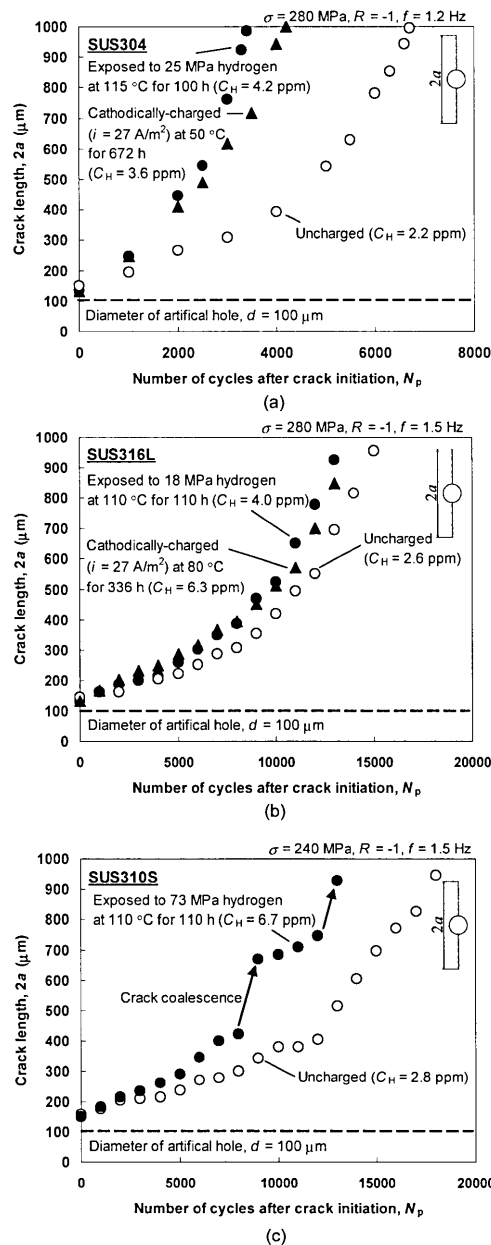


Fig. 5. Fatigue crack growth curves for the uncharged and hydrogen-charged specimens of SUS304, SUS316L and SUS310S.

($C_H=3.6\text{ ppm}$)は、き裂長さが短いところでは同程度のき裂進展速度を有する。しかし、き裂長さが長くなると、陰極チャージ材のき裂進展速度は未チャージ材に近づくのに対して、水素曝露材は、き裂長さが約900 μm を越えて成長するまで、未チャージ材よりもき裂進展速度が高い状態を保っている。これは水素チャージ材の試験片表面から内部にかけての水素濃度分布に関係していると考えられる。Fickの法則から推定される水素侵入深さは、SUS304の陰極チャージ条件下($T=50^\circ\text{C}$, $t=672\text{ h}$)の $z_{1/2}\approx 67\mu\text{m}$ に比べて、水素曝露条件下($T=115^\circ\text{C}$, $t=100\text{ h}$)では $z_{1/2}\approx 136\mu\text{m}$ と約2倍大きくなっている。表面のき裂長さが長くなると、き裂は試験片内部に深く進展するため、水素侵入領域がより大きい水素曝露材の方が、より長いき裂においてま

で水素の影響が及んだものと推察できる。

SUS316L (Fig. 5(b))の水素チャージ材($C_H=4.0\sim 6.3$ ppm)は、未チャージ材($C_H=2.6$ ppm)と比べると、き裂が $400\ \mu\text{m}$ 以下と短いときのき裂進展速度に若干の加速が認められるが、 $400\ \mu\text{m}$ を越えるき裂長さではき裂進展速度に差がなくなってくる。また水素曝露材($C_H=4.0$ ppm)と陰極チャージ材($C_H=6.3$ ppm)はき裂進展曲線がほとんど重なっている。SUS316L中の水素の拡散性がSUS304中と同等とみなして水素侵入深さを概算すると、水素曝露材($T=110^\circ\text{C}$, $t=110$ h)で $z_{1/2}\approx 128\ \mu\text{m}$ 、陰極チャージ材($T=80^\circ\text{C}$, $t=336$ h)で $z_{1/2}\approx 110\ \mu\text{m}$ となり、両者は同程度であり、き裂進展曲線にほとんど差がないこととよく対応している。これらのことから水素曝露材と陰極チャージ材での疲労き裂進展の加速挙動は水素侵入深さに影響を受けるものの、水素チャージ法による本質的な違いはないといえる。

