

# SUS304 鋼の機械的性質に及ぼす 水素添加・除去の繰り返し効果

森澤 潤一郎\*・横田 憲克\*<sup>2</sup>・仲田 清智\*<sup>3</sup>・福谷 耕司\*<sup>4</sup>

Effect of the Cyclic Hydrogen Charging and Discharging on the Mechanical Properties of SUS304 Steel

Junichiro MORISAWA, Norikatsu YOKOTA, Kiyotomo NAKATA and Koji FUKUYA

**Synopsis :** Hydrogen effect on the mechanical properties in austenitic stainless steels has been studying<sup>1-3)</sup>, using the hydrogen charging method with high temperature and high pressurized hydrogen atmosphere or electrochemical cathodic charging. In these methods, the mechanical testing must be done as soon as possible after charging or the test pieces must be kept soon in the box with dry ice or liquid nitrogen after the hydrogen charging until mechanical testing. So these methods are difficult to apply to the case which the mechanical testing can not be done soon after the hydrogen charging i.e. the case of handling the irradiated materials in the hot cell by the manipulator. Accordingly the repeating method of hydrogen charging and discharging was proposed. Namely soon after the hydrogen charging by electrochemical cathodic charging, the hydrogen discharging by heating is conducted and this process is repeated. After this method conducted, the mechanical properties and the susceptibility of the intergranular cracking was investigated.

The sensitized austenitic stainless steel showed the lower elongation and more average depth of intergranular cracking by the repeat of hydrogen charging and discharging than by the hydrogen charging only. Furthermore the mechanism of the intergranular cracking was investigated with measuring the hydrogen concentration and the martensite phase value in the test pieces. This mechanism seemed to be occurred by the hydrogen induced martensite phase made on the grain boundary with this repeating method of hydrogen charging and discharging.

**Key words :** austenitic stainless steel; hydrogen diffusion; phase transformation; martensite phase; ductility; mechanical testing; intergranular cracking; repeat of hydrogen charging and discharging.

## 1. 緒言

オーステナイト系ステンレス鋼の機械的性質に及ぼす水素の影響に関する研究は以前より多くの研究が成されている<sup>1-3)</sup>が、これらの研究では水素の添加法のほとんどが高温高压水素雰囲気による方法と、陰極電解法による方法のいずれかが用いられている。これらの方法の場合、水素添加後ただちに試験を行うか、添加した水素を試料中に保持するため、試験まで試料を液体窒素やドライアイスなどの入った容器に保持する必要がある。照射材のように、遠隔操作で取り扱う必要がある材料の場合は、水素添加後の迅速な処置が難しい。

本研究では、従来の陰極電解法による水素の添加に加え、その後ただちに加熱によって、水素を除去するプロセスを加え、これらを繰り返し行う方法を提案し、材料の機械的性質および粒界割れに及ぼす水素拡散の効果について検討した。筆者はこの方法を照射材に適用した例を報告している<sup>4)</sup>が、さらにそのメカニズムについても検討を加えたので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材はSUS304鋼で、その化学成分、機械的性質をTable 1に示す。比較のため、溶体化材(受入れ材)と鋭敏化材(真空中、923K×0.1h, 3h, 10h)を用いた。Fig. 1に引張り試験用試験片の形状を示す。

### 2.2 試験方法

#### 2.2.1 水素添加、除去法

供試材への水素添加法には、高温高压水素ガスによる方

Table 1. Chemical composition and mechanical properties.

Material	Chemical composition (mass%)							Mechanical properties	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
SUS 304	0.06	0.49	1.74	0.034	0.013	18.50	9.35	596	63.4

平成10年9月14日受付 平成10年12月18日受理 (Received on Sep 14, 1998; Accepted on Dec. 18, 1998)

\* 日本核燃料開発(株)第一研究部(現:(株)日立製作所日立工場) (First Research Dept., Nippon Nuclear Fuel Development Co. Ltd., now Hitachi Works, Hitachi, Ltd., 2-1 Omika-cho 5 chome Hitachi 319-1221)

\* 2 日本核燃料開発(株)第一研究部 (First Research Dept., Nippon Nuclear Fuel Development Co. Ltd.)

\* 3 (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.)

\* 4 (株)東芝電力・産業システム技術開発センタ (Power and Industrial Systems Research and Development Center, Toshiba Corp.)

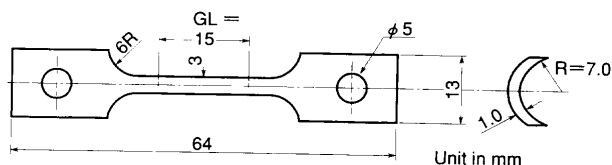


Fig. 1. Specimen dimensions for tensile test.

