高圧水素ガス環境下におけるオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の水素脆化に及ぼす化学成分および組織の影響*

平田 弘征**, 大村 朋彦**, 浄徳 佳奈**, 中村 潤***, 小薄 孝裕**

Effects of Chemical Compositions and Microstructure on Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steel Weld Metal in High Pressure Gaseous Hydrogen Environment*

by HIRATA Hiroyuki**, OMURA Tomohiko**, JOTOKU Kana**, NAKAMURA Jun*** and OSUKI Takahiro**

Effect of chemical compositions and microstructures on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steel weld metals in high pressure hydrogen gas was surveyed by using the Slow Strain Rate Test.

As a result, hydrogen embrittlement of weld metal was hardly influenced by delta ferrite in weld metal, but by stability of austenite phase, which was estimated by Md_{30} value or Ni equivalent. In the weld metal with poor stability of austenite, α' martensite was formed near crack induced by SSRT. Additionally, though the crystal structure of α' martensite is as same as delta ferrite, susceptibility of hydrogen embrittlement became higher with the increase of α' martensite.

The mechanism to explain the difference between delta ferrite and α' martensite was considered as following. The hardness, which increases the hydrogen embrittlement susceptibility in bcc structure, is higher in α' martensite than in delta ferrite. In addition, α' martensite might be formed continuously with propagation of crack. Therefore, the effect of α' martensite on hydrogen embrittlement could be larger compared with delta ferrite.

Key Words: Weld metal, Hydrogen embrittlement, Austenitic stainless steel, Delta ferrite, Martensite

1. は じ め に

水素は宇宙に最も多く存在する元素であり、かつクリーンなエネルギーであることから、近い将来、石油や石炭等の化石燃料に代わって社会の中核になうエネルギーとして期待され、その利用技術である燃料電池の開発が積極的に進められている。水素は常温では気体であるため、その取り扱いには石油を精製したガソリンに代表される液体燃料に比べて容易ではない。水素を安全に貯蔵・輸送するためには、液体水素や水素吸蔵合金を使用する方法が知られているが、圧縮水素ガスを活用する方法が最も実用化に近いと考えられている。既に、樹脂系材料を使用した燃料電池車積載用 35 MPa 高圧水素タンクの実用化がなされており、圧力を 70 MPa まで高めた水素タンクの開発も進められている。しかしながら、将来の水素エネルギー社会の到来に際しては、水素供給ステーションの整備が必要であり、そこで使用される貯蔵用タンクや輸送用配管に使用する材料について、

低コストかつリサイクル性に優れた金属系材料の適用が検討されている¹⁾。

一方、金属材料は常温水素ガス環境下で脆化を生じることが知られており²⁾、古くから各種金属材料の脆化特性の評価が体系的に行われている^{2, 3)}。金属材料の中でも鉄鋼材料は、アルミニウム合金やチタンに比べ、コストならびにリサイクル性に優れ、様々な産業分野に使用されている。中でも fcc 構造を有するオーステナイト系ステンレス鋼は bcc 構造を有する金属材料に比べて脆化を起こし難いといわれており³⁾、高圧水素ガス環境下での脆化特性について種々検討がなされている⁴⁻⁷⁾。例えば、SUS316L ステンレス鋼では、常温から 85℃ まで脆化しないことが報告されている⁴⁾。一方では、常温でオーステナイト組織を有する各種ステンレス鋼の水素脆化感受性を比較し、同じ 316 系ステンレス鋼においても化学成分により水素脆化感受性に差が有ることが指摘されている⁶⁾。

ところで、鉄鋼材料の構造化には溶接による組み立てが必要不可欠と考えられる。加工、熱処理によって調質がなされた母材に対し、溶接金属は凝固組織ままで使用されるのが一般的である。特に、オーステナイト系ステンレス鋼用溶接材料では、溶接高温割れ感受性を低減させるため、室温で bcc 構造を有する δ フェライトを数%含む凝固組織となるよう成分調整がなされている場合が多い⁸⁾。オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の水素脆化感受性に及ぼす溶接金属中

