高圧水素ガス中における 2 種類の高強度オーステナイト系ステンレス鋼の SSRT 特性と疲労き裂進展特性*

井藤 賀 久岳^{*1}, 松尾 尚^{*2}, 織田 章宏^{*3}
松永 久生^{*1, *4}, 松岡 三郎^{*5}

SSRT and Fatigue Crack Growth Properties of Two Types of High Strength Austenitic Stainless Steels in High Pressure Hydrogen Gas

Hisatake ITOGA^{*1}, Takashi MATSUO, Akihiro ORITA,
Hisao MATSUNAGA and Saburo MATSUOKA

^{*1} Kyushu University, HYDROGENIUS Motooka 744,
Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395 Japan

The susceptibility to hydrogen embrittlement of two types of high strength austenitic stainless steels containing a small amount nitrogen and niobium were investigated by conducting a series of slow strain rate tests (SSRT) and fatigue crack growth tests in hydrogen gas with a pressure of around 100 MPa. The JIS-SUS304 and JIS-SUS316L austenitic stainless steels were also tested for a comparative purpose. In JIS-SUS304, the tensile strength and reduction of area in hydrogen gas were much lower than those in air. In contrast, in JIS-SUS316L, the degradation of those tensile properties in hydrogen gas was not so significant. The high strength austenitic stainless steels also exhibited an excellent resistance both in tensile strength and ductility in hydrogen gas. In JIS-SUS304, the fatigue crack growth in hydrogen gas was 10 times as fast as that in air, while the factor of acceleration remained within 1.5 - 3 in JIS-SUS316L and the high strength austenitic stainless steels. It was presumed that, in those high strength austenitic stainless steels, a small amount of added elements, N and Nb, increased the strength level as well as the stability of austenitic phase, which thereby led to the excellent resistance against hydrogen embrittlement.

Key Words : Hydrogen Embrittlement, Fractography, Tensile Properties, Fatigue Crack Properties, Austenitic Stainless Steel, Nitrogen, Niobium

1. 緒 言

化石燃料に代わる次世代エネルギーとして水素が注目され、燃料電池システムの開発が進められている。国内では、2015 年に燃料電池自動車 (FCV) と水素ステーションの商用化が予定されており、普及期 (2015~2025 年) の目標として、200 万台の FCV の普及と、1000 箇所以上の水素ステーションの設置が掲げられている⁽¹⁾。航続距離の向上などの観点から、水素ステーションでの FCV への水素充填圧力は 70MPa が検討されている。

70MPa FCV に水素を供給するには、水素ステーションの蓄圧器や配管は 70 MPa を超える高圧の水素に耐えなければならない。現在、国内では、日本自動車研究所技術基準 JARI S 001 (2004) と S 002 (2005) において、35 MPa FCV の車載高圧水素容器ライナーやバルブに使用できる材料としてオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L と

* 原稿受付 2013 年 7 月 5 日

^{*1} 正員, 九州大学 水素材料先端科学研究センター (HYDROGENIUS) (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744)

^{*2} (公財) 水素エネルギー製品研究試験センター

^{*3} 九州大学大学院工学府

^{*4} 正員, 九州大学大学院工学研究院

^{*5} 正員, フェロー, 九州大学 水素材料先端科学研究センター (HYDROGENIUS)

E-mail: itoga.hisatake.284@m.kyushu-u.ac.jp

アルミ合金 A6061-T6 が認められている。高圧ガス保安法の例示基準 9.2 でも、35 MPa 水素ステーションで SUS316L の使用が認められている。このため、水素・燃料電池実証プロジェクト (JHFC) の第 I 期 (2002~2005 年度) で建設した 35 MPa 水素ステーションのみならず、JHFC の第 II 期で建設した 70 MPa 水素ステーションの配管やバルブに SUS316L が多く用いられている。しかし、SUS316L は低強度であるため、配管は肉厚で小口径となり、水素流量は小さくなる。また、高圧水素を短時間で充填するためには、高圧水素冷却 (プレクール) による低温充填が必要とされる。これは、水素が通常の気体と異なり、ジュール・トムソン係数が常温域で正の値をとるため、断熱膨張時に発熱反応を起こし、急速充填中に車載タンクの設計温度 (85℃) を超えてしまう恐れがあるためである。例えば、70 MPa 水素ガスの充填を 3 分間で完了させるためには、-40℃ でのプレクールが必要とされている⁽²⁾。また、水素ガス圧縮機吐出口周辺は、高温 (120℃ 程度) となる。以上のような問題を解決するためには、-40℃ から 120℃ の温度範囲において水素脆化に対して優れた特性を有する高強度材料の使用が不可欠である。

本研究では、窒素 (N) とニオブ (Nb) が微量添加された 2 種類の高強度オーステナイト系ステンレス鋼を用いて、72 ~ 115 MPa の水素ガス中で、低速引張試験 (SSRT: Slow Strain Rate Testing) と疲労き裂進展試験を行い、高強度オーステナイト系ステンレス鋼の耐水素脆化特性を明らかにする。

