鉄基超合金 SUH660 の引張特性に及ぼす内部水素の影響*田島直貴^{*1}, 織田章宏^{*2}, 松尾尚^{*2}, 山口雄治^{*2}
山辺純一郎^{*3,*4,*5,*6}, 松岡三郎^{*4,*5,*6,*7}**Effect of Internal Hydrogen on Tensile Properties of Iron-Based Superalloy SUH 660**Naoki TAJIMA, Akihiro ORITA, Takashi MATSUO, Yuji YAMAGUCHI,
Junichiro YAMABE and Saburo MATSUOKA^{*7}^{*7} Kyushu University, Department of Mechanical Engineering, Motooka 744,
Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395 Japan

The effects of internal hydrogen on tensile properties of solution-treated and precipitation-hardened iron-based super alloys SUH660 (A286) were investigated. Tensile specimens were exposed to 10 MPa and 100 MPa hydrogen gas at 270 °C for 300 hours to obtain uniform distribution of hydrogen content, and then the tensile tests were conducted at room temperature in air. Reduction of area of the solution-treated SUH660 slightly decreased with increase in the internal hydrogen content, whereas that of the precipitation-hardened SUH660 largely decreased. SEM observation showed that large-size and small-size dimples were formed on tensile fracture surfaces of the solution-treated SUH660, and that the area of the small-size dimples increased with increase in the internal hydrogen content. The increase in the area of small dimples resulted in the slight decrease in reduction of area. Three dimensional analysis of the two stereo SEM images showed that the area of small-size dimples was void sheet. Therefore, it was inferred that hydrogen enhanced the formation of void sheet. In the case of the precipitation-hardened SUH660, large-size and small-size dimples as well as facets were formed on tensile fracture surfaces. The area fraction of facets increased with increase in the internal hydrogen content, resulted in the large decrease in the reduction of area. Therefore, it was inferred that hydrogen also enhanced the formation of facets. Based on the results, the index of hydrogen embrittlement in tensile fracture of hydrogen-charged specimens was proposed.

Key Words : Hydrogen Embrittlement, Fractography, Tensile Properties, Dislocation, Iron and Steel**1. 結 言**

燃料電池システムを安全に利用するためには、水素が材料強度に与える影響を正確に把握する必要がある。日本自動車技術研究所技術基準 JARI S 001(2004)と JARI S002(2004)では、35 MPa 燃料電池自動車の圧縮水素容器ライナーやバルブにオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L とアルミニウム合金 A6061-T6 を使用するように定めている。技術基準には定められていないが、SUS316L は水素ステーションでパイプやバルブの材料として多く使用されている。しかし、SUS316L の強度は低く、高圧水素ガス中で部品や部材を安全に使用するためには、部品や部材が大型化することがある。そのため、高圧水素ガス中で使用する部品や部材には、高強度の耐水素脆化材料が必要となる。鉄基超合金 SUH660 (A286 と同等)は、水素脆化の影響を受けにくいとされており、SUS316L よ

* 原稿受付 2012 年 2 月 21 日

^{*1} 九州大学大学院工学府 (現 新日鐵住金ステンレス (株))^{*2} 九州大学大学院工学府^{*3} 正員, 九州大学水素エネルギー国際研究センター^{*4} (独)産業技術総合研究所^{*5} 水素材料先端科学研究センター (HYDROGENIUS)^{*6} 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (WPI-I²CNER)^{*7} 正員, フェロー, 九州大学大学院工学府 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744)

E-mail: smatuoka@mech.kyushu-u.ac.jp

りも強度が高い。このため、SUH660 は、水素ガス圧力が 100 MPa を超える圧力容器や圧力センサーのダイヤフラムに使用されており、流量計のフローチューブや水素ディスペンサーの充填ノズルへの使用も検討されている。

W.T.Chandler ら^{(1)~(3)}は、様々な材料の引張試験を圧力 69 MPa の水素ガス中とヘリウムガス中で行っている。彼らの実験結果は NASA のデータベースである *Safety Standard of Hydrogen and Hydrogen Systems* に収録されている⁽⁴⁾。NASA のデータベースでは、切欠き試験片で得たヘリウムガス中の引張強度に対する水素ガス中の引張強度の比 $\sigma_{B,H}/\sigma_{B,He}$ (相対引張強度)、および平滑試験片で得た絞りの比 ϕ_H/ϕ_{He} (相対絞り) を判断基準として、材料の水素脆化感受性をグループ分けしている。SUH660 と同系統の材料である A286(析出強化処理材)は、水素によって脆化しない “Negligibly embrittlement” のグループに分類されている。横川らは、20 MPa から 105 MPa 水素ガス中で引張試験を行い、NASA データベースと同じような AIST データベース⁽⁵⁾を作成している。AIST データベースにおいても、析出強化処理した SUH660 は水素脆化しないグループに分類されている。なお、試験中に試験環境の水素ガスから材料中に侵入し、特性を低下させる水素は、外部水素と呼ばれる。

Hicks ら⁽⁶⁾は、析出強化した A286 試験片を KOH と NaOH のモル比が 1:1 となるようにした溶液中に浸漬し、電圧を 1.0~3.0 V、液温を -23 °C~230 °C に変化させ、A286 試験片に陰極チャージを施している。試験片中の水素量を 0 ppm から約 40 ppm まで変化させた切欠き試験片の引張強度 σ_B と平滑試験片の絞り ϕ に及ぼす水素量の影響を調べた結果、水素量の増加に伴い、 σ_B や ϕ が低下することを報告している。このように、陰極チャージやガスチャージなどの水素チャージで材料内に予め存在し、特性を低下させる水素は、内部水素と呼ばれる。今出ら⁽⁷⁾は、析出強化した SUH660 の平滑引張試験片を圧力 30 MPa、温度 200 °C の水素ガス中で 900 ks 曝露し、-193 °C~27 °C の温度範囲で SSRT (Slow Strain Rate Technique) 試験を行っている。絞り ϕ に及ぼす内部水素と試験温度の影響について検討し、-193 °C では絞り低下はほとんど認められないが、温度を上昇させると、絞りは徐々に低下し 27 °C においては ϕ_H/ϕ_{He} (相対絞り) が 0.55 程度まで減少することを報告している。

上記の実験結果から、SUH660 と同系統の材料である A286(析出強化処理材)は、試験中に水素ガス中から侵入する外部水素によっては水素脆化しないが、水素チャージで材料内に予め存在する内部水素によっては水素脆化するとまとめられる。SUH660 製の部品・部材の安全性を高めるためには、内部水素による引張破壊における水素脆化メカニズムを明らかにする必要がある。そのため本研究では、SUH660 の析出強化処理材と溶体化処理材の引張特性に及ぼす内部水素の影響を調べ、内部水素による SUH660 の引張破壊における水素脆化メカニズムを明らかにすることを目的とする。