*受付日 平成25年8月26日 受理日 平成25年11月1日 平成19年度春季全国大会で発表

**正 員 新日鐵住金株式会社 Member, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation

*** 新日鐵住金株式会社 Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation

Table 1 Chemical compositions of materials used (mass%)

Heat	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Ni _{eq}	Md ₃₀ (°C)
308A	0.018	0.46	1.44	0.004	0.001	11.0	18.7	0.01	0.0048	25.0	25.66
308B	0.018	0.50	1.45	0.003	0.001	11.0	20.0	0.01	0.0110	26.0	4.06
308C	0.019	0.47	1.44	0.003	0.001	10.3	19.4	0.01	0.0061	24.9	21.08
308D	0.018	0.49	1.46	0.004	0.001	11.7	18.5	0.01	0.0050	25.7	20.81
308E	0.019	0.50	1.43	0.003	0.001	9.1	19.4	0.01	0.0120	23.6	30.03
316A	0.018	0.50	1.49	0.002	0.001	13.8	18.5	2.51	0.0056	30.2	-45.06
316B	0.018	0.52	1.45	0.001	0.001	14.0	19.7	2.53	0.0050	31.2	-63.26
316C	0.019	0.50	1.46	0.002	0.001	12.0	18.4	2.52	0.0077	28.4	-29.01
316D	0.018	0.49	1.49	0.002	0.001	13.4	17.5	2.52	0.0060	29.2	-28.35
316E	0.018	0.52	1.45	0.001	0.001	11.0	18.5	2.52	0.0047	27.4	-18.53

$$\text{Ni}_{\text{eq}} = \text{Ni} + 0.65\text{Cr} + 0.98\text{Mo} + 1.05\text{Mn} + 0.35\text{Si} + 12.6\text{C}$$

$$\text{Md}_{30} = 413 - 462(\text{C} + \text{N}) - 9.2\text{Si} - 8.1\text{Mn} - 13.7\text{Cr} - 9.5\text{Ni} - 18.5\text{Mo}$$

に含まれる δ フェライトの影響についても古くから報告がなされており, 例えば, J. A. Brooks らは 10% 程度までの δ フェライトは水素脆化感受性にほとんど影響を及ぼさないとしている⁹⁾. 一方, M. I. Luppo らは, 30% 程度まで δ フェライト量を変化させた溶接金属の水素脆化感受性について検討し, 特に δ フェライト量が多い場合に水素脆化が顕著となることを示している¹⁰⁾. このように, オーステナイト系溶接金属中の δ フェライトの影響については統一した見解が得られておらず, 特に, 高圧水素ガス環境下における脆化挙動の解明は未だ十分ではない.

本報では, 実用の観点から重要であると考えられる高圧水素ガス環境下におけるオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の脆化挙動を明らかにすることを目的に, 水素脆化感受性に及ぼす化学成分ならびに組織の影響について検討した.

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料

Table 1 に示す SUS308L 鋼ならびに SUS316L 鋼をベースに Cr, Ni 量を変化させた厚さ 10 mm の鋼板を供試鋼板として用いた. 材料は, 実験室にて 17 kg 規模で真空溶解し, 鍛造, 圧延後, 1323 K $\times$ 1.8 ks の固溶化熱処理を行うことにより作製した. Table 1 にはそれぞれ (1) 式で求められるオーステナイトの相安定性に対する合金元素の影響を表す Ni 当量¹¹⁾ならびに (2) 式で求められる 30% の加工によりオーステナイトから 50% のマルテンサイトが生成する温度 (°C) を表す Md₃₀ 値¹²⁾を併せて示す.

$$\text{Ni}_{\text{eq}} = \text{Ni} + 0.65\text{Cr} + 0.98\text{Mo} + 1.05\text{Mn} + 0.35\text{Si} + 12.6\text{C} \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{Md}_{30} = 413 - 462(\text{C} + \text{N}) - 9.2\text{Si} - 8.1\text{Mn} - 13.7\text{Cr} - 9.5\text{Ni} - 18.5\text{Mo} \dots\dots(2)$$

2.2 実験方法

供試鋼板上に深さ 2 mm, 角度 90° の V 型溝を機械加工により設け, プラズマ溶接により溶接材料を使用せずにビードオンプレート溶接した. 尚, 入熱は約 1.5 kJ/mm とし, シール

Fig. 1 Schematic illustration of test specimen for SSRT

ドガス, センターガスとも純アルゴンを使用した.