また、陰極チャージ材と同様に水素曝露材の結果からも、オーステナイト安定度のより低いSUS304の方がSUS316Lに比べて、水素によるき裂進展の加速の度合いが大きいことがわかった。

SUS310Sにおいても、Fig. 5(c)に示すように水素曝露材($C_H=6.7$ ppm)のき裂進展速度の方が未チャージ材($C_H=2.8$ ppm)に比べて高くなっている。しかし、SUS310Sでのき裂進展挙動はSUS304やSUS316Lとは大きく異なっていた。SUS304およびSUS316Lでは微小穴から発生したき裂が支配的に進展したのに対して、SUS310Sでは、繰返し応力負荷により結晶粒内に形成されたすべり帯からも微小き裂が発生し、これらと微小穴から発生したき裂が合体して進展した (Fig. 8も参照のこと)。服部ら²¹⁾も、オーステナイト安定度の異なるステンレス鋼について疲労試験を行い、SUS304では結晶粒界もしくはその近傍よりき裂が発生するものが多数観察されたのに対して、Cr, Niを多く添加した安定オーステナイト系ステンレス鋼では結晶粒内のすべり帯からき裂が発生することを報告している。そのため、水素によるき裂進展の加速度合いを鋼種間で比較する際には、これらのき裂進展挙動の違いを考慮する必要がある。

Fig. 6, 7および8に、それぞれSUS304, SUS316L, SUS310Sの微小穴から発生した疲労き裂周辺のレプリカをレーザー顕微鏡で観察した写真を示す。SUS304の未チャージ材(Fig. 6(a))では、明瞭なすべり帯が密に発生しており、広く分布している。一方、水素曝露材(Fig. 6(b))および陰極チャージ材(Fig. 6(c))では、すべり帯が少なく、個々のすべり帯の幅も小さくなっている。宇山ら²²⁾はフェライト/パーライト組織を有する中炭素鋼の水素チャージ材について疲労試験を行い、試験片表面に局在化したすべり帯が観察されるようになることを報告している。材料は異なるが、本研究におけるすべり帯の発生形態もこれに対応しているものと考えられる。

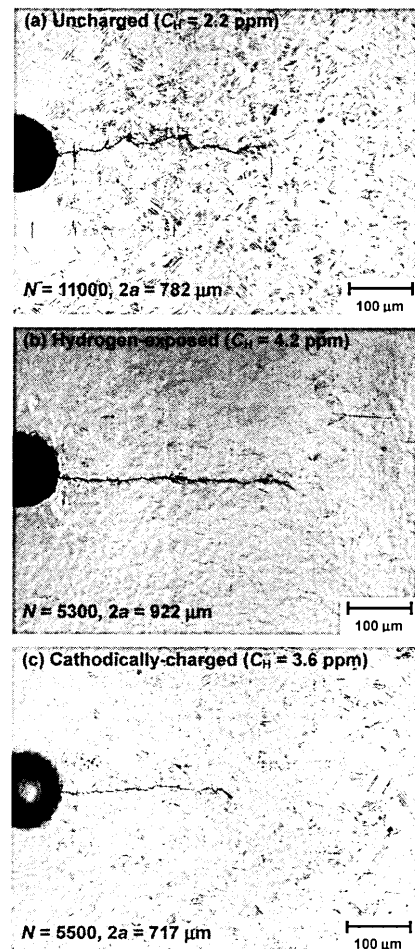


Fig. 6. Fatigue crack paths in the uncharged, hydrogen-exposed and cathodically-charged specimens of SUS304.

