Advance Publication by J-STAGE

日本機械学会論文集

Transactions of the JSME (in Japanese)

DOI:10.1299/transjsme.20-00306

Received date : 26 August, 2020

Accepted date : 4 November, 2020

J-STAGE Advance Publication date : 12 November, 2020

オーステナイト系ステンレス鋼の SSRT 特性に及ぼす外部・内部水素の影響と加工誘起マルテンサイト変態の役割

松岡 三郎^{*1}, 古谷 佳之^{*2}, 竹内 悦男^{*3}, 蛭川 寿^{*2}, 松永 久生^{*4}

Effect of external/internal hydrogen on SSRT properties of austenitic stainless steels and the role of martensitic transformation-induced plasticity

Saburo MATSUOKA^{*1}, Yoshiyuki FURUYA^{*2}, Etsuo TAKEUCHI^{*3}, Hisashi HIRUKAWA^{*2} and Hisao MATSUNAGA^{*4}

^{*1, *4} Kyushu University

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

^{*2, *3} National Institute for Materials Science, Materials Reliability Unit

1-2-1 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047, Japan

Abstract

In order to investigate the effect of hydrogen on Slow Strain Rate Tensile (SSRT) test of austenitic stainless steels, SUS304, SUS316 and SUS316L, two types of SSRT tests were conducted. One is the *external hydrogen* SSRT test that was conducted in hydrogen gas at temperatures of $T = -40 \sim 200^\circ\text{C}$ and pressures of $p = 87 \sim 115$ MPa using non-charged specimen. Another is the *internal hydrogen* SSRT test that was conducted in ambient air or 0.1 MPa nitrogen gas at $T = -120 \sim 200^\circ\text{C}$ using hydrogen-charged specimen exposed to hydrogen gas at $p = 68$ or 100 MPa. SSRT properties (i.e., relative reduction in area, *RRA*, and relative tensile strength, *RTS*) obtained in the external and internal hydrogen tests corresponded to each other. The results inferred that the internal hydrogen test can be a substitute for the external hydrogen test. Furthermore, the temperature dependence of *RRA* and *RTS* was evaluated based on the austenite stability of materials, which was represented by Md_{30} temperature, in association with martensitic transformation-induced plasticity. It was found that *RRA* and *RTS* of SUS304, SUS316 and SUS316L having different austenitic stabilities were successfully unified by using the novel parameter, $T-Md_{30}$.

Keywords : Austenitic stainless steels, External hydrogen, Internal hydrogen, Slow strain rate tensile (SSRT) test, Md_{30} temperature, Martensitic transformation-induced plasticity

1. 緒 言

燃料電池自動車や水素ステーションで使用されているオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆性を調べるため、未チャージ試験片を用いて 100 MPa 前後の高圧水素ガス中で低ひずみ速度引張 (SSRT : Slow Strain Rate Tensile) 試験が実施されている。これに加え、電解チャージや高圧水素ガス曝露により水素チャージを施した試験片を用いた大気中や不活性ガス中での SSRT 試験も実施されている。前者の試験において水素ガス中から未チャージ試験片に侵入する水素は外部水素、後者の試験において水素チャージ試験片中に予め存在する水素は内部水素と呼ばれている (San Marchi et al., 2010) (Takakuwa et al., 2017)。もし両試験で得られる SSRT 特性を意図して一致させることができれば、内部水素 SSRT 試験で外部水素 SSRT 試験を代替できるようになり、設備費の削減や試験の簡易化が可能となる。しかし、両試験で得られる SSRT 特性を直接比較した研究は少ない。San Marchi ら (San Marchi et al., 2010) は、SUS304 と SUS316 を用いて室温と 223 K (-50°C) で引張試験を行い、1~70 MPa の水素

No.20-00306 [DOI: 10.1299/transjsme.20-00306]

^{*1} 正員, フェロー, 九州大学 名誉教授 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744)

^{*2} 正員, 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)

^{*3} 国立研究開発法人物質・材料研究機構

^{*4} 正員, 九州大学大学院 工学研究院 機械工学部門

E-mail of corresponding author: matsuoka.saburo.204@m.kyushu-u.ac.jp

ガス中での外部水素試験と 1~40 MPa の水素ガスに曝露した試験片を用いた内部水素試験では、絞りかへリウムガス中に比べて低下すること、また、その低下量は内部水素の場合が外部水素の場合に比べて若干大きいことを報告している。Takakuwa ら (Takakuwa et al., 2017) は、オーステナイト安定度が比較的低い SUS304 (ニッケル当量 $Ni_{eq}=23.1$ mass %) と SUS316 ($Ni_{eq}=25.5$ mass %) の SSRT 試験を室温で行い、78~115 MPa の外部水素試験と 100 MPa の水素ガスに曝露した試験片を用いた内部水素試験において、相対絞り RRA が一致したことを報告している。ここで、相対絞り RRA は外部水素または内部水素による絞り ϕ_H と大気中の絞り ϕ の比 ($RRA=\phi_H/\phi$) である。顕著な絞り低下を示した SUS304 の破壊プロセスにおいては加工誘起マルテンサイトが生成し、破面が疑へき開 (QC: Quasi cleavage) で覆われた一方、 Ni_{eq} が大きく、オーステナイト安定度が高い SUS316L ($Ni_{eq}=27.8$ mass %), HP160 ($Ni_{eq}=34.3$ mass %), XM-19 ($Ni_{eq}=37.1$ mass %) においては、ディンプルを伴うカップアンドコーン破壊が起こり、外部水素では $RRA \simeq 1$ 、内部水素では $RRA \simeq 0.80$ となったことが報告されている。JIS 規格 (JIS, 2015) で 300 番台のオーステナイト系ステンレス鋼に属する SUS304, SUS316, SUS316L に比べ、HP160 と XM19 には 0.39 と 0.33 mass % の窒素 N が添加されており、 Ni_{eq} と強度が高められている (Takakuwa et al., 2017)。換言すると、HP160 と XM19 は、優れた耐水素脆性を有する高強度オーステナイトステンレス鋼である。