得られた溶接継手から溶接金属を中央部に持つ横断面試験片を採取し, 研磨, 腐食により溶接金属のミクロ組織を現出し, 光学顕微鏡により組織観察を行うとともに, 溶接金属中の δ フェライト率を画像解析により求めた. 得られた溶接継手から Fig. 1 に示す溶接金属を平行部の中央に有する板状引張試験片を機械加工により採取し, 低ひずみ速度引張試験 (Slow Strain Rate Test, SSRT) に供した. 試験は常温で大気ならびに 45 MPa の水素ガス環境下で実施し, ひずみ速度は 3×10^{-6} (s⁻¹) とした.

加えて, SSRT 試験後の溶接金属のミクロ組織も同様に現出し, 組織観察を行うとともに, 溶接金属中の bcc 構造を有する組織の割合を X 線回折法により測定した. さらには, 破面の走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 観察を行った.

3. 実験結果

3.1 溶接金属のミクロ組織

溶接金属のミクロ組織の観察例を Fig. 2 に示す. 化学成分に係わらず, いずれの溶接金属にもデンドライト境界に母相と異なる相が観察された. さらに, その生成量には化学成分により差異が認められた. Table 2 は母相ならびにデンドライト境界に認められた相中の Cr, Ni および Mo 量を電子線マイクロアナライザー (Electron-Probe Micro-Analyzer, EPMA)

Fig. 2 Microstructures of weld metals

Table 2 Results of EPMA analysis (mass%)

Heat	Analysis location	Ni	Cr	Mo
308A	Matrix	9.75	17.73	—
	Phase observed at dendrite boundary	5.14	22.69	—
308B	Matrix	13.46	19.86	—
	Phase observed at dendrite boundary	7.59	25.38	—
308C	Matrix	11.61	19.11	—
	Phase observed at dendrite boundary	7.66	23.01	—
308D	Matrix	12.74	18.29	—
	Phase observed at dendrite boundary	9.11	22.32	—
308E	Matrix	9.43	19.31	—
	Phase observed at dendrite boundary	8.78	20.34	—
316A	Matrix	15.24	18.45	1.92
	Phase observed at dendrite boundary	10.56	24.59	5.37
316B	Matrix	15.04	20.29	2.43
	Phase observed at dendrite boundary	9.78	24.38	4.15
316C	Matrix	13.23	18.24	2.18
	Phase observed at dendrite boundary	8.71	22.23	3.4
316E	Matrix	11.86	18.59	2.53
	Phase observed at dendrite boundary	10.55	20.62	3.09

により定量分析した結果を示す。デンドライト境界に認められた相は母相に比べてCr, Moが濃化し, Niが貧化していた。このことから, 凝固時に生成した δ フェライトであると判断された¹³⁾。

3.2 溶接金属の水素脆化感受性

SSRTにおける大気中での破断紋理に対する高圧水素ガス環境下での破断紋理の比（以下, 相対破断紋理）と溶接金属中の δ フェライト率の関係をFig. 3に示す。 δ フェライト率が増加した場合, SUS316L系溶接金属では相対破断紋理の低下はほとんど認められなかったのに対し, SUS308L系溶接金属では僅かではあるが相対破断紋理が低下した。さらに, 同等の δ フェライトを含む場合, SUS316L系溶接金属に比して, SUS308L系溶接金属は相対破断紋理が小さかった。Fig. 4は δ フェライト率が約10%でほぼ等しいSUS308L系溶接金属ならびにSUS316L系溶接金属の高圧水素ガス環境

Fig. 3 Effect of δ ferrite fraction in weld metal on relative reduction of area evaluated by SSRT

