

## 論文

UDC 669.14.018.8 : 669.15'24'26-194.56 : 620.193.55 :  
669.788 : 621.785.371 : 539.56

# オーステナイト・ステンレス鋼の水素損傷におよぼす 金属組織の影響\*

野村茂雄\*\*・長谷川正義\*\*\*

Influence of Metallurgical Factors on Hydrogen Damage of Austenitic Stainless Steels

Shigeo NOMURA and Masayoshi HASEGAWA

## Synopsis:

The damage of austenitic stainless steels heated at high temperature and high pressures of hydrogen was investigated with reference to the metallurgical factors. Main results obtained are as follows:

1) The solubility of hydrogen (wtppm) in 304 steel hydrogenated at  $T:473\text{--}723\text{ (K)}$  under  $P:10\text{--}300\text{ (atm)}$  is given by the following Sieverts' equation,

$$[H] = 9.26 \sqrt{P} \exp(-1470/RT)$$

where,  $R$  is the gas constant (cal/mol).

2) The embrittlement of 304 steel increased rapidly with increasing hydrogen content until about 30 wtppm above which the influence of hydrogen content weakens.

3) The sensitivity to hydrogen embrittlement (HE) of austenitic stainless steels increased largely with decreasing Ni equivalent less than about 25% and the better correlation between the sensitivity to HE and the volume of stress-induced martensite produced under tensile testing can be obtained.

4) The sensitivity to HE of austenitic stainless steels increased remarkably with increasing the grain size and the volume of carbide precipitated at grain boundary or ferrite phases precipitated in austenitic matrix. The existence of notch in the tensile specimen can also increase it.

## 1. 緒言

石油精製、石油化学工業、さらには将来期待される原子力製鉄や、核融合炉など、高温高圧水素を利用するプロセスの装置構成材料の1つとして、オーステナイト・ステンレス鋼を挙げることができる。

しかしオーステナイト・ステンレス鋼には、著者らのこれまでの研究<sup>1)~3)</sup>から、次のような問題点があることがわかつた。すなわち、1) 高温高圧水素雰囲気で多量の水素を吸収すると延性が低下する、いわゆる脆化現象を示すこと、2) この脆化は、とくに銛敏化処理によって析出した粒界炭化物によって、著しく感受性を増すこと、3) また高温高圧水素中では、応力水素割れと呼ぶ一種の遅れ破壊を生ずること、などである。

本報告は、オーステナイト・ステンレス鋼の高温高圧

水素による損傷のうちで、とくに水素脆化現象に着目し、金属組織との関係を、1) 結晶粒度、オーステナイト安定度などのオーステナイト母相の影響と、2) 炭化物、 $\delta$ -フェライト相のような析出物の影響に大別して実験したものである。なおこの他にオーステナイト・ステンレス鋼は、高温高圧水素によって内部欠陥が形成されたり、粒界腐食の感受性が異常に増大したりする、いわゆる損傷現象を示すが<sup>4)</sup>、これらの詳細は次報<sup>5)</sup>にて総合的な水素損傷機構を考察する段階で述べることにした。

## 2. 供試材および実験方法

供試材は Table 1 に示す化学組成のオーステナイト・ステンレス鋼であり、304H 鋼を除きいずれも市販材である。試片は圧延方向と平行に切出し、さらに熱間圧延

\* 昭和52年4月本会講演大会にて発表 昭和52年3月15日受付 (Received Mar. 15, 1977)

\*\* 早稲田大学理工学部(現 動燃事業団大洗工学センター) (School of Science and Engineering, Waseda University, Now Ōarai-Engineering Center, Power Reactor & Nuclear Fuel Development Corp., 4002 Ōarai-cho, Ibaraki, 311-13)

\*\*\* 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University, 4-170 Nishiōkubo Shinjuku-ku Tokyo 160)

Table 1. Chemical composition and Ni equivalent of specimens (wt%).

SUS	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Others	$Ni_{eq}^*$
304L	0.019	0.70	1.39	0.025	0.009	10.50	18.26	—	—	—	24.3
304	0.06	0.61	1.56	0.036	0.024	8.55	18.23	0.07	—	—	23.0
304M	0.071	0.79	1.36	0.030	0.006	8.91	18.13	0.06	0.08	—	23.4
304H	0.118	0.80	1.55	0.003	0.010	8.83	18.44	0.004	0.01	—	22.7
321	0.036	0.66	1.41	0.027	0.004	9.88	17.47	0.03	0.06	Ti 0.54 Ta+Nb 0.65	23.4 26.8
347	0.06	0.60	1.55	0.032	0.006	12.2	18.5	—	—	—	28.0
316	0.07	0.73	1.64	0.029	0.01	11.84	17.04	—	2.24	—	—
310S	0.068	0.77	1.64	0.025	0.006	20.00	25.6	0.02	0.01	Co 0.34	39.5
631	0.078	0.34	0.67	0.027	0.004	7.28	16.43	0.08	0.10	Al 1.355	19.9

\*  $Ni_{eq}(\%) = Ni + 0.65Cr + 0.98Mo + 1.05Mn + 0.35Si + 12.6C$

により板厚をすべて 2.0 mm とし、これより平行部の形状が長さ 10 mm、幅 8 mm の板状平滑試験片と、長さ 80 mm、幅 10 mm で中央部に深さ 2.5 mm、45° の両端切欠（先端半径 0.25 mm）をもつ切欠試験片を作製した。溶体化熱処理は一部の 321 鋼および 347 鋼で 1200°C, 1 h を採用した以外はすべて 1100°C, 1 h であり、アルゴン雰囲気で所定の時間加熱後水冷した。なお結晶粒度の影響を調べるために、上記 304 鋼を用い、冷間圧延と 950~1200°C で 1/2~3 h の範囲での溶体化熱処理を数回繰返し、4~213 μm の粒径の試料を得た。

