

# 歪制御による耐水素脆化層の創成と評価

研究代表者 東北大学大学院工学研究科 教授 祖山 均

## 1. はじめに

地球温暖化や大気汚染などの地球規模の環境問題を解決する一つとして提案されている水素を主要燃料とする水素社会（水素化社会）の実現には、水素の製造・輸送・貯蔵・利用において金属材料が水素に不可避免的に暴露されるために、水素にさらした金属材料の強度が低下する水素脆化の抑止が喫緊の課題となっている。研究代表者は、亀裂先端近傍などの引張り応力が存在する領域では水素脆化が顕著となる事実に着目し、逆転発想的に、圧縮残留応力（圧縮のマクロ歪）導入により水素脆化を抑止できる可能性に着眼した。

一般に、金属材料への圧縮残留応力の導入に用いられている典型的な表面改質法であるショットピーニングを用いた場合には、圧縮のマクロ歪を導入できるものの、ショットの衝突により転位などのマイクロ歪が増大するので、転位などから水素が侵入しやすくなるために、従来のショットピーニングでは水素脆化を抑止できない、との報告<sup>1)</sup>がある。しかしながら、研究代表者らが研究開発してきたキャビテーション気泡の崩壊衝撃力を活用して金属材料に局所的な塑性変形を付与して圧縮残留応力を導入するキャビテーションピーニング（ショットを使用しないので、キャビテーション・ショットレス・ピーニングとも呼ぶ）<sup>2)-9)</sup>では、固体の接触を伴わないので、加工面の表面粗さの増大を抑えてマクロな歪を制御して導入できる。またキャビテーションピーニングでは、マクロ歪を導入しながら、機械加工や熱処理により導入された結晶粒オーダのマイクロ歪を低減できるとの報告<sup>10)</sup>もある。したがって、キャビテーションピーニングにより、マクロ歪ならびにマイクロ歪を制御することにより、耐水素脆化層を創成できる可能性がある。

これまでに、耐水素脆化特性に比較的優れているために水素環境で用いられつつあるステンレス鋼 JIS SUS316L を供試材として取り上げ、水素脆化特性を実験的に調べた。その結果、電解チャージ法により供試材の水素脆化特性を評価できることと<sup>11)</sup>、研究代表者が開発してきたキャビテーション気泡の崩壊衝撃力により、ショットピーニングと同様に圧縮のマクロ歪を導入するキャビテーションピーニング<sup>2)-9)</sup>により供試材の水素脆化を抑止できること（図1参照）を実験的に明らかにしてきた<sup>8)</sup>。しかしながら、この水素脆化抑止が、水素が侵入しないために実現されているのか、水素が侵入しても水素脆化を抑止できるのか不明のままであり、本手法の実用化のためには、水素脆化抑止機構の解明が必要不可欠である。また、マクロ歪、すなわち残留応力を考慮して水素凝集の数値解析を行った結果、歪制御により水素吸蔵を抑止できる可能性が明らかになった<sup>12)</sup>。以上のことから、キャビテーションピーニングによる水素脆化抑止には、キャビテーションピーニングにより導入された圧縮のマクロ歪（圧縮残留応力）層が水素の侵入を低減している可能性がある。

よって本研究では、キャビテーションピーニングによるマクロ歪制御による水素吸蔵抑止を実験的に実証するために、キャビテーションピーニングで処理した供試材と未処理材に電解チ

