

UDC 669.14.018.8 : 669.15.24'26-194.56 : 669.15'24'26'28-194.
56 : 620.193.19 : 669.788

論 文

オーステナイト・ステンレス鋼の水素損傷機構に関する考察*

野村 茂雄**・長谷川 正義***

The Mechanism of Hydrogen Damage in Austenitic Stainless Steel

Shigeo NOMURA and Masayoshi HASEGAWA

Synopsis:

The existence of clusterings of platelet tangled dislocations in 304 steel, produced at the grain boundary or internal interfaces by the precipitation of atomic hydrogen, was demonstrated by the transmission electron microscope. Furthermore, macroscopic phenomena caused by this microscopic hydrogen defects were observed in hydrogenated stainless steel, that is, 1) the increase of flow stress 2) anomalous behavior of recovery process in hydrogen embrittlement 3) anomalous increase of intergranular corrosion loss.

The initiation sites of microcracks due to hydrogen embrittlement in austenitic stainless steel were grain boundaries or carbide interfaces, and these were the sites of hydrogen defects. The propagation process of the microcracks by hydrogen embrittlement depended on the austenitic stability to martensite transformation under tensile stress, and the interfaces of martensite lath provided the most preferential path of microcracks.

1. 緒 言

オーステナイト・ステンレス鋼も、高温高压の水素を含む雰囲気中で多量の水素を吸収すると、延性、靱性が低下し、いわゆる水素脆化の現象を示す。著者らは前報¹⁾でとくに脆化と金属組織との関係を詳細に調べた結果、脆化の感受性は、引張試験中に発生する加工誘起マルテンサイト相や、粒界炭化物、 δ -フェライト相などの析出物によつて、きわめて高くなることを明らかにした。しかし、従来このようなオーステナイト・ステンレス鋼の水素脆化の機構については、ほとんど研究されていなかった。

本報告では、まず高温高压水素処理前後の試料の内部構造について調べた結果、水素によつてミクロな内部欠陥が生じていることを見出したので、次にこうした損傷がマクロな水素脆化の現象に対していかなる影響をおよぼしているかを、加工硬化挙動や脱酸素回復過程、さらには粒界腐食感受性を比較することによつて推定し、ミクロとマクロの現象を結びつけ、実験的裏付けをもつた水素損傷の機構を考察することとした。

2. 供試材および実験方法

供試材は前報¹⁾と同一の組成をもつ 304 鋼を主体とし一部 304L 鋼や 316 鋼なども用いた。これらの試料の溶体化や鋭敏化の熱処理条件、結晶粒度調整法、さらにはオートクレーブによる高温高压水素処理法などは、これまでの報告^{1)~3)}と同様である。

水素の影響を判定するための引張試験には、前報¹⁾と同一形状である板厚 2 mm の板状試験片を用い、温度 15°C、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件で、島津オートグラフによつて試験し、一部 650~198°C の 1 気圧アルゴンあるいは空気中で脱酸素処理を施した試料についても試験した。また、これらの試片に残留する水素量は、アルゴンキャリアー・ガスクロマトグラフ法によつて分析した。

一方、水素処理前後の試料の粒界腐食感受性を比較するために、JISG 0575 に準じた銅片入硫酸・硫酸銅溶液中での Strauss 試験を行なつた⁴⁾。その他、水素処理前後の試料の内部組織を、加速電圧 100 および 500 kV の透過電顕によつて観察し、さらに引張試験後の破面や表面組織の走査電顕による観察なども行なつた。

* 昭和 52 年 5 月 23 日受付 (Received May 23, 1977)

** 早稲田大学大学院 (現 動燃事業団大洗工学センター 工博) (Graduate School, Waseda University, Now Ōarai-Engineering Center, Power Reactor & Nuclear Fuel Development Corp., 4002 Narita-cho Ōaraimachi Higashiibaraki-gun Ibaraki)

