

高強度マルテンサイト系ステンレス鋼の水素脆化

池田 裕樹*

Hydrogen embrittlement of high strength martensitic stainless steels

Hiroki Ikeda

Abstract: Hydrogen embrittlement of martensitic stainless steels was investigated to understand the effect of structure and their corrosion resistances. All materials used in this work were adjusted their strength around 1200-1400MPa.

The resistance to hydrogen embrittlement of martensitic stainless steels was good in SUS630 (17-4PH), moderate in SUS410 and poor in SUS420J2. The reasons for the difference between SUS630 and SUS420J2 are effects of the differences of their corrosion resistance, distribution of carbides, and the critical concentration of hydrogen to induce hydrogen embrittlement.

The methods to improve the resistance to hydrogen embrittlement of martensitic stainless steels are to increase the critical concentration of hydrogen by using precipitation hardening, reduce carbides levels by decreasing carbon content or heat treatment, and increase their corrosion resistance.

Keywords: Hydrogen embrittlement, martensitic stainless steels, SUS410, SUS420J2 and SUS630

1. 緒言

腐食反応などにより生成した水素が鉄鋼の中に吸収されることで遅れ破壊や白点、ふくれなどを引き起こす現象は水素脆化と呼ばれて問題となっている。一般的に、水素脆化は鋼中の水素量があるしきい値（限界水素量）を超えたときに起こるといわれており⁽¹⁾⁽²⁾、鋼中の水素量自体はその金属組織、環境、水素が鋼に進入する際の動力学、そして鋼中での転位・ボイド・粒界・炭化物や析出物といった水素のトラップサイトの存在が影響する⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。しかし水素脆化は複雑な現象であり、一般的に炭化物や転位密度の高い領域への水素の凝集がボイドの生成や結合を促進するためと言われているが、その原因は未だ完全には解明されていない。

さらに、高強度鋼は水素脆化の一種である遅れ破壊に敏感であることが知られているが、マルテンサイト系ステンレス鋼に関しては合金鋼より耐食性にすぐれている上に、高い腐食環境下での使用が少なかったため、これまで遅れ破壊といったいわゆる水素脆化現象は顕在化してなかった。そのためマルテンサイト系ステンレス鋼の水素脆化に関する報告は数少ない⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾。さらに、マルテンサイト系ステンレス鋼は熱処理によってその強度を変化できるが、水素脆化感受性の高い1200～1400MPaの強度レベ

ルに調整したマルテンサイト系ステンレス鋼において、水素脆化感受性に及ぼす組織の影響について考察した報告は見当たらない。

また、水素脆化を引き起こす限界水素量についてはいくつかの研究があり、水素チャージをしない状態での材料の耐食性が、腐食反応で水素が生成するため水素脆化に影響を及ぼすもっとも重要な因子とされている。しかし、マルテンサイト系ステンレス鋼の水素脆化と耐食性の関係はまだ完全に解明されていない上、マルテンサイト系ステンレス鋼の水素脆化に及ぼす炭化物分布や金属間化合物の析出等の影響についても明確になっていない。

以上より、本研究では、低ひずみ速度試験（Slow Strain Rate Test, 以下SSRTとする）およびチャージ後の水素量の測定等を行い、熱処理により同強度に調整した3鋼種のマルテンサイト系ステンレス鋼（SUS410, SUS420J2, SUS630）の水素脆化特性を理解し、その耐食性・金属構造学的な差が水素脆化特性に及ぼす影響を検討することを目的とした。

2. 実験方法

本研究に用いたSUS410, SUS420J2, SUS630の三鋼種の化学成分値をTable 1に示す。各鋼種の試験片の調整

* 技術管理部 高合金鋼グループ

方法はFig.1にそれぞれ示す。SUS410とSUS420J2は焼入前に1143Kの焼鈍処理を施した。焼鈍後、1223Kで20分加熱後、油冷の焼入処理を施した後、SUS410は473Kで1時間、空冷、SUS420J2は798Kで1時間、空

冷の焼入処理を行った。SUS630は1398Kで30分加熱後、水冷の固溶化処理後、753Kで1時間、空冷の析出硬化処理を行った。その後、Fig.2に示す試験片形状に各鋼種とも加工した。

Table1. Chemical Compositions of materials used in this study (mass% , N : ppm)

Type	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Nb	N
SUS410	0.125	0.20	0.79	0.028	0.017	0.25	11.82	0.09	-	394
SUS420J2	0.273	0.28	0.43	0.028	0.014	0.24	12.08	0.09	-	236
SUS630	0.050	0.25	0.85	0.018	0.002	4.60	15.75	3.30	0.30	198