下でのSSRT後の破面観察結果を示す。また, Fig. 5は δ フェライト率が約7%と等しいSUS308LおよびSUS316L系溶接金属のSSRT試験破面近傍の断面ミクロ観察結果を示す。破面観察の結果, 相対破断紋理の低下がほとんど認められなかったSUS316L系溶接金属は十分な変形を伴い破断し, 全面にわたりディンプル状の破面を呈していた。加えて, 断面観察の結果, 主き裂は δ フェライト中のみを選択的に伝播するのではなく, オーステナイト中をも貫通しており, 二次き裂の発生はほとんど認められなかった。それに対し, 同程度の δ フェライトを含むにもかかわらず, 相対破断紋理の低下が顕著であったSUS308L系溶接金属では, 破面観察の結果, ほとんど変形を伴わない擬へき開状の破面が観察された。しかしながら, 断面観察の結果, 多くの二次き裂の発生が観察されたものの, き裂は δ フェライトおよびオーステナイト中を貫通して伝播しており, SUS316L系溶接金属との差異は明瞭に認められなかった。Fig. 6には相対破断紋理を(1)式および(2)式に示したNi当量ならびに Md_{50} 値で整理した結果を示す。オーステナイトの安定性を示すこれらのパラメータと相対破断紋理の間には良い相関が認められた。そして,

Fig. 4 SEM images of fractured surface of test specimens after SSRT in high pressure H_2 gas

Fig. 5 Optical microstructures of cross section near fractured surface of test specimens after SSRT in high pressure H_2 gas

Ni 当量が 28% を超える, もしくは Md_{30} 値が -30°C を下回ると高圧水素環境下で破断値はほとんど低下しなかった。

これらの結果は, 本検討の範囲では, 水素脆化感受性は凝固時の溶接金属に含まれる δ フェライト量よりも, 加工時のオーステナイトの安定性の影響を受けることを強く示唆する結果であり, ベース組成がそれに影響を及ぼすと考えられた。

SUS308L 系溶接金属を高圧水素ガス環境下で SSRT により破断させた試験片の破面近傍のマクロビッカース試験による硬さ測定結果を Fig. 7 に示す。凝固ままの溶接金属中に存在した δ フェライトは, 硬さが 230HV 程度であったのに対し, その周囲の基質は硬さが約 280HV と高かった。Fig. 8 は, SSRT 後の溶接金属に含まれる bcc 構造を有する相の割

Fig. 6 Effects of Ni equivalent and Md_{30} value of weld metal on relative reduction of area evaluated by SSRT

Fig. 7 Vickers hardness value measured at locations near fractured surface of test specimens after SSRT in high pressure H_2 gas

合を X 線回折法により求め, (2) 式に示した Md_{30} 値で整理した結果を示す。図中には Fig. 3 に示した SSRT 試験前の凝固ままの溶接金属に含まれた δ フェライト率を併せて示す。尚, SSRT 試験前の溶接金属の一部について X 線回折法により δ フェライト率を測定した結果, 画像解析により導出した結果と概ね対応していた。

Md_{30} 値が小さい場合, SSRT 前後の δ フェライト率と bcc 相率の間に差異は認められなかった。しかしながら, Md_{30} 値が大きくなると, SSRT 前の δ フェライト率に比べて SSRT 後の bcc 相率が多くなり, その増加幅が大きくなった。

中村ら¹⁴⁾は準安定オーステナイトステンレスである SUS304 鋼の高圧水素環境下での疲労き裂先端で α' -マルテンサイトが生成することを示している。さらに, C 量が少ない場合にはマルテンサイトは bct 構造ではなく, bcc 構造を有することが知られている¹⁵⁾。これらの報告ならびに Fig. 8 に示した結果を併せて考えると SSRT 前後における bcc 相率と δ フェライト率の差は, 歪により破断部近傍に生成した

Fig. 8 Effect of Md_{30} value on fraction of bcc / δ ferrite phase before and after SSRT

Fig. 9 Relationship between estimated fraction of strain induced martensite in weld metal and relative reduction of area evaluated by SSRT

α' -マルテンサイトによると判断される。尚、加工により誘起されるマルテンサイトには α' -マルテンサイト以外に hcp 構造を有する ϵ -マルテンサイトが生成する¹⁵⁾ことが知られているが、破断部近傍からの X 線回折試験の結果からは、その存在を示すピークは認められなかった。