Table 2. Conditions of hydrogen charging and discharging.

(a) Conditions			
Charging condition		Discharging condition	
Solution	1M $H_2SO_4$ +0.25g/l $NaAsO_2$	Atmosphere	vacuum
Temperature	323K	Temperater	373K
Current density	42A/m <sup>2</sup>	Equipment	Electric furnace

(b) Hours and times	
Charging hours	24h, 48h, 96h, 192h
Charging and discharging hours and times	(1) (24h charging+24h discharging) × 2times (2) (48h " +48h " ) × 2 " (2) (24h " +24h " ) × 4 "

法<sup>1)</sup>や、電気分解を利用する陰極電解法<sup>2)</sup>があるが、照射材への水素添加のようにホットセルの中でマニピレータを用いて取り扱う必要がある場合や、水素添加後ただちに試験ができない場合などを考慮し、陰極電解法による添加、その後の加熱による除去の2段階プロセスを繰り返す方法を採用した。

水素添加を行うために用いた電解溶液は、1規定の硫酸溶液に微量の  $NaAsO_2$  (0.25 g/l) を加えたものである。水素添加は、電解液を 323K に保持し、中電流密度といわれている<sup>3)</sup>42 A/m<sup>2</sup> を用い、ポテンシostat にて定電流法で行った。水素除去は、真空熱処理炉で 373K に加熱して、水素添加時間と同じ時間保持して行った。なお、引張り試験片形状に加工した後、水素添加、除去を行った。その条件を Table 2 に示す。

#### 2・2・2 引張試験法

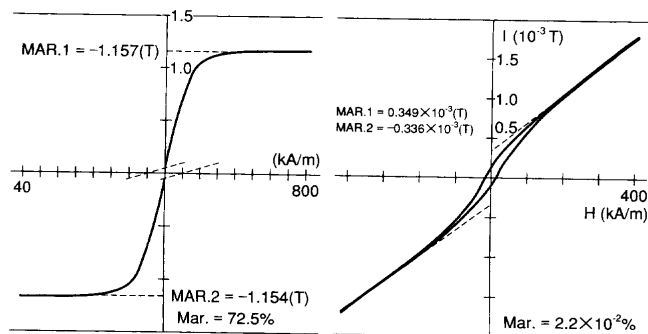
水素の影響を調べるためには、低引張速度が適しているため、インストロン万能試験機を用い引張速度 0.05 mm/min の条件で引張試験を行った。歪速度は試験片のゲージ長さ 15 mm から算出すると、 $4.2 \times 10^{-5} s^{-1}$  である。

#### 2・2・3 破面観察法

引張試験後の破面状況の観察には、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) を用いた。

#### 2・2・4 マルテンサイト相量の定量測定法

オーステナイト相中のマルテンサイト相量の定量には、フェライトメータによる方法や光学顕微鏡による組織観察



(a) Typical sample (Mar.=72.3% By Xray diffraction)  
(b) Hydrogen charging and discharging : (24h Hydrogen charging + 24 Hydrogen discharging) × 4 Sensitization : 923k×3h

Fig. 2. Magnetic hysteresis loop of SUS304 at room temperature.

面での面積比から求める方法や、今回採用したヒステリシス曲線から求める方法等がある。本試験でのマルテンサイト相量は非常に少ないことが予想され、かつある体積中の定量測定を行うために本方法を採用した。まず、振動試験型磁気測定機を用いて、SUS304 鋼のヒステリシス曲線 ( $I$ - $H$  曲線) を求める<sup>6)</sup>。次いで、求めたヒステリシス曲線より以下の方法により、マルテンサイト相量の定量測定を行った。SUS304 鋼に対して求めたヒステリシス曲線の例を Fig. 2 に示す。(a) は冷間加工した試料の例であり、(b) は水素添加、除去を繰り返した試料の例を示す。ヒステリシス曲線では、オーステナイト相 (常磁性) の磁化の値 ( $I$ ) と磁界の強さ ( $H$ ) は一次関数 ( $I = \chi H$ ) で表される。マルテンサイト相 (強磁性) は、高次関数で表され、その飽和磁化  $I_s$  (T (テスラ)) は十分な磁界を印加することによって簡単に求められ、

$$I_s = 1.594 \text{ T}$$

である。

オーステナイト相とマルテンサイト相の両者が混在した材料において、マルテンサイト相の量を求めるには、測定したヒステリシス曲線から、高磁界において  $I = \chi H$  が接する直線を引き、 $H = 0$  kA/m に内挿し、その時の磁化  $I_{MAR}$  (T) を求める。求めた  $I_{MAR}$  および飽和磁化  $I_s$  よりマルテンサイト相量は

$$\text{マルテンサイト相量}(\%) = (I_{MAR}/I_s) \times 100$$

で求められる。したがって測定しようとする材料の  $I_{MAR}$  を求めれば、上式よりマルテンサイト相量(%)を求めることが出来る。

(a) の例について見ると、上記の方法で求めたマルテンサイト相量は 72.5% となる。一方、X 線回折で求めた値は 72.3% であり、両者はほぼ同等の値を示しており、本方法によりマルテンサイト相量の定量分析を行うことは妥当で

Table 3. Tensile test results after the hydrogen charging and the repeat of hydrogen charging and discharging.

