

論 文

UDC 669.14.018.85 : 669.15'24'26-194 : 620.193.55

高温高圧水素による 304 ステンレス鋼の脆化について*

長谷川 正義**・野村 茂雄***

Embrittlement of 304 Stainless Steel in Hydrogen under High-temperature and Pressure Environment

Masayoshi HASEGAWA and Shigeo NOMURA

Synopsis:

The change of mechanical properties of 304 stainless steel exposed to hydrogen at high temperature and high pressure was examined with reference to the change of the morphology and distribution of $M_{23}C_6$ carbide in the steel.

Hydrogenated 304 stainless steel was very brittle when $M_{23}C_6$ carbides precipitated continuously at grain boundary in the form of developed dendritic particles. The fracture mode of hydrogenated 304 steel aged at 650°C for 70hr changed from a ductile to an intergranular type depending on the carbide morphology and its distribution. A ductile fracture mode, however, reappeared with dehydrogen treatment in vacuum. Hydrogen was observed to evolve at the grain or twin boundary of 304 steel. Therefore it is suggested that hydrogen is trapped at the interfaces of the grain or twin boundary carbides, and the nucleation and propagation of hydrogen embrittlement cracking may be caused by hydrogen trapped there.

(Received March 31, 1973)

1. 緒 言

近年高温高圧水素を取り扱う工業分野が増大するにつれ、その構造材料への影響が実用上問題となつている。オーステナイト系ステンレス鋼は耐食性、耐酸化性および高温強度材料としてのみならず、耐水素性材料としても広く用いられている。しかし実働の石油改質装置内にこれを挿入し、いわゆるプラントテストを行なつた結果、著者らは 304 ステンレス鋼の水素による脆化現象を認め¹⁾。そこで本実験では 304 ステンレス鋼におよぼす高温高圧水素の影響を実験室的に調べた²⁾。

本来オーステナイト鋼は fcc 構造のため、水素の拡散係数がフェライト鋼と比較して数オーダー低く³⁾、水素の影響は非常にとらえにくい。しかし WHITEMAN ら⁴⁾や HOLZWORTH⁵⁾は、オーステナイト系ステンレス鋼の薄膜試験片を用い、電解チャージによつて強制的に水素を固溶させ、bcc 系と類似の脆化現象を報告しており、今日では、同様の実験報告はかなりの数におよんでいる⁶⁾⁷⁾。しかしいずれも電解を急激に行なつて、強制的に水素を侵入させているので、表面近くに水素は濃縮さ

れ、歪が与えられるため、たとえばマルテンサイト変態やマイクロクラックの生成を誘発し⁵⁾⁶⁾⁹⁾、真の脆化機構解明の妨げとなつている恐れがある¹⁰⁾。一方高温高圧水素ガス中に試料を置き、熱解離水素原子を平衡侵透させた場合には、水素を陰極チャージした場合のような急激な変化は予想されないがいまだその挙動は明らかでない。

フェライト鋼中での水素の拡散の研究によると、約 250°C 以下では、水素の拡散係数が高温からの外挿値より著しく低下し、同時に水素の吸収量が増大することが知られている¹¹⁾¹²⁾。この原因としては、粒界、析出物、介在物などの異相界面、さらには転位などの内部欠陥に水素が trap されるためと考えられている。一方オーステナイト系ステンレス鋼においても、この現象が報告されており¹²⁾¹³⁾、さらに水素の同位元素であるトリチウムを使用したマイクロオートラジオグラフィ法により、304 鋼中の粒界、双晶面さらには析出炭化物周辺に、水素は濃

* 昭和47年10月本会講演大会にて発表
昭和48年3月31日受付

** 早稲田大学理工学部 工博

*** 早稲田大学 大学院

Table 1. Chemical composition of stainless steel, wt%.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
304	0.06	0.61	1.56	0.036	0.024	8.55	18.23	0.07
304 L	0.019	0.70	1.39	0.025	0.009	10.50	18.26	—

縮されていることが認められている¹⁴⁾¹⁵⁾。そこで本研究では、こうした水素の trap site となる炭化物に着目し、炭化物の分布、形態の変化と、高温高压水素処理による脆化特性の関係を調べ、オーステナイト系ステンレス鋼におよぼす高温高压水素の影響を明らかにすると同時に、広く水素脆化機構の解明に寄与することを目的としてこの実験を行なった。

2. 供試材と実験方法

供試材は市販の SUS 304 鋼、および比較材として炭素量の少ない 304 L 鋼を用いた。それらの化学組成を Table 1 に示す。圧延方向に平行に切出した供試材は、水素の侵入拡散を容易にするため、溶体化処理と 30% 以内の冷間圧延の繰返しによつて板厚を最終的に 0.25 mm とし、これより平行部の形状が 25×5 mm の板状引張試験片を作製した。熱処理はすべてアルゴンふん囲気で行ない、溶体化処理として 1050°C × 1hr 加熱水冷した後、650~850°C で最高 100hr までの時効処理を施して、炭化物の分布および析出形態を変化させた。なお引張試験片は、表面状態を一定にするためエメリーおよびクロム酸飽和リン酸溶液中で、電解研磨を行なった。衝撃試験片は所定の時効処理後、3×3×45 mm (0.6 mm V ノッチ) の微小試験片に加工し、400°C × 2hr の歪とり真空焼鈍を行なった。

高温高压水素処理にはオートクレーブを使用した。試料挿入後約 10⁻³Torr に排気し、室温で工業用水素ガス (120~140気圧) を封入し、外部より全体を 400°C に加熱することで、圧力を 270~300 気圧にした。加熱時間は 170~200hr としたが、400°C、1 気圧における 304 ステンレス鋼中の水素の拡散係数は 1.5×10⁻⁶ cm²/sec³⁾ であり、この加熱時間で十分水素は平衡浸透しているものと思われる。試料取り出しに際しては、外部からオートクレーブ自体を室温までファンにより約 1 hr 強制空冷し、水素ガスを抜きとつて直ちに諸試験を行なった。水素脆化の判定試験としては、引張および衝撃試験を行なった。引張試験は島津オートグラフを用い、温度 15°C、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の低歪速度に設定した。衝撃試験は最大能力 3.5 kgm のシャルピー衝撃試験機を用い、温度 15°C、スパン 25 mm に設定

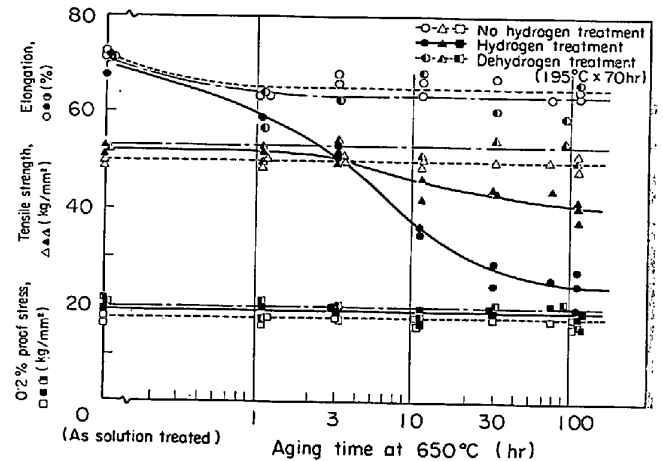


Fig. 1. Change of mechanical properties of 304 steel (thickness: 0.25 mm) aged at 650°C for several times and then exposed to 400°C, 270~300atm hydrogen for 170~200hr.