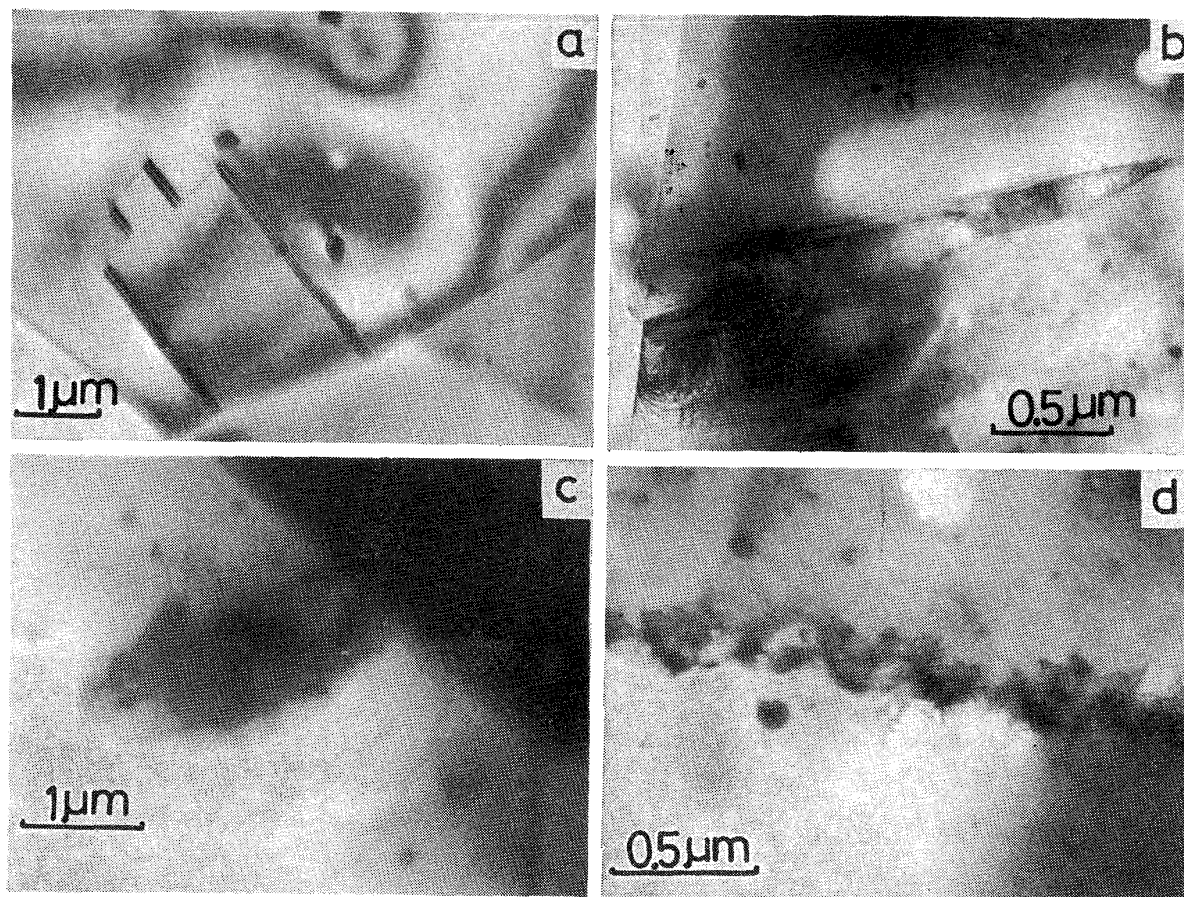
*** 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

3. 実験結果および考察

3.1 転位の板状集合体の発生

400°C, 270~300 atm の高温高圧水素で処理し, その

前後の 304 鋼の内部微細組織を透過電顕によつて観察した. 水素処理前の溶体化材は, Photo. 1 (a) に示すように完全なオーステナイト組織であるが, これに対し水素処理後の内部組織には, すでに前報⁵⁾ で一部報告したよ



a), b), c) as Solution Treated
d) Sensitized at 650°C for 0.5 h

Photo. 1. Microstructures of 304 steel with and without hydrogenation at 400°C under 270~300 atm for 250 h. a) Hydrogen free : 3 wtppmH, b)~d) Hydrogenated : 54~57 wtppmH.

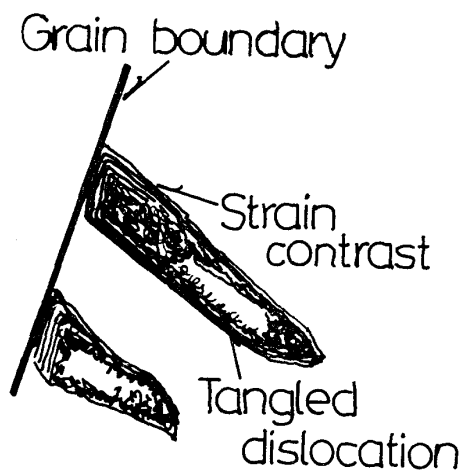


Photo. 2. Clustering of tangled dislocations of 304 steel hydrogenated at 400°C under 270 atm for 250 h.

うに、ところどころに転位の板状集合体が発生するのを認めた。このマイクロ欠陥は、Photo. 1 (b)~(d)に示すように、多数の転位がタングルした状態で、粒界を起点として粒内に方向性をもつて生成する場合や、粒内の一定方向に生成する場合、また炭化物が析出した組織ではこのまわりにも生成する (Photo. 1 (d)参照) そして、これらの板状集合体の特徴として、次の事項が挙げられる。

- 1) 集合体とマトリックスの境界には、集合体全体の長さ $3 \sim 4 \mu\text{m}$ に達する直線状の界面転位が認められることが多いこと。
 - 2) 集合体の発生した粒界から粒内に向けて局部的にループ状転位の打出し、あるいは集合体先端にはプラナー状転位の規則的な打出しがあること。
 - さらに電顕内にセットされた傾斜装置による立体観察から Photo. 2 が得られ、これからさらに、
 - 3) 集合体の中心部には、転位の全く存在しない空白領域があること。
 - 4) 集合体の界面には、顕著な歪コントラストが認められること、などが知られた。
- 以上の特徴は、いずれも集合体が局所的な内部圧力の