高温高圧水素処理には、前報<sup>1)</sup> 同様オートクレーブを用いた。処理温度と圧力はそれぞれ 200~450°C, 10~300 atm の範囲であり、このときの保持時間は加熱温度によって決定されるが、鋼中に水素が均一に拡散侵入するのに必要な 25~250 h である。取出し後ただちにインストロン型試験機により引張試験を行なつた。なお切欠試験片については、引張強さのほかに、チャック間 30 mm での変位も測定した。これら引張試験の条件は、温度 15°C、歪速度  $8.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  の低歪速度域に設定し、従来知られているように、水素による脆化が顕著に現われる試験条件になるよう留意した。この他走査電顕による破面観察や、EPMA による元素分析、抽出レプリカ組織の電顕観察、アルゴンキャリヤー・ガスクロマトグラフ法による水素分析（抽出条件は 700~900°C, 1~2 h）なども併用した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 オーステナイト母相の影響

##### 3.1.1 水素量依存性と試片切欠効果

加熱保持温度  $T$  : 473~723 (K) (200~450°C)、水素圧力  $P$  : 10~300 (atm) の範囲で、304 鋼の水素吸収量  $[H]$  (wtppm) を測定した結果を Fig. 1 に示す。ここから (1) 式の Sieverts の関係が得られる。

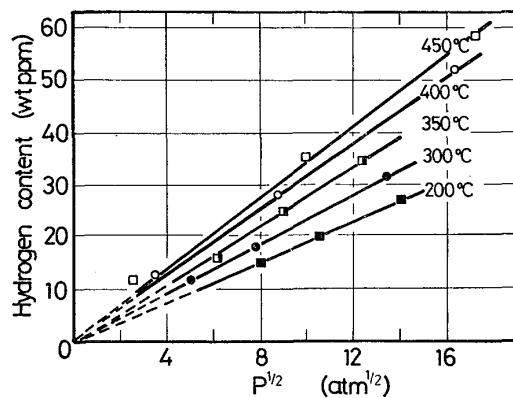


Fig. 1. Solubility of hydrogen in 304 steel hydrogenated at 200~450°C and 10~300 atm pressure.

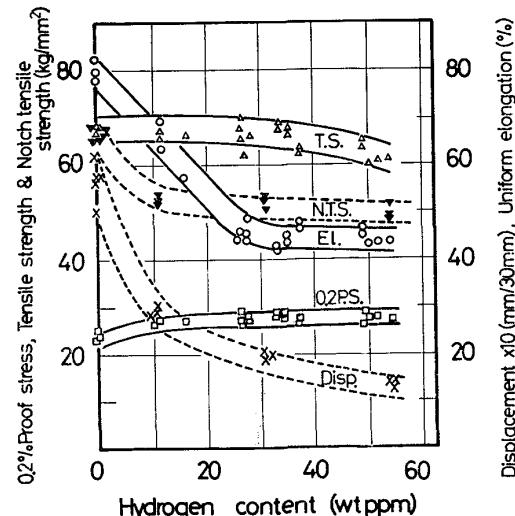


Fig. 2. Effect of hydrogen content on embrittlement of smooth and notched 304 steels hydrogenated at 200~450°C and 10~300 atm pressure (Grain size~120 μm).

$$[H] = 9.26\sqrt{P} \exp(-1470/RT) \quad \dots \dots \dots (1)$$

ただし  $R$  は気体定数 1.98 (cal/mol) である。

こうした水素吸収量の変化に伴い、304 鋼の引張性質は Fig. 2 のごとく変化する。すなわち平滑試片における

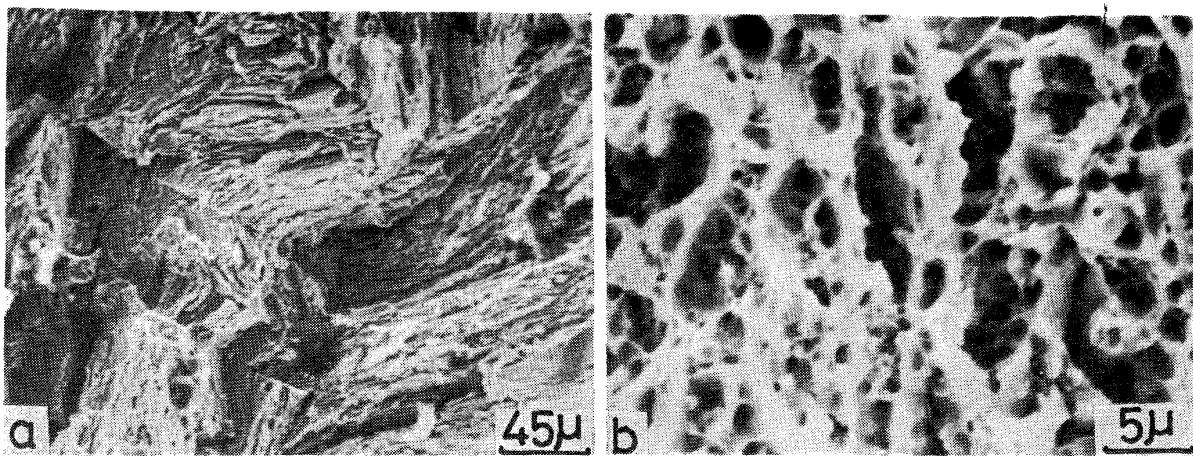


Photo. 1. Tensile fracture surfaces of solution-treated 304 steel containing ~52 wtppm hydrogen.  
Grain size; a)  $213 \mu\text{m}$ , b)  $4 \mu\text{m}$

る水素の影響は、均一伸びの顕著な低下として現われ、また引張強さの低下、0.2% 耐力の上昇もわずかに認められる。これは従来、いわゆる水素脆化として知られている現象である。

