微小圧子押し込み試験によるオーステナイト系ステンレス鋼の
水素侵入量評価眞野 優太^{*1}, 高桑 脩^{*2}, 祖山 均^{*2}Evaluation of hydrogen content in the surface layer of austenitic stainless steel by means of
micro-indentation test with a spherical indenterYuta MANO^{*1}, Osamu TAKAKUWA^{*2} and Hitoshi SOYAMA^{*2}^{*1, *2} Department of Nanomechanics, Tohoku University,
6-6-01 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

Received 21 August 2014

Abstract

In order to investigate the relationship between hydrogen-induced hardening of austenitic stainless steel and the hydrogen content, the spherical micro-indentation tests and thermal desorption analysis have been conducted on hydrogen charged austenitic stainless steel JIS SUS316L. Due to the relatively low hydrogen embrittlement susceptibility, this material has been widely used in a hydrogen environment. Hydrogen has been charged by using a cathodic method. In order to change the hydrogen content, charging current density and charging time were changed from 0.01 to 1.0 mA/mm², from 0 to 48 h, respectively. The obtained results show the hardness increases along with charging current density and charging time. The maximum change in the hardness is 28 %. Hydrogen content also depends on the charging current density and charging time. These relationships result in the strong linear correlation between hydrogen-induced hardening rate and the hydrogen content. Their correlation factor is 0.98 and the probability that these are uncorrelated is less than 0.001 %. The depth of hydrogen absorption was investigated by using secondary ion mass spectroscopy (SIMS). Hydrogen-induced hardening might be due to dislocation-pinning effect of hydrogen during indentation process. This phenomenon is dependent on not so much hydrogen absorption depth as hydrogen content. By using this phenomenon, there is a possibility to apply micro-indentation tests for evaluation of local hydrogen content.

Key words : Hydrogen embrittlement, Hardness, Nondestructive inspection, Indentation test, Austenitic stainless steel, Hydrogen content

1. 緒 言

化石燃料の枯渇, 地球温暖化等の問題解決のため, 水素エネルギーが注目を集めている. しかし, 水素は金属材料中に容易に侵入し, その強度を低下させる水素脆化を起こすことが広く知られている. このため, 水素と接する構造材料の安全性および信頼性を確立することが急務とされており, 材料中の水素量評価手法が重要性を増している. 現在, 一般的に金属材料中の微量水素を定量する手法として昇温脱離分析法(Thermal Desorption Analysis TDA)が多く用いられている(高井他, 2008; Pulkkinen, et al., 2013). TDA は, 水素をチャージした試験片を昇温し, 放出される水素をガスクロマトグラフや質量分析器により捉えて, 水素の温度に対する放出速度を得る手法である. このため, 試験片への水素侵入量のみならず, 水素のトラップ状態や拡散エネルギー等の様々な情報が得られる. また, 水素侵入挙動の評価手法としては電気化学的水素透過法(吉沢他, 1975; 櫛田, 2000)も一般的に用いられている. この手法は薄膜試料を 3 電極の陰極セルおよび陽極セルではさみ陰極セル側で発生させた水素を試料中を通して引き抜き, 水素透過速度 J および水素拡散係数 D を得るものであり, 表面近傍における水素の濃度分布の評価も可能である. これまで TDA および電気化学的水素透過法を用いて, 多種にわたる金属内に

おける水素の固溶状態および拡散形態を把握できた。しかしながら水素は材料中に一様に分布するわけではなく、例えば球状黒鉛鋳鉄では、フェライトとグラファイトの粒界に水素が凝集する(Takai, et al., 2002)ことが報告されているなど、水素の二次元分布の評価が重要である。しかし、TDA では材料中の局所的な水素量の評価は難しい。一方で、局所的な水素の二次元分布を評価できる手法に二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS)(高井他, 2000)が挙げられる。SIMS は、試料表面にイオンビームを照射し、放出される二次イオンを質量分析器により検出する。また、試料表面がイオンビームによりスパッタリングされるため、試験片表面からの水素の深さ分布を捉えることも可能である。従来では水素チャージに重水素を用いた報告が多くなされてきたが、近年では、軽水素をチャージした試験片においても水素の深さ分布が得られている(Takakuwa, et al., 2014)。しかし、SIMS は非常に高価であること、評価可能領域の大きさが $\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 四方程度であることから、実環境における水素の二次元分布評価に適用することは難しい。従来、これらの手法や水素マイクロプリント法(Pérez and Ovejero-García, 1982)および銀デコレーション法(Schober and Dieker, 1983)により水素の拡散挙動や存在状態が調べられてきた。近年、解析の手法においては応力誘起水素拡散・凝集挙動に関する研究(Yokobori, et al., 2002; 横堀他, 2006)がなされており、き裂先端や、溶接 HAZ 部等では局所的な水素凝集が生じている可能性が高く、実験的な実証のため簡便かつ局所的な評価が可能な水素侵入量評価法の構築が求められている。

水素脆化は過去 40 年以上にわたる研究がなされており、水素が金属に与える影響について様々な理論が提案されている。水素の金属中における挙動は水素-転位間の相互作用に大きく依存することが分かっており、水素は転位核形成や転位活動を活性化させることが知られており、水素局所塑性変形助長理論“HELP”(Birnbbaum and Sofronis, 1994)などが提案されている。一方で、水素が転位近傍で Cottrell 雰囲気(Cottrell and Bilby, 1949)を形成して転位をピン止めし、転位の運動を阻害する(AL-Marrahleh and El-Amoush, 2005)といった二面性の報告があり、オーステナイト系ステンレス鋼では、水素侵入による表面層の硬さ、降伏応力の顕著な増大が明らかとなっている(Iost and Vogt, 1997; Takakuwa and Soyama, 2012a; Takakuwa, et al., 2014)。オーステナイト系ステンレス鋼 JIS SUS316L は水素脆化感受性が低いことから水素環境での利用が期待されている金属材料である。一方で、近年では SUS316L における水素チャージによる低速引張試験時の絞りの低下(井藤賀他, 2013)、き裂進展速度の増大(Takakuwa and Soyama, 2012b)が報告されており、SUS316L の水素脆化特性の解明とともに材料内に侵入する水素量の局所評価が急務である。SUS316L は高い水素固溶度と、非常に小さな水素拡散係数を有するため材料表面層の水素固溶量は非常に大きいことが推測される(Murakami, et al., 2010)。このため、既報(Takakuwa and Soyama, 2012a; Takakuwa, et al., 2014)により報告されている、水素による SUS316L の表面層硬化現象を利用し、TDA による水素量測定と関連付けて SUS316L に侵入した水素量を局所的に評価できる可能性がある。

