−45 °C, 106 MPa 水素ガス中における オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の SSRT 特性

松岡 三郎^{*1}, 佐藤 豊幸^{*2}, 山口 則和^{*2}, 濱田 繁^{*3}, 中村 眞実^{*4}, 松永 久生^{*3}

SSRT properties of austenitic stainless steel weld metals in hydrogen gas at −45 °C and 106 MPa

Saburo MATSUOKA^{*1}, Toyoyuki SATO^{*2}, Norikazu YAMAGUCHI^{*2}, Shigeru HAMADA^{*3},
Masami NAKAMURA^{*4} and Hisao MATSUNAGA^{*3}

^{*1,*4}Research center for Hydrogen Industrial Use and Storage, Kyushu University

744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395, Japan

^{*2}TAIYO NIPPON SANSO

3054-3 Shimokurosawa, Takane-cho, Hokuto-shi, Yamanashi 408-0015, Japan

^{*3}Department of Mechanical Engineering, Kyushu University

744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395, Japan

Received 21 March 2016

Abstract

In order to study the hydrogen embrittlement behavior of austenitic stainless steel weld metals, slow strain rate tensile (SSRT) tests were performed in 106 MPa hydrogen gas at −45 °C. Tensile specimens, in which whole of the gauge section consists of weld metals, were machined out from a TIG welded round bar. The base metal of multi-pass welded bars was SUS316 (hi-Ni), and the filler metals were 317L, 316 and 316L. The nickel equivalent values of SUS316 (hi-Ni) base metal, and 317L, 316 and 316L weld metals were 29.69, 29.99, 28.87 and 28.27 mass %, respectively. Two series of weld metals were tested; one was as-welded metal, and the other was post-welded solution-treated weld metal. The relative reduction of area, RRA, was 0.55 for 317L as-welded metal, and approximately 0.9 for SUS316 (hi-Ni) base metal and 317L, 316 and 316L post-welded solution-treated weld metals. The result indicated that the resistance against hydrogen embrittlement was recovered by the post-welded solution-treatment. The fracture surface of SUS316 (hi-Ni) base metal and 317L post-welded solution-treated weld metal was entirely covered with dimples, whereas the fracture surface of 316 and 316L post-welded solution-treated weld metals was covered with dimples and quasi-cleavages. Accordingly, it was concluded that 317L post-welded solution-treated weld metal with the highest nickel equivalent had excellent resistance against hydrogen embrittlement, which was recommended for use in high-pressure hydrogen components.

Key words : Austenitic stainless steel weld metals, Hydrogen embrittlement, Relative reduction of area, Post-welded solution-treatment

1. 緒 言

燃料電池自動車は 2014 年 12 月にトヨタ自動車から発売され、70 MPa 級水素ステーションの建設が大都市圏を中心に約 100 ヶ所で進められている(NEDO 水素エネルギー白書, 2014). 水素ガスは約 3 分間で急速充填されるが、その際、高圧水素ガスを予冷する必要がある。これに伴い、設計圧力 106 MPa に対し、水素ガスの最低温度 −45 °C が、水素ステーションにおける最も厳しい使用条件として設定されている。このような高圧・低温の水素

No.16-00109 [DOI:10.1299/transjsme.16-00109], J-STAGE Advance Publication date : 7 July, 2016

^{*1} 正員, 永年会員, 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} 大陽日酸 (株) (〒408-0015 山梨県北杜市高根町下黒澤 3054-3)

^{*3} 正員, 九州大学大学院工学研究院

^{*4} 九州大学 水素材料先端科学研究センター (HYDROGENIUS)

E-mail of corresponding author: nakamura.masami.432@m.kyushu-u.ac.jp

ガス中で使用できる材料として、一般高圧ガス保安規則の機能性基準の運用（平成 24 年 12 月 26 日）（高圧ガス協会, 2011),(山田, 小林, 2012)において、ニッケル当量 (Ni 当量, 式(1)参照) が 28.5 mass % 以上のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316 (hi-Ni) と SUS316L (hi-Ni) が示されている。一般高圧ガス保安規則の機能性基準の運用の概要については 3.4 節で後述する。70 MPa 級水素ステーションで SUS316 (hi-Ni) あるいは SUS316L

(hi-Ni) のパイプを接続する場合、水素脆化の懸念がある溶接継手ではなく、機械継手であるコーンアンドスレッド継手が多く用いられている。コーンアンドスレッド継手に関しては、施工が難しいことや定期的な保守点検（トルクチェックなど）が必要であることに加えて、水素ガス漏洩の事例も多く報告されている。このような状況の中、漏洩の心配がない溶接継手の水素ステーションで使用する事が強く望まれている。しかし、コーンアンドスレッド継手の場合には高強度の冷間加工材が使用できるが、溶接継手の場合には使用できない。そのため、コーンアンドスレッド継手と比較して、溶接継手ではパイプの肉厚が厚くなる。