Condition of heat treatment	Hydrogen charging												Repeat of hydrogen charging and discharging								
	Charging hours			48h			96h			192h			48h(24h X 2 times)			96h(48h X 2 times)			96h(24h X 4 times)		
	Discharging hours			0h			0h			0h			48h(24h X 2 times)			96h(48h X 2 times)			96h(24h X 4 times)		
Item	Y.S	T.S	E.L	Y.S	T.S	E.L	Y.S	T.S	E.L	Y.S	T.S	E.L	Y.S	T.S	E.L	Y.S	T.S	E.L	Y.S	T.S	E.L
	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)	(%)
As received	274	643	66.7	243	573	56.7	—	—	—	—	—	—	245	649	65.8	251	646	68.3	221	610	66.3
Sensitization (923K X 3h)	264	644	71.9	233	555	59.8	242	574	59.3	215	535	52.5	239	620	54.1	256	603	40.4	254	577	36.2

(Note) Y.S:0.2%Yield strength, T.S:Tensile strength, E.L:Elongation

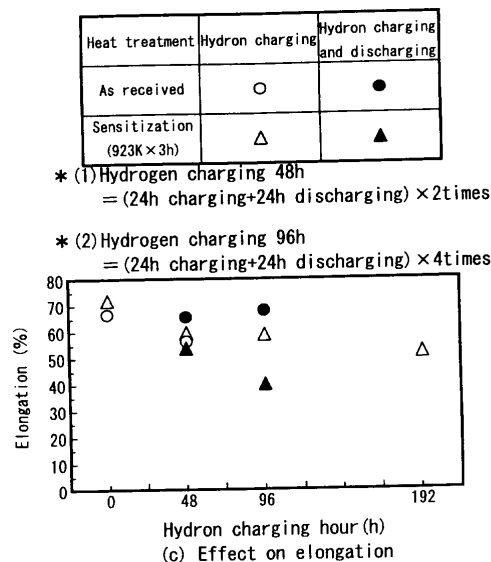
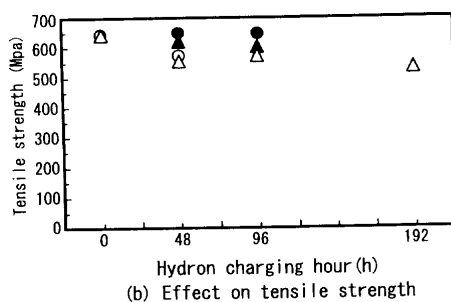
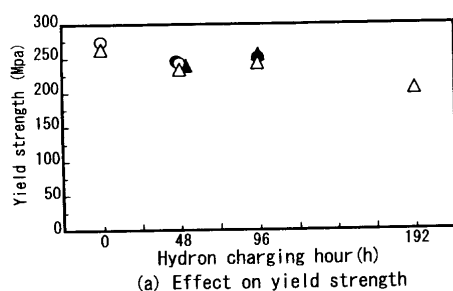


Fig. 3. Effect of hydrogen charging and repeat of hydrogen charging and discharging on tensile test results.

あると考えられ、本方法を採用した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 引張り試験

Table 3 および Fig. 3(a), (b), (c) に引張り試験結果に及ぼす水素添加および水素添加、除去の影響を示す。

まず水素添加の影響をみると、0.2%耐力及び引張り強さは、受入れ材、鋭敏化材とも水素添加しない材料と余り変わらないが、破断伸びは受入れ材、鋭敏化材とも水素添加により徐々に低下している。

次いで水素添加、除去（24h×2回処理材）の影響について、水素添加と比較して、48時間水素添加時の位置でみる。24h×2回処理材の0.2%耐力は水素添加材と同様、受入れ材、鋭敏化材とも、水素添加しない材料とほとんど変わらないが、引張り強さ、破断伸びは水素添加材と傾向が異なる。すなわち、受入れ材では引張り強さ、破断伸びと

も水素添加しない材料の値に回復しているのに対し、鋭敏化材では、引張り強さは水素添加材と余り変わらないが、破断伸びが大きく低下しており、水素添加、除去の鋭敏化に対する影響が大きい。