また水素チャージ材の疲労き裂はいずれも未チャージ材と比較して直線的に進展しており、き裂が細く見えるという特徴がある。これと同様に、宇山ら²³⁾も焼戻しマルテンサイト組織を有する高強度鋼において、疲労き裂進展の加速が認められる水素チャージ材でき裂の開口が小さくなる現象を報告している。水素チャージ材では、き裂先端で活動するすべり系が制限されることによって、破面間の整合がよくなるために、除荷状態では破面の凸部同士の接触が減り、き裂が閉じて見えるものと考えられる。したがって、本研究においても水素がすべりの局在化を引き起こし、き裂進展挙動を変化させたと推察される。

SUS316Lについても、Fig. 7(b)および(c)に示すように、水素チャージ材のき裂は細くなっているように見えるが、SUS316Lの未チャージ材(Fig. 7(a))では、SUS304で見られるような明瞭なすべり帯が発達しておらず、すべり帯の形態には水素チャージ材と未チャージ材での有意差は認められなかった。

著者らのこれまでの研究²⁰⁾では、水素による疲労き裂進展の加速が顕著であったSUS304の疲労試験後の破面にはマルテンサイト相が約40~65%形成されていたのに対し

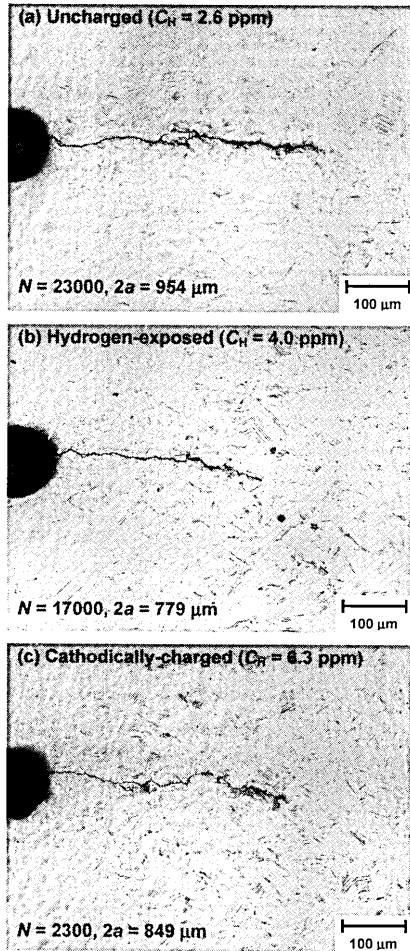


Fig. 7. Fatigue crack paths in the uncharged, hydrogen-exposed and cathodically-charged specimens of SUS316L.

て、若干の加速しか見られなかったSUS316Lの破面のマルテンサイト量は約5~20%と少なくなるという結果を得ている。また、SUS316Lを-80°Cに冷やしながらか引張ひずみを与えることで予めマルテンサイト変態させた試験片(試験片表面のマルテンサイト量: 26~28%)について疲労試験を行った結果、陰極充電材で疲労き裂進展の著しい加速が起こること、そしてこの破面のマルテンサイト量が80%程度と著しく増加していることを明らかにしている²⁰⁾。これらのことから、水素充電材のき裂進展の加速には水素によるすべりの局在化の他に、マルテンサイト相の存在が影響を及ぼすと考えられる。加工誘起マルテンサイト相を含むオーステナイト系ステンレス鋼中での水素の挙動については3.3節で考察する。

安定オーステナイト系ステンレス鋼SUS310Sでは未充電材(Fig. 8(a))で明瞭なすべり帯が多く形成されており、それらのすべり帯の一部からは微小き裂の発生が認められた。一方、水素曝露材(Fig. 8(b))ではすべり帯が少なく、個々のすべり帯の幅も小さい。また、水素曝露材の方が未充電材に比べてすべり帯からの微小き裂の発生が著しく多くなっていた。このことは、中炭素鋼の疲労挙

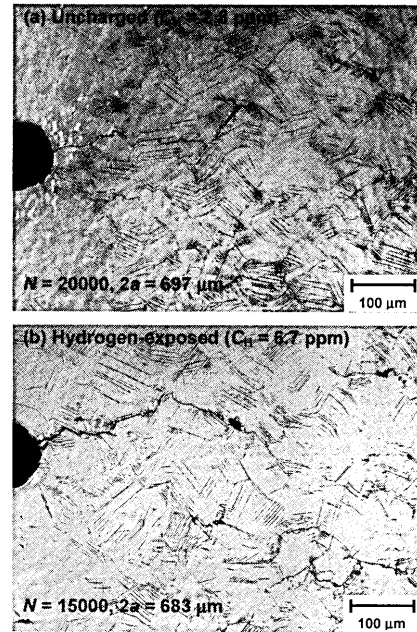


Fig. 8. Fatigue crack paths in the uncharged and hydrogen-exposed specimens of SUS310S.