本研究では、水素ステーションで想定される最低温度と設計圧力の組み合わせ、すなわち $-45^{\circ}\text{C} \cdot 106 \text{ MPa}$ の水素ガス中で低歪速度引張試験 (SSRT 試験) を行い、オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属 317L, 316, 316L の水素脆性を明らかにする。過去にオーステナイト系ステンレス鋼の溶接継手を用いた SSRT 試験(平田他, 2013), (Brooks and West, 1981)と弾塑性破壊靱性試験を行った研究によると、水素によって溶接金属の絞り (RA) と弾塑性破壊靱性値 (J_{IC}) は大きく低下する。水素による RA と J_{IC} の低下は、溶接割れを防ぐための δ フェライト (初析フェライト) の増加に伴い顕著になると報告されている(Brooks and West, 1981),(Jackson et al., 2012)。本研究では、溶接後に溶体化熱処理を行って δ フェライトを無くすことにより、 $-45^{\circ}\text{C} \cdot 106 \text{ MPa}$ 水素ガス中でも溶接金属の RA は低下しないことを示す。これは、70 MPa 級水素ステーションでオーステナイト系ステンレス鋼パイプを溶接して使用できることを意味する。

2. 実験方法

これまでに、高圧水素ガス中 SSRT 試験によって、オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化特性が調べられている (井藤賀他, 2013),(Marchi et al., 2010), (山田, 小林, 2012)。高圧水素ガス中 SSRT 試験は ASTM G 142 (ASTM, 2011)で規定されている。図 1 は ASTM G 142 に示されている引張試験片である。この引張試験片をパイプや板の突合せ溶接継手の溶接金属部分から採取することは困難である。そこで、図 2 に示すように、多層肉盛溶接丸棒から図 1 の引張試験片を試験部全体 (直径 6 mm, 平行部長さ 30 mm) が溶接金属になるように採取した。SSRT 試験には、多層肉盛溶接を行ったままのものと、多層肉盛溶接後に溶体化熱処理を施したものの 2 種類を供した。以後、前者を溶接まま試験片、後者を溶体化試験片と呼ぶ。

Fig. 1 Tensile specimen (mm).

Fig. 2 Multi-pass welded material.

多層肉盛溶接丸棒の母材にはオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316 (hi-Ni) を用いた。多層肉盛溶接は、3 種類のオーステナイト系ステンレス鋼溶加材 317L, 316, 316L を用いて、TIG (Tungsten Inert Gas) 溶接で行った。溶接電流は 120 A とし、シールドガスとして純アルゴンガスを用いた。表 1 と表 2 に母材と溶加材の化学成分を示す。ミルシートに記載されている取鍋分析値に加え、母材または溶接金属から採取した試料の化学成分分析による製品分析値を示した。なお、製品分析では Cu を分析していない。取鍋分析値と製品分析値はほぼ一致し、ど

ちらも JIS 規格範囲内であった。表 1 と表 2 には、次式(平山, 小切間, 1970)で Ni 当量 (mass %) を計算して示した。

$$\text{Nieq} = 12.6[\text{C}] + 0.35[\text{Si}] + 1.05[\text{Mn}] + [\text{Ni}] + 0.65[\text{Cr}] + 0.98[\text{Mo}] \quad (1)$$

ここで、[]内の元素量の単位は mass % である。溶加材 316L の製品分析値による Ni 当量は、一般高圧ガス保安規則の機能性基準の運用(高圧ガス協会, 2011)に示されている 28.5 mass % よりわずかに小さくなった。その他の材料の Ni 当量は 28.5 mass % より大きくなった。

SSRT 試験のひずみ速度は、ASTM G 142(ASTM, 2011)にしたがって $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ とした。水素ガス条件は、 $-45^\circ \text{C} \cdot 106 \text{ MPa}$ とした。水素ガス純度は 5N (99.999 %) である。また、比較データを取得するために、 $-45^\circ \text{C} \cdot 0.1 \text{ MPa}$ 窒素ガス中でも SSRT 試験を行った。SSRT 試験の開始は、水素ガス条件が $-45^\circ \text{C} \cdot 106 \text{ MPa}$ に設定できた直後とし、予チャージは行っていない。これは、室温・10000 psi (69 MPa) 水素ガス中における低合金鋼 A302, オーステナイト系ステンレス鋼 310, チタン合金 Ti-6Al-4V の SSRT 特性(Walter and Chandler, 1968)に関して、いずれの供試材に最大 24 時間の予チャージを行っても、SSRT 特性に影響を及ぼさない報告を参考としている。

多層肉盛溶接丸棒の母材と溶接金属の微視組織を電子線後方散乱回折法 (EBSD) で調べた。また、SSRT 試験後の引張試験片の破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

Table 1 Chemical composition of SUS316 (hi-Ni) base metal (mass %) and nickel equivalents, Nieq (mass %).

		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nieq
Product analysis ¹⁾		0.078	0.50	1.63	0.004	0.0015	13.38	16.87	2.53	29.69
Ladle analysis		0.070	0.48	1.74	0.004	0.003	13.53	16.95	2.51	29.88
Requirement ²⁾	min.	-	-	-	-	-	13.00	16.00	2.00	-
	max.	0.080	1.00	2.00	0.045	0.030	14.00	18.00	3.00	-

1) Performed by authors

2) JIS G 4303 “Stainless steel bars”

Table 2 Chemical composition of weld metals (mass %) and nickel equivalents, Nieq (mass %).