さらに、水素添加、除去の繰り返しの影響について、鋭敏化材の破断伸びで検討する。水素添加材の48時間と96時間の破断伸びを比較すると、96時間の方がわずかに低下している。一方、24時間×2回処理（48時間水素添加）と24時間×4回処理（96時間水素添加）を比較すると、24h×4回処理の方が破断伸びの低下がはるかに大きい。このことから破断伸びに対しては、水素添加、除去の回数が影響し、処理回数が多いほどその効果が大きいことがわかる。

#### 3.2 SEM観察

Fig. 4 に、受入れ材および923K×3h鋭敏化材に対する水素添加および水素添加、除去後の引張り試験後の破面の代表的なSEM観察結果を示す。受入れ材では、水素添加（48

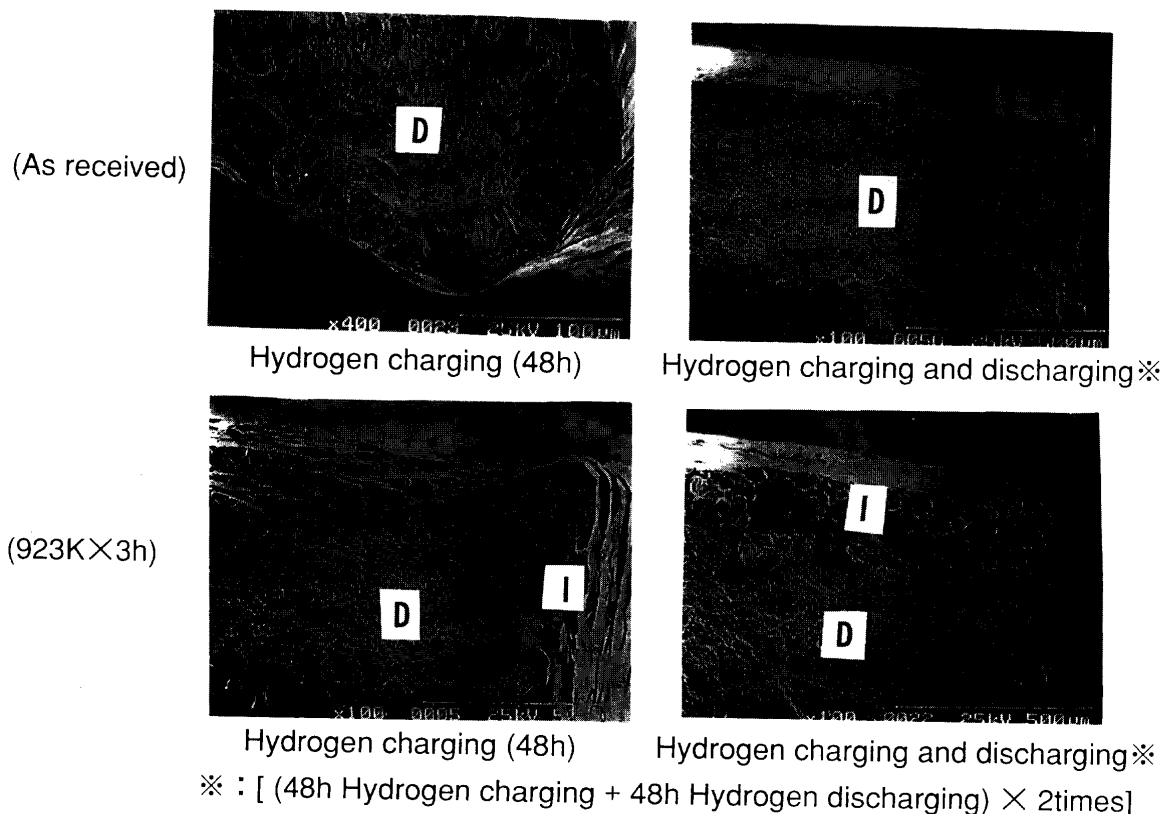


Fig. 4. Effect of hydrogen charging and repeat of hydrogen charging and discharging on fracture mode.  
Note D: Dimple, I: Intergranular crack

時間) 後および水素添加, 除去 (48時間×2回処理, 96時間水素添加) 後とも, 粒界割れは認められない。しかし, 鋭敏化材では水素添加後および水素添加, 除去後共に, 破断面外周部に粒界割れが認められ, 水素添加除去後の方が, その面積が大きいことがうかがえる。そこでその面積の大きさを定量化して調べた。