2. 供試材および試験方法

2・1 供試材

本研究で使用了材料は、高強度オーステナイト系ステンレス鋼 AH および BX である。AH はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 に Mo, Nb, N, Cu を微量添加した材料に近く、BX はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L に Nb, N, V を微量添加した材料に近い。そこで、AH と BX の比較材として SUS304 および SUS316L を採用した。表 1 に、供試材の化学成分、ビッカース硬さ (測定荷重 9.8 N, 10 点平均) およびニッケル当量 Ni_{eq} を示す。ここで、 Ni_{eq} は、オーステナイト安定度の指標であり、式(1)を用いて求めた⁽³⁾。

$$Ni_{eq} = Ni\% + Cu\% + 15.9(C\% + N\%) + 0.32Si\% + 0.28Mn\% + 0.64Mo\% + 0.47Cr\% + 2.3Nb\% \quad (1)$$

ここで、Ni% などには、それぞれの化学成分の mass % を代入する。SUS304 や SUS316L と比較して、AH と BX の Ni_{eq} は高く、オーステナイト相がより安定であることが予想される。表 1 の化学成分と式(1)から、 Ni_{eq} を高めているのは、AH では N の添加および Ni, Mo, Cr の増量、BX では N の添加および Cr, Mn の増量であることがわかる。また、N と Nb はオーステナイト系ステンレス鋼における固溶強化元素でもある。

2・2 試験片

AH の素材は直径 105 mm の熱間圧延丸棒である。配管などの中空円筒においては、内圧により生じる周方向応力は軸方向応力よりも大きくなる。この点を考慮して、CT 試験片の採取方向は、き裂進展方向が素材の丸棒の圧延方向 (軸方向) に平行になる方向とした。SSRT 試験片の採取は、試験片の荷重負荷方向が丸棒素材の圧延方向と平行になるようにした。図 1 に、AH の SSRT 試験片、CT 試験片の形状と寸法を示す。

BX の CT 試験片の素材は厚さ 8 mm の熱間圧延板である。AH の場合と同様に、CT 試験片の採取方向は、圧延方向と疲労き裂進展方向が平行になる方向とした。SSRT 試験片の素材は外径 25.4 mm、板厚 5.5 mm の配管である。圧延方向と SSRT 試験片の軸方向を一致させた。図 2 に、BX の SSRT 試験片および CT 試験片の形状と寸法を示す。SSRT 試験片のねじ部 (M8) は欠けねじとなっている。

Table 1 Chemical composition (mass %), Vickers hardness [HV] and nickel equivalent [Ni_{eq}] (mass %).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb	N	V	Cu	HV	Ni_{eq}
AH	0.03	0.47	3.98	0.016	0.0015	20.7	2.29	9.71	0.28	0.39	-	0.11	238	29.6
BX	0.04	0.41	4.56	0.017	0.001	22.4	2.86	12.5	0.12	0.34	0.19	-	201	32.1
SUS304	0.06	0.43	0.84	0.028	0.002	18.22	0.28	8.07	-	-	-	-	174	18.1
SUS316L	0.023	0.54	0.86	0.022	0.001	17.61	2.1	12.09	-	-	-	-	148	22.5

Fig.1 Shapes and dimensions of test specimens in mm of AH.

Fig.2 Shapes and dimensions of test specimens in mm of BX.

Fig.3 Shapes and dimensions of test specimens in mm of SUS304 and SUS316L.

比較材の SUS304 と SUS316L でも、SSRT 試験と疲労き裂進展試験を行った。SUS304 は厚さ 30 mm の熱間圧延板であり、SUS316L は厚さ 50 mm の熱間圧延板である。CT 試験片は、き裂進展方向と素材の圧延方向が垂直となるように採取した。SSRT 試験片は、素材の圧延方向と試験片の軸方向が平行になるように採取した。図 3 に、SSRT 試験片および CT 試験片の形状と寸法を示す。

2・3 高圧水素ガス中における引張試験と疲労き裂進展試験

SSRT 試験は、ASTM G142-98(2004)に準拠し、クロスヘッドスピード 0.002 mm/s で行った。試験環境は①室温・大気中、②室温・水素ガス ($p=78\sim115$ MPa)、③低温 (-40°C)・窒素ガス ($p \approx 0.1$ MPa)、④低温 ($-40 \sim -24^\circ\text{C}$)・水素ガス ($p=115$ MPa) の 4 種類である。ここで、 p はガス圧力 (絶対圧) である。低温 (-40°C) は、水素ガスの充填のためのプレクーラー温度である。

荷重範囲 ΔP を一定にした疲労き裂進展試験は、①室温・大気中、②室温・水素ガス ($p=95\sim115$ MPa) 中において、応力比 $R=0.1$ 、試験周波数 $f=1$ Hz もしくは 20 Hz の条件のもとで行った。また、試験周波数の影響を明らかにするための応力拡大係数範囲 ΔK を一定にした疲労き裂進展試験は、室温・水素ガス ($p=95\sim115$ MPa) 中において、応力比 $R=0.1$ 、試験周波数 $f=0.01 \sim 5$ Hz の条件のもとで行った。なお、AH を用いた応力拡大係数範囲 ΔK を一定にした疲労き裂進展試験は、水素ガス使用環境下で最も高温となる水素ガス圧縮機吐出口周辺を想定し、高温 (120°C)・水素ガス ($p=100$ MPa) 中において行った。

