

オーステナイト系ステンレス鋼の低サイクル疲労寿命 および変形挙動への吸蔵水素の影響

Effects of absorbed hydrogen on low cycle fatigue life and deformation behavior of austenitic stainless steels

加藤 強*、飯味正己**、土田 豊***

Tsuyoshi Kato*, Masami Iimi** and Yutaka Tsuchida***

Summary

Effects of hydrogen pre-charge on fatigue lives were examined on various austenitic (γ) stainless steels and discussed in relation with the stability of γ phase. Effect of strain rate was also examined on those steels. They give some information about hydrogen embrittlement of γ stainless steels. First, hydrogen pre-charge, though its penetration depth is limited to about 0.1mm because of small diffusion rate in γ stainless steel, has dominating effects on fatigue lives. The metastable 304 stainless steel, whose austenite is not so stable, produces both α' and ϵ martensite phases gradually from ϵ' hydride, which appears at earlier stage by cyclic strain and hydrogen pre-charge. On the other hand, the 316L stainless steel, whose γ phase is stable, produces only α' martensite but not ϵ martensite; the proceeding ϵ' hydride formation is almost unaffected. The pronounced degradation of fatigue life found in the 304 stainless steel can be explained by the α' martensite; minor degradation found in 316L stainless steel should be related to the formation of ϵ martensite. These degradations being come up with phase transformation, they are originated by the constrained deformation along the phase boundary between different crystal structures. Second finding is the degradation under no hydrogen pre-charging condition, when the strain rate is slower than 0.03%/s. The stainless steel contains about 3 mass-ppm hydrogen in solution. This hydrogen combined with cyclic straining forces to form α' martensite. The α' martensite tends to yields vacancy type defects with slower strain rate than 0.03 %/s and leads to the hydrogen embrittlement like the case of bcc steels. The process of embrittlement is different depending to the mount of hydrogen pre-charging.

キーワード : オーステナイトステンレス鋼、水素脆性、疲労、ひずみ速度、水素予添加、 α' マルテンサイト、 ϵ マルテンサイト、 ϵ' 水素化物、空孔性欠陥

Keywords : austenitic stainless steel hydrogen embrittlement, fatigue, strain rate, hydrogen pre-charge, ϵ martensite, α' martensite, ϵ' hydride, vacancy type defects

1. はじめに

将来に期待される水素社会に向け、燃料電池を含めた機器の開発だけでなく、インフラとしての高圧水素ガス設備が不可欠である。その構造材料は水素に対し

て抵抗性を持つことが望まれる。構造材料としての鉄鋼の水素による材質劣化は、長い研究の歴史を有している。また、近年の研究成果も含め、オーステナイト系ステンレス鋼が有力であり、特に 316L ステンレス鋼が優れるとの評価が定まってきた[1]。実用化に向

* 工学研究科 機械工学専攻 (現: YKK 株式会社)

**研究支援センター

***工学部 機械工学科

Table 1 Chemical composition of various austenitic stainless steels (mass%)

Symbol	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Ti	Al	N
316	0.05	0.24	1.37	0.032	0.025	0.34	10.0	17.1	1.98	0.09	0.04	0.002	0.005	0.050
304	0.07	0.41	1.11	0.032	0.029	0.43	8.1	18.1	0.24	0.07	0.01	0.002	0.003	0.051
316L	0.01	0.30	1.68	0.029	0.011	0.38	12.0	16.8	2.13	0.10	0.02	0.002	0.001	0.033
310S	0.02	0.30	1.00	0.034	0.010	0.35	19.1	24.2	0.19	0.07	0.01	0.002	0.008	0.035

けて、材料内での現象を押さえた上での強度やコストの改善が必要であると考えられるが、破壊のプロセスについても必ずしも一致していない現状のように考えられる。水素侵入量、応力やひずみの負荷条件により破壊のプロセスが変化するためと推察される。

機器の設計に水素環境での疲労寿命や変形挙動が必要となる。変形挙動の調査にはひずみ制御の低サイクル疲労試験が不可欠となる。このためには、高圧ガス中の試験が直截的であるが、ひずみ制御型低サイクル疲労試験を実施するためには莫大な設備が必要される。近年、簡便な実験方法[2]が提案され実施されているが、手軽に使用できる状態にまで進展していない。実験室的に実施の容易な陰極電解による水素添加が有用である。

本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼の疲労寿命および変形挙動におよぼす水素の影響を電解による水素添加により調査している。まず、オーステナイトの安定度が中間的な 316 ステンレス鋼を用いて、表層部に水素添加を行った疲労試験の有効性を調査した。次いで、Ni 量の異なる各種のオーステナイト系ステンレス鋼に実験を展開し、さらに繰返しひずみ材への水素添加により相安定性を調査した。また、オーステナイト系ステンレス鋼中に固溶された水素レベルで、ひずみ速度の疲労寿命への影響を評価している。

2. 実験方法

各種の市販のオーステナイト系ステンレス鋼（直径 28mm）を購入して使用した。何れも溶体化処理材である。供試材の化学成分（製品分析値）を Table 1 に示す。規格成分は JIS の範囲内であり、規格外の成分についても大きな差異がないと判断される。

これらの素材の中心部から、平行部の直径と長さが 13mm と 20mm の丸棒疲労試験片を製作した。平行部をエメリー研磨紙で長手方向に研磨した。後述の水素予添加を行った後、標点間距離が 12.5mm の伸び計を取り付け、ひずみ制御型の疲労試験を行った。常時、応力とひずみをデジタル記録した。疲労の基本条件は、ひずみ速度 0.1%/s、ひずみ振幅 0.6%、ひずみ比-1 の完全両振り試験である。水素予添加を行わないものや水素

予添加の代わりに液体窒素中に保持したものについても実験を行った。

水素の予添加は、0.1N の H_2SO_4 溶液に 0.14mass% の NH_4SCN を添加し、90A/m² の電流密度での陰極電解により行った。陰極電解の時間は 1 週（7 日）を標準とし、一部 3 週（21 日）まで延長した。