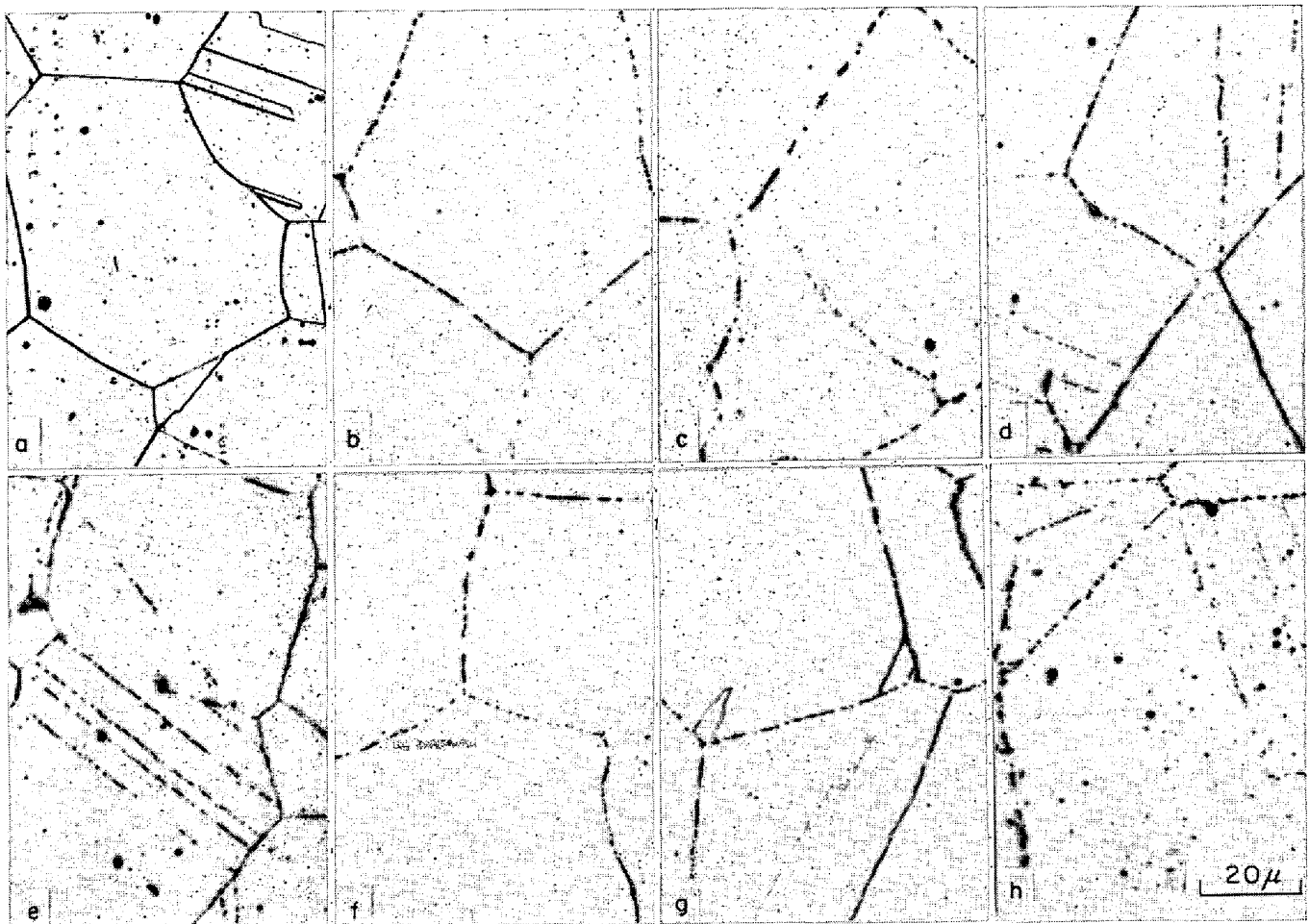
した。一部の試験片には、195°C × 70hr および 400°C × 1hr の真空脱水素処理を施し、同様の試験を行なった。引張および衝撃試験後の破面を走査電顕により観察した。また高温高压水素処理した試片からの水素放出状態を観察するために、表面にシリコンオイルを塗布し、150°C に加熱することにより拡散性水素を放出させ、すぐ表面観察を行ない、とくに水素気泡の発生場所を検討した。さらに X 線回折により高温高压水素処理、および比較のために NaAs₂O₃ 添加 5% H₂SO₄ 溶液中で 0.1 A/cm² × 24hr 水素を陰極チャージした 304 鋼の表面組織を測定した。測定は対陰極として Fe、フィルターとして Mn を用い、管電圧 35kV、電流 10mA の条件とした。そのほか内部微細組織の透過電顕観察を加速電圧 100 kV で行なった。薄膜作製はクロム酸飽和リン酸溶液中で、0.1~0.2 A/cm² × 10V の条件で BOLLMANN 法により電解研磨を施した。

3. 実験結果および考察

3.1 時効処理による水素脆化特性の変化

3.1.1 引張性質の変化

前節で述べたごとくにして作製した 304 ステンレス鋼を高温高压水素処理し、引張性質を調べた。Fig. 1 にそ



a) As solution treated, b) Aged at 650°C for 1 hr, c) Aged at 650°C for 10hr, d) Aged at 650°C for 30hr, e) Aged at 650°C for 115hr, f) Aged at 550°C for 30hr, g) Aged at 750°C for 30hr, h) Aged at 850°C for 30hr.

Photo. 1. Microstructures of 304 stainless steel after solution treatment and aging at 550°~850°C.

