フェライト-オーステナイト系2相ステンレス鋼の室温高圧 水素環境下における引張性質

横川 清志* 福山 誠司* 工藤 清勝*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 9 (1984), pp. 901-910

Tensile Properties of Ferritic-Austenitic Two-Phase Stainless Steel in High Pressure
Hydrogen at Room Temperature

Kiyoshi Yokogawa*, Seiji Fukuyama* and Kiyokatsu Kudo*

Tensile behavior of ferritic-austenitic two-phase stainless steel (SUS 329J1) was investigated in high pressure hydrogen up to 39.3 MPa at room temperature. Results obtained are as follows:

(1) The ultimate tensile strength and the ductility of the annealed steel decreased with increasing hydrogen the pressure, while no effect of hydrogen on the 0.2% proof stress of the steel was observed. At the starting point of fracture, the quasi-cleavage fracture was observed in the ferritic phase, and the transgranular fracture caused by hydrogen embrittlement was observed in the austenitic phase. On the other hand, at the crack growth area, the cleavage fracture and the tear ridge fracture were observed in the ferritic and the austenitic phase, respectively.

(2) The ultimate tensile strength and the ductility of the steel aged at 748 and 1023 K decreased markedly with increasing hydrogen pressure, because the hydrogen embrittlement susceptibility of the steels increased owing to the phase transformation, while no effect of hydrogen on the 0.2% proof stress of the steel was found.

(Received December 1, 1983)

Keywords: hydrogen embrittlement, hydrogen environment embrittlement, ferritic-austenitic two-phase stainless steel, 748 K embrittlement, sigma phase

I. 緒 言

フェライト相とオーステナイト相から構成される2相ステンレス鋼は高強度、高耐食性材料として、海洋機器や化学プラント材料等に用いられるようになり⁽¹⁾⁽²⁾、更に水素関連機器への利用が検討されている。そのため、この鋼について多くの材料試験が行われ、衝撃性質⁽³⁾⁻⁽⁶⁾、引張性

質⁽³⁾⁻⁽⁹⁾、疲労性質⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、および応力腐食割れ性質⁽¹²⁾等の機械的性質が明らかにされてきた。

しかし、水素感受性についての研究は極めて少なく、わずかに Thompson⁽¹³⁾および著者ら⁽¹⁴⁾が行っているにすぎない。Thompson は、比較的 Cr および Ni 含量の高い IN-744 (26%Cr-7%Ni) 鋼について、室温 69 MPa の水素およびヘリウム中で引張試験を行い、強度および延性には水素の影響は認められなかったと述べているのみで、実験

* 工業技術院中国工業技術試験所 (Government Industrial Research Institute of Chugoku, Kure)

† 濃度はすべて mass% で表示する。

の詳細は不明である。それに対して、著者らは、比較的 Cr および Ni 含量の小さい 22%Cr-4%Ni 系 2 相ステンレス鋼について、室温で電解水素添加させたのち引張試験を行い、大きな水素脆化を報告している。このように、比較的 Cr および Ni 含量の小さい 2 相ステンレス鋼の水素環境脆化挙動は未だ十分明らかにされていない。

本報においては、23%Cr-5%Ni 系 2 相ステンレス鋼について、1.08~39.3 MPa の室温高压水素および 0.6 MPa のアルゴン環境下における引張試験を行い、水素環境脆化に及ぼす水素圧の影響、および水素環境脆化に及ぼす金属組織の影響を検討した。

II. 実験方法

供試材には、直径 35 mm の丸棒の SUS 329 J1 型 2 相ステンレス鋼を用いた。供試材の化学組成を Table 1 に示す。この鋼のフェライト/オーステナイト比を調整するために、次の A から C までの 3 種類の熱処理を行った。以後、これらの試料を焼なましした試料と称する。

A : 1373 K, 7.2 ks 保持後、水焼入。

B : 1373 K, 7.2 ks 保持後、1293 K まで冷却して、7.2 ks 保持後、水焼入。

C : 1373 K, 7.2 ks 保持後、1213 K まで冷却して、14.4 ks 保持後、水焼入。

焼なましした試料 A の光学顕微鏡組織を Fig. 1 (a) に示す。エッチングは王水で 15 s 腐食した後、アルカリ性赤血塩溶液 (NaOH 30 g + 赤血塩 30 g + H₂O 60 g) 中で 40 s 行った⁽¹⁵⁾。白い部分がオーステナイト相で他の部分がフェライト相である。試料 A, B, C におけるオーステナイト相の体積率⁽¹⁶⁾ (オーステナイト量)、および平均結晶粒径は、各々、A : 14%, 7 μ m, B : 21%, 10 μ m, C : 29%, 10 μ m であった。フェライト粒径は、A : 18 μ m, B : 20 μ m, C : 19 μ m であった。

