加工オーステナイト・ステンレス鋼の水素吸収による異常腐食

大沢 基明*, 長谷川正義*

*早稲田大学理工学部金属工学科

Anomalous Corrosion of Deformed Austenitic Stainless Steels Exposed to Hydrogen at Higher Temperature and Pressure

Motoaki Ôsawa* and Masayoshi Hasegawa*

*Department of Metallurgical Engineering, Waseda University

The effect of hydrogen on general corrosion of austenitic stainless steels was investigated in 5 N-H₂SO₄ solution. The specimens used were deformed and exposed to 10-280 atm hydrogen at 450°C for 16 hr. Corrosion loss of AISI 304 steel containing strain-induced martensites was markedly greater than that of hydrogen-free specimens, and increased with increasing volume fraction of martensites and hydrogen content. But corrosion loss of AISI 316 steel without strain-induced martensites was nearly the same as that of hydrogen-free specimen. The morphology of corrosion seems to be in good agreement with the pattern of martensites formed in austenitic matrix. Anodic polarization curves of AISI 304 steel containing hydrogen exhibited an increase of current density in 1 N-H₂SO₄ solution. Deformation enhanced the tendency toward higher current density, which coincided with corrosion data. This anomalous corrosion was recovered by heating at 650°C and above, but was not at 600°C and below. These behaviors can be interpreted by the formation of internal micro-defects, which are active sites and impair the passivation characteristics, caused by hydrogen trapping.

1. 緒 論

石油精製, 石油化学工業など高温高圧水素を利用するプロセスはオーステナイト・ステンレス鋼が耐水素用鋼として多く用いられているが, 最近の著者らの研究によれば, ある種の環境条件ではオーステナイト・ステンレス鋼も水素損傷をうけることが知られ, とくに結晶粒界に炭化物が析出した場合, 高温高圧水素により著しく脆化すること, そしてこれは粒界炭化物にトラップされた水素による内部構造変化に起因するものと推定した¹⁾。

また一方, 著者らはオーステナイト・ステンレス鋼が高温高圧水素にさらされた場合, 著しく粒界腐食感受性を増すことを明らかにした²⁾。この異常粒界腐食は, 析出炭化物の分布, 形態と密接な関連をもち, 析出炭化物にトラップされた水素による内部構造変化に起因するものと考えた。そこで本研究では, 粒界腐食につづき, 全面腐食に対する水素吸収の影響を検討したところ, 加工したオーステナイト・ステンレス鋼は高温高圧水素にさ

らされると, 腐食減量が著しく増大することを認めたので, この現象を加工誘起マルテンサイト相と対応させ比較検討した。

2. 供試材および実験方法

供試材は市販の SUS 304 鋼を主体とし, 比較のために SUS 316, 631 鋼も用いた。それらの化学組成を表 1 に示す。腐食試験片は加工の影響を検討するため, 引張り試験片に加工し, 歪を加えた後に平行部を切り出し実験に供した。引張り試験片は, 304 および 316 鋼については 1100°C×1 hr 加熱水冷, 631 鋼については 1050°C×1 hr 加熱水冷を施した。なお, 631 鋼についてはマルテンサイト相に注目し, 析出物の影響を除外するため析出処理は施さなかった。引張り加工を施した後, 平行部を切り出した腐食試験片はエメリー研磨, 脱脂洗浄の後, オートクレープに装入した。水素処理条件は 450°C, 16 hr で 10~280 atm の範囲であり, この加熱保持時間で十分内部まで水素は侵入, 拡散する³⁾。試験片取り出し後, 再度エメリー研磨 (#800) および脱脂洗浄して実験に供

* 〒160 東京都新宿区西大久保 4-170 (4-170, Nishi-Ôkubo, Shinjuku-ku, Tokyo 160)

Table 1. Chemical composition of specimens.

