水素チャージを施した高圧水素用省 Mo オーステナイト系ステンレス鋼の機械的性質と室温クリープ変形

窪田 和正 渡邊 義典

愛知製鋼株式会社

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 3 (2015), pp. 100–106
Special Issue on Hydrogen and Materials Characteristic in Solids II
© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

Mechanical Properties and Room-Temperature Creep Deformation of Hydrogen-Charged Low-Mo Austenitic Stainless Steels for High-Pressure Hydrogen Use

Kazumasa Kubota and Yoshinori Watanabe

Aichi Steel Corporation, Tokai 476–8666

The development of low-Mo austenitic stainless steels for high-pressure hydrogen valves and joints was undertaken to contribute to resource saving. Low-strain-rate tensile tests were carried out at 233 K in 70 MPa high-pressure gaseous hydrogen. The fracture surfaces of specimens tested in high-pressure gaseous hydrogen were observed by scanning electron microscopy. The effect of hydrogen charging on room-temperature creep deformation was studied. The resistance of the specimens to hydrogen gas embrittlement was revealed by the results of the low-strain-rate tensile tests. Specimens that fractured in gaseous hydrogen at 70 MPa in 233 K underwent shear deformation rather than cup-and-cone deformation. A small difference in the creep deformation was recognized between hydrogen-charged and uncharged specimens. [doi:10.2320/jinstmet.JC201403]

(Received September 1, 2014; Accepted November 17, 2014; Published March 1, 2015)

Keywords: austenitic stainless steel, high-pressure gaseous hydrogen, low-strain-rate tensile test, hydrogen charging, room-temperature creep deformation

1. 緒 言

燃料電池自動車向けの水素販売所である水素ステーションでは、プレクールと呼ばれる技術が用いられており、燃料電池自動車に水素ガスを充填する際に、水素ガスの温度を 233 K まで冷却することで充填時間を数分に短縮し、燃料電池自動車の利便性を高めている。水素ステーションで用いられるバルブや継ぎ手等の機器は、高圧の水素ガス環境に曝されるため耐水素ガス脆化特性が求められる。従来、高圧水素用の機器には、SUS316L (Fe-16Cr-12Ni-2Mo) が用いられてきたが、233 K の水素ガス環境においては、成分によっては延性が低下することが明らかとなっており¹⁾、現在では Ni 等の含有量を高めた高圧水素用の SUS316L が用いられている。

しかしながら、SUS316L は Mo を 2~3 mass% 含有しており、より省資源性に優れた高圧水素用の鋼材が望まれる。Mo を含有しないオーステナイト系ステンレス鋼の耐水素ガス脆化特性に関しては、中川による SUS304 (Fe-19Cr-8Ni) および、Type205 (Fe-17Cr-15Mn-1Ni-0.4N) に関して、高圧水素中にて顕著な延性の低下が認められるとする報告²⁾や、秦野らによる Mn を含有したステンレス鋼 (Fe-15Cr-9Mn-6Ni-2Cu) において優れた耐水素ガス脆性が認められる報告³⁾があるが、SUS305 (Fe-19Cr-13Ni) に近い成分にお

いて詳細な調査はされていない。

また、オーステナイト系ステンレス鋼は、室温においてもクリープ変形することが知られており⁴⁾、室温クリープ特性は、高圧水素用の機器の金属シール部等において重要な性質と考えられる。しかしながら、水素が室温クリープ変形に及ぼす影響はこれまであまり調査されていない。

そこで、Fe-19Cr-13Ni 系の省 Mo オーステナイト系ステンレス鋼に関し、高圧水素中にて低ひずみ速度引張試験を実施するとともに、高圧水素チャージ材の引張試験と高圧水素チャージ材の室温クリープ試験を実施することで、耐水素ガス脆化特性を評価した。

2. 実 験 方 法

VIM 溶解炉を用いて供試材を溶製し、得られた 30~50 kg 鋼塊にソーキング熱処理 (1523 K × 2 h, 空冷) を施した後、鍛伸加工により直径 20 mm の丸棒形状とした。さらに固溶化熱処理 (1313 K × 15 min, 水冷) を施して固溶化熱処理材を得るとともに、加えて機械加工により丸棒の直径を調整した後に冷間引抜加工を行うことで、直径 15 mm の冷間引抜材を得た。冷間加工率は、引抜後の鋼材断面積を引抜前の鋼材断面積で除して、1 から減じた値とした。供試材の化学成分を Table 1 に示す。高圧水素環境での鋼材の使用を想定して、いずれの供試材も Fe-19Cr-13Ni の成分系をベース

Table 1 Chemical composition of steels tested.

