

九州大学[院] ○永田晃市 九州大学[院] 金崎俊彦
九州大学 松永久生 九州大学 村上敬宜

1 緒言

燃料電池システムの実用化を目指して様々な課題が検討されている。水素が材料の強度に及ぼす影響もその1つである。水素は金属中に容易に侵入し、材料の疲労強度を低下させることが知られている¹⁾。

本研究では、結晶構造や組織が異なる3種類のステンレス鋼に水素チャージを施して疲労試験を行い、疲労強度に及ぼす水素の影響を調べた。また昇温脱離分析による水素測定および破面観察を行った。

2 実験方法

2.1 供試材および試験片 使用した材料はSUS304(オーステナイト系)、SUS405(フェライト系)、および0.7C-13Cr鋼(マルテンサイト系)である。Table Iに各材料の化学成分を示す。熱処理は、SUS304に対しては1050℃で溶体化処理、SUS405に対しては800℃で焼鈍し、0.7C-13Cr鋼に対しては焼入れ焼戻し(サブゼロ処理)を行った。基地組織のピッカース硬さはSUS304で $HV=176(P=1\text{kgf})$ 、SUS405で $HV=159(P=1\text{kgf})$ で、0.7C-13Cr鋼で $HV=675(P=200\text{gf})$ である。Fig.1(a)にSUS304およびSUS405の疲労試験片形状、Fig.1(b)に0.7C-13Cr鋼の疲労試験片形状を示す。試験片表面はエメリー紙で#2000まで研磨した。0.7C-13Cr鋼の一部の試験片は、熱処理により生じた表面の残留応力の影響を調べるために、表面を電解研磨により直径あたり約500 μm 除去した。

2.2 水素チャージ 水素チャージの方法としてSUS304とSUS405には電解法、0.7C-13Cr鋼には浸漬法を用いた。水素侵入量を左右する水素チャージのパラメータとしては、チャージ液の組成、チャージ液温度、電流密度、チャージ時間およびチャージ液の交換頻度などが挙げられる。実験当初、試験片表面に腐食ピットなどの表面損傷を起こさずに水素をチャージできる条件が不明であったため試験片ごとに各パラメータを変化させながら水素チャージを行った。Table IIに本研究で行った水素チャージの条件を示す。各試験片の水素チャージ条件および水素濃度は疲労試験結果と共に後述する。

2.3 疲労試験 疲労試験には2台の油圧引張圧縮疲労試験機を用いた。応力比はすべて $R=-1$ である。疲労試験の繰返し速度は、SUS304で2Hz以下、SUS405で60Hz以下、0.7C-13Cr鋼で500Hz以下とし、疲労試験中に試験部表面温度が60℃を超えないように調整した。

2.4 昇温脱離分析 各試験片の水素濃度を測定するため、昇温脱離分析を行った。分析に使用した試料は全て、試験片の試験部(直径6~7mm)を厚さ約0.8mmの円盤状に切断したものである。試料加熱の昇温速度は全ての測定で0.5℃/sec(一定)とした。

3 実験結果および考察

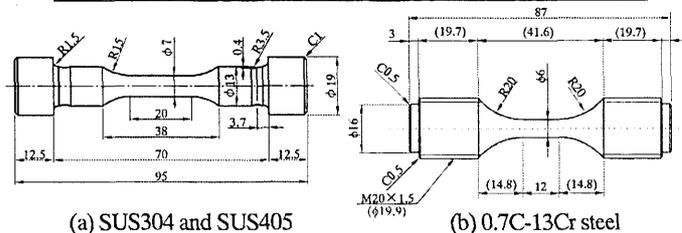
3.1 SUS304 (オーステナイト系) Fig.2にSUS304の疲労試験結果を示す。図中には各試験片の水素チャージ条件、水素濃度測定結果および水素チャージ終了から水素濃度測定までの経過時間を併せて示している。水素チャージを施すと、試験部表面に軸方向に連続した深さ数 μm 程度のピットが生じたが、そのまま疲労試験を行った。今回行った実験に限ると、水素濃度2~3ppmの未チャージ試験片に水素チャージを施して水素濃度を4~7ppmに増加させても疲労寿命や疲労破