そこで本報では、異なる電解水素チャージ条件により水素を繰返しチャージしたオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L に対し球状圧子を用いた微小押込み試験および昇温脱離法による水素侵入量の評価を行い、水素による SUS316L の表面層硬化現象および水素侵入量の関係を明らかにし、微小押込み試験による水素侵入量評価の可能性を検証した。合わせて二次イオン質量分析法による試験片への水素侵入深さ、有限要素解析法による微小押込み試験での相当塑性ひずみ分布の解析を行い、本評価手法の妥当性を検証した。

2. 実験装置および方法

2・1 試験片および水素チャージ

本報では供試材にオーステナイト系ステンレス鋼 JIS SUS316L 調質材を用いた。供試材の化学成分を表 1 に示す。試験片寸法は $25 \times 25 \times 4\text{ mm}$ とし、試験片表面の酸化層を粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを用い機械研磨により除去し、エタノールで超音波洗浄した後に試験片に水素を添加した。なお、機械研磨により試験片表面の残留応力に影響が生じないことを X 線回折応力測定により確認した。試験片への水素チャージは、試験片を陰極、白金線を陽極とし電気分解により水素を発生させる電解チャージ法により行った。治具の片面中央に設けた直径 20 mm の円部でのみ試験片が電解液と接触するようにし、試験片に印加する電流密度を一定とする定電流法により水素チャージを行った。電解水素チャージの模式図を図 1 に示す。定電流法はチャージ中の pH の変動が少なく最大水素量到達後も一定水素量で推移する利点がある(高井他, 2008)。電解液には H_2SO_4 水溶液 0.5 mol/L を用い、液温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、チャージ電流密度 i_a を $0.01, 0.1, 0.5, 1.0\text{ mA/mm}^2$ とし、試験片への導入水素量を変化させた。

Table 1 Chemical composition of JIS SUS316L

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
Content (wt.%)	0.017	0.67	0.92	0.032	0.001	12.06	17.35	2.05

Fig. 1 Schematic diagram of the cathodic hydrogen charging system.

水素チャージは48 hまで行い、微小押し込み試験に用いた試験片では4 hおきに水素チャージを中断し、押し込み試験を行ってチャージ時間が48 hになるまで繰返し実験を行った。このときの累積チャージ時間を水素チャージ時間 t_c hとした。一方、昇温脱離法による水素量評価を行った試験片は各電流密度、各チャージ時間ごとにそれぞれ別々の試験片を用いた。これらの電解チャージ条件の範囲内では、電解チャージ中に腐食による試験片表面の損傷は認められなかった。

2・2 微小圧子押し込み試験および有限要素解析による塑性変形領域の評価

微小圧子押し込み試験では、装置の振動や温度変動による影響を防ぐため、装置全体を除振台により防振し温度を一定とした。圧子には図2(a)に示す先端半径 $50\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンド製球状圧子を用い、試験片の下面は完全固定した。微小圧子押し込み試験では図2(b)に示すような荷重－変位曲線が得られる。本報では、最大押し込み荷重 $P_{\max}$ を 0.98 N 、荷重分割数500、押し込み時間10 s、荷重保持時間1 s、除荷時間10 s、ステップインターバル20 msとした。本報では荷重－変位曲線での最大押し込み深さ $h_{\max}$ を評価対象として用い、未チャージ材からの最大押し込み深さの変化量 $\Delta h_{\max}/h_{\max0h}$ を水素誘起硬化率と定義した。微小押し込み試験は各試験条件において、異なる結晶粒にて12回ずつ行い、これらの平均を荷重－変位曲線として用いた。

水素によるオーステナイト系ステンレス鋼表面層の押し込み深さ変化の発生要因には、水素による転位のピン止め効果とともに、材料中に侵入した水素に起因する内部応力がある(Takakuwa, et al., 2014)。水素による転位のピン止め効果による硬化と、内部応力による見かけの硬化を分離評価する必要がある。Nishikawaらは、球状圧子を用いた微小押し込み試験における最大押し込み深さ $h_{\max}$ に及ぼす試験片の内部応力の影響を報告している(Nishikawa and Soyama, 2011)。このことから、X線回折法により内部応力 σ_{HLS} の測定を行い、水素誘起硬化率を、転位と水素の相互作用に起因する成分および内部応力に起因する成分に分離して評価を行った。なお、測定には $\sin^2\psi$ 法を用いた(日本材料学会, 2002)。このとき試験片には、チャージ電流密度 $\rho_i = 1.0\text{ mA/mm}^2$ にて電解水素チャージを行い、4 hおきにチャージを中断し応力測定を行い、合計48 hの水素チャージを行った。X線回折による応力測定条件を表2に示す。

微小押し込み試験では荷重－変位曲線が得られるが、圧子直下では最大押し込み深さ $h_{\max}$ よりも、はるかに深い領域で塑性変形が生じており、この領域に水素が影響を及ぼしていると考えられる。また、SUS316Lでは水素チャージにより表面層の局所的降伏応力の増加が生じる(Takakuwa, et al., 2014)ことから水素が侵入した試験片では、押し込み試験時の圧子直下の力学的挙動は未チャージ材のそれとは異なる可能性が高い。そこで圧子直下の相当塑性ひずみ分布と水素の侵入深さを比較するため、本報で用いた微小押し込み試験を弾塑性有限解析によりモデル化

Fig. 2 Geometry of the spherical indenter and schematic illustration of load-displacement curve.