そこで、SSRT 前後における bcc 相率と δ フェライト率の差を α' -マルテンサイト率と定義し、SSRT における相対破断絞りとの関係を整理した。結果を Fig. 9 に示す。尚、SSRT 前後における bcc 相率と δ フェライト率の差が負となったものについては、 α' -マルテンサイトが生成しなかったものと判断し、 α' -マルテンサイト率が 0 としてプロットした。 α' -マルテンサイト率と相対破断絞りには相関が認められ、 α' -マルテンサイト率が高いほど高圧水素ガス環境下での脆化が顕著となることが明らかとなった。

以上より、溶接金属の水素脆化感受性は、 α' -マルテンサイトの影響を強く受けることが明らかとなった。さらに、 α' -マルテンサイト比べると、 δ フェライトの影響は小さいことが併せて明らかとなった。そして、SUS308L 系溶接金属は SUS316L 系溶接金属に比べてオーステナイトの安定性に劣るため、常温での加工により、 α' -マルテンサイトが生成し、

水素脆化感受性が高くなるものと判断された。

4. 溶接金属の水素脆化感受性に及ぼす組織の影響に関する考察

上述の通り、本検討の範囲では溶接金属の水素脆化感受性に対する凝固時に生成した δ フェライトの影響は小さかった。それに対し、 δ フェライトと同じく bcc 構造を有するにも係わらず、 α' -マルテンサイト相が生成した場合、水素脆化感受性が高くなった。この理由は以下のように考えられる。

即ち、bcc 構造を有するフェライト鋼において水素脆化感受性はその硬さに依存し、硬さの高い材料ほど水素脆化感受性が高いことが知られている^{16, 17)}。Fig. 7 に示したように SSRT にて破断した試験片の破断部近傍のミクロ組織観察ならびに硬さ測定の結果、加工により生成した α' -マルテンサイトと考えられる組織は δ フェライトに比べて硬さが高かった。さらに、今後の実験的検証は必要であるが、脆化の原因となる水素はフェライトに比べオーステナイトにより多く固溶することから、水素を固溶したオーステナイトが加工により変態して生じる α' -マルテンサイト中には、平衡状態におけるフェライトの水素固溶限以上の過飽和の水素を固溶していると推察される。そのため、 α' -マルテンサイトは硬い組織であること、ならびにより多くの水素を吸蔵していることに起因し、同じ bcc 構造を有するにも係わらず、 δ フェライトよりも高い水素脆化感受性を有したものと推察される。

加えて、溶接金属中に分散して存在する δ フェライトとは異なり、 α' -マルテンサイトはき裂が発生し、オーステナイト中を進展する際、歪集中が生じることによりき裂先端部に連続的に生成すると考えられる。その結果、溶接金属の水素脆化感受性には α' -マルテンサイトの影響が支配的であり、その生成により顕著な脆化を示すのに対し、 δ フェライトの影響は認められなかったものと考えられる。

ところで、き裂先端部に α' -マルテンサイトが生成すると考えた場合、き裂先端には、常にマルテンサイトが存在することとなり、Fig. 9 に示した平均的な α' -マルテンサイト率の増加による水素脆化感受性の上昇の説明が困難となる。この理由は、次のように理解される。加工により生成する α' -マルテンサイトの生成量は歪量および加工温度に依存することが示されている⁵⁾。この結果は、試験温度が同じ場合、 Md_{30} 値が高いオーステナイト相ほど小さな歪で α' -マルテンサイト変態することを示唆すると言える。そのため、 Md_{30} 値が高い溶接金属ほどき裂先端において小さな歪で α' -マルテンサイトを生成し、脆化を生じさせるため、溶接金属の水素脆化感受性は破断後の平均的な α' -マルテンサイト率の増加とともに高まったものと考えられる。