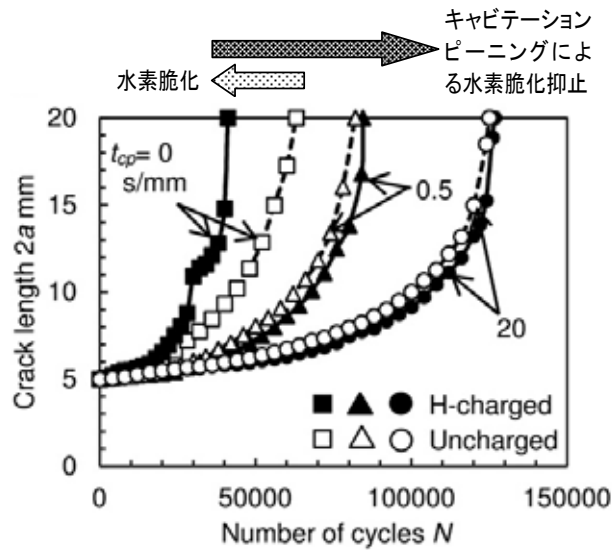


Fig. 1 Suppression of hydrogen embrittlement by cavitation peening<sup>8)</sup>

ヤージ法により水素を吸蔵させた後、800℃まで昇温して脱離した水素量をガスクロマトグラフで評価した。また、前述したように、キャビテーションピーニングによる水素吸蔵抑止にはキャビテーションピーニングにより導入されるマクロ歪（圧縮残留応力）が支配的であると考えられるので、試験片表面の残留応力を X 線回折法で計測して、キャビテーションピーニングによる水素吸蔵抑止と圧縮残留応力の相関を調べた。

## 2. 実験装置および方法

供試材には、前述したように、耐水素脆化特性に比較的優れているために水素環境で用いられつつあるステンレス鋼 JIS SUS316L を取り上げ、調質圧延(2B 仕上げ)を施した板厚 4 mm のステンレス鋼 SUS 316L を使用した。試験片の大きさは、35 mm×35 mm とした。

試験片に圧縮残留応力を導入するキャビテーションピーニングには、図 2 に示すような同心円状ノズルを用いて大気中に低速水噴流を噴射し、その中心部に高速水噴流を噴射して水を満たした水槽を用いることなくピーニングできる気中キャビテーション噴流式キャビテーションピーニング装置<sup>7), 13)</sup>を使用した（図 3 参照）。気中キャビテーション噴流の噴射条件は、既報<sup>13)</sup> の条件と同様に、高速水噴流の噴射圧力を 20 MPa、低速水噴流の噴射圧力を 0.05 MPa、高速水噴流用ノズル直径を 1 mm、低速水噴流用ノズル直径を 20 mm、スタンドオフ距離を 30 mm とした（表 1 参照）。また、一様に処理するために、既報<sup>14)</sup> を参考にして、ノズルを 0.5 mm/s で走査し、走査するごとに噴流の中心軸を 4 mm ずつずらして 5 回処理した。なお、気中キャビテーション噴流は、水中キャビテーション噴流に比べて試験片表面に大きな圧縮残留応力を導入できる特徴を有する。

供試材に水素を吸蔵させる電解チャージでは、電解液には  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  0.5 g/L を添加した  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 mol/L を用い、電流密度 2 mA/mm<sup>2</sup>、チャージ時間  $t_c$  を 6, 12, 48 h とした。なお、O リングを用いて供試材の一面をシールし、φ 20 mm の領域に水素を吸蔵させた。

Table 1 Process condition of cavitation peening

Injection pressure of high-speed water jet	30 MPa
Injection pressure of low-speed water jet	0.05 MPa
Nozzle diameter of high-speed water jet	1 mm
Nozzle diameter of low-speed water jet	20 mm
Standoff distance	30 mm
Scanning speed	0.5 mm/s
Scanning pitch	4 mm
Number of scan	5

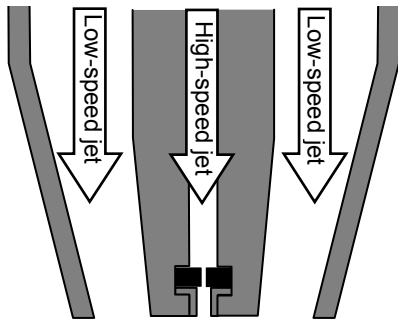


Fig. 2 Nozzle for a cavitating jet in air

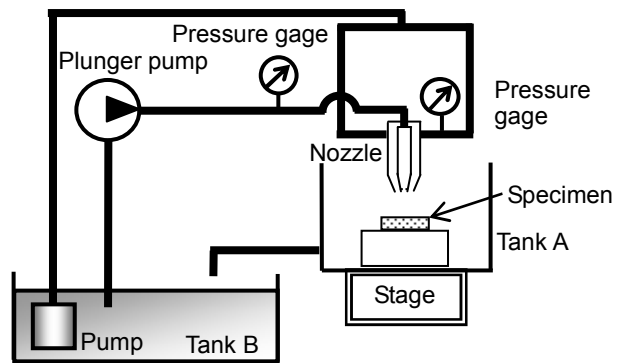


Fig. 3 Schematic diagram of cavitation peening system using a cavitating jet in air