本研究では、低温から高温までの種々の試験温度において、SUS304, SUS316 および SUS316L の SSRT 特性に及ぼす外部水素と内部水素の影響を調査した。内部水素 SSRT 試験が外部水素 SSRT 試験の代わりになる可能性を検討するため、2 種類の試験を行った。一つは、未チャージ試験片を用いた -40~200°C、70~115 MPa の水素ガス中での SSRT 試験、もう一つは、300°C、68 MPa または 270°C、100 MPa の高温・高圧水素ガスに曝露した水素チャージ試験片の -120~200°C の大気中または 0.1 MPa 窒素ガス中での SSRT 試験である。得られた SSRT 特性の試験温度依存性をマルテンサイト変態誘起塑性と関連付けて検討し、オーステナイト安定度の指標である Md_{30} が水素脆性の評価において重要なパラメータになり得ることを示す。上述したように、 Ni_{eq} を用いてオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化特性が検討されているが、本研究では、水素脆化特性と加工誘起マルテンサイト相の生成挙動 (生成温度) を直接対比させるためには、 Ni_{eq} よりも Md_{30} に注目すべきと考えた。

2. 実験方法

2・1 供試材

表 1 と表 2 に、本研究で使用したオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304, SUS316 および SUS316L の化学成分と機械的性質を、ミルシート (検査証明書) から転記して示す。表 2 には、素材の形状と熱処理条件も示してある。図 1 に、光学顕微鏡で取得した微視組織写真を示す。表 1 には、オーステナイト安定度を表す Md_{30} と Ms を示す。 Md_{30} は、オーステナイト単相の試料に 0.3 の引張真ひずみ (0.35 の引張公称ひずみ) を与えたとき、組織の 50% がマルテンサイト相に変態する温度 (°C) であり、次式で与えられる (野原他, 1977)。

$$Md_{30}(^{\circ}\text{C}) = 551 - 462(\text{C} + \text{N}) - 9.2\text{Si} - 8.1\text{Mn} - 29.0(\text{Ni} + \text{Cu}) - 13.7\text{Cr} - 18.5\text{Mo} - 68.0\text{Nb} - 1.42(\nu - 8.0) \quad (1)$$

ここで、C, N, Si などは成分含有量 (mass %) であり、 ν は ASTM 結晶粒度番号である。図 1 の組織から、 ν は SUS304 と SUS316 では No. 7 (31 μm)、SUS316L では No. 6 (44 μm) とした。 Ms は過冷オーステナイトからマルテンサイトが自然に生成する上限温度であり、次式で与えられる (Pickering, 1978)。

$$Ms(^{\circ}\text{C}) = 502 - 810(\text{C}) - 1230(\text{N}) - 13(\text{Mn}) - 30(\text{Ni}) - 12(\text{Cr}) - 54(\text{Cu}) - 46(\text{Mo}) \quad (2)$$

ここで、C, N, Si などは成分含有量 (mass %) である。 Md_{30} と Ms が低いほど、オーステナイト相は安定である。

Table 1 Chemical composition.

	Heat	Element (mass %)								Md_{30}	M_s
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	°C	°C
SUS304	A	0.06	0.36	1.09	0.03	0.023	8.19	18.66	—	19	-30
	B	0.05	0.58	1.24	0.025	0.003	8.09	18.54	—	25	-20
	C	0.06	0.44	0.83	0.029	0.002	8.07	18.18	—	31	-18
	V	0.04	0.57	1.22	0.023	0.002	8.09	18.15	—	36	-7
SUS316	B	0.02	0.53	0.98	0.021	0.001	10.15	16.21	2.08	-25	-122
	C	0.04	0.64	0.93	0.032	0.001	10.23	16.83	2.05	-45	-146
SUS316L	B	0.01	0.53	0.77	0.023	0.001	12.13	17.16	2.86	-102	-217
	C	0.018	0.50	0.84	0.021	0.000	12.09	17.45	2.05	-93	-190

Table 2 Shapes and dimensions of materials and their mechanical properties.

	Heat	Product form	Solid solution	$\sigma_{0.2}$	σ_B	ε_t	φ
				(MPa)	(MPa)	(%)	(%)
SUS304	A	Round bar, $\phi 22$ mm	1050°C × 2min × WC	309	713	74	82
	B	Plate, $t 30$ mm	1080°C × 3min × WC	262	643	60	—
	C		1100°C × 3min × WC	258	612	66	—
	V		1080°C × 3min × WC	276	658	63	—
SUS316	B	Plate, $t 30$ mm	1100°C × 3min × WC	250	569	60	—
	C		1120°C × 15min × WC	263	586	61	—
SUS316L	B	Plate, $t 30$ mm	1100°C × 3min × WC	249	564	61	—
	C	Plate, $t 50$ mm	1120°C × 4min × WC	229	528	66	—

$\sigma_{0.2}$: 0.2 % proof stress, σ_B : Tensile strength, ε_t : Elongation, φ : Reduction in area, WC: Water cooled

(a) SUS304, Heat B

(b) SUS316, Heat B

(c) SUS316L, Heat B

Fig. 1 Optical micrographs of microstructures.