(a) 317L weld metal

		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Nieq
Product analysis ¹⁾		0.009	0.46	1.57	0.023	0.0025	12.91	18.73	3.04	-	29.99
Ladle analysis		0.011	0.44	1.56	0.024	0.002	13.06	18.59	3.04	0.14	30.05
Requirement ²⁾	min.	-	-	1.00	-	-	13.00	18.50	3.00	-	-
	max.	0.030	0.65	2.50	0.030	0.030	15.00	20.50	4.00	0.75	-

(b) 316 weld metal

		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Nieq
Product analysis ¹⁾		0.032	0.47	1.62	0.024	0.0010	12.14	19.10	2.19	-	28.97
Ladle analysis		0.036	0.47	1.54	0.023	0.001	12.07	18.93	2.10	0.26	28.67
Requirement ²⁾	min.	-	-	1.00	-	-	11.00	18.00	2.00	-	-
	max.	0.08	0.65	2.50	0.030	0.030	14.00	20.00	3.00	0.75	-

1) Performed by authors

2) JIS Z 3221 “Stainless steel rods, wires and strip electrodes for welding”

Table 2 Chemical composition of weld metals (mass %) and nickel equivalents, Nieq (mass %).
(c) 316L weld metal

		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Nieq
Product analysis ¹⁾		0.009	0.41	1.58	0.024	0.0010	12.20	18.56	2.13	-	28.27
Ladle analysis		0.010	0.41	1.57	0.024	0.002	12.35	18.77	2.08	0.16	28.51
Requirement ²⁾	min.	-	-	1.00	-	-	11.00	18.00	2.00	-	-
	max.	0.030	0.35	2.50	0.030	0.030	14.00	20.00	3.00	0.75	-

1) Performed by authors

2) JIS Z 3221 “Stainless steel rods, wires and strip electrodes for welding”

3. 実験結果と考察

3・1 組織のEBSD像

図3に多層肉盛溶接丸棒の母材 SUS316 (hi-Ni) の組織のEBSD像を示す。図4～7に多層肉盛溶接丸棒の溶接金属の組織のEBSD像を示す。図4は溶加材 317L で溶接したままの組織であり、図5～7は溶加材 317L, 316, 316L で溶接した後に溶体化熱処理した組織である。図3(a)の低倍率 IPF (Inverse Pole Figure) に示すように、SUS316 (hi-Ni) の母材組織は細粒の等軸晶であったのに対して、図4(a)に示した 317L の溶接まま組織は粗粒の柱状晶であった。図4(c)の高倍率 PHASE において、緑色部は γ 相、赤色部は α 相を示す。この α 相は、過去に水素脆化特性を低下させると報告されている δ フェライト (Brooks and West, 1981),(平田他, 2013),(Jackson et al., 2012),(Somerday et al., 2009)である。 δ フェライトの面積率は8.1 %であった。図5(a)～7(a)の低倍率 IPF で示した 317L, 316, 316L 溶接後溶体化組織は等軸晶であったが、図3(a)の低倍率 IPF で示した SUS316 (hi-Ni) 母材組織に比べ、粗粒になっていた。また、図5(c)～7(c)に示した高倍率の PHASE においても、 δ フェライトはほとんど検出されなかった。

Fig. 3 EBSD images of SUS316 (hi-Ni) base metal.

Fig.4 EBSD images of 317L as-welded metal.

Fig.5 EBSD images of 317L post-welded solution-treated weld metal.

Fig.6 EBSD images of 316 post-welded solution-treated weld metal.

Fig.7 EBSD images of 316L post-welded solution-treated weld metal.

3・2 応力-変位曲線

図 8 に, SUS316 (hi-Ni) 母材試験片の SSRT 試験で得られた応力-ストローク変位曲線を示す. $-45^{\circ}\text{C} \cdot 0.1$ MPa 窒素ガス中では, 引張強さ $\sigma_{B,N} = 756$ MPa, 絞り $\phi_N = 83\%$ であったのに対し, $-45^{\circ}\text{C} \cdot 106$ MPa 水素ガス中では, $\sigma_{B,H} = 734$ MPa, $\phi_H = 85\%$ となり, 引張強さと絞りの低下は見られなかった. 過去の研究においても, Ni 当量が高く安定なオーステナイト組織を有する SUS316 (hi-Ni) は, 高圧水素ガス環境中において良好な耐水素性を示すことが報告されている(Matsuoka et al., 2016).