Table I Chemical compositions (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Al
SUS304	0.06	0.36	1.09	0.030	0.02	8.19	18.7	-	-	-
SUS405	0.04	0.37	0.38	0.02	0.01	0.21	13.2	-	-	0.26
0.7C-13Cr steel	0.66	0.30	0.64	0.02	0.01	0.22	12.50	0.11	0.13	-

Table II Conditions for hydrogen charge

No	Solution				Current density [mA/cm ²]	Charging time [hour]	Solution renewal frequency
	H ₂ O [ml]	H ₂ SO ₄ [ml]	NH ₄ SCN [g]	Temp. [°C]			
1	2000	0.75	0.2	50	8.4	336	1/week
2	2000	0.75	1	30	8.4	336	1/2days
3	2000	0.75	1	50	8.4	336	1/2days
4	2000	0.75	1	80	53	7	-
5	2000	3.7	1	30	8.4	336	1/2days
6	2000	0.75	1	50	8.4	24	-
7	2000	0.75	1	80	114	5	-
8	85	-	15	50	-	24	-



(a) SUS304 and SUS405

(b) 0.7C-13Cr steel

Fig.1 Shape and dimensions of fatigue test specimens

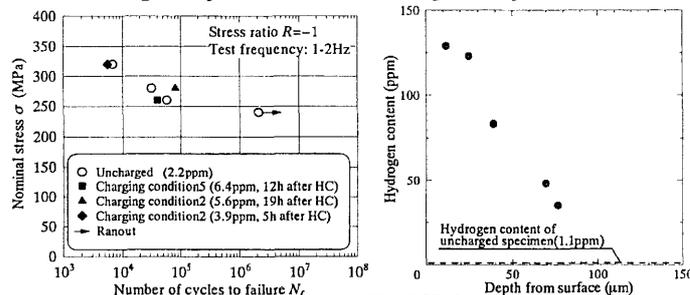


Fig.2 S-N data for SUS304

Fig.3 Hydrogen content distribution for hydrogen charged SUS304

面に顕著な違いは見られなかった。この理由の一つとして、SUS304では常温における水素の拡散が遅いため、水素チャージを336時間施しても水素は試験片のごく表面にしか拡散していないことが考えられる。SUS304は、フェライト系やマルテンサイト系のステンレス鋼に比べて常温における拡散係数が4桁ほど小さいことが報告されている²⁾。そこで、試験片中への水素の侵入深さを調べるために、Table IIの条件1により水素チャージを施した試験片にエメリー研磨を施しながら2.4節で述べた円盤状試料を逐次取り出し、水素濃度を測定した。各研磨前後の水素量の差を試料質量の減少量で割ることにより、研磨で取り除いた環状部の水素濃度を求めることを繰り返して、表面からの水素濃度分布を得た。Fig.3に表面からの深さと水素濃度の関係を示す。この図より深さ20 μm までの領域には100ppm程度の水素が固溶しているが、深さが100 μm を超える領域には水素がほとんど拡散していないことがわかる。水素の侵入量および侵入深さは、材料の種類の他に表面の加工状態や組織によっても変化すると考えられる。燃料電池システムなどで使用される部材の安全利用を保証するためには、長期間の利用を想定してより深くまで水素を侵