2・2 SSRT 試験

外部水素 SSRT 試験には最高圧力 120 MPa 水素ガス中疲労試験機を使用した。この試験機の試験可能温度範囲は、高圧水素ガスをシールするゴム製 O リングの耐寒性（ガラス転移点）と耐熱性により $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ に制限されている。本研究では、温度 $-40\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、圧力 70 $\sim$ 115 MPa の水素ガス（純度：5N（99.999%））中において、変位速度 $V=0.0015\sim 0.002\text{ mm/s}$ （ひずみ速度 $\dot{\epsilon}=5.0\sim 3.3\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ ）で外部水素 SSRT 試験を行った。使用した試験片は、図 2（a）に示す A タイプの平滑丸棒試験片（SUS304, SUS316, SUS316L の全てでヒート C）である。

内部水素 SSRT 試験の実施にあたり、図 2（a）の A タイプ試験片（SUS304, SUS316, SUS316L の全てでヒート C）に 270°C 、100 MPa、300 時間の条件で水素ガス曝露を施したもの、および図 2（b）の B タイプ試験片（SUS304 でヒート V, SUS316L でヒート C）に 300°C 、68 MPa、245 時間の条件で水素ガス曝露を施したものの 2 種類を準備した。後述のように、水素拡散解析により、いずれの試験片においても水素が試験部の中心まで飽和していることを確認した。上記の水素チャージ試験片を用い、 $-120\sim -40^{\circ}\text{C}$ 、0.1 MPa の窒素ガス中と室温（ 25°C ） $\sim 200^{\circ}\text{C}$ の大気中において、内部水素 SSRT 試験を行った。A と B タイプの試験片のどちらにおいても、試験部表面はエメリー紙で #2000 まで研磨したのち、バフ研磨で仕上げた。また、すべての A と B タイプの平滑丸棒試験片は板材から作成し、SSRT 試験に用いた。

さらに、外部水素・内部水素の両試験結果に対する参照データを取得するため、 $-120\sim -40^{\circ}\text{C}$ 、0.1 MPa の窒素ガス（純度：5N）中、並びに室温（ 25°C ） $\sim 200^{\circ}\text{C}$ の大気中で SSRT 試験を行った。

Fig. 2 Shapes and dimensions of round specimens. Dimensions are in mm.

2・3 試験片中の外部水素と内部水素の濃度分布

半無限体の表面から侵入・拡散する外部水素の濃度分布は次式で計算される。

$$C_x = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3)$$

ここで、 C_x は表面からの距離 x の時間 t における水素濃度、 C_s は表面における飽和水素濃度、 D は水素拡散係数、 erf は誤差関数である。図 3（a）に水素濃度分布の計算結果の一例を示す。 C_s と D は次式で与えられる。

$$C_s = C_0 \sqrt{F} \exp \left(-\frac{E_s}{RT} \right), \quad F = p \exp \left(\frac{pb}{RT} \right) \quad (4)$$

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_m}{RT} \right) \quad (5)$$

(a) External hydrogen distribution in non-charged specimen after 12 hours SSRT test in 115 MPa hydrogen gas at 25°C (b) Internal hydrogen distribution in hydrogen-charged specimen exposed to 68 MPa hydrogen gas at 300°C after 12 hours SSRT test in air at 25°C

Fig. 3 Calculated distribution of external and internal hydrogen concentration of SUS316L (heat B). The depths of hydrogen entry and outgassing after 12 hours SSRT tests ($2x_{1/2} = 3.31$ and $3.31 \mu\text{m}$) were extremely smaller than the diameters of two types of smooth round specimens ($d = 4.0$ and 5.5 mm).

式(4)において, C_0 は定数, F はフガシティ (MPa), E_s は固溶エネルギー (J/mol), R はガス定数 ($= 8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$), T は絶対温度 (K), p は水素ガス圧力 (MPa), b は定数 ($= 1.584 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$) である. 式(5)において, D_0 は定数, E_m は水素移動の活性化エネルギー (J/mol) である. また, C_x が C_s の $1/2$ になる距離 $x_{1/2}$ は次式で与えられ, 水素侵入深さの目安として $2x_{1/2}$ が用いられている (図3 (a) 参照).

$$x_{1/2} = \sqrt{Dt} \quad (6)$$

一方, 高温・高圧水素ガス曝露で飽和させた内部水素は時間とともに試験片表面から放出される. 水素を飽和させた半無限体において, 放置時間 t における内部水素の濃度分布は C_s から式(3)で与えられる C_x を差し引くことによって求められる (図3 (b) 参照). この場合にも, C_x が C_s の $1/2$ なる距離 $x_{1/2}$ は式(6)で与えられ, 水素放出深さの目安は $2x_{1/2}$ になる.