発生によつて形成されたことを暗示するものである⁶⁾。すなわち上記の 3) および 4) から、主として粒界の局部的領域に水素の板状析出、つまり分子化が生じ、このとき内部圧力が発生したと判断することができ、またこの圧力を緩和するために前記の 1) および 2) のような転位が形成されたものと推定される。

3.2 加工硬化挙動の比較

Fig. 1 は結晶粒の異なる 304 鋼における高温高圧水素処理前後の見かけの応力-歪曲線を比較したものである。これで見ると、いずれの結晶粒の試料についても、水素処理によつて応力-歪曲線が高応力側に移行していることがわかる。こうした加工硬化挙動を、次の Hall-Petch の関係式で整理したのが Fig. 2 である。

$$\sigma = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-1/2} \dots\dots\dots (1)$$

ただし σ_0 は結晶粒の大きさに無関係な摩擦力 (kg/mm^2)、 k_y は材料定数 ($\text{kg/mm}^{3/2}$) である。

これらの直線の式を最小自乗法によつて求め、そこから得られたパラメータ k_y と σ_0 を見かけの歪量に対してプロットすれば、Fig. 3 が得られる。摩擦力 σ_0 は水素処理の有無に関せず歪の増加とともに徐々に増大するが、この場合水素の影響は、低歪域では全く認められず高歪域で σ_0 をわずかに増加させている程度である。これに対し勾配 k_y は水素の影響を顕著に受けとくに歪量の少ない領域で水素フリー材よりかなり大きな値をとつて

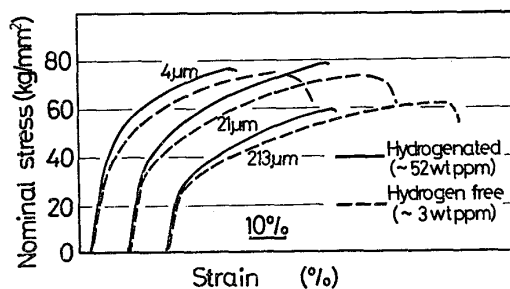


Fig. 1. Nominal stress-strain curves of 304 steels of three different grain sizes with and without hydrogenation at 400°C under 270 atm for 250 h.

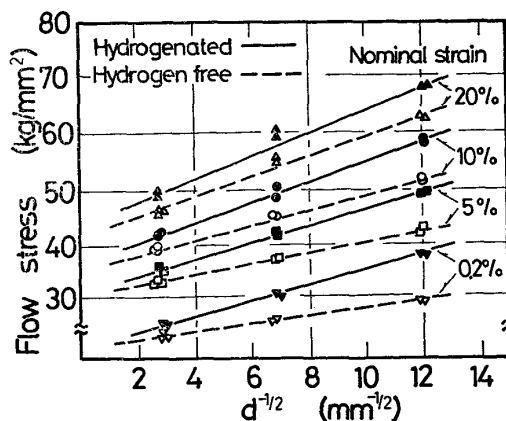


Fig. 2. Hall-Petch's plots of 304 steel at various strain with and without hydrogenation.

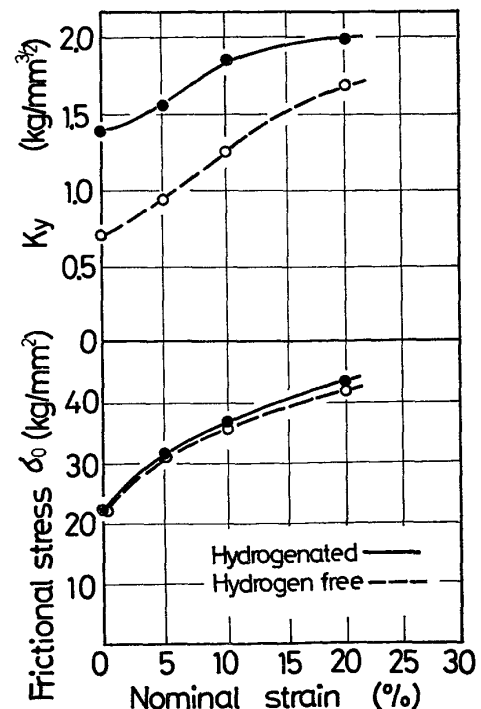


Fig. 3. Effect of strain on the Hall-Petch's parameter of 304 steel with and without hydrogenation.

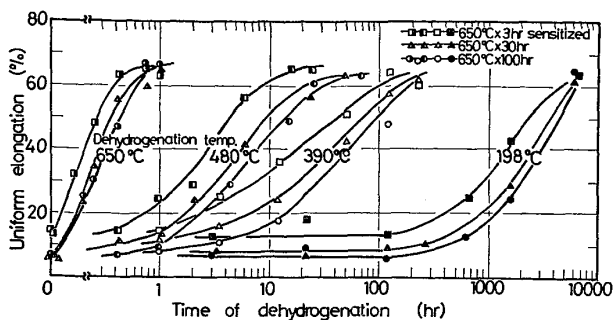


Fig. 4. Recovery of ductility of 304 steels sensitized at 650°C for 3, 30 and 100 h and hydrogenated at 400°C under 270 atm for 250 h with dehydrogenation at 650~198°C.