Kind of specimen	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Al
SUS 304	0.06	0.61	1.56	0.036	0.024	8.55	18.23	0.07	—	—
SUS 316	0.07	0.73	1.64	0.029	0.01	11.84	17.04	—	2.24	—
SUS 631	0.078	0.34	0.67	0.027	0.004	7.28	16.43	0.08	0.10	1.355

した。なお、試験片の寸法は $12 \times 20 \times 3$ mm である。

腐食試験は、試験片からの吸収水素の散逸を防ぐため常温で行ない、腐食液として $5\text{ N-H}_2\text{SO}_4$ 溶液を用い、16 hr 浸漬の後腐食減量を測定した。

アノード分極曲線は試料をエポキシ樹脂にうめこみ、表面をバフ研磨して自然電極电位近傍よりポテンショ・ダイナミック法 (电位送り速度 270 sec/V) によって測定した。電解液は $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 水溶液 (非脱気) であり、対極として白金、照合電極として飽和甘汞電極 (SCE) を用いた。このほかに、Ar キャリヤー・ガスクロマトグラフ法による水素分析、X線回折によるマルテンサイト量の定量分析も行った。

3. 実験結果および考察

3.1 高温高压水素による全面腐食量の変化

図1に、引張加工を加えた304鋼の高温高压水素処理による腐食減量の変化を示す。加工を施していない試験片の腐食減量は水素処理前後で大きな差は認められないが、加工量が増すにつれて水素処理後の腐食減量は水素処理前のそれにくらべて著しい増大を示す。とくに、加工量が小さい範囲では水素処理による腐食減量の増加量

は小さいが加工量が20%になると急激に増加するようになる。このような水素処理による全面腐食量の増大は、従来報告されていないので、ここでは異常腐食と呼ぶことにする。

Fig. 2. Corrosion loss in $5\text{ N-H}_2\text{SO}_4$ solution against pre-strain for SUS 316 steel, strained and exposed to 260 atm hydrogen at 450°C for 16 hr.

Fig. 1. Corrosion loss in $5\text{ N-H}_2\text{SO}_4$ solution against pre-strain for SUS 304 steel, strained and exposed to 260 atm hydrogen at 450°C for 16 hr.

Fig. 3. Corrosion loss in $5\text{ N-H}_2\text{SO}_4$ solution against pre-strain for SUS 631 steel, strained and exposed to 260 atm hydrogen at 450°C for 16 hr.

準安定オーステナイト・ステンレス鋼である 304 鋼を室温で加工すると、転位密度の上昇と加工誘起マルテンサイト相の生成が起こる。そこで、加工に伴うこの二つの要因を検討するため、加工により加工誘起マルテンサイトを生成しない 316 鋼、および溶体化状態でマルテンサイトを生成する 631 鋼について、高温高圧水素処理による異常粒界腐食を検討した。図 2 および図 3 は、それぞれ 316 および 631 鋼の加工に伴う腐食減量の変化を示したものである。316 鋼は、合金元素として Mo を含むため耐食性が良好であり、また加工による腐食減量の増大は認められない。水素処理を施した 316 鋼も加工により腐食減量の増大は認められない。それに対して、マルテンサイト相を含む 631 鋼は加工をしない状態でも水素処理による腐食減量の増大が認められるが、加工をうければさらに腐食減量の増大を示した。

このように、水素処理による腐食減量の増大はマルテンサイト相と密接な関連をもつことが示唆される。加工誘起マルテンサイト相の観点より図 1 の 304 鋼の水素処理による異常腐食を検討すると、 α' マルテンサイト相の生成と異常腐食傾向とはよい一致を示す。すなわち、304 鋼を室温で加工すると加工量が増すにつれて ϵ' マルテンサイトが生成されるが、加工量が 20% 付近になると ϵ' マルテンサイト相は消失し、それに代って α' マルテンサイトが生成し、加工量の増加につれて α' マルテンサイト量は増加する⁴⁾。この α' マルテンサイト相の生成と 20% 以上の加工により異常腐食が顕著になる傾向(図 1) とはよい一致を示している。

そこで、図 1~3 の結果を、マルテンサイト量に対する腐食減量の変化について検討した。図 4 は 304 および

631 鋼のマルテンサイト量に対する腐食減量を一緒にプロットしたものである。これからわかるように、水素処理に伴う腐食減量の増大はマルテンサイト量に比例し、異常腐食とマルテンサイト相との間に関連のあることが示唆される。

304 鋼に水素をカソード・チャージした場合、マルテンサイト相を生成する、いわゆる水素誘起変態を生ずることが知られている⁵⁾が、本研究の高温高圧水素処理においては、水素誘起変態は認められず、加工材の水素処理前後の α' マルテンサイト量は同一であった。したがって、水素処理による異常腐食は水素吸収による α' マルテンサイト相の増加に起因するのではなく、水素処理自体によるものと考えられる。

3.2 腐食組織の観察

304 および 631 鋼の水素処理後の腐食状況の変化を図

Fig. 4. Corrosion loss in 5 N-H₂SO₄ solution against volume fraction of martensite for SUS 304 and 631 steels, strained and exposed to 260 atm hydrogen at 450°C for 16 hr.