飽和水素濃度の式(4)中の定数 C_0 と E_s , 水素拡散係数の式(5)中の定数 D_0 と E_m を表3にまとめて示す. これらの定数は次のようにして求めた (Mine et al., 2009). 直径 7 mm, 厚さ 0.11-1.53 mm の複数枚の円盤を圧力 10 MPa, 温度 110-235°C (383-508 K), 時間 1-97 h の条件で水素ガス (5N) 中に暴露した. 暴露した円盤の水素昇温脱離分析を四重極質量分析方式の昇温脱離分析装置 (TDS: Thermal Desorption Spectroscopy) を用いて昇温速度 $0.33^\circ\text{C}/\text{s}$ のもとで行った. 水素が飽和している薄い円盤の分析結果から飽和水素濃度 C_s を求め, C_s と $1000/T$ のアレニウスプロット ($\log(C_s)$ と $\log(1000/T)$ の関係) から定数 C_0 と E_s を定めた. 同様に, 水素が未飽和である厚い円盤の分析結果から水素拡散係数 D を求め, D と $1000/T$ のアレニウスプロットから定数 D_0 と E_m を定めた.

図3は, 式(3) ~ (6) と表3を用いて計算した SUS316L (ヒート B) 中の外部・内部水素の濃度分布の例である. 外部水素濃度分布 (図3 (a)) では, 未チャージ試験片 (A タイプ) を用いた室温 (25°C), 115 MPa の水素ガス中での SSRT 試験を想定している. 一方, 内部水素濃度分布 (図3 (b)) では, 300°C , 68 MPa の水素ガスに曝露した水素チャージ試験片 (B タイプ) を用いた室温 (25°C) 大気中での SSRT 試験を想定している. 外部水素と内部水素のいずれの SSRT 試験においても, 変位は最大で約 27 mm に達した (図4 (b2), 図6 (b2) 参照). 変位 27 mm を変位速度 $0.0015 \text{ mm}/\text{s}$ で除すと, SSRT 試験時間は 5 h となる. これに昇圧や昇温の試験準備時間を加え, 試験時間 t を 12 h とした.

Table 3 Hydrogen transport properties of SUS304, SUS316 and SUS316L.

	Heat	Solubility		Diffusivity	
		C_0	E_s	D_0	E_m
		(mass ppm MPa ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(m ² s ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)
SUS304	A	12.2	1.88	4.66×10^{-5}	67.7
SUS316	B	14.1	2.50	1.56×10^{-5}	65.0
SUS316L	B	13.6	2.75	2.99×10^{-4}	74.9

C_0 : constant, E_s : Solid solution energy, D_0 : constant, E_m : Activation energy of movement

図3に示した外部・内部水素濃度分布における飽和水素濃度 C_s (69 および 70 mass ppm) はほぼ等しい。外部水素侵入深さおよび内部水素放出深さの目安となる $2x_{1/2}$ ($= 3.31 \mu\text{m}$) は、A および B タイプ試験片の直径 (5.5 および 4.0 mm) に比べてはるかに小さい。したがって、図3の半無限体表面について計算した水素濃度分布は、各試験片表面部の水素濃度分布を表しているとみなして差し支えない。なお、 $2x_{1/2}$ は図1(c)のSUS316Lの結晶粒径 ($\approx 44 \mu\text{m}$) の1/10以下である。 C_s と $2x_{1/2}$ はSSRT特性に及ぼす水素の影響を検討する際の重要なパラメータになるので、材料と試験温度を変えて計算した値を図4と図6に示している。具体的な検討については後述する。

(a1) SSRT test in 108 MPa H₂ at 180°C

(b1) SSRT test in 115 MPa H₂ at 200°C

(a2) SSRT test in 109 MPa H₂ at -24°C

(a) SUS304, Heat C

(b2) SSRT test in 115 MPa H₂ at -40°C

(b) SUS316L, Heat C

Fig. 4 Stress-displacement curves of SUS304 and SUS316L obtained in external hydrogen SSRT tests. External hydrogen did not affect the stress-displacement curve at the highest temperatures of 200°C (Figs. (a1) and (b1)). SUS316L showed a similar tendency at the lowest temperature of -40°C (Fig. (b2)). On the other hand, external hydrogen broke the SUS304 specimen at the lowest temperature of -24°C before reaching the tensile strength (Fig. (a2)).

3. 実験結果と考察

3・1 外部水素 SSRT 試験

図4に、SUS304（ヒートC）と SUS316L（ヒートC）の外部水素 SSRT 試験で得られた応力-変位曲線を示す。未チャージ試験片を用い、 $-40\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $108\sim 115\text{ MPa}$ の水素ガス中で試験を実施した。最高試験温度 T_{max} では、SUS304 ($T_{\text{max}}=180^{\circ}\text{C}$) と SUS316L ($T_{\text{max}}=200^{\circ}\text{C}$) のいずれにおいても、外部水素 SSRT 試験で得られた応力-変位曲線（—）は大気中で未チャージ試験片を用いて得られた応力-変位曲線（—）と一致した。最低試験温度 T_{min} でも、SUS316L ($T_{\text{min}}=-40^{\circ}\text{C}$) の応力-変位曲線は外部水素試験と窒素ガス中試験で一致した。 $T_{\text{max}}=200^{\circ}\text{C}$ の応力-変位曲線と比較すると、引張強さは高くなり、試験片破断時の全伸びは大きくなった。この現象はマルテンサイト変態誘起塑性（Transformation-induced Plasticity: TRIP）（田村他, 1969）によって引き起こされるが、詳細については後述する。一方、SUS304 ($T_{\text{min}}=-24^{\circ}\text{C}$) の外部水素試験では、試験片は途中破断し、全伸びは著しく低下した。しかし、試験片が破断する直前までは、応力-変位曲線は外部水素試験と大気中試験でほぼ一致した。

Fig.5 Fracture morphologies of SUS304 (Heat C) in the external hydrogen test in 108 and 109 MPa hydrogen gas at -24 and 180°C . The fracture surface was covered with dimples at the highest temperature of 180°C at which external hydrogen did not affect the stress-displacement curve. The fracture surface was covered with quasi-cleavage at the lowest temperature of -24°C at which external hydrogen affected the stress-displacement curve.