SSRT 試験および疲労き裂進展試験には、高圧ガスチャンバー (最高ガス圧力: 120 MPa) を備えた油圧サーボ

引張圧縮試験機（最高荷重：±100 kN）を用いた。使用した水素ガスの純度は99.999%である。

2・4 破面観察と組織解析

SSRT 試験後および疲労き裂進展試験後に破面を走査型電子顕微鏡（SEM；Scanning electron microscope）で観察した。さらに、疲労き裂先端で生成される加工誘起マルテンサイト相を調べるため、疲労き裂進展試験後のCT試験片を板厚中央付近で縦割りにし、縦割り面の結晶構造解析を電子後方散乱回折法（EBSD；Electron backscatter diffraction）で行った。縦割り面には、エメリー紙で#1500まで研磨した後、アルミナ（0.5 μm）で鏡面に仕上げ、10%シュウ酸溶液を用いて電解研磨を施した。さらに、コロイダルシリカ（OPU）によって最終仕上げ処理を施し、結晶構造解析に供した。結晶構造解析は、0.5 μm ステップで行い、オーステナイト相をFCC構造であるγ相、加工誘起マルテンサイト相をBCC構造であるα相として解析を行った。

3. 実験結果と考察

3・1 SSRT 試験結果

3・1・1 応力-ひずみ線図

図4にSUS304, SUS316L, 図5にAH, BXの公称応力-公称ひずみ線図を示す。試験条件は、①室温・大気中、②室温・水素ガス（ $p = 78 \sim 115$ MPa）、③低温（ -40°C ）・窒素ガス（ $p \approx 0.1$ MPa）、④低温（ $-40 \sim -24^\circ\text{C}$ ）・水素ガス（ $p = 109 \sim 115$ MPa）の4種類である。図中に、それぞれの試験条件における絞り（ ϕ ）の値を示す。

SUS304（図4(a)）においては、室温・大気中と比較し、室温・82MPa水素ガス中において、引張強度と絞りの低下が見られた。低温・0.1MPa窒素ガス中では、加工誘起マルテンサイト変態による強度上昇が確認された。一

Fig.4 Nominal stress - strain curves of SUS304 and SUS316L in 78 - 115 MPa hydrogen gas at RT and $-40 \sim -27^\circ\text{C}$.

Fig.5 Nominal stress - strain curves of AH and BX in 100 - 115 MPa hydrogen gas at RT and -40°C .

方, 低温・109MPa 水素ガス中では, 加工誘起マルテンサイト変態が起こる前に引張破壊が起こり, 結果として, 著しい引張強度と絞りの低下が見られた. 低温の窒素ガス中と水素ガス中でみられた現象は, Han ら⁽⁴⁾による-53℃, 1MPa ヘリウムガス中と水素ガス中での Type 304 を用いた引張試験においても報告されている.

SUS316L (図 4(b)) では, 室温・大気中と比較して, 室温・78MPa 水素ガス中の引張強度と絞りの低下はほとんど見られなかった. 一方, 低温 (-40℃)・0.1 MPa 窒素ガス中と比較して, 低温 (-40℃)・115MPa 水素ガス中の引張強度が上昇したものの, 絞りは約 16%低下する現象が見られた. このように, 35 MPa FCV 並びに 35MPa 水素ステーションで使用が認められている SUS316L においても, プレクローラ温度 (-40℃) では絞りが低下し, 水素脆化が起こる.

これに対し, AH と BX の両材 (図 5) では, 低温環境下での引張強度の上昇が見られたが, 室温, 低温ともに 115 MPa 水素ガス中で絞りの低下は見られなかった. このことは, AH と BX が SUS304 と SUS316L よりも高強度であり, かつ優れた耐水素脆化性を有していることを示している. 次節では, この点について, 破面を観察することによってさらに検討を行う.

3・1・2 SSRT 破面様相

水素ガス中におけるオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304, SUS316, SUS316L などの引張破壊や SSRT 破壊に関する過去の研究^{(5),(6)}によると, He や Ar などの不活性ガス中並びに大気中においては, カップアンドコーン破壊が起こり, 破面にはディンプルが形成される. 一方, 水素ガス中では, オーステナイト安定度の低い SUS304 や SUS316 では, 表面き裂進展で破壊が起こり, 破面には擬へき開破面が形成され, 絞りが低下する. これに対し, オーステナイト安定度が高い SUS316L では, 高圧水素ガス中においても, カップアンドコーン破壊が起こり, 絞りはほとんど低下しない.

図 6 に, SUS304 と SUS316L の低温 (-40℃)・0.1 MPa 窒素ガス中での SSRT 破壊様相を示す. これらの試験片では, 典型的なカップアンドコーン破壊が起こっている. 破面の垂直破壊域の A 位置では, ディンプルが形成されている.

図 7 に, 室温・82 MPa 水素ガス中における SUS304 および室温・78 MPa 水素ガス中における SUS316L の破壊様相を示す. SUS316L (図 7(b)) では, 高圧水素ガス中においてもカップアンドコーン破壊が起こり, 破面の垂

Fig.6 SEM images of SSRT fracture surfaces of SUS304 and SUS316L in 0.1 MPa nitrogen gas at -40 °C.