一方切欠試片では、変位および切欠引張強さの低下が、すでに 10 wtppm ほどの低水素量から認められることから、水素による脆化に対する切欠の助長効果が明瞭に判断できた。

### 3.1.2 結晶粒度の影響

4~ $213 \mu\text{m}$  の範囲の結晶粒度をもつ 304 鋼の水素脆化傾向を、粒度  $d$  の  $-1/2$  乗に対しプロットして Fig. 3 に示す。これでみると、水素脆化率\* は粗粒側で著しく増加し、また破壊応力(真応力)も、粒度が大きくなると水素による低下の割合が顕著になつてくる。任意の歪量で比較した流动応力には、Hall-Petch の関係式が成立するが、破壊応力にはこの関係が認められない。これは粒度に依存して均一伸びが大きく異なり、一定の歪量での応力値を比較していないためであろう。なお水素吸収量に対する結晶粒度の影響は、ほとんど認められなかつた。

次にこのときの破壊形態を検討した結果、粗粒側で水素脆化感受性が大きい場合には、Photo. 1 (a) に示すように、結晶粒単位の粒内脆性破壊であり、延性破面に多く認められるディンプルは全く観察できない。しかし  $21 \mu\text{m}$  あるいは  $4 \mu\text{m}$  と細粒になると、同じく Photo. 1 (b) に示すように、今度はディンプルに類似した粒内延性破面を呈するようになり、水素の影響は認められなくなる。

### 3.1.3 オーステナイト安定度の影響

Fig. 4 には、Ni 当量<sup>6)</sup> 19.9~39.5% の範囲の各種ス

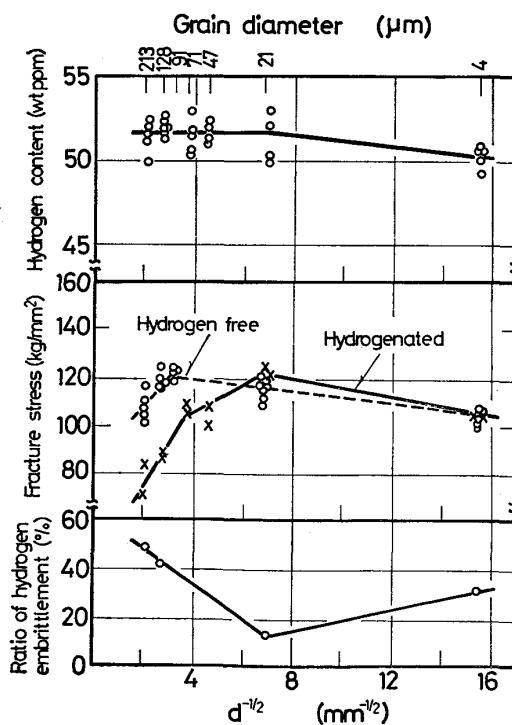


Fig. 3 Effect of grain size on hydrogen content and embrittlement of 304 steel hydrogenated at  $400^\circ\text{C}$  and 280 atm pressure.

テンレス鋼における水素脆化傾向を示した。Ni 当量約 25% 以上の鋼種では、水素フリー材と比較して伸びがわずかに低下するのみで、水素脆化感受性をほとんど示さないが、Ni 当量 25% 以下の鋼種においては、伸びの大きな低下を示し、著しい脆化現象を示すことが明らかになつた。また引張強さは、Ni 当量 25% 以上で水素により上昇し、強化現象が認められたのに対し、Ni 当量 25% 以下の脆化材では逆に強さの低下を示している。なお 0.2% 耐力は、Ni 当量に関係なくいずれの鋼種でも水素処理により上昇している。加工硬化挙動を詳

\* 水素脆化率は次式にて表わす。 $(I_0 - I_H)/I_0 \times 100 (\%)$   
ここに  $I_0$  と  $I_H$  は水素処理前後の均一伸びを示す。

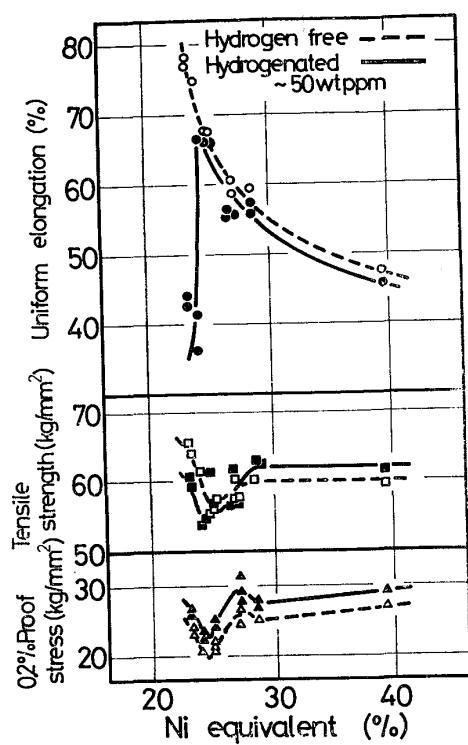


Fig. 4. Effect of Ni equivalent on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels hydrogenated at 400°C and 290 atm pressure.

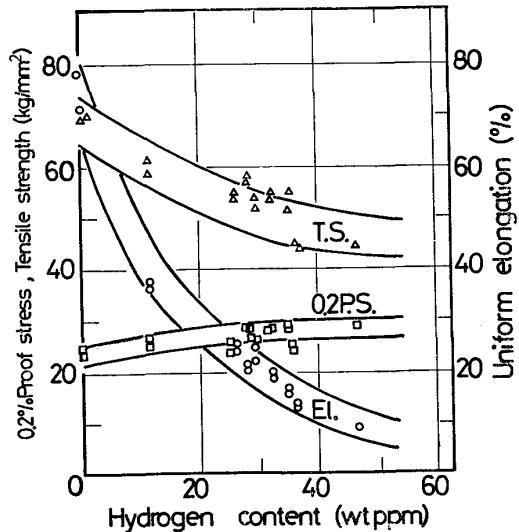


Fig. 5. Effect of hydrogen content on embrittlement of 304 steel sensitized at 650°C for 100 h hydrogenated at 200~450 °C and 10~300 atm pressure.