図 5 に、例として、SUS304 の外部水素試験で形成された 2 つの代表的な SSRT 破面を示す。 $T_{\min} = -24^{\circ}\text{C}$ 、 $p = 109\text{ MPa}$ の水素ガス中では、破面は巨視的には平坦であり、微視的には疑へき開 (QC: Quasi Cleavage) で覆われていた。破断試験片の表面に多数のき裂が見られることからわかるように、このような破壊形態は表面き裂の

(a1) SSRT test in air at 200 °C with H-charged specimen exposed to 68 MPa H₂ for Heat V

(b1) SSRT test in air at 200 °C with H-charged specimen exposed to 68 MPa H₂ for Heat V

(a2) SSRT test in air at 25 °C with H-charged specimen exposed to 68 MPa H₂ for Heat C

(b2) SSRT test in air at 25 °C with H-charged specimen exposed to 68 MPa H₂ for Heat C

(a3) SSRT test in 0.1 MPa N₂ at -80 °C with H-charged specimen exposed to 100 MPa H₂ for Heat C

(b3) SSRT test in 0.1 MPa N₂ at -80 °C with H-charged specimen exposed to 100 MPa H₂ for Heat C

(a) SUS304, Heat C and V

(b) SUS316L, Heat C

Fig.6 Stress-displacement curves of SUS304 and SUS316L obtained in the internal hydrogen SSRT tests. Almost the same results were obtained in the internal hydrogen test (Fig. 6) and external hydrogen test (Fig. 4). However, internal hydrogen broke even the SUS316L specimen at the lowest temperature of -80°C before reaching the tensile strength (Fig. 6(b3)).

進展によって形成されたものである。Matsuoka ら (Matsuoka et al., 2016) によると、室温付近の高圧水素ガス中では、SSRT 表面き裂と疲労き裂は延性き裂として同じメカニズム (水素誘起継続き裂進展 (HISCG : Hydrogen-induced Successive Crack Growth)) 機構で進展する。すなわち、き裂先端の狭い領域 (図 4 (a2) に示す $2x_{1/2}=3.31\text{ }\mu\text{m}$ 程度の領域) に侵入した外部水素によって、すべりが局在化し、同時にすべりで誘発されるマルテンサイトも局在化するので、き裂は開口せず、鋭いままで進展する。その結果、破面は QC で覆われる。一方、 $T_{\max}=180^{\circ}\text{C}$ 、 $p=108\text{ MPa}$ の水素ガス中では、試験片は大きく絞れ、カップアンドコーン破壊し、破面にはディンプルが形成されていた。このような破壊形態は大気中の引張試験で得られる延性破壊形態と同様である。このように、 180°C 、 108 MPa の水素ガス中ではかなり深い領域 (図 4 (a1) に示す $2x_{1/2}=345\text{ }\mu\text{m}$ の領域) まで外部水素が侵入したにもかかわらず、応力-変位曲線と破壊形態に影響が生じなかった。

3・2 内部水素 SSRT 試験

図 6 に、SUS304 (ヒート C と V) と SUS316L (ヒート C) の水素チャージ試験片の応力-変位曲線を示す。具体的には、 68 MPa または 100 MPa で高圧水素ガス曝露を施した水素チャージ試験片を用い、 $-40\sim 25^{\circ}\text{C}$ 、 0.1 MPa の窒素ガス中または室温 (25°C) $\sim 200^{\circ}\text{C}$ の大気中で得られた SSRT 試験結果である。図 6 (a1), (a2), (b1), (b2) 中に、SSRT 試験終了後の水素チャージ試験片を用いて測定した残留水素濃度 $C_{s,R}$ を示す。 $C_{s,R}$ の値は、各図の右下に示す式 (4) から得られた飽和水素濃度の計算値 C_s とよく一致した。これは、水素放出深さ $2x_{1/2}$ ($1.96\sim 526\text{ }\mu\text{m}$) が A および B タイプ試験片の直径 (4.0 および 5.5 mm) に比べて十分に小さく、SSRT 試験中に放出された水素濃度が試験片全体に含まれる水素濃度に比べて桁違いに少ないことによる。

図 4 と図 6 を比較すると、外部水素と内部水素が応力-変位曲線に及ぼす影響はほぼ等しいことがわかる。図 6 (a1) と (b1)) に示すように、 $T_{\max}=200^{\circ}\text{C}$ の最高試験温度の場合、SUS304 と SUS316L のいずれでも内部水素試験で得られた応力-変位曲線 (—) は大気中の参照試験で得られた応力-変位曲線 (—) とほぼ一致した。一方、室温 (25°C) では、SUS316L では内部水素試験の応力-変位曲線は参照試験の応力-変位曲線とほぼ一致したが、SUS304 では内部水素によって途中破断が起きた (図 6 (a2) と (b2))。また、 -80°C では、SUS304 のみならず SUS316L においても、内部水素によって途中破断が起こり、全伸びが低下した (図 6 (a3) と (b3))。