直破壊域のA位置では、ディンプル(b-3)が形成されている。一方、SUS304(図7(a))では、表面き裂進展のため、マクロ破面は平坦であり、マクロ破面のA位置には擬へき開破面(a-3)が形成されている。

図8に $-24^{\circ}\text{C} \cdot 109\text{ MPa}$ 水素ガス中のSUS304および $-40^{\circ}\text{C} \cdot 115\text{ MPa}$ 水素ガス中のSUS316Lの破壊様相を示す。SUS304(図8(a))では、室温・水素ガス中の場合(図7(a))と同様に、マクロ破面は平坦であり、マクロ破面の大部分は擬へき開で覆われている。SUS316L(図8(b))では、マクロ破面はカップアンドコーン破壊しているように見えるが、マクロ破面のA位置には擬へき開破面が形成されている。

図9と図10に、 $-40^{\circ}\text{C} \cdot 0.1\text{ MPa}$ 窒素ガス中および $-40^{\circ}\text{C} \cdot 115\text{ MPa}$ 水素ガス中におけるAHとBXの破壊様相を示す。両試験片でカップアンドコーン破壊が起こり、破面にはディンプルが形成されている。

Fig.7 SEM images of SSRT fracture surfaces of SUS304 and SUS316L in 78 - 82 MPa hydrogen gas at room temperature.

Fig.8 SEM images of SSRT fracture surfaces of SUS304 and SUS316L in 109 - 115 MPa hydrogen gas at -40°C - -24°C .

図6～図10に示したSSRT破壊様相は、図4のSSRT特性とよく対応している。すなわち、オーステナイト安定度が低いSUS304においては、室温と低温(−40℃)の水素ガス中で表面き裂が進展することにより、引張強度と伸びが低下する。一方、SUS316Lにおいては、室温・水素ガス中でカップアンドコーン破壊が起こり、引張強度と伸びは低下しない。しかし、低温(−40℃)・水素ガス中では表面き裂が進展するため、引張強度の低下は起こらないものの、伸びは低下する。これに対し、AHとBXにおいては、常温、低温にかかわらず高圧水素ガス中でもカップアンドコーン破壊が起こり、引張強度と伸びはいずれも低下しない。このような優れた耐水素脆性は、ステンレス鋼のオーステナイト安定度と深く関係している。

Fig.9 SEM images of SSRT fracture surfaces of AH and BX in 0.1 MPa nitrogen gas at −40 °C.

Fig.10 SEM images of SSRT fracture surfaces of AH and BX in 115 MPa hydrogen gas at −40 °C.

SSRT 特性に及ぼす水素の影響を表す指標として、相対引張強度 $\sigma_{B,H}/\sigma_B$ や相対絞り ϕ_H/ϕ が用いられる。 $\sigma_{B,H}$ と ϕ_H は水素ガス中の測定値であり、 σ_B と ϕ は大気中または不活性ガス中の測定値である。一般に、絞りの方が引張強度よりも水素に対してより敏感であることが知られているので、本研究では SSRT 特性において水素ガスの影響が顕著である ϕ_H/ϕ を採用する。図 11 に、相対絞り ϕ_H/ϕ とニッケル当量 Ni_{eq} の関係を示す。 ϕ_H は水素ガス中の絞り、 ϕ は大気中または 0.1 MPa 窒素ガス中の絞りである。図中のプロットに付した数字は相対絞りの値であり、D はディンプル (Dimple)、QC は擬へき開 (Quasi Cleavage) を表している。ニッケル当量 Ni_{eq} が小さく、オーステナイト安定度が低い SUS304 では、 ϕ_H/ϕ が小さいが、 Ni_{eq} が大きくオーステナイト安定度が高い AH と BX では、 $\phi_H/\phi \approx 1$ となっている。2・1 節で述べたように表 1 の化学成分と式 (1) によると、AH と BX の Ni_{eq} を大きくしている要因は、N 添加と Cr や Mn などの増量である。また、N と Nb はオーステナイト系ステンレス鋼における固溶強化元素でもある。したがって、N と Nb の添加や化学成分調整でオーステナイト相を安定化した AH と BX は、高い耐水素脆性を有する高強度オーステナイト系ステンレス鋼であると結論できる。次節では、AH と BX が疲労き裂進展特性の観点からも高い耐水素脆化性を有することを示す。

3・2 疲労き裂進展試験結果

3・2・1 疲労き裂進展速度と応力拡大係数範囲の関係

図 12 に、AH および BX の疲労き裂進展速度 da/dN と応力拡大係数幅 ΔK の関係を示す。比較として、SUS304 および SUS316L の試験結果を併記する。

はじめに、室温・大気中における da/dN - ΔK 関係を比較する。図 12 に示すように、SUS304 (○) と SUS316L (◇) に比べ、AH (△) では、疲労き裂進展速度は大幅に低速側となっている。同様に、BX (□) でも、疲労き裂進展速度は低速側となっている。AH と BX の疲労き裂進展速度が低速側になる原因はき裂開閉挙動の違いに起因する。これについては、3・2・3 で述べる。これらの室温・大気中の疲労き裂進展速度と比較すると、室温・水素ガス中の疲労き裂進展速度は、SUS316L (◆)、AH (▲)、BX (■) において 1.5~3 倍程度しか加速しないのに対し、SUS304 (●) においては 10 倍程度加速している。

図 13 に相対疲労き裂進展速度 $(da/dN)_H/(da/dN)$ と試験周波数 f の関係を示す。 $(da/dN)_H$ は水素ガス中の疲労き裂進展速度、 (da/dN) は大気中の疲労き裂進展速度である。 $(da/dN)_H/(da/dN)$ は、SUS304 と SUS316L では $\Delta K = 20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ のときの値であり、AH では $\Delta K = 35 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、BX では $\Delta K = 30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ のときの値である。それぞれのステンレス鋼において、これらの ΔK 値に対する da/dN は約 10^{-7} m/cycle である。120℃ で試験を行った AH の相対疲労き裂進展速度は、室温・大気中の疲労き裂進展速度を用いて求めた。松岡らは、炭素鋼 SGP⁽⁷⁾、低合金

Fig.11 Relationship between relative reduction of area (RRA) and nickel equivalent. Numbers in the figure show the value of the RRA.

