室温高圧水素雰囲気下における SUS304 の引張挙動^{*1}

福山 誠 司 張 林^{*2} 文 矛^{*3} 横 川 清 志

独立行政法人 産業技術総合研究所基礎素材研究部門

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 4 (2003), pp. 157-160
© 2003 The Japan Institute of Metals

Tensile Properties of SUS304 Stainless Steel in High Pressure Hydrogen at Room Temperature^{*1}

Seiji Fukuyama, Lin Zhang^{*2}, Mao Wen^{*3} and Kiyoshi Yokogawa

*Institute for Structural and Engineering Materials, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
Kure 737-0197*

High-pressure hydrogen storage system is required for fuel cell vehicle. The effect of hydrogen pressure on the behavior of materials needs to be examined. Tensile properties of type 304 stainless steel were measured using a specially designed pressure vessel up to 39.3 MPa. Ultimate tensile strength, elongation and reduction of area of type 304 stainless steel decreased with increasing the hydrogen pressure up to 39.3 MPa. Crack nucleation and growth are considered. The effect of strain-induced martensite on hydrogen embrittlement is discussed.

(Received November 28, 2002; Accepted January 29, 2003)

Keywords: *hydrogen embrittlement, hydrogen environment embrittlement, austenitic stainless steel, sensitization, tensile properties, fracture surfaces, crack growth*

1. 緒 言

車載用燃料電池の新しい展開における水素貯蔵方法として、70 MPa を目指した高圧ガス貯蔵法が最近注目されている。特に、オーステナイト系ステンレス鋼は耐食性に優れ、水素の貯槽、配管、バルブ等の構成部品の装置材料として広く利用することが期待されている。しかし、この種の鋼も水素ガスによって脆化することが知られており¹⁾、水素環境脆化特性の評価が急務になっている。

オーステナイト系ステンレス鋼の水素環境脆化の研究は 304, 304L および 316 型ステンレス鋼を中心に研究が進められてきた¹⁻¹⁷⁾。初期の Vennett ら¹⁾や Benson ら²⁾の研究においては、304L および 316 型ステンレス鋼の 69 MPa の水素中における引張試験を行い、歪み誘起マルテンサイトを生じる 304L ステンレス鋼は脆化を起こすが、316 型ステンレス鋼では殆ど脆化を起こさないことを報告している。ところが、安定オーステナイト系ステンレス鋼である 316 型ステンレス鋼でも強力な電解水素添加や高温水素添加を行うと脆化することが知られるようになり³⁻⁵⁾、オーステナイト系ステンレス鋼は歪み誘起マルテンサイトがなくても脆化するこ

とが分かってきた。その後、オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化に及ぼす歪み誘起マルテンサイトや積層欠陥エネルギーの影響について多くの検討⁶⁻¹³⁾が行われたが、水素脆化の主たる要因は歪み誘起マルテンサイトにあることが分かってきた¹¹⁻¹³⁾。一方、鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化についても研究¹⁴⁻¹⁷⁾が進められ、Briant ら^{15,16)}および著者ら¹⁷⁾は、鋭敏化した 304 型ステンレス鋼の水素脆化も粒界に沿って形成される歪み誘起マルテンサイトによって促進されることを報告している。このように、オーステナイト系ステンレス鋼とりわけ 304 型ステンレス鋼の水素脆化についての研究は多く行われ、脆化に及ぼす因子も明らかになってきているが、水素環境脆化に及ぼす水素圧および塑性変形の影響や、亀裂の生成・成長過程は未だ十分明らかではない。

本研究においては、オーステナイト系ステンレス鋼である SUS304 について、室温、1.1~39.3 MPa の水素および 0.6 MPa のアルゴン環境下において引張試験を行い、水素環境脆化に及ぼす水素圧および塑性変形の影響および水素環境脆化による亀裂の生成・成長過程を検討した。

2. 実 験 方 法

水素環境下における機械的性質の評価は市販の SUS304 を用いて引張試験で行った。供試材の化学組成を Table 1 に示す。この材料を、1373 K, 3.6 ks 保持後水焼入れの溶体化熱処理と、溶体化材を 973 K, 360 ks 保持する鋭敏化熱処理

^{*1} 2002 年 11 月 4 日日本金属学会秋期大会において発表

^{*2} JSPS フェロー(産業技術総合研究所) (JSPS Fellow, in National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

^{*3} 新エネルギー・産業技術総合開発機構(産業技術総合研究所) (NEDO, in National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

Table 1 Chemical composition of type 304 stainless steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
0.035	0.41	1.16	0.036	0.025	18.03	8.24	Bal.