細に比較検討することにより<sup>5)</sup>、水素は本来流動応力を上昇させるが、水素脆化を生ずる場合には、早期破断のため強度が低下することがわかつた。

### 3.2 析出物の影響

#### 3.2.1 粒界炭化物の影響

Fig. 5 には、650°C、100 h 鋭敏化した 304 鋼の水素

量と脆化との関係を示してある。この場合水素量 55 wtppmまでの範囲で、脆化の飽和は認められず、伸びは 10% 以下になり、引張強さも約 45 kg/mm<sup>2</sup> まで低下し、前の Fig. 2 の溶体化材と比較して、一般に水素脆化の感受性が著しく増大していることがわかつた。

次に炭素量 0.02~0.12% の範囲の 304 鋼について、水素脆化におよぼす粒界炭化物濃度の影響を検討した。その結果、Fig. 6 に示すように、炭素含有量が増し、長時間の鋭敏化によって多量の炭化物が粒界に析出した組織においては、水素脆化感受性が大きくなる傾向を認めた。ただし 650°C での鋭敏化時間が 100 h になり、粒界面全体に炭化物がデンドライト状に発達して析出した組織になると、脆化はほぼ飽和に達し、炭素含有量の差異もそれほど顕著でなくなる。なお水素脆化に対する粒界炭化物の影響が大きくなると、破壊形態は粒内脆性型から粒界脆性型へと移行した。

650°C で 100 h まで鋭敏化した各種ステンレス鋼の水素脆化率をまとめて Fig. 7 に示す。この場合も鋭敏化処理時間に応じて、脆化感受性の増大する鋼種が多いが、とくに 304 鋼と 316 鋼では、鋭敏化によって Cr 炭化物が粒界に容易に析出し、その析出量も両者でほぼ等しいので、脆化曲線は互いに類似した傾向を示している。しかし 304L 鋼では、粒界炭化物が連続的に析出するまでには長時間を必要とするため、脆化感受性の増大

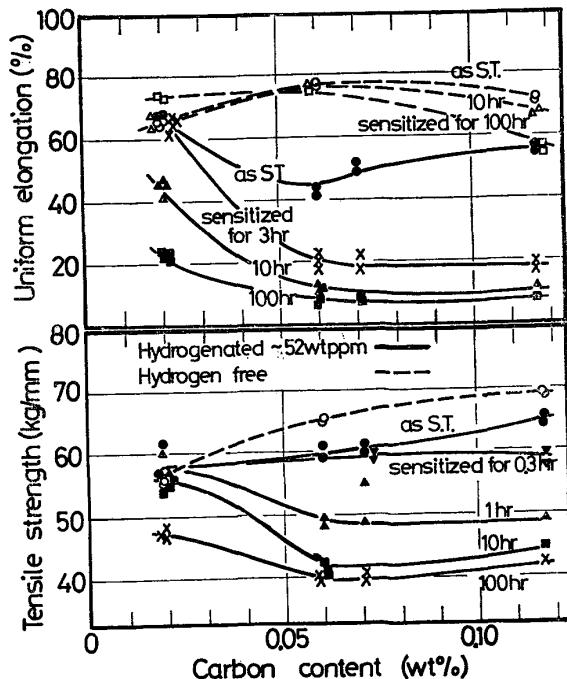


Fig. 6. Relation between hydrogen embrittlement and carbon content of 304 steels sensitized at 650°C up to 100 h hydrogenated at 400 °C and 270 atm pressure.

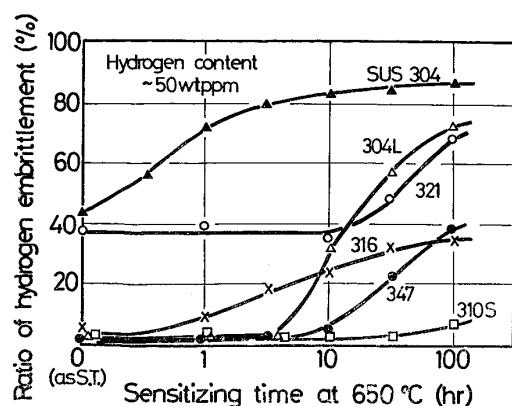


Fig. 7. Effect of sensitizing time at 650°C on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels hydrogenated at 400°C and 280 atm pressure.

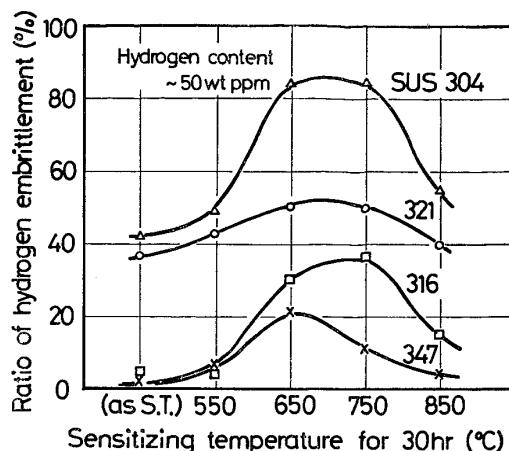


Fig. 8. Effect of sensitizing temperature for 30 h on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels hydrogenated at 400°C and 280 atm pressure.