の結果を示すが、溶体化のみの状態では、水素処理前後の引張性質の変化はほとんど認められない。しかし 650°C での時効が進行し、炭化物が析出した 304 鋼では、水素処理前後で明らかな差異が生じ、とくに 650°C で 100hr 時効した 304 鋼では、水素処理後の伸びは 25% まで低下する。水素処理後の引張強度も時効時間が長い試片ほど低下しており、この傾向は延性の低下と一致している。しかし 0.2% 耐力に関しては、水素処理前後で大きな変化は認められなかった。また水素処理により低下の認められたこれらの伸びおよび引張強度は、195°C で 70hr の脱水素処理によつてほとんど元の値に回復する。

650°C 時効材の代表的顕微鏡組織を Photo. 1 に示すが、すでに知られているように¹⁶⁾、この温度では、炭化物は 1~10hr 時効で粒界に析出し、10~100hr にかけては不整合および整合な双晶面への析出をほぼ完了する。こうした炭化物の析出挙動については、すでに多くの研究者

によつて、詳細に報告されており^{17)~21)}、それによれば (Cr, Fe)₂₃C₆ 型の組成をもつ炭化物は、650°C、0.5hr 程度の時効により粒界にラメラ、あるいは微細なデンドライト状の形態に析出する。この初期炭化物は時効につれて枝の部分の厚さが増し、角ばつた(四面体、板状あるいは針状)結晶学的形態に成長し、粒界にネット状に連続分布する。こうした粒界や、双晶面への炭化物の析出挙動と Fig. 1 に示した水素処理に伴う延性の低下を関連づけて図式的に示すと、Fig. 2 のようになり、粒界に連続的に析出した炭化物が水素脆化に関係している可能性が推察される。

また時効時間を 30hr 一定として、時効温度を変化させた場合の水素処理前後における引張性質の変化を Fig. 3 に示す。650~750°C 時効材は水素処理により、顕著に延性が低下しており、引張強度にも同様の傾向が認められるが、0.2% 耐力には、Fig. 1 と同様に大きな変化はなく、このことは水素脆化傾向が加工硬化後に増大す

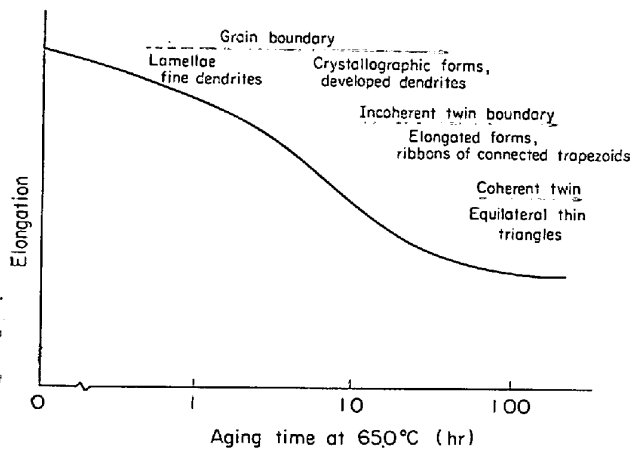


Fig. 2. Schematic diagram showing relationship between precipitation of $M_{23}C_6$ carbide and hydrogen embrittlement in 304 stainless steel.

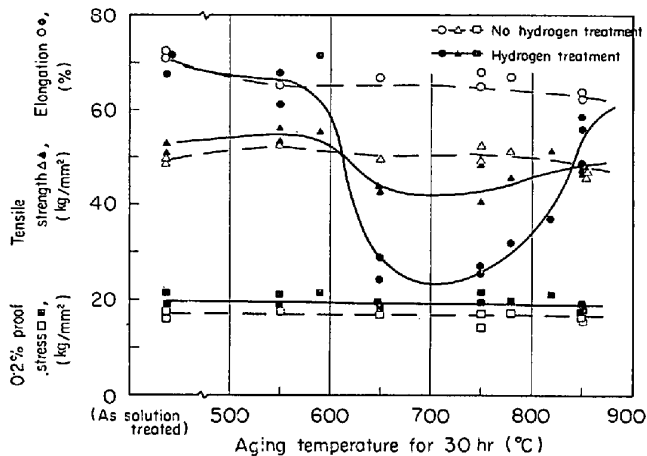


Fig. 3. Change of mechanical properties of 304 steel (thickness: 0.25 mm) aged at several temperatures for 30hr and then exposed to hydrogen.

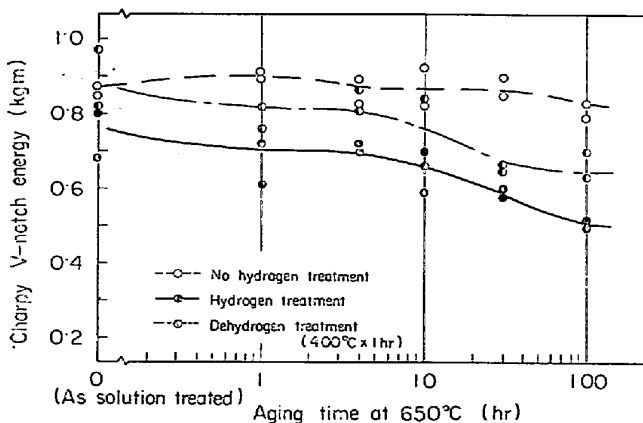


Fig. 4. Change of Charpy V-notch energy of 304 stainless steel aged at 650°C for several times and then exposed to hydrogen.