を施した。次に、これらの材料を平行部 45 mm, 平行部直径 10 mm の丸棒試験片に加工した。また、水素雰囲気下における引張性質に及ぼす表面粗度の影響を避けるために、試験片を 0/4 番までのエメリー紙研磨と γ アルミナによるバフ研磨を施して試験に供した。なお、引張試験は当所で開発した高圧水素環境材料試験装置¹⁸⁾を用いて、室温で、歪み速度 $3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \sim 3.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の範囲で行った。試験雰囲気として 1.1~39.3 MPa の水素ガス(純度 99.999%)を用い、アルゴンガス(純度 99.999%)については炭素鋼の試験において引張性質に及ぼす圧力依存性がない¹⁹⁾ことから 0.6 MPa を用いた。試験後、走査電子顕微鏡による破面観察および磁気誘導法を用いたフェライトメーターにより歪み誘起マルテンサイト相当量を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 引張性質に及ぼす水素圧の影響

SUS304 鋼の水素中の最大引張強さおよび伸び・絞り はアルゴン中に較べて小さかったが、0.2%耐力には水素の大きな影響は認められなかった。溶体化材に較べて鋭敏化材の引張性質に水素の影響は大きかった。

材料の水素に対する環境特性は、水素中の絞りをアルゴン中の絞りで除した相対絞りとして定量的に表すことができる¹⁹⁾。相対絞り 1.0 は水素の影響のないことを示し、相対絞りが小さくなるほど水素の影響は大きいことを示す。SUS304 鋼の相対絞りに及ぼす水素圧の影響を Fig. 1 に示す。溶体化材および鋭敏化材共に、相対絞りは水素圧の増加と共に低下した。鋭敏化材の相対絞りは溶体化材に較べて小さく、水素の影響は大きかった。このように水素の影響は水素圧の増加と共に単調な増加を示し、炭素鋼のようなフェライト系鋼に見られるような引張挙動に及ぼす水素圧依存性¹⁹⁾はこの圧力範囲では認められなかった。本研究においては、固溶水素量を測定していないために正確な値は不明であるが、高圧水素中における固溶水素量は Sieverts の法則により、水素圧の増加と共に増加する。このため、水素圧の増加と共に水素環境脆化が大きくなるものと考えられる。

3.2 引張破面に及ぼす水素の影響

溶体化材のアルゴン中における引張破面は、歪み速度に依存せずディンプル破面であった。水素中における引張破面は、試験片表面に亀裂の起点をもち、中心に向かって進展する脆性的な粒内破面が支配的であった。亀裂の進展に伴って、部分的に平板状および階段状の破面を形成し、最終破断部ではディンプル破面になった。歪み速度の増加と共に破面に占めるディンプル破面の割合は増加した。溶体化材の 9.9 MPa の水素中における破断の起点部近傍の破面を Fig. 2(a)

Fig. 1 Effect of hydrogen pressure on relative reduction of area of type 304 stainless steel at strain rate of $3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Fig. 2 Fracture surfaces of solution-annealed type 304 stainless steel fractured in hydrogen of 9.9 MPa at strain rate of $3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. (a) brittle and transgranular fracture and (b) plate like pattern.

に示す。破断は左側試験片表面を起点として、試験片中心部(右側)に向かって進展する脆性的な粒内破面を呈している。この種の破面は Vennett¹⁾ や Benson²⁾ 等によって擬へき開破面と呼ばれたものと同様のものである。破面形態は歪み誘起変態によって生成した歪み誘起マルテンサイトに沿っているものと考えられる²⁰⁾。平板状の破面を Fig. 2(b) に示す。平板状の破面の上に、わずかに 2 方向の直線状模様が認められ、この平板状破面は双晶破面である²⁰⁾。

鋭敏化材の 0.6 MPa のアルゴン中および 39.3 MPa 水素中における破面を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) に示すアルゴン中における破面は、歪み速度に依存せず、粒界破面およびディンプル破面の混在した破面である。Fig. 3(b) に示す水素中の破面は粒界破面である。粒界破面の他に、一部脆性的な粒内破面も観察される。これらの破面の他に溶体化材に示したのと同様の、少数の板状破面が認められた。また、最終破断部近傍ではディンプル破面が認められた。水素中における粒界破断は、Briant¹⁶⁾ および著者ら¹⁷⁾によれば、鋭敏化熱処理によって粒界に炭化物が析出すると、粒界付近に歪み誘起マルテンサイト変態が起こりやすくなって、変態によって生成した歪み誘起マルテンサイトに沿って亀裂が進展しや