Table 4に, SEM観察結果から求めた粒界破面率 (延性破面を含む全破断面積に対する, 粒界破面の面積の割合) および “平均粒界割れ深さ” を示す。なお, ここでいう “平均粒界割れ深さ” は, 以下のようにして求めた。まず, 以下の2点について仮定する。(1) 引張り試験の平行部断面の縦と横の比は, 引張り試験後の破断面の縦と横の比と変わらない。(2) 粒界割れは材料表面全域から内部に平均に進むとする。一方, 試験片のSEM観察結果より, 破断面の全破断面積および粒界破面の面積をデジタイザーで求め, 全破断面積に対する粒界割れ破面の面積の割合を粒界破面率として求める。そして, 平均粒界割れ深さを $X$ とした場合に数式で求められる粒界破面率と, SEM観察結果より求めた粒界破面率が等しいとして $X$ の値を求める。この $X$ の値を平均粒界割れ深さとした。

試験結果について述べる。まず, 水素添加なし材については受入れ材も鋭敏化材(923K×3h)も, 粒界破面率は0である。水素添加を48h行くと, 受入れ材では粒界破面率は0であるが, 鋭敏化材(923K×3h)では平均粒界割れ深さが

Table 4. Average depth of intergranular cracking after tensile test.

	Average depth of intergranular cracking ( $\mu\text{m}$ ) (Area ratio of intergranular fracture (%))						
	Hydrogen charging				Hydrogen charging and discharging		
Charging hours	0h	48h	96h	192h	48h (24h×2)	96h (48h×2)	96h (24h×4)
Discharging hours	—	—	—	—	24h×2	48h×2	24h×4
As received	0	0	—	—	—	0	—
Sensitization	923K × 0.1h	—	—	—	0	—	—
	923K × 3h	0	57.4 (20)	76.9 (25)	96.2 (30)	78.2 (26)	121 (35)
	923K × 10h	—	—	—	—	90.4 (27)	—

57.4  $\mu\text{m}$  (粒界破面率20%) と粒界割れが認められる。さらに水素添加時間が長くなるに従い平均粒界割れ長さはわずかつ増加する傾向が認められる。

次に水素添加, 除去の影響をみると受入れ材では, 粒界破面率は0である。鋭敏化材(923K×3h)に注目し, まず水素添加時間の合計の平均粒界割れ深さに及ぼす影響についてみる。水素添加時間の合計が48hと96hの位置で比較すると, 添加時間が長いほど平均粒界割れ長さは大きくなるが, 単純に水素添加した場合より, 24h×2回処理 (48h水素添加) および48h×2回処理 (96h水素添加) の様に, 繰り返したほうが水素添加時間が同じでも平均粒界割れ深さが大きくなる。そして水素処理回数の平均粒界割れ深さに

及ぼす影響についてみる。水素添加時間の合計が96hの位置で比較する。単純に96h水素添加した場合、48h×2回処理（96h水素添加）した場合、24h×4回処理（96h水素添加）した場合を比較すると、水素添加時間の合計が同じでも、水素処理回数の多いほうが平均粒界割れ深さが大きい。

また、鋭敏化時間の影響を見ると、水素添加条件が同じでも、鋭敏化時間が長いほど、平均粒界割れ深さが大きくなっており、鋭敏化程度が大きいほど、平均粒界割れ深さが大きい。

### 3.3 マルテンサイト相量の測定

受入れ材と鋭敏化材(923K×3h)の水素添加なしおよび水素添加、除去（24h×2回処理、4回処理）した場合のマルテンサイト相量の測定結果をまとめてTable 5に示す。水素添加なし材では受入れ材、鋭敏化材とも $10^{-3}\%$ オーダの非常に少ないマルテンサイト相量であるが、鋭敏化材に水素添加、除去を行うとマルテンサイト相量が増加し、水素添加、除去繰り返し回数が増えるとマルテンサイト相量も増加することが認められる。しかし、24h×4回の処理材で $2.2 \times 10^{-2}\%$ （精度 $\leq$ 測定値の10%）と非常に少量である。

## 4. 結果の検討

Fig. 3(c)に示したごとく、オーステナイト系ステンレス

Table 5. Content of martensite phase in SUS304 steels.

	Hydrogen charging	Hydrogen charging and discharging	
		48 h (24h×2 times)	96 h (24h×4 times)
Hydrogen charging hours	0 h		
Hydrogen discharging hours	0 h	24h×2 times	24h×4 times
As received	$1.5 \times 10^{-3}$ wt%	$3.6 \times 10^{-3}$ wt%	—
Sensitization (923K X 3h)	$4.7 \times 10^{-3}$ wt%	$1.5 \times 10^{-2}$ wt%	$2.2 \times 10^{-2}$ wt%

鋼に水素を添加すると、受入れ材、鋭敏化材とも破断伸びが低下し、水素添加時間が長くなればなるほど破断伸びが少しずつ低くなっている。これは、文献<sup>1,2)</sup>の結果と同様に、水素の影響として観察されるものである。