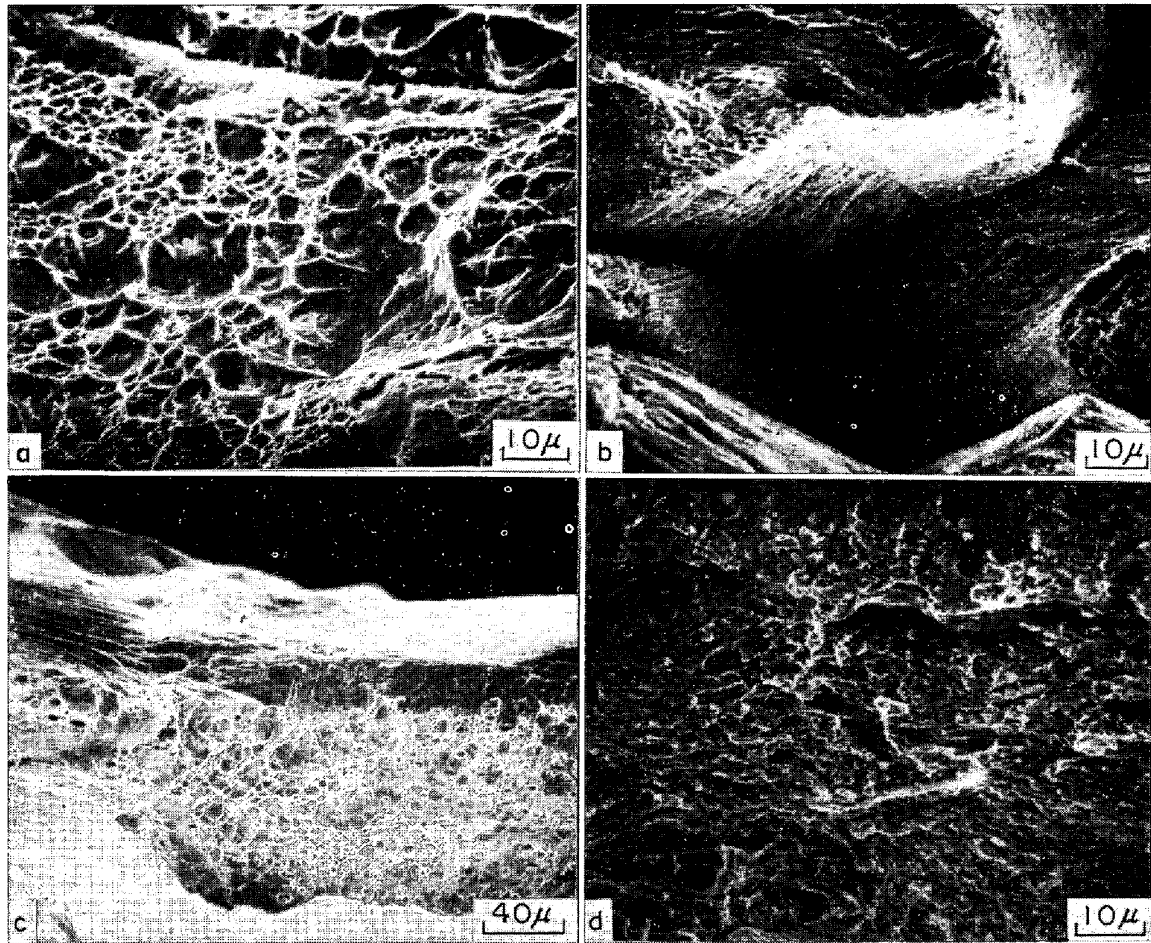
ることを示している。この場合の時効組織との対応については、Photo. 1 に一例を示したように、延性の大きく低下している 650~750°C 時効材では、大部分の炭化物が粒界に連続的に析出している。しかし高温の 850°C 時効材では、炭化物は粒界のみならず粒内にも分散析出しており、とくに粒界炭化物は球状化の傾向を現わし、不連続的な分布を示す特徴がある。一方時効温度が 500~600°C の比較的低温域では、粒界に薄く微細なフレイク状炭化物が析出する。しかし 30hr 時効では、析出は完了しておらず、炭化物自体も未発達で不連続的な分布を示している。このように炭化物の分布、および形態が水素脆化特性を支配しており、とくに炭化物が粒内よりも粒界に凝集粗大化して、連続的に析出すると、脆化感受性は著しく高まる傾向が認められる。なお低合金鋼の遅れ破壊特性も炭化物の析出挙動と密接な関係を持ち、旧オーステナイト粒界に炭化物が粗大化して連続析出すると、遅れ破壊強度は大きく低下することが知られている^{22, 23)}。本実験における 304 ステンレス鋼の炭化物析出状態と水素脆化特性の関係も、これと同様な傾向を示していることは興味深い。

3.1.2 衝撃エネルギーの変化

引張試験の場合と同様に、650°C で最高 100hr まで時効した 304 ステンレス鋼の水素脆化特性を、微小シャルピー衝撃試験を利用して検討した。この結果は Fig. 4 に示すとおり、溶体化材においても高温高圧水素処理に伴い、衝撃エネルギーは水素処理前よりわずかに低下するが、この値は 650°C 時効により、さらに低下していく。時効時間と水素処理後の衝撃エネルギーの低下との関係は、引張特性の場合ほど顕著ではないが、同様の傾向が認められる。また炭素量の少ない 304 L 鋼の 650°C 15hr 時効材では、同一処理の 304 鋼ほど衝撃エネルギーは低下しない²⁾。したがって析出炭化物がごく少量の場合には、水素脆化感受性はそれほど大きくならないと判断される。

従来、主として水素を陰極チャージしたオーステナイト系ステンレス鋼は、bcc 鋼と類似の歪速度依存性を示し、材料中の水素の移動、拡散、集合を必要とするので¹⁰⁾、非常に遅い歪速度で脆化が現われる特徴があり、衝撃試験のような高歪速度域では、脆化は認められないとされている^{4) 5) 24)}。しかし本実験では、衝撃試験で脆化の傾向が認められることから、水素が十分飽和して*

* 900°C における真空抽出 (Sieverts 法) で水素ガスを分析したところ、400°C, 290atm, 200hr, 高温高圧水素処理した 304 鋼の 650°C x 100hr 時効材で、吸収水素量は 68.3cc(STP)/100g (4 個平均) であった。この値は ARCHAKOV ら¹³⁾の結果とよく一致する。水素処理前では 4.4cc(STP)/100g であり、高温高圧水素処理によってきわめて多量の水素が吸収される。



a) No hydrogen treatment, b), d) Hydrogen treatment, c) Dehydrogen treatment

Photo. 2. Fractographs of 304 stainless steel after solution treatment (d) and aging at 650°C for 70hr (a), (b), (c). (tensile specimen).