疲労破断面の観察には走査型電子顕微鏡を用い、10 倍および 500 倍で観察した。また、疲労の中止め試験片を用い、振動試験型磁化測定を実施した。

中止め試験片の平行部から厚さ 1mm の円盤状の試料を加工し、電解研磨の後、Cu を対陰極とする X 線回折を行った。X 線回折については、中止め材に水素を後添加し、添加直後および室温放置時間を変化させたものについて実施した。水素の後添加の条件は、予添加と同じ電解液中で 90A/m² としたが、添加時間は 1 日とした。

材料中の固溶水素量を測定するため、供試材の中心部より直径 5mm、長さ 25mm の試験片を機械加工し、#2000 のエメリー紙で表面研磨した後、ガスクロマトグラフを利用した昇温脱離分析装置（TDS）により水素放出曲線を測定した。昇温速度は 100K/h とした。

3. 実験結果と考察

3.1 316 ステンレス鋼を用いた実験

3.1.1 はじめに

Table 1 中に 316 で示される 316 ステンレス鋼を用い、実験方法で述べた標準の水素予添加に加え、3 週間まで添加時間を延長した。水素予添加を行わないもの、および液体窒素中に保管したものについても疲労試験を行った。

3.1.2 実験結果

Fig. 1 は試験初期 1/4 サイクルの単調引張段階での応力ひずみ応答を示す。水素添加した 316-H（1 週間予添加）は、水素予添加なしの 316 に比べて塑性変形開始応力が低下している。しかし、硬化率が大きく 0.05%ひずみ辺りで 316 と 316-H はほぼ一致する。3 週間予添加した 316-3H は、316-H と同等であるが、塑性変形開始応力がやや小さい。塑性変形開始応力の低下は、水素による転位の易動度の上昇[3]を示唆する。しかし、こ

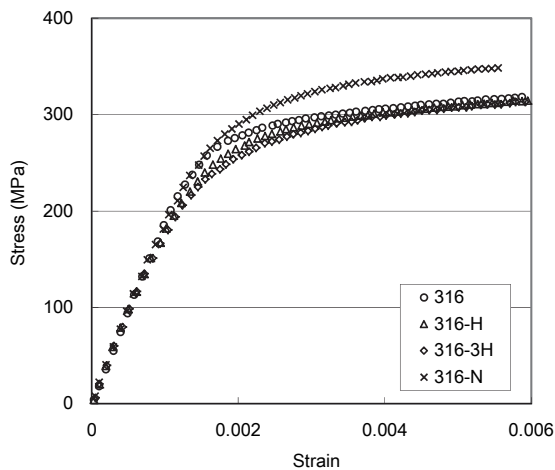


Fig.1 Stress-strain response for the first tensile cycle

の易動度の増加は、0.02-0.03%の塑性変形までで終了する。

同図中には、疲労試験前に液体窒素中で保管した試験片（316-N）の結果を示している。塑性変形開始応力は水素未添加と同等であるが、その後の硬化が大きく、0.05%ひずみでの応力は予添加なしに比べて 30-50MPa 高く、引張ひずみにより α' マルテンサイトが生成しているものと思われる。

Fig. 2 にひずみ繰返しに伴う応力振幅の変化を示す。水素予添加のない 316 をみると、20 サイクルで応力振幅が 360MPa 程度まで硬化し、その後の 200 サイクル程度まで軟化している。200 サイクル以降の応力振幅はほぼ一定値を保っている。液体窒素中に保管した 316-N は 1 サイクル目から応力振幅が 350MPa と高い。10 サイクル以降は軟化し、100 サイクル以降は 316 とほぼ同じ応力となっている。水素予添加により 20 サイクル以降も応力振幅が 316 より増加している。

Fig. 3 は、破断寿命を $1/2N_f$ での塑性ひずみ振幅との関係を Coffin-Manson 則で整理したせいものである。予添加なし材は、NRIM データシート[4]の 316HP と同等の性能を示している。水素予添加の影響が予想外に大

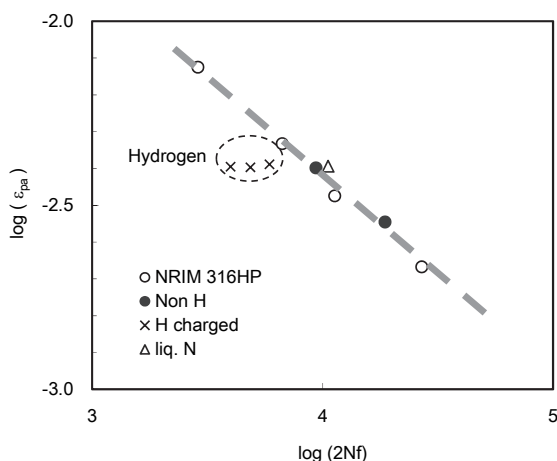


Fig.3 Coffin-Manson plot for the fatigue test results.

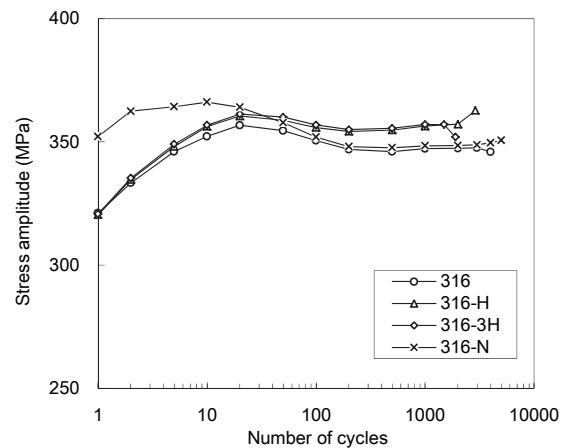


Fig.2 Change in stress amplitude for SUS316steels according to strain cycles.