図 7 に、SUS304 の 68 MPa 水素チャージ試験片を用いて室温 (25°C) と 200°C で行われた内部水素試験後の SSRT 破壊形態を示す。これらの内部水素試験後の SSRT 破壊形態は、図 5 の外部水素試験後の SSRT 破壊形態と同じであった。室温 (25°C) の内部水素試験でも、巨視的には破面は平坦であり、破断試験片表面には多数のき裂が形成され、微視的には破面は QC で覆われていた。このような破壊形態は、応力誘起拡散で内部水素が SSRT 表面き裂先端に集中し、き裂進展が起こったことを示唆している。松岡ら (松岡他, 2008) は、 $20\text{ mass\%}$ チオシアン酸アンモニウム水溶液浸漬で水素チャージした炭素鋼鋼管 SGP の片側切欠き試験片を用い、大気中で疲労き裂試験を行い、疲労き裂進展速度は未チャージ試験片より水素チャージ試験片で約 20 倍加速したことを報告している。彼らは、この加速現象は、応力拡散で内部水素が疲労き裂先端に集中し、すべりが局在化することを考慮することによって説明できると考察している。上述したように、SSRT 表面き裂と疲労き裂は同じメカニズム (HISCG) で進展することを考慮すると、SSRT 表面き裂先端にも応力誘起拡散で内部水素が集中し、図 6 に示すように内部水素試験でも途中破断が起きたと考えられる。

以上で述べたように、飽和水素濃度 C_s が同じレベルである場合、外部水素と内部水素が応力-変位曲線に及ぼす影響はほぼ同等であった。以下では、水素脆化指標として採用されている相対絞り $RRA (= \varphi_H/\varphi)$ (山田, 小林, 2012) と相対引張強さ $RTS (= \sigma_{B,H}/\sigma_B)$ (Matsunaga et al., 2015) (Matsuoka et al., 2016) に注目し、さらに検討を加える。ここで、 φ_H と $\sigma_{B,H}$ は外部水素または内部水素による絞り と引張強さ、 φ と σ_B は水素の影響がない場合の絞り と引張強さである。

3・3 相対絞り と相対引張強さ

図 8 に、SUS304, SUS316 および SUS316L の RRA と RTS を試験温度 T に対して整理した結果を示す。 $T=-40\sim 200^{\circ}\text{C}$ において、外部水素の結果 (▲, ●, ■) は、 68 MPa 水素ガス曝露による内部水素の結果 (▽, ◇) および 100 MPa 水素ガス曝露による内部水素の結果 (△, □) とよく一致した。この試験温度範囲において、外部水素の C_s は $56\sim 97\text{ mass ppm}$ であり (図 4), 内部水素の C_s は 68 MPa 水素ガス曝露で約 70 mass ppm , 100 MPa

Fig.7 Fracture morphologies of SUS304 (Heat V) in the internal hydrogen test in air at room temperature (25 °C) and 200 °C using 68 MPa hydrogen-charged specimens. Fracture morphologies in the internal hydrogen test (Fig. 7) were almost the same as those in the external hydrogen test (Fig. 5).

水素ガス曝露で約 90 mass ppm である (図 6). このように C_s が同程度である場合, 詳細なメカニズムは不明であるものの, 結果的に外部・内部水素による RRA と RTS は -40°C から 200°C において一致した (図 8). これらの結果は, 水素チャージ試験片を用いた大気中あるいは 0.1 MPa 窒素ガス中の内部水素 SSRT 試験を, 未チャージ試験片を用いた高圧・水素ガス中の外部水素 SSRT 試験の代替として使用できる可能性を示唆するものである.

3・4 マルテンサイト変態誘起塑性の影響

オーステナイト系ステンレス鋼の SSRT 試験においては, 加工誘起マルテンサイトが形成されると, 外部・内部水素によって水素脆化が引き起こされ, 延性が低下する (Han et al., 1998) (Takakuwa et al., 2017). 大気中の引張試験あるいは SSRT 試験においては, 加工誘起マルテンサイトによって加工硬化が大きくなるため, ネッキングの進展が抑制され, 大きな一様伸びが得られる. この現象はマルテンサイト変態誘起塑性 (TRIP: Transformation-induced Plasticity) と呼ばれている (田村他, 1969). 以下では, 図 8 の RRA と RTS の T 依存性を TRIP 現象と関連させて考察する.

(a1) SUS304, Heat C

(b1) SUS304, Heat C

(a2) SUS316, Heat C

(b2) SUS316, Heat C

(a3) SUS316L, Heat C

(b3) SUS316L, Heat C

(a) RRA versus T

(b) RTS versus T

Fig.8 RRA and RTS as functions of T obtained in external and internal hydrogen SSRT tests of SUS304, SUS316 and SUS316L. RRA and RTS obtained in the external and internal hydrogen tests corresponded to each other. The results inferred that the internal hydrogen test can be a substitute for the external hydrogen test.