	(mass%)					
	C	Si	Mn	Ni	Cr	N
Steel A	0.05	0.48	1.22	13.19	18.87	0.06
Steel B	0.12	0.96	1.91	12.85	18.98	0.01
Steel C	0.08	0.46	1.20	12.86	18.85	0.09

Fig. 1 Shape and dimensions of test specimen.

に加工誘起マルテンサイトや δ フェライトの生成を抑制するように成分を調整している。

SUS304 や SUS316L 等のオーステナイト系ステンレス鋼の耐水素ガス脆化特性は、簡便には高圧水素中にて低ひずみ速度引張試験を実施し、大気中もしくは、不活性ガス中における結果と絞りを比較して評価することができる¹⁾。そこで供試材においても、高圧水素中にて低ひずみ速度引張試験を実施し、耐水素ガス脆化特性を調査した。低ひずみ速度引張試験においては、Fig. 1 に示す形状の、直径 8 mm の部分に評点用の浅い溝を有する試験片を用いた。試験に用いた高圧水素ガスの純度は 99.9999 vol% 以上であり、試験におけるストローク速度は、0.0001 mm/s とした。試験は室温と 363 K の 85 MPa 水素中および、233 K の 70 MPa 水素中において実施した。また、比較条件として、室温と 363 K の大気圧大気中および、233 K の大気圧窒素中においても低ひずみ速度引張試験を実施した。試験後の試験片においては、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM) を用いて破面の観察を実施するとともに、加工誘起マルテンサイトの生成の有無を推定するため、ポータブル透磁率計を用いて、破断部近傍および、試験片の直径 8 mm の部分において比透磁率を測定し比較した。

高圧水素中における低ひずみ速度引張試験とは別に、鋼材が水素を含有する場合に水素が塑性変形に及ぼす影響を調査するため、高圧水素チャージを施した材料の引張試験および、室温クリープ試験を実施した。高圧水素チャージ材の引張試験および、高圧水素チャージ材の室温クリープ試験においては、低ひずみ速度引張試験と同じく、Fig. 1 に示す形状の引張試験片を用いた。

高圧水素チャージ材の試験においては、供試材より機械加工により引張試験片を得て、高圧水素チャージを実施した。高圧水素チャージは、高純度水素ガス (純度 99.9999 vol% 以上) を用いて 573 K 15.5 MPa の高圧水素環境に 120 時間試験片を暴露させることで実施した。なお、90℃ 70 MPa の高圧水素環境において平衡するオーステナイト系ステンレス鋼の固溶水素濃度が約 31 ppm と計算されることから、試験

片平行部 (直径 3 mm) の中心まで約 31 ppm の固溶水素濃度で飽和させることを念頭に所要時間を計算して、高圧水素チャージ条件を定めた。

高圧水素チャージ材の引張試験は、固溶化熱処理材と冷間引抜材を用いて室温大気中にて実施した。試験のストローク速度は、低ひずみ速度引張試験よりも速めの、0.1 mm/min とした。

高圧水素チャージ材の室温クリープ試験は、固溶化熱処理材を用いて 296 K に空調された部屋で 1000 時間実施した。なお、クリープ試験に用いた試験片は、直径 8 mm 部分に評点用の溝を有するため、長さ 20 mm 平行部の両端にある R 部の伸びを考慮して基準長さを決める必要がある。公称直径 3 mm を超える試験片に関しては JIS Z 2271 (2010) に計算方法の記載があるが、試験においては直径 3 mm においても同じ計算が適用できるとして、原基準長さ (L_{r0}) を 20.84 mm とした。クリープ伸び ε は、試験片の評点用溝間の長さを伸び計の評点距離と定め、時間 t における伸び計の伸び増分を基準長さの増分 (ΔL_{rt}) とみなして、次式により求めた。

$$\varepsilon(\%) = (\Delta L_{rt}/L_{r0}) \times 100 \quad (1)$$

負荷荷重に対するオーステナイト系ステンレス鋼のクリープ変形量は、対数クリープ式で表すことができる⁴⁾。

$$\varepsilon = \alpha \log t + \beta \quad (2)$$

ε はクリープ伸び (%), t は時間 (h) であり、 α はクリープ変形に相当する時間依存項の係数、 β は試験荷重を加えた瞬間の変形に相当する。そこで、クリープ試験の結果は対数クリープ式に回帰計算し、室温クリープ変形に関する係数 α と、試験片に荷重をかけた直後の塑性変形に関する係数 β に分けて、水素チャージの影響を整理した。クリープ試験終了後には、試験片の水素含有量を確認するため、平行部を採取し、昇温脱離水素分析を実施した。なお、水素量は室温から 1073 K までの昇温において測定されたトータル水素とした。