	Symbol	Environment	Pressure	Frequency
AH	△	air	0.1 MPa	20 Hz
	▲	air	0.1 MPa	1 Hz
	▲	hydrogen	100 MPa	1 Hz
BX	□	air	0.1 MPa	20 Hz
	■	hydrogen	95 MPa	1 Hz
SUS304	○	air	0.1 MPa	20 Hz
	●	air	0.1 MPa	1 Hz
	●	hydrogen	115 MPa	1 Hz
SUS316L	◇	air	0.1 MPa	20 Hz
	◆	air	0.1 MPa	1 Hz
	◆	hydrogen	115 MPa	1 Hz

Fig. 12 Relationships between fatigue crack growth rate and stress intensity factor range for AH and BX at room temperature.

	Symbol	Environment	Pressure	Temp.
AH	▲	hydrogen	100 MPa	120 °C
BX	■	hydrogen	95 MPa	RT
SUS304	●	hydrogen	115 MPa	RT
SUS316L	◆	hydrogen	115 MPa	RT

Fig. 13 Frequency dependence of relative fatigue crack growth rate for AH and BX.

鋼 SCM435⁽⁸⁾, SNCM439⁽⁹⁾において、水素による疲労き裂進展速度の加速には上限値が存在することを見出し、上限値は水素機器の安全な疲労設計の指針になると提案している。図 13 において、試験周波数の低下に伴い、AH の相対き裂進展速度はほぼ一定であり、BX の相対き裂進展速度は飽和している。すなわち、AH と BX には、水素による疲労き裂進展加速に対して上限値が存在している。両材における上限値は、SUS304 の上限値よりはるかに小さく、SUS316L の上限値よりも小さい。また、SUS304 は試験周波数 $f=0.01, 0.1$ Hz に比べ、 $f=1, 10$ Hz での相対き裂進展速度が加速している。このように、高い試験周波数ほど加速する現象は、AH, BX, SUS316L の結果と異なっている。3・2・4 項で述べるように、SUS304 でのみ疲労き裂先端近傍に加工誘起マルテンサイト相が形成される。また、き裂周辺の加工誘起マルテンサイト相の領域は、大気中に比べて水素ガス中で狭い。こ

のような加工誘起マルテンサイト相の形成によって高い試験周波数でき裂進展速度が加速する原因の一つとして考えられる。

3・2・2 ストライエーション

室温・水素ガス中における4種類のステンレス鋼の疲労き裂進展の加速現象をさらに調べるため、破面に形成されていたストライエーションを観察した。図14～図17に観察結果を示す。図中に示す da/dN は除荷弾性コンプライアンス法により求めた疲労き裂進展速度を示し、 s はストライエーション間隔を示す。すべての材料において、ストライエーション間隔 s は除荷弾性コンプライアンス法により求めた疲労き裂進展速度 da/dN とほぼ一致している。SUS304 については、大気中と比較して水素ガス中、 $f=1\text{ Hz}$ では疲労き裂進展速度の加速が見られ、これに対応して水素ガス中（図14(b)）では大気中（図14(a)）に比べて平坦で間隔の広いストライエーションが観察されている。SUS316L（図15）、AH（図16）、BX（図17）のそれぞれにおいては、大気中と水素ガス中（ $f=1\text{ Hz}$ ）のストライエーション間隔はほぼ等しく、水素による疲労き裂進展速度の加速はほとんど見られない。

3・2・3 疲労き裂進展速度と有効応力拡大係数範囲の関係

図12に示したように、SUS304とSUS316Lに比べ、AHとBXでは、室温・大気中の疲労き裂進展速度は低速側となっている。この点を明らかにするため、き裂開閉口について検討を行った。き裂開閉口の検討においては、各応力サイクルの荷重と開口変位の関係から、引き算変位⁽¹⁰⁾を計算した。図18に室温・大気中における荷重と引

Fig.14 Striations in SUS304 in air and 115 MPa hydrogen gas at room temperature. (a) $\Delta K = 20\text{ MPa m}^{1/2}$, $R = 0.1$, $f = 20\text{ Hz}$, $da/dN = 6.6 \times 10^{-8}\text{ m/cycle}$, $s = 0.11\text{ }\mu\text{m}$, (b) $\Delta K = 22\text{ MPa m}^{1/2}$, $R = 0.1$, $f = 1\text{ Hz}$, $da/dN = 1.0 \times 10^{-6}\text{ m/cycle}$, $s = 0.71\text{ }\mu\text{m}$

Fig.15 Striations in SUS316L in air and 115 MPa hydrogen gas at room temperature. (a) $\Delta K = 20\text{ MPa m}^{1/2}$, $R = 0.1$, $f = 20\text{ Hz}$, $da/dN = 8.0 \times 10^{-8}\text{ m/cycle}$, $s = 0.08\text{ }\mu\text{m}$, (b) $\Delta K = 20\text{ MPa m}^{1/2}$, $R = 0.1$, $f = 1\text{ Hz}$, $da/dN = 1.0 \times 10^{-7}\text{ m/cycle}$, $s = 0.14\text{ }\mu\text{m}$