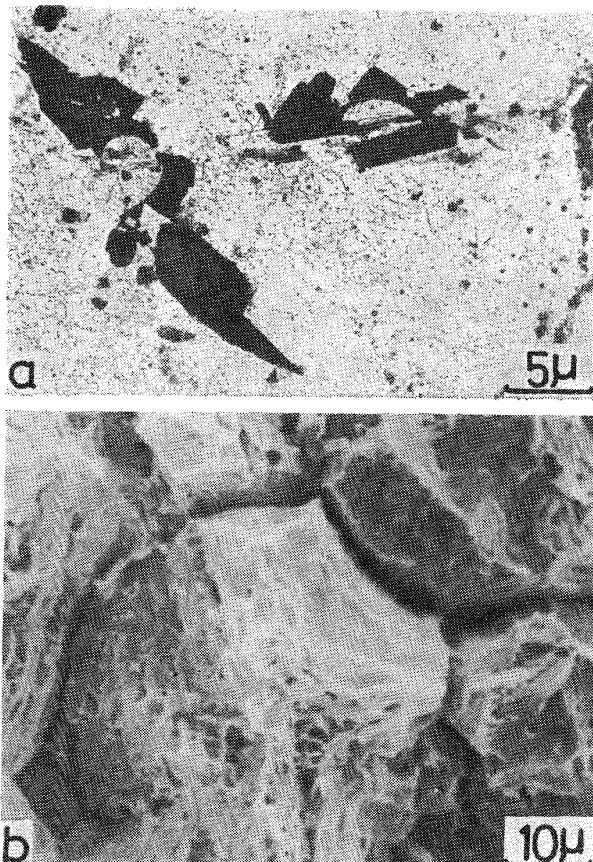


Photo. 2. Microstructure of extraction replica and tensile fracture surface of 347 steel sensitized at 650°C for 100 h containing 51 wtppm hydrogen.

する段階は遅れている。321 および 347 鋼は、十分な安定化処理が施されていれば、後の Fig. 8 から判断できるように、鋭敏化の影響はほとんど認められない。しかし高温の 1200°C で溶体化処理を施した場合には、炭化物安定化の効果が削減される。従つて溶体化状態ですでに多くの MC 型炭化物が微細分散して析出している

ものの、その後 650°C で鋭敏化すると、Photo. 2 (a) に示すように、粒界に粗大塊状の  $M_{23}C_6$  型炭化物が析出し、このような組織になると安定化鋼でも水素脆化感受性が増大し、明瞭な粒界脆性破壊となる (Photo. 2 (b) 参照)。なお 310 S 鋼では、鋭敏化の影響はわずかしか認められなかつた。

一方鋭敏化時間を 30 h 一定とし、鋭敏化温度を変化させた場合の水素脆化傾向を調べた。その結果、Fig. 8 に示すように、いずれの鋼種においても処理温度 650~750°C で水素脆化感受性が最大になる。これらのピーク温度は、TTS 曲線<sup>2)</sup>から判断するといずれも炭化物が粒界にほぼ連続的に分布して析出する温度域と一致することと、高温の鋭敏化処理では、炭化物は粒内にも多量に析出すると同時に全体的に分散した形態をとることを考えると、炭化物が粒内よりも粒界に析出した組織になると水素脆化感受性は著しく大きくなるものと結論でき、前報<sup>1)</sup>の 304 鋼における水素脆化と炭化物の関係が、他の鋼種にも当てはまることが判明した。

### 3.2.2 $\delta$ -フェライト相の影響

熱処理によって  $\delta$ -フェライトを最大 60% まで混在させた 304 L 鋼をつくり、その水素脆化挙動を調べた。すなわち Fig. 9 に示すように、フェライト量 0% の溶体化材は水素の影響をほとんど受けないが、フェライト相を含むようになるとその量に応じて水素による均一伸びの低下が現われ、10% フェライト量で脆化率 30%，60% フェライト量で脆化率約 60% ほどになる。しかしいずれの試料も脱水素処理<sup>\*</sup>を行なうと、伸びが再び水

\* 200~470°C で脱水素処理を施したが、このときの所要時間は 20% フェライトの 304 L 鋼について別に求めた拡散係数  $D=4.8 \times 10^{-5} \exp(-11900/RT)$  に依存し、たとえば 470°C で約 3 h となつた。

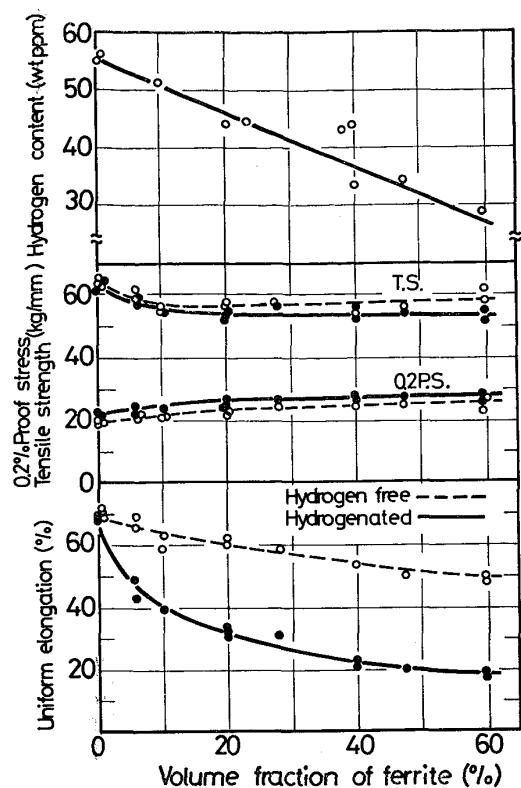


Fig. 9. Effect of volume fraction of ferrite on embrittlement of duplex treated 304L steel with and without hydrogenation at 400°C and 290 atm pressure.