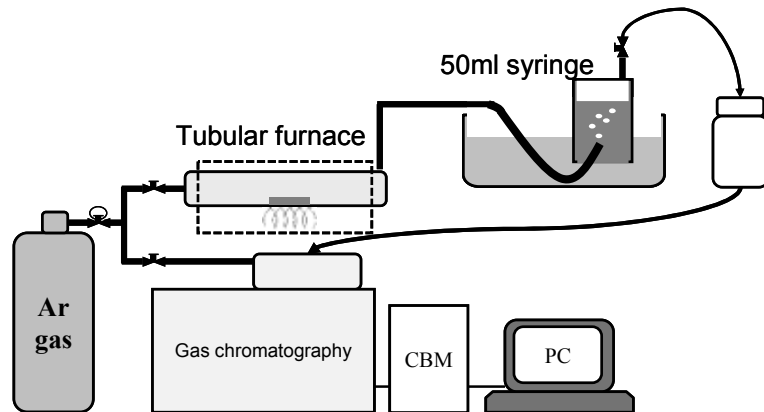


Fig. 4 Schematic diagram of evaluation of H<sub>2</sub> gas by thermal desorption method

本研究では、水素吸蔵量を定量的に評価するために、電気炉（管状炉）を購入し、既存設備のガスクロマトグラフを用いて、図4に示すような水素吸蔵量の評価システムを試作した。水素を昇温脱離させるために使用した電気炉には、自主設計した内径  $\phi 44$  mm、長さ約 500 mm の石英管（管内容積約 1 L）を挿入した管状炉を使用した。石英管内に試験片を設置し、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孔から排出ガスを水中に鉛直に立て

た内容積 50 mL のシリンジに導入し、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。管状炉を 200°C/h で昇温し、800°C で 1 時間保持した後、捕集したシリンジ上部のガス 10 mL を水上置換で容量 30 mL のバイアル瓶に移した。

捕集したガスのうち 5 mL を、ガスクロマトグラフにより、純度 99.9998 % の Ar をキャリアガスとし、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 で分析した。

本実験のガスクロマトグラフによる分析で水素が認められる保持時間 1.5 ~ 3 min において、0.005 mV 以上の出力値  $I_V$  の場合について保持時間で積分した値を、試験片に含まれる水素量とみなした。また水素吸蔵量  $Q$  は、チャージした試験片の水素量から未チャージの試験片の水素量を差し引いた水素量とした。Fick の第 2 法則より、厚板に対する濃度分布は式(1)のように表される。

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

ここで、 $c_0$  は表面濃度、 $z$  は表面からの距離、 $D$  は水素の侵入に関わる係数、 $\operatorname{erf}(u)$  は誤差関数である。水素が拡散する距離に式(2)を考慮して  $t_c$  から  $Q$  を次式のように仮定して、 $D$  を評価した。

$$Q = 2\sqrt{3600 D t_c} \quad (2)$$

試験片の残留応力は、2次元検出器を有する X 線回折装置を用いて 2D 法により、文献<sup>15)</sup>と同様な条件で各フレーム 1 分間ずつ合計 13 フレームを計測して 6 方向の応力を求めた。なお X 線源は Cr 管球で、管電圧 35 kV, 管電流 40 mA とし、直径  $\phi$  0.8 mm のコリメータを使用して計測した。回折角には  $\gamma$ -Fe (2 2 0) 面の  $2\theta \cong 130 \text{ deg}$  を用い、入射角は 102 deg ~ 110 deg で揺動し、2 mm 間隔で試験片表面の残留応力を計測した。

### 3. 実験結果

図 5 には、試験片の水素量をガスクロマトグラフで分析した結果を、未処理材 (NP) ならびにキャビテーションピーニング材 (CP) についてチャージ時間  $t_c$  を変えて示す。明らかに、同一のチャージ時間を比較した場合には、未処理材から放出される水素量がキャビテーションピーニング材から放出される水素量よりもはるかに大きいことがわかる。またいずれの場合もチャージ時間とともに水素量が大きくなるが見て取れる。すなわち、チャージ時間とともに試験片中の水素吸蔵量が増大し、キャビテーションピーニングで処理した場合には水素吸蔵量が顕著に少なくなることがわかる。よって、本実験で試作した水素吸蔵量の評価装置により試験片の水素吸蔵量を評価できることがわかる。なお、水素チャージを行わない場合でも、試験片には水素が若干吸蔵されていることがわかる。未処理材とキャビテーションピーニング材の水素吸蔵量を定量的に比較するために、水素量の目安となる  $I_V$  (本実験のガスクロマトグラフによる分析で水素が認められる保持時間 1.5 ~ 3 min において 0.005 mV 以上の出力値) の