2. 供試材および実験方法

2・1 供試材および試験片

供試材は、鉄基超合金 SUH660 (A286 と同等) である。表 1 に 2 種類の供試材の化学成分を示す。本研究では、溶体化処理のままのものと溶体化処理後に析出強化処理したものの 2 種類を用いた。溶体化処理のままの SUH660-A を SUH660-A(ST)、溶体化処理後に析出強化処理を施した SUH660-A を SUH660-A(PH)とする。溶体化処理後に析出強化処理を施した SUH660-B を SUH660-B(PH)とする。析出強化処理材 SUH660-A(PH)は水素量分析にのみ使用した。表 2 に熱処理履歴とビッカース硬さ HV を示す。試験力 9.8 N、試験力保持時間 30 s の条件でビッカース硬さを 20 点測定した。表中には、ビッカース硬さの平均値とばらつきを標準偏差で示している。溶体化処理材 SUH660-A と析出強化処理材 SUH660-B の組織はともにオーステナイトである。

図 1(a)に溶体化処理材 SUH660-A(ST)の引張試験片形状を示す。直径 25 mm の丸棒から、丸棒の中心軸と試験片の中心軸が一致するように引張試験片を採取した。図 1(b)に析出処理材 SUH660-B(PH)の引張試験片形状を示す。直径 70 mm の丸棒から、丸棒の中心から 25 mm (半径) の同心円上の位置と引張試験片軸が一致するようにし、丸棒軸方向と試験片軸方向が平行になるように引張試験片を採取した。これらの引張試験片の平行部は #600 のエメリー紙を用い、試験片軸に平行に研磨して仕上げた。

水素侵入特性を調べるために、SUH660-A と SUH660-B のどちらにおいても、直径 7 mm、長さ 10 mm の円柱試験片を切り出した。切り出し位置は引張試験片と同じ位置である。

Table 1 Chemical composition of SUH660-A and SUH660-B

Material	(mass %, H*: mass ppm)												
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Al	Ti	B	H*
SUH660-A	0.04	0.05	0.42	0.016	0.001	24.30	13.59	1.09	0.26	0.17	2.22	0.003	1.2
SUH660-B	0.06	0.13	0.20	0.006	0.001	24.00	13.60	1.10	0.35	0.17	2.14	0.003	0.8

Table 2 Heat treatment conditions and Vickers hardness of SUH660-A and SUH660-B

Material	Heat treatment	Condition	Vickers Hardness HV*
SUH660-A(ST)	Solution treatment	980 °C, water quenched	178 ± 12
SUH660-A(PH)	Solution treatment	980 °C, water quenched	316 ± 16
	Precipitation treatment	780 °C, air cooled	
SUH660-B(PH)	Solution treatment	980 °C, water quenched	316 ± 13
	Precipitation treatment	780 °C, air cooled	

* Load is 9.8 N, holding time is 30 s and measurement points are 20.

Fig. 1 Shapes and dimensions in mm of tensile specimens of SUH660-A and SUH660-B

Table 3 Hydrogen exposure conditions for analyzing the hydrogen penetration properties of SUH660-A and SUH660-B

Hydrogen pressure, p_H (MPa)	Temperature, T (°C)	Holding time, t (h)
10	235	1
	205	2
	174	7
	143	25
	105	92

2・2 水素チャージと水素量測定

引張試験片および水素量測定用試験片を高温・高圧水素ガス中に曝露し、水素チャージを行った。引張試験片については、圧力 10 MPa および 100 MPa、温度 270 °C の水素ガス中で試験片を 300 時間曝露した。水素侵入特性分析は、峯ら⁽⁸⁾の方法にしたがった。直径 7 mm、長さ 10 mm の円柱から板厚を変えて切り出した円盤試験片を表 3 に示す高圧水素ガス曝露条件で水素チャージを行った。水素チャージ後の引張試験片、水素量測定用円盤試験片並びに引張試験終了後の引張試験片を -85 °C の冷凍庫中に保管し、試験片から水素が脱離するのを防いだ。水素量測定には、四重極質量分析方式の昇温脱離水素分析装置 (TDS : Thermal Desorption Spectroscopy) を用い、昇温速度 0.33 °C/s で測定を行った。TDS の測定誤差は、測定値の ±5 % である。

2・3 引張試験

引張試験は室温・大気中で行った。すべての引張試験でクロスヘッドスピードを 1 mm/min とした。引張試験の際には、標点間距離 25 mm の伸び計を試験片平行部に取り付け、試験片の伸びを測定した。溶体化処理材 SUH660-A(ST) では、予ひずみ試験片の引張特性に及ぼす水素の影響も調べた。このため、引張試験で公称ひずみ 15 % と 30 % の予ひずみを与えた引張試験片を無ひずみ試験片と同じ条件 (圧力 10 MPa と 100 MPa、温度 270 °C の水素ガス中で 300 時間) で水素チャージした。

2・4 破面観察

引張試験後の破面観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。カップアンドコーン破壊の垂直応力破壊領域に存在するディンプルとファセットの断面形状を調べるために、三次元形状再構築ソフト MeX を用いて角度

差10°のステレオSEM像を解析し、ディンプルとファセットの三次元像を作成した。また、垂直応力破壊領域に占めるファセットの面積率を求める場合にも、三次元形状再構築ソフトMeXを使用した。

3. 実験結果および考察

3・1 水素侵入特性

3・1・1 平衡水素量と水素拡散係数

峯ら⁽⁸⁾の水素侵入分析方法によると、水素量と円盤試験片の板厚の逆数の関係から、平衡水素量 C_s と水素拡散係数 D が求まる。平衡水素量 C_s は、水素ガス圧力が高い場合には水素の实在気体としての特徴が現れるため、次式で表される⁽⁸⁾。

$$C_s = K_s \sqrt{f}, \quad f = p \exp\left(\frac{pb}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、 K_s : 固溶度, f : フガシティ, p : 水素ガス圧力, R : 気体定数 ($=8.314 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$), T : 絶対温度 [K], b : 定数である。定数 b の値として、本研究では Marchi ら⁽⁹⁾によって A286 で得られた値 $1.584 \times 10^{-5} \text{ [m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$ を用いた。式(1)を用い、測定した C_s から K_s を求めた。

図2と図3に固溶度 K_s と拡散係数 D のアレニウスプロットを示す。本論文では、温度の単位は℃を用いるが、図2と図3のアレニウスプロットでは、温度の単位としてKを用いている。すべての材料において、固溶度と拡散係数の温度依存性を、式(2)に示すアレニウスの式でよく再現できた。

$$K_s = K_0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right), \quad D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (2)$$

Table 4 Temperature dependence of hydrogen solubility and diffusivity of SUH660-A and SUH660-B

Materials	$K_0 \text{ (molH}_2\text{m}^{-3}\text{MPa}^{-1/2})$	$E_s \text{ (kJmol}^{-1})$	$D_0 \text{ (m}^2\text{s}^{-1})$	$E_D \text{ (kJmol}^{-1})$
SUH660-A (ST)	33.6	0.28	2.2×10^{-5}	64.9
SUH660-A (PH)	38.8	1.93	3.4×10^{-5}	67.1
SUH660-B (PH)	31.7	1.51	2.0×10^{-5}	64.3

Fig. 2 Arrhenius plots of solubility of solution-treated and precipitation-hardened SUH660.
*1, *2, *3: HYDROGENIUS DATASBASE Nos. 9A, 10A and 11A (Tentative).