脆化発生場所への拡散。集合の必要がない場合には、高歪速度域でも水素脆化現象を示すものと思われる。

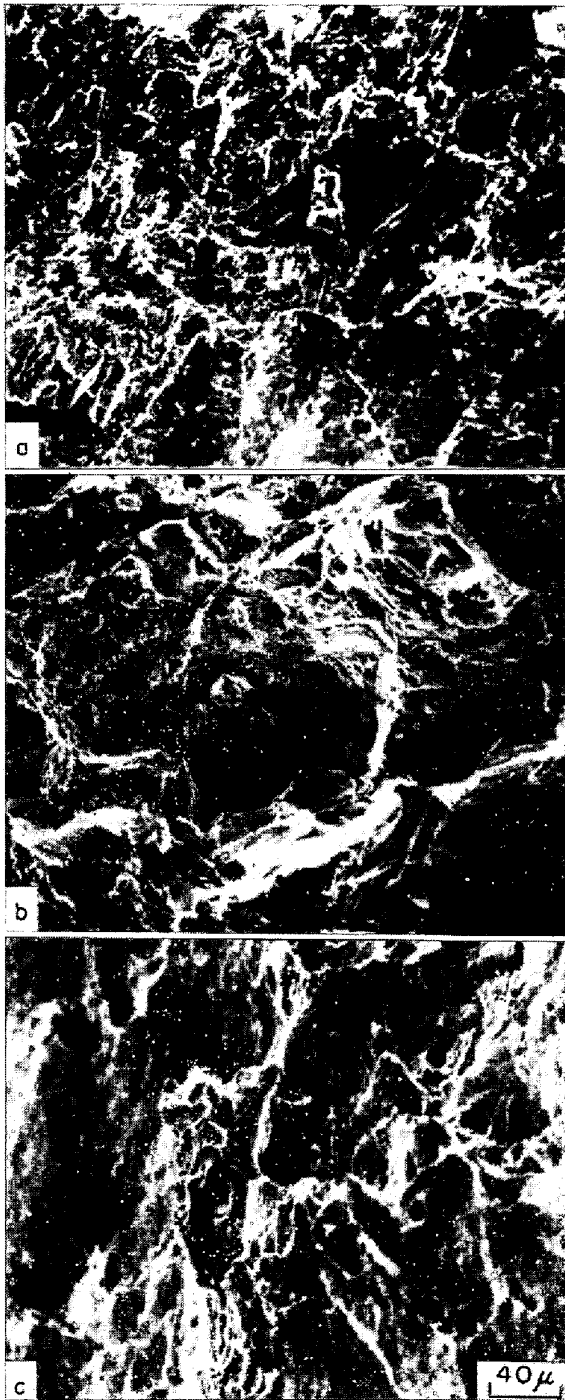
3.1.3 脱水素処理による回復現象

高温高圧水素処理した 304 ステンレス鋼の引張試片に 195°C, 70hr の脱水素処理を行ない、回復現象を検討した。Fig. 1 に示したように、引張性質は水素処理前の値までほぼ回復している。こうした挙動は、高温高圧水素による 304 鋼の脆化が永久損傷ではなくて、可逆的であることを示している。

従来鋼材の水素吸収による脆化現象は、1) 水素脆性 (Hydrogen embrittlement) と、2) 水素侵食 (Hydrogen attack) の 2 種に大別されてきた。後者は脱炭と同時に結晶粒界亀裂を生じ、このために強靱性が著しく低下する永久損傷である。この原因はこれまで、高温高圧水素のもとで鋼中に侵入、拡散した水素が、不安定炭化物と反応してメタン (CH_4) を形成し、このメタンが結晶粒界、あるいは介在物周辺に蓄積され、その内圧によつて発生する亀裂によると考えられている^{25)~27)}。しかし、

304 ステンレス鋼中の M_{23}C_6 型炭化物は非常に安定であり、この炭化物と水素の反応における標準自由エネルギーの計算結果から推定されるように、メタン反応は熱力学的には考えられない^{25) 23)}。さらに П. С. Морозら²⁹⁾ は、 M_{23}C_6 炭化物の高温高圧水素による脱炭は、温度 630°C, 圧力 800 気圧においても観察されないと報告している。こうしたことから高温高圧水素による 304 ステンレス鋼の脆化は、いわゆる水素脆性と考えられる。

シャルピー試片には 400°C, 1 hr の脱水素処理を行なつた。その結果は Fig. 4 に示したように、溶体化材では衝撃エネルギーはほぼ回復する。しかし 650°C 時効材では、この程度の脱水素処理で回復せず、その回復曲線は、水素処理材の曲線を平行移動した形を示している。NEWMAN ら³⁰⁾ がフェライト鋼で報告しているが、オーステナイト鋼においても、炭化物の分布と形態によつて trap 効果、すなわち析出炭化物による水素の拡散係数の低下の度合が異なつてくることが推測される。またオーステナイト鋼では ARCHAKOV ら¹³⁾ の結果にも見



a) No hydrogen treatment
b), c) Hydrogen treatment.

Photo. 3. Fractographs of stainless steel (impact specimen).

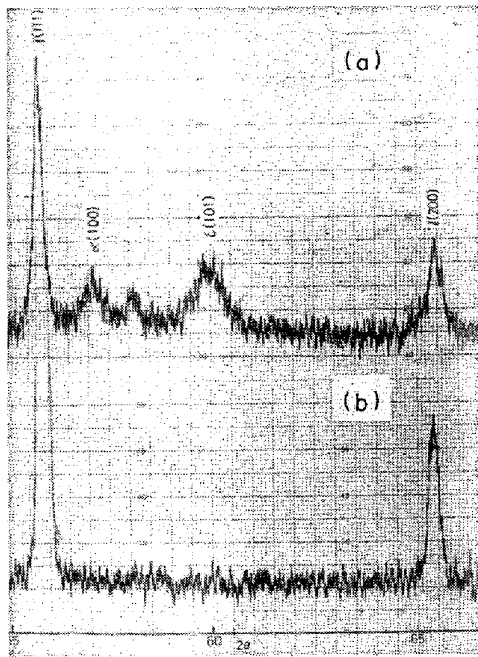
(a), (b) : 304 steel aged at 650°C for 100hr, (c) : 304L steel aged at 650°C for 15hr.

られるように、フェライト鋼よりも水素の拡散係数が小さいため、水素の Trap 効果もそれだけ高温域にずれるものと思われ、400°C でもこの効果が現われているものと推定される。

3-2 走査電顕による破面観察

Photo. 2 に 650°C, 70hr 時効した 304 鋼の水素処理、および脱水素処理に伴う引張破面を示す。水素処理前 (Photo. 2 (a)) では典型的な dimple pattern を示しているが、水素処理により完全な粒界破壊となり (Photo. 2 (b)), 粒界に沿つてかなりの二次亀裂が認められ、亀裂の枝分れ傾向が大きいことを示している。各粒界面はさらに微細な dimple でおおわれており、粒界に析出した $M_{23}C_6$ 型炭化物がそれぞれの核になっているものと推定される。また脱水素処理による引張性質とよく対応し、伸びのほぼ完全に回復している場合の破面 (Photo. 2 (c)) は、水素処理前と同様の dimple となる。粒界析出炭化物が少量の短時間時効材では、完全な粒界破壊を示さず、一部 dimple が混在した破面を示した²⁾。さらに炭化物が析出していない溶体化材では、引張性質に大きな差異は認められなかつたが、水素処理に伴う破面 (Photo. 2 (d)) は、処理前と比較すると、微細で、しかも平滑な、いわゆる low energy tear fracture タイプの dimple を示し、溶体化材でさえ水素による影響が認められる。このように粒界破壊型の脆性破面は、粒界に析出した炭化物と水素に関連しており、炭化物が水素の trap site としての役割をはたしていることを暗示している。