図 9 に, 溶接まま材の試験結果の例として, 317L 溶接まま試験片の応力-ストローク変位曲線を示す. 前述のように, 使用した引張試験片の試験部全体 (直径 6 mm, 平行部長さ 30 mm) が溶接金属である. $-45^{\circ}\text{C} \cdot 0.1$ MPa 窒素ガス中では, $\sigma_{B,N} = 726$ MPa, $\phi_N = 58\%$ であった. 図 8 の SUS316 (hi-Ni) 母材試験片と比べると, 317L 溶接まま試験片の $\sigma_{B,N}$ はほぼ同等であるが, ϕ_N は低いことがわかる. すなわち, -45°C においては, 0.1 MPa 窒素ガスのような不活性ガス中でも, 317L 溶接金属の延性は SUS316 (hi-Ni) 母材に比べて劣る. 一方, $-45^{\circ}\text{C} \cdot 106$ MPa 水素ガス中では, $\sigma_{B,H} = 692$ MPa, $\phi_H = 32\%$ であった. 窒素ガス中に比べて, 水素ガス中において引張強さはほとんど低下しなかったが, 絞りはほぼ半分に低下した. 水素脆化の指標として, 相対絞り $RRA = \phi_H / \phi_N$ が広く用いられている(井藤賀他, 2013),(Marchi et al., 2010),(山田, 小林, 2012). 317L 溶接まま試験片では, $RRA = 0.55$ となった. また, SUS316 (hi-Ni) 母材試験片の $\phi_N = 83\%$ を用いると, $RRA = 0.38$ となる. すなわち, 溶接状態のままの 317L 溶接金属の延性は, $-45^{\circ}\text{C} \cdot 106$ MPa の水素ガス中において大きく低下する.

図 10 に, 317L, 316, 316L 溶体化試験片の応力-ストローク変位曲線を示す. 図 9 の 317L 溶接まま試験片の結果と図 10(a) の 317L 溶体化試験片の結果を比べると, $-45^{\circ}\text{C} \cdot 0.1$ MPa 窒素ガス中のみならず, $-45^{\circ}\text{C} \cdot 106$ MPa 水素ガス中においても, 破断伸びは溶接後の溶体化熱処理により約 2.5 倍大きくなっていることがわかる. これに対応し, 絞りも大幅に大きくなり, 窒素ガス中で $\phi_N = 84\%$, 水素ガス中で $\phi_H = 76\%$ となり, $RRA = 0.90$ となった. このことは, 溶接後の溶体化熱処理で 317L 溶接金属はほとんど水素脆化しなくなったことを示している. 同様な傾向は, 図 10(b) の 316 溶体化試験片, 図 10(c) の 316L 溶体化試験片においても確認された. 相対絞りは, 316 溶体化試験片で $RRA = 0.90$, 316L 溶体化試験片で $RRA = 0.87$ であった.

一方, 317L, 316, 316L 溶体化試験片の 0.2% 耐力および引張強さは, いずれも溶接まま試験片と比較して低下していた. これは, 図 5~7 の EBSD 像に示されているように, 溶接後溶体化熱処理によって結晶粒が粗大化したことに起因する. 高圧ガス保安法の特設設備検査規則(高圧ガス協会, 2011)における規定最小引張強さは, SUS316 で 520 MPa, SUS317L および SUS316L で 480 MPa とされ, また, JIS G 4303(JIS, 2014)における降伏応力と引張強さは, SUS316 で 205 MPa 以上と 520 MPa 以上, SUS317L および SUS316L で 175 MPa 以上と 480 MPa 以上とされている. これらの強度基準に対して, 図 8~10 に示すように, 317L, 316, 316L 溶体化試験片の 0.2% 耐力と引張強さはいずれも高圧ガス保安法特設設備検査規則および JIS 規格を満たしていた.

Fig. 8 Stress-displacement curve of SUS316 (hi-Ni) base metal.

Fig. 9 Stress-displacement curve of 317L as-welded metal.

Fig. 10 Stress-displacement curves of post-welded solution-treated weld metals. The relative reduction of area, RRA, of 317L as-welded metal was 0.55, whereas that of 317L post-welded solution-treated weld metal was 0.90 as well as SUS316 (hi-Ni) base metal. The result indicated that the resistance of 317L weld metal against hydrogen embrittlement was recovered to that of SUS316 (hi-Ni) base metal by the post-welded solution-treatment. 316 and 316L weld metal also showed the trend similar to 317L weld metal.

3・3 引張破面

図 11 に, SUS316 (hi-Ni) 母材試験片の引張破面の SEM 像を示す. $-45^{\circ}\text{C} \cdot 0.1\text{ MPa}$ 窒素ガス中と $-45^{\circ}\text{C} \cdot 106\text{ MPa}$ 水素ガス中のいずれにおいても, マクロ破壊形態は明瞭なカップアンドコーン破壊であった. ミクロ的には破面の全体はディンプル (D) であった.

図 12 に 317L 溶接まま試験片の引張破面の SEM 像を示す. $-45^{\circ}\text{C} \cdot 0.1\text{ MPa}$ 窒素ガス中では, マクロ破壊形態は明瞭なカップアンドコーンとはならなかったものの, ミクロ的には破面は全体がディンプルで覆われていた (図 12(a)). $-45^{\circ}\text{C} \cdot 106\text{ MPa}$ 水素ガス中では, 破面は擬へき開領域 (QC) とディンプル領域 (D) に分かれていた (図 12(b)). 水素ガス中で擬へき開領域が形成されたことに伴い, 図 9 に示したように, 絞りが大幅に低下したと考えられる. このような擬へき開領域は, 引張過程において, 表面き裂の発生と進展が水素で助長されることにより生じることが, これまでの著者らの研究で明らかになっている (Matsunaga et al., 2015a, 2015b). また, 擬へき開領域には縦割れが形成されていた. 縦割れは溶接による柱状晶 (図 4) と関係すると思われる.