Table 2 Conditions of stress measurement by using X-ray diffraction method.

X-ray source	CrK β
X-ray tube voltage kV	30
X-ray tube current mA	8
Crystal orientation	γ -Fe (311)
Diffraction angle 2θ deg	148.52
Stress factor K MPa/deg	-369.5
Step width deg	0.1
Counting time s	8
Inclination angle of crystal lattice ψ deg	0, 22.8, 33.2, 42.1, 50.7
Range of diffraction angle deg	143~153

し、最大押込み荷重 $P_{\max}$ 時の圧子直下の相当塑性ひずみ ε_p を評価した。解析には、汎用有限要素解析プログラム MSC. Marc を用いた。解析に用いた軸対称有限要素モデルを図 3 に示す。試験片は半径 1 mm、深さ 1 mm、要素数 2709、接点数 2811 の等方弾塑性体とし、球状圧子は剛体とした。境界条件として試験片底面の深さ方向の変位を固定した。解析には J_2 流れ理論を用い、更新ラグランジュ法により行った。試験片の材料特性は既報(Takakuwa, et al., 2014)を参考にし、試験片の縦弾性係数、降伏応力、加工硬化指数の 3 変数を微小押込み試験の結果から逆問題解析により求め、圧子直下の相当塑性ひずみ ε_p の深さ分布を評価した。

本報では、水素誘起硬化現象が試験片の水素侵入量の影響を受けるものであると仮定し、以下の式を導入した。Fick の第 2 法則から、厚板に対する濃度分布は式(1)のように示される。

$$c(z, t_c) = c_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{3600Dt_c}} \right) \right\} \quad (1)$$

ここで c_0 は表面濃度、 z は表面からの距離、 D は拡散係数、 $\operatorname{erf}(u)$ は誤差関数である。また、ここで、3600 は、実験時に用いた水素チャージ時間の単位である h を s に変換するための係数である。この式から、 $\operatorname{erf}(2) \doteq 1$ より、 $c=0$ となる水素の侵入深さ z_H は式(2)のように近似できる。

$$z_H \approx 4\sqrt{3600Dt_c} \quad (2)$$

式(2)から、簡単のため水素の濃度勾配を線形であると近似すると試験片への水素侵入量は式(3)により近似できる。

$$C_H \approx 2\sqrt{3600D_{CH}^*t_c} \quad (3)$$

このとき、 D_{CH}^* は、チャージ時間と水素量を結ぶ係数であり、チャージ電流密度により変化するため、拡散係数

Fig. 3 Finite element model for spherical indentation, in order to estimate the equivalent plastic strain under the indenter.

D と表面水素濃度 c_0 および水素の濃度勾配の複合パラメータである．式(3)の式形を利用し，水素誘起硬化率 $\Delta h_{\max}/h_{\max 0h}$ を式(4)により仮定した．

$$\frac{\Delta h_{\max}}{h_{\max 0h}} = 2\sqrt{3600D_i^*t_c} \quad (4)$$

ここで D_i^* は，水素侵入量を表す式(3)における拡散係数を模した定数であり，ここでは，各電流密度における水素チャージ時間の硬化率への影響を表す係数である．

2・3 昇温脱離分析と二次イオン質量分析による水素量および水素深さ分布評価

試験片に侵入した水素量の評価はガスクロマトグラフを用いた昇温脱離法で行った．実験装置の概略図を図 4 に示す．水素を昇温脱離させるために用いた電気炉には内径 $\phi 44$ mm，長さ 500 mm，内容積 1 L の石英管を挿入した電気炉を用いた．石英管内に供試材を設置し，キャリアガスと同一の純度 99.9998 % Ar ガスを 1 mL/s で流入させながら，石英管上部に取り付けた排出口から水中に鉛直に立てた内容積 50 mL のシリンジに排出ガスを導入し，シリンジ下部からガスを排出させつつ水素をシリンジ上部に捕集した．なお，昇温中，シリンジ下部からは 50 mL を超えた炉内気体が排出される．しかし，この気体には水素は含まれておらず侵入水素量の測定結果には影響を及ぼさない．管状炉は 200 °C/h で昇温し，800 °C に達した後 1 h 保持した．捕集したシリンジ上部のガス 10 mL を水上置換により容量 30 mL のバイアル瓶に移した．バイアル瓶を静置し上部 5 mL を熱伝導度検出器 TCD を備えたガスクロマトグラフに導入し分析を行った．キャリアガスには前述の通り純度 99.9998 % Ar ガスを用い，キャリア圧力 600 kPa，カラム温度 130 °C，気化器温度 180 °C，TCD 温度 180 °C，TCD ブリッジ電流 60 mA とした．本実験で得られたガスクロマトグラムの水素が認められる保持時間 $t = 1 \sim 3$ min における出力値 I_v が 0.005 mV 以上の場合に得られた強度分布を水素によるものであるとした．強度分布を保持時間で積分した値を水素積分強度とし，同一手法により，20 ~ 250 Vol. ppm の水素標準ガスを用い絶対検量線法により検量を行った．試験片の形状を直径 20 mm，厚さ 4 mm の円筒形状と仮定し，水素の質量濃度として水素侵入量を評価した．

昇温脱離法による水素侵入量評価は，試験片全体から放出される水素総量を評価する手法である．一方，オーステナイト系ステンレス鋼は水素拡散係数が小さいため，試験片深さ方向に対して水素の分布が大きく変化している可能性がある．このため，水素分布深さ z_H を評価し，微小押込み試験における塑性変形深さ z_e と比較を行うために二次イオン質量分析法による分析を行った．一次ビームには Cs^+ を用い，ビーム電流 100 nA，バイアス電圧 15 keV とし，ラスタは $100 \times 100 \mu\text{m}$ の正方形とした．この条件において深さ 50 μm をスパッタするのに 150 min

Fig. 4 Schematic illustration of the setup for thermal desorption analysis.