Photo. 3 には衝撃破面の観察例を示す。650°C, 100 hr 時効の 304 鋼は、水素処理前 (Photo. 3 (a)) では、せん断方向に引き伸ばされた dimple を示し、炭化物粒子の分布に依存して、やや粒界型の延性破面を示している。しかし水素処理によつて、衝撃エネルギーは低下するが、破面 (Photo. 3 (b)) も dimple の一部混在した粒界型脆性破面に変化する。また 304 L 鋼の 650°C, 15hr 時効材では、水素処理によつてそれほどの衝撃エネルギーの変化は認められなかつたが²⁾、破面 (Photo. 3 (c)) には大きく引き伸ばされた dimple の一部に微細な dimple が認められ、その中心部には、50 μm ほどの長さの亀裂が観察された。これらの微細な dimple の核は粒界に析出した炭化物と推定され、亀裂はその大きさおよび形状から、粒界に沿つたものと推定される。また溶体化材の衝撃破面では、水素処理により、dimple の形態が処理前と比較して幾分なめらかで小さくなり、溶体化材の引張破面と類似の傾向が見られた。このように至速度の高い領域でも粒界型脆性破面を示すことは、trap された水素自体の破壊作用を説明するうえで非常に興味ある現象である。trap された水素は、他の不純物元素と同様に粒界の凝集力を弱め、亀裂拡大の仕事量を減少させる作用があると思われるが、破壊の微視的様相に対



a) Hydrogen charged cathodically ($0.1 \text{ A/cm}^2 \times 24 \text{ hr}$), and aged at 20°C for 1 month.
b) Exposed to 400°C , 290 atm hydrogen for 200hr.

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of hydrogenated 304 stainless steel.

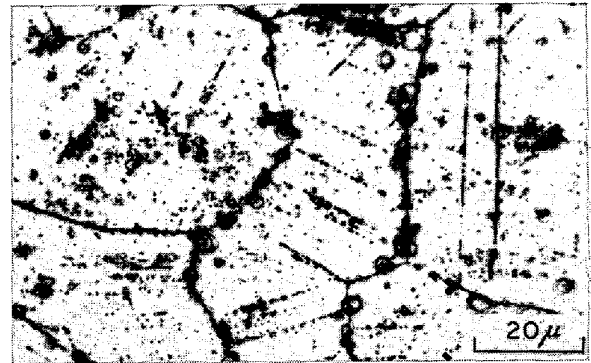


Photo. 4. Hydrogen evolution of 304L stainless steel covered with silicon oil and heated at 150°C .

する詳細な機構についてはさらに検討を要する。

なお、高張力鋼の遅れ破壊の実験でも、炭素量によって、大きく破壊形態が相違することが明らかにされており¹⁰⁾、炭化物の分布、析出形態に依存した水素脆化特性の変化は、遅れ破壊を含めた水素脆性一般に共通した問題であろう。

3.3 水素吸収による諸変化

3.3.1 表面組織の観察

304 ステンレス鋼に、電解による苛酷な条件で水素を陰極チャージすると、Fig. 5 (a) に示すようにマルテンサイト変態を生じ、 α' (bcc) および ϵ (hcp) 相を生成する。表面を電解研磨したところ、ほぼ 100μ でこの変態相は消失し、オーステナイト相のみになり、電解によるこうした変態が表面のみの現象であることがわかる。またこれらの変態相は、すでに 2, 3 の報告⁶⁾⁸⁾⁹⁾があるように、オーステナイトの安定度と密接な関係を示し、室温時効により変化する。図から明らかなように、水素チャージにより、X線回折線は幅の広がりを示し、これより歪量を計算すると、チャージ直後では 0.84% となり、歪誘発マルテンサイトの発生に十分な値³¹⁾が認められた。また表面組織には、変態と同時に方向性をもった亀裂が形成される。

一方高温高圧水素処理した 304 鋼では、表面の X 線回折 (Fig. 5 (b)) および光顕観察 (Photo. 4) から

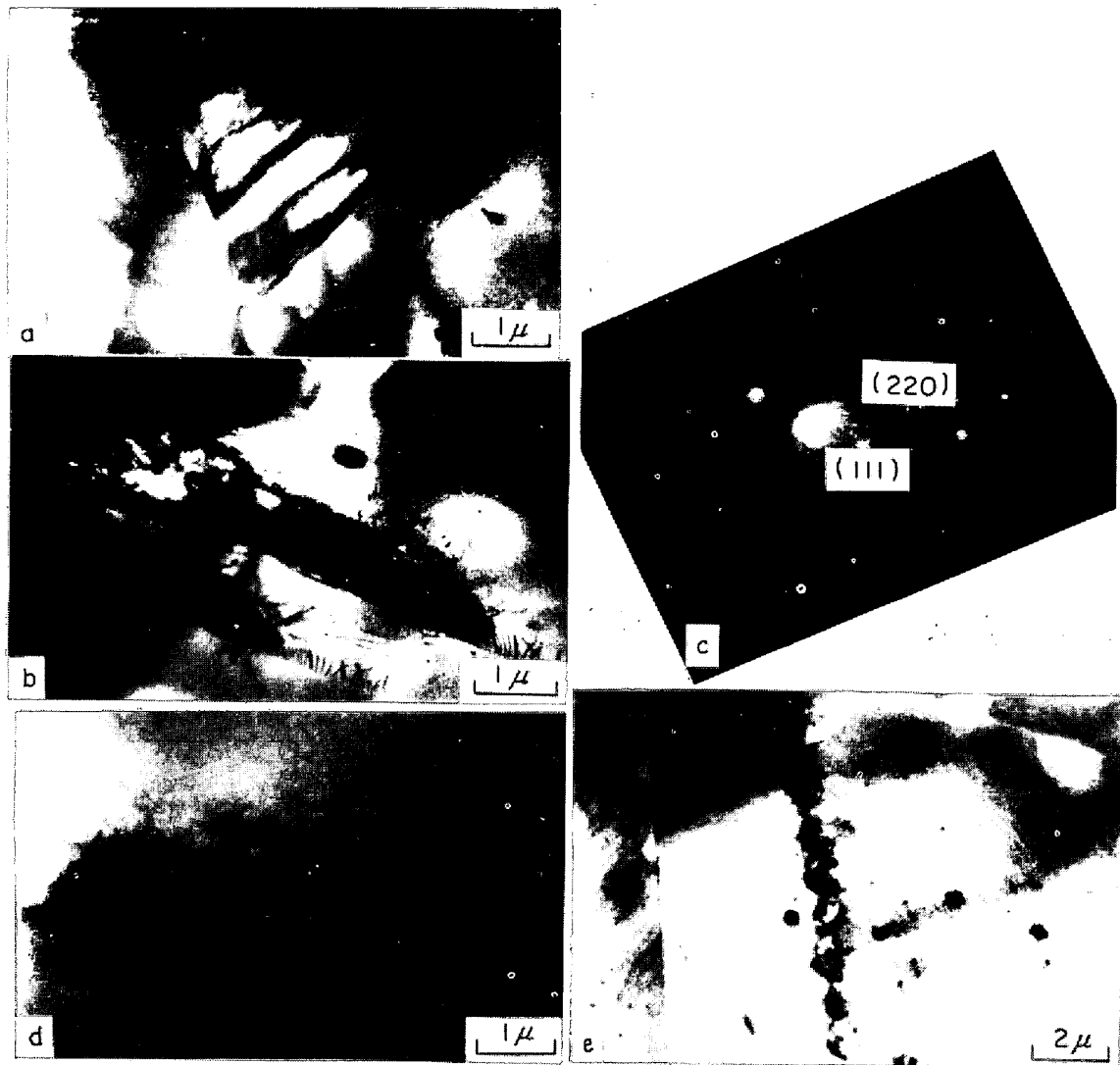
明らかなように、マルテンサイト変態、亀裂の形成、さらには格子定数の変化は認められなかつた。水素陰極チャージ材では、表面層において急激な水素濃度分布の不均一が生じるため変態相が形成されると推測される。しかし高温高圧水素処理材では、わずかな熱解離水素原子の鋼中への侵入、拡散によつて、マクロ的に均一な水素濃度分布を生じるため、こうした変態相は形成されないと推定される。これまでオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化機構を、水素によるマルテンサイトの生成に原因を求めた報告もあるが³²⁾³³⁾、本研究の結果から見て、必ずしもマルテンサイトにその脆化の主因を求める必要はないと思われる。