Fig.16 Striations in AH in air and 100 MPa hydrogen gas at room temperature. (a) $\Delta K = 45\text{ MPa m}^{1/2}$, $R = 0.1$, $f = 20\text{ Hz}$, $da/dN = 1.9 \times 10^{-7}\text{ m/cycle}$, $s = 0.17\text{ }\mu\text{m}$, (b) $\Delta K = 46\text{ MPa m}^{1/2}$, $R = 0.1$, $f = 1\text{ Hz}$, $da/dN = 2.5 \times 10^{-7}\text{ m/cycle}$, $s = 0.35\text{ }\mu\text{m}$

Fig.17 Striations in BX in air and 95 MPa hydrogen gas at room temperature. (a) $\Delta K = 30\text{ MPa m}^{1/2}$, $R = 0.1$, $f = 20\text{ Hz}$, $da/dN = 9.6 \times 10^{-8}\text{ m/cycle}$, $s = 0.13\text{ }\mu\text{m}$, (b) $\Delta K = 30\text{ MPa m}^{1/2}$, $R = 0.1$, $f = 1\text{ Hz}$, $da/dN = 2.7 \times 10^{-7}\text{ m/cycle}$, $s = 0.29\text{ }\mu\text{m}$

Fig. 18 Relationships between load and differential COD in air at room temperature.

	Symbol	Environment	Pressure	Frequency
AH	$\triangle$	air	0.1 MPa	20 Hz
	$\blacktriangle$	air	0.1 MPa	1 Hz
	$\blacktriangle$	hydrogen	100 MPa	1 Hz
BX	$\square$	air	0.1 MPa	20 Hz
	$\blacksquare$	hydrogen	95 MPa	1 Hz
SUS304	$\circ$	air	0.1 MPa	20 Hz
	$\bullet$	air	0.1 MPa	1 Hz
	$\bullet$	hydrogen	115 MPa	1 Hz
SUS316L	$\diamond$	air	0.1 MPa	20 Hz
	$\blacklozenge$	air	0.1 MPa	1 Hz
	$\blacklozenge$	hydrogen	115 MPa	1 Hz

Fig. 19 Relationships between fatigue crack growth rate and effective stress intensity factor range at room temperature.

き算変位の関係を示す。SUS304 と SUS316L の荷重－引き算変位の関係は、き裂閉口がほとんど起こっていないことを示している。一方、AH および BX では、明確なき裂閉口が起こっている。

図 19 に、疲労き裂進展速度 da/dN と有効応力拡大係数幅 ΔK_{eff} の関係を示す。室温・水素ガス中の SUS304 (●) を除くと、室温・大気中の SUS304 (○)、室温・大気中と室温・水素ガス中の SUS316L (◇と◆)、AH (△と▲)、BX (□と■) はほぼ一致している。このことは、大気中および水素ガス中における AH と BX の優れた疲労き裂進展抵抗は、き裂閉口の影響によるものであることを示唆する。

3・2・4 疲労き裂先端近傍の EBSD 像

図 20 に SUS304, SUS316L, AH, BX の疲労き裂先端近傍の EBSD 像 (Phase map + IQ map) を示す。EBSD 解析の位置は CT 試験片の板厚中央での縦割り断面である。FCC 構造である γ 相 (オーステナイト相) は緑色、BCC 構造である α 相 (加工誘起マルテンサイト相) は赤色で示している。SUS304 においては、室温・大気中では疲労き裂周辺に加工誘起マルテンサイト相が形成されているが、室温・水素ガス中では加工誘起マルテンサイト相が減少している。Murakami ら⁽¹¹⁾も、SUS304 について同様の現象を報告しており、水素ガス中での加工誘起マルテンサイト相の減少はき裂先端で水素によるすべりの局在化が起こることによると考察している。一方、SUS316L, AH, BX については、室温・大気中および室温・水素ガス中において疲労き裂先端近傍の加工誘起マルテンサイト相の形成に大きな違いは認められず、安定なオーステナイト相を有していることがわかる。また、AH と BX においてのみ、疲労き裂の分岐や屈曲が見られる。このことから、AH と BX で観察されたき裂閉口の一因として、

Fig.20 EBSD images (Phase map + IQ map) of fatigue crack tips at room temperature for SUS304, SUS316L, AH and BX. (a-1) $\Delta K=30 \text{ MPa m}^{1/2}$, $R=0.1$, $f=20 \text{ Hz}$, $da/dN=1.7 \times 10^{-7} \text{ m/cycle}$, (a-2) $\Delta K=30 \text{ MPa m}^{1/2}$, $R=0.1$, $f=1 \text{ Hz}$, $da/dN=2.6 \times 10^{-6} \text{ m/cycle}$, (b-1) $\Delta K=25 \text{ MPa m}^{1/2}$, $R=0.1$, $f=20 \text{ Hz}$, $da/dN=8.8 \times 10^{-8} \text{ m/cycle}$, (b-2) $\Delta K=25 \text{ MPa m}^{1/2}$, $R=0.1$, $f=1 \text{ Hz}$, $da/dN=1.1 \times 10^{-7} \text{ m/cycle}$, (c-1) HP160, in air: $\Delta K=53 \text{ MPa m}^{1/2}$, $R=0.1$, $f=20 \text{ Hz}$, $da/dN=4.5 \times 10^{-7} \text{ m/cycle}$, (c-2) $\Delta K=50 \text{ MPa m}^{1/2}$, $R=0.1$, $f=1 \text{ Hz}$, $da/dN=3.8 \times 10^{-7} \text{ m/cycle}$, (d-1) $\Delta K=36 \text{ MPa m}^{1/2}$, $R=0.1$, $f=20 \text{ Hz}$, $da/dN=1.6 \times 10^{-7} \text{ m/cycle}$, (d-2) $\Delta K=34 \text{ MPa m}^{1/2}$, $R=0.1$, $f=1 \text{ Hz}$, $da/dN=3.6 \times 10^{-7} \text{ m/cycle}$