Fig. 3 Fracture surfaces of sensitized type 304 stainless steel fractured in argon of 0.6 MPa (a) and in hydrogen of 39.3 MPa (b) at strain rate of $3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

すくなり、結果として粒界破面が観察されるものと考えられる。

3.3 亀裂進展に及ぼす水素中試験時間の影響

亀裂進展に及ぼす水素の影響を調べるために、まず、6.0 MPa の水素中で歪み速度 $3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で引張試験を開始し、所定の時間経過後、直ちにアルゴン置換して試験を継続した。このようにすれば、所定の時間水素中で変形させた効果を調べることができる¹⁹⁾。溶体化材の破断した試験片の伸び・絞りには及ぼす水素中試験時間の影響、およびフェライト当量に及ぼす水素中試験時間の影響を Fig. 4 に示す。最初からアルゴン中で試験を行って破断させた試験片の伸び (ϵ_{Ar}) は 94%，絞り (ψ_{Ar}) は 81%，また最後まで水素中で破断させた試験片の伸び (ϵ_{H_2}) は 42%，絞り (ψ_{H_2}) は 38% であった。伸び・絞りは 14.2 ks までは ϵ_{Ar} および ψ_{Ar} の値と変わらず、その時間まで水素中で変形させた効果はなかった。しかし、14.2 ks を経過して 14.5 ks になると伸び・絞りは急激に低下して ϵ_{H_2} および ψ_{H_2} に近づいた。表面亀裂の観察により、水素中の亀裂は塑性変形の進行と共に少しずつ成長するが、14.5 ks 経過した後、急速に成長した。また、フェライト相当量は試験時間の増加と共に増加し、試験時間 7.2 ks で 0.8%，破断時には 7.0% になった。

鋭敏化材の破断した試験片の伸び・絞りに及ぼす水素中試験時間の影響、およびフェライト当量に及ぼす水素中試験時間の影響を Fig. 5 に示す。 ϵ_{Ar} は 82%， ψ_{Ar} は 61% であり、 ϵ_{H_2} は 16%， ψ_{H_2} は 19% であった。伸び・絞りは 0.2% 耐力の 1/2 以下である試験時間 300 s までは ϵ_{Ar} と ψ_{Ar} とに差異は認められなかったが、0.2% 耐力近傍の 660 s より低下をはじめ 5.1 ks までゆるやかに低下した。5.5 ks に至ると大きく低下し、 ϵ_{H_2} および ψ_{H_2} に近づいた。表面亀裂の観察より、水素中の亀裂は、840 s 以下では殆ど観察されないが、試験時間 1.8 ks を過ぎると粒界亀裂の成長が認められた。また、フェライト等量も溶体化材と同様に試験時間の増加と共に増加し、試験時間 0.66 ks で 0.5% と 300 s に較べて増加し、破断時には 2.7% になった。鋭敏化材のフェライト当量は、溶体化材に較べて同一変形量では大きい、破断時では小さかった。

従来の研究^{1,2,7,10-17)}より、SUS304 の水素環境脆化は、歪み誘起マルテンサイトによって脆化が促進され、破断も歪み

Fig. 4 Effect of testing time in hydrogen of 6.0 MPa on ductility and ferrite equivalent of solution-annealed type 304 stainless steel at strain rate of $3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Fig. 5 Effect of testing time in hydrogen of 6.0 MPa on ductility and ferrite equivalent of sensitized type 304 stainless steel at strain rate of $3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

誘起マルテンサイトに沿って生じると考えられている。本研究においても、溶体化材、鋭敏化材共に、変形の進行と共に歪み誘起マルテンサイトが形成され、亀裂はそれに沿って生成・成長して破断に至った。破面は、溶体化材では歪み誘起マルテンサイトに沿う脆性的な粒内破面、鋭敏化材では歪み誘起マルテンサイトに沿うと考えられる粒界破面が各々支配的であった。