3. 実験結果

3.1 高圧水素中における低ひずみ速度引張試験

高圧水素中における低ひずみ速度引張試験の結果、いずれの供試材も、高圧水素中においても大気中もしくは、窒素ガス中と同等の引張強さを示した。試験温度 233 K における、応力-ストローク線図を Fig. 2 に示す。応力-ストローク線図は、緩やかに弧を描いた後に破断に至っており、233 K の高圧水素中においても良好な延性が認められた。水素中における絞りを、大気中もしくは、不活性ガス中における絞りで除した値は相対絞りと呼ばれ、耐水素ガス脆化特性の指標に用いられている¹⁾。試験温度 T に対する相対絞りを Fig. 3 に示す。いずれの試験条件においても、相対絞り 0.8 以上を示しており、良好な水素ガス脆化への耐性が認められる。しかし、233 K において固溶化熱処理材の相対絞りは、冷間加工材と比較して低い傾向が認められる。

Steel A, Steel B および、Steel C の試験後試験片における破断部近傍における比透磁率の測定結果を、供試材を区別せずにまとめて Fig. 4 に示す。なお、試験片の直径 8 mm

Fig. 2 Stress-displacement curves at 233 K.

Fig. 3 Effect of temperature on hydrogen-environment embrittlement susceptibility in 70–85 MPa H₂.

Fig. 4 Effect of testing temperature on relative permeability.

部分における比透磁率はいずれも 1.00 であった。このことから 233 K においては、供試材によらず、高圧水素中での試験であるかどうかにかかわらず、冷間引抜加工の有無にかかわらず、いずれの試験片も破断部において加工誘起マルテンサイトが僅かに生成していると推定される。Steel C の試験後の試験片における破面を Fig. 5 に示す。233 K の 70 MPa 高圧水素中における固溶化熱処理材の試験片は、他の試験片と比較して破断部のくびれが小さく、顕著な脆性的な様相は認められないものの、引張方向に対してせん断の方向に破断している。固溶化熱処理状態の Steel A および、Steel B の、233 K の 70 MPa 高圧水素中における試験片破面を Fig. 6 に示す。Steel A および、Steel B も、Steel C と同様に、233 K の 70 MPa 高圧水素中においては破断部のくびれが小さく、顕著な脆性的な様相は認められないものの、引張方向に対してせん断の方向に破断している。なお、Steel A および、Steel B の固溶化熱処理材における他の条件の試験片は、いずれもくびれを生じて破断に至っている。Steel C の冷間引抜材における破面を Fig. 7 に示す。233 K の 70 MPa 高圧水素中においても、顕著な脆化は認められず、固溶化熱処理材とは異なり、くびれを生じて破断に至っている。

3.2 高圧水素チャージ材の引張試験

Steel A において、高圧水素チャージ後に室温大気中にて引張試験を実施した。試験結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8 においては、高圧水素チャージを実施した試験片の引張強さを、高圧水素チャージを実施しない試験片の引張強さで除した値を相対引張強さとして示している。冷間加工率が大きくなるにつれ、相対引張強さは僅かに高くなる傾向が認められる。試験後の試験片破面の例を Fig. 9 に示す。破面において、高圧水素チャージの有無による明瞭な差異は認められず、破面近傍においても比透磁率は 1.00 であり、加工誘起マルテンサイトの生成は認められなかった。なお、高圧水素チャージ後の鋼材における水素量は 35~37ppm であり、冷間加工率によらずほぼ一定であった。

3.3 高圧水素チャージ材の室温クリープ試験

Steel A において、固溶化熱処理材の試験片に高圧水素チャージを施した後に、室温大気中でクリープ試験を実施した。高圧水素チャージを実施した試験片における試験結果を Fig. 10 に示す。試験結果を対数クリープ式を用いて整理した結果を Fig. 11 に示す。なお、Fig. 11 において矢印で示した 0.2% 耐力は、平行部の直径が 8 mm の JIS14A 号引張試験片を用いて別途に引張試験を実施し、求めた。係数 β は、0.2% 耐力以上の負荷応力においては高圧水素チャージにより明瞭な変化は示さず、0.2% 耐力未満においては、高圧水素チャージによりごく僅かに減少した。一方、室温クリープ変形に関する係数 α は、0.2% 耐力未満の負荷応力においては高圧水素チャージにより明瞭な傾向は示さず、0.2% 耐力以上においては、高圧水素チャージにより僅かに増大した。なお、試験片の平行部における、高圧水素チャージ後の水素濃度は 38 ppm であり、クリープ試験後の水素濃

Fig. 5 Fracture surfaces of specimens of 0% cold-worked Steel C.