素処理前の値まで回復することから、この現象は可逆的な脆化であり、フェライト相自体が高温高圧水素によってアタック<sup>8)</sup>を受けたためではないと判断した。ちなみにこのときの吸収水素量を測定してみると、Fig. 9 に示すように、フェライト量の増加に伴い水素量はほぼ直線的に減少し、いわゆる混合則に従つてることが判る。

上記の 60% フェライトを含む試料の破面を観察すると、水素処理前では明瞭な延性破断のものが、水素処理後では、Photo. 3 に示すように、ほとんどディンプルは存在しなくなり、各所に脆性的にはく離した部分を含む破面に変化し、かつ EPMA によつて分析を行なつた結果、はく離部はフェライト相の境界面であることがわかつた。

#### 4. 考 察

##### 4.1 オーステナイト母相の水素脆化

オーステナイト母相における水素脆化の感受性は、Ni 当量で示されるオーステナイトの安定度に最も大きく依存していることが判つたので、まずこの点について検討してみよう。

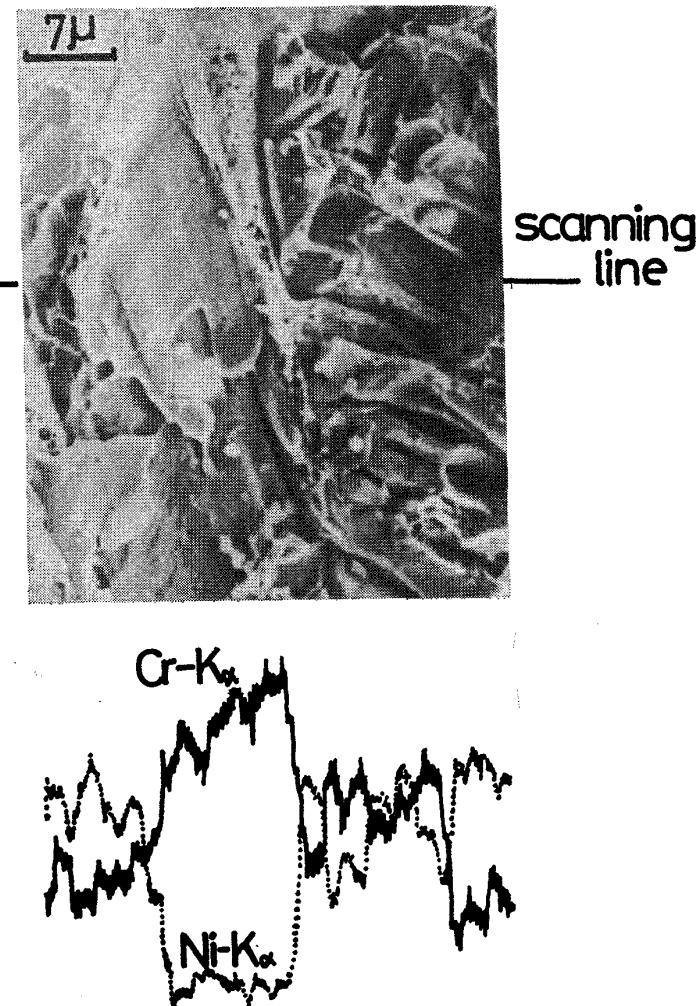


Photo. 3. Tensile fracture surface and its EPMA line analyses of duplex-treated ( $\alpha$ : 60%) 304L steel containing 29 wtppm hydrogen.

Fig. 4 に示した水素処理前後の均一伸びの関係を水素脆化率で表わし、これを Ni 当量に対してプロットしたのが Fig. 10 である\*. ここでみるように平滑材の水素脆化は Ni 当量 25% を境にして大きく異なる挙動を示し、これ以上の Ni 当量では全く脆化を示さないのに対し、25% 以下では急激に脆化の感受性を増している。従つて Ni 当量 25% は、オーステナイト母相における水素脆化の臨界 Ni 当量とみなすことができ、耐水素用オーステナイト鋼選定の際の 1 つの目安となる重要な値と思われる。

周知のごとく常温でオーステナイトが不安定な組成では、塑性変形によりマルテンサイトが誘起される。そこで各種 Ni 当量の試料に対し、冷間圧延した場合に発生

\* この図に示した Ni 当量 19.9% の SUS631 鋼は析出硬化型であり、他のオーステナイト・ステンレス鋼とは引張性質が大きく異なる。すなわち水素フリー材 (1100°C 溶体化) で引張強さ 110 kg/mm<sup>2</sup>、伸び 35% のものが、水素処理により、それぞれ 45 kg/mm<sup>2</sup>、8% に低下した。

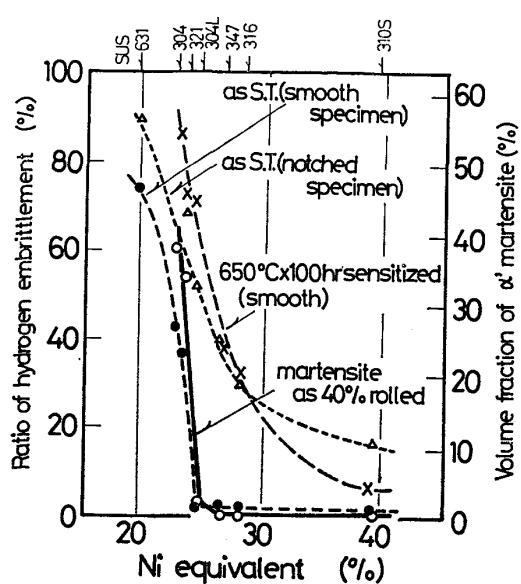


Fig. 10. Relation between ratio of hydrogen embrittlement and volume of  $\alpha'$  martensite cold rolled at 40% of austenitic stainless steels.