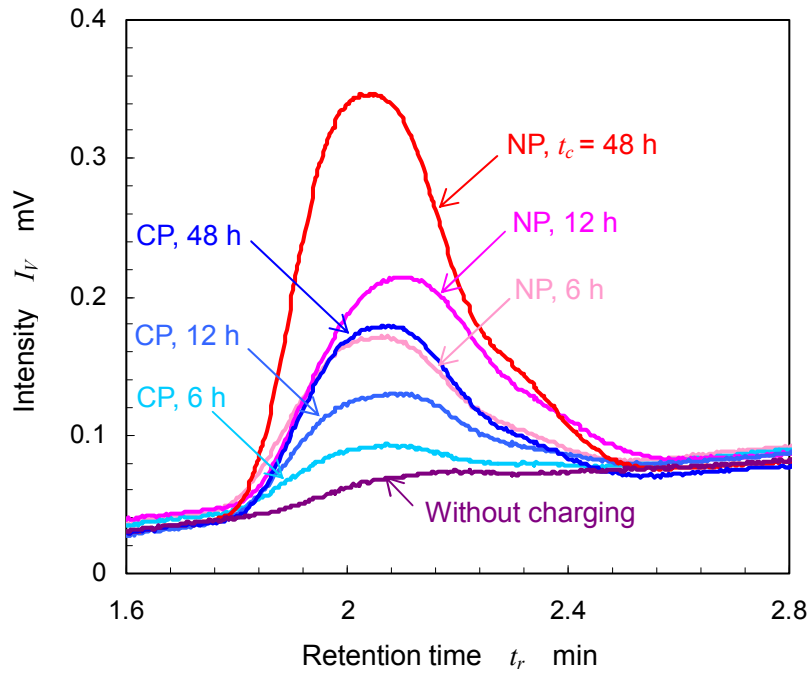


Fig. 5 Result of gas chromatograph about hydrogen absorption at various charging time for non-peened NP and cavitation peened CP specimens

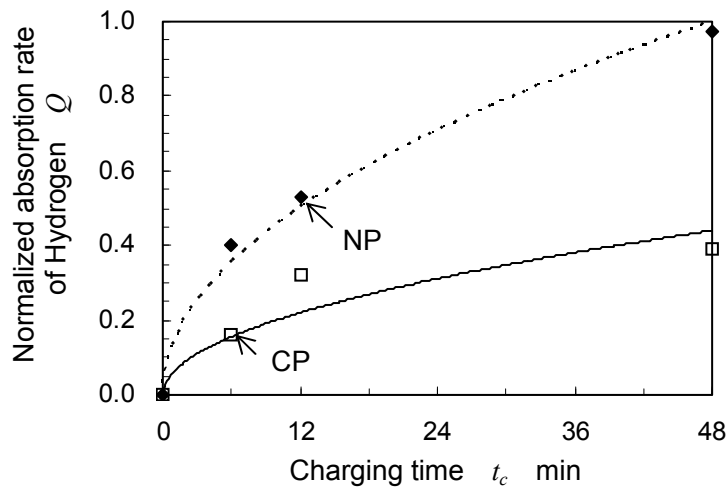


Fig. 6 Suppression of hydrogen absorption by cavitation peening

最大値をそれぞれ比較すると、キャビテーションピーニング材は未処理材に比べて、 $t_c = 6$  hでは57%、 $t_c = 12$  hでは61%、 $t_c = 48$  hでは52%となっており、ほぼ半減している。

図6には、チャージ時間  $t_c$  に対する水素吸蔵量  $Q$  を、未処理材とキャビテーションピーニングを比較して示す。なお図中の実線および破線は式(2)により水素の侵入に関わる係数  $D$  を最小二乗法で近似してチャージ時間  $t_c$  と水素吸蔵量  $Q$  の関係から求めた。図6では、近似曲線で求めた未処理材の場合の  $t_c = 48$  hにおける水素吸蔵量  $Q$  で無次元化して示している。図6より、キャビテーションピーニングにより水素吸蔵量  $Q$  が  $t_c = 6$  hでは39%、 $t_c = 12$  hでは