次に、この鋼の機械的性質に及ぼす 748 K 時効の影響を調べるために、焼なましした試料 A, B, C について、748 K で 360 ks 真空焼鈍を行った。更に、この鋼の機械的性質に及ぼす σ 相の影響を調べるために、焼なましした試料 A について、1023 K で 260 ks 等温時効した後水焼入を行った。Fig. 1 (b) に 1023 K で 260 ks 等温時効した試料 A の光学顕微鏡組織を示す。エッチングは前記のアルカリ性赤血塩溶液を用いた。黒く腐食された部分が σ 相、白い部分がオーステナイト相、残りの灰色の部分がフェライト相である。

これらの鋼を、平行部直径 10 mm、平行部距離 45 mm の平滑表面試験片に加工し、エメリー紙で 0/4 番まで表面

Fig.1 Cross sectional microstructures of the specimen A ((a) annealed, (b) aged at 1023 K for 260 ks).

を平滑に仕上げた。また、破面形態に及ぼすノッチ効果を調べるために別に環状ノッチ付試験片 (大径 20 mm, 小径 10 mm, ノッチ半径 0.15 mm : 応力集中係数 $\alpha=5.5$)⁽¹⁷⁾ に加工した。次に加工中生じた歪および残留水素を除去するため、これらの試験片を 423 K で 14.4 ks 真空焼鈍した。

以上の試験片について、更に水素環境脆化に及ぼす表面酸化物の影響を避けるため、これらの表面を 0/4 番のエメリー紙による研磨と、0.05 μ m の γ -アルミナによるパフ研磨を施して試験に供した。

引張試験には、高温高压水素環境引張試験装置⁽¹⁸⁾を用い、試験ガスには、純度 99.9999% の水素および純度 99.99% のアルゴンを使用した。引張試験は、焼なましした試料 A、および 748 K 時効した試料 A について、9.91 MPa の水素および 0.6 MPa のアルゴン中において、 $3.7 \times 10^{-5} \sim 3.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の歪速度範囲で行い、水素環境脆化に及ぼす歪速度の影響を検討した。また、焼なましした試料 A、748 K で時効した試料 A、および 1023 K で時効した試料 A については、1.08~39.3 MPa の水素および 0.6 MPa のアルゴン中、 $3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の歪速度で引張試験を行い、水素環境脆化に及ぼす水素圧の影響を検討した。更に、その他の試料については、1.08 および 9.91 MPa の水素および 0.6 MPa のアルゴン中、 $3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の歪速度で引張試験を行い、水素環境脆化に及ぼすオーステナイト量の影響を検討した。破断した試験片の破面形態を走査電子顕微鏡にて観察した。

III. 実験結果および考察

1. 焼なましした鋼の引張挙動

(1) 引張性質

焼なましした鋼の 0.2% 耐力には水素の影響は認められ

Table 1 Chemical composition of ferritic-austenitic two-phase stainless steel (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Cu	Al	N
SUS329J1	0.036	0.29	0.50	0.026	0.003	23.64	5.43	1.63	0.34	0.13	0.003	0.021

なかった。しかし、アルゴン中に較べて、水素中では最大引張り強さおよび伸び・絞りには低下した。アルゴンおよび水素中における焼なましした鋼の引張挙動を、模式的に荷重-伸び線図によって Fig. 2 に示す。例えば、水素圧 P_1 中では、変形はアルゴン中における曲線をほぼどおりながら進行し、水素圧によって決まる伸び (E_1^H) まで到達すると、急速に破断に至る。このため、0.2% 耐力には水素とアルゴンの差異はない。また、このように水素中で破断したときの伸びが最大荷重点 (M) に相当する伸び (E_M) より大きい場合は、最大引張り強さに水素の影響はないが、水素圧が P_2 のように大きくなって、水素中での伸び (E_2^H) が E_M より小さくなると、水素中の最大引張り強さはアルゴン中より小さくなる。一方、水素中の伸びは水素圧の増加と共に低下する。

Fig. 2 Typical load-elongation diagram of the annealed ferritic-austenitic two-phase stainless steel in high pressure hydrogen and argon at room temperature.