一方、水素中試験時間の影響は溶体化材と鋭敏化材では異なっており認められた。溶体化材では、水素中で破断近傍まで変形しないと試験片の伸び・絞りに水素の影響が認められなかった。これは、歪み誘起マルテンサイトの生成には塑性変形が必要であり、溶体化材では粒内に生成した歪み誘起マルテンサイトが一定量以上になるまでの変形が必要になり、変形初期では影響が現れないものと考えられる。

鋭敏化材では、水素中で 0.2% 耐力近傍まで変形するだけで、試験片の伸び・絞りに水素の影響が認められるようになった。これは、鋭敏化熱処理によって粒界にクロム欠乏層が形成されて、歪み誘起マルテンサイト変態が起りやすくな

り¹⁷⁾、粒界破断感受性が高まっているため、わずかな変形で生成した歪み誘起マルテンサイトに沿う亀裂の生成・成長が水素によって著しく助長されることによるものと考えられる。

4. 結 言

溶体化および鋭敏化熱処理を施した SUS304 について室温高圧水素およびアルゴン環境下において引張試験を行い、次の結論を得た。

(1) 溶体化材においては、アルゴン中に較べて水素中では、最大引張強さおよび伸び・絞りも低下し、水素圧の増加と共に減少した。水素中における破断は、変形によって生成した歪み誘起マルテンサイトに沿って生じ、破面は脆性的な粒内破面が支配的になった。亀裂進展に及ぼす水素の影響は、破断近傍まで変形が進行しないと認められなかった。

(2) 鋭敏化材においては、アルゴン中に較べて水素中では、最大引張強さおよび伸び・絞りは低下し、水素圧の増加と共に減少した。溶体化材に較べて、鋭敏化材の水素環境脆化は大きくなった。水素中における破断は、歪み誘起マルテンサイトが生成していると考えられる粒界に沿って生じ、破面は粒界破面が支配的になった。亀裂進展に及ぼす水素の影響は、0.2%耐力近傍から認められた。

文 献

- 1) R. M. Vennett and G. S. Ansell: Trans. ASM **60**(1967) 242-251.
- 2) R. B. Benson, Jr., R. K. Dann and L. W. Roberts, Jr.: Trans. Met. Soc. AIME **242**(1968) 2199-2205.
- 3) M. B. Whiteman and A. R. Troiano: Corrosion **21**(1965) 53-56.
- 4) M. L. Holzworth: Corrosion **25**(1969) 107-115.
- 5) A. W. Thompson: Mater. Sci. Eng. **14**(1974) 253-264.
- 6) R. J. Walter and W. T. Chandler: Contract NAS8-19, NASA, Report R-7780-1, -2, -3, (1969).
- 7) M. R. Louthan, G. R. Caskey, J. A. Donovan and D. E. Rawl: Mater. Sci. Eng. **10**(1972) 357-368.
- 8) A. W. Thompson: Metall. Trans. **4**(1973) 2819-2825.
- 9) A. W. Thompson and O. Buck: Metall. Trans. **7A**(1976) 329-331.
- 10) G. R. Caskey, Jr.: *Environmental Degradation of Engineering Materials in Hydrogen*, Ed. M. R. Louthan, (Virginia Polytechnic Institute, 1981) 283-302.
- 11) B. C. Odegard, J. A. Broooks and A. J. West: *Effect of Hydrogen on Behavior of Materials*, Ed. A. W. Thompson, (AIME, 1976) 116-125.
- 12) G. Shuster and C. J. Altstetter: Metall. Trans. **14A**(1983) 2085-2090.
- 13) D. Sun, G. Han, S. Vaodee, S. Fukuyama and K. Yokogawa: Mater. Sci. Tech. **17**(2001) 302-308.
- 14) J. P. Fidelle, R. Bernaradi, R. Broux and M. Rapin: *Hydrogen Embrittlement Testing*, ASTM STP543 (1974) 221-253.
- 15) C. L. Briant: Metall. Trans. **9A**(1978) 731-733.
- 16) C. L. Briant: Metall. Trans. **10A**(1979) 181-189.
- 17) G. Han, J. He, S. Fukuyama and K. Yokogawa: Acta Mater. **46**(1998) 4559-4570.
- 18) K. Yokogawa, S. Fukuyama, M. Mitsui and K. Kudo: Rev. Sci. Instrum. **49**(1978) 50-51.
- 19) K. Yokogawa, S. Fukuyama and K. Kudo: J. Japan Inst. Metals **44**(1980) 864-869.
- 20) S. Fukuyama, K. Yokogawa, K. Kudo and M. Araki: Trans. JIM **26**(1985) 325-331.