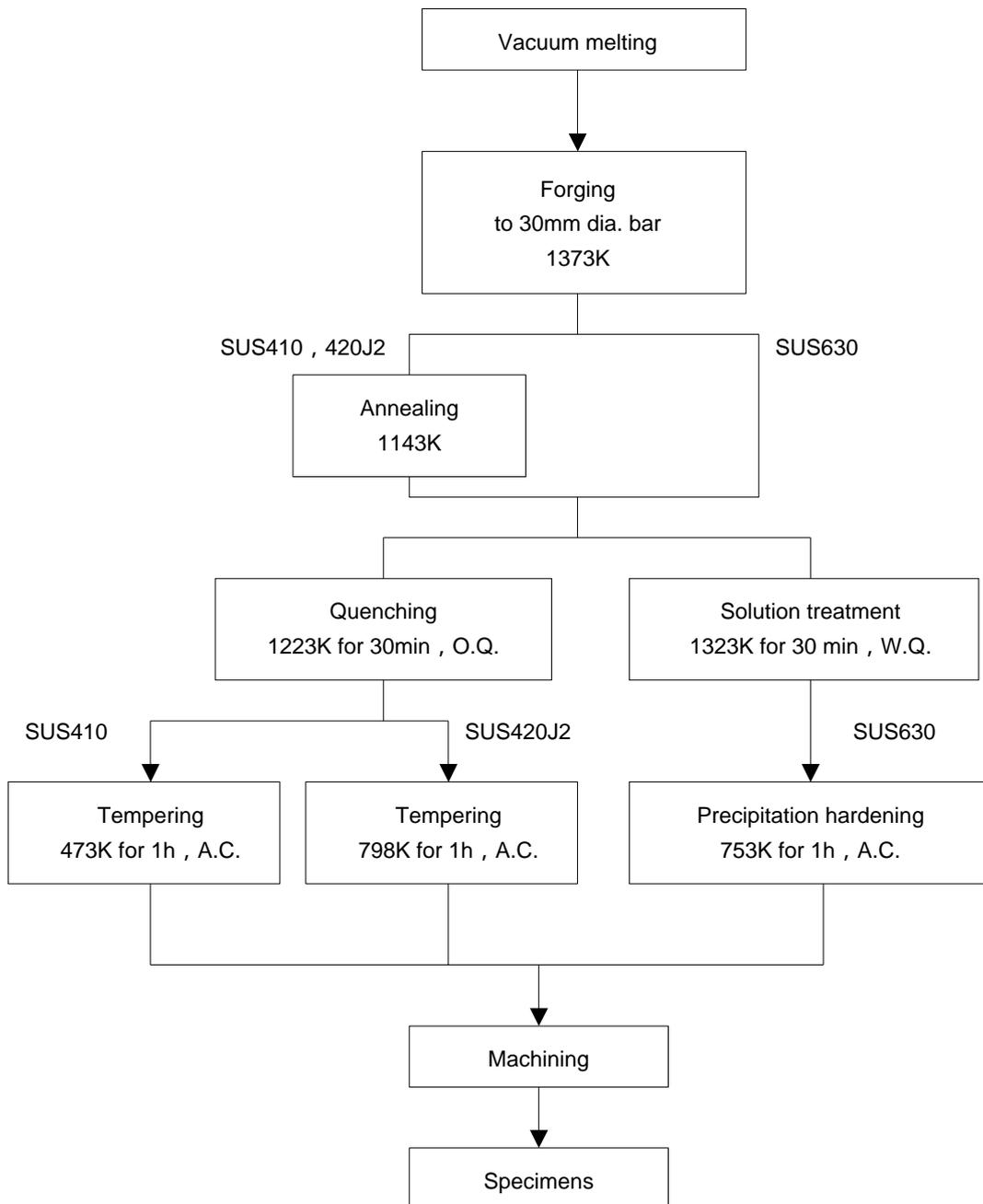


Fig.1. Specimen preparation.

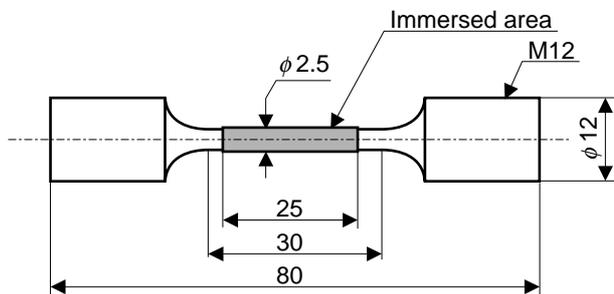


Fig. 2. Dimensions of specimens for SSRT. (Unit : mm)

SSRTは水素脆化特性を調べるのに最も一般的な手法の一つである。その模式図をFig. 3に示す。試験片は腐食溶液に浸漬されており、荷重およびクロスヘッドの伸びが測定される。ひずみ速度はマルテンサイト系ステンレス鋼が水素脆化に対してより感受性が高いため、一般的なオーステナイト系ステンレス鋼の場合よりも速い、約 $1.3 \times 10^{-5}/\text{sec}$ に設定した。本研究では試験片に一定時間の水素チャージを行った後、溶液中で試験片の長手方向に一定歪み速度にて応力を負荷して引張試験を行い、破断歪み及び絞りの変化に及ぼす水素チャージ条件の影響を測定した。

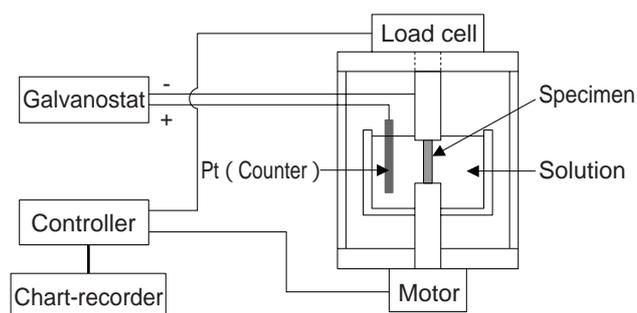


Fig. 3. SSRT system.