Fig. 3 Arrhenius plots of diffusivity of solution-treated and precipitation-hardened SUH660.
*1, *2, *3: HYDROGENIUS DATASBASE Nos. 9A, 10A and 11A (Tentative).

Fig. 4 Hydrogen content distributions of 5-mm diameter specimens exposed in high pressure hydrogen gas at elevated temperature and tested in high pressure hydrogen gas at room temperature. Note that the scale of abscissa axis is in mm in figure (a) and in μm in figure (b).

Fig.5 Nominal stress – nominal strain curves of unexposed and hydrogen-exposed specimens of SUH660-A(ST).

Fig.6 Nominal stress – nominal strain curves of unexposed and hydrogen-exposed specimens of SUH660-B(PH).

ここで、 D_0 、 E_D 、 K_0 、 E_S は実験定数であり、表4に値を示している。一般的に、 E_D は拡散の活性化エネルギー、 E_S は溶解熱と呼ばれる。SUH660-Aについては、溶体化処理材 SUH660-A(ST)に加えて、析出強化処理材 SUH660-A(PH)についても水素侵入分析を行った。SUH660-A (ST)、SUH660-A (PH)、SUH660-B (PH)を比較し、固溶度や拡散係数に及ぼす析出強化処理の影響を見ると、析出強化することによって拡散係数の変化はほとんど認められないが、固溶度の低下が認められた。図2と図3には、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304、SUS316、SUS316L のデータを示す。水素拡散係数は、SUH660-A (ST)、SUH660-A (PH)、SUH660-B (PH)並びに、SUS304、SUS316、SUS316L においてほとんど一致している。

3・1・2 引張試験片中の水素濃度分布

半無限板の表面から水素が侵入するとき、材料中の水素濃度分布 $C_H(x,t)$ は次式で与えられる。

$$C_H(x,t) = C_S \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (3)$$

ここで x は半無限板表面からの距離, t は水素ガス中に半無限板表面が曝される時間, C_s は飽和水素量, D は水素拡散係数, erf は誤差関数である. 半無限板表面で水素量が飽和水素量 C_s の半になるときの半無限板表面からの距離 $x_{1/2}$ は次式で求められる.

$$x_{1/2} = (Dt)^{1/2} \quad (4)$$

図 4 は, 半無限板に対する式(3)と式(4)が丸棒引張試験片にも適用できると仮定して求めた引張試験片平行部の水素濃度分布である. 図 4(a)は, 析出硬化処理材 SUH660-B(PH)の丸棒引張試験片 (平行部直径 5mm) を水素ガス圧力 $p_{H_2} = 100$ MPa, 温度 $T = 270$ °C, 時間 $t = 300$ h の条件で水素ガス中に曝露したときの水素濃度分布である. 式(1)と式(2)並びに表 4 中の数値を用いると, $p_{H_2} = 100$ MPa, 温度 $T = 270$ °C での SUH660-B(PH)の飽和水素量は $C_s = 69.2$ mass ppm, 水素拡散係数は $D = 1.31 \times 10^{-11}$ m²/s となる. 2 つの破線は相対する 2 つの表面からの式(3)による $C_H(x, t)$ である. この 2 つの分布を加算し, C_H が C_s 以上になった場合には, $C_H(x, t) = C_s$ と仮定した. このような仮定のもとで, 100 MPa, 270 °C, 300 h での内部水素濃度分布 $C_H(x, t)$ は水平となる. すなわち, 直径 5 mm の丸棒を 100 MPa 水素ガス中に 270 °C で 300 h 曝露すると, 試験片中の水素量は 69.2 mass ppm で飽和し, 内部水素分布は一樣になる. 試験中の水素濃度分布が一樣であるかどうかを調べるもう一つの簡便な方法は, 式(4)を用いて表面での水素量が C_s の 1/2 になる表面からの $x_{1/2} = (Dt)^{1/2}$ を計算する方法がある. $(Dt)^{1/2}$ が試験片の半径よりも大きくなると, 材料中の内部水素濃度分布は一樣であるとみなせる. 式(4)を用いても, 100 MPa, 270 °C, 300 h の曝露によって直径 5mm の丸棒内の水素濃度分布は一樣になっているとみなすことができる.

NASA データベース⁽⁴⁾では, 水素ガス圧力 $p_{H_2} = 69$ MPa, 試験温度 $T = 22$ °C で引張試験を行っている. ひずみ速度は平滑試験片の塑性変形域では 0.04 min^{-1} ($6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), 切欠き試験片の弾性と塑性変形域では 0.007 min^{-1} ($1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)を採用している^{(2),(4)}. NASA データベースの析出強化した A286 も図 6 (後出) の析出強化した SUH660-B(PH)と同程度の約 0.25 の破断伸びを有すると仮定すると, 平滑試験片の引張試験時間は $0.25 / (0.04 \text{ min}^{-1}) = 6.25 \text{ min}$ となる. 切欠き試験片のひずみ速度を用いると, 引張試験時間は $357 \text{ min} (= 6.0 \text{ h})$ となる. そこで, $p_{H_2} = 69$ MPa, $T = 22$ °C, $t = 6.25 \text{ min}$ または 6.0 h として, 式(1)から式(3)を用いて求めた室温(22 °C)水素ガス中引張試験での外部水素濃度分布 (実線) を図 4(b)に示す. 図中には, $p_{H_2} = 10$ MPa または 100 MPa, $T = 270$ °C, $t = 300 \text{ h}$ で水素ガス曝露した試験片の内部水素濃度分布 (破線) も示す. 内部水素濃度分布が水平であるのに対し, 外部水素は深さ $1 \mu\text{m}$ オーダーまでの極表面にしか侵入しないことがわかる. このように内部水素濃度分布と外部水素濃度分布の違いが, 水素チャージ試験片を用いた室温大気中試験^{(6),(7)}において絞りが大きく低下するのに対し, 未チャージ試験片を用いた室温水素ガス中引張試験⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾においては絞りがほとんど低下しない原因の一つと考えられる. この点については, 3.3.2項においてさらに検討する.