(i) 歪速度の影響

アルゴン中に較べて、水素中では焼なましした試料 A の最大引張り強さおよび伸び・絞りは、歪速度の減少と共に低下した。焼なましした試料 A の 9.91 MPa の水素中および 0.6 MPa のアルゴン中における最大引張り強さおよび伸び・絞りに及ぼす歪速度の影響を Fig. 3 に示す。歪速度範囲 $3.7 \times 10^{-5} \sim 3.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ において、アルゴン中では、最大引張り強さおよび絞りは歪速度に依存せずほぼ一定であるが、伸びは歪速度の減少と共に 38% から 42% へゆるやかに増加する。水素中では、歪速度の減少と共に、最大引張り強さは 610 MPa から 590 MPa へ、伸びは 18% から 13% へ、絞りは 30% から 22% へ低下する。

(ii) 水素ガス圧の影響

焼なましした試料のいずれについても、最大引張り強さおよび伸び・絞りは水素圧の増加と共に低下した。焼なましした試料 A の最大引張り強さおよび伸び・絞りに及ぼす水素圧の影響を Fig. 4 に示す。水素圧が 4 MPa までは、最大引張り強さは 610 MPa とほぼ一定であるが、水素圧が 4 MPa をこえると、水素圧の増加と共に低下し、39.3

Fig. 3 Effect of strain rate on tensile properties of the annealed specimen A in 9.91 MPa hydrogen and in 0.6 MPa argon at room temperature.

Fig. 4 Effect of hydrogen pressure on tensile properties of the annealed specimen A at room temperature.

MPa の水素圧中では 560 MPa になる。それに対して、水素圧の増加と共に、伸びは 20% から 8% へ、絞りは 30% から 16% へと低下する。

0.6 MPa のアルゴンおよび 39.3 MPa の水素中において破断した焼なましした試料 A の外観を Fig. 5 に示す。アルゴン中ではくびれが大きいのにに対し、水素中ではくびれが小さく、最終破断部の近傍には写真に示すように肉眼で識別しうる、引張方向に垂直な少数の小さなき裂が認められる。このほか、破断部近傍には、走査電子顕微鏡で識別しうる多数の微小なき裂が認められた。これらのき裂は、変形が弾性限まで進行する間は全く認められなかったが、塑性変形の進行と共に形成されるのが認められた。

Fig.5 Surface appearances of the annealed specimen A fractured in 0.6 MPa argon (a) and in 39.3 MPa hydrogen (b) at room temperature.

(iii) オーステナイト量の影響

1.08 MPa および 9.91 MPa の水素中、および 0.6 MPa のアルゴン中における焼なましした鋼の最大引張り強さおよび伸び・絞りには及ぼすオーステナイト量の影響を Fig.6 に示す。アルゴン中においては、オーステナイト量の減少と共に、最大引張り強さは 590 MPa から 610 MPa へ増加するのに対して、伸びは 46% から 42% へ、絞りは 77% から 75% へ低下する。1.08 MPa の水素中においては、このオーステナイト量の範囲では、最大引張り強さに水素

Fig.6 Effect of austenite content on tensile properties of the annealed ferritic-austenitic two-phase stainless steel in 1.08 MPa and 9.91 MPa hydrogen and in 0.6 MPa argon at room temperature.

の影響は認められない。9.91 MPa の水素中においては、オーステナイト量が 21% 以上では、最大引張り強さに水素の影響は認められない。しかし、オーステナイト量が 21% より小さくなると、オーステナイト量の減少と共に、アルゴン中に較べて、水素中の最大引張り強さは小さくなる。また、1.08 MPa の水素中では、オーステナイト量の減少と共に、伸びは 26% から 20% へ、絞りは 33% から 29% へ低下する。9.91 MPa の水素中でも、オーステナイト量の減少と共に、伸びは 22% から 13% へ、絞りは 30% から 22% へ低下する。

(2) 引張破面

焼なましした鋼のアルゴン中における引張破面は、歪速度によらず、フェライト相、オーステナイト相共にディンプル破面であった。水素中における破面は、歪速度によらず、試験片表面のフェライト相を起点とし、中心に向かって進展する擬へき開破面が支配的であった。き裂の進展に伴って、試験片中心部では、へき開破面が支配的となり、水素圧に依存して、ディンプル破面が混在して観察された。