きく、1 週の予添加（316-H）での寿命は 2/3 程度、3 週の予添加（316-3H）で 1/2 以下に低下する。なお、疲労試験前に液体窒素に浸漬した 316-N は、Fig. 2 の応力振幅が 200 サイクル以降で予添加なしと同等になったのに対応して、疲労寿命は低下していない。ひずみ誘起による α' マルテンサイトは疲労寿命を生じない。

Fig. 4 は予添加なし（316）と 3 週予添加（316-3H）の破面観察結果である。Fig. 4(a)の水素予添加のない場合、き裂は試験片表面の 1 箇所で発生し、ストライエーションを伴って伝播している。水素予添加により、Fig. 4(b)が示すように、試験片表面の多箇所で発生している。それぞれのき裂は別個に成長し、試験片表面より 2mm ほどの位置で合体して最終の延性的な急速破断に至っている。試験片表面から 1mm での破面は、Fig. 4(b)中の高倍の SEM 観察結果が示すように、凹凸の少ない皺状の破面であり、水素の影響を受けた破面と考えられる。

3.1.3 考察

水素予添加での水素の侵入深さは、拡散係数 D を cm^2/s [5]、時間 t を 1 週間として、 $\sqrt{4Dt}$ で見積もると、結晶粒径に近い $20\mu\text{m}$ 程度となる。この深さは発生き裂の長さ程度であり、疲労寿命を 10%程度減少させる程度である。これにも拘らず、Fig. 2 のように寿命が 2/3 あるいは 1/2 以下になり、少なくとも表面より 1mm 程度まで、水素の影響を受けた破面となっている。ひずみ繰返しにより、水素が内部に急速に輸送されたことを示している。

Fig. 1 が示すように液体窒素温度で保管すると、 α' マルテンサイトが生成する。316 ステンレス鋼は安定型に分類されることがあるが、比較的不安定なステンレス鋼である。さらに、水素が α' マルテンサイト形成を助長することはよく知られている。Fig. 2 での応力振幅が水素予添加により大きくなったのは、繰返しひずみと水素の働きにより α' マルテンサイトが形成されたもの

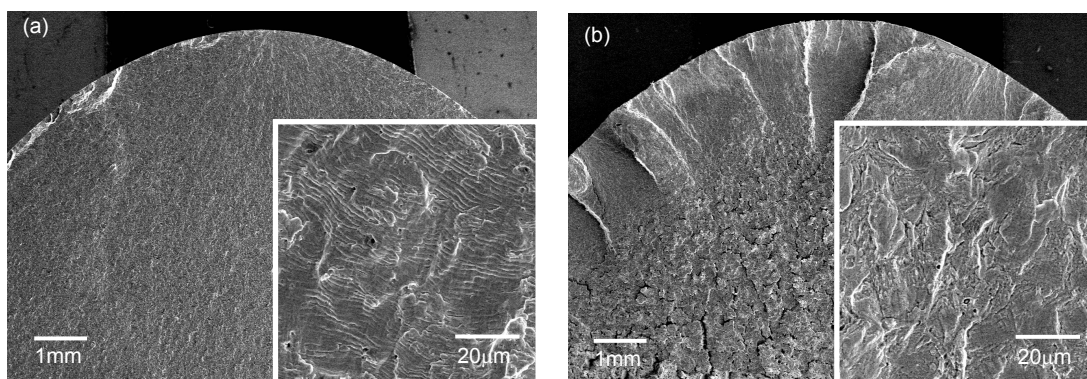


Fig.4 SEM fractographs of SUS316 steel. (a) without hydrogen pre-charge and (b) with hydrogen pre-charge.

と考えられる。さらに、 α' マルテンサイト中の水素の拡散係数は、オーステナイト中より3~4桁程度大きいと考えられる[6]。 α' マルテンサイトにより急速に水素が内部に拡散移動したものと考えられる。

一般に α' マルテンサイト相はフェライト相と同様、オーステナイト相より水素感受性が高い。 α' マルテンサイトの形成が水素の拡散および水素感受性の両面から Fig. 3 での寿命低下に作用しているものと推察される。

3.1.4 まとめ

ごく表層のみに水素を添加しただけにも拘らず、寿命が1/3から1/2に低下した。オーステナイト系ステンレス鋼の疲労寿命への水素の影響を評価しうる簡便な方法である。

応力振幅の増加や水素の影響を受けた破断部分の深さから、繰返しひずみと侵入水素に誘起された α' マルテンサイト生成が推察される。また、この α' マルテンサイトが水素の存在により早期に破断し、寿命を低下させていると考えられ、オーステナイトの安定性が水素感受性に重要である。

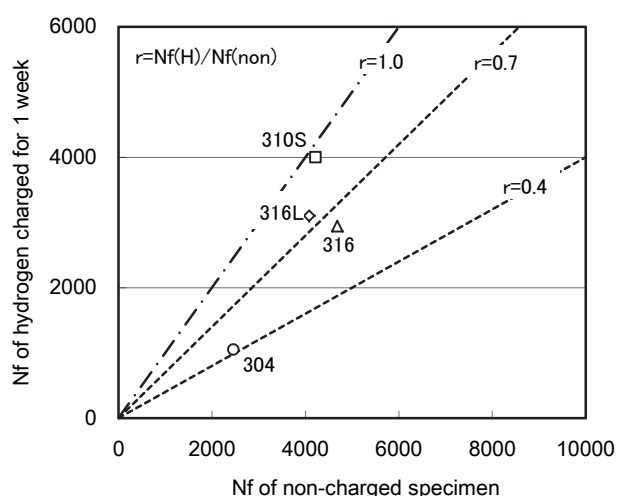


Fig.5 Correlation between fatigue lives with/without hydrogen pre-charging for various austenitic stainless steels.