一方、Table 6に鋭敏化材(923K×3h)へ水素添加、および水素添加、除去した場合の破断伸び、平均粒界割れ深さに及ぼす影響について、水素含有量、マルテンサイト相量とともに示す。この表からまず水素添加材は水素添加なし材に比べて破断伸びが低いのは前述したとおりである。ここで注目すべきことは、水素添加、除去（24h×2回処理）材の水素添加時間の合計(48h)は、水素添加材の水素添加時間(96h)よりも短く、かつ前者の水素含有量が後者より少ないにもかかわらず、前者の破断伸びが後者より低くなっていることである。さらに水素添加、除去処理回数が増えると破断伸びも低くなり、平均粒界割れ深さが大きくなっている。このことについて以下に考察する。

まずSUS304鋼に水素添加および除去を行うと水素誘起マルテンサイト変態（以下 $\epsilon_H$ 変態と呼ぶ）を起こすことが報告されている<sup>7,8)</sup>。

ここで、このマルテンサイト相の種類を確認するために、鋭敏化材(923K×3h)の水素添加なし、水素添加、除去

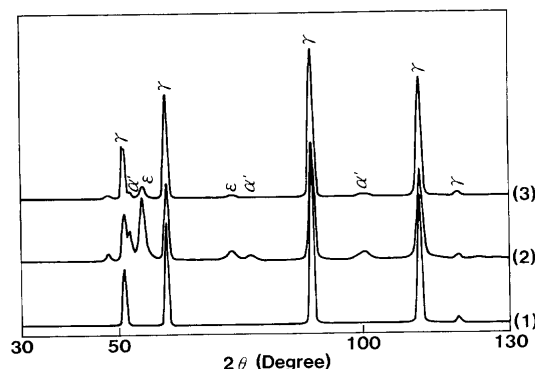


Fig. 5. X ray diffraction result. (Sensitization: 923K×3 h) (1) No hydrogen charging. (2) (Hydrogen charging 24 h+hydrogen discharging 24 h)×2 times. (3) (Hydrogen charging 24 h+hydrogen discharging 24 h)×4 times.

Table 6. Effect of hydrogen charging and repeat of charging and discharging on elongation and average depth of intergranular cracking.

Conditions for hydrogen charging and discharging		Charging	0h	96h	48h (24h×2 times)	96h (24h×4 times)
		Discharging	0h	0h	48h (24h×2 times)	96h (24h×4 times)
Materials	Sensitization (923K×3h)	Hydrogen concentration (ppm)	0.5	98	12	19
		Martensite phase content (Wt %)	$4.7 \times 10^{-3}$	—	$1.5 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-2}$
		Elongation (%)	71.9	59.3	54.1	36.2
		Average depth of intergranular cracking (μm)	0	77	78	150
	As-received	Hydrogen concentration (ppm)	3	—	11	—
		Martensite phase content (Wt %)	$1.5 \times 10^{-3}$	—	$3.6 \times 10^{-3}$	—
		Elongation (%)	66.7	—	64.5	—
		Average depth of intergranular cracking (μm)	0	—	0	—

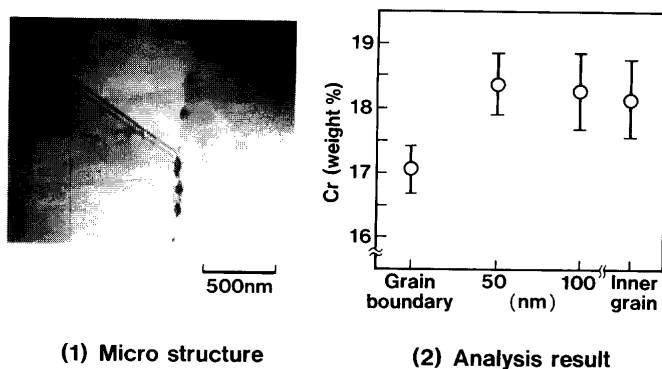


Fig. 6. Micro structure and Cr analysis result at grain boundary of sensitized materials. (Sensitization: 923K×3 h)

(24h×2回処理, 4回処理) した材料のX線回折 (ターゲット: Co) を行った。その結果を Fig. 5 に示す。水素添加なしではオーステナイト相のみしか認められていない。これはマルテンサイト相の定量測定でも  $10^{-3}\%$  オーダと非常に少ないため、X線回折では検出されなかったためと思われる。水素添加、除去を2回、4回行った場合は、この文献<sup>8)</sup>同様、 $\epsilon$ マルテンサイトと $\alpha'$ マルテンサイトが認められると共に、Table 5 で定量化したマルテンサイト相はこの2種類のマルテンサイト相である事が確認された。なお、水素添加、除去の2回処理と4回処理を比較してみると、ピークの回折角度が同じ位置に出来ており、2回処理も4回処理も生成されるマルテンサイト相は同じ種類のマルテンサイト相である事がわかる。