するマルテンサイト量を X 線回折によって定量し\*, この結果から水素脆化の臨界 Ni 当量を検討することにした。Fig. 10 には、冷間圧延率 40% のときのマルテンサイト量を Ni 当量に対し示してある。これから、加工誘起マルテンサイトの発生傾向は Ni 当量に大きく依存し、Ni 当量 25% 付近がマルテンサイト発生の上限値となつており、これ以上ではオーステナイトが安定であること、25% 以下ではマルテンサイト発生量が直線的に増大していくことがわかるが、一方この関係は、Ni 当量に対する水素脆化傾向と一致する。従つてオーステナイト・ステンレス鋼の水素脆化は、引張変形によつて発生する加工誘起マルテンサイトの生成傾向に大きく支配され、低 Ni 当量でマルテンサイト相の発生が容易になるほど、水素脆化の感受性は大きくなると考えられ、また水素脆化の臨界 Ni 当量とは、すなわち加工誘起マルテンサイトの発生限界であると推定した。なお各試料の水素脆化傾向を、Fig. 4 のように Ni 当量で整理したのは、以上のような考察に基づくものである。

また本実験における水素量 60 wtppmまでの試料で、加工誘起マルテンサイトの生成傾向は何ら変化せず、水素はオーステナイトの安定度に対し影響をおよぼさないことが判明しており、これは THOMPSON ら<sup>10)</sup>の結果と

\* 加工によって誘起されるマルテンサイトには、 $\alpha'$  相および  $\epsilon$  相があるが、 $\epsilon$  相は薄板状であり X 線回折による定量は困難であることから、ここでは  $\alpha'$  相のみに着目し、これを次式<sup>9)</sup>にて定量化した。

ただし  $I_\gamma$  と  $I_\alpha$  はオーステナイトおよびマルテンサイト相の積分強度、 $K$  は定数 1.33 である。

一致する。もちろん高温高圧水素処理で単に熱解離水素を拡散吸収させただけでは、マルテンサイトは誘起されず、この点陰極電解法の場合と大きく挙動を異にすることは、すでに前報<sup>1)</sup>で述べたとおりである。

一方 3.1.1 で前述した試片切欠効果も、こうしたオーステナイト母相の水素脆化感受性傾向に大きく依存する。すなわち Fig. 10 に併記するように、切欠試片の水素脆化率も Ni 当量に支配され、切欠効果のため平滑試片における脆化曲線を右へ移動させたものとなつている。

さらにこの図には、銳敏化試料に関する水素脆化曲線も示してあるが、この場合も全体の脆化傾向が Ni 当量に大きく依存していることがわかる。

## 4.2 析出物の影響

著者らはさきに 304 鋼の結晶粒界に炭化物が析出した場合、水素脆化感受性が著しく増大する現象を見出した<sup>1)</sup>。さらにここでは、Fig. 6 に示した炭素量の影響から、銳敏化によって析出した粒界炭化物の量、すなわち炭化物の粒界面での面積率が増すほど水素脆化の感受性が大きくなるという事実を知ることができる。

Fig. 11 は 304 鋼に対し、炭化物の抽出レプリカ組織から粒界炭化物の面積率を推定し、これをそれぞれの水素脆化率と関連させて示したものである。ここでみると、粒界炭化物の影響は、面積率 40~60% のときにはじめて認められ、また面積率 80~90% で飽和に達する。従つて、粒界面の半分以上が析出炭化物によつておおわれた状態になつて、はじめて水素脆化の感受性は増大するものと判断される。

粒界炭化物の影響は、既述のごとく他のオーステナイト・ステンレス鋼に対しても当てはまるものであるが、鋼種によって影響の程度は異なる：すなわち、粒界炭化

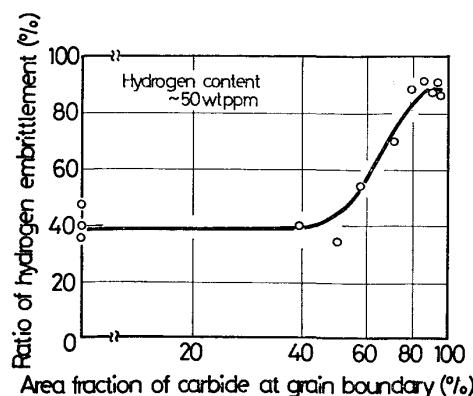


Fig. 11. Effect of area fraction of carbide at grain boundary on hydrogen embrittlement of 304 steel.

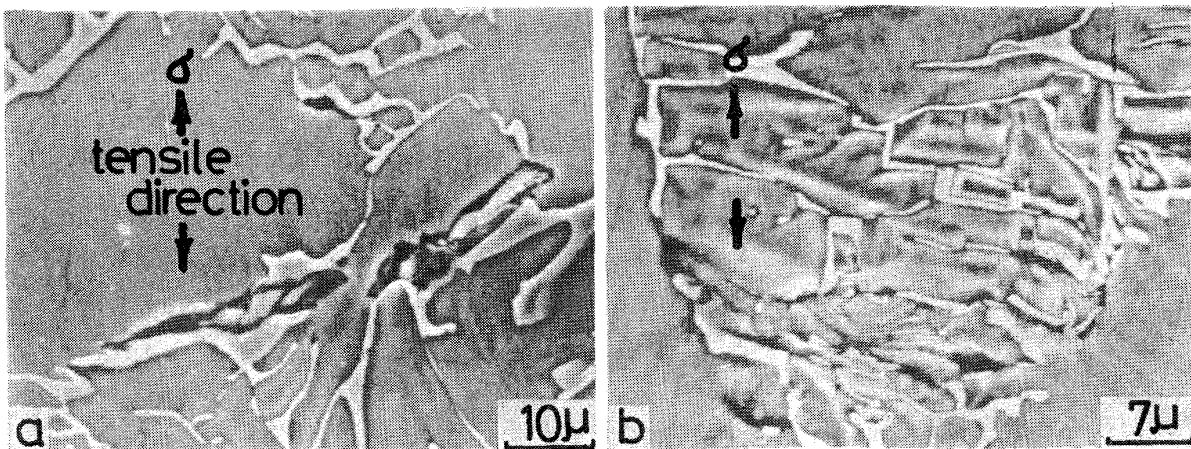


Photo. 4. Initial cracking produced with hydrogen at interfaces between ferrite and austenite phases in tensile specimens of duplex-treated 304L steels. Volume fraction of ferrite; a) 20% b) 60%.