3.2 各種オーステナイト系ステンレス鋼の比較

3.2.1 はじめに

前節で、表層のみの水素添加でもオーステナイト系ステンレス鋼の水素感受性を評価できることが分かった。また、オーステナイトの安定性が、水素感受性および水素輸送の観点から重要であると推察された。本節では、安定度の異なる各種オーステナイト系ステンレス鋼について、前節の方法で水素感受性を比較している。

3.2.2 実験結果

Fig. 5 は水素未添加材と水素添加材の破断寿命の関係を比較している。準安定型の 304 ステンレス鋼での寿命比が最も減少し 0.43 である。ここで、寿命比 r は、水素予添加での寿命を水素予添加なしでの寿命で除した値 $Nf(H)/Nf(nonH)$ を指している。次いで、316 ステンレス鋼の 0.63 であり、Ni 添加量が多く安定型の 316L および 310S の両ステンレス鋼の順に寿命比が増加する。しかし、最も安定度の高い 310S ステンレス鋼でも 0.95 であり、水素予添加により寿命が低下する傾向を有している。

Fig. 6 は、疲労試験中の応力振幅の変化を示している。図中の 316 は、前節でのものを引用している。いずれの鋼種も 20 サイクルまでは繰返しにより応力振幅が増加し、繰返し硬化している。オーステナイトの安定度が低い 304 ステンレス鋼は、316 と同様に、水素予添加での応力振幅の増加率が水素予添加なしに比べて大きい。200 サイクル以上での繰返し軟化は、18%Cr 系で Ni 含有量の順に変化しにくくなっている。310S ステンレス鋼は Ni が多いにも拘らず、20~200 サイクルで僅かに繰返し軟化がみられるが、200 サイクル以上では再び繰返し硬化している。

3.2.3 考察

Fig. 5 で、Ni 添加量が多くオーステナイトの安定度が高い順に、寿命比が向上する。また、Fig. 6 で、寿命比の小さい 304 および 316 ステンレス鋼の応力振幅が水素予添加により増加している。前節で α' マルテンサイ

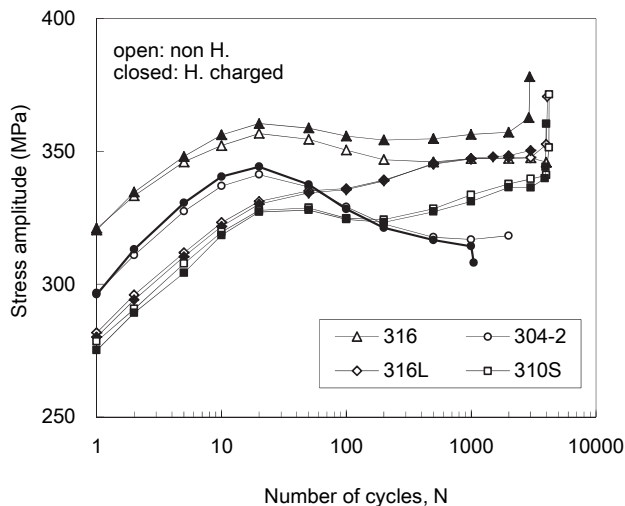


Fig. 6 Change in stress amplitude for various austenitic stainless steels according to strain cycles.

トの形成が疲労寿命比を低下させると考察した。本節でのオーステナイト安定度の異なる4鋼種の比較は、 α' マルテンサイト生成すなわちオーステナイトの不安定性が重要な役割を果たしていることが確認される。

Table 2はTable 1の成分について、野原ら[7]が提案しているひずみ誘起の α' マルテンサイト生成温度Md(30)を求めた結果を示している。ここで、粒度番号は8としている。このMd(30)とオーステナイトの安定度との関係はFig. 7のように整理される。安定度の低い304や316ステンレス鋼は20サイクルまでの硬化への水素予添加の影響が大きい。また、20サイクル以降の繰返し軟化もオーステナイトの安定度と対応している。前節で考察した水素添加と繰返しひずみにより誘起される α' マルテンサイトの重要性が確認される。

なお、Fig. 6で304ステンレス鋼の20サイクル以降での繰返し軟化が顕著であった。20サイクルまでに多量に生成した α' マルテンサイトが、引き続くひずみ繰返しにより、異符号の転位が合体消滅し、軟化しているためと考えられる。

316Lや310Sステンレス鋼は、Md(30)からみてオーステナイトの安定度が高く、水素予添加でも20サイクルまでの繰返し硬化に未添加との差異が認められない。これらから α' マルテンサイトの生成が無いと思われるにも拘らず、水素添加による軽微な寿命低下が認められた。水素予添加材のひずみ繰返しによる α' マルテンサイト生成を詳細に調査する必要がある。

3.2.4 まとめ

Md(30)が高くなると水素予添加による疲労寿命の減少が顕著になっていく。316Lや310Sステンレス鋼は、Md(30)からみてオーステナイトの安定度が高く、水素予添加でも20サイクルまでの繰返し硬化に未添加との差異が認められない。 α' マルテンサイトの生成が無いと思われるにも拘らず、水素添加により寿命が僅かに

Table 2 Md(30) calculated by chemical composition.

Steel	316	304	316L	310S
Md(30)	-82°C	-18°C	-115°C	-385°C

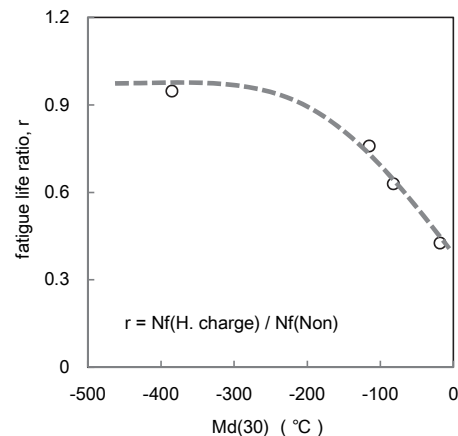


Fig. 7 Relation between fatigue life ratio and Md(30).