動に及ぼす水素の影響を調べた研究²²⁾において、水素充電材ではフェライト粒内でのすべりの局在化が観察され、水素充電材の方が未充電材に比べて粒内き裂の発生割合が多くなる現象と類似している。SUS310Sにおいても水素によるすべりの局在化が起こり、すべり帯の形態や微小き裂の発生に影響を及ぼしたと考えられる。

3.3 水素侵入特性に及ぼす予ひずみの影響

前節までの結果から、準安定オーステナイト系ステンレス鋼においてオーステナイト安定度の低いSUS304では、疲労き裂先端における繰返し応力の負荷により生じた加工誘起マルテンサイトを通じて、き裂先端に集まってくる水素が疲労き裂進展に影響を及ぼしやすくなったと考えることができる。一方、オーステナイト安定度が比較的高いSUS316Lでは、加工誘起マルテンサイトの量が少なかったために、水素の拡散がき裂進展の速度に及ばず、水素の影響がほとんど現れなかったのではないかと推察される。ただし、マルテンサイト相を生じにくいSUS316Lであっても、水素の拡散速度に対して十分に低い速度で応力負荷がなされる場合、水素の影響が顕著に現れる可能性がある。そこで、オーステナイト系ステンレス鋼においてマルテンサイト相がどの程度水素の拡散性に影響を及ぼすのかを明らかにするため、予ひずみを与えた後、水素曝露を行い、水素侵入深さを簡易的に調べた。

Table 3にSUS304, SUS316LおよびSUS310S板材について圧延により塑性真ひずみで $\epsilon_{pre} = -0.92$ の予ひずみを導入したときのピッカース硬さおよびBCC相量の変化を示す。SUS304では予ひずみ材で硬さが著しく増加し、BCC相量も39%まで増加していることから、予ひずみ導入により加工誘起マルテンサイト変態を生じたものと考えられる。

Table 3. The hydrogen penetration depths and the saturated hydrogen contents of austenitic stainless steels with and without pre-strain exposed to high-pressure hydrogen.

Material	The amount of pre-strain (true strain)	Vickers hardness	The percentage of BCC phase (%)	Hydrogen exposure condition	Hydrogen penetration depth (μm)	Saturated hydrogen content (mass ppm)
SUS304	0	176	6	76 MPa/ 110 °C/100 h	105	46.0
	-0.92	468	39		335	43.1
SUS316L	0	145	3	78 MPa/ 110 °C/100 h	117	48.2
	-0.92	358	2		116	66.5
SUS310S	0	151	0		109	79.5
	-0.92	342	0		112	106.5

SUS316Lでは予ひずみ導入により硬さは増加するが、BCC相量の変化は認められないため、本研究での圧延による予ひずみ導入では、加工誘起マルテンサイト相をほとんど生じていないと考えられる。SUS310Sでも予ひずみ導入により硬さは増加するが、BCC相量は0%のまま変化はないため、加工誘起マルテンサイト変態は起こっていないと判断できる。

Fig. 9(a), (b)および(c)にそれぞれ SUS304, SUS316L, SUS310Sで厚さ h を変えて作製した半径 r の円板形状の試料を 76~78 MPa, 110°C の高圧水素雰囲気中に 100h 曝露したときの水素濃度 C_H の変化を示す。いずれの場合でも、試料の厚さが大きい領域では厚さの逆数と水素濃度が比例関係にある。また試料の厚さがある厚さよりも小さい領域では水素濃度が飽和しているように見える。