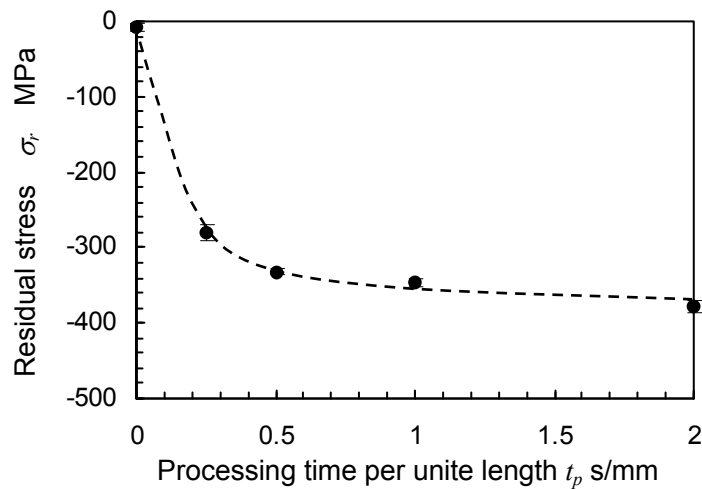


Fig. 7 Introduction of compressive residual stress by cavitation peening

61%,  $t_c = 48$  h では 40%となっており，未処理材の水素の侵入に関わる係数  $D$  が  $1.47 \times 10^{-6}$  であるのに対して，キャビテーションピーニングの水素の侵入に関わる係数  $D$  が  $2.88 \times 10^{-7}$  となっており，キャビテーションピーニングにより水素の侵入に関わる係数  $D$  が約 20%に低減している。なお式(2)の妥当性を検証するために，相関係数を非線形性を考慮して検討した結果，未処理材の相関係数は 0.999，無相関の有意水準は 0.13%，キャビテーションピーニングの相関係数は 0.895，無相関の有意水準は 10.50%であり，式(2)の仮定はほぼ妥当と考えられる。また図5で  $I_V$ (本実験のガスクロマトグラフによる分析で水素が認められる保持時間 1.5 ~ 3 min において 0.005 mV 以上の出力値) の最大値を比較した場合に比べて図6のほうがキャビテーションピーニングによる水素の吸蔵の減少が顕著なのは，未チャージの試験片に含まれる水素量を考慮しているためである。

キャビテーションピーニングによる水素吸蔵低減における圧縮のマクロ歪（圧縮残留応力）の影響を明らかにするために，図7には，試験片表面の残留応力  $\sigma_r$  を単位長さ当りの処理時間  $t_p$  に対して示す。なお，図7における単位長さ当りの処理時間  $t_p$  は，4 mm 間隔でキャビテーションピーニングで処理した際の走査速度から求めた単位長さ当りの処理時間を示している。すなわち，図5，6の場合は 0.5 mm/s で処理したので， $t_p = 2$  s/mm である。なお，図7では，水素にさらした 20 mm の領域を 2 mm 間隔で計測した 11 点について，気中キャビテーション噴流を走査した方向とその直交方向の平均値を示し，I はそれらの標準偏差を示す。各計測点における応力信頼限界値は 4~6 MPa であり，図7の標準偏差は 4~12 MPa であるので，キャビテーションピーニングにより，明らかに試験片表面に一様に圧縮残留応力を導入できるといえる。なお，単位長さ当りの処理時間を変えた試験片に，同一のチャージ時間で水素をチャージした場合には，処理時間が長いほど吸蔵水素量が減少することと，導入される圧縮残留応力と吸蔵水素量が反比例する実験結果を得ている。したがって，キャビテーションピーニングにより導入されるマクロの圧縮歪により，水素吸蔵を抑制できるといえる。