また、鋭敏化材(923K×3 h)の粒界近傍の透過型電子顕微鏡による観察結果とCr量の測定結果を Fig. 6 に示す。粒界にはCr炭化物が析出しており、粒界近傍ではCr欠乏層が認められる。このことは文献<sup>9)</sup>でも知られている。一方水素の拡散速度に及ぼすCr量の影響を調べ、オーステナイト鋼においてCr量が増大するほど水素の拡散が困難になるとの報告がある<sup>2,10)</sup>。従ってCr量の少ないCr欠乏層では成分的に見て水素の拡散がマトリックスに比べ容易になると考えられる。鋭敏化材に水素添加・除去を行うと、添加、除去される水素は粒内に比べてCr欠乏層のある粒界を拡散し易く、かつ粒界のCr量が少ないためオーステナイト相の安定性が低く、粒界に $\epsilon_H$ 変態を起こし易いと予測される。このことを確認するために、鋭敏化材に水素添加、除去を24h×2回処理した材料表面を、レーザ顕微鏡を用いて観察した結果を Fig. 7 に示す。(a), (b)は磁性流体を塗布した後、磁界を加える前と、加えた時の状態写真を示す。磁界を加えた時は、磁性に感知するマルテンサイト相などがあると、そこに鉄粉が集まることが知られている<sup>11)</sup>。(b)の写真が示すごとく、顕微鏡観察結果より粒界に鉄分の隆起が認められ、マルテンサイト相が粒界に形成されていると推定された。

磁気測定法で求めたマルテンサイト相量も、水素添加な

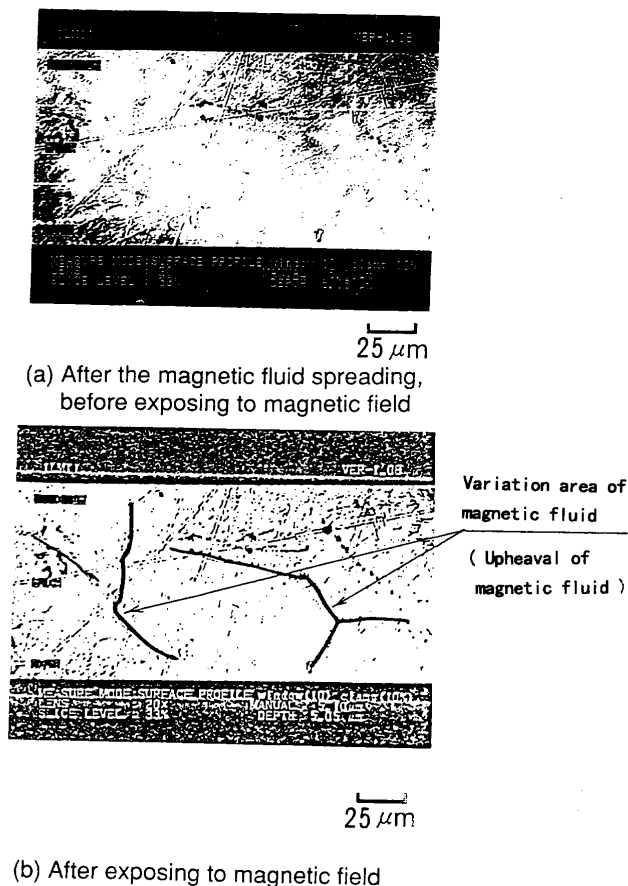


Fig. 7. Observation of hydrogen induced martensite phase by using the magnetic fluid with Laser microscope. {Sensitization: 923K×3 h, (hydrogen charging 48 h + hydrogen discharging 48 h)×2 times}

し材に比べて水素添加、除去材の方が多く、水素添加、除去回数が多いほど多くなっている。これは、水素添加、除去によって、粒界に形成される水素誘起マルテンサイト相が増えたため、すなわちマルテンサイト相が材料表面に近い粒界のみでなく、材料の内部の粒界まで生成されたことが主要因であろう。

この水素添加、除去の繰り返しによる、粒界における水素誘起マルテンサイト相の生成および増加のメカニズム、すなわち粒界脆化のメカニズムについて以下のように推定した。

まず、最初に水素添加 (陰極電解法による添加) すると表面からCr欠乏層のある粒界にそって水素が材料内部へ拡散によって入り易く、その一部で $\epsilon_H$ 変態により $\epsilon_H$ ができる。次いで、水素を除去 (加熱による除去) すると、同じ粒界にそって水素が拡散によって放出され易い。この時さらに $\epsilon_H$ ができると共に加熱による $\epsilon_H$ の脆化も考えられる。