3・2 応力-ひずみ特性

図 5 に溶体化処理材 SUH660-A(ST)の未チャージ材と 100 MPa 水素ガスチャージ材の公称応力-公称ひずみ曲線を示す. 100 MPa 水素ガスチャージ材では, 無ひずみ試験片に加えて, 公称ひずみ 15 % と 30 % の予ひずみを与えた試験片の公称応力-公称ひずみ曲線も示している. 図 6 には, 析出強化処理材 SUH660-B(PH)の未チャージ材と 100 MPa 水素ガスチャージ材の公称応力-公称ひずみ曲線を示す. 析出強化処理材 SUH660-B(PH)には, 予ひずみを与えていない. 引張破壊試験片に残っていた水素量 C_H を TDS で測定した. 図 5 と図 6 の公称応力-公称ひずみ曲線から, SUH660-A(ST)の引張強度は約 600 MPa であり, SUH660-B(PH)の引張強度は約 1100 MPa であることから, 析出強化により強度は約 2 倍大きくなることがわかる. しかし, SUH660-A(ST)と SUH660-B(PH)のどちらにおいても, 内部水素は 0.2 %耐力や引張強度などの強度特性に大きな影響を及ぼしていない. 同様な挙動は, 水素チャージした炭素鋼 SGP⁽¹⁰⁾, 炭素鋼 S15C, STPG 370, S45C⁽¹¹⁾, 低合金鋼 SCM435⁽¹²⁾およびオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L⁽¹³⁾で報告されている. しかし, 図 5 と図 6 を詳細に見ると, 100 MPa 水素ガスに曝露した溶体化処理材 SUH660-A(ST)の無ひずみ試験片では, 96.5 mass ppm の水素により強度が上昇しており, 100 MPa 水素ガスに曝露した析出強化処理材 SUH660-A(PH)では, 67.0 mass ppm の水素により強度が上昇していた. このような強度上昇は, Ulmer ら⁽¹⁴⁾が報告している水素チャージで多量の水素を侵入させたオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316 の硬化現象と同様の現象であると考えられる. Murakami ら⁽¹⁵⁾は, オーステナイト系ステ

ンレス鋼 SUS304 と SUS316L を高温・高圧水素ガスチャージ後、疲労試験を行い、70 mass ppm 以上の多量の水素は疲労寿命を延ばすことを見出している。

本研究で用いた SUH660 の絞り ϕ については、溶体化処理材 SUH660-A(ST) (図 5) では、内部水素と予ひずみの影響は小さかった。一方、析出強化処理材 SUH660-B(PH) (図 6) では、未チャージ材の絞りは $\phi = 59.0\%$ であるが、100 MPa 水素ガスチャージ材の絞りは $\phi = 30.5\%$ となり、67.0 mass ppm の水素で絞りは大幅に低下した。

図 7 に絞り ϕ と内部水素量との関係を示す。記号説明の表中に示す水素量 C_H は破壊した試験片で測定した値である。() 内の数値は式(1)と式(2)による計算値である。溶体化処理材 SUH660-A(ST) では、予ひずみの有無にかかわらず、内部水素量の増加とともに絞りは低下したが、その影響は小さかった。一方、析出強化処理材 SUH660-B(PH) では、著しい水素脆化現象が認められ、内部水素量の増加に伴い、絞りが大幅に低下した。すなわち、析出強化処理材 SUH660-B(PH) は水素の影響を受けやすいことがわかる。

水素脆化は、大別して格子脆化説⁽¹⁶⁾と局所変形助長説^{(17),(18)}で説明されている。格子脆化説は、水素の侵入により原子間結合力が低下し、脆性破壊が起きやすくなると考える説である。局所変形助長説は、水素が塑性変形を容易にし、局所的な変形が生じるため、結果としてマクロ的には小さい変形で延性破壊すると考える説である。以下では、溶体化処理材 SUH660-A(ST) と析出強化処理材 SUH660-B(PH) の引張破面を SEM で観察することにより、内部水素による絞りの低下すなわち引張破壊における水素脆化は、格子脆化説（脆性破壊）と局所変形助長説（延性破壊）のどちらで説明できるのかを調べる。

Fig.7 Relationship between reduction of area and internal hydrogen content of SUH660-A(ST) and SUH660-B(PH).

3・3 引張破面様相と水素脆化メカニズム

3・3・1 溶体化処理材 SUH660-A(ST)

図 8 に溶体化処理材 SUH660-A(ST) の無ひずみ試験片の未チャージ材、10 MPa 水素ガスチャージ材および 100 MPa 水素ガスチャージ材の引張破面を低倍率で観察した SEM 写真を示す。水素チャージの有無および内部水素量によらず、破壊形態はカップアンドコーンであった。破面周辺部のせん断応力破壊域は、水素量が増えるにしたがって広がったが、中心部の垂直応力破壊域は水素量に依存せず、ほぼ同じ広さになった。著者らが報告した低合金鋼 SCM435⁽¹²⁾ のチオシアン酸アンモニウム水溶液中での浸漬チャージ材、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L⁽¹³⁾ の 250 °C、10 MPa 水素ガス中での水素ガスチャージ材において、同様なカップアンドコーン破壊形態が観察された。公称ひずみ 15 % と 30 % の予ひずみを与えた試験片でも、破面形態は同じカップアンドコーンであったので、予ひずみ試験片の低倍率での SEM 写真は示さなかった。引張破面形態が予ひずみに依存しないことは、図 7 において、内部水素量が 27 mass ppm と 100 mass ppm 付近で予ひずみが 0 %, 15 %, 30 % である試験片の絞りがおおよそ一致していることからわかる。

図 9 に溶体化処理材 SUH660-A(ST) の無ひずみ試験片のカップアンドコーンの垂直応力破壊領域を高倍率で観察した SEM 写真を示す。図中には、上下破面の同じ場所で観察した SEM 像を示している。破面には大きなディ

Fig. 8 Low-magnified SEM images of fracture surfaces of SUH660-A(ST) ($\epsilon_{\text{pre}} = 0\%$). Fig. 9 High-magnified SEM images of fracture surfaces of SUH660-A(ST) ($\epsilon_{\text{pre}} = 0\%$).