3.3.2 水素放出の観察

高温高圧水素処理後、表面からの水素気泡の放出過程を光顕によつて観察した例を Photo. 4 に示す。明らかに水素気泡は粒界から大部分放出されており、一部双晶面からの放出も認められる。これらの気泡発生場所は、固溶水素の水素分子への再結合位置と考えられ、鋼中の水素分布状態を間接的に示すものであろう。こうした水素気泡の放出観察は石塚³⁴⁾らによつてもなされており、おもに介在物、粒界などが気泡発生場所として報告されている。このように水素は一般的に、粒界、双晶、さらには析出物、介在物などの、いわゆる異相界面に trap されて集積する挙動を示す。

3.3.3 透過電顕による内部微細組織の観察

高温高圧水素処理した 304 ステンレス鋼の内部組織観察例を Photo. 5 に示す。溶体化材および時効材ともに、内部にはほとんどどこに、こうした転位の板状集合体が観察された。Photo. 5 (a), (b) はそれらが粒界より発達している例であり、(d), (e) は粒内に発達した場合である。時効材では (e) に一例を示すように、炭化物の周囲に転位の板状発生が認められ、その形成傾向は直線状で方向性を示し、隣接結晶粒に伸びていた。水素処理



a), b), d) Solution treatment, e) Aged at 650°C for 0.5hr, c) Diffraction pattern of (b)

Photo. 5. Clustering of tangled dislocations in hydrogen treated thin film of 304 stainless steel.

前では、こうした集合体は観察されず、炭化物形成過程で発生した転位とは考えられない。(b)の制限視野電子線回折図を(c)に示すが、fcc オーステナイト相のみが同定され、この板状集合体は[111]方向に形成されていることが判明した。蒲地ら³⁵⁾は、水素を陰極チャージした304ステンレス鋼や軟鋼に、こうした転位の板状集合体が形成されることを報告しているが、本研究によれば高温高圧水素処理により、水素を平衡浸透させた場合にも、同様に形成されることが明らかになった。高温高圧水素によつて多量に吸収された水素は、オーステナイト格子中、あるいは粒界などの欠陥に方向性をもつて板状析出し³¹⁾、この析出による歪エネルギーを緩和するために、周囲に転位が発生すると思われる。こうした板状集合体が水素脆性割れの初期段階であるか否かは、この研究では判明しないが、その可能性は十分考えられる。藤

田¹⁰⁾は、水素が板状集合体をつくることを予測し、これによる遅れ破壊理論を提出している。本研究では、炭化物の分布、形態と、炭化物にtrapされた水素による板状集合体の形成傾向の相違、さらには回復過程における板状集合体の消滅挙動を明らかにすることができなかった。

4. 結 論

304 ステンレス鋼の時効に伴う炭化物の分布、形態の変化と、高温高圧水素による機械的性質の変化を検討した結果、次のことが明らかになった。

1) 304 ステンレス鋼は高温高圧水素により脆化し、その脆化特性は炭化物の分布、形態に大きく依存する。炭化物が粒内よりも粒界に粗大凝集し、ネット状に連続析出すると、脆化感受性は著しく高まる。

2) 水素が十分飽和して、炭化物に trap されている場合には、脆化発生場所と思われる trap site への水素の拡散、集合の必要がないと考えられ、衝撃試験のような高歪速度域でも水素脆化現象が生ずる。

3) 水素処理材の破面は、炭化物の分布、形態に応じて変化し、脱水素処理による水素脆化特性の回復に伴い、元の破面にもどる。したがって水素は炭化物などの異相界面に集合しやすく、そこが脆性割れの発生点や伝播経路になると考えられる。