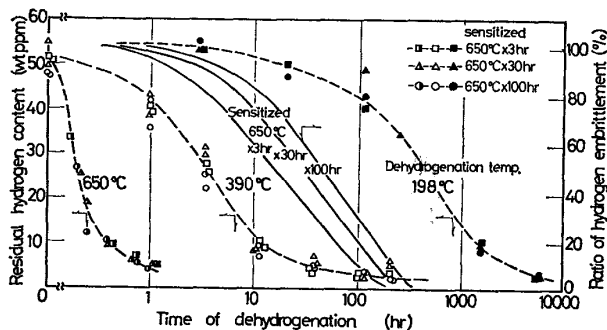


Fig. 5. Relation between hydrogen evolution process (650, 390 and 198°C) and recovery of ductility (390°C) of 304 steels sensitized at 650°C for 3, 30 and 100 h with dehydrogenation.

いる。

周知のとおりパラメータ σ_0 は、転位の運動に対する結晶格子の抵抗力、つまりパイエルズ応力に関係し、また k_f は流動応力の結晶粒度依存性の程度、すなわち隣接する結晶粒に転位が伝播することに対する粒界の抵抗力の大きさを示している⁷⁾⁸⁾。従つて 0.2% 耐力や流動応力が増大した機構は、水素処理によつて粒界硬化が生じたためと結論でき、前述の内部欠陥がこうした硬化の原因となつている可能性を推測できる。

3.3 脱水素回復過程の異常性

650°C で 3, 30 および 100 h 鋭敏化した 304 鋼における水素脆化の回復過程を調べた。Fig. 4 に伸びの回復曲線を示すが、これからいずれの脱水素温度でも水素フリーの値まで回復すること、また同一の脱水素温度でも炭化物が多量に析出して水素脆化感受性の大きい試料ほど長時間を必要とすることがわかる。そしてこれら回復過程の見かけの活性化エネルギーを、アレニウス・プロットから求めてみると、650°C, 3, 30 および 100 h の各鋭敏化材において、それぞれ 15.8, 17.6 および 20.8

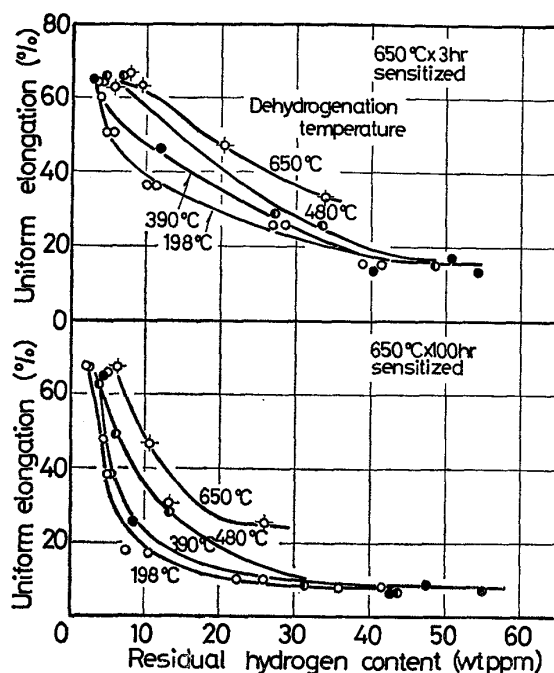


Fig. 6. Relation between residual hydrogen content after dehydrogenation at 650~198°C and elongation of 304 steels sensitized at 650°C for 3 and 100 h.

kcal/mol となり²⁾、いずれの値も次に述べる 304 鋼中の水素拡散の活性化エネルギー 14.4 kcal/mol より若干大きくなった。

さらに Fig. 5 は、脱水素処理に伴う残留水素量の変化と、Fig. 4 に示した回復過程を水素脆化率で表わし、これらに対比させたものである。これで見ると、水素放出過程は鋭敏化組織の影響を受けず 1 本の曲線でプロットできること、しかし脆化の回復過程は水素放出過程と一致せず、かなり長時間側に移行することがわかる。なおこれら水素放出曲線を、FICK の第 2 法則から得られた理論曲線と対応させることにより、304 鋼中の水素の拡散係数として次式が得られた。

$$D = 7.4 \times 10^{-3} \exp(-14400/RT) \dots\dots (2)$$

ただし R は気体定数 (cal/mol) である。

一方脱水素処理後の残留水素量と脆化の関係を調べてみると、Fig. 6 のようになる。すなわち残留水素量と均一伸びの関係は、650°C, 3 h あるいは 100 h 鋭敏化のいずれの試料においても、脱水素温度に依存した曲線となり、480°C さらには 650°C と高温で脱水素処理を施した場合ほど、回復が早くなることがわかった。