ンプルと小さなディンプルが形成されていた。図 9 から、未チャージ材、10 MPa 水素ガスチャージ材、100 MPa 水素ガスチャージ材の順で内部水素量が増加するにしたがい、小さなディンプルの領域が広くなり、大きなディンプルの直径は小さくなっていた。Matsuo ら⁽¹³⁾は、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L で同様な破面形態を報告している。

さらに、ディンプルの形成機構を検討するため、三次元形状再構築ソフト MeX を用いて、角度差 10° のステレオ SEM 写真を解析し、破面の三次元像を作成した。作成した上下破面の三次元像の同じ位置の断面形状をマッチングさせた。図 10 に、図 9 に示した軌跡 A-A' における断面形状のマッチングを示す。水素曝露の有無によらず、大きなディンプル（図中の L）は深い穴になっていたのに対し、小さなディンプルの集まり（図中の S）は、荷重軸に対して約 45° をなす面上に形成されていた。Roger⁽¹⁹⁾は、無酸素銅を用いて引張試験を行い、ボイドの発生、成長、合体について検討している。大きく成長したボイド周辺で荷重軸と $30\sim 40^\circ$ の角度をなす方向にせん断ひずみが集中し、この集中したせん断ひずみ領域にボイドシートと呼ばれる小さなボイドの集まりが形成されると報告している。Cox ら⁽²⁰⁾も、低合金鋼 AISI4340 を用いて引張試験を行い、隣り合う大きなボイドがボイドシートによって合体することを報告している。Matsuo ら⁽¹³⁾は、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L の未チャ

Fig. 10 Profiles of cross sections of fracture surfaces of SUH660-A(ST) ($\epsilon_{\text{pre}} = 0\%$).

ージ材と 10 MPa 水素ガス曝露材の上下の引張破面を三次元形状再構築ソフト MeX を用いて解析し、図 10 と同様な断面形状マッチングを得ている。Matsuo ら⁽¹³⁾は、Roger⁽¹⁹⁾と Cox ら⁽²⁰⁾の結果を参照し、大きなディンプル (L, 大きなボイド) は等軸ディンプルであり、小さなディンプルの集まり (S, 小さなボイド) は大きなボイド間のせん断応力破壊によって形成されたボイドシートであると結論づけている。さらに、水素ガスチャージ材の大きなディンプルが未チャージ材やアルゴンチャージ材の大きなディンプルよりも小さくなるのは、水素ガスチャージ材では大きなボイドが成長する前に大きなボイド間でせん断応力破壊が発生し、その部分がボイドシートとなり、小さなディンプルの領域が広がるためであると考察している。本研究の溶体化処理材 SUH660-A(ST)の小さなディンプルも、Matsuo ら⁽¹³⁾の結果と同様に荷重軸と約 45° をなす面すなわちボイドシート上に存在しており、大きなボイド間でせん断応力破壊の結果であると考えられる。したがって、溶体化処理材 SUH660-A(ST)の内部水素による絞り低下すなわち延性低下は、水素によってせん断応力破壊が助長されること (局所変形助長) が原因であると結論できる。

3・3・2 析出強化処理材 SUH660-B(PH)

図 11 に析出強化処理材 SUH660-B(PH) (無ひずみ試験片) の未チャージ材、10 MPa 水素ガスチャージ材および 100MPa 水素ガスチャージ材の引張破面を低倍率で観察した SEM 写真を示す。図 8 の溶体化処理材 SUH660-A(ST)の低倍率 SEM 像とは逆に、析出強化処理材 SUH660-B(PH)では、内部水素量の増加に伴ってカップアンドコーン破面の垂直応力破壊領域の面積が増加していた。

図 12 に溶体化処理材 SUH660-B(PH) (無ひずみ試験片) のカップアンドコーンの垂直応力破壊領域を高倍率で観察した SEM 写真を示す。上下の SEM 像は、上下破面の同じ場所を観察したものである。10 MPa と 100 MPa の水素ガス中で曝露した析出強化処理材 SUH660-B(PH)の垂直応力破壊領域には、SUH660-B(PH)の未チャージ材や溶体化処理材 SUH660-A(ST)の未チャージ材と水素チャージ材で観察された大きなディンプルと小さなディンプルに加えて、ファセットが観察された。図 13 には、図 12 に示した軌跡 A-A'における断面形状のマッチングを示す。析出強化処理材 SUH660-B(PH)でも、小さいディンプル(図中の S)は荷重軸に対して 45° のボイドシート上に形成されていた。さらに、いずれのファセット (図中の F) も荷重軸に対して 45° に近い角度を有していた。図 14 に引張破面の垂直応力破壊領域に存在する代表的なファセットの SEM 写真を示す。ファセットには、タイプ A とタイプ B の二種類が観察された。図 14 (上側) のタイプ A では、平坦なファセット上に縞模様が存在した。図 14 (下側) のタイプ B では、平坦なファセット上に蜂の巣のような極めて小さなメッシュ状の模様が存在

Fig. 11 Low-magnified SEM images of fracture surfaces of SUH660-B(PH) ($\epsilon_{pre} = 0\%$). Fig. 12 High-magnified SEM images of fracture surfaces of SUH660-B(PH) ($\epsilon_{pre} = 0\%$). Fig. 13 Profiles of cross sections of fracture surfaces of SUH660-B(PH) ($\epsilon_{pre} = 0\%$).

した. 図 15 にタイプ A とタイプ B の内部水素量とファセット面積率 f_A と f_B を内部水素量に対して示す. 面積率の算出は, 一つの検査基準面積を $s_0 = 24579 \mu\text{m}^2$ とし, 6 視野にわたり破面を観察 (観察視野面積: $S_0 = 6s_0 = 147476 \mu\text{m}^2$) して行った. 内部水素量の増加に伴い, タイプ A とタイプ B のファセット面積率 f_A と f_B はともに増加した.

Hicks ら⁽⁶⁾は, SUH660 と同系統の材料である A286(析出強化処理材)に水素チャージを施し, 引張試験を行っている. 得られた引張破面を観察した結果, ファセットの出現に次のような特徴があることを報告している. ① 内部水素量が 16 mass ppm および 28 mass ppm の試験片では, 本研究で観察されたタイプ B とよく似たメッシュ状ファセットが観察され, そのファセットの面積率は水素量が増加するにしたがって増えていく. このファセットは結晶粒界のごく近傍の $\{111\}$ 面で発生する. ② 内部水素量が 40 mass ppm の試験片では, タイプ B に良く似たファセットのほかに, 本研究で観察されたタイプ A に良く似たファセットが観察される. 彼らは, そのような平坦なファセットは焼なまし双晶界面で発生すると述べている. 今出ら⁽⁷⁾は, 内部水素量が 37 mass ppm である析出強化した SUH660 の引張試験を行い, 本研究で得られたタイプ A のような平坦で縞状模様で覆われたファセットを観察している. 彼らは, このようなファセットはすべり面分離で形成されると考察している. FCC 金属である SUH660 のすべり面は $\{111\}$ 面である.