## 4. おわりに

マクロの圧縮歪による耐水素脆化層の創成を実験的に実証するために、耐水素脆化特性に比較的優れているために水素環境で用いられつつあるステンレス鋼 JIS SUS316L を供試材料として取り上げ、キャビテーションピーニングによりステンレス鋼 SUS 316L 製試験片に圧縮のマクロ歪を導入した上で、試験片に電解チャージ法で水素を吸蔵させた後、試験片中の水素量を昇温脱離させてガスクロマトグラフにより評価した。その結果、キャビテーションピーニングで処理した試験片に圧縮のマクロ歪（圧縮残留応力）が導入されることにより、キャビテーションピーニング材が吸蔵する水素量は、未処理材のそれに比べて半減し、キャビテーションピーニングにより水素の侵入に関わる係数が 1/5 に低減することを明らかにした。すなわち、キャビテーションピーニングによる水素脆化抑止は、キャビテーションピーニングにより導入される圧縮のマクロ歪により、水素吸蔵が抑止されるためと考えられる。また、本研究で試作した管状炉とガスクロマトグラフによる水素吸蔵量評価装置により、水素脆化に関わる水素吸蔵量を評価できることが明らかになった。

## 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の 2012 年度技術研究助成によって行われたものである。ここに記し、深甚の謝意を表す。

## 参考文献

- 1) A. M. Brass, J. Chene, G. Anteri, J. Ovejergarcia and L. Castex, Role of Shot-Peening on Hydrogen Embrittlement of a Low-Carbon Steel and a 304 Stainless-Steel, *Journal of Materials Science*, Vol. 26, No. 16, (1991), pp. 4517-4526.
- 2) H. Soyama, K. Saito and M. Saka, Improvement of Fatigue Strength of Aluminum Alloy by Cavitation Shotless Peening, *Trans. ASME, Journal of Engineering Materials and Technology*, Vol. 124, No. 2, (2002), pp. 135-139.
- 3) 祖山均, キャビテーション・ショットレス・ピーニングによる軽金属材料の表面改質, *軽金属*, Vol. 56, No. 1, (2006), pp. 56-62.
- 4) 祖山均, キャビテーション・ピーニングによる金属材料の表面改質, *まてりあ*, Vol. 45, No. 9, (2006), pp. 657-663.
- 5) H. Soyama and Y. Sekine, Sustainable Surface Modification Using Cavitation Impact for Enhancing Fatigue Strength Demonstrated by a Power Circulating-Type Gear Tester, *International Journal of Sustainable Engineering*, Vol. 3, No. 1, (2010), pp. 25-32.
- 6) 祖山均, キャビテーションピーニングの原理と応用, *ふえらむ*, Vol. 16, No. 4, (2011), pp. 221-227.
- 7) H. Soyama, T. Kikuchi, M. Mishikawa and O. Takakuwa, Introduction of Compressive Residual Stress into Stainless Steel by Employing a Cavitating Jet in Air, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, No. 10, (2011), pp. 3167-3174.
- 8) O. Takakuwa and H. Soyama, Suppression of Hydrogen-Assisted Fatigue Crack Growth in Austenitic

- Stainless Steel by Cavitation Peening, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 6, (2012), pp. 5268-5276.
- 9) 祖山均, キャビテーションを活用した表面改質装置, *油空圧技術*, Vol. 52, No. 3, (2013), pp. 3-8.
  - 10) H. Soyama and N. Yamada, Relieving Micro-Strain by Introducing Macro-Strain in a Polycrystalline Metal Surface by Cavitation Shotless Peening, *Materials Letters*, Vol. 62, No. 20, (2008), pp. 3564-3566.
  - 11) O. Takakuwa, T. Ohmi, M. Nishikawa, A. T. Yokobori Jr. and H. Soyama, Suppression of Fatigue Crack Propagation with Hydrogen Embrittlement in Stainless Steel by Cavitation Peening, *Strength, Fracture and Complexity*, Vol. 7, (2011), pp. 79-85.
  - 12) O. Takakuwa, M. Nishikwa and H. Soyama, Numerical Simulation of the Effects of Residual Stress on the Concentration of Hydrogen around a Crack Tip, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, Nos. 11-12, (2012), pp. 2892-2898.
  - 13) H. Soyama, High-Speed Observation of a Cavitating Jet in Air, *Journal of Fluids Engineering, Trans. ASME*, Vol. 127, No. 4, (2005), pp. 1095-1101.
  - 14) O. Takakuwa and H. Soyama, The Effect of Scanning Pitch of nozzle for a Cavitating Jet during Overlapping Peening Treatment, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, No. 23, (2012), pp. 4756-4762.
  - 15) O. Takakuwa and H. Soyama, Optimizing the Conditions for Residual Stress Measurement Using a Two-Dimensional XRD Method with Specimen Oscillation, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, Vol. 3, (2013), pp. 8-18.