低下した。水素予添加材のひずみ繰返しによる α' マルテンサイト生成を詳細に調査する必要がある。

3.3 ひずみ繰返しでの水素添加による相変化

3.3.1 はじめに

3.2節での考察を受け、水素予添加材でのひずみ繰返しによる α' マルテンサイト生成状況を調査することが重要である。しかし、丸棒形状の疲労試験片からX線回折用の試料を準備するのに困難がある。そこで、繰返しひずみと水素の共存が重要との仮定から、繰返しひずみ材に水素を後添加した測定を行い、 α' マルテンサイトの生成状況を調査した。供試材としては、オーステナイトの安定度の低い鋼の代表として304ステンレス鋼を、高い鋼の代表として316Lステンレス鋼を選んだ。

3.3.2 実験結果

Fig. 8に304ステンレス鋼SSの表層でのX線回折結果を示す。水素後添加の詳細は実験方法に記述のとおりである。水素予添加なしで0ないし1000回のひずみ繰返しを行い、XRDを測定した試料を#0あるいは#1000、これらに水素後添加を行った試料を、#0Hあるいは#1000Hと名付けている。ひずみ繰返しを行わない試料(#0)では、 γ の回折のみである。これに水素を後添加しても変化しない。また、1000サイクルの繰返しひずみを付与しても、オーステナイトの回折のみである。しかし、繰返しひずみと水素添加が共存する#1000Hでは、二つの新しい回折ピークが認められる。45°近くピークは α' マルテンサイト (bcc) [8]である。46.6°に ϵ マルテンサイト (hcp) [8]に対応する回折ピークが現れる。

Fig. 9は316Lステンレス鋼についてのX線回折結果

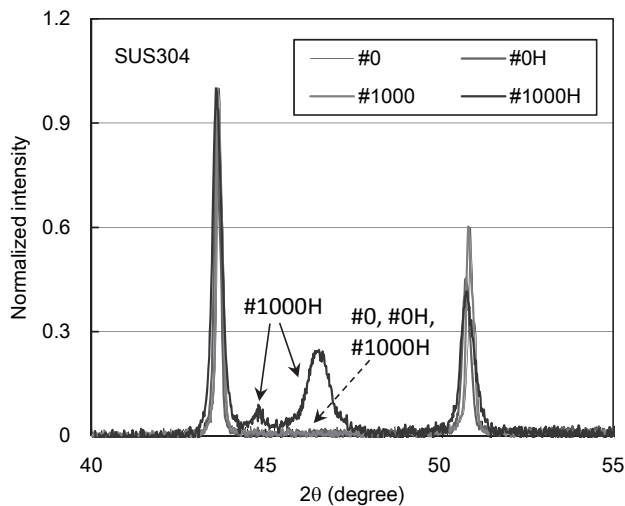


Fig.8 X-ray diffraction from surface of SUS304 specimens. The specimens are strain cycled for various cycles and hydrogen charged.

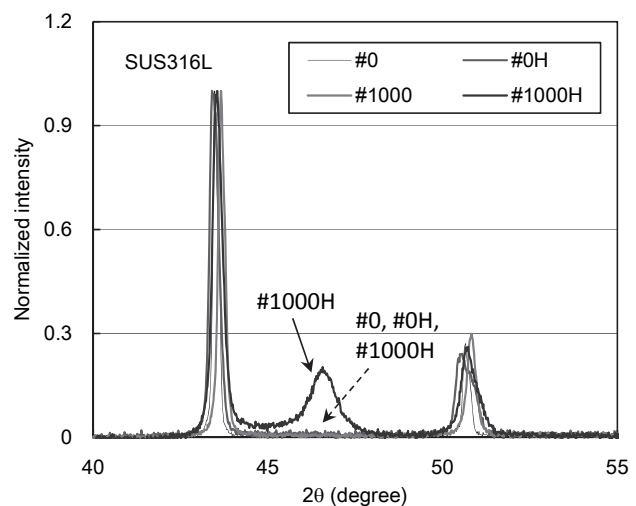


Fig.9 X-ray diffraction from surface of SUS316L specimens. The specimens are strain cycled for various cycles and hydrogen charged.

である。記号は Fig. 8 と同様に名付けている。ひずみ繰返しを行わないと水素後添加の有無によらずオーステナイトの回折のみである。1000 回でのひずみ繰返し (#1000) でも変化しない。これに水素を後添加すると、新しい回折ピークが現れる。しかし、Fig. 8 の 304 ステンレス鋼の場合と異なり、 ϵ マルテンサイトの回折ピークのみであり、 α' マルテンサイトは認められない。

Fig. 10 は 304 ステンレス鋼に 1000 サイクルの繰返しひずみを付与し、さらに水素を 1 日添加した直後、および室温で 24 時間 (1 日) まで放置した時の X 線回折結果を示している。無ひずみ材での Kamachi ら[8]の結果と同じく、水素添加直後に水素化物とされる ϵ' 相が現れ、室温放置時間の経過とともに、 ϵ' 相の格子定数が減少し ϵ マルテンサイトに変化していく。これに伴い α' が現れ、その量が増していつている。

Fig. 11 の 316L ステンレス鋼でも水素添加直後に ϵ' 水

素化物が現れるが、放置により α' マルテンサイトを生成せず、 ϵ マルテンサイトに変化していくだけである。

3.3.3 考察

Fig. 6 を参照すると、304 ステンレス鋼の水素予添加による寿命の低下が大きく、316L ステンレス鋼での寿命低下は 304 ステンレス鋼より少ない。この 304 ステンレス鋼に、Fig. 8 が示すように、 α' マルテンサイト形成がみとめられ、Fig. 9 で 316L ステンレス鋼に α' が検出されていない。 α' マルテンサイトが大きな寿命を低下の原因と考えられる。