以上示した一連の結果から、粒界に炭化物の析出した 304 鋼の脱水素処理に伴う脆化の回復過程には異常性が認められ、回復過程と残留水素量の変化とは一致せず、従つて脆化がたんに固溶水素の格子拡散に律速される単

純な現象でないことがわかる。すなわち脱水素温度依存性を示し、かつ高温ほど急速に回復することから、脆化の機構に不可逆的因子を導入する必要がある、この因子とは粒界炭化物と水素に関係し、加熱温度 $480\sim 650^{\circ}\text{C}$ になると容易に消滅する種類の内部欠陥を候補に挙げることができる。つまり粒界に炭化物が多量に析出した試料ほど、水素処理によつて多数の内部欠陥が炭化物のまわりに形成されたと判断できる。そして鋭敏化材で水素脆化感受性が著しく高くなった原因も、こうした内部欠陥が引張応力下での水素脆化クラックの発生サイトになるためと推定される。なお本試験条件内で、炭化物と水素の反応によつて脱炭が生ずる可能性は全くなかつた⁴⁾。

3.4 異状粒界腐食

鋭敏化した 304 鋼は、一般に粒界腐食の感受性を示すが、著者らおよび大沢は高温高圧水素にさらされた場合その感受性が著しく増大する現象を認め、これを異状粒界腐食と呼び、その詳細は別に報告⁴⁾⁹⁾した通りである。すなわち Fig. 7 に 1 例を示すように、 650°C での鋭敏化が進行するにつれて、水素処理材の粒界腐食感受性は異常に高くなり、腐食減量の差としても明瞭に区別できるようになる。とくに 304 鋼の腐食減量は、水素処理前の 10 倍以上にも達する場合がある。

この異常粒界腐食は、炭化物の分布、形態と関連をもつものであるが、1) 水素量依存性を示すこと、2) $650\sim 700^{\circ}\text{C}$ の短時間加熱によつて完全に回復したが、これ以下の温度では十分に回復しないことなどから、その機構として粒界炭化物のまわりに水素によつてミクロな内部欠陥が形成され、不働態化しにくくなったためと考えた。

一方鋭敏化組織の水素脆化傾向を調べた前報¹⁾⁵⁾の結

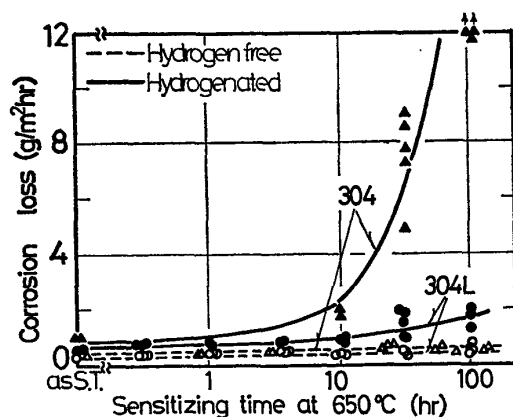


Fig. 7. Change of intergranular corrosion loss (Strauss test) of 304 and 304L steels sensitized at 650°C up to 100 h and hydrogenated at 400°C under 270 atm for 240 h.

果によると、脆化の感受性は鋭敏化時間の増大、つまり炭化物が凝集粗大化し、連続的に分布して析出するとともに著しく高まり、同時にこれは Fig. 7 の異常粒界腐食の傾向とよく一致する。従つて水素脆化の感受性が粒界炭化物の析出に伴つて増大した原因の 1 つとして、水素処理により炭化物のまわりにミクロな内部欠陥が多数形成されたとする前述の機構を、ここで確かめることができた。