要する．試験片はチャージ電流密度 $\rho_i = 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 \text{ mA/mm}^2$ ，チャージ時間 $t_c = 48 \text{ h}$ の条件において測定を行い，得られる強度分布を試験片の母材元素の一つである Cr のカウント数により正規化し，水素検出強度 I_H と表面からの深さ z がなす傾きの絶対値が 0.1 未満となった深さを水素侵入深さ z_H と定義した．試験片を高真空チャンバ内に設置するため表面極近傍 $5 \mu\text{m}$ の水素はスパッタ開始前に脱離してしまうが， $5 \mu\text{m}$ 以上の深さにおける水素分布深さの測定には影響を及ぼさないと考えられる．

3. 実験結果および考察

3・1 微小押込み試験による水素誘起硬化現象の評価

図 5 には水素チャージ前の試験片と，各電流密度条件においてチャージ時間 $t_c = 48 \text{ h}$ の水素チャージを施した試験片に対して微小押込み試験を行った際に得られた荷重－変位曲線を示す． $t_c = 48 \text{ h}$ の水素チャージにより，各試験片の最大押込み深さ $h_{\max}$ は，チャージ前の $h_{\max} = 2.62 \mu\text{m}$ から，電流密度 $\rho_i = 0.01 \text{ mA/mm}^2$ で $h_{\max} = 2.35 \mu\text{m}$ ， $\rho_i = 0.1 \text{ mA/mm}^2$ で $h_{\max} = 2.11 \mu\text{m}$ ， $\rho_i = 0.5 \text{ mA/mm}^2$ で $h_{\max} = 2.05 \mu\text{m}$ ， $\rho_i = 1.0 \text{ mA/mm}^2$ で $h_{\max} = 1.89 \mu\text{m}$ を示しており，最大押込み深さ $h_{\max}$ は最大 28 %の減少を示した．最大押込み深さの減少は試験片の硬化を意味している．また，このことから水素チャージ時の電流密度が高いほど硬化量が大きくなっていることがわかる．図 6 には，各チャージ電流密度 ρ_i における，水素誘起硬化率 $\Delta h_{\max}/h_{\max 0h}$ の水素チャージ時間に対する経時変化を示す．すべてのチャージ電流密度において，チャージ時間 t_c が増えるに従って水素誘起硬化率 $\Delta h_{\max}/h_{\max 0h}$ が上昇する傾向を示している．加えて，全ての実験点において同一チャージ時間では，チャージ電流密度 ρ_i の増加に伴い水素誘起硬化率 $\Delta h_{\max}/h_{\max 0h}$ が上昇している．また，各電流密度における水素チャージ時間の硬化率への影響を表す係数 D_i^* はチャージ電流密度 $\rho_i = 0.01 \text{ mA/mm}^2$ において 1.3×10^{-8} ， $\rho_i = 0.1 \text{ mA/mm}^2$ において 4.8×10^{-8} ， $\rho_i = 0.5 \text{ mA/mm}^2$ において 7.3×10^{-8} ， $\rho_i = 1.0 \text{ mA/mm}^2$ において 1.0×10^{-7} となっており，Fick の第 2 法則を元にした式(4)によって，試験片の硬化挙動を表現できること，チャージ電流密度 ρ_i が高いほど， D_i^* が大きく，単位チャージ時間における硬化量が大きいことがわかる．

図 7 には微小押込み試験の有限要素解析により得られた最大押込み荷重 $P_{\max}$ 時の圧子直下の相当塑性ひずみ ε_p の分布を示す．解析は未チャージの試験片および各チャージ電流密度における水素チャージ時間 $t_c = 48 \text{ h}$ の試験片に対して行った．塑性変形深さ z_ε は，相当塑性ひずみ $\varepsilon_p = 0$ となる直前の深さとした．未チャージ材における塑性変形深さは $z_\varepsilon = 62.5 \mu\text{m}$ ，チャージ電流密度 $\rho_i = 0.01 \text{ mA/mm}^2$ において $z_\varepsilon = 54.7 \mu\text{m}$ ， $\rho_i = 0.1 \text{ mA/mm}^2$ において $z_\varepsilon = 46.9 \mu\text{m}$ ， $\rho_i = 0.5 \text{ mA/mm}^2$ において $z_\varepsilon = 35.2 \mu\text{m}$ ， $\rho_i = 1.0 \text{ mA/mm}^2$ において $z_\varepsilon = 22.0 \mu\text{m}$ となっており，微小押込み試験では実際に圧子が侵入した深さである最大押込み深さ $h_{\max}$ よりも，はるかに深い影響領域を持つことが

Fig. 5 Load-displacement curve before and after 48 h hydrogen charging with each charging current density. The maximum indentation depth $h_{\max}$ decreases with increase in the charging current density. It means higher charging current density leads larger increase of hardness.

Fig. 6 Relationship between hydrogen-induced hardening rate $\Delta h_{\max}/h_{\max 0h}$ and hydrogen charging time t_c at each current density. In all of the charging current density ρ_i , hydrogen-induced hardening rate $\Delta h_{\max}/h_{\max 0h}$ shows similar change. This relation can be described by equation (4).