図 9 に、SUS304 と SUS316L の一様伸び δ_u と引張強さ σ_B を試験温度 T に対して整理した結果を示す。 δ_u は σ_B での伸びである。 外部・内部水素で試験片が途中破断したときには、その時の伸びと応力をそれぞれ δ_u 、 σ_B とした。 図中には、オーステナイト安定度を表す Md_{30} と M_s (表 1) に加え、 Md を示す。 Md は加工誘起マルテンサイト変態が起こる上限温度である。 Tsuchida ら (Tsuchida et al., 2011) は、 SUS304、 SUS316L および SUS301L において 0.3 の引張真ひずみ (0.35 の引張公称ひずみ) の付与で形成される加工誘起マルテンサイト体積率と試験温度の関係の求めている。 SUS304 では、 マルテンサイトが形成される温度 323 K (50°C) とマルテンサイトが形

Fig.9 Uniform elongation, δ_u , and tensile strength, σ_B as functions of temperature, T . When T was lower than M_{30} , δ_u and σ_B in the external and internal hydrogen tests were lower than those in the reference tests in air and 0.1 MPa nitrogen gas. M_{30} is the temperature that represents the austenite stability of materials.

成されない温度 373 K (100°C) の間に Md が存在すると報告されている。本研究では、マルテンサイトが形成されない温度 373 K (100°C) を Md とした。SUS316L では、Tsuchida らの論文の図 7 からマルテンサイトが形成されない下限温度 273 K (0°C) を読み取り、 Md として採用した。

はじめに、図 9 において、黒記号で示した参照データに注目する。200°C より T が低下するにつれて、 δ_u は増加し、 M_s と Md の間でピークを示し、ピークの近くに Md_{30} が位置した。一方、 Md より高温側にある 120°C と 200°C では、SUS304 と SUS316L のいずれにおいても加工誘起マルテンサイトが生成されないことにより、 σ_B はほぼ水平となった。 Md を境として T が低下するにつれて、加工誘起マルテンサイト変態量が増加するので、 σ_B は単調に増加した。このような δ_u と σ_B の T 依存性は、田村ら (田村他, 1969) が種々のオーステナイト系ステンレス鋼で報告している TRIP 現象と一致する。

次に、図 9 において、赤記号で示した外部・内部水素の試験結果に注目する。加工誘起マルテンサイト変態が起こらない 120°C と 200°C では、外部・内部水素の両試験で得られた δ_u と σ_B は参照データとほぼ一致し、図 8 にも示すように $RRA \cong 1$, $RTS \cong 1$ となった。一方、加工誘起マルテンサイトの生成が顕著となる Md_{30} 付近およびそれより低い温度域においては、外部・内部水素の両試験で δ_u と σ_B は温度低下とともに低下する傾向となった。また、図 8 に示す相対絞りと相対引張強さについても類似の傾向が得られており、 Md_{30} 付近およびそれより低い温度域において $RRA < 1$, $RTS < 1$ となった。Han ら (Han et al., 1998) は、80 K (−193°C) ~ 295 K (22°C)、1 MPa の水素ガス中と 1 MPa のヘリウムガス中で SSRT 試験を行っている。そして、SUS304 と SUS316 においては、 RRA が 220 K (−53°C) で最小になり、それ以下の温度では回復したことを報告している。また、応力-変位曲線からは、295 K (22°C) に比べて 220 K (−53°C) において RTS は大幅に低下するが、80 K (−193°C) において

は $RTS = 1$ であることが読み取れ、 RTS も 220K (-53°C) で最小になることが推測される。このような結果は、図 8 で示した RRA と RTS の傾向とほぼ一致する。

以上を考慮し、 RRA と RTS を $T-Md_{30}$ に対して整理した結果を図 10 に示す。図 10 (b) において赤破線内で囲った実験データを除けば、 $T-Md_{30}$ を用いることにより、異なる温度における SUS304、SUS316 および SUS316L の RRA と RTS は、マルテンサイト相の生成挙動（生成温度）に基づき、統一的に表された。図 10 (b) の赤破線内のデータは、 RTS が最小となる温度よりも低い $T = -120^{\circ}\text{C}$ の結果である。以上の結果から明らかなように、オーステナイト安定度の指標である Md_{30} は、JIS 規格 (JIS, 2015) で定義されている 300 番台のオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化を解析する場合にも重要なパラメータとなり得ると考えられる。

Fig.10 RRA and RTS as functions of $T-Md_{30}$ for SUS304, SUS316 and SUS316L with external and internal hydrogen. RRA , RTS , T and Md_{30} are the relative reduction of area, relative tensile strength, test temperature and temperature representing austenite stability, respectively. RRA and RTS of SUS304, SUS316 and SUS316L were successfully unified by using the parameter, $T-Md_{30}$.

4. 結 言

種々の温度において、SUS304、SUS316 および SUS316L の SSRT 特性に及ぼす外部水素と内部水素の影響を評価した。内部水素 SSRT 試験が外部水素 SSRT 試験の代わりになる可能性を調べるため、2 種類の試験を行った。一つは、未チャージ試験片を用いた $-40 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $70 \sim 115 \text{ MPa}$ の水素ガス中での外部水素 SSRT 試験である。もう一つは、 300°C 、 68 MPa または 270°C 、 100 MPa の水素ガスに曝露して水素を飽和させた水素チャージ試験片を用いた $-120 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の大気中または 0.1 MPa 窒素ガス中での内部水素 SSRT 試験である。得られた SSRT 特性の試験温度依存性をマルテンサイト変態誘起塑性とオーステナイト安定度の指標 Md_{30} と関連付けて検討した。得られた結論を以下にまとめる。