3.5 水素脆化クラックの発生機構

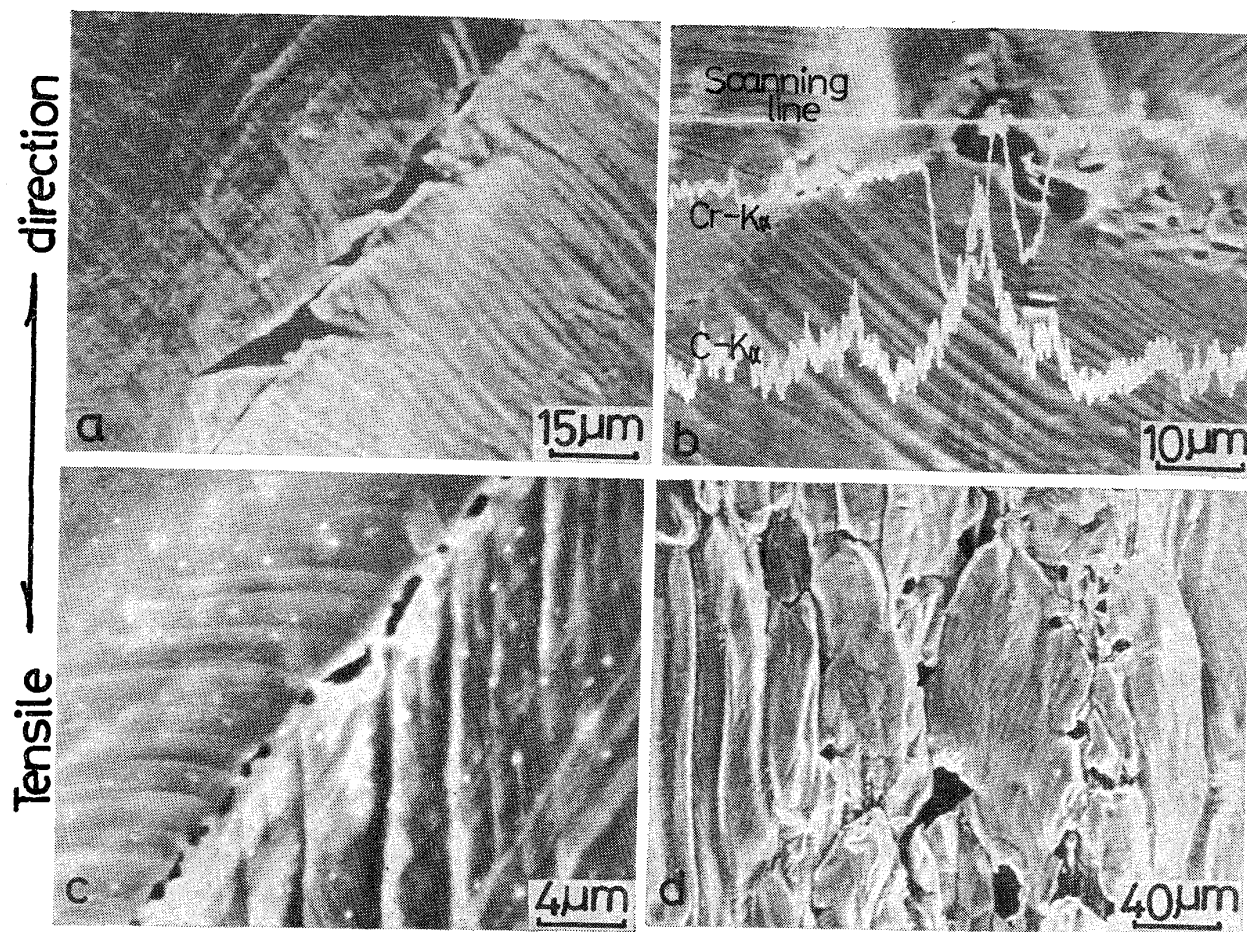
前述の転位の板状集合体は、引張応力によつて発生した可動転位の運動を妨げ、容易に応力集中源としての作用を示すものと推定され、従つて引張応力下において、ここからミクロクラックが発生する可能性は十分考えられる¹⁵⁾。すなわち水素脆化クラックの発生サイトは、主として粒界や炭化物界面さらには δ -フェライト界面であろうと予想される。

そこで荷重・変位曲線の最大荷重点通過直後で、いまだ破断に至っていない引張試片の表面を観察し、クラック発生状況を調べてみた。水素脆化クラックは、Photo. 3 (a)~(c)に示すように、変形の程度の少い低歪領域で、引張応力とほぼ垂直方向の粒界に発生するのを認めとくに鋭敏化材では、Photo. 3 (c)のように、粒界にミクロクラックの初期に相当する多数のボイドが観察され、これは微細な粒界炭化物の近傍に形成されたものと推定される。また水素フリー材でも、クラックは Photo. 3 (d)に示すように、粒界に多く発生するが、この場合特徴的なことは、個々の結晶粒が大きく変形して引伸ばされた高歪領域で形成される点が水素処理材と異なっている。 δ -フェライトを含む二相化材については、すでに前報¹⁾にて述べたが、この場合も水素脆化クラックが、 δ -フェライト界面に発生する。

このように水素処理材では、粒界、炭化物界面、あるいは δ -フェライト界面にミクロクラックが引張応力下で容易に発生し、その原因の 1 つとして、水素処理によつて生成した内部欠陥の効果が推測される。とくに異相界面を多量に含む試料では、ここに水素がトラップれ¹⁰⁾、高温水素雰囲気からの冷却過程で過剰な原子状水素が分子化することによつて、内部欠陥を形成する確率が増大し¹¹⁾¹²⁾、従つて引張応力下でのミクロクラックの発生をさらに容易にするものと考えられる。

3.6 水素脆化クラックの伝播機構

引張応力下で発生した水素脆化クラックの伝播過程は、金属組織依存性を示し、最終的に粒内脆性型と粒界脆性型に大別できる破面を形成する。すなわち溶体化材では、粒界に発生した比較的小数の水素脆化クラックが



a) as Solution Treated

b)~d) Sensitized at 650° for 100 h

Photo. 3. Initiation of microcracks of 304 steel with and without hydrogenation at 400°C under 270 atm for 250 h. a)~c) Hydrogenated : 54 wtppmH, d) Hydrogen free : 3 wtppmH.