Fig. 7 Variation of equivalent plastic strain ε_p as a function of depth from surface z . By using finite element analysis, it appears that higher charging current density ρ_i leads lower equivalent plastic strain. Moreover, higher charging current density ρ_i leads lower depth of equivalent plastic strain z_e .

わかる。また、チャージ電流密度 ρ_i が増加することで塑性変形深さ z_e が小さくなっており、塑性変形が生じにくくなっていることがわかる。相当塑性ひずみ ε_p の減少は水素と転位の相互作用に起因し、水素が Cottrell 雰囲気 (Cottrell and Bilby, 1949)を形成し、転位の運動を阻害する効果(AL-Marahleh and El-Amoush, 2005; Murakami, et al.,2010), 水素がキンクの運動を阻害する効果(Kirchheim, 2012)などが原因として考えられる。

3・2 昇温脱離分析による水素侵入量評価

各チャージ条件において電解水素チャージした試験片に対し昇温脱離分析を行い、水素量を評価した結果を本節にて示す。図 8 には、未チャージの試験片および各電流密度の条件において $t_c = 48$ h の水素チャージを施した試験片から得られたガスクロマトグラムを水素の検出ピークが見られる保持時間 $t = 1 \sim 3$ min の範囲で示した。チャージ電流密度の増大により試験片に侵入する水素量が増加することがわかる。 $t_c = 48$ h の水素チャージ後の試験片の水素侵入量はチャージ電流密度 $\rho_i = 0.01$ mA/mm²において $C_H = 2.5$ wt. ppm, $\rho_i = 0.1$ mA/mm²において $C_H = 4.1$ wt. ppm, $\rho_i = 0.5$ mA/mm²において $C_H = 5.0$ wt. ppm, $\rho_i = 1.0$ mA/mm²において $C_H = 6.2$ wt. ppm であった。図 9 には各チャージ電流密度 ρ_i における、チャージ時間 t_c に対する水素侵入量 C_H を示す。なお、測定誤差はマーカサイズよりも小さい。電解水素チャージにより導入される水素量 C_H は、水素誘起硬化率と同様にチャージ時間の増加, およびチャージ電流密度の増加に伴い増加傾向を示す。図中には式(3)を用いて近似曲線を導入している。式(3)における係数 D_{CH}^* は、チャージ電流密度 $\rho_i = 0.01$ mA/mm²において 9.5×10^{-6} , $\rho_i = 0.1$ mA/mm²において 2.2×10^{-5} , $\rho_i = 0.5$ mA/mm²において 3.7×10^{-5} , $\rho_i = 1.0$ mA/mm²において 5.8×10^{-5} となっており、Fick の法則に従う拡散が起きていると仮定すると、チャージ電流密度 ρ_i を変化させることで、式(1)における表面水素濃度 c_0 が増加すると考えられる。

昇温脱離手法による水素量の評価は試験片全体からの水素量の評価となる。本研究では、試験片表面から試験片内部にかけて大きな濃度勾配が生じている可能性が高い。このため、水素誘起硬化率の変化は試験片に侵入した水素の分布深さを考慮して考察する必要がある。図 10 には二次イオン質量分析法により評価した各チャージ電流密度 ρ_i , 水素チャージ時間 $t_c = 48$ h における水素分布深さ z_H を示す。結果は、SUS316L の母材構成元素の 1 つである ⁵²Cr のカウント数により H のカウント数を除して正規化している。この結果より、水素の分布深さは Fick

Fig. 8 Chromatogram of hydrogen desorbed from 48 h hydrogen charging specimen in each charging current density ρ_i . This result shows larger current density leads more hydrogen entering to the specimen.

Fig. 9 Relationship between hydrogen content C_H and hydrogen charging time t_c at each current density ρ_i . The relation between hydrogen content C_H and hydrogen charging time t_c shows similar form to Fig. 6. In this figure, approximate curve are given by equation (3).

Fig. 10 Variation of hydrogen intensity I_H as a function of depth from surface z . This result shows the depth of hydrogen penetration z_H keeps constant regardless of charging current density ρ_i . It is to be accorded to the second law of Fick, the hydrogen penetration depth can be determined by the hydrogen diffusion coefficient of the material and the charge time.

の法則にほぼ従い、水素分布深さ z_H はチャージ電流密度 ρ_i の影響を受けていないことがわかる。各チャージ電流密度 ρ_i における水素分布深さ z_H の値は、チャージ電流密度 $\rho_i = 0.01 \text{ mA/mm}^2$ において $z_H = 56 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $\rho_i = 0.1 \text{ mA/mm}^2$ において $z_H = 51 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $\rho_i = 0.5 \text{ mA/mm}^2$ において $z_H = 58 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $\rho_i = 1.0 \text{ mA/mm}^2$ において $z_H = 56 \text{ }\mu\text{m}$ である。式(2)を用いて、SUS316L 中の水素拡散係数 D を求めると、その値は $D = 9.5 \times 10^{-16} \sim 1.2 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、文献値 (Murakami, et al., 2010) の範囲内である。このことから、チャージ電流密度 ρ_i によらず水素チャージ時間が同じであれば、水素拡散係数 D は一定であることがわかる。

未チャージ材における塑性変形深さ $z_e = 62.5 \text{ }\mu\text{m}$ に存在する水素が硬化に寄与すると考えると、昇温脱離分析により得た水素侵入量 C_H および有限要素解析結果を用いて、硬化に寄与する表面層における水素濃度 C_{Hsurf} を得ることができる。その値は、水素侵入量 C_H が最も小さなチャージ電流密度 $\rho_i = 0.01 \text{ mA/mm}^2$ チャージ時間 $t_c = 4 \text{ h}$ において $C_{Hsurf} = 73.6 \text{ wt. ppm}$ 、水素侵入量 C_H が最も大きなチャージ電流密度 $\rho_i = 1.0 \text{ mA/mm}^2$ チャージ時間 $t_c = 48 \text{ h}$ において $C_{Hsurf} = 399 \text{ wt. ppm}$ であった。