破面粗さ誘起き裂開口が考えられる⁽¹²⁾。しかし、現時点では、き裂の分岐・屈曲とき裂開口挙動との定量的な関係は不明である。この点については今後さらに明らかにしていく必要がある。

図 21 に SUS304, SUS316L, AH, BX の疲労き裂先端近傍の EBSD 解析による IPF(Inverse Pole Figure)を示す。IPF データは、図 20 の EBSD 像 (Phase map + IQ map) と同時に取得している。図の色分けは、結晶方位を示している。図 21 から、疲労き裂は、オーステナイト粒内を進展していることがわかる。また、AH および BX におけるそれぞれのき裂の分岐は、大気中と水素ガス中で顕著な差異は認められなかった。

図 22 は、相対疲労き裂進展速度 $(da/dN)_H/(da/dN)$ とニッケル当量 Ni_{eq} の関係を示したものである。 Ni_{eq} が高く、オーステナイト相が安定である AH と BX の相対疲労き裂進展速度は 2 以下になっている。高圧水素ガス中の SSRT 特性 (図 11) と高圧水素ガス中の疲労き裂進展特性を総合すると、N と Nb を微量添加し、Cr や Mnなどを増量した AH と BX は、優れた耐水素脆性を有する高強度オーステナイト系ステンレス鋼であると結論できる。

3・3 70 MPa 水素ステーションでの高強度ステンレス鋼の必要性

諸言において、70 MPa 水素ステーションでは高強度材料の使用が不可欠であることを述べた。AH と BX はこれに応える高強度かつ優れた耐水素脆化性を有するオーステナイト系ステンレス鋼である。ここでは、AH と SUS316L を用い、70 MPa 水素ステーションで使用する 1 インチ配管 (外径 $D_0=25.4 \text{ mm}$) を、高圧ガス保安協会「超高圧ガス設備に関する基準」(KHK S 0220 (2004))⁽¹³⁾に基づいて設計してみる。配管の肉厚 $t_r(\text{mm})$ は次式で与えられる。

$$t_r = \left(\frac{D_i}{2} \right) \left[\exp \left\{ \frac{\sqrt{3} P}{(S_u + S_y)} \right\} - 1 \right] \quad (2)$$

ここで、 D_i は配管の内径 (mm), P は設計圧力 (MPa), f は安全係数, S_u は引張強度 (MPa), S_y は 0.2 %耐力 (MPa) である。配管の外径は $D_0 = D_i + 2t_r$ となる。

Fig.21 EBSD images (IPF + IQ map) of fatigue crack tips at room temperature for SUS304, SUS316L, AH and BX. (a-1) $\Delta K=29.5$ MPa m^{1/2}, $R=0.1$, $f=20$ Hz, $da/dN=1.70 \times 10^{-7}$ m/cycle, (a-2) $\Delta K=29.5$ MPa m^{1/2}, $R=0.1$, $f=1$ Hz, $da/dN=2.60 \times 10^{-6}$ m/cycle, (b-1) $\Delta K=25.3$ MPa m^{1/2}, $R=0.1$, $f=20$ Hz, $da/dN=8.84 \times 10^{-8}$ m/cycle, (b-2) $\Delta K=24.6$ MPa m^{1/2}, $R=0.1$, $f=1$ Hz, $da/dN=1.07 \times 10^{-7}$ m/cycle, (c-1) $\Delta K=53.0$ MPa m^{1/2}, $R=0.1$, $f=20$ Hz, $da/dN=4.46 \times 10^{-7}$ m/cycle, (c-2) $\Delta K=50.0$ MPa m^{1/2}, $R=0.1$, $f=1$ Hz, $da/dN=3.82 \times 10^{-7}$ m/cycle, (d-1) $\Delta K=35.5$ MPa m^{1/2}, $R=0.1$, $f=20$ Hz, $da/dN=1.58 \times 10^{-7}$ m/cycle, (d-2) $\Delta K=33.6$ MPa m^{1/2}, $R=0.1$, $f=1$ Hz, $da/dN=3.58 \times 10^{-7}$ m/cycle.

Fig.22 Relationship between relative fatigue crack growth rate and nickel equivalent.

70 MPa 水素ステーションでは、燃料電池自動車の充填水素ガスの最高温度が 85 °C、水素充填時間が 3 min であることを考慮すると、最高水素ガス圧力は 110 MPa にする必要がある。そこで、式(2)では $P=110$ MPa となる。安全係数は高圧ガス保安法・例示基準の $f=4$ (公式による設計) と KHK S 0220 (2004) の $f=2.4$ (解析による設計)

Fig.23 Cross section of pipes in mm of SUS316L and AH for 70 MPa hydrogen station.