水素チャージの電源はガルバノスタットを用い、Fig. 2に示した試験片表面の浸漬部位での電流密度が $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ になるように設定した。試験片は浸漬部位を除いて腐食反応防止と電気的絶縁のためにシリコンシーラントでコーティングした。溶液は298Kに調整した0.5 vol.%の硫酸+0.5g/lの亜ひ酸を用いた。

水素チャージの方法は、試験片に一定時間予備水素チャージした後SSRT中も水素チャージを継続する条件で行った。しかし、この条件の場合、鋼種によりSSRTでの破断時間に差異があるため、トータルの水素チャージ時間が鋼種間で異なる可能性がある。その影響を排除することを目的として、一定時間の予備水素チャージのみを行いSSRT中は水素チャージしない条件での実験も行った。

また、水素脆化特性と固溶水素量の関係を把握するため、各鋼種の単位時間あたりの固溶水素量を測定した。これは、

別途5mm角の立方体の試験片を用い、SSRTの試験片と同様に試験片表面での電流密度が $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ になるように設定し、一定時間水素チャージした後の鋼中水素量をガスイナート法により測定した。これは試験片を溶融点まで加熱した際に放出される水素と酸素ガスを測定する⁽⁹⁾ものである。水素チャージされた試験片は固溶した水素の大気中への放出を防ぐために273K以下で測定時まで保管した。

さらに、各鋼種の試験片及びSSRT後の破断面の金属組織観察は光学顕微鏡および走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) を用いて行い、各鋼種の熱処理後における試験片の残留オーステナイト量はX線回折法にて測定した。

3. 結果

3. 1 試験片のミクロ組織

Fig. 4に試験片のミクロ組織を示す。SUS410及びSUS420J2のミクロ組織はクロムを主体とする炭化物が分散しており、その量はSUS420J2の方が多くなってい

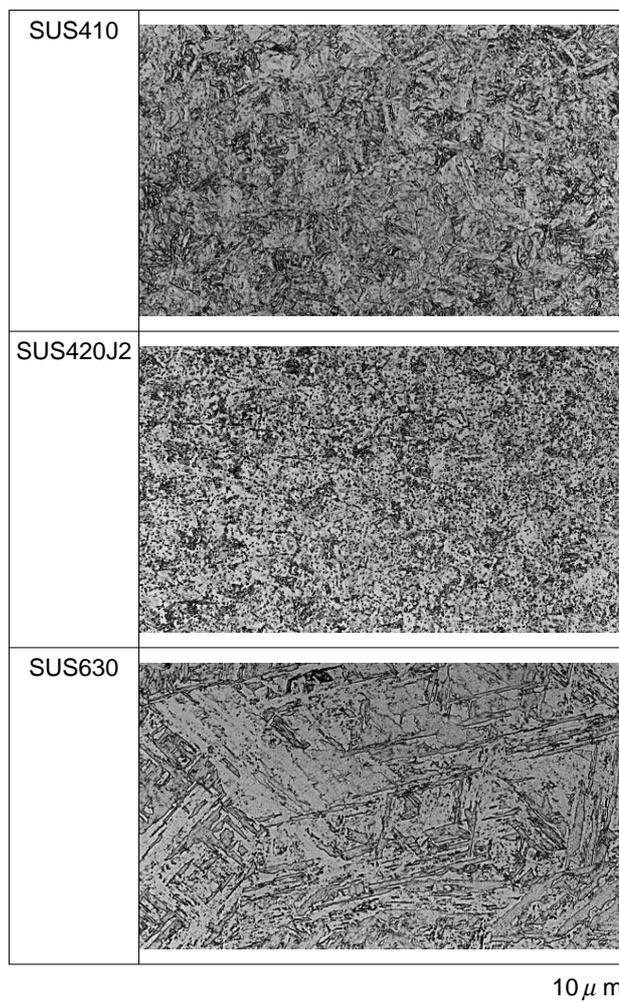


Fig. 4. Microstructures of materials used in this study.

る。SUS630は低C量のために炭化物はほとんど認められない。さらにミクロ組織の影響を詳しく検討するために、結晶粒度、炭化物面積率および残留オーステナイト量についても測定した。その結果をTable2に示す。単位面積あたりの炭化物の分散状況は前述の通りSUS630が極めて少なく、次いでSUS410、高温焼戻されたSUS420J2の炭化物分散が最も多い。残留オーステナイト量はSUS630が最も高く5.5%である。

3・2 SSRT結果

3・2・1 SSRT中水素チャージ継続する条件

最初に水素脆化特性との比較の基準として、大気中にてSSRT装置を用い、実際のSSRTと同じ歪み速度にて引張試験を行った。破断面はcup and coneの延性破面を呈しており、各鋼種30%以上の絞りりと10%以上の伸びを示した。さらに引張強さはSUS410が1400MPa、SUS420J2が1200MPaそしてSUS630が1250MPaであった。

鋼の中に水素脆化を起こすのに十分な量の水素を導入するために0.1mA/cm²の電流密度で様々な時間にて予備水素チャージ後、SSRT試験を行った。一例として、SUS630の荷重と伸びの関係をFig.5に示す。SUS630の場合、予備水素チャージの時間が4時間以上の条件ではチャージ時間が増加するにつれて破断伸びは減少している