入させた試験片により疲労試験を行い水素の影響を調べる必要がある。

3.2 SUS405 (フェライト系) Fig.4 に SUS405 の疲労試験結果を示す。フェライト系ステンレス鋼はオーステナイト系ステンレス鋼に比べて常温における水素の拡散係数が 3~4 桁大きいことが報告されている²⁾。このことから、336 時間の水素チャージにより水素は試験片中心部までほぼ均一に侵入していると予想される。水素チャージにより、表面に厚さ 100 μm 程度の腐食層が生じた。疲労試験はこの腐食層をエメリー研磨で取り除いてから行った。金属面を光学顕微鏡で観察したところ深さ約 10 μm の軸方向に連なる腐食が残っていたが、そのまま疲労試験を行った。水素チャージ試験片とチャージなし試験片で、疲労寿命に顕著な違いは見られなかった。チャージなし試験片の水素濃度は 0.1ppm である。これに対し水素チャージを施した疲労試験片の水素濃度は測定していないが、5ppm 以上であると推定される。なぜなら、予備試験において同様の条件 6 で 24 時間水素チャージを施すと、チャージ後 1 時間の水素濃度は 5.1ppm であり、疲労試験に用いた試験片は 336 時間水素チャージであるからである。今後はさらに多くの水素を侵入させた試験片を用いて水素の影響の有無を調べる必要がある。

3.3 0.7C-13Cr 鋼 (マルテンサイト系) Fig.5 に 0.7C-13Cr 鋼の疲労試験結果を示す。チャージなし試験片は表面から 100 μm 以内に存在する代表寸法 $\sqrt{\text{area}} = 30 \sim 80 \mu\text{m}$ の非金属介在物を起点として破断した。Fig.6 に逐次電解研磨を施した試験片の X 線応力測定により得られた試験片表面からの深さ方向の残留応力分布を示す。残留応力は各深さにおいて 2 点ずつ測定した。Fig.6 に示すように残留応力は、機械加工後エメリー研磨で他の試験片と同様に仕上げた表面では圧縮であり、この状態から電解研磨により表面層を約 20 μm 取り除くと 100~150MPa 程度の引張となっていた。さらに電解研磨を施していき、エメリー研磨で仕上げた状態から表面層を約 250 μm 取り除いたところでは引張残留応力は 10~30MPa に減少した。この引張残留応力分布は熱処理の影響によるものと考えられる。この表面層を約 250 μm 取り除いた試験片により疲労試験を行うと表面からの深さ 1580 μm の内部に存在する介在物を起点として破断した。このことから、電解研磨を施していないチャージなし試験片が表面付近の介在物から破断したのは表面付近の引張残留応力の影響によるものと考えられる。

0.7C-13Cr 鋼の水素チャージは 15mass% NH_4CSN 水溶液への浸漬により行った。水素チャージ後、表面状態を観察して腐食ピットがなくなるまでエメリー紙で研磨(直径あたり約 20 μm)して疲労試験を行った。0.7C-13Cr 鋼は水素チャージにより水素濃度を 2.4ppm に増加させると、チャージなし試験片(0.2ppm)に比べて疲労強度、疲労寿命共に著しく低下した。

Fig.7(a)にチャージなし試験片の破断起点の SEM 写真、Fig.7(b),(c)に水素チャージ試験片の破断起点の SEM 写真および金属顕微鏡写真を示す。チャージなし試験片が全て表面または内部の介在物を起点として破断したのに対し、水素チャージ試験片は表面を起点として破断した。また Fig.7(c)に示すように水素チャージ試験片の破断起点は光学顕微鏡で観察すると黒く見える部分が観察された。

4 結 言

3 種類のステンレス鋼(SUS304, SUS405 および 0.7C-13Cr 鋼)に、電解法および浸漬法を用いて水素をチャージして疲労試験を行い、水素が疲労強度に及ぼす影響を調べた。得られた結果を以下に示す。

(1) SUS304 (オーステナイト系) では 336 時間(2 週間)かけて

水素をチャージしても疲労寿命に大きな変化は見られなかった。この理由の一つとして 336 時間の水素チャージでは表面から約 100 μm しか水素が拡散していなかったことが考えられる。高圧水素環境に長期間曝される燃料電池システム部材などの安全評価のためには、より深くまで水素を侵入させた試験片で疲労試験を行う必要がある。