Fig. 14 SEM images of facets on nominal stress-fracture regions of SUH660-B(PH) ($\epsilon_{\text{pre}} = 0 \%$).

Fig. 15 Area fraction of facets on nominal stress-fracture region of SUH660-B(PH) ($\epsilon_{\text{pre}} = 0 \%$).

以上の結果を総合すると、ファセットの発生面はタイプ A とタイプ B とともに{111}面であると考えられる。図 13 の断面形状マッチングによると、ファセットは引張軸応力方向とほぼ 45° をなす面に形成されている。引張試験においては、引張垂直応力方向と 45° をなす面でせん断応力が最大となる。これらの 2 つの点を考え合わせると、析出強化処理材 SUH660-B(PH) のファセットは、水素で局所的なすべりが助長されて発生すると考えられる。したがって、溶体化処理材 SUH660-A(ST) と析出強化処理材 SUH660-B(PH) の引張破壊における水素脆化すなわち水素による絞り低下は、どちらの材料においても水素で局所的なすべりが助長されたマイクロ延性破壊すなわち局所変形助長説によって説明できる。しかし、水素による絞りの低下は、溶体化処理材 SUH660-A(ST) より析出強化処理材 SUH660-B(PH) の方がはるかに大きくなった (図 7)。溶体化処理材 SUH660-A(ST) では、内部水素によりボイドシート (小さいディンプル領域) が形成されたが、破面全体は、大きいディンプルと小さいディンプルで覆われていた (図 9 と図 10)。析出強化処理材 SUH660-B(PH) では、内部水素の増加とともにディンプル破面に対するファセット破面の比率は増えていった (図 12～図 15)。すなわち、ファセットの形成は絞り低下を助長する。

ファセットの形成に注目すると、析出強化処理材 SUH660-B(PH) において、水素チャージ引張試験では絞りが大きく低下するのに対し、未チャージ試験片を用いた室温高圧水素ガス中引張試験では絞りは低下しないことが説明できる。図 4 に示すように、高圧 (10 MPa と 100 MPa)、高温 (270°C)、長時間 (300 h) の水素ガス中曝露では、内部水素は引張試験片中央部まで侵入し、その分布は様になる。試験片中央部では、侵入した内部水素でファセットが形成される。一方、ひずみ速度 $6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ または $1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の室温 69 MPa 水素ガス中引張試験片では、試験表面での飽和水素量は $C_s = 47.7 \text{ mass ppm}$ となり、10 MPa 水素ガス曝露の $C_s = 18.7 \text{ mass ppm}$ と 100 MPa 水素ガス曝露の $C_s = 69.2 \text{ mass ppm}$ の間となるが、外部水素は深さ $1 \mu\text{m}$ オーダーの極表面にしか侵入できない。このような極表面にしか存在しない水素では、ファセットは形成されず、析出強化処理材 SUH660-B(PH) の絞りは低下しないと考えられる。事実、NASA データベース^{(2),(4)}では、室温 69 MPa 水素ガス中引張試験での絞りは 43% であり、室温 69 MPa ヘリウムガス中での絞りは 44% である。AIST データベース⁽⁵⁾では、室温 90 MPa 水素ガス中引張試験での相対絞り ϕ_{H_2}/ϕ_{Ar} は、1.01 であり、水素ガス中の引張破面にはディンプルしか観察されていない。

3.1.2 項で述べたように、式(4)で与えられる半無限板表面で水素量が飽和水素量の半分になるときの距離 $x_{1/2} = (Dt)^{1/2}$ が丸棒引張試験片の半径より大きくなると、丸棒試験片中の水素濃度分布は様であるときとみなせる。そこで、室温 (22°C) と水素機器の最高使用温度 (85°C) において、本研究で使用した直径 5 mm の丸棒試験片中の水素濃度分布が様になる時間を計算してみる。式(2)より 22°C では $D = 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 85°C では $D = 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。この 2 つの D を用い、 $x_{1/2} = 2.5 \text{ mm}$ ($2.5 \times 10^{-3} \text{ m}$) となる時間 t は 22°C で約 2000 年、 85°C で約 20 年となる。

2015 年に燃料電池自動車と水素ステーションを商用化⁽²¹⁾するため、70 MPa 燃料電池自動車に水素を供給する 70 MPa 水素ステーションの建設が進められている。70 MPa 水素ステーションで使用される部品・部材の最高使用温度は 85°C であり、それらの部品・部材の中で、水素充填ノズルには SUH660 の析出強化材が使用されることが検討されている。水素充填ノズルは SUH660 の析出強化材から機械加工で製造され、その肉厚は 5 mm (本研究で用いた引張試験片の直径) であり、その使用温度は水素が侵入しやすい 85°C であると仮定すると、上述の引張試験結果と水素量測定に基づく考察から、水素充填ノズルは約 20 年間は安全に使用できると推測できる。

3・4 引張破壊における水素脆化の指標

図 8 に示すように、溶体化処理材 SUH660-A(ST) のカップアンドコーン破壊では、垂直応力破壊域の面積はほぼ同じであり、せん断応力破壊域の面積は内部水素量が増えるにつれて広がった。

3.3.1 項で述べたように、松岡ら⁽¹²⁾が報告した低合金鋼 SCM435 の浸漬チャージ材、Matsuo ら⁽¹³⁾が報告したオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L の水素ガスチャージ材において、同様なカップアンドコーン破壊形態が観察されている。このような観察結果をもとに、Matsuo ら⁽¹³⁾はせん断応力破壊域の広さは内部水素による絞りの低下の指標になることを提案した。西口ら⁽¹¹⁾も、炭素鋼 SGP, S15C, STPG370, S45C のチオシアン酸アンモニウム水溶液中での浸漬チャージ材の絞り低下をせん断破壊域の広さをを用いて評価している。

カップアンドコーン破壊における絞りは次式で計算される。

$$\varphi = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100 \quad (5)$$

ここで、 A_0 は引張試験片の初期断面積、 A は破断時の最小断面積である。垂直応力破壊領域とせん断応力破壊領域を荷重軸に垂直な面に投影した面積をそれぞれ A_N と A_S とすると、 $A \approx A_N + A_S$ となるので、式(5)は次式のよう表される。

$$\varphi = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100 \approx \left(1 - \frac{A_N}{A_0} - \frac{A_S}{A_0}\right) \times 100 \quad (6)$$

垂直応力破壊領域の面積 A_N が一定の場合、 α を定数として、式(6)は次式となる。

$$\begin{aligned} \varphi &= \left(1 - \frac{A_N}{A_0} - \frac{A_S}{A_0}\right) \times 100 = \left[\left(1 - \frac{A_N}{A_0}\right) - \frac{A_S}{A_0}\right] \times 100 = \alpha - 100 \frac{A_S}{A_0} \\ \alpha &= 100\left(1 - \frac{A_N}{A_0}\right), \quad 0 \leq \alpha \leq 100 \end{aligned} \quad (7)$$