Fig. 5. Surface appearance of SUS 304 and 631 steels exposed to 260 atm hydrogen at 450°C for 16 hr and to 5 N-H₂SO₄ solution; (a) SUS 304 steel, $\epsilon=7\%$, (b) SUS 304 steel, $\epsilon=61\%$, (c) SUS 631 steel, $\epsilon=0\%$.

5に示す。(a)および(b)は304鋼の水素処理後の腐食状況を示したものである。304鋼は積層欠陥エネルギーが低く、加工により ϵ' マルテンサイトを生じ、この ϵ' マルテンサイト相の交切点に α' マルテンサイト相を生ずる⁹⁾。(a)に示すように、低加工率においては、腐食はすべり帯の交切点、すなわち α' マルテンサイト相に起こっている。加工量が増すと、(b)に示すように、すべり帯全体が腐食されるようになる。また、(c)に631鋼の水素処理後の腐食状況を示す。これらの腐食状況より、水素処理材の異常腐食は α' マルテンサイト周辺の選択的腐食によることがわかる。水素処理しない試験は、水素処理と同様に、加工すると α' マルテンサイト相の選択的腐食が起こることから、水素処理による α' マルテンサイト相の耐食性の劣化が、異常腐食の原因と考えられる。

3.3 異常腐食の吸収水素量依存性

水素処理圧力を変えることにより吸収水素量を変化させ、このときの異常腐食現象を検討した。図6は50%

Fig. 6. Corrosion loss in 5N-H₂SO₄ solution against amount of occluded hydrogen for SUS 304 steel, strained ($\epsilon=50\%$) and exposed to 10~280 atm hydrogen at 450°C for 16 hr.

加工した304鋼の腐食量の吸収水素量依存性を示す。吸収水素量の増加に伴い、異常腐食量は増加するが、吸収水素量が約30 cc/100 gになると、異常腐食は一定になる。水素処理前の吸収水素量は約3~4 cc/100 gであるから、水素処理により多量の水素が吸収されると異常腐食も増大する。

3.4 水素処理によるアノード分極曲線の変化

図7に加工した304および316鋼の高温高圧水素処理前後のアノード分極曲線を示す。水素処理した304鋼の

Fig. 7. Anodic polarization curves of SUS 304 and 316 steels, strained and exposed to 280 atm hydrogen at 450°C for 16 hr, in 1N-H₂SO₄ solution; $\epsilon=62\%$ for SUS 304 steel, $\epsilon=51\%$ for SUS 316 steel.

アノード分極曲線は、活性溶解時の最大電流密度 $i_{crit.}$ の著しい増加と、不動電流密度の上昇とが認められる。それに対して、水素処理した316鋼のアノード分極曲線は、活性溶解時の最大電流密度および不動電流密度の上昇は認められるが、その上昇の割合は、304鋼にくらべてはるかに小さい。このように分極曲線の変化は異常腐食の傾向とよい一致を示している。

水素吸収に基づくアノード分極曲線の変化は、A.A. Seys ら⁷⁾によって報告されており、 $i_{crit.}$ の上昇が明らかとなっている。また、著者らは水素吸収材のアノード分極曲線に第二アノード電流密度極大ピークを示すことを報告した²⁾が、本研究では30°Cで測定しており、既報の73°Cにくらべて低温であるため、水素の拡散が遅く、この第二ピークは現われなかった。

加工量を変化させた304鋼の高温高圧水素処理後のアノード分極曲線の変化を図8に示す。しかし、図8には示していないが、水素処理前のアノード分極曲線の $i_{crit.}$ および不動電流密度に対する加工の影響は小さい。すなわち、水素処理材の $i_{crit.}$ および不動電流密度は加工量の増加に伴い、著しい増大を示している。

このようなマクロ的なアノード分極曲線の変化は、定量的には検討の余地があるが、定性的には腐食試験結果とよい一致を示している。すなわち、硫酸溶液における全面腐食の腐食電位は活性域の電位にあり、水素処理によるこの電位における電流密度の上昇は、腐食減量の増

Fig. 8. Effect of strain on anodic polarization curves of SUS 304 steel, exposed to 280 atm hydrogen at 450°C for 16 hr, in 1N-H₂SO₄ solution.