3・3 微小押込み試験による水素侵入量評価

水素は試験片に侵入することで格子を歪ませ、内部応力が生じる (Takakuwa, et al., 2014)。図 11 には、チャージ電流密度 $\rho_i = 1.0 \text{ mA/mm}^2$ で水素をチャージした試験片の内部応力 σ_{HS} を X 線回折法により測定した結果を示す。試験片には圧縮の内部応力が生じており、水素チャージ時間 t_c が大きくなるほどに、その値は大きくなる。圧縮応力によっても荷重—変位曲線は左に遷移するため、この影響を分離して評価する必要がある。

図 6 および図 9 より、図 12 には、昇温脱離手法により同定した水素侵入量 C_H と水素誘起硬化率 $\Delta h_{\max}/h_{\max 0h}$ の関係を示す。これらは線形の相関関係を示しその線形相関係数は $R = 0.98$ を示し、これらが無相関である確率は 0.001 % 未満である。また、先述の圧縮の内部応力が硬さに与える影響を既報 (Nishikawa and Soyama, 2011) を用いて推定し、その影響を除去した結果を図 12 中に白抜きのマークで示した。この結果より水素誘起硬化現象の原因は、水素侵入により試験片に生じる内部応力に起因する見かけの硬化だけではないことがわかる。白抜きのマークで示された水素誘起硬化率 $\Delta h_{\max}/h_{\max 0h}$ は水素と転位の相互作用に起因するものであると考えられ、内部応力に

Fig. 11 Relationship between hydrogen induced internal stress σ_{HIS} and hydrogen charging time t_c at current density $\rho_i = 1.0$ mA/mm². This result shows that hydrogen penetrating the surface of SUS316L causes compressive internal stress. The maximum value of σ_{HIS} is about -130 MPa. The compressive internal stress affects the result of the indentation test.

Fig. 12 Evaluation curve of the hydrogen content C_H by hydrogen-induced hardening rate $\Delta h_{max}/h_{max0h}$. This result shows there is a linear correlation between hydrogen content C_H and hydrogen-induced hardening rate $\Delta h_{max}/h_{max0h}$. No matter how different the hydrogen penetration depth z_H is, the hydrogen-induced hardening rate $\Delta h_{max}/h_{max0h}$ is same when the hydrogen content C_H of the specimen is same.

よる見かけの硬化率との比率は3:1である。

本実験では、チャージ電流密度 ρ_i およびチャージ時間 t_c を変化させて水素チャージを行った。チャージ電流密度 $\rho_i = 0.01 \text{ mA/mm}^2$ において48 hの水素チャージを施した試験片と、 $\rho_i = 1.0 \text{ mA/mm}^2$ において8 hの水素チャージを施した試験片は水素侵入量がそれぞれ2.51 wt. ppmおよび2.54 wt. ppmでありほぼ等しいが、水素侵入深さ z_H は、式(2)および、先述の水素拡散係数 D を用いると、 $\rho_i = 0.01 \text{ mA/mm}^2$ において $z_H = 56 \text{ }\mu\text{m}$ であるのに対し、 $\rho_i = 1.0 \text{ mA/mm}^2$ では $z_H = 23 \text{ }\mu\text{m}$ と大幅に異なる。しかし、本手法において評価指標とした水素誘起硬化率 $\Delta h_{\max}/h_{\max 0h}$ は、 $\rho_i = 0.01 \text{ mA/mm}^2$ において $\Delta h_{\max}/h_{\max 0h} = 0.097$ 、 $\rho_i = 1.0 \text{ mA/mm}^2$ では $\Delta h_{\max}/h_{\max 0h} = 0.096$ と等しい値を示しており、水素侵入量に対して水素誘起硬化率は良い応答性を示し、分布形状の影響は少ないといえる。

微小押込み試験の結果に影響を与えるのは表面層近傍の未チャージ材における塑性変形領域に存在する水素である。このためチャージ時間が長く水素侵入深さが大きい場合、水素誘起硬化率と水素侵入量の関係が線形関係を逸脱する事が考えられるが、このときは、押込み荷重を大きくするなど塑性変形深さ z_e を大きくすることで、線形関係からの逸脱を防ぐことができる可能性がある。

本報では、水素誘起硬化現象と水素侵入量の関係に焦点を当てているため水素誘起硬化現象のメカニズム解明は目的ではないが、水素と転位の相互作用による材料の硬化機構としては、fcc金属の八面体固溶位置や四面体固溶位置とよばれる格子間位置に固溶した水素が、圧子下で生成された転位の周囲を取り囲みCottrell雰囲気を形成し転位をピン止めする効果や、水素がキンクの運動を阻害する効果などが過去の報告より影響因子として考察できる。これらの現象は、ステンレス鋼の水素脆化機構と考えられている水素局所塑性変形助長理論(HELP)とは異なる現象である。

以上よりSUS316Lへの水素侵入量は球状圧子を用いた微小押込み試験により局所的に評価でき、水素分布をもつ面に対し走査的に微小押込み試験を行うことで、水素の二次元分布評価が可能であると考えられる。本結果より、金属材料への水素侵入量は微小押込み試験における最大押込み深さ $h_{\max}$ を用いて、一般化すると式(5)により表せる。

$$C_H = k \frac{\Delta h_{\max}}{h_{\max 0h}} \quad (5)$$

ここで、定数 k は、圧子形状および水素と転位の相互作用に依存し、本報における先端半径 $50 \text{ }\mu\text{m}$ の球状圧子とSUS316Lの組み合わせでは、 $k = 22.6$ である。