図 16 に鉄基超合金の溶体化処理材 SUH660-A(ST)（無ひずみ試験片、予ひずみ試験片）と析出強化処理材 SUH660-B(PH)（無ひずみ試験片）の絞り φ と A_S/A_0 の関係を示す。図中には、前述した低合金鋼 SCM435、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L、炭素鋼 SGP, S15C, STPG370, S45C の結果も示す。SUH660-A(ST), SUS316L, SGP, SCM435 では、未チャージ材と水素チャージ材の両方で垂直応力破壊域にディンプルのみが形成されていた。SUH660-B(PH)では、水素チャージによってディンプルに加えてファセットが形成された。炭素鋼 S15C, STPG370, S45C では、ディンプルに加えてパーライト割れ PC が形成されていた。炭素鋼 SGP では、パーライト割れは形成されず、ディンプルのみが形成されていた。これは、図 16 の図中に示すように、炭素鋼 SGP(0.078C) のパーライト体積率 f_p は、他の炭素鋼 S15C(0.17C), STPG370(0.19C), S45C(0.45C) のパーライト体積率 f_p よりも小さかったことによると考えられる。()内は炭素量 C を表している。たとえば、0.078C は SGP の炭素量 C が

Fig. 16 Relationship between reduction of area and ratio of projected area of shear stress-fracture region to initial cross section area.

0.078 mass %であることを示している．炭素量 $C(\text{mass } \%)$ を用い，パーライト体積率 f_p は次式で計算できる．

$$f_p = (C - 0.02) / (0.77 - 0.02) \quad (8)$$

図 16 に示すように，垂直応力破壊域にディンプルが形成されていた SUH660-A(ST), SUS316L, SGP, SCM435 では， ϕ と A_s/A_0 の関係は直線となり，式(7)で直線近似することができた．ここで，それぞれの鋼の直線は，式(7)で勾配は-100であるので，切片を変数として最小二乗法で求めた．

これらの結果から，垂直応力破壊域でディンプルが形成される場合には，せん断応力破壊域の面積が水素による絞り低下の目安になることが確認できる．

一方，鉄基超合金の析出強化処理材 SUH660-B(PH) と炭素鋼 S45C の ϕ と A_s/A_0 の関係は式(7)でも表すことができない．式(7)の勾配は-100 であるが，SUH660-B(PH) と S45C の勾配は-100 から大幅にずれている．式(6)から，絞り ϕ は A_s/A_0 と A_N/A_0 に依存する．図 11 に示すように，析出強化処理材 SUH660-B(PH) では，内部水素量の増大にともない， A_N が大きくなり， A_s がほぼ同じである条件のもとで，絞り ϕ が低下している．同様な挙動は炭素鋼 S45C でも観察された．そこで，これらの材料の絞り低下に対しては，変化の大きい A_N をパラメータとしたほうが妥当である．

$$\phi = \left(1 - \frac{A_N}{A_0} - \frac{A_s}{A_0}\right) \times 100 = \left[\left(1 - \frac{A_s}{A_0}\right) - \frac{A_N}{A_0}\right] \times 100 = \beta - 100 \frac{A_N}{A_0} \quad (9)$$

$$\beta = 100\left(1 - \frac{A_s}{A_0}\right), \quad 0 \leq \beta \leq 100$$

図 17 にディンプルとファセットが形成されていた超合金の析出強化処理材 SUH660-B(PH) とディンプルとパーライト割れが形成されていた炭素鋼 S15C, STPG370, S45C の ϕ と A_N/A_0 の関係を示す．SUH660-B(PH) と S45C では， ϕ と A_N/A_0 の関係を式(9)によって直線近似することが可能であり，垂直応力破壊領域が広いほど，絞りが低下している．炭素鋼 S15C と STPG370 の結果は炭素鋼 S45C の直線近似の近くにある．この結果は，パーライト体積率が小さい S15C と STPG370 では，図 16 の ϕ と A_s/A_0 の関係で整理することが可能であるが，図 17 の ϕ と

Fig. 17 Relationship between reduction of area and ratio of projected area of shear stress-fracture region to initial cross section area.

A_N/A_0 の関係で整理すべきであることを示している。

以上で述べたように、水素による絞り低下すなわち引張破壊における水素脆化の指標として、垂直応力破壊域にディンプルのみが形成される場合には、せん断応力破壊域の面積 A_S を用いることができ、垂直応力破壊域にディンプルとそれ以外の破壊形態ファセットやパーライト割れが形成される場合は、垂直応力破壊域の面積 A_N を用いることができる。

4. 結 語

高圧水素ガス曝露した鉄基超合金 SUH660 の溶体化処理材と析出強化処理材において、水素侵入特性と引張特性に及ぼす水素の影響を調べた。引張破面を SEM で観察するとともに、角度差 10° のステレオ SEM 像を三次元形状再構築ソフトで解析し、破面の三次元像を得た。得られた結論を以下に示す。

(1) 水素侵入特性を調べた結果、水素拡散係数は溶体化処理材と析出強化処理材においてほぼ同じであったが、固溶度については溶体化処理材のほうが析出強化処理材よりも少し大きかった。鉄基超合金 SUH660 の溶体化処理材と析出強化処理材の水素拡散係数は同じオーステナイト組織を有するオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304, SUS316, SUS316L とほぼ同じであった。

(2) 溶体化処理材、析出強化処理材ともに、内部水素量の増加に伴って絞りは低下した。絞り低下の程度は、溶体化処理材と析出強化処理材で異なっており、溶体化処理材（無ひずみ試験片と予ひずみ試験片）では、内部水素量の増加に伴う絞り低下は小さかった。一方、析出強化処理材では、内部水素量の増加に伴い、絞りが著しく低下した。すなわち、SUH660 に析出強化処理を施すと、水素チャージで材料中に侵入する内部水素の影響を受けやすくなることが明らかになった。

(3) 溶体化処理材の引張破壊形態は、予ひずみの有無および内部水素量によらず、すべてカップアンドコーンであった。垂直応力破壊領域にはディンプルが観察され、大きなディンプルと小さなディンプルが形成されていた。大きなディンプルの直径は、内部水素量が増加するにつれて小さくなり、小さなディンプル領域は、内部水素量が増加するにつれて広がった。上下の破面の三次元像をマッチングすることにより、大きなディンプルは等軸ディンプルであり、小さなディンプルはせん断応力破壊に起因するボイドシートであると考えられることが明らかになった。内部水素でボイドシートが広がる現象は、水素で助長される局所すべり（局所変形助長説）によって引き起こされると説明できた。