(2) SUS405 (フェライト系) は水素濃度 0.1ppm のチャージなし試験片に対し、数 ppm の水素をチャージしても疲労寿命に大きな変化は見られなかった。今後はさらに多くの水素を侵入させた試験片により水素の影響の有無を調べる必要がある。

(3) 0.7C-13Cr 鋼 (マルテンサイト系) において、機械加工後エメリー研磨で仕上げたチャージなし試験片(水素濃度 0.2ppm)では、破断起点は表面から深さ 100 μm 以内の非金属介在物であった。表面の引張残留応力層をエメリー研磨で仕上げた状態から約 250 μm 取り除くと表面からの深さ 1580 μm の内部に存在する非金属介在物を起点として破断した。一方、試験片に水素チャージを施し水素濃度を 2.4ppm に増加させると、疲労強度、疲労寿命共に著しく低下した。水素チャージ試験片は表面を起点として破断し、破面様相も大きく異なっていた。

本研究は平成 14~18 年度科学研究補助金「特別推進研究」課題番号 14001002 および平成 15~19 年度 NEDO「水素安全利用基盤技術開発」の一環として行われたものである。

参考文献

- 1) 深井有, 田中一英, 内田裕久, 水素と金属, 次世代への材料学, 内田老鶴園 (1990).
- 2) 坂本芳一, 片山浩, 日本金属学会誌, **46**, 805 (1982).

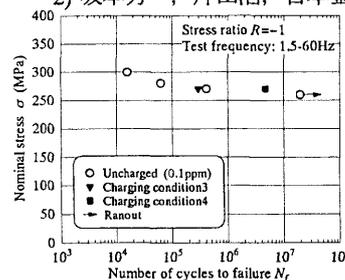


Fig.4 S-N data for SUS405

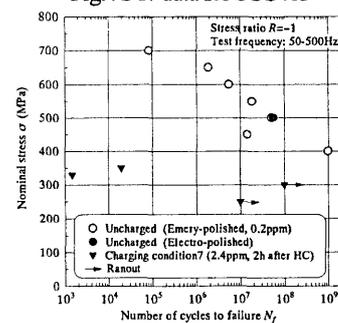


Fig.5 S-N data for 0.7C-13Cr steel

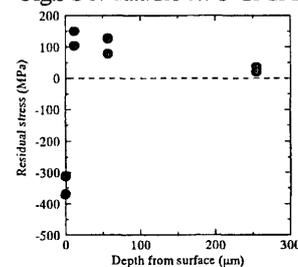
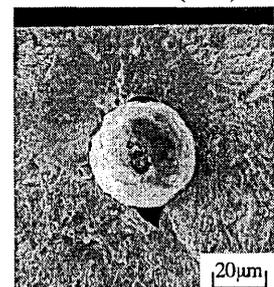
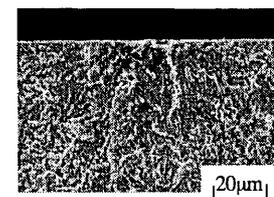


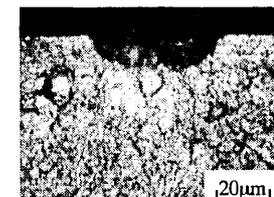
Fig.6 Residual stress at surface after successive electro-polishing for 0.7C-13Cr steel



(a) SEM observation of an uncharged specimen
 $\sigma = 600\text{MPa}$, $N_f = 5.48 \times 10^6$
Hydrogen content $C = 0.2\text{ppm}$



(b) SEM observation of a hydrogen charged specimen
 $\sigma = 350\text{MPa}$, $N_f = 1.96 \times 10^4$
 $C = 2.4\text{ppm}$ at 2h after HC



(c) Optical microscope observation of (b)
Fig.7 Fracture origins of 0.7C-13Cr steel