試料厚さが水素侵入深さに対して大きい場合を考えると、水素は試料の中心まで到達していないことになる。また試料中の水素濃度には、3・1節で示したように表面からの深さを関数とした分布が存在するはずである。ここで、簡単のため水素曝露により水素は試料の全表面から垂直に侵入していると仮定し、試料の縁部において水素侵入領域が重なる部分の干渉は無視する。また便宜上、表面から水素侵入深さ $z_{1/2}$ までの水素濃度は一定であるとし、その水素濃度を C_S とおく。ここで、 $z_{1/2}$ は $C(z, t) - C_0 = (C_1 - C_0)/2$ となる拡散距離である。また $z_{1/2}$ より内側の領域での水素濃度を未チャージ材での水素濃度 C_U と同等とみなすことにする。そうすると試料全体に含まれる水素量は、表面から $z_{1/2}$ だけに入った領域に含まれる水素量と $z_{1/2}$ より内側の領域に含まれる水素量の和で表されることになる。この関係を整理すると次式を得ることができる。

$$C_H = 2z_{1/2}(C_S - C_U) \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{r} \right) + C_U \dots\dots\dots (4)$$

一方、水素侵入深さに対して試料厚さが十分に小さい場合、試料全体に水素が行き渡り、そのときの水素濃度は水素固溶度と一致する。したがって、試料厚さを小さくしていくと、ある厚さよりも小さい試料では水素濃度は飽和値をとることが予想される。そこで、Fig. 9での飽和水素濃

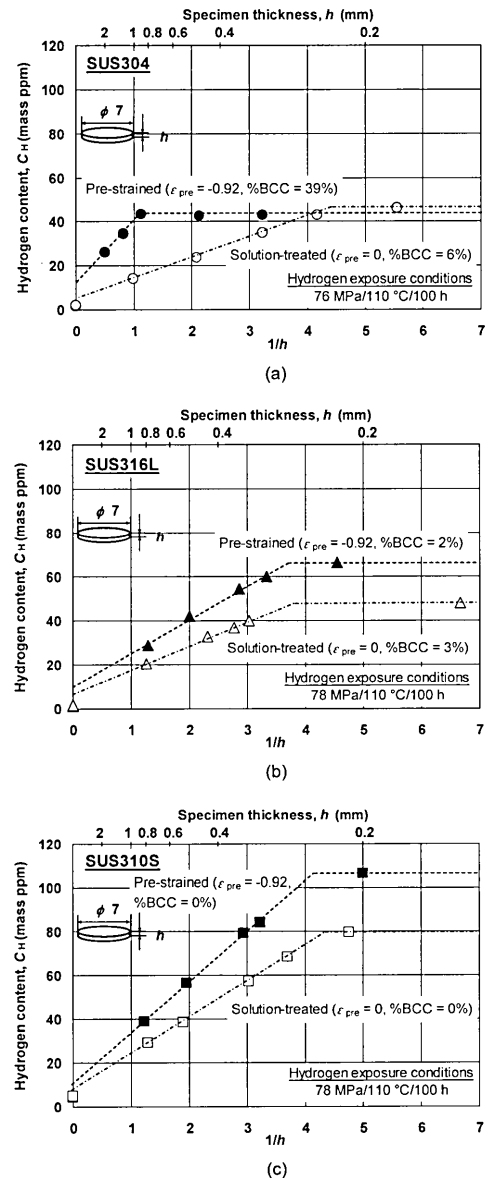


Fig. 9. Relationships of hydrogen content with specimen thickness in SUS304, SUS316L and SUS310S exposed to high-pressure hydrogen. ϵ_{pre} and %BCC indicate the amount of pre-strain and the percentage of BCC phase, respectively.