一方、Fig. 6 で 316L ステンレス鋼でも寿命低下が認められることから、Fig. 9 の #1000H 試料での ϵ マルテンサイト生成の関与が疑われる。Ohmiya ら[9]) はオーステナイト系ステンレス鋼のき裂伝播速度への水素影響を調査し、 α' マルテンサイトばかりでなく、hcp 相もき裂伝播促進の原因となると考えている。Fig. 8 や Fig. 9

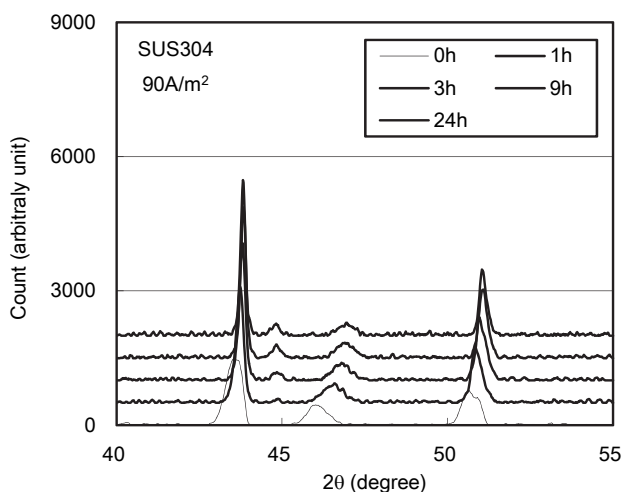


Fig.10 X-ray diffraction from surface of SUS304 specimens. The specimens are strain cycled for 1000 cycles, hydrogen charged for 1 day and then kept at room temperature for indicated times.

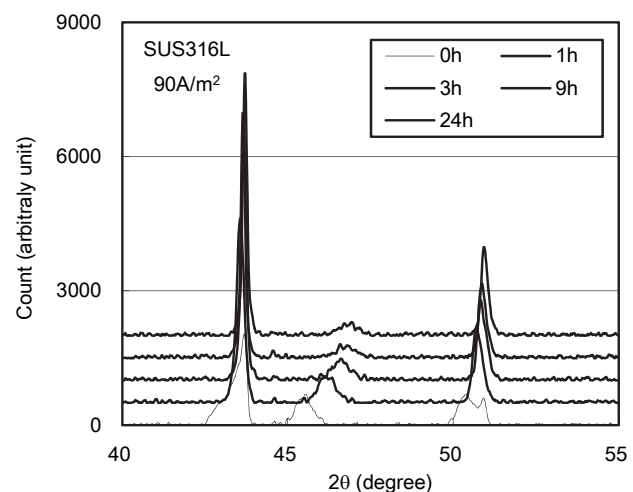


Fig.11 X-ray diffraction from surface of SUS316L specimens. The specimens are strain cycled for 1000 cycles, hydrogen charged for 1 day and then kept at room temperature for indicated times.

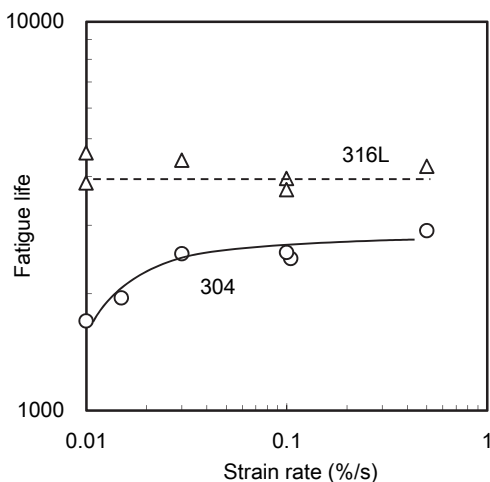


Fig.12 Effects of strain rate on fatigue lives of SUS304 and SUS316L steels

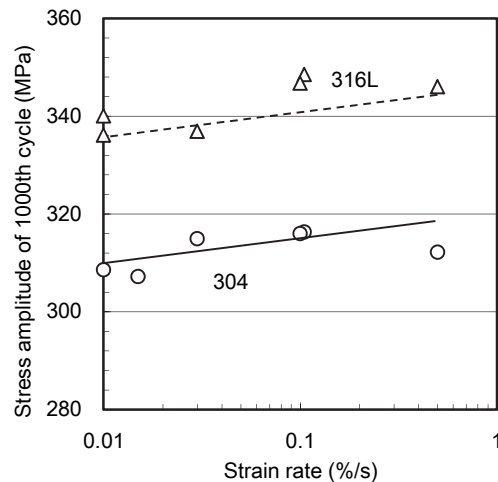


Fig.13 Effects of strain rate on stress amplitude of SUS304 and SUS316L steels

での ϵ マルテンサイトの疲労寿命低下への関与が濃厚である。

Fig. 10 および Fig. 11 で、水素添加直後に hcp 構造の ϵ' 水素化物が生成し、これから ϵ マルテンサイトおよび α' マルテンサイトが分離してくる。 ϵ' 水素化物は消滅しやすく疲労寿命の低下原因となっていると考えにくい。Ohmiya ら[9]の hcp 相は ϵ マルテンサイトの可能性が高い。この際、結晶構造が異なる相の生成により、ひずみや水素が界面に集積し、割れが誘起されている[9]。

Kamachi ら[8]の報告は、無ひずみの 304 ステンレス鋼を用い、 As_2O_3 を添加した 1N 硫酸中で $100 \sim 1000 \text{ A/m}^2$ の高電流密度で 15 分間水素添加した場合である。本実験での水素添加条件では、Fig. 8 が示すように無ひずみに水素添加しても、#0H の回折が示すように、 ϵ マルテンサイトなどが見られない。本試験での水素添加量が Kamachi ら[8]のものより少ないことを示す。このように少ない水素添加条件でも、Fig. 10 の繰返しひずみ材では ϵ' 相、 ϵ マルテンサイト、および α' マルテンサイトが出現している。繰返しひずみは ϵ' 水素化物の生成を助長し、その結果として α' マルテンサイトや ϵ マルテンサイトの生成が助長されている。