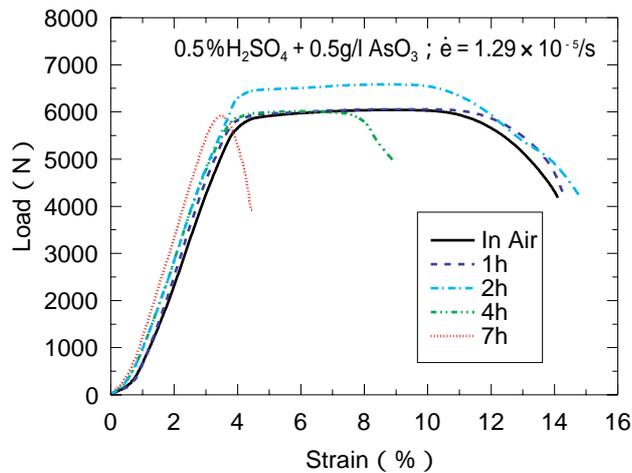


Fig.5. Examples of SSRT results of SUS630 for various charging times.

が、破断伸びと水素チャージ時間との関係は各鋼種でそれぞれ異なっている。SSRTの予備水素チャージの時間と伸び、絞りの関係をFig.6に示す。SUS630ではおよそ4時間程度で脆化に伴う伸び、絞りの低下が認められるが、SUS420J2では0.15時間の予備水素チャージでさえ脆化による延性低下が起こっている。SUS410はSUS420J2とほぼ同様の特性を示すが脆化に至る時間は若干長くなっている。これらより、SSRT中に水素チャージを継続した場合、水素脆化に対する感受性はSUS420J2とSUS410は高いが、SUS630はそれほど高くないことが分かる。

3・2・2 予備水素チャージのみの条件

前項での試験条件では、SSRTで破断するまで水素チャージしているため、各鋼種のトータル水素チャージの時間

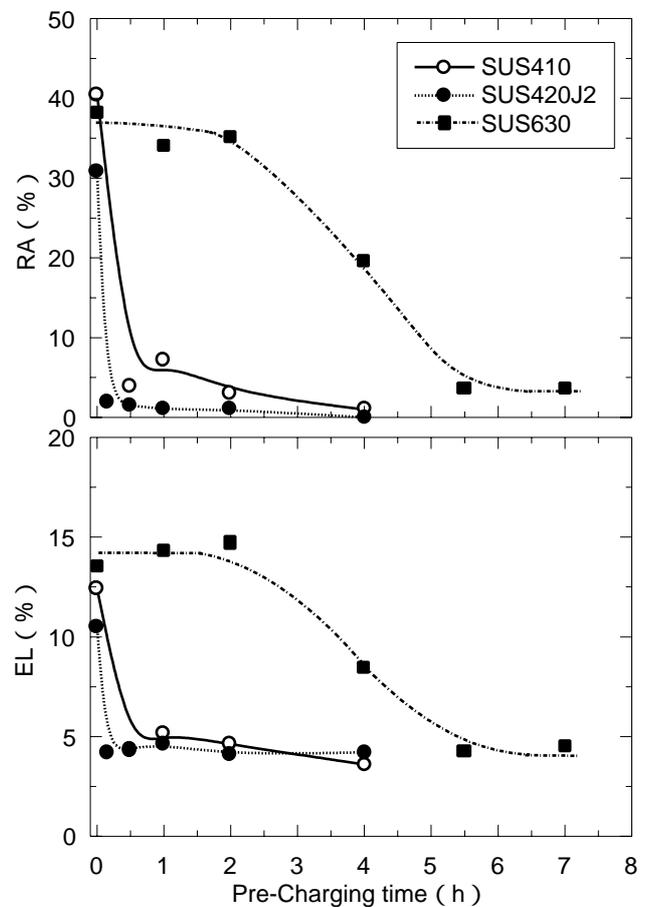


Fig.6. Effect of pre-charging time on ductility under continuous charging during SSRT.

Table2. Results of estimates from the photographs of materials.

	Mean grain size (μm)	Area fraction of carbides (%)	No. of carbides per unit area (#/mm ²)	mean area of a carbide (mm ²)	Retained austenite (%)
SUS410	18.2	4.68	69848	0.31 × 10 ⁻⁷	1.83
SUS420J2	15.5	19.42	185685	1.99 × 10 ⁻⁷	0.22
SUS630	35.6	0.58	13140	0.03 × 10 ⁻⁷	5.50

は、予備充電の時間が同じでも異なっている。そこで、予備水素充電のみでSSRT中は溶液に浸漬するもの水素充電しない条件で試験を行った。その結果をFig. 7に示す。SUS410とSUS630はほぼ同じ水素脆化特性を示し、SUS420J2が異なっている。すなわちFig. 6に示したように、SUS410はSSRT中に水素充電すると水素脆化感受性が高いが、Fig. 7に示すようにSSRT中に水素充電しない条件では水素脆化感受性が低くなった。なお、SUS420J2はどちらの条件においても水素脆化感受性は高く、脆性破断の挙動を示していた。試験後の試験片表面は、SUS410およびSUS420J2は腐食反応により金属光沢が失われていたが、SUS630では腐食反応が起こった形跡は認められなかった。そこで試験溶液中における腐食電位を測定した。その結果をTable 3に示す。SSRT後の試験片表面の状況と同じく、腐食電位はSUS630が最も貴であ