度を C_S とし、 C_H-1/h の傾きから式(4)の関係を用いて、試料中への水素侵入深さ $z_{1/2}$ を簡易的に求めた。

Table 3に SUS304, SUS316L および SUS310S の水素侵入

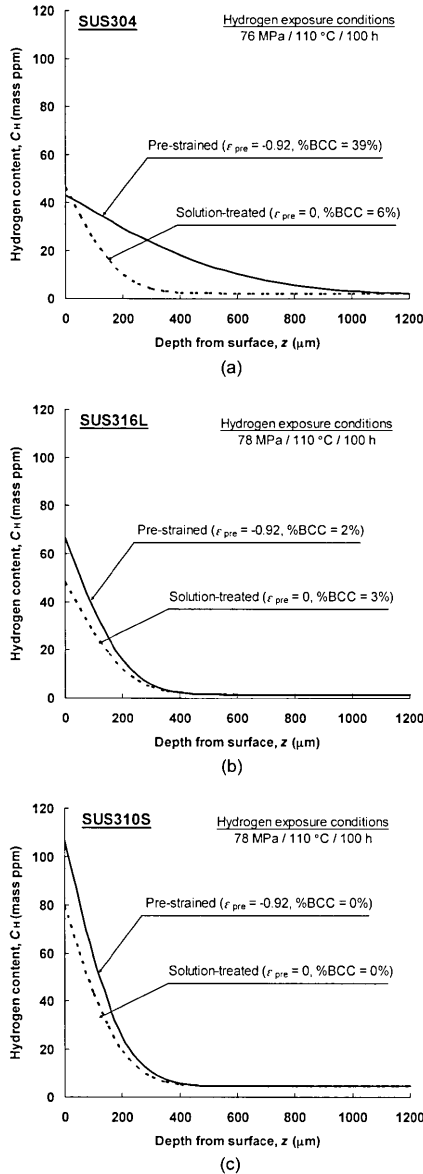


Fig. 10. Hydrogen content distributions in (a) SUS304, (b) SUS316L and (c) SUS310S, estimated from the hydrogen penetration depths and the saturated hydrogen contents listed in Table 3. ϵ_{pre} and %BCC indicate the amount of pre-strain and the percentage of BCC phase, respectively.

深さ $z_{1/2}$ および飽和水素濃度を示す。また Fig.10 には、Table 3 の値を式(2)の関係にあてはめて推定した水素濃度分布を示す。水素侵入深さ $z_{1/2}$ は予ひずみを与えていない状態ではいずれも 105~117 μm と同程度であり、3・1 節で求めた 110°C、100 h の条件下での水素曝露材の水素の拡散距離の概算値 (SUS304 で $z_{1/2} \approx 122 \mu\text{m}$ 、SUS310 で $z_{1/2} \approx 123 \mu\text{m}$) とよく一致している。また予ひずみを与えていない状態で飽和水素濃度を比較すると、SUS310S が SUS304 および SUS316L よりも高くなっている。このことは SUS310S の水素固溶度が SUS304 と SUS316L に比べて高いことを意味している。SUS310S に多量に含まれる合金元素が水素の拡散性にはほとんど影響を及ぼさずに水素の固溶

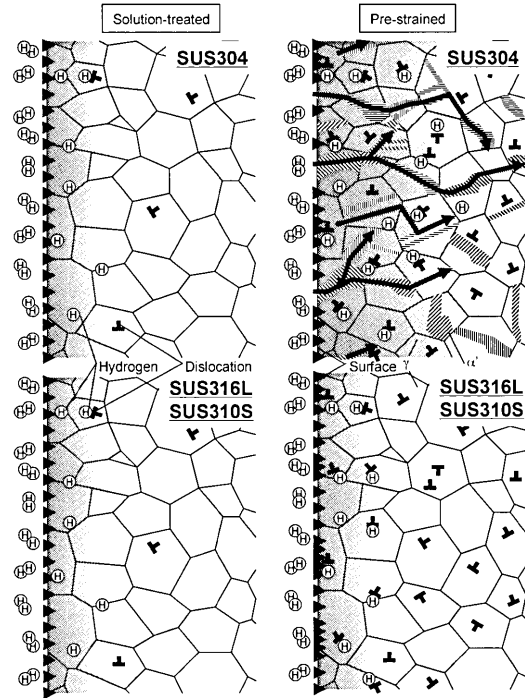


Fig. 11. Schematic illustrations of hydrogen entry behavior into the austenitic stainless steels with and without pre-strain.