加傾向とよい一致を示している。

3.5 脱水素処理に伴う異常腐食の回復

高温高圧水素による異常腐食の脱水素処理に伴う回復過程を追求した。図9は400~700°Cの温度で脱水素処理したときの残留水素量と腐食減量の関係を示している。450°C×280 atm×16 hrの高温高圧水素処理により

Fig. 9. Relation between residual hydrogen content and corrosion loss of SUS 304 steel, strained ($\epsilon=62\%$) and exposed to 280 atm hydrogen at 450°C for 16 hr, in 5N-H₂SO₄ solution.

吸収水素量は約 60 cc/100 g となる。その後に、400 および 600°C での脱水素処理を施した試験片では、残留水素量の減少に伴う腐食減量の低下は認められない。それに対して、650 および 700°C での脱水素処理を施した試験片では、残留水素量が約 10 cc/100 g 以下となると、腐食減量は急減する。すなわち、脱水素処理に伴う異常腐食現象の回復は単一の残留水素量依存性を示さず、水素処理前の水素量に近い値まで減少しても 600°C 以下の脱水素処理による回復は認められない。これらのことより、異常腐食現象は拡散性水素による可逆的現象でなく、高温高圧水素処理による非可逆的現象であり、しかも水素吸収による内部構造変化に起因するものと考えられる。

また、回復を示すようになる下限の脱水素温度は 600 ~ 650°C にあり、この温度は内部構造変化あるいは加工誘起マルテンサイト相の消失する温度と考えられる。そこで、各温度で脱水素処理した加工 304 鋼の加工誘起マルテンサイト相の確認を行った。その結果を図 10 に示

Fig. 10. X-ray diffraction pattern of SUS 304 steel, strained and exposed to 280 atm hydrogen at 450°C for 16 hr, with and without dehydrogenation.

す。この結果より、加工誘起マルテンサイト相は 600 ~ 650°C で消失する。したがって、異常腐食の回復は加工誘起マルテンサイト相の消失に起因するものと考えられる。

3.6 異常腐食の機構

以上の結果より、マルテンサイト相を含むオーステナイト・ステンレス鋼が高温高圧水素にさらされると全面

腐食感受性を増すことが明らかとなった。その特徴をあげると次のようになる。

- 1) 加工誘起あるいは冷却マルテンサイトのいずれかにかかわらず、水素処理材の異常腐食量は同一吸収水素量においてはマルテンサイト量に比例し、水素処理材の腐食減量は水素処理前のそれに比べて 10 倍に達する場合がある。
- 2) 腐食形態はマルテンサイト周辺の選択的腐食である。
- 3) 吸収水素量依存性を示し、約 30 cc/100 g までは吸収水素量の増加とともに腐食減量の増大を示し、それ以上では腐食減量は一定になる。
- 4) 脱水素処理に伴う異常腐食の回復は、脱水素温度依存性を示す。すなわち、600°C 以下の脱水素温度では回復を示さず、650°C 以上では完全に回復する。

これらのことより、マルテンサイト相を含むオーステナイト・ステンレス鋼の高温高圧水素による異常腐食現象は、水素吸収したマルテンサイト相の活性溶解に起因することが考えられる。しかも、この現象はマルテンサイト相に吸収された拡散性水素に起因するのではなく、トラップ水素による内部構造変化（後述）に基づくものと考えられる。

著者らは、すでに高温高圧水素にさらされたオーステナイト・ステンレス鋼の異常粒界腐食について報告した²⁾が、この現象はクロム炭化物にトラップされた水素による内部構造変化に起因すると結論した。本研究におけるマルテンサイト相は、既報のクロム炭化物と同様に、トラップサイトとして働くと考えられる。そこで、マルテンサイト相によるトラップ効果について検討した。表 2 は、水素処理した焼鈍材および加工材の脱水素処理後の残留水素量を示す。加工材の 500°C 加熱に伴う残留水素量は焼鈍材のそれに比べて大きい値を示し、加工によるトラップ現象に基づくと考えられる。すなわち、フェライト（マルテンサイト）中における水素の拡散係数はオーステナイト中のそれに比べて数オー