3.3.4 まとめ

繰返しひずみと水素の共存により、オーステナイトステンレス鋼に ϵ' 水素化物生成が助長される。その後、この ϵ' 水素化物が α' マルテンサイトと ϵ マルテンサイトに分離していく。 α' マルテンサイトは準安定の 304 ステンレス鋼に生成するが、安定なオーステナイトである 316L ステンレス鋼では ϵ マルテンサイトのみである。 α' マルテンサイトは 304 ステンレス鋼での水素予添加による顕著な寿命低下の主要因と言える。一方、316L ステンレス鋼での軽微な寿命低下は ϵ マルテンサイト形成によると推察される。

3.4 ひずみ速度依存性

3.4.1 はじめに

水素を大量に添加したオーステナイト系ステンレス鋼では、繰返しひずみにより、a) α' マルテンサイト)、b) hcp 相 (ϵ マルテンサイト) などへの相変態が促進あるいは助長された。結晶構造の異なる界面が生成することが割れを誘起している。

一方、bcc 鉄での水素脆性に関して、水素助長歪み誘起空孔理論[10]が有力である。添加された水素が、塑性変形に伴う原子空孔の生成と凝集を助長し、延性的な破壊の進行を容易にする。筆者らの水素予添加した試料の疲労寿命の実験[11]によれば、この空孔の生成と凝集はひずみ速度の影響を受けるようであり、ひずみ速度が $0.3\%/s$ より小さい場合に寿命低下が認められた。

このようなひずみ速度依存の水素脆化がオーステナイト系ステンレス鋼で生じるのか否かについて興味深い。オーステナイト系ステンレス鋼は 2-3 mass ppm の水素を固溶している。[12]そこで、安定度の異なる 304S と 316L の両ステンレス鋼を用いて、ひずみ速度の影響を調査した。

3.4.2 実験結果

Fig. 12 は 304 および 316L ステンレス鋼の破断寿命へのひずみ速度の影響を示す。304 ステンレス鋼は $0.03\%/s$ より遅いひずみ速度で破断寿命の減少が明瞭となっている。これに対して、316L での寿命低下は認められない。Fig. 13 は、応力振幅へのひずみ速度の影響を示す。両者はともにひずみ速度が減少すると緩やかに低下する。通常の変形抵抗のひずみ速度依存性を有している。

Fig. 14 は振動試料型磁化測定法 (VSM) で測定した試験片の透磁率のひずみ繰返しによる変化を示している。1000 回の繰返しで透磁率が増加しており、ひずみ誘起の α' マルテンサイトが形成されていることを示

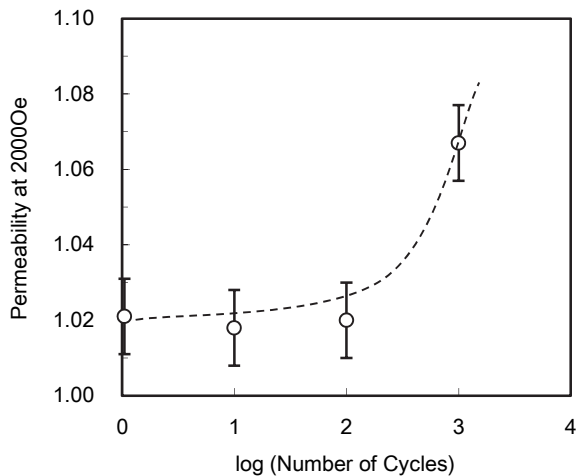


Fig.14 Change of permeability at 2000 Oe according number of cycles. Permeability was measured by vibrating sample magnetometer (VSM).

す。なお、同図でのひずみ速度は 0.1%/s であり、Fig. 8 の #1000 と同等である。 α' マルテンサイト量あるいは α' マルテンサイトのサイズが X 線回折での測定限界を超えていたためと考えられる。

また、Fig. 15 は 304 の昇温脱離分析結果である。650K にピークを持つ水素放出がみられる。放出された水素量は 3.4 mass ppm である。水素未添加であるが、この量が固溶されていたといえる。

3.4.3 考察

Fig. 12 で 304 ステンレス鋼は 0.03%/s より遅いひずみ速度で破断寿命が低下している。低炭素鋼では、0.3%/s 程度からひずみ速度の影響がみられ、1 桁の違いがある。オーステナイト中での水素の拡散係数 D [5] はフェライト中の D [13] より 6 桁程度低い。時間 t での酔歩距離 \sqrt{Dt} で 3 桁低い。水素助長歪み誘起空孔理論での空孔の安定化が水素の拡散移動により決定されたとすると、うまく説明できない。

一方、Fig. 14 では 1000 サイクルのひずみ繰返しにより α' マルテンサイトが形成されている。 α' マルテンサイト中の水素の拡散係数はオーステナイト中ほど遅くない。ひずみ繰返しにより形成された α' マルテンサイト中で水素による空孔の安定化が生じたものであろう。

Fig. 15 から、304 ステンレス鋼試料には約 3 mass ppm の水素が固溶されている。フェライトを主体とする炭素鋼[14]や焼もどされた α' マルテンサイトからなる高強度鋼[15]での疲労寿命の低下は 1~2 mass-ppm で認められる。3 mass-ppm は α' マルテンサイト組織にとって十分な水素量と考えられる。

なお、3.2 節で、304 ステンレス鋼の寿命低下が α' マルテンサイトによると推察した。しかし、0.1%/s のひずみ速度での現象であり、水素助長歪み誘起空孔理論によるものでない。水素を多量に含むことにより α' マ

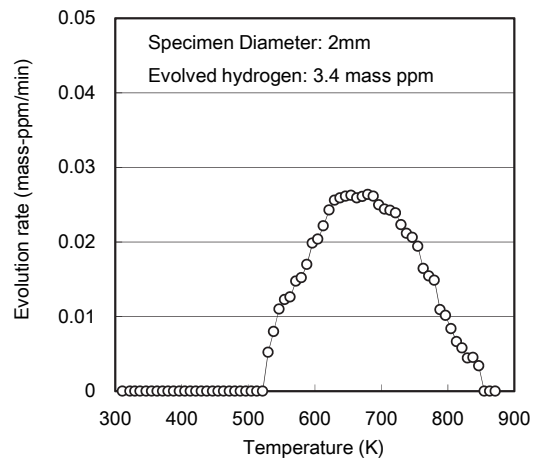


Fig.15 Thermal desorption spectrum of SUS304 specimen. It was not hydrogen pre-charged before measurement.