度を高めていると考えられる。

SUS304 では、予ひずみ ($\epsilon_{pre} = -0.92$) 導入により水素侵入深さ $z_{1/2}$ が 105 μm から 335 μm まで拡大している。これは、Fig.11 に模式的に示すように、予ひずみ導入によって形成されたマルテンサイト相が水素の主要な拡散経路となったためと考えられる。飽和水素濃度に関しては、予ひずみ導入によってあまり変化がない。これは、予ひずみ材では水素固溶度の低いマルテンサイト相の増加によって水素濃度が減少することと、一方で導入された格子欠陥が水素のトラップサイトになり水素濃度を増加させることが相殺した結果と考えることができる。一方、予ひずみ導入によってマルテンサイト変態が起こらなかった SUS316L および SUS310S では、水素侵入深さは 110~120 μm 程度と予ひずみの有無に関わらずほとんど変化はなかった。このことは予ひずみ導入による格子欠陥の増加は水素の拡散性にあまり影響を及ぼさないことを示している。一方、飽和水素濃度は予ひずみの導入で約 1.3~1.4 倍高くなっている。これは、予ひずみによる格子欠陥の増加で水素のトラップサイトが増加したことによるものと考えられる。高井²⁴⁾も、FCC 金属中では格子欠陥の増加により水素のトラップサイトが増加しても、水素の拡散への影響は小さいと結論づけている。

以上のことから、加工誘起マルテンサイト変態を起こしやすいオーステナイト系ステンレス鋼では、疲労き裂先端でのマルテンサイト相の形成により水素が移動しやすくなり、すべりの局在化を助長するものと考えられる。また、

オーステナイト系ステンレス鋼での水素による疲労き裂進展の加速は本質的にすべりの局在化に基づくものと考えられる。安定オーステナイト系ステンレス鋼については、準安定オーステナイト系ステンレス鋼に比べて水素の固溶度が高いことやき裂進展挙動が異なることなどを考慮に入れ、さらに検討が必要であるが、水素曝露材でのすべりの形態やき裂進展挙動には、すべりの局在化の痕跡が認められた。

4. 結言

オーステナイト安定度の異なるオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304, SUS316L および SUS310S について高圧水素曝露を行い、疲労き裂進展挙動に及ぼす水素の影響を調査した。また予ひずみを与えてマルテンサイト相を誘起させた材料の水素侵入特性を調査した。その結果、以下の結論が得られた。

(1) 約 70 MPa までの高圧水素ガス雰囲気でのオーステナイト系ステンレス鋼中への水素侵入挙動は Sieverts の法則および Fick の法則で記述できる。FCC 構造をもつオーステナイト系ステンレス鋼は、BCC 構造をもつステンレス鋼に比べて水素固溶度が高く、一方水素の拡散性は低い。

(2) オーステナイト安定度の低い SUS304 では、水素曝露材 ($C_H=4.2$ ppm) の疲労き裂進展速度は未チャージ材 ($C_H=2.2$ ppm) に比べて本実験条件の範囲内で 2 倍程度加速した。一方、オーステナイト安定度が比較的高い SUS316L では、水素曝露材 ($C_H=4.0$ ppm) は未チャージ材 ($C_H=2.6$ ppm) と比較して、き裂が短い範囲でのみ若干の加速が見られた。ただし、マルテンサイト変態を起こしにくい SUS316L であっても、水素の拡散速度に対して十分に低い繰返し速度で疲労試験を行えば、水素によるき裂進展の加速が顕著に現れる可能性がある。また安定オーステナイト系ステンレス鋼 SUS310S では、水素曝露材 ($C_H=6.7$ ppm) は未チャージ材 ($C_H=2.8$ ppm) に比べて微小き裂の発生が増加し、き裂進展が加速した。

(3) SUS304 の水素曝露材では、未チャージ材と比較してすべり帯の発生は少なく、発生したすべり帯の幅も小さくなっており、疲労き裂は細く、直線的に進展した。安定オーステナイト系ステンレス鋼 SUS310S においても、水素曝露材のすべり帯は未チャージ材に比べて発生は少なく、幅は小さくなっていった。また SUS310S ではすべり帯より発生するき裂が増加した。これらのことから、水素がすべりの局在化を引き起こし、き裂発生とき裂進展の形態に影響を及ぼしたと推察される。