焼なましした試料 A の 39.3 MPa の水素中で破断した試験片のき裂起点部付近の破面を、Fig.7 に示す。破断は左側の試験片表面部を起点とし、フェライト相は水素脆化特有の細いリバー状模様をした擬へき開破面⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾を、オーステナイト相は矢印のように脆性の破面をしている。これらの破面形態は、電解水素添加した 2 相ステンレス鋼の引張破面⁽¹⁴⁾にも認められ、フェライト相のみならずオーステナイト相も水素により脆化することを示している。

き裂の進展に伴って、Fig.8 に示すように、フェライト相はへき開破面に、オーステナイト相は矢印のように延性的なティアリッジ破面になった。へき開破面は、ノッチを付けたこの鋼のアルゴン中の破面にも認められ、既に報告した炭素鋼の破面⁽²⁰⁾と同様、水素脆化によって形成され

Fig.7 Starting point of fracture initiated in the ferritic phase on the fracture surface of the annealed specimen A fractured in 39.3 MPa hydrogen at room temperature.

Fig.8 Fracture surface in the crack growth area of the annealed specimen A fractured in 39.3 MPa hydrogen at room temperature.

たき裂のノッチ効果によって発生したものと考えられる。

試験片中心部では、これらの破面のほかに、フェライト相、オーステナイト相共にディンプル破面が観察された。しかし、水素圧の増加と共に、ディンプル破面は減少し、39.3 MPa の水素中では消失した。

以上の結果から、水素中では、変形が弾性限を超えて、塑性変形をはじめると、試験片表面のフェライト相で脆化が起り始め、擬へき開破面をもつき裂を発生させるが、この付近のオーステナイト相も脆化を起し、き裂の伝播の抑制作用はできない。き裂の進展と共にフェライト相はノッチ効果によってへき開破断を起こすが、オーステナイト相は延性的な破面を呈するため、き裂の伝播の抑制作用をするものと考えられる。従って、オーステナイト量の増加と共に、水素中の伸び・絞りには増加するものと考えられる。

2. 748 K 時効した鋼の引張挙動

(1) 引張性質

748 K で 360 ks 時効した鋼の 0.2% 耐力には水素の影響は認められなかった。しかし、アルゴン中に較べて、水素中では最大引張り強さおよび伸び・絞りは大きく低下した。アルゴンおよび水素中における 748 K 時効した鋼の引張挙動を、模式的に荷重-伸び線図によって Fig.9 に示す。焼なましした鋼に較べて、748 K 時効した鋼のアルゴン中の最大引張り強さは増加するが、伸びは低下する。水素圧 P_1 中では、焼なましした鋼と同様、変形はアルゴン中における曲線をほぼたどりながら進行し、水素圧によって決る伸び (E_1^H) まで到達すると急速に破断に至る。このため、0.2% 耐力には水素とアルゴンの差異はない。焼なましした鋼とは異って、1.08 MPa の水素中における伸びは最大荷重点に相当する伸び (E_M) より小さく、そのため、最大引張り強さおよび伸びは水素圧の増加と共に低下する。しかし、一定の水素圧 (P_0) 以上になると、破断は荷

Fig.9 Typical load-elongation diagram of the ferritic-austenitic two-phase stainless steel aged at 748 K for 360 ks in high pressure hydrogen and argon at room temperature.

重-伸び曲線上 0.2% 耐力をわずかに超えた点 (伸び E_0^H) で生じるようになり、最大引張り強さおよび伸びは一定となる。

このように水素中における 748 K 時効した鋼の引張挙動は、水素圧の増加と共に最大引張り強さおよび伸びが大きく低下するものの、わずかながらも塑性伸びを示した。これとは異って、既に報告した⁽¹⁴⁾ように、電解水素添加を施すと、水素添加時間の増加と共に、荷重-伸び曲線の形そのものが変化して、最大引張り強さおよび伸びが大きく低下し、ついには塑性伸びを示さなくなった。

(i) 歪速度の影響

アルゴン中に較べて、水素中では 748 K で 360 ks 時効した試料 A の最大引張り強さおよび伸び・絞りは歪速度の減少と共に大きく低下した。748 K 時効した試料 A の、9.91 MPa の水素および 0.6 MPa のアルゴン中における最大引張り強さおよび伸び・絞りに及ぼす歪速度の影響を、Fig.10 に示す。アルゴン中においては、歪速度の減少と

Fig.10 Effect of strain rate on tensile properties of the specimen A (aged at 748 K for 360 ks) in 9.91 MPa hydrogen and in 0.6 MPa argon at room temperature.