Fig. 6 Fracture surfaces of specimens tested at 233 K in gaseous hydrogen at 70 MPa: (a) 0% cold-worked Steel A, and (b) 0% cold-worked Steel B.

Fig. 7 Fracture surfaces of specimens of 25% cold-worked Steel C tested at 233 K in gaseous hydrogen at 70 MPa.

度は 35~37 ppm であった。また、高圧水素チャージを実施しない試験片における水素濃度は 2 ppm であった。

4. 考 察

Fig. 8 に示す引張試験結果において、高圧水素チャージにより引張強さが増大する傾向が認められる。一方で、Fig. 11 に示す固溶化熱処理材の室温クリープ試験結果においては、0.2%耐力以上の負荷応力に対して水素チャージにより係数 α の僅かな増大が認められる。高圧水素チャージ材の引張試験の結果より、高圧水素チャージによる引張強さの減少はないと考えると、クリープ試験における係数 α の増加は、高圧水素チャージにより、クリープ変形が加速していると考えることができる。

高圧水素チャージにより引張強さが増加する一方で、室温クリープ変形が加速することから、塑性変形のひずみ速度に対する依存性がうかがえる。つまり、塑性変形の抑制効果を有しかつ、熱活性的にその抑制効果が薄れる因子が高圧水素

Fig. 8 Relationship between relative tensile strength and cold working ratio.

Fig. 10 Creep curves of hydrogen-charged Steel A.

Fig. 11 Relationship between coefficients and applied stress.

Fig. 9 Fracture surfaces of specimens of 25% cold-worked Steel A: (a) (b) hydrogen-charged, and (c) (d) uncharged.

Fig. 12 (a) Longitudinal section of the crack on the side of the specimen. Image quality map (b) and phase map (c) in the domain enclosed with the broken line in (a).

チャージにより導入された可能性が考えられる。なお、室温クリープ試験において、係数 β は時間に依存しない項なので、高圧水素チャージにより 0.2% 耐力未満の負荷応力において僅かに β の値が減少することは、この考えに矛盾しない。

なお、これらの高圧水素チャージによる変化に関して、鋼材に含まれる水素による影響の他に、水素チャージ時の温度に起因して鋼材に変化が生じ、影響している可能性は否定できない。しかし、Fig. 8 に示すように、冷間加工材は固溶化熱処理材と比較して、水素チャージによる引張強さの増加割合が大きい傾向が認められ、高圧水素チャージ時の昇温に起因する回復現象を高圧水素チャージにおける変化と仮定したのでは説明しがたい。また、塑性変形の抑制効果が熱活性的に薄れる原因として、炭化物等の硬い析出物を仮定したのでは説明しがたい。そのため、高圧水素チャージによる変化が、鋼材に含まれる水素の影響により生じた疑いは否定できないと考えている。

一般に鋼材に冷間加工を施すと水素の吸収量が増加することが報告されているが、今回の調査では冷間加工率に対する高圧水素チャージ後の水素量に、明瞭な変化は認められなかった。その理由として、高圧水素チャージにおける温度が 573 K であるため、昇温脱離水素分析において 423 K 程度の比較的低い温度で放出される水素が高圧水素チャージを実施した時点で既に存在していないことが考えられる。

低ひずみ速度引張試験の結果、233 K の 70 MPa 高圧水素中における固溶化熱処理材の試験片は、延性的に破断しているもののくびれが少なく、一方向へのせん断で破断している。他の条件の試験片は、くびれを伴い破断しており、明瞭な差異が認められる。233 K の高圧水素中においても顕著な脆化は認められないことから、固溶化熱処理材の 233 K における相対絞りが低い理由は、破断におけるくびれの有無に起因すると考えられる。そこで、くびれの有無が生じる理由を調査するため、試験後試験片の平行部において縦断面を現し、SEM を用いて観察するとともに、電子線後方散乱回折法 (electron backscatter diffraction: EBSD) を用いて分析を実施した。Fig. 12 に、233 K の 70 MPa 高圧水素中におい