図 13~15 に, 317L, 316, 316L 溶体化試験片の引張破面の SEM 像を示す. $-45^{\circ}\text{C} \cdot 0.1\text{ MPa}$ 窒素ガス中では, 317L, 316, 316L 溶体化試験片は全てカップアンドコーン破壊し, 破面はディンプルで覆われていた (図 13(a), 図 14(a), 図 15(a)). $-45^{\circ}\text{C} \cdot 106\text{ MPa}$ 水素ガス中では, 317L 溶体化試験片はカップアンドコーン破壊し, 破面はディンプルで覆われていた (図 13(b)). しかし, 316 と 316L の溶体化試験片はカップアンドコーン破壊の形態を示したものの, 破面にはディンプル領域に加えて擬へき開領域も形成され, さらに試験片表面には 2 次き裂が残されていた (図 14(b), 図 15(b)).

Fig. 11 SEM images of SUS316 (hi-Ni) base metal.

(b1) Top view

(b2) Side view

(b3) Magnification of A

(b4) Magnification of B

(b) In 106 MPa hydrogen gas at -45°C

Fig. 11 SEM images of SUS316 (hi-Ni) base metal.

(a1) Top view

(a2) Side view

(a3) Magnification of A

(a4) Magnification of B

(a) In 0.1 MPa nitrogen gas at -45°C

Fig. 12 SEM images of 317L as-welded metal.

(b1) Top view

(b2) Side view

(b3) Magnification of A in Fig. (b1)

(b4) Magnification of B in Fig. (b1)

(b5) Magnification of C in Fig. (b4)

(b) In106 MPa hydrogen gas at -45°C

Fig. 12 SEM images of 317L as-welded metal.

(a1) Top view

(a2) Side view

(a3) Magnification of A

(a4) Magnification of B

(a) In 0.1 MPa nitrogen gas at -45°C

(b1) Top view

(b2) Side view

(b3) Magnification of A

(b4) Magnification of B

(b) In 106 MPa hydrogen gas at -45°C

Fig. 13 SEM images of 317L post-welded solution-treated weld metal. The fracture surface of 317L post-welded solution-treated weld metal was entirely covered with dimples in contrast to that of 317L as-welded metal.

(a1) Top view

(a2) Side view

(a3) Magnification of A

(a4) Magnification of B

(a) In 0.1 MPa nitrogen gas at -45°C

(b1) Top view

(b2) Side view

(b3) Magnification of A

(b4) Magnification of B

(b) In 106 MPa hydrogen gas at -45°C

Fig. 14 SEM images of 316 post-welded solution-treated weld metal. The fracture surface was covered with dimples and quasi-cleavages. Additionally, secondary cracks existed on the surface of specimen.

(a1) Top view

(a2) Side view

(a3) Magnification of A

(a4) Magnification of B

(a) In 0.1 MPa nitrogen gas at -45°C

(b1) Top view

(b2) Side view

(b3) Magnification of A

(b4) Magnification of B

(b) In 106 MPa hydrogen gas at -45°C

Fig. 15 SEM images of 316L post-welded solution-treated weld metal. The fracture surface was covered with dimples and quasi-cleavages. Additionally, secondary cracks existed on the surface of specimen.

3・4 相対絞りとNi当量の関係

一般高圧ガス保安規則の機能性基準の運用(平成24年12月26日)(高圧ガス協会, 2011)において,「オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316 と SUS316L であって,規格材料の引張試験又はミルシートにおける絞りが75%以上,かつNi当量が,その常用の温度が-40℃以上-10℃未満である場合にあって28.5 mass %以上であるものは,その常用の圧力が70 MPa以下の水素ガス中で使用できる」ことが示された.この他に, Ni 当量が27.4 mass %と26.3 mass %の場合の運用についても示されている.

上述のNi当量が28.5 mass %以上である機能性基準の運用の見直しは次のようにして行われた(山田, 小林, 2012). 文献調査を行って SUS304, SUS316, SUS316L の SSRT 試験データを集める. その中から選択した温度-123~-40℃, 圧力40~70 MPaの水素ガス中の SSRT 試験データを相対絞り RRA と Ni 当量 Nieq の関係でプロットし, 次式で近似する.

$$RRA = A + B \tanh [(Nieq - D) / C] \quad (2)$$

ここで, $A = 60, B = 40, C = 1.339, D = 27.76$ である. Nieq は式(1)で計算する. 温度-123~-40℃, 圧力40~70 MPaの水素ガス中の RRA と Nieq の関係はほぼ一致するので, 式(2)を-40℃, 70 MPa水素ガス中の試験結果に対する近似式とする. 得られた近似曲線を図16に実線で示す.