4. 結 言

異なる電解水素チャージ条件により水素を繰返しチャージしたオーステナイト系ステンレス鋼JIS SUS316Lに対し球状圧子を用いた微小押込み試験、昇温脱離法による水素侵入量の評価を行い、微小押込み試験結果による水素侵入量評価の可能性について検討を行った。得られた知見を以下に示す。

- (1) 水素をチャージしたJIS SUS316Lにおいて、表面層の硬化現象が発現し、それらは水素チャージ時の電流密度、およびチャージ時間が増加するほど硬化率も上昇する。水素チャージ時間と水素誘起硬化率の関係は、Fickの第2法則から得られる二次関数により近似が可能である。
- (2) SIMSで得られた電解水素チャージによる水素侵入深さは、Fickの第2法則に従うものでありチャージ電流密度の影響を受けずチャージ時間のみに依存する。この際の水素拡散係数 D は $10^{-16} \sim 10^{-15}$ オーダーであり文献値とよく一致する。
- (3) 水素侵入量と水素誘起硬化率には線形相関関係が見られる。本報で用いた微小圧子押込み試験の条件では水素侵入量と水素誘起硬化率の間で比例定数 $k = 22.6$ 、相関係数 $R = 0.98$ の強い相関関係を示すことからJIS SUS316Lに対し、球状圧子を用いた微小押込み試験により水素侵入量の評価が可能である。合わせて、水素分布をもつ面に対し走査的に微小押込み試験を行うことで、水素の二次元分布評価が可能であると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、公益財団法人JFE21世紀財団の技術研究助成、JSPS 科研費24360040、25820001の助成による

ものである。また本研究結果の一部は、東北大学サイバーサイエンスセンター大規模科学計算システムで得られたものであり、実験の一部は、東北大学 工学部・工学研究科 技術部 合同計測分析班の協力の下、得られたことをここに記して謝意を表する。

文 献

- AL-Marableh, G.S. and El-Amoush, A.S., Effect of cathodically charged hydrogen on the microhardness of pure copper, *American Journal of Applied Sciences*, Vol.2, No.2 (2005), pp.526–532.
- Birnbaum, H.K. and Sofronis, P., Hydrogen-enhanced localized plasticity, *Materials Science and Engineering A*, Vol.176, No.1–2 (1994), pp.191–202.
- Cottrell, A.H. and Bilby, B.A., Dislocation theory of yielding and strain aging of iron, *Proceedings of the Physical Society, Section A*, Vol.62, No.1 (1949), pp.49–62.
- Iost, A. and Vogt, J.B., Hardness variation in a cathodic hydrogen-charged austenitic stainless steel, *Scripta Materialia*, Vol.37, No.10 (1997), pp.1499–1504.
- 井藤賀久岳, 松尾尚, 織田章宏, 松永久生, 松岡三郎, 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, *日本機械学会論文集 A 編*, Vol.79, No.808 (2013), pp.1726–1740.
- Kirchheim, R., Solid solution softening and hardening by mobile solute atoms with special focus on hydrogen, *Scripta Materialia*, Vol.67, No.9 (2012), pp.767–770.
- 櫛田隆弘, 電気化学的水素透過法を用いた水素脆化の研究について, *材料と環境*, Vol.49, No.4 (2000), pp.195–200.
- Murakami, Y., Kanazaki, T. and Mine, Y., Hydrogen effect against hydrogen embrittlement, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.41, No.10 (2010), pp. 2548–2562.
- Nishikawa, M. and Soyama, H., Two-step method to evaluate equibiaxial residual stress of metal surface based on micro-indentation tests, *Materials and Design*, Vol.32, No.6 (2011), pp.3240–3247.
- Pérez, T.E. and Ovejero-García, J., Direct observation of hydrogen evolution in the electron microscope scale, *Scripta Metallurgica*, Vol.16, No. 2 (1982), pp.161–164.
- Pulkkinen, H., Papula, S., Todoschenko, O., Talonen, J. and Hänninen, H., Effect of inclusions and precipitates on hydrogen embrittlement of Mn-alloyed austenitic stainless steels, *Steel Research International*, Vol.84, No.10 (2013), pp.966–974.
- Schober, T. and Dieker, C., Observation of local hydrogen on nickel surfaces, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.14, No.11 (1983), pp.2440–2442.
- 高井健一, 二次イオン質量分析法による鉄鋼材料中の水素の可視化, *材料と環境*, Vol.49, No.5 (2000), pp.271–276.
- Takai, K., Chiba, Y., Noguchi, K. and Nozue, A., Visualization of the hydrogen desorption process from ferrite, pearlite and graphite by secondary ion mass spectrometry, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.33, No.8 (2002), pp.2659–2665.
- 高井健一, 村上耕太, 矢部宣明, 鈴木啓史, 萩原行人, Inconel625 と SUS316L の水素昇温脱離特性と電解チャージによる高圧水素ガス環境の模擬, *日本金属学会誌*, Vol.72, No.6 (2008), pp.448–456.
- Takakuwa, O. and Soyama, H., Using an indentation test to evaluate the effect of cavitation peening on the invasion of the surface of austenitic stainless steel by hydrogen, *Surface and Coatings Technology*, Vol.206, No.18 (2012a), pp.3747–3750.
- Takakuwa, O. and Soyama, H., Suppression of hydrogen-assisted fatigue crack growth in austenitic stainless steel by cavitation peening, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.37, No.6 (2012b), pp.5268–5276.
- Takakuwa, O., Mano, Y. and Soyama, H., Increase in the local yield stress near the surface of austenitic stainless steel due to invasion by hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.39, No.11 (2014), pp.6095–6103.
- 日本材料学会, X 線応力測定法標準---鉄鋼編---, JSMS-SD-5-02 (2002).
- Yokobori, A.T. Jr., Chinda, Y., Nemoto, T., Satoh, K. and Yamada, T., The characteristics of hydrogen diffusion and concentration around crack tip concerned with hydrogen embrittlement, *Corrosion Science*, Vol.44, No.3 (2002), pp.407–424.