ダー大きく、固溶量は小さい。したがって、マルテンサイト相を導入した加工材は水素固溶量は小さく、放出速度は大きくなるはずである。しかし、表 2 に示すように、500°C での脱水素処理により、加工材の残留水素量は多く、500°C×18 hr 脱水素処理した加工材の残留水素量は 500°C×3 hr 脱水素処理した焼鈍材のそれより大きい値を示す。このことはマルテンサイト相が水素のトラップサイトとして働き、拡散を遅らせているためと考えられる。しかし、水素処理による異常腐食は、単なるトラップ効果の結果として起こるとは考え難く、トラップ効果により生じた内部構造変化に起因すると考えられる。

水素処理によるミクロ的内部構造変化については数多く報告されており、水素化物の生成、マルテンサイトの生成⁵⁾あるいは水素の板状集合体⁹⁾などがある。高温高圧水素処理したオーステナイト・ステンレス鋼の X 線回折による相分析では、水素化物あるいはマルテンサイト相の生成は認められず、一つの仮定として水素の板状集合体形成とその内部歪みの緩和のための転位ループ発生に起因するものとも考えることもできる。これについては、著者らもすでに報告しており⁹⁾水素処理による異常腐食は、上記の仮定によればこのように生成した転位の集合体が化学的に活性であり、また不動態化を妨げるため、それだけアノード溶解が加速されたものと考えられる。この内部構造変化は、マルテンサイト相中に生成しやすく、マルテンサイト相が多くなるほど異常腐食も激しくなるようである。また、加熱による異常腐食の回復は、残留水素量に依存せず、脱水素温度依存性を示し、これがマルテンサイト相の消失に対応することから、マルテンサイト相の消失と、それによる内部構造変化の消失に起因すると考えられる。

4. 結 論

マルテンサイト相を含むオーステナイト・ステンレス鋼を高温高圧水素にさらすと、全面腐食感受性が著しく増大することを認め、その現象を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

1) 加工しない 304 鋼は、水素処理後において腐食減量の増加を示さないが、加工した 304 鋼および冷却マルテンサイト相を含む 631 鋼は水素処理により著しい耐食性の劣化を示した。また、加工誘起マルテンサイト相を生成しない 316 鋼は水素処理により耐食性の劣化を示さなかった。この水素処理による異常腐食はマルテンサイト量に比例した。

2) 加工した 304 鋼の水素処理による異常腐食は、吸収水素量依存性を示し、高温高圧下で多量の水素を吸収したもののほど、異常腐食量も大きかった。

Table 2. Total and residual hydrogen content of SUS 304 steel exposed to 280 atm hydrogen at 450°C for 16 hr, with and without dehydrogenation at 500°C.

Specimen	Total H content without deH. (ppm)	Residual H content with deH. at 500°C for 3 hr (ppm)	Residual H content with deH. at 500°C for 18 hr (ppm)
Strained $\epsilon=48.2\%$	61.5	12.4	7.8
Annealed	57.1	6.0	5.0

note: deH.; dehydrogenation.

3) 1 N-H₂SO₄ 溶液中での、加工した 304 鋼のアノード分極曲線は、水素処理により電流密度の増大が認められた。また、その増加量は加工量の増加に伴い増大した。

4) このような水素処理による異常腐食は、650~700 °C 加熱により回復を示したが、600°C 以下の加熱では回復を示さなかった。

以上の結果から、こうした異常腐食の機構は、マルテンサイト相にトラップされた水素によりミクロ的内部欠陥を生じ、その化学的活性化により腐食感受性が増大したものと推定する。 (Received January 21, 1978)

文 献

- 1) 長谷川正義, 野村茂雄: 鉄と鋼, **59**, 1961 (1973).
- 2) 野村茂雄, 長谷川正義: 防食技術, **25**, 377 (1976).
- 3) 野村茂雄, 長谷川正義: 学振耐熱金属材料第123委報告, **16**, 265 (1975).
- 4) 川端義則, 西沢春雄, 西村強, 生駒和彦, 松原光治: 鉄と鋼, **61**, 1054 (1975).
- 5) 蒲地一義, 峠 睦: 日本金属学会誌, **40**, 821 (1976).
- 6) J. A. Venables: *Phil. Mag.*, **7**, 35 (1962).
- 7) A. A. Seys, M. J. Brabers & A. A. Haute: *Corrosion*, **30**, 47 (1974).
- 8) F. E. Fujita: *Trans. JIM*, **17**, 232 (1976).
- 9) 野村茂雄, 長谷川正義: 鉄と鋼, **61**, 242 (1975).