物の効果を Ni 当量に対してプロットしてみると、Fig. 10 に併記した曲線となる。なおこの場合は、鋭敏化の効果が十分現われていると推定される  $650^{\circ}\text{C}$ , 100 h 処理の値を採用してある。この図に示すように、本来水素脆化の感受性はマトリックスの Ni 当量に大きく依存するが、さらに粒界炭化物の影響は、ある一定の割合だけ脆化の感受性を高める作用、つまり各種溶体化材の脆化率曲線を高脆化率側に移行する作用を示すことが知られる。

この他に、粒界炭化物は破壊形態に大きな変化を与える、溶体化試料の水素脆化破面は粒内脆性型であるのに対し、鋭敏化試料では粒界脆性型が支配的になる。

こうした粒界炭化物の影響は、引張応力下でのミクロクラックの発生と伝播に関する破壊の立場からの機構を考察することによって解釈することができる。すなわち次報<sup>5)</sup>にてその詳細を述べるが、粒界炭化物は水素と引張応力の作用による炭化物周辺でのミクロクラック発生過程に影響をおよぼし、このミクロクラックの伝播過程はあくまでオーステナイト母相の水素脆化特性に支配されていると考えられる。

なお  $\delta$ -フェライト相の影響も、粒界炭化物と類似の効果を示し、フェライト相の体積率が増大するほど、水素脆化の感受性は増す。ミクロクラックの発生サイトは、Photo. 4 に示すように、フェライト界面となる場合が大部分を占めていることから、フェライト相が増大するほど引張応力下でのミクロクラックの発生サイトがそれだけ増したためと考える。

以上のような析出物の影響は、一般に異相界面の影響とみなすことができ、異相界面における水素のトラップ効果が、ミクロクラックの発生過程に影響をおよぼすも

のと推定される<sup>11)</sup>。ただしここにトラップされた水素は、本実験での吸収水素量の測定結果からとらえることができなかつたので、多くとも数 ppm 以内であり、全体の水素量から判断すると、きわめて微量となろう。しかしその存在は、トリチウム ( $^{3}\text{H}$ ) を使用したミクロオートラジオグラフィによつて確められている<sup>12)13)</sup>。

こうした水素のトラップ効果をも考慮したオーステナイト・ステンレス鋼の高温高圧水素による損傷の総合的機構は、次報<sup>5)</sup>にて述べることにした。

## 5. 結 言

オーステナイト・ステンレス鋼の高温高圧水素による損傷現象のうち、ここではとくに脆化現象に着目し、金属組織との関係を詳細に検討した結果、次のことが明らかになつた。

1) 304 鋼における水素圧力  $P$  (atm), 加熱温度  $T$  (K) と水素吸収量  $[H]$  (wtppm) の関係は、次式で与えられる。

$$[H] = 9.26\sqrt{P} \exp(-1470/RT)$$

ただし  $R$  は気体定数 (cal/mol) である。

2) 304 鋼は、温度  $200\sim450^{\circ}\text{C}$ , 圧力  $10\sim300$  atm の高温高圧水素雰囲気で水素を吸収することにより脆化する。

3) 304 鋼の水素脆化傾向は結晶粒度に関係し、粗粒になると著しく脆化感受性を増す。また鋭敏化処理によつて析出する粒界炭化物の面積率が高くなつた場合、あるいは多量の  $\delta$ -フェライト相が共存する場合においても、脆化の感受性は増大する。

4) オーステナイト・ステンレス鋼全般の水素脆化感受性は、オーステナイトの安定度を表わす Ni 当量によ

つて左右され、Ni当量25~40%の範囲ではほとんど脆化が認められないのに対し、20~25%ではNi当量が低いほど脆化感受性は直線的に増大する。こうした水素脆化のNi当量依存性は、引張変形過程で発生する加工誘起マルテンサイトの生成傾向と一致する。

5) 切欠による局部的応力集中部の導入や粒界炭化物、フェライト相の存在は、いずれも脆化感受性を増大させる因子となるが、これらの効果も結局はオーステナイト母相の水素脆化感受性に大きく支配されて現われる。

### 文 献

- 1) 長谷川正義、野村茂雄：鉄と鋼，59(1973)，p. 1961
- 2) 野村茂雄、長谷川正義：日本金属学会会報，15(1976)，p. 563
- 3) 長谷川正義、野村茂雄、原 敏夫、名取 敦：鉄と鋼，62(1976)，S654
- 4) 野村茂雄、長谷川正義：防食技術，25(1976)，p. 377
- 5) 野村茂雄、長谷川正義：鉄と鋼、投稿中
- 6) 平山俊成、小切間正彦：日本金属学会誌，34(1970)，p. 507
- 7) たとえば E. E. DENHARD: Corrosion, 16(1960), p. 359t
- 8) M. HASEGAWA and S. NOMURA: Trans. ISIJ, 17(1977), p. 187
- 9) J. DURNIN and K. A. RIDAL: JISI, 206(1968), p. 60
- 10) A. W. THOMPSON and O. BUCK: Metal. Trans., 7A(1976), p. 329
- 11) K. T. JOHN, A. W. THOMPSON, I. M. BERNSTEIN, and R. J. RICHARDS: Metal. Trans., 7A(1976), p. 821
- 12) S. Z. BOKSHTEIN, S. S. GINZBURG, S. T. KISHKIN, and L. M. MOROZ: Metal Sci. Heat Treat., 11(1969), p. 396
- 13) G. W. POWELL, J. D. BRAUN, K. F. CHANEY, and G. L. DOWNS: Corrosion, 26(1970), p. 223