ルテンサイトの延性が低下するためと推察しているが、今後の調査が必要である。

Fig. 13 で、304 および 316L ステンレス鋼とも、ひずみ速度の低下に伴って応力振幅が低下している。試験力制御の疲労試験では、試験力の変動周波数が小さくなると、ひずみ振幅は増加する。Coffin-Manson の関係を想定すると、疲労寿命が減少することになる。疲労寿命の周波数依存性を考える場合には留意が必要である。

3.4.4 まとめ

オーステナイト安定度の低い 304 ステンレス鋼は、水素を予添加しないでも、ひずみ速度が 0.03%/s より小さくなると疲労寿命が減少する。これは、ひずみ誘起で形成される α' マルテンサイトにオーステナイトから受け継いだ約 3 mass ppm の水素が作用し、bcc 鉄の場合と同様に水素助長歪み誘起空孔理論で説明されるような空孔性欠陥の生成による水素脆化が生じるためである。このタイプの疲労寿命低下は α' マルテンサイトに遡れるが、メカニズムは水素を予添加した場合のものと異なるものである。

4. 結論

各種の γ SS に水素を表層部に予添加し、低サイクル疲労での寿命の低下への影響を調査し、水素添加による相変態挙動変化を X 線回折により調査した結果と関連付けて考察した。また、水素未添加材を用いてひずみ速度の影響を調査し、水素予添加での寿命低下メカニズムと比較検討した。得られた主要な結果は下記の通りである。

1) 表層部 0.1mm 以下の水素添加によっても、疲労寿命が影響され、鋼種間の水素感受性の差異が明瞭となった。

2) γ 安定度の低い 304 ステンレス鋼では、予添加水素と繰返しひずみの重畳により ϵ' 水素化物相が生成し、時間経過で ϵ マルテンサイトと α' マルテンサイトに変化する。一方 316L のような安定度の高い γ SS では、 ϵ' 水素化物を経由して ϵ マルテンサイトが形成され、時間経過とともに ϵ マルテンサイトに変化する。しかし、 α' マルテンサイトは形成されない。

3) 上記の α' マルテンサイトは 304 ステンレス鋼の顕著な寿命低下の原因である。 ϵ マルテンサイトの生成が 316L ステンレス鋼での軽微な寿命低下原因と考えられる。これらの疲労寿命低下は 0.1%/s と比較的速いひずみ速度で生じる。

4) ひずみ速度を 0.03%/s より遅くすると、水素予添加を行わない 304 ステンレス鋼で寿命低下が生じる。bcc 鉄での水素脆化と同じひずみ速度依存性である。オーステナイトステンレス鋼に固溶している 3 mass ppm 程度の水素により、 α' マルテンサイトの形成が促進され、0.03%/s と遅いひずみ速度で空孔性欠陥が助長されるためである。水素を予添加した場合の α' マルテンサイトによる寿命低下とは発生メカニズムが異なると考えられる。

最後に、本報は水素を予添加する場合の疲労寿命への水素脆化について検討している。ひずみや応力の繰返しと水素侵入が重畳する場合には、水素侵入や放出が変化することが考えられる。疲労試験中も水素添加を継続する実験研究が望まれる。電解による水素添加では侵入水素量が多くなりやすく、電流密度に留意する必要がある。

参考文献

- [1] JARI S001, S002: Japan Automobile Research Institute, Ibaragi, (2004)
- [2] T. Ogata: Ferrum, 15(2010), p436.
- [3] M. K. Birnbaum and P. Sofronis, Mat. Sci. and Eng. A, 176(1994), p191.
- [4] NRIIM fatigue data sheet No.15, (1979), National Research Institute Japan.
- [5] D. M. Grant, D. L. Cummings, and D. A. Blackburn: Hydrogen in 316 Steel- Diffusion, Permeation and Surface Reaction, J. of Nuclear Materials, 152(1988), p139.
- [6] K. Sakamoto and H. Katayama: J. Jpn. Inst. Met., 46(1982), p805.
- [7] K. Nohara, Y. Ono and N. Ohahi : Tetsu-to-Hagane, 63(1977), No.5, p772.
- [8] K. Kamachi: Trans. ISIJ, 18(1978), p485.
- [9] S. Ohmiya and H. Fujii: ISIS Intern. 52(2012), p247.
- [10] M. Nagumo, M. Nakamura and K. Takai, Metall. Mater. Trans. A, 32A(200), p339
- [11] 山下泰志, 落合孝則, 飯味昌巳, 土田 豊; 圧力技術, Vo.49(2011), p104.
- [12] Y. Murakami, T. Kanazaki, Y. Mine and S. Matsuoka: Metall. Mater. Trans, 39A(2008), p1327.
- [13] W. Beck, J. O'M, Bockris, J. Mcbreen and L. Nanis, Proc. Roy. Soc., A290(1966), p220.
- [14] 山下泰志, 本田健児, 藤澤文哉, 土田 豊, 圧力技術, 48(2010), p11.
- [15] チットギアア キッティナン, 山本浩太, 佐藤 将, 清水達也, 土田 豊: 圧力技術, Vol.50(2012), p254.