5. ま と め

1) 本検討の化学成分範囲においては、溶接金属の δ フェラ

イトが水素脆化感受性に及ぼす影響は小さい。

- 2) 水素脆化感受性の高い溶接金属では, SSRT による歪誘起により α' -マルテンサイトが生成した。 α' -マルテンサイト率と溶接金属の水素脆化感受性には相関があり, その生成量の増加に従い, 水素脆化感受性が増大する。
- 3) 水素脆化感受性に対する α' -マルテンサイトの与える影響が δ フェライトに比べて顕著であった理由は, α' -マルテンサイトが δ フェライトに比して, 冶金的により水素脆化感受性が高いことに加え, き裂先端の歪集中により連続的に生成されることに起因すると考察された。

尚, 本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの委託研究「水素社会構築共通基盤整備事業」にて実施した内容を一部含む。

参 考 文 献

- 1) T. Yamada and H. Kobayashi: 水素ステーション設備に使用する材料の選定基準, Journal of the Institution for Safety of High Pressure Gas Engineering, 49-10 (2012), 29-37. (in Japanese)
- 2) H. R. Gray: Hydrogen Embrittlement Testing, ASTM STP 543, (1974), 133.
- 3) R. P. Jewett: Hydrogen Environment Embrittlement of Metals, NASA contractor report 2163, (1973).
- 4) T. Omura, K. Kobayashi, M. Miyahara and T. Kudo: Hydrogen Embrittlement Properties of Stainless Steels in High Pressure Gaseous Hydrogen Environment, *Zairyo-to Kankyo*, 55-4 (2006), 139-145. (in Japanese)
- 5) S. Fukuyama, L. Zhang, M. Wen and K. Yokogawa: Tensile Properties of SUS304 Stainless Steel in High Pressure Hydrogen at Room Temperature, Journal of the Japan Institute of Metals, 67-4 (2003), 157-160. (in Japanese)
- 6) S. Fukuyama, D. Sun, L. Zhang, M. Wen and K. Yokogawa: Effect of Temperature on Hydrogen Environment Embrittlement of Type 316 Series Austenitic Stainless Steels at Low Temperatures, Journal of the Japan Institute of Metals, 67-9 (2003), 456-459. (in Japanese)
- 7) S. Fukuyama, L. Zhang and K. Yokogawa: Development of Materials Testing Equipment in High Pressure Hydrogen and Hydrogen Environment Embrittlement of Austenitic Stainless Steels, Journal of the Japan Institute of Metals, 68-2 (2004), 62-65. (in Japanese)
- 8) S. Ando, Y. Kikuta and Y. Kimura: 現代溶接技術体系 5, Sanpo Syuppan (1980), 51-56. (in Japanese)
- 9) J. A. Brooks and A. J. West: Hydrogen Induced Ductility Losses in Austenitic Stainless Steel Weld, Metall. Trans. A, 12A-2 (1981), 213-223.
- 10) M. I. Luppo, A. Hazarabadian and J. Ovejero-Garcia: Effects of delta ferrite on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steel welds, Corrosion Science, 41 (1999), 87-103.
- 11) T. Hirayama and M. Ogirima: Influence of Chemical Composition on Martensitic Transformation in Fe-Cr-Ni Stainless Steel, Journal of the Japan Institute of Metals, 34-5 (1970), 507-510. (in Japanese)
- 12) Edited by M. Hasegawa: ステンレス鋼便覧, Nikkan Kogyo Shinbunsha (1974), 60.
- 13) K. Nishimoto, S. Natsume, K. Ogawa and O. Matsumoto: 溶接接合選書11 ステンレス鋼の溶接, Sanpo Syuppan (2001), 79-82. (in Japanese)
- 14) J. Nakamura, M. Miyahara, T. Omura, H. Semba and M. Wakita: Fatigue Properties and Degradation Mechanism for Stainless and High Strength Steels in High Pressure Gaseous Hydrogen Environment, Journal of the Society of Materials Science, 60-12 (2011), 1123-1129. (in Japanese)
- 15) Z. Nishiyama: マルテンサイト変態 基本編, Maruzen (1971), 16, 197. (in Japanese)
- 16) S. Hinotani, F. Terasaki and K. Takahashi: Hydrogen Embrittlement of High Strength Steels in High Pressure Hydrogen Gas at Ambient Temperature, *Tetsu-to-Hagane*, 64-7 (1978), 899-905. (in Japanese)
- 17) T. Kushida: 東京大学学位請求論文. (in Japanese)