(4) 析出強化処理材の引張破壊形態は、内部水素量によらず、溶体化処理材と同様にカップアンドコーンであった。垂直応力破壊領域の破面には、ディンプルのほかにファセットが観察され、ファセットの面積率は、内部水素量が増加するにつれて増大した。ファセットの形成により、析出強化処理材の絞りは溶体化処理材の絞りに比べて大幅に低下した。上下の破面の三次元像をマッチングすることにより、ファセットは荷重軸と 45° となる $\{111\}$ 面に形成されていたことが推測でき、ファセット形成は水素による原子間力の低下（格子脆化説）ではなく、水素で助長された局所すべり（局所変形助長説）で説明するほうが妥当であった。

(5) 上記の(3)と(4)の結論を考慮することにより、溶体化処理材と析出強化材の引張破壊における水素脆化（絞り低下）は、水素で助長されたすべりの局在化によるマイクロ延性破壊であると考えることができた。

(6) 内部水素量が増えるにしたがって、垂直応力破壊域にディンプルのみが形成される溶体化処理材では、せん断応力破壊域の面積 A_S が広くなり、垂直応力破壊域にディンプルとファセットが形成される析出強化処理材では、垂直応力破壊域の面積 A_N が広がった。そこで、今までにオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L、低合金鋼 SCM435、炭素鋼 SGP, S15C, STPG370, S45C で得られた結果を含めて評価することにより、水素チャージ試験片を用いた室温大気中引張破壊における水素脆化の指標としては、垂直応力破壊域にディンプルのみが形成される材料（溶体化処理材 SUH660-A(ST), SUS316L, SCM435, SGP）では、せん断応力破壊域の面積 A_S が使用でき、垂直応力破壊域にディンプルとその他の破面が形成される材料（析出強化処理材 SUH660-B(PH), S15C, STPG370, S45C）では、垂直応力破壊域の面積 A_N が使用できることを提案した。

謝 辞

本研究成果の一部は、NEDO 技術開発機構の水素材料先端科学基礎研究事業（平成 18 年度～24 年度）の一環として行ったものである。

文 献

- (1) Chandler, W. T. and Walter, R.J., “Testing to Determine the effect of High-Pressure Hydrogen Environments on the Mechanical Properties of Metals”, *Hydrogen Embrittlement testing*, (1974), pp. 170–197.
- (2) Walter, R. J. and Chandler, W.T., *Effect of High-Pressure Hydrogen on Metals* (1968), American Society for Metals.
- (3) Chandler, W. J. and Walter, R.J., “Hydrogen-Environment Embrittlement of Metals and its Control”, *Proceedings of the Hydrogen Economy Miami Energy Conference* (1975), pp. 1057–1078.
- (4) National Aeronautics and Space Administration, “Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems (2005), NSS 1740.16”, <http://www.hq.nasa.gov/office/codeq/doctree/canceled/871916.pdf> (accessed 2012-05-29).
- (5) 独立行政法人産業技術総合研究所, “水素エネルギー用構造材料の安全評価”, http://www.aist.go.jp/aist_j/aistinfo/aist_today/vol07_07/special/p06.html (参照日 2012 年 5 月 29 日).
- (6) Hicks, P. D. and Altstetter, C. J., “Internal hydrogen Effect on Tensile Properties of Iron- and Nickel-Base Superalloys”, *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 21, No. 1 (1990), pp. 365–372.
- (7) 今出政明, 張林, 飯島高志, 福山誠司, 横川清志, “低温における SUH660 鉄基合金及びオーステナイト系ステンレス鋼の内部可逆水素脆化に及ぼす温度の影響”, 日本金属学会誌, Vol. 73, No. 4 (2009), pp. 245–250.
- (8) Mine, Y., Narazaki, C., Murakami, K., Matsuoka, S. and Murakami, Y., “Hydrogen transport in solution-treated and Pre-strained austenitic stainless steels and its role in hydrogen-enhanced fatigue crack growth”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 2 (2009), pp. 1097–1107.
- (9) Marchi, C. S., Somerday, B. and Robinson, S. L., “Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, No. 1 (2007), pp. 100–116.
- (10) 松尾尚, 本間紳浩, 松岡三郎, 村上敬宜, “0.1 MPa 水素ガスパイプライン用炭素鋼 SGP (0.078C-0.012Si-0.35Mn, mass %) の引張特性の及ぼす水素と予ひずみの影響”, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 74, No. 744 (2008), pp. 1164–1173.
- (11) 西口廣志, 福島良博, 松岡三郎, 村上敬宜, “フェライト・パーライト組織の炭素鋼の引張特性に及ぼす水素の影響”, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 76, No. 771 (2010), pp. 1459–1468.
- (12) 松岡三郎, 本間紳浩, 田中裕之, 福島良博, 村上敬宜, “900MPa 級低合金鋼 SCM435 の引張特性に及ぼす水素の影響”, 日本金属学会誌, Vol. 70, No. 12 (2006), pp. 1002–1011.
- (13) Matsuo, T., Yamabe, J., Matsuoka, S. and Murakami, Y., “Influence of Hydrogen and Prestrain on Tensile Properties of Type 316L Austenitic Steel”, *Effects of Hydrogen on Materials* (2009), pp. 105–112.
- (14) Ulmer, D. G. and Altstetter, C. J., “Hydrogen-Induced Strain Localization and Failure of Austenitic Stainless Steels at High Hydrogen concentration”, *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 39, No. 6 (1991), pp. 1237–1248.
- (15) Murakami, Y., Kanezaki, T. and Mine, Y., “Hydrogen effect against hydrogen embrittlement”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 41, No. 10 (2010), pp. 2548–2562.
- (16) A. Troiano, “The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals”, *Transactions of the American Society for Metals*, Vol. 52, No. 1 (1960), pp. 54–80.
- (17) Beachem, C. D., “A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen Embrittlement)”, *Metallurgical Transactions*, Vol. 3 (1972), pp. 441–455.
- (18) Birnbaum, H. K. and Sofronis, P., “Hydrogen-enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen-related fracture”, *Material Science and Engineering A*, Vol. 176, No. 1 (1994), pp. 191–202.
- (19) Roger, H. C., “The Tensile Fracture of Ductile Metals”, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 218 (1960), pp. 498–506.
- (20) Cox, T. B. and Low, J. R. JR., “An Investigation of the Plastic Fracture of AISI 4340 and 18 Nickel-200 Grade Maraging Steels”, *Metallurgical Transactions*, Vol. B5, No. 6 (1974), pp. 1457–1470.
- (21) 燃料電池実用化推進協議会, <http://fccj.jp/> (参照日 2012 年 5 月 29 日).