次に, 水素の影響が少ないオーステナイト系ステンレス鋼の判定式として, 次式を用いる(山田, 小林, 2012).

$$[\text{引張試験又はミルシートの絞り}] \times RRA \geq \text{規格の絞り} \quad (3)$$

上述の一般高圧ガス保安規則の機能性基準の運用(高圧ガス協会, 2011)では, SUS316 と SUS316L の引張試験で得られた絞りまたはミルシートに記載の絞りが75%以上であることが要求されている. 一方, JIS 規格では, SUS316 と SUS316L の絞りは60%以上であることが要求される. 75%と60%の絞りを式(3)に代入すると, $RRA \geq 0.8$ となる. $RRA \geq 0.8$ と式(2)(図16の実線)から, 上述の機能性基準の運用(高圧ガス協会, 2011)で示された $Nieq \geq 28.5 \text{ mass \%}$ が得られる. すなわち, 機能性基準の運用の見直し前は, $RRA \approx 1.0$ となる水素の影響がない材料の使用しか認められていなかったが, 機能性基準の運用の見直し後では, $RRA \geq 0.8$ を満たす材料が水素の影響が少ない材料として認められたことになる.

以上をもとに, オーステナイト系ステンレス溶接金属の水素脆性を検討すると, 次のようになる.

- (1) 図8に示したように, 表1で $Nieq = 29.69 \text{ mass \%}$ の SUS316 (hi-Ni) 母材試験片の絞りは-45℃・0.1 MPa 窒素ガス中で $\phi_N = 83 \%$, -45℃・106 MPa 水素ガス中では $\phi_H = 85 \%$ であった. その結果, 相対絞りは $RRA = 1.02$ となり, 図16において RRA と Nieq の関係 (■) は実線の近似式と一致した. したがって, SUS316 (hi-Ni) 母材は機能性基準の運用(高圧ガス協会, 2011)の要求を満たす.
- (2) 図9に示したように, 317L 溶接まま試験片の絞りは-45℃・0.1 MPa 窒素ガス中で $\phi_N = 58 \%$ であった. この値は機能性基準の運用(高圧ガス協会, 2011)で要求される引張試験における絞り75%より小さい. -45℃・106 MPa 水素ガス中では絞りは $\phi_H = 32 \%$ とさらに小さい. その結果, 相対絞りは $RRA = 0.55$ となり, $RRA \geq 0.8$ を満足しない. また, 図16に317L溶接まま試験片の RRA と Nieq の関係を●記号で示すが, 実線の近似曲線の下側に大きく外れている. したがって, 溶接状態ままの317L溶接金属は, 水素ガス中のみならず, 窒素ガスのような不活性ガス中においても機能性基準の運用(高圧ガス協会, 2011)の要求を満たさない.
- (3) 図10に示したように, 317L, 316, 316L 溶体化試験片の絞りは, -45℃・0.1 MPa 窒素ガス中では $\phi_N \geq 84 \%$, -45℃・106 MPa 水素ガス中では $\phi_H \geq 73 \%$ であった. その結果, 相対絞りは $RRA \geq 0.87$ となり, 図16に示すように, 317L, 316, 316L 溶体化引張試験片の RRA と Nieq の関係 (●, ▲, ◆) は実線の近似曲線とよく一致した. したがって, 溶接後に溶体化熱処理を施した317L, 316, 316L溶接金属は, 機能性基準の運用(高圧ガス協会, 2011)の要求を満たし, ほとんど水素による延性低下を起こさないと結論できる. なお, 図13~15に示した破面の SEM 像からは, 3つの溶接金属のうちで317L溶接金属が最も優れた耐水素性を有

することがわかる. Ni 当量が最も高い 317L 溶体化試験片では, 破面には擬へき開領域が形成されず, かつ試験片表面には 2 次き裂が残っていない (図 13).

以上の検討から, 次のことが期待できる. Ni 当量が 28.5 mass % 以上である SUS316 製パイプを Ni 当量が 28.5 mass % 以上である 317L 溶加材を用いて溶接する. 溶接されたパイプに溶体化熱処理を施す. このようにして製造したパイプ溶接継手は, 水素ステーションで想定される最低温度と設計圧力の組み合わせ, すなわち $-45^{\circ}\text{C} \cdot 106\text{ MPa}$ の水素ガス中でもほとんど水素脆化しない. 溶接後の溶体化熱処理で水素脆化の懸念を取り除いたパイプ溶接継手の使用により, 水素ステーションの安全性を確保しつつ, 機械継手であるコンアンドスレッド継手で懸念される水素ガス漏洩も払拭できる. 水素ステーションで使用される部材には比較的小型のものが多いため, 溶体化熱処理が容易に実施できることも本手法のメリットである.

Fig. 16 Relationship of relative reduction of area, RRA, and nickel equivalent, Nieq. SSRT properties of 317L, 316 and 316L post-welded solution-treated weld metals were well consistent with the approximate curve on the relationship of RRA and Nieq, which was concluded that 317L, 316 and 316L weld metals caused little or no hydrogen embrittlement by post-welded solution-treatment.