て低ひずみ速度引張試験を実施した、Steel C の固溶化熱処理材の試験片における分析結果を示す。破断した破面は塑性変形が激しく指数付けが困難であったため、Fig. 12 は破断部近傍の試験片側面に生じたき裂部において観察・分析を実施している。Fig. 12(b) に示す Image quality map より、き裂の周囲に大きな塑性変形が認められる。Fig. 12(c) に示す相マップにおいて、信頼性良く指数付けできた部位に少量の BCC 相が認められ、Fig. 4 における比透磁率の結果と合わせると、加工誘起マルテンサイトと考えられる。Fig. 12 より、加工誘起マルテンサイトは、亀裂の先端周囲だけでなく、内部においても存在が認められる。

これらの結果より、低ひずみ速度引張試験において、233 K の高圧水素中における固溶化熱処理材の試験片のみが、くびれをあまり生じずにせん断で破断するメカニズムは、次のように考えられる。まず、低ひずみ速度引張試験においては、高圧水素環境中ではあるものの、オーステナイトにおける水素の拡散係数は小さいため、水素が存在するのは鋼材の表層のみと考えられる。233 K の試験温度においては、ひずみの増加に伴いごく僅かに加工誘起マルテンサイトが生成する。加工誘起マルテンサイトの一部は試験片の表面に生成し、高圧水素に曝されるため脆化して、引張応力に対し微小き裂を生じる。しかし、生成したマルテンサイトは微量であるため、へき開による破壊が生じないオーステナイトに、き裂は容易に到達する。Fig. 5(e) の試験後試験片の側面におけるき裂は、このようにして生じたと考えられる。この考えは、Fig. 5 において (e) 以外の試験片側面に亀裂が認めがたい傾向と一致する。すなわち、Fig. 5 の (a) ~ (d) においては、室温以上であるため Fig. 4 に示す様に加工誘起マルテンサイトが生成しがたく、(f) においては、低温であるため Fig. 4 に示す様に加工誘起マルテンサイトが生成しているものの、高圧水素環境にないため亀裂が生じないものと考えられる。

固溶化熱処理材においては、ひずみの少ない状態から試験が開始されるため、1 軸応力状態で試験が進むとともに、ごく微量に存在する加工誘起マルテンサイトにより硬化するため、塑性不安定になりがたい。そのような状態において、試

験片の表面に生じたき裂は、その形状に起因して応力が集中するため、大きくくびれる前に延性的にせん断方向に塑性変形が進み、せん断による破断が形成され则认为られる。なお、クリープ試験の結果から、水素の影響によりき裂先端のオーステナイトの塑性変形が僅かに加速される可能性もあわせて考えられる。

一方で、冷間引拔材においては、ダイスを用いた冷間引拔加工により鋼材はすでに 3 軸応力状態となっており、同様に微小なき裂の先端から塑性変形が生じようとも、1 方向に進みにくいいため、くびれた破面になると考えられる。また、室温以上では、加工誘起マルテンサイトが生成しがたいため、高圧水素中においてもくびれた形態の破面となると考えられる。

5. 結 言

Fe-19Cr-13Ni 系の省 Mo オーステナイト系ステンレス鋼に関し、高圧水素中にて低ひずみ速度引張試験を実施するとともに、高圧水素チャージ材の引張試験と高圧水素チャージ材の室温クリープ試験を実施することで、耐水素ガス脆化特性を評価した。

高圧水素中における低ひずみ速度引張試験調査の結果、233 K から 363 K の高圧水素中において、良好な延性が認

められた。なお、固溶化熱処理材は 233 K の高圧水素中において、大きくくびれを示さずにせん断方向に破壊しており、他の試験条件と比較して破断後の試験片の形状が異なった。

高圧水素チャージ材の引張試験においては、高圧水素チャージにより、僅かに引張強さが増加する傾向が認められた。

高圧水素チャージ材の室温クリープ試験においては、高圧水素チャージにより、0.2%耐力以上の負荷応力において僅かにクリープ変形の加速が認められた。

本研究の成果は、鈷新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託事業「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」および、「水素利用技術研究開発事業」により得られたものであり、ここに謝意を表します。

文 献

- 1) T. Yamada and H. Kobayashi: J. High Press. Gas Safety Inst. Jpn. **49** (2012) 885-893.
- 2) H. Nakagawa: CAMP-ISIJ **21** (2008) 1273.
- 3) M. Hatano, A. Takahashi, H. Fujii and S. Omiya: J. Japan Inst. Met. Mater. **77** (2013) 593-598.
- 4) M. Tendo, T. Takeshita, T. Nakazawa, H. Kimura and H. Abo: Tetsu-to-Hagane **79** (1993) 98-104.