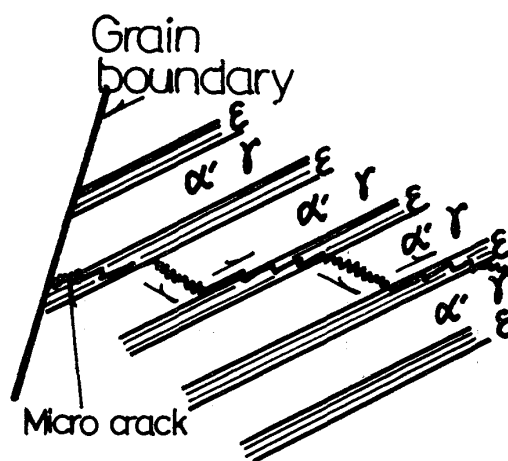
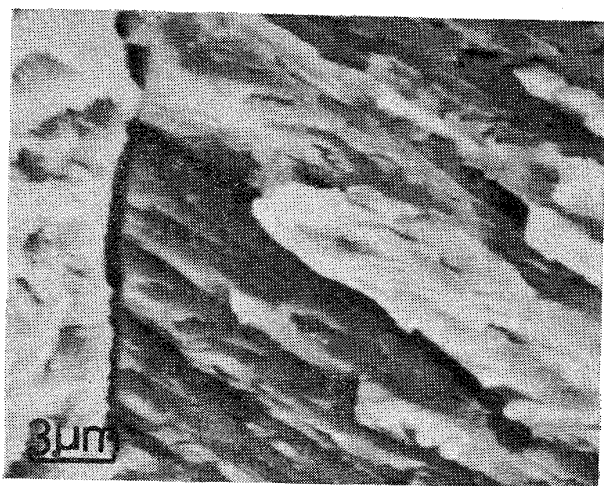


Photo. 4. Tensile fracture surface and schematic model of propagation of microcrack in hydrogen embrittlement of solution-treated 304 steel.

粒内に急速に伝播することによって、Photo. 4 に示すような粒内脆性破面となる。これに対して鋭敏化材では、Photo. 3 (b)(c) に示したように、近接する多数のボ

イドやミクロクラックが早期に合体する過程であり、従って粒界脆性型となる。

こうした水素脆化クラックの伝播の容易さは、前報¹⁾³⁾

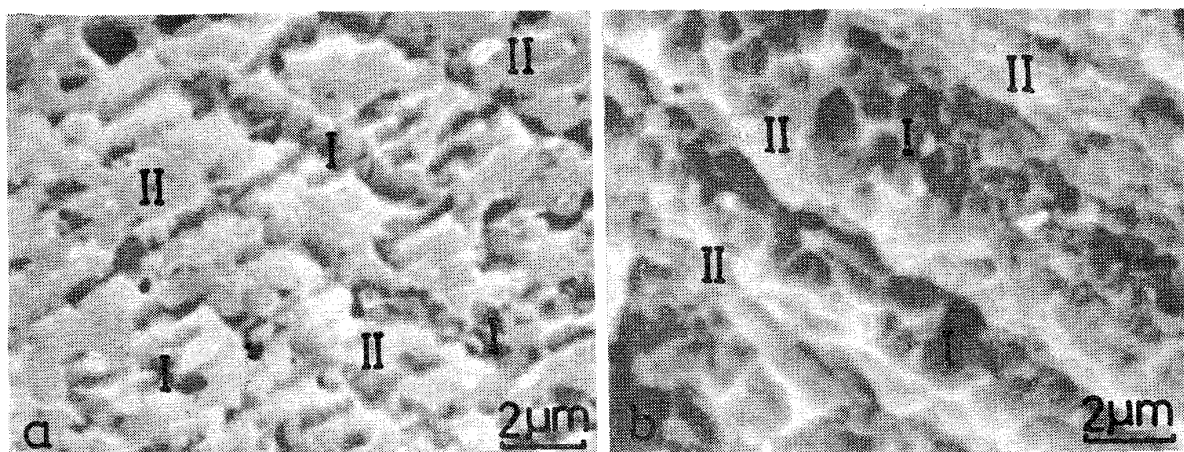


Photo. 5. Region of initiation (I) and propagation (II) of intergranular microcrack on tensile fracture surfaces of 304 (a) and 316 (b) steels sensitized at 650°C for 100 h with hydrogenation at 400°C under 270 atm for 250 h.