4. 結 言

オーステナイト系ステンレス鋼の母材 SUS316 (hi-Ni) (Nieq = 29.69 mass %) に 3 種類の溶加材 317L (Nieq = 29.99 mass %), 316 (Nieq = 28.97 mass %), 316L (Nieq = 28.27 mass %) を用いて TIG 溶接を行い, 多層肉盛溶接材を作成した. 多層肉盛溶接材から試験部全体 (直径 6 mm, 平行部長さ 30 mm) が溶接金属である引張試験片を作製した. 上記の 1 種類の母材と 3 種類の溶接金属の低歪速度引張試験 (SSRT) を, 水素ステーションで想定される最低温度と設計圧力の組み合わせである $-45^{\circ}\text{C} \cdot 106\text{ MPa}$ の水素ガス中で実施し, 結果を $-45^{\circ}\text{C} \cdot 0.1\text{ MPa}$ 窒素ガス中での試験結果と比較した. 得られた結論は次の通りである.

- (1) SUS316 (hi-Ni) 母材の絞り, $-45^{\circ}\text{C} \cdot 0.1\text{ MPa}$ 窒素ガス中で $\phi_N = 83\%$, $-45^{\circ}\text{C} \cdot 106\text{ MPa}$ 水素ガス中で $\phi_H = 85\%$ となり, 結果として相対絞りは $\text{RRA} = 1.02$ となった. すなわち, SUS316 (hi-Ni) 母材は水素脆化せず, 見直された一般高圧ガス保安規則の機能性基準の運用 (平成 24 年 12 月 26 日) (高圧ガス協会, 2011) の要求を満たした.

- (2) 溶接状態ままの 317L 溶接金属の絞りは, $-45^{\circ}\text{C} \cdot 0.1 \text{ MPa}$ 窒素ガス中では $\phi_N = 58 \%$, $-45^{\circ}\text{C} \cdot 106 \text{ MPa}$ 水素ガス中では $\phi_H = 32 \%$ となり, $\text{RRA} = 0.55$ となった. すなわち, 溶接ままの 317L 溶接金属は著しく水素脆化し, 見直された一般高圧ガス保安規則の機能性基準の運用 (平成 24 年 12 月 26 日) (高圧ガス協会, 2011) の要求を満たすことができなかった.
- (3) 溶接後に溶体化熱処理した 317L, 316, 316L 溶接金属の絞りは, $-45^{\circ}\text{C} \cdot 0.1 \text{ MPa}$ 窒素ガス中では $\phi_N = 84 \%$ 以上, $-45^{\circ}\text{C} \cdot 106 \text{ MPa}$ 水素ガス中では $\phi_H = 73 \%$ 以上となり, 結果として相対絞りはそれぞれ $\text{RRA} = 0.90$, 0.90 , 0.87 となった. すなわち, 溶接後に溶体化熱処理した 317L, 316, 316L 溶接金属はほとんど水素脆化せず, 見直された一般高圧ガス保安規則の機能性基準の運用 (平成 24 年 12 月 26 日) (高圧ガス協会, 2011) の要求を満たした.
- (4) $-45^{\circ}\text{C} \cdot 106 \text{ MPa}$ 水素ガス中において, 溶体化熱処理した 317L 溶接金属の破面にはディンプル領域のみが形成され, 試験片表面には 2 次き裂が存在しなかった. 一方, 溶体化熱処理した 316, 316L 溶接金属の破面にはディンプル領域に加えて擬へき開領域が形成され, 試験片表面には 2 次き裂が残存していた. このことから, Ni 当量が最も高い 317L 溶接金属が最も優れた耐水素性を有することが明らかになった.

以上の結果から, Ni 当量が 28.5 mass % 以上のオーステナイト系ステンレス鋼製パイプに溶加材 317L を用いて溶接し, 溶接後に溶体化熱処理を施すことにより, 水素ステーションで水素脆化の懸念と水素漏洩の懸念の両方を払拭したパイプ溶接継手を使用でき, 水素ステーションの安全性が格段に向上することが期待できる.

謝 辞

本研究の一部は, 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「水素ステーション用金属材料の鋼種拡大に関する研究開発」 (平成 25 年度～29 年度) の一環として行われたものである.

文 献

- ASTM G 142, Standard Test Method for Determination of Susceptibility of Metals to Embrittlement in Hydrogen Containing Environments at High Pressure, High Temperature, or Both(2011).
- Brooks, J. A. and West, J., Hydrogen Induced Ductility Losses in Austenitic Stainless Steel Welds, Metallurgical Transactions A, Vol.12A (1981), pp.213-223.
- 平田弘征, 大村朋彦, 浄徳佳奈, 中村 潤, 小薄孝裕, 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, 溶接学会論文集, Vol.31, No.4 (2013), pp.216-251.
- 平山俊成, 小切間雅彦, Fe-Ni 系マルテンサイト変態に対する化学組成の影響, 日本金属学会誌, Vol.34 (1970), pp.507-510.
- 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.
- Jackson, H. F., Nibur, K. A., Marchi, C. S., Puskar, J. D. and Somerday, B. P., Hydrogen-assisted crack propagation in 304L/308L and 21Cr-6Ni-9Mn/308L austenitic stainless steel fusion welds, Corrosion Science, Vol.60 (2012), pp.136-144.
- JIS G 4303, ステンレス鋼棒(2014).
- Marchi, C. S., 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.
- Matsunaga, H., Kondo, R., Yamabe, J., Yoshikawa, M., Itoga, H. and Matsuoka, S., Hydrogen-assisted cracking of Cr-Mo Steel in Slow Strain Rate Tensile Test With high-pressure gaseous hydrogen, American Society of Mechanical Engineers, Pressure Vessels and Piping Division (Publication) PVP (2015a), Paper No. PVP2015-45742.
- Matsunaga, H., Yoshikawa, M., Kondo, R., Yamabe, J. and Matsuoka, S., Slow strain rate tensile and fatigue properties of Cr-Mo and carbon steels in a 115 MPa hydrogen gas atmosphere, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.40 (2015b), pp.5739-5748.