を用いる。

図 23 に設計した配管の横断面を示す。AH を使用すれば、同じ安全係数 ($f=4.0$) のもとでは SUS316L を使用した場合に比べて約 34% 配管を薄肉化できる。また、AH を用いて $f=2.4$ で設計を行うと、さらに約 56% 薄肉化が可能である。

4. 結 言

78~115 MPa 水素ガス中および大気中あるいは 0.1 MPa 窒素ガス中において、高強度オーステナイト系ステンレス鋼 AH および BX の SSRT 特性および疲労き裂進展特性を調べた。試験温度は室温と低温 ($-40\sim-24^{\circ}\text{C}$) である。 -40°C は水素ステーションでの水素充填時のプレクーラー温度である。比較材としては、SUS304 および SUS316L を用いた。SSRT 破面および疲労破面を SEM で観察した。疲労き裂進展試験後の CT 試験片の縦割り断面におけるき裂近傍の EBSD 解析を行った。得られた結論を以下に示す。

- (1) 低温 ($-40\sim-24^{\circ}\text{C}$) ・ 水素ガス中および室温 ・ 水素ガス中において SSRT 試験を行った結果、AH および BX では、引張強度と絞りには低下しなかった。破壊形態はカップアンドコーン破壊を示し、破面にはディンプルが観察された。SUS316L では、室温 ・ 水素ガス中では、引張強度と絞りには低下せず、破壊形態はカップアンドコーン破壊を示し、ディンプルが確認された。しかし、低温 (-40°C) ・ 水素ガス中では、絞りが低下し、引張破面には擬へき開破面が観察された。SUS304 では、低温 (-24°C) ・ 水素ガス中と室温 ・ 水素ガス中の両方において、引張強度と絞りが低下し、破面には擬へき開破面が観察された。これらの高圧水素ガス中の SSRT 試験結果から、AH と BX は水素脆化に対して高い抵抗を示すことが確認できた。
- (2) 室温 ・ 高圧水素ガス中での疲労き裂進展は、SUS304 では大気中に比べて約 10 倍加速し、SUS316L では約 3 倍加速した。これに対し、AH と BX では加速率は約 2 倍にとどまった。このことから、AH と BX は疲労き裂進展抵抗の観点からも優れた耐水素性を有する材料であることが明らかになった。
- (3) 疲労き裂進展試験後の CT 試験片の縦割り断面においてき裂先端を EBSD 法で解析した結果、SUS304 では加工誘起マルテンサイト相が形成されていたが、AH, BX, SUS316L では加工誘起マルテンサイト相が形成されておらず、オーステナイト相は安定であることが明らかになった。
- (4) 以上の高圧水素ガス中の SSRT 試験結果と疲労き裂進展試験結果より、AH と BX は、耐水素脆化高強度オーステナイト系ステンレス鋼であると結論できる。

謝 辞

本研究の一部は、NEDO プロジェクト「水素材料先端科学基礎研究事業」(2006-2012)の一環として行われたものである。ここに謝意を表す。

文 献

- (1) 水素供給・利用技術研究組合, <http://hysut.or.jp/outreach/index.html> (参照日 2013 年 4 月 2 日).
- (2) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合研究機構, “燃料電池システム等実証研究” <http://www.nedo.go.jp/content/100086366.pdf> (参照日 2013 年 4 月 2 日).
- (3) 大嶋 貴之, 羽原 康裕, 黒田 光太郎, “Cr-Mn-Ni オーステナイト系ステンレス鋼の機械的性質と加工誘起マルテンサイト変態に及ぼす合金元素の影響”, 鉄と鋼, Vol. 93, No. 8 (2007), pp. 544-551.
- (4) Han, G., He, J., Fukuyama, S. and Yokogawa, K., “Effect of strain-induced martensite on hydrogen environment embrittlement of sensitized austenitic stainless steels at low temperatures”, *Acta Materialia*, Vol.46, No.13 (1998), pp.4559-4570.
- (5) San Marchi, C., Michler, T., Nibur, K.A. and Somerday, B.P., “On the physical differences between tensile testing of type 304 and 316 austenitic stainless steels with internal hydrogen and in external hydrogen”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.35, No.18 (2010), pp.9736-9745.
- (6) 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 2013 年 4 月 2 日).
- (7) 松岡三郎, 堤紀子, 村上敬宜, “炭素量 0.08%の配管用炭素鋼鋼管の疲労き裂進展とストレッチゾーンに及ぼす水素の影響”, 日本機械学会論文集 A 編, Vol.74, No.748 (2008), pp.1528-1537.
- (8) Matsuoka, S., Tanaka, H., Homma, N. and Murakami, Y., “Influence of hydrogen and frequency on fatigue crack growth behavior of Cr-Mo steel”, *International Journal of Fracture*, Vol.168, No.1 (2010), pp.101-112.
- (9) Macadre, A., Artamonov, M., Matsuoka, S. and Furtado, J., “Effects of hydrogen pressure and test frequency on fatigue crack growth properties of Ni-Cr-Mo steel candidate for a storage cylinder of a 70MPa hydrogen filling station”, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol.78, No.18 (2011), pp.3196-3211.
- (10) 城野政弘, 宋智浩, 疲労き裂, (2005), P.37, 大阪大学出版会.
- (11) 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.
- (12) Minakawa, K. and McEvily, A.J., “On crack closure in the near-threshold region”, *Scripta metallurgica*, Vol. 15, No. 633 (1981), pp.633-636.
- (13) 超高压ガス設備に関する基準 KHK S 0220 (2010), 高压ガス保安協会.