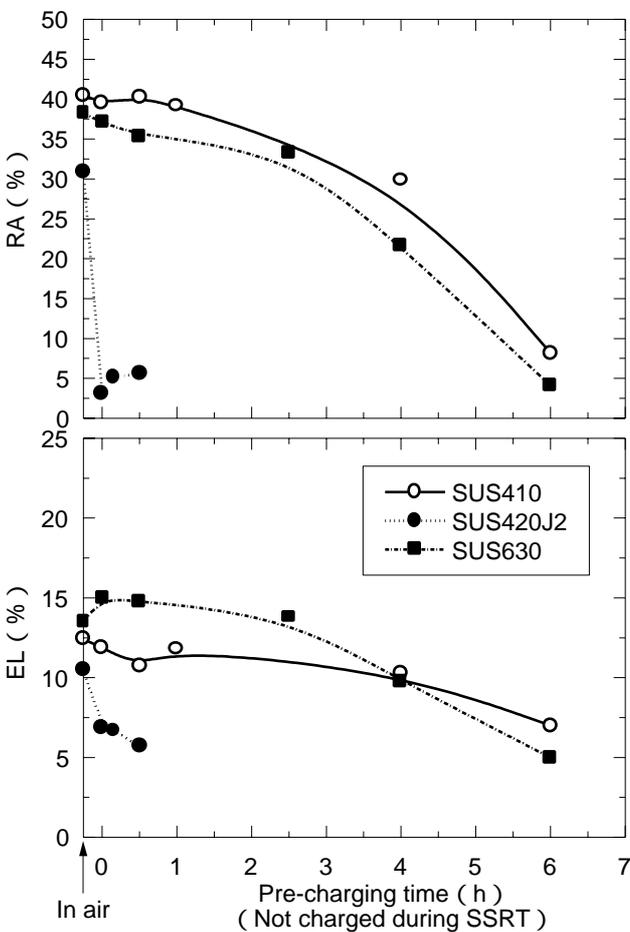


Fig. 7. Effect of pre-charging time on ductility without charging during SSRT.

Table 3. Results of the measurements of corrosion potentials.

Material	Corrosion potential (mV vs KCl)
SUS410	- 0.266
SUS420J2	- 0.465
SUS630	- 0.034

り、SUS420J2が最も卑な結果となっている。さらに、腐食反応の影響を検討するために、水素充電をせず溶液中浸漬のみでSSRTを行った結果をFig. 8に示す。SUS410およびSUS630は脆化が認められないが、SUS420J2は水素充電せず浸漬しただけの条件でも腐食反応に伴う水素発生による脆化が認められる。さらに図中に示すように、SUS420J2で予備水素充電後に浸漬せず大気中でSSRTを行った場合、溶液中でSSRTを行った場合より水素充電時間が同じにも関わらず破断伸びが向上している。しかし、予備充電時間が長くなるにつれ再び破断伸びが低下し、1時間の予備水素充電では再び破断伸びはほとんど無くなる。

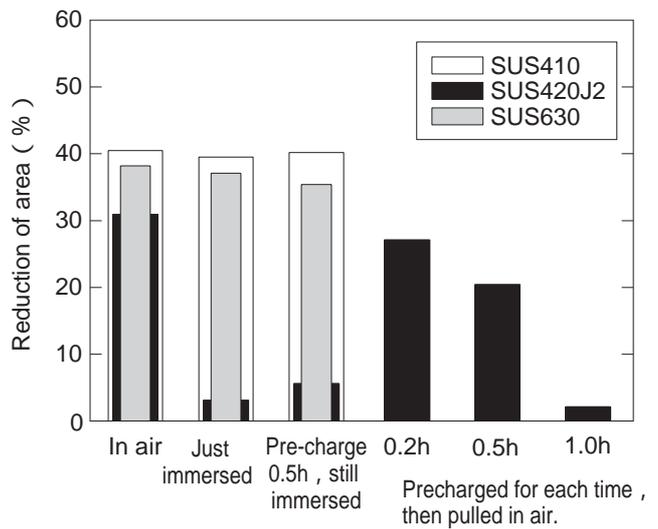


Fig. 8. Change of the reduction of area at different condition.

3・3 破面状況

予備水素充電1 h，そしてSSRT中も水素充電した条件でのSSRT後の試験片における破面の試験片表面近傍と中心部のSEM写真をFig. 9に示す。SUS410の破面は試験片表面付近が粒界破面を示し、中心部はディンプルとへき開の混合破面を示している。SUS630も同様の破面形態を示しているが、中心部はディンプルが支配的である。一方SUS420J2は破断面のほぼ全面が粒界破面を示している。

3・4 鋼中水素量測定結果

5mm角の立方体にて、一定時間水素充電後に鋼中水素量を測定した結果を各鋼種別にそれぞれFig. 10に示す。水素量は水素充電時間の増加と共に増加する。同じ水素充電時間ではSUS630が最も低く水素充電を行っても水素が固溶しにくいことが分かる。また、SUS420J2の鋼中水素量が、同じ水素充電時間では最も高い値を示し、SUS410のおよそ2倍～3倍となっている。