- Matsuoka, S., Yamabe, J. and Matsunaga, H., Criteria for determining hydrogen compatibility and the mechanisms for hydrogen-assisted, surface crack growth in austenitic stainless steels, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol.153 (2016), pp.103–127.
- NEDO 水素エネルギー白書 2014, 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(2014).
- Somerday, B. P., Dadfarnia, M., Balch, D. K., Nibur, K. A., Cadden, C. H. and Sofronis, P., Hydrogen-Assisted Crack Propagation in Austenitic Stainless Steel Fusion Welds, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.40A (2009), pp.2356–2362.
- 特定設備検査規則関係例示基準集 第3次改訂版, 高圧ガス協会(2011).
- Walter, R. J. and Chandler, W. T., Effects of High Pressure on Metals, the 1968 Materials Engineering Exposition & Congress, American Society for Metals(1968).
- 山田敏弘, 小林英男, 水素ステーション設備に使用する材料の選定基準, *高圧ガス*, Vol.49, No.10 (2012), pp.885–893.

References

- ASTM G 142, Standard Test Method for Determination of Susceptibility of Metals to Embrittlement in Hydrogen Containing Environments at High Pressure, High Temperature, or Both(2011).
- Brooks, J. A. and West, J., Hydrogen Induced Ductility Losses in Austenitic Stainless Steel Welds, *Metallurgical Transactions A*, Vol.12A (1981), pp.213–223.
- Hirata, H., Omura, T., Jotoku, K., Nakamura, J. and Osuki, T., Effects of Chemical Compositions and Microstructure on Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steel Weld Metal in High Pressure Gaseous Hydrogen Environment, *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, Vol.31, No.4(2013), pp.216-251 (in Japanese).
- Hirayama, T. and Ogirima, M., Influence of Chemical Composition on Martensitic Transformation in Fe-Cr-Ni Stainless Steel, *J. Japan Inst. Met. Mater.*, Vol.34, No.5 (1970), pp.507–510 (in Japanese).
- 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).
- Jackson, H. F., Nibur, K. A., Marchi, C. S., Puskar, J. D. and Somerday, B. P., Hydrogen-assisted crack propagation in 304L/308L and 21Cr-6Ni-9Mn/308L austenitic stainless steel fusion welds, *Corrosion Science*, Vol.60 (2012), pp.136–144.
- JIS G 4303, Stainless steel bars(2014) (in Japanese).
- Marchi, C. S., 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.
- Matsunaga, H., Kondo, R., Yamabe, J., Yoshikawa, M., Itoga, H. and Matsuoka, S., Hydrogen-assisted cracking of Cr-Mo Steel in Slow Strain Rate Tensile Test With high-pressure gaseous hydrogen, *American Society of Mechanical Engineers, Pressure Vessels and Piping Division (Publication) PVP* (2015a), Paper No. PVP2015-45742.
- Matsunaga, H., Yoshikawa, M., Kondo, R., Yamabe, J. and Matsuoka, S., Slow strain rate tensile and fatigue properties of Cr-Mo and carbon steels in a 115 MPa hydrogen gas atmosphere, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.40 (2015b), pp.5739-5748.
- Matsuoka, S., Yamabe, J. and Matsunaga, H., Criteria for determining hydrogen compatibility and the mechanisms for hydrogen-assisted, surface crack growth in austenitic stainless steels, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol.153 (2016), pp.103–127.
- NEDO suiso enerugi hakusyo 2014, The New Energy and Industrial Technology Development Organization (2014) (in Japanese).
- Somerday, B. P., Dadfarnia, M., Balch, D. K., Nibur, K. A., Cadden, C. H. and Sofronis, P., Hydrogen-Assisted Crack Propagation in Austenitic Stainless Steel Fusion Welds, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.40A (2009), pp.2356–2362.
- Tokutei setsubi kensa kisoku kankei reiji kijunshu dai 3 ji kaiteiban, The High Pressure Gas Safety Institute of Japan (2011) (in Japanese).
- Walter, R. J. and Chandler, W. T., Effects of High Pressure on Metals, the 1968 Materials Engineering Exposition & Congress, American Society for Metals(1968).

Matsuoka, Sato, Yamaguchi, Hamada, Nakamura and Matsunaga,
Transactions of the JSME (in Japanese), Vol.82, No.839 (2016)

Yamada, T. and Kobayashi, H., Suiso suteisyon ni siyou suru zaiyou no sentei kijun, The High Pressure Gas Safety Institute of Japan, Vol.49, No.10 (2012), pp.885-893 (in Japanese).