共に、最大引張り強さは 760 MPa から 730 MPa へ低下するのに対して、伸びは 17% から 30% へ、絞り率は 23% から 69% へ増加し、特に歪速度 $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 付近で大きく変化している。焼なましした試料に較べて、最大引張り強さは大きい、伸び・絞り率は小さくなっている。

水素中においては、歪速度の減少と共に、最大引張り強さは 700 MPa から 640 MPa へ低下するのに対し、伸び・絞り率は歪速度に依存せず大きく低下して、わずかに 1% 程度である。水素による延性の著しい低下が認められる。

(ii) 水素ガス圧の影響

748 K で 360 ks 時効した試料のいずれについても、最大引張り強さおよび伸び・絞り率は水素圧の増加と共に大きく低下した。748 K 時効した試料 A の最大引張り強さ、および伸び・絞り率に及ぼす水素圧の影響を、Fig. 11 に示す。水素圧の増加と共に、最大引張り強さは 670 MPa から 640 MPa へ、伸び・絞り率は 2% から 1% へ低下し、2 MPa の水素圧以上ではほぼ一定となった。最大引張り強さの変動が大きい。また、39.3 MPa の水素圧中における最大引張り強さはアルゴン中の 87% に低下するのに対し、焼なましした鋼ではアルゴン中の 92% に低下する。このため、焼なましした鋼に較べて、748 K 時効した鋼の低下が大きい。

0.6 MPa のアルゴンおよび 39.3 MPa の水素中において破断した 748 K 時効した試料 A の外観を Fig. 12 に示す。アルゴン中ではくびれが大きいのに対して、水素中ではくびれは殆ど認められない。また、破断部近傍には肉眼で認められるようなき裂は観察されないが、走査電子顕微鏡観察によれば、Fig. 13 に示すような、引張方向に垂直な、微小なき裂が認められた。焼なましした鋼に較べて、748 K 時効した鋼の水素中における表面き裂の大きさは小さく、かつ、数も少い。このき裂は、焼なましした鋼と同様、変形が弾性限まで進行する間は全く認められなかったが、わずかな塑性変形によって形成されるのが認められた。

Fig. 11 Effect of hydrogen pressure on tensile properties of the specimen A (aged at 748 K for 360 ks) at room temperature.

Fig. 12 Surface appearances of the specimen A (aged at 748 K for 360 ks) fractured in 0.6 MPa argon (a) and in 39.3 MPa hydrogen (b) at room temperature.

Fig. 13 Surface crack on the specimen A (aged at 748 K for 360 ks) fractured in 39.3 MPa hydrogen at room temperature. (TD: tensile direction)

(iii) オーステナイト量の影響

1.08 MPa および 9.91 MPa の水素中、および 0.6 MPa のアルゴン中における、748 K 時効した鋼の最大引張り強さ、および伸び・絞り率に及ぼすオーステナイト量の影響を Fig. 14 に示す。アルゴン中においては、オーステナイト量 14% から 29% の範囲においてオーステナイト量の減少と共に、最大引張り強さは 710 MPa から 730 MPa へ増加するのに対し、伸びは 35% から 30% へ、絞り率は 73% から 69% へ低下する。1.08 MPa の水素中においては、オーステナイト量の減少と共に、最大引張り強さは 670 MPa から 680 MPa へ増加するのに対し、伸び・絞り率は 4% から 2% へ低下する。9.91 MPa の水素中においては、オーステナイト量の減少と共に、最大引張り強さは 630 MPa から 640 MPa へ増加するのに対し、伸び・絞り率はこのオーステナイト量の範囲においてオーステナイト量に依存せず 1% 程度である。

(2) 引張破面

748 K 時効した鋼のアルゴン中における破面は、 $3.7 \times$

Fig.14 Effect of austenite content on tensile properties of the ferritic-austenitic two-phase stainless steel (aged at 748 K for 360 ks) in 1.08 and 9.91 MPa hydrogen and in 0.6 MPa argon at room temperature.