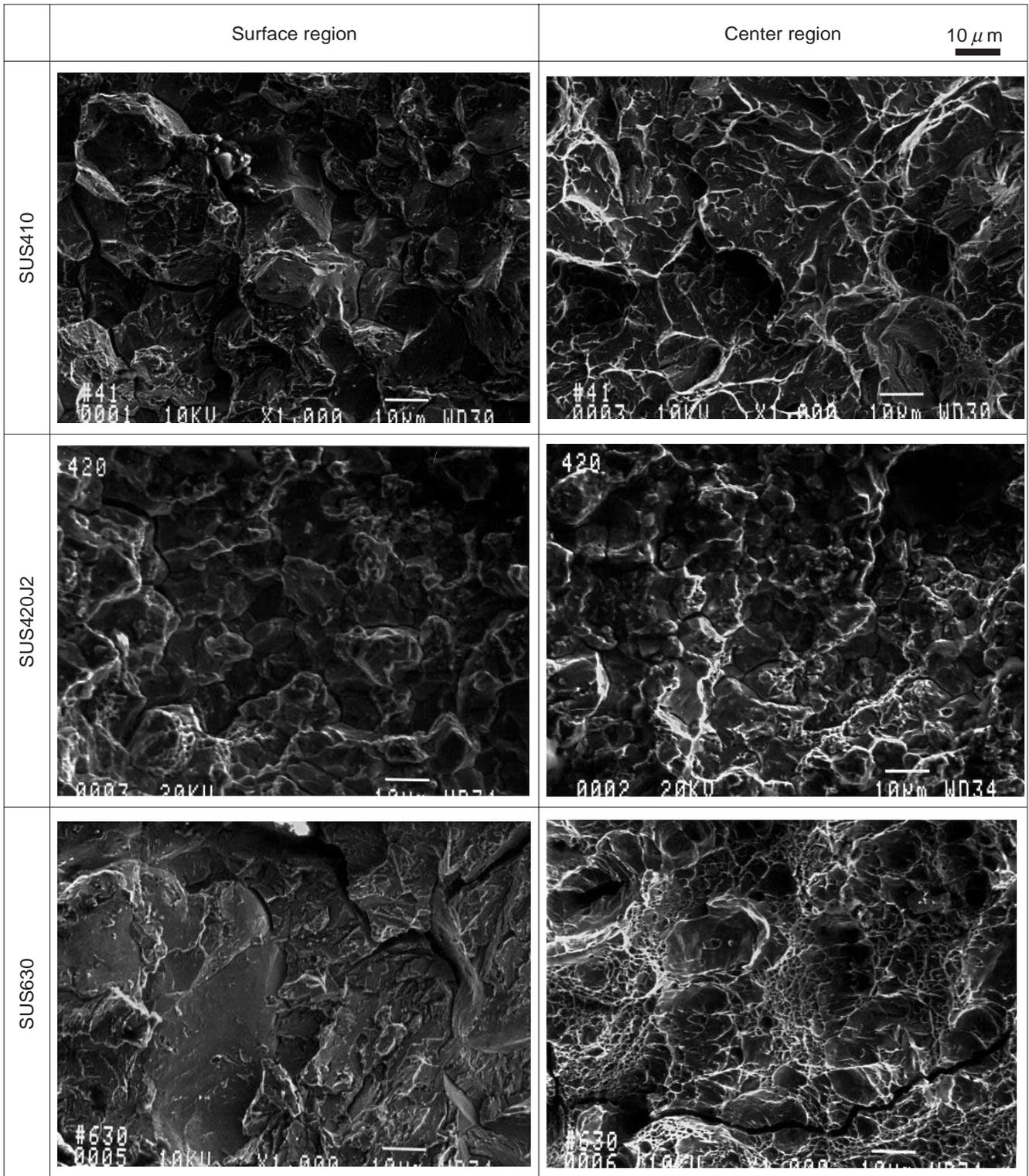


Fig.9. SEM photographs of fracture surfaces of each materials after SSRT with 1 hour pre-charged and continuous charging during SSRT.

4. 考察

本研究における水素脆化特性は、腐食反応、鋼中水素量および金属組織の影響を相互に受けたものと考えられる。予備水素チャージでは、ガルバノスタットより電子が供給され溶液中の水素イオンから水素原子への還元反応が起きる。これを基に、試験片の表面積とFig.10に示した水素チャー

ジ後の鋼中水素量測定結果を用いると本研究におけるSUS410, SUS420J2, SUS630の単位体積当たりの吸収水素量は、それぞれ0.26ppm/h, 0.92ppm/h, 0.12ppm/hと計算された。さらに、Fig.11に炭化物の面積率と予備水素チャージ後の鋼中水素量との関係を示す。これによると、予備水素チャージ後の鋼中水素量は同じチャージ時間でも炭化物面積率が高い鋼種ほど増加している

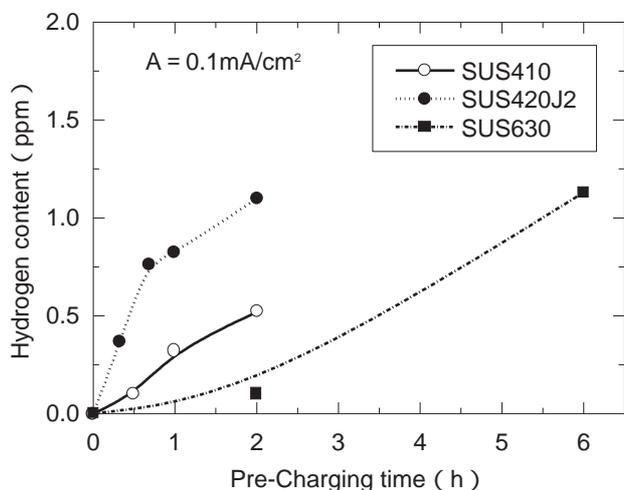


Fig.10. Results of hydrogen content measurements for pre-charged specimens.