4) 高温高圧水素処理材の表面に、マルテンサイトおよび微細亀裂の形成は観察されず、水素を陰極チャージした場合とは大きく挙動を異にする。

5) 水素は粒界、双晶面から放出されるのが観察され、ここが trap site になつてゐることを裏付けている。

6) 透過電顕観察により、水素処理材の内部には転位の板状集合体が形成されることを認めたが、水素脆化機構との対応性はまだ明らかでない。

文 献

- 1) 長谷川, 佐野, 笹口: 学振 123 委研究報告, 12 (1971) 2, p. 219
- 2) 長谷川, 野村: 鉄と鋼, 58 (1972) 11, S 597
- 3) W. GELLER and T. H. SUN: Arch. Eisenhüttenw., 24 (1950) 11/12, p. 423
- 4) M. B. WHITEMAN and A. R. TROIANO: Corrosion, 21 (1965) 2, p. 53
- 5) M. L. HOLZWORTH: Corrosion, 25 (1969) 3, p. 107
- 6) 長谷川, 君塚, 福島: 鉄と鋼, 58 (1972) 11, S 569
- 7) H. OKADA, Y. HOSOI, and S. ABE: Corrosion, 26 (1970) 7, p. 183
- 8) M. L. HOLZWORTH and M. R. LOUTHAN: Corrosion, 24 (1968) 4, p. 110
- 9) 蒲池, 宮田, 衛藤: 金属学会誌, 33 (1969) 7, p. 824
- 10) 藤田ほか: 遅れ破壊部会 第1回シンポジウム資料 (1972) 11月
- 11) 下川: 鉄と鋼, 57 (1971) 12, p. 1792
- 12) 吉田, 増井: 金属学会報, 11 (1972) 7, p. 533
- 13) Y. I. ARCHAKOV and L. V. ZARETSKAYA: Metal Science and Heat Treat., (1970), 3, p. 257
- 14) S. Z. BOKSHEIN, S. S. GINZBURG, S. T. KISHKIN, and L. M. MOROZ: Metal Science and Heat Treat., (1969) 5, p. 396
- 15) M. R. LOUTHAN, D. E. RAWL, and R. T. HUNTOON: Corrosion, 28 (1972) 5, p. 172
- 16) V. E. WOLFF: Trans AIME, 236 (1966), p. 19
- 17) R. STICKLER and A. VINCKIER: Trans ASM, 54 (1961), p. 362
- 18) V. CIHAL and I. KASOVA: Corros. Sci., 10 (1970), p. 875
- 19) F. R. BECKITT and B. R. CLARK: Acta. Met. 15 (1967), p. 113
- 20) 耳野, 木下, 篠田, 峯岸: 鉄と鋼, 54 (1968), 4, p. 204
- 21) 谷野, 青木: 製鉄研究, No 262, (1968), p. 8172
- 22) 福井: 鉄と鋼, 58 (1972) 14, p. 2005
- 23) 藤田, 山田, 中原, 谷: 鉄鋼協会第83回討論会概要, (1972); p. 27
- 24) R. M. VENNETT and G. S. ANSELL: Trans ASM, 62 (1969), p. 1007
- 25) 谷村, 角南, 中沢: 日本鋼管技報, No 44 (1968), p. 150
- 26) 石塚, 千葉: 鉄と鋼, 56 (1970) 1, p. 93
- 27) 長谷川, 福島, 館野: 鉄と鋼, 57 (1971) 11, S 492
- 28) J. H. E. JEFFES and H. MCKERRELL: JISI, (1964) 8, p. 666
- 29) Л. С. Мороз, К. К. Челулиц: Возрождения хрупкости цемаллов, Москва, (1967)
- 30) J. F. NEWMAN and L. L. SHREIR: JISI, (1969) 10, p. 1369
- 31) 長谷川, 野村: 未発表
- 32) J. D. HOESON and J. HEWITT: JISI, 173 (1953), p. 131
- 33) R. M. VENNETT and G. S. ANSELL: Trans ASM, 62 (1969), p. 1007
- 34) 石塚, 大西, 千葉: 日本製鋼技報, No 25, (1969), p. 2885
- 35) 蒲池, 米屋, 大林: 金属学会誌, 36 (1972) 4, p. 357
- 36) M. SMIALOWSKI and A. SZUMMER: Metallurgia Italiana, 57 (1965), p. 155

討 論

【質問】九州大 大谷南海男

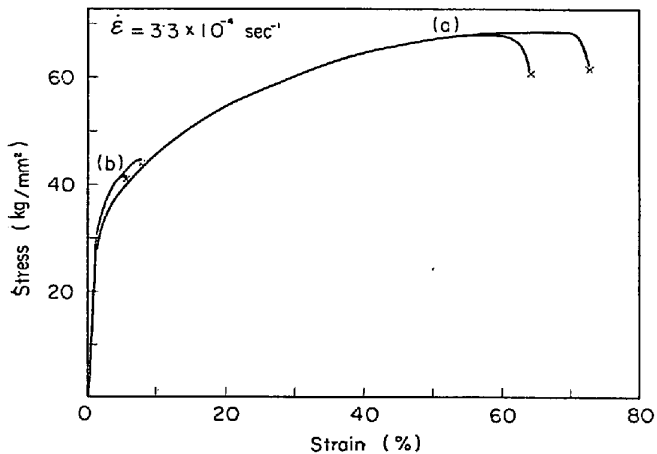
1. 水素は誘起変態相を生成しながら、その変態相との相互作用により破壊が進行するのか、それとも既存の炭化物相などが trap sites になつて破壊すると考えられるか。

2. 12-8 ステンレス鋼の厚板でも水素で破壊するか、つまり水素は内部へ簡単に侵入しやすいか。

【回答】

1. 3.3.1 で述べたように、マルテンサイト変態相は観察されず、水素脆化試験と炭化物析出状態の変化、破面観察、さらには水素気泡放出観察結果を総合すると、炭化物とそこに trap された水素の相互作用の結果、脆化が現われると考えられる。

2. オーステナイト系ステンレス鋼の水素の拡散係数は室温で $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度³⁾³⁶⁾と報告されており、鋼中への侵入拡散は容易でない。しかし 400°C では、拡散係数は $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となり³⁾、さらに圧力 300 気圧を考慮すれば、水素の内部への拡散はかなり容易になる。したがってこの条件で、200hr 水素処理した 1.5 mm 厚の 304 鋼でも Fig. 6 のように脆化する。このように炭化物が析出した 304 鋼の厚板でも、内部まで水素が拡散



a) No hydrogen treatment, b) Hydrogen treatment

Fig. 6. Stress-strain curves of 304 stainless steel (thickness: 1.5 mm) aged at 650°C for 100hr.

侵入できる条件下では、顕著な水素脆化現象を示すはずである。

【質問】 住友化学 大久保勝夫

1. 高温高圧水素による 18-8 ステンレス鋼の水素脆化は肉厚のものでも考えられるか。

2. 18-8 鋼中への水素の侵入形態は、固溶か、あるいは Ni などの水素化物の析出か。

【回答】

1. 前述の回答を参照のこと。

2. 18-8 ステンレス鋼中での水素の存在状態をここで直接証明することは困難であるが、一部の水素は明らかに析出炭化物に trap され、このほかの大部分の水素はオーステナイト中に固溶していると考えられる。また転位の板状集合体の形成が観察されたが、水素とのいかなる作用によつて生じたかは現在のところ不明である。なお別途に高純度 Ni を高温高圧水素処理し、表面組織を X 線回折によつて調べたが、Ni 水素化物の形成は観察されなかつた。