で述べたように、オーステナイト安定度に最も大きく依存し、引張加工によつてマルテンサイトが誘発されやすい低 Ni 当量の試料では、マルテンサイト界面、とくに針状の ϵ -マルテンサイト・ラス界面がクラックの優先的伝播経路を提供することとなり、そのため水素脆化感受性は大きくなったものと考えられる。事実 Photo. 4 に示した溶体化材の水素脆化破面が、針状 ϵ -マルテンサイト相の存在を暗示するラメラ構造¹³⁾となつていことは、この推測を妥当なものにする。同様の関係は、鋭敏化材における水素脆化クラックの伝播過程にも当てはまり、破面は粒界脆性型を呈するにもかかわらず、水素脆化の感受性は Ni-当量依存性を示し、依然としてマトリックスの脆化特性に支配されて現われた¹⁾。

すなわち水素脆化における鋭敏化の効果とは、前述のごとく粒界炭化物によるマイクロクラック発生の促進作用であり、引張応力によつて個々の炭化物の周囲に発生したマイクロクラックが、成長、伝播する過程では、粒界面での水素脆化クラックの伝播特性が重要となるであろう。そして炭化物の析出してない粒界面でのクラック伝播特性は、マトリックスの伝播特性に類似するものと推定され、最終的に鋭敏化材の水素脆化特性は、溶体化材の水素脆化特性に依存することとなる。実際鋭敏化した 304 鋼と 316 鋼の水素脆化破面は、ともにマクロ的には粒界破壊であるものの、ミクロな粒界面には Photo. 5 に示すように、Ni 当量の高い 316 鋼が 304 鋼より水素脆化クラックは伝播し難いために、一層延性的になつていた。

なおこれらの破面には、それぞれ水素脆化クラックの発生領域 I と伝播領域 II に相当すると思われる部分を示しており、とくに 304 鋼の領域 I は、炭化物の析出形態

に類似したデンドライト状を呈しており¹⁴⁾、ここから粒界炭化物による水素脆化クラックの発生に対する促進効果が明瞭に判断できる。

4. 結 言

オーステナイト・ステンレス鋼の高温高压水素による損傷の機構を明らかにするために、水素によるミクロからマクロに至るさまざまな現象を示し、それらの総合的な考察を行なう過程をとおして、水素脆化クラックの発生と伝播機構を提案した。

まず高温高压水素処理前後の試料の内部構造を、透過電顕によつて調べた結果、水素処理によつて多数の転位が板状に集合した内部欠陥が、粒界や炭化物界面に生成することを明らかにした。そしてこの欠陥は、その特徴から判断して、原子状水素の分子化に伴う内圧の発生の結果、形成されたものと推定した。

一方こうしたミクロな現象に起因していると考えられるマクロな現象を、2, 3 見つけ出すことができた。すなわち、1) 水素処理によつて 0.2% 耐力や流動応力が増大する現象。2) 鋭敏化材における脱水素回復過程が、脱水素温度依存性を示し、かつ高温ほど急速に回復する現象。3) 水素処理によつて粒界腐食の感受性が異常に高くなる現象。

いずれの現象も、水素処理によつて形成された内部欠陥に起因するとする十分な根拠を得ることができ、溶体化材、鋭敏化材にかかわらず、内部欠陥の存在を間接的に確認することができた。

他方水素脆化のクラックは、粒界や炭化物界面に引張応力下で容易に発生するが、その原因の 1 つとして、上述の内部欠陥が応力集中源としての作用を示したからと

推測した。とくにクラック発生サイトとなる炭化物界面が多数存在する鋭敏化材では、ミクロクラックの初期に相当する粒界ボイドの発生が観察された。

またこうした水素脆化クラックの伝播過程は、マトリックスのオーステナイト安定度に大きく依存し、引張加工によってマルテンサイトが誘発されやすい低 Ni 当量の試料では、マルテンサイト・ラス界面がクラックの優先的伝播経路を提供し、このため水素脆化の感受性に Ni 当量依存性が認められたものと解釈した。

文 献

- 1) 野村茂雄, 長谷川正義: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 288
- 2) 野村茂雄, 長谷川正義: 学振耐熱金属材料第 123 委報告, 16 (1975) 3, p. 265
- 3) 野村茂雄, 長谷川正義: 学振耐熱金属材料第 123 委報告, 17 (1976) 2, p. 125
- 4) 野村茂雄: 長谷川正義: 防食技術, 25 (1976), p. 377
- 5) 長谷川正義, 野村茂雄: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1961
- 6) A. S. TETELMAN & W. D. ROBERTSON: Acta Met., 11 (1963), p. 415
- 7) R. ARMSTRONG, I. CODD, R. M. DOUTHWAITE, & N. J. PETCH: Phil. Mag., 7 (1962), p. 45
- 8) D. E. SONON & G. V. SMITH: Trans. ASM, 58 (1965), p. 353
- 9) 長谷川正義, 野村茂雄, 大沢基明: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 304
- 10) A. W. THOMPSON: "Hydrogen in Metals", edited by I. M. BERNSTEIN & A. W. THOMPSON, ASM (1974), p. 91
- 11) A. S. TETELMAN: Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking (1969), p. 446, Nat. Assoc. Corros. Engrs., Houston.
- 12) M. R. LOUTHAN: "Hydrogen in Metals", edited by I. M. BERNSTEIN & A. W. THOMPSON, ASM (1974), p. 53
- 13) K. SIPOS, L. REMY & A. PINEAU: Met. Trans., 7A (1976), p. 857
- 14) E. NES & G. THOMAS: Met. Trans., 7A (1976), p. 967
- 15) F. E. FUJITA: Trans. Japan Inst. Metal, 17 (1976), p. 232