10^{-5} s^{-1} の歪速度では、フェライト相、オーステナイト相共にディンプル破面であった。歪速度が増加し $3.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ になると、試験片内部に起点をもつへき開破面が支配的となり、その周辺にディンプル破面の混在する破面となった。748 K 時効した試料 A のアルゴン中 $3.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の歪速度における破面を Fig.15 に示す。き裂の起点は、中央のフェライト相とオーステナイト相の界面であり、フェライト相はへき開破面を、オーステナイト相はティアリッジ破面を呈している。

水素中における破面は、基本的には焼なましした鋼と同様、試験片表面のフェライト相にき裂の起点をもつへき開破面と、これがノッチ効果となって発生したへき開破面が支配的であり、ディンプル破面は認められなかった。き裂の起点近傍では、オーステナイト相も脆性的な破面を呈し、フェライト相、オーステナイト相共に水素により脆化することを示している。また焼なましした鋼に較べて、748 K 時効した鋼では、へき開破面の占める領域が小さくなった。特に、9.91 MPa の水素中では、歪速度の増加と共にへき開破面の大きさは小さくなり、 $3.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の歪速度においては殆ど観察されなかった。き裂の進展に伴って、Fig.16 に示すように、フェライト相はへき開破面を、オーステナイト相はティアリッジ破面を呈した。

Fig.15 Fracture surface of the specimen A (aged at 748 K for 360 ks) fractured in 0.6 MPa argon at the strain rate of $3.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at room temperature.

Fig.16 Fracture surface of the specimen C (aged at 748 K for 360 ks) fractured in 9.91 MPa hydrogen at room temperature.

フェライト相とオーステナイト相からなる 2 相ステンレス鋼は、748 K 時効によってフェライト相がスピノーダル分解を起こして強化される⁽⁸⁾と共に、へき開破断を起こしやすくなる⁽⁹⁾。本報でも、焼なましした鋼に較べて、748 K 時効した鋼のアルゴン中の最大引張り強さは大きくなった。また、アルゴン中においても歪速度が増加するとへき開破断を起こすと共に、1.08 MPa の水素中においてさえ、中心部までへき開破断を起こすことが認められた。従って、焼なましした鋼に較べて、748 K 時効した鋼が著しい脆化を示すのは、時効によってフェライト相がへき開破断を起こしやすくなり、水素中でわずかな塑性変形によってき裂が形成されると、ノッチ効果によって直ちにへき開破断を起こすことによるものと考えられる。このため、焼なましした鋼に較べて、748 K 時効した鋼のへき開破面の大きさは小さくなるものと考えられる。また、9.91 MPa

の水素中では、歪速度の増加と共に、擬へき開破面の大きさが小さくなるのが観察された。これは、炭素鋼の場合⁽²⁰⁾と同様、歪速度の増加と共にへき開破断が起こりやすくなるため、擬へき開破面の大きさは小さくなるものと考えられる。

一方、き裂の進展に伴って、オーステナイト相は延性的な破面を示した。このため、水素圧が 1.08 MPa のときは、Fig.14 に示したように、オーステナイト量の増加と共に、伸び・絞りはいくぶん増加しており、オーステナイト相はき裂の伝播に抑制的な作用をしているものと考えられる。しかし、水素圧が 9.91 MPa になると、伸び・絞りはオーステナイト量 14% から 29% の範囲においてオーステナイト量に依存せず、非常に小さくなる。これは、わずかの塑性変形で水素脆化を起こして形成されたき裂の伝播が水素圧の増加によって一層助長され、それが急速に進展してへき開破断に至る。しかも、き裂は 86% から 71% を占めるフェライト相を優先的に伝播するため、オーステナイト相が延性的であっても、き裂の伝播に抑制的な作用が十分できないものと考えられる。

3. 1023 K 時効した鋼の引張挙動

(1) 引張性質

1023 K で 260 ks 時効した鋼の 0.2% 耐力には水素の影響は認められなかった。しかし、アルゴン中に較べて、水素中では最大引張り強さおよび伸び・絞りは大きく低下した。アルゴンおよび水素中における 1023 K 時効した鋼の引張挙動を、模式的に荷重-伸び線図によって Fig.17 に示す。748 K 時効した鋼に較べて、1023 K 時効した鋼のアルゴン中の最大引張り強さは幾分増加するが、伸びは 4% 程度に大きく低下する。このため Fig.2 や Fig.9 に較べて、この図は伸びが強調されている。水素圧中 P_1 では、焼なましした鋼や 748 K 時効した鋼と同様、変形はアルゴン中における曲線をほぼたどりながら進行し、水素圧によって決まる伸び (E_1^H) まで到達すると急速に破断に至る。こ

Fig.17 Typical load-elongation diagram of the ferritic-austenitic two-phase stainless steel (aged at 1023 K for 260 ks) in high pressure hydrogen and argon at room temperature.