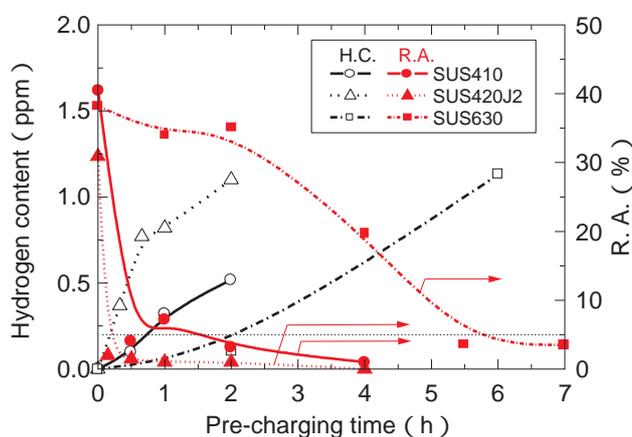


Fig.12. Relationship between reduction of area in SSRT and hydrogen content after pre-charging.

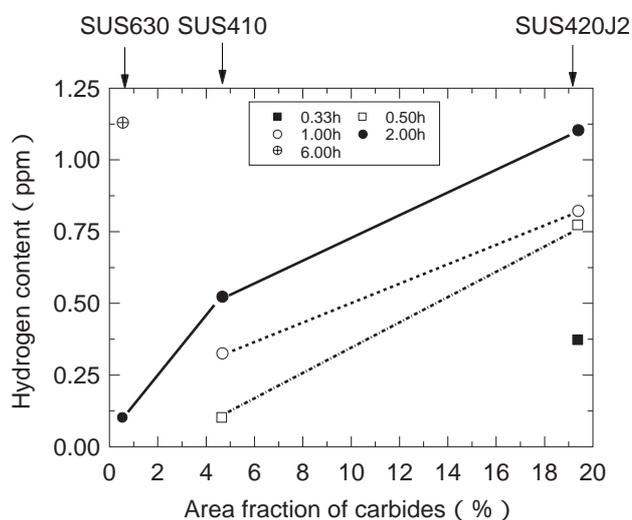


Fig.11. Relationship between area fraction of carbides and hydrogen content after pre-charging.

ため、炭化物は水素のトラップサイトとして機能する場所の一つであると考え。以上より、水素チャージ時間が同じ場合でもSUS410やSUS630よりもSUS420J2の方がより多くの水素を吸収することが分かる。一方、SUS630はSUS410やSUS420J2よりも同じチャージ時間での水素吸収量が少ない。これはSUS630の特色であるCu析出物が水素吸収に対しては炭化物よりも影響が少ないことを示していると考え。

鋼中水素量が水素脆化特性に及ぼす影響をより理解するために、鋼中水素量とSSRTにおける絞り値との関係をまとめた結果をFig.12に示す。これより、SSRTにおける絞りが5%以下に低下したときの鋼中水素量を限界水素量と仮定した場合、この限界水素量はSUS410およびSUS420J2は0.3~0.4ppm、SUS630では1.0ppmである。SUS410とSUS420J2における0.3~0.4ppmの値は

高強度鋼の水素脆化を引き起こす限界水素量の報告値：0.3ppm⁽¹⁰⁾とほぼ一致する。SUS420J2とSUS410の限界水素量が同じなのは、櫛田らの13Cr系マルテンサイトステンレス鋼の限界水素量が添加元素の影響を受けないとの報告⁽¹¹⁾と同じ結果となっている。

以上のことより、3鋼種の水素進入および拡散のメカニズムを模式的にしたものをFig.13に示す。SUS410の場合、SSRT中に水素チャージしない条件と、SSRT中も継続して水素チャージした条件では、水素脆化挙動が異なっていた。この理由は水素チャージ時の応力の有無に起因すると考える。一般的にマルテンサイト組織において、引張付加応力の増加とともに格子間距離は拡大し水素拡散速度は上昇する⁽¹²⁾。また、試験後の破面観察結果より、水素が試験片中心部まで拡散して全断面が脆化（粒界破壊）せずとも、試験片表面近傍のみ水素が拡散して脆化領域ができれば水素脆化により破断することが分かる。つまり、SUS410の場合、水素チャージしているときは表面からカソード反応により供給される水素量が多く、試験片表面領域の水素量が限界水素量を超えたときに水素脆化が起こる。しかし、SSRTで試験中に水素チャージしない場合は、水素供給量は腐食反応により発生する水素のみに制限されるため不十分であり、さらに応力付加による格子間距離の拡大に伴って拡散速度が上昇し、水素は試験片表面付近にとどまらず中心部まで拡散し、返って限界水素量を超えにくくなる。そのため、水素脆化が起こりにくくなったと考える。