- (1) 試験温度 $T = -40 \sim 200^{\circ}\text{C}$ において、相対絞り RRA と相対引張強さ RTS は、外部水素と内部水素の場合で一致した。この結果から、水素チャージ試験片を用いた大気中あるいは 0.1 MPa 窒素ガス中の内部水素 SSRT 試験が、未チャージ試験片を用いた高圧水素ガス中の外部水素 SSRT 試験の代わりになる可能性が示唆された。
- (2) $T = -120 \sim 200^{\circ}\text{C}$ で得られた SUS304、SUS316 および SUS316L の RRA と RTS は、 $T-Md_{30}$ を用いることによって統一的に整理された。オーステナイト安定度の指標である Md_{30} は、水素脆性の解析においても重要なパラメータとなり得る。

謝 辞

本研究成果の一部は、NEDO プロジェクト「水素材料先端科学基礎研究事業」(2006-2012) および NEDO プロジェクト「水素利用技術研究開発事業」(2013-2017) で得られたものである。

文 献

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.
- JIS G 4304, 熱間圧延ステンレス鋼板及び鋼帯, 日本規格協会 (2015) .
- 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, No.16 (2015), pp.5739-5748.
- 松岡三郎, 堤紀子, 村上敬宜, 炭素量 0.08mass% の配管用炭素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.
- 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 Materials*, Vol.153 (2016), pp.103-127.
- Mine, Y., Narazaki, C., Murakami, K., Matsuoka, S. and Murakami, Y., Hydrogen transport in solution-treated and pre-strained austenitic stainless steels and its role in hydrogen-enhanced fatigue crack growth, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.34, Issue 2 (2009), pp.1097-1107.
- 野原清彦, 小野寛, 大橋延夫, 準安定オーステナイトステンレス鋼における加工誘起マルテンサイト変態の組成および結晶粒度依存性, 鉄と鋼, Vol.63, No.5 (1977), pp.772-782.
- Pickering, F. B., *Physical Metallurgy and the design of steels*, Applied Science Publishers Ltd. (1978).
- 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.
- Takakuwa, O., Yamabe, J., Matsunaga, H., Furuya, Y. and Matsuoka, S., Comprehensive understanding of ductility loss mechanisms in various steels with external and internal hydrogen, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 48 (2017), DOI: 10.1007/s11661-017-4323-3.
- 田村今男, 牧正志, 波戸浩, 油井孝輔, Fe-Ni 系合金および Fe-Cr-Ni 合金におけるマルテンサイト変態誘起塑性について, 日本金属学会誌, Vol.33, No.12 (1969), pp.1383-1389.
- Tsuchida, N., Morimoto, Y., Tonan, T., Shibata, Y., Fukaura, K. and Ueji, R., Stress-induced martensitic transformation behaviors at various temperatures and their TRIP effects in SUS304 metastable austenitic stainless steel, *ISIJ International*, Vol. 51, No. 1 (2011), pp.124-129.
- 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, 高压ガス, Vol.49, No.10 (2012), pp.885-893.

References

- 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.
- JIS G 4304, Hot rolled stainless steels. sheets and strip, Japanese Standards Association (2015).
- 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, No.16 (2015), pp.5739-5748.
- Matsuoka, S., Tsutsumi, N. and Murakami, Y., Effects of hydrogen on fatigue crack growth and stretch zone of 0.08 mass%C low carbon steel pipe, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.74, No.748 (2008), pp.1528-1537 (in Japanese).
- 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 Materials*, Vol.153 (2016), pp.103-127.
- Mine, Y., Narazaki, C., Murakami, K., Matsuoka, S. and Murakami, Y., Hydrogen transport in solution-treated and pre-strained austenitic stainless steels and its role in hydrogen-enhanced fatigue crack growth, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.34, Issue 2 (2009), pp.1097-1107.
- Nohara, K., Ono, Y. and Ohashi, N., Composition and grain size dependencies of strain-induced martensitic transformation in metastable austenitic stainless steels, *Tetsu-to-Hagane*, Vol.63, No.5 (1977), pp.772-782 (in Japanese).
- Pickering, F. B., *Physical Metallurgy and the design of steels*, Applied Science Publishers Ltd. (1978).

- 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.
- Takakuwa, O., Yamabe, J., Matsunaga, H., Furuya, Y. and Matsuoka, S., Comprehensive understanding of ductility loss mechanisms in various steels with external and internal hydrogen, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 48 (2017), DOI: 10.1007/s11661-017-4323-3.
- Tamura, I., Maki, T., Hato, H. and Aburai, K., On the plasticity induced by martensitic transformation in Fe-Ni alloy and Fe-Cr-Ni alloy, *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, Vol.33, No.12 (1969), pp.1383-1389 (in Japanese).
- Tsuchida, N., Yoshiki Morimoto, Y., Tonan, T., Shibata, Y., Fukaura, K. and Ueji, R., Stress-induced martensitic transformation behaviors at various temperatures and their TRIP effects in SUS304 metastable austenitic stainless steel, *ISIJ International*, Vol. 51, No. 1 (2011), pp.124–129.
- Yamada, T. and Kobayashi, H., Suiso suteisyon ni siyou suru zairyou no sentei kijun, *Journal of The high pressure gas safety institute of Japan*, Vol.49, No.10 (2012), pp.885-893 (in Japanese).