のため、0.2% 耐力には水素とアルゴンの差異はない。焼なましした鋼とは異って、水素中における破断はアルゴン中の最大荷重点に到達する前に生じるので、最大引張り強さおよび伸びは水素圧の増加と共に低下する。しかし、748 K 時効した鋼と同様、一定の水素圧 (P_0) 以上では、破断は荷重-伸び曲線上 0.2% 耐力をわずかに超えた点 (伸び E_0^H) で生じるようになり、最大引張り強さおよび伸びは一定となる。

このように、水素中における 1023 K 時効した鋼の引張挙動は、水素圧の増加と共に、最大引張り強さおよび伸びが大きく低下するものの、わずかながら塑性伸びを示した。これとは異って、既に報告した⁽¹⁴⁾ように、電解水素添加を施すと、水素添加時間の増加と共に、荷重-伸び曲線の形そのものが変化して、最大引張り強さおよび伸びが大きく低下し、ついには塑性伸びを示さなくなった。

1023 K で 260 ks 時効した試料 A の最大引張り強さおよび伸び・絞りに及ぼす水素圧の影響を Fig.18 に示す。アルゴン中では最大引張り強さは 800 MPa、伸び・絞り共に 4% であった。水素中では、水素圧の増加と共に、最大引張り強さは 780 MPa から 720 MPa へ、伸びは 3% から 1% へ、絞りは 2% から 1% へ低下し、水素圧 2 MPa 以上ではほぼ一定となった。水素中の最大引張り強さの変動は大きい、39.3 MPa の水素圧下では、アルゴン中の 90% に低下する。この低下は、焼なましした鋼の低下より大きく、748 K 時効した鋼の低下より小さい。

0.6 MPa のアルゴンおよび 39.3 MPa の水素中において破断した、1023 K 時効した試料 A の外観を Fig.19 に示す。水素中、アルゴン中共に変形は小さく、くびれは認められず、破断部近傍には肉眼で認められるようなき裂も観察されない。ところが、走査電子顕微鏡観察によれば、アルゴン中、水素中共に Fig.20 に示すような、引張方向に垂直な、微小な連なった多数のき裂が認められた。このき裂は、焼なましした鋼や 748 K 時効した鋼と同様、変形

Fig.18 Effect of hydrogen pressure on tensile properties of the specimen A (aged at 1023 K for 260 ks) at room temperature.

Fig.19 Surface appearances of the specimen A (aged at 1023 K for 260 ks) fractured in 0.6 MPa argon (a) and in 39.3 MPa hydrogen (b) at room temperature.

Fig.20 Surface cracks on the specimen A (aged at 1023 K for 260 ks) fractured in 39.3 MPa hydrogen at room temperature. (TD : tensile direction)

が弾性限まで進行する間は全く認められなかったが、わずかな塑性変形によって形成されるのが認められた。き裂の形成には、アルゴンと水素の差異は殆ど認められなかった。

(2) 引張破面

1023 K 時効した鋼のアルゴン中における引張破面は、起点を試験片表面近傍にもつ細い脆性的な破面が認められた。Fig.21 に、アルゴン中における破面を示す。既に報告した⁽¹⁴⁾ように、時効によって形成された σ 相はオーステナイト相をとり囲んでいるものと考えられる。フェライト相はへき開破面を呈しており、また、その面にはオーステナイト相の周辺の σ 相から進展したと考えられるき裂が認められる。オーステナイト相は延性的なティアリッジ破面であるので、アルゴン中では塑性変形がわずかにできるものと考えられる。

水素中における破面も、基本的にはアルゴン中の破面と同様であった。試験片表面近傍のき裂の起点付近のオース

Fig.21 Fracture surface of the specimen A (aged at 1023 K for 260 ks) fractured in 0.6 MPa argon at room temperature.