そして、水素再添加時には、粒界に沿って表面からある点まではすでに $\epsilon_H$ ができており、 $\epsilon_H$ の拡散係数はオーステナイト相のそれよりも大きい<sup>5)</sup>ため、水素が拡散し易く、水素添加時間が同じでも、深さ方向ではさらに深い位置ま

で水素が拡散し易く、 $\varepsilon_H$ ができる範囲もさらに深くなる。次いで水素再除去を行うと、1回目の水素除去時と同様、同じルートを水素が拡散放出され易く、さらに $\varepsilon_H$ が増える。

このように水素添加、除去の繰り返しにより $\varepsilon_H$ が増加し、水素量が少ないにもかかわらず水素添加のみの材料に比べ脆化しやすくなったものと思われる。

Fig. 3(c)で示したごとく受入れ材に水素添加、除去を行うと破断伸びが回復しているが、これは次のように推定される。すなわち受入れ材はオーステナイト相均一で、粒界におけるCr欠乏層も無い。オーステナイト相は拡散係数が小さいため水素の材料内部への拡散距離が短く、かつ粒界にCr欠乏層が無い場合、オーステナイト相の安定性低下はなく、さらに水素は材料表面で平均的に材料内部へ拡散しているものと思われる。したがって水素添加時、除去時にも、水素が材料内部へ拡散する距離も短く、水素は同じルートを通るとはかぎらず、 $\varepsilon_H$ 変態が起こり難く、水素除去をすると延性が回復したものと推定される。

この様に、水素に対する粒界割れ感受性を調べる方法として、水素添加のみの方法より、水素添加、除去する方法が感受性をより定量的に把握できることが判った。また、水素添加のみの方法では、引張り試験を行うまでに水素が放出されないように、ドライアイスなどで水素を固定する必要がある。それに対して、水素添加、除去法では水素を373Kで一度放出させるため、水素添加、除去後、引張り試験まで室温で放置しても、この時間に影響を受けることはない。このため、照射材の様に水素添加後直ぐに試験が出来ない材料の、水素による粒界割れ感受性を確認する方法として適していることがわかった。

## 5. 結論

オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304鋼) の粒界割れに及ぼす水素の効果を、陰極電解法による添加、加熱による除去という2段階プロセスの処理方法を用いて検討した。

結果は以下の通りである。

(1) 鋭敏化材は受入れ材に比べて水素により脆化しやすく、かつ水素添加のみより、水素添加、除去した方が水素含有量が少ないにもかかわらず延性低下が大きく、平均粒界割れ深さ (又は粒界破面率) も大きい。

(2) 鋭敏化時間が同じ鋭敏化材では水素添加、除去回数が多いほど、マルテンサイト相量が多く、延性低下が大きく、平均粒界割れ深さ (又は粒界破面率) も大きい。

(3) 同じ水素添加、除去回数では、鋭敏化時間が大きいほど、平均粒界割れ深さ (又は粒界破面率) は大きい。

(4) 鋭敏化材が水素添加、除去により粒界割れを起こす理由は、粒界のCr欠乏層が水素の拡散により水素誘起マルテンサイト変態を起こし、マルテンサイト相化することが主要因と考えられる。

なお、磁気測定法によるマルテンサイト相量の定量測定は、TDK (株) の西尾博明氏の協力を得て行った。ここに謝意を表する。

## 文 献

- 1) S.Nomura and M.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), 288.
- 2) M.Kuribayashi and H.Okabayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **46** (1982), 877.
- 3) M.Hasegawa, M.Oosawa and A.Natori: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1213.
- 4) J.Morisawa, M.Kodama, S.Nishimura, K.Asano, K.Nakata and S.Shima: *J. Nucl. Mater.*, **212-215** (1994), 1396.
- 5) Y.Sakamoto and H.Katayama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **46** (1982), 805.
- 6) 最新磁気解析・遮蔽設計と磁性応用技術, 山尾俊晴編, 総合技術センター, 東京, (1986), 171.
- 7) M.Touge, T.Miki, M.Ikegaya and K.Kamachi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **46** (1982), 341.
- 8) K.Kamachi, M.Touge and T.Nakanori: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **26** (1976), 322.
- 9) S.M.Bruegger, L.A.Charlot and B.W.Arey: *Corrosion*, **44** (1988), 328.
- 10) W.Beck, J.O'M.Bockeris, J.McBreen and L.Nanis: *Proc. R. Soc. (London) A*, **290A** (1966), 220.
- 11) C.L.Briant: *Proc. of 3rd Int. Conf. on Effect of Hydrogen on Behavior of Materials*, ed. by I.M.Bernstein et al., AIME, New York, (1980), 527.