(4) 水素曝露材と陰極チャージ材での疲労き裂進展の加速挙動は水素侵入深さに影響を受けるものの、水素チャージ法による本質的な違いは見られなかった。

(5) 予ひずみ ($\epsilon_{pre}=-0.92$) 導入によりマルテンサイト

変態を起こした SUS304 について水素侵入特性を調べた結果、予ひずみ導入による飽和水素濃度の変化がほとんどないのに対して、水素侵入深さは約 3 倍拡大していた。これは予ひずみによって水素の拡散速度の高いマルテンサイト量が増加したためといえる。一方、予ひずみによりマルテンサイト相が誘起されなかった SUS316L および SUS310S では、水素侵入深さは予ひずみの有無に関わらずほとんど変化しなかったが、飽和水素濃度は予ひずみ導入により約 1.3~1.4 倍高くなった。これは、予ひずみによる格子欠陥の増加で水素のトラップサイトが増加したためと考えることができる。

以上のことから、き裂先端でのマルテンサイト相の増加によって、材料中に侵入した水素の拡散速度が高くなり、き裂近傍に水素が集まりやすくなって、き裂近傍に集まった水素によって疲労き裂進展を加速させたと考えられる。つまり、本研究で観察された水素の疲労き裂進展に及ぼす影響は、水素脆化という用語が意味するような原子間結合力の低下に起因するものではなく、水素がき裂先端の塑性変形を局在化させた結果である。

本研究の一部は平成 18~24 年度 NEDO 「水素先端科学基礎研究事業」の一環として行われたものである。

文 献

- 1) R.M.Vennett and G.S.Ansell: *Trans. Am. Soc. Met.*, **60** (1967), 242.
- 2) R.B.Benson, Jr., R.K.Dann and L.W.Roberts, Jr.: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **242** (1968), 2199.
- 3) M.R.Louthan, Jr. and R.G.Derrick: *Corros. Sci.*, **15** (1975), 565.
- 4) T.-P.Perng and C.J.Altstetter: *Acta Metall.*, **34** (1986), 1771.
- 5) S.Xiukui, X.Jian and L.Yiyi: *Acta Metall.*, **37** (1989), 2171.
- 6) K.Sakamoto and H.Katayama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **46** (1982), 805.
- 7) A.J.McEvily and J.L.Gonzalez: *Metall. Trans. A*, **23A** (1992), 2211.
- 8) A.Miller, Y.Estrin and X.Z.Hu: *Scr. Mater.*, **47** (2002), 441.
- 9) N.Narita, C.J.Altstetter and H.K.Birnbaum: *Metall. Trans. A*, **13A** (1982), 1355.
- 10) T.Kanezaki, K.Nagata, H.Matsunaga and Y.Murakami: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **72** (2006), 106.
- 11) J.Nagata, N.Guy and Y.Murakami: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **54** (2005), 1217.
- 12) A.Inoue, Y.Hosoya and T.Matsumoto: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **19** (1979), 170.
- 13) G.Schuster and C.Altstetter: *Metall. Trans. A*, **14A** (1983), 2085.
- 14) Y.Miyoshi, K.Ogura and Y.Miwa: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **51** (1985), 1256.
- 15) T.Angel: *J. Iron Steel Inst.*, **177** (1954), 165.
- 16) B.D.Cullity: *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts, (1978), 392.
- 17) Y.Murakami and H.Matsunaga: *Int. J. Fatigue*, **28** (2006), 1509.
- 18) Y.Fukai: *The Metal-Hydrogen System*, Springer, Berlin, (1992), 14.
- 19) S.Koda: *Introduction to Metal Physics*, Corona, Tokyo, (1964), 101.
- 20) T.Kanezaki, C.Narazaki, Y.Mine, S.Matsuoka and Y.Murakami: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **72** (2006), 1717.
- 21) N.Hattori, S.Nishida and A.Takahashi: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **65** (1999), 340.
- 22) H.Uyama, Y.Mine, Y.Murakami, M.Nakashima and K.Morishige: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **54** (2005), 1225.
- 23) H.Uyama, Y.Mine and Y.Murakami: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **55** (2006), 726.
- 24) K.Takai: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **70** (2004), 1027.