テナイト相は幾分脆性的な破面を呈したが、き裂の進展に伴って、ティアリッジ破面となった。

フェライト-オーステナイト系 2 相ステンレス鋼を 1023 K で時効すれば $\alpha \rightarrow \gamma + \sigma$ という粒界反応型の変態⁽⁶⁾⁽⁸⁾⁽¹²⁾を起こす。これによって生成した σ 相は非常に脆く、変形を受けると容易に σ 相を起点とするき裂を生じる⁽²¹⁾。本研究でも σ 相を起点とすると考えられる多数のき裂が観察された。III.1.(2)に示したようにこの鋼は焼なましした状態でも、き裂が発生すると、そのノッチ効果によってへき開破断を起こしやすい。従って、1023 K で時効した鋼のアルゴン中の破断は、わずかな塑性変形に伴って σ 相を起点とするき裂が進展して、フェライト相のへき開破断を起こすが、延性的なオーステナイト相はティアリッジ破面を呈するものと考えられる。水素中においては、試験片表面近傍の σ 相を起点とするき裂の伝播が水素によって助長され、それが進展してフェライト相のへき開破断を容易に起こすため、アルゴン中に較べて引張性質は低下するものの、破面形態には大きな差異が観察されないものと考えられる。

IV. 結 言

フェライト-オーステナイト系 2 相ステンレス鋼について、室温高圧水素環境下における引張試験を行い、次の結論を得た。

(1) 焼なましした鋼の 0.2% 耐力には水素の影響は認められなかった。しかし、アルゴン中に較べて、水素中では水素圧の増加と共に、最大引張り強さおよび伸び・絞りも低下した。破断をもたらしたき裂の起点部では、フェライト相、オーステナイト相共に水素により脆化した。き裂の進展に伴って、フェライト相は依然脆性的であるのに対し、オーステナイト相は延性的になり、き裂の伝播の抑制作用をしているものと考えられる。

(2) 748 K 時効した鋼の 0.2% 耐力には水素の影響は認められなかった。しかし、アルゴン中に較べて、水素中では水素圧の増加共に、最大引張り強さおよび伸び・絞りは大きく低下した。748 K 時効によって、フェライト相が強化されると共に、へき開破断を起こしやすくなり、微少な水素脆化き裂がノッチとなり、容易にへき開破断を生ずるものと考えられる。

(3) 1023 K 時効した鋼の 0.2% 耐力には水素の影響は認められなかった。しかし、アルゴン中に較べて、水素中では、水素圧の増加と共に、伸び・絞りは大きく低下した。1023 K 時効によって生成した σ 相を含む組織は脆く、微少な水素脆化き裂がノッチとなり、容易にへき開破断を生ずるものと考えられる。

文 献

- (1) 原田憲二：防食技術, **26** (1977), 721.
- (2) 小若正倫：日本金属学会会報, **17** (1978), 657.
- (3) R.C.Gibson, H.W.Hayden and J.H.Brophy : Trans. ASM, **61** (1968), 85.
- (4) H.W.Hayden and S.Floreen : Trans. ASM, **61** (1968), 474.
- (5) S.Floreen and H.W.Hayden : Trans. ASM, **61** (1968), 489.
- (6) 星野明彦, 中野恵司, 金尾正雄：鉄と鋼, **65** (1979), 70.
- (7) 田村今男, 友田 陽, 山岡幸男, 金谷三郎, 小沢正俊, 赤尾 明：鉄と鋼, **59** (1973), 454.
- (8) 田村今男, 磯上勝行, 牧 正志, 藤原正二：日本金属学会誌, **40** (1976), 353.
- (9) 荻山博之, 佃 等, 曾山義朗, 田村今男：材料, **27** (1978), 735.
- (10) H.W.Hayden and S.Floreen : Met. Trans., **4** (1973), 561.
- (11) 荻山博之, 佃 等, 曾山義朗, 田村今男：材料, **28** (1979), 312.
- (12) 滝沢貴久男, 志水康彦, 米田英作, 庄司戈止, 田村今男：鉄と鋼, **65** (1979), 617.
- (13) A.W.Thompson : Metal Progr., **110** (1976), July, 30.
- (14) 福山誠司, 横川清志, 工藤清勝, 大谷南海男：日本金属学会誌, **46** (1982), 1193.
- (15) G.Petzow 著, 松村源太郎訳：金属エッチング技術, アグネ, (1977), 71.
- (16) 佐久間健人, 西沢泰二：日本金属学会会報, **10** (1971), 279.
- (17) 西田正孝：応力集中, 森北出版, (1971), 105.
- (18) K.Yokogawa, S.Fukuyama, M.Mitsui and K.Kudo : Rev. Sci. Instrum., **49** (1978), 50.
- (19) 寺崎富久長：材料, **29** (1980), 634.
- (20) 横川清志, 福山誠司, 工藤清勝：日本金属学会誌, **44** (1980), 870.
- (21) 前原泰裕, 小池正夫, 藤野允克, 邦武立郎：鉄と鋼, **67** (1981), 577.