- 横堀壽光, 櫛田隆弘, 大見敏仁, 解析解による溶接 HAZ 部の応力誘起水素拡散挙動解析と水素感受性評価, 日本金属学会誌, Vol.70, No.6 (2006), pp.489–494.
- 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 松本桂一, 山川宏二, 鉄鋼材料中の水素溶解量の新しい電気化学測定法, 防食技術, Vol.24, No.12 (1975), pp.651–658.

References

- AL-Marableh, G.S. and EI-Amoush, A.S., Effect of cathodically charged hydrogen on the microhardness of pure copper, American Journal of Applied Sciences, Vol.2, No.2 (2005), pp.526–532.
- Birnbaum, H.K. and Sofronis, P., Hydrogen-enhanced localized plasticity, Materials Science and Engineering A, Vol.176, No.1–2 (1994), pp.191–202.
- Cottrell, A.H. and Bilby, B.A., Dislocation theory of yielding and strain aging of iron, Proceedings of the Physical Society, Section A, Vol.62, No.1 (1949), pp.49–62.
- Iost, A. and Vogt, J.B., Hardness variation in a cathodic hydrogen-charged austenitic stainless steel, Scripta Materialia, Vol.37, No.10 (1997), pp.1499–1504.
- Itoga, H., Matsuo, T., Orita, A., Matsunaga, H. and Matsuoka, S., SSRT and fatigue crack growth properties of two types of high strength austenitic stainless steels in high pressure hydrogen gas, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A, Vol.79, No.808 (2013), pp.1726–1740 (in Japanese).
- Kirchheim, R., Solid solution softening and hardening by mobile solute atoms with special focus on hydrogen, Scripta Materialia, Vol.67, No.9 (2012), pp.767–770.
- Kushida, T., Research on hydrogen embrittlement by electrochemical hydrogen permeation technique, Zairyo-to-Kankyo, Vol.49, No.4 (2000), pp.195–200 (in Japanese).
- 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.
- Nishikawa, M. and Soyama, H., Two-step method to evaluate equibiaxial residual stress of metal surface based on micro-indentation tests, Materials and Design, Vol.32, No.6 (2011), pp.3240–3247.
- Pérez, T.E. and Ovejero-García, J., Direct observation of hydrogen evolution in the electron microscope scale, Scripta Metallurgica, Vol.16, No. 2 (1982), pp.161–164.
- Pulkkinen, H., Papula, S., Todoschenko, O., Talonen, J. and Hänninen, H., Effect of inclusions and precipitates on hydrogen embrittlement of Mn-alloyed austenitic stainless steels, Steel Research International, Vol.84, No.10 (2013), pp.966–974.
- Schober, T. and Dieker, C., Observation of local hydrogen on nickel surfaces, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.14, No.11 (1983), pp.2440–2442.
- Takai, K., Visualization of hydrogen in steel by secondary ion mass spectrometry, Zairyo to Kankyo, Vol.49, No.5 (2000), pp.271–276 (in Japanese).
- Takai, K., Chiba, Y., Noguchi, K. and Nozue, A., Visualization of the hydrogen desorption process from ferrite, pearlite and graphite by secondary ion mass spectrometry, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.33, No.8 (2002), pp.2659–2665.
- Takai, K., Murakami, K., Yabe, N., Suzuki, H. and Hagiwara, Y., Properties of thermal hydrogen desorption and substitution of high pressure gas charging by electrolysis charging for Inconel 625 and SUS 316L, Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, Vol.72, No.6 (2008), pp.448–456 (in Japanese).
- Takakuwa, O. and Soyama, H., Using an indentation test on evaluate the effect of cavitation peening on the invasion of the surface of austenitic stainless steel by hydrogen, Surface and Coatings Technology, Vol.206, No.18 (2012a), pp.3747–3750.
- Takakuwa, O. and Soyama, H., Suppression of hydrogen-assisted fatigue crack growth in austenitic stainless steel by cavitation peening, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.37, No.6 (2012b), pp.5268–5276.
- Takakuwa, O., Mano, Y. and Soyama, H., Increase in the local yield stress near the surface of austenitic stainless steel due to invasion by hydrogen, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.39, No.11 (2014), pp.6095–6103.

The Society of Materials Science, Japan, standard for X-ray stress measurement---Iron and Steel---, JSMS-SD-5-02 (2002) (in Japanese).

Yokobori, A.T. Jr., Chinda, Y., Nemoto, T., Satoh, K. and Yamada, T., The characteristics of hydrogen diffusion and concentration around crack tip concerned with hydrogen embrittlement, Corrosion Science, Vol.44, No.3 (2002), pp.407–424.

Yokobori, A.T. Jr., Kushida, T. and Ohmi, T., The stress induced hydrogen diffusion behavior and the sensitivity of hydrogen embrittlement at the heat affected zone of weld part based on analytical solution, Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, Vol.70, No.6 (2006), pp.489–464 (in Japanese).

Yoshizawa, S., Tsuruta, T., Matsumoto, K. and Yamakawa, K., A new electrochemical method for the determination of hydrogen content in steel, Corrosion Engineering, Vol.24, No.12 (1975), pp.651–658 (in Japanese).

付 録

3.2 節においてガスクロマトグラフを用いた昇温脱離手法による水素量の測定を行った。この際に水素標準ガスを用い絶対検量線法により水素の定量を行った。この結果より水素量の同定に用いた検量線を図 A1 に示す。このとき、校正式は式(A1)で示され、この相関係数は、 $R = 0.99$ であった。

$$C_H = (62.7 \pm 0.4)Q \quad (A1)$$

Fig. A1 Calibration curve of the gas chromatograph system showing the relationship between an integrated intensity Q and a hydrogen content C_H .