SUS420J2の場合はより複雑であると考え。SSRT中水素チャージする条件の場合、SUS410と同様に水素はカソード反応および拡散によって鋼中に進入する。SUS420J2では、拡散速度の速い炭化物界面の割合が多いため平均拡散係数はSUS410よりも高いが、炭化物とマトリックスとの界面自体が水素のトラップサイトとして作用し、拡散してきた水素を蓄積しやすい。これより

SUS420J2の表面付近の水素は炭化物に捕らえられて中心付近に向かって拡散できない。よって表面付近の領域は限界水素量を超えて水素脆化が起こりやすいと考える。さらにSSRT中水素チャージしない条件でも耐食性が低い

め、溶液との腐食反応により水素が供給され続けるために水素脆化が起きると考える。これは前述したように予備水素チャージした後に大気中でSSRTを行った場合、水素脆化現象が起きにくくなる結果より明らかである。

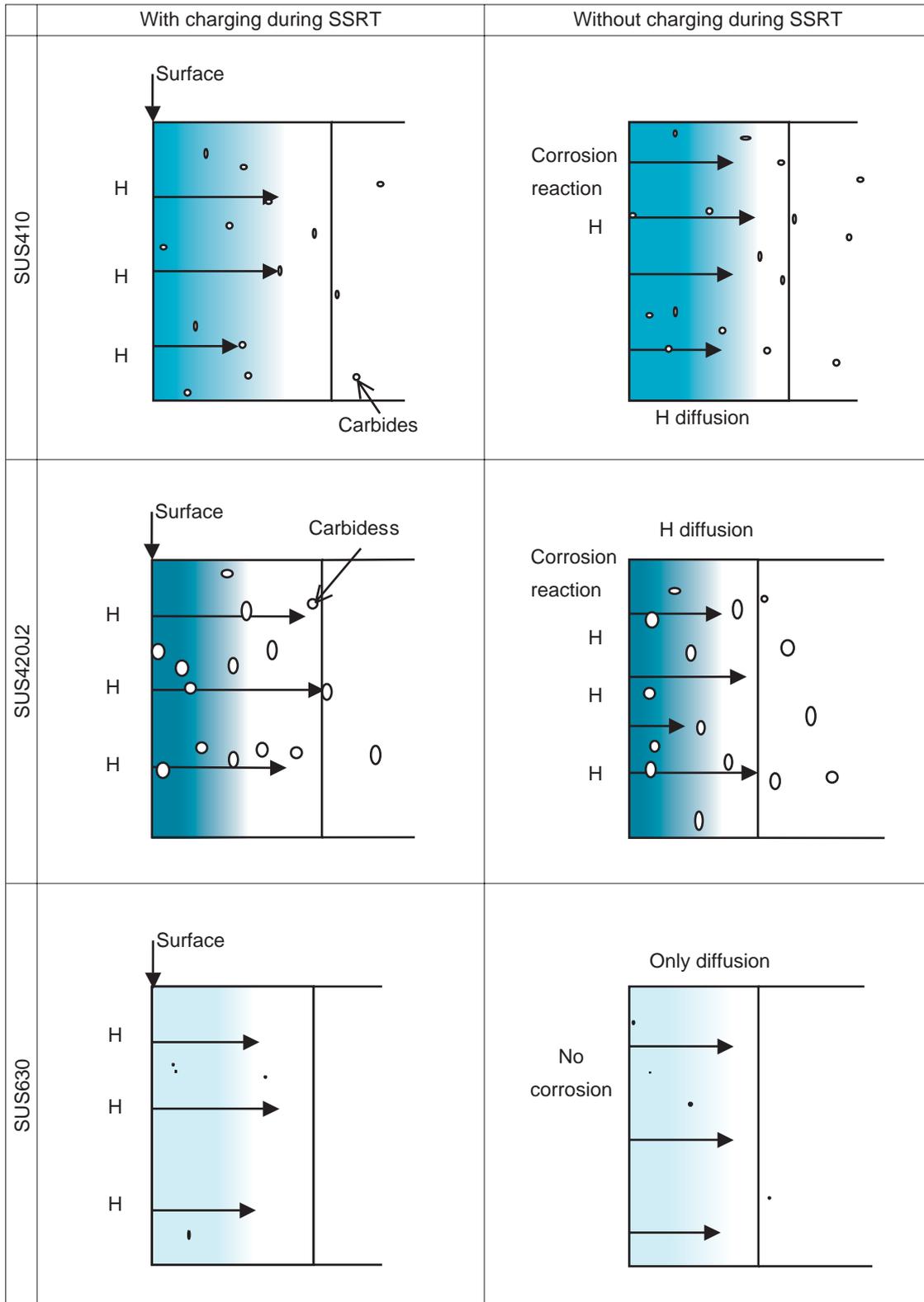


Fig.13. Schematic models of mechanisms of hydrogen embrittlement.
(Gray tone shows degree of H amount)

SUS630の場合は、SSRT中の水素チャージ有無の影響はより少ない。これは水素チャージ無しの浸漬では腐食反応がほとんど起こらないことに加えて、ナノスケールのCu-rich析出物を微細分散させることで高強度を得ており、同様の硬化機構を持つマルエージング鋼も水素脆化に対して低感受性なと同様⁽¹³⁾、強度を確保する金属間化合物は水素トラップサイトにはなりにくく鋼中水素量の増加が遅くなるためである。さらに、限界水素量自体も他鋼種に比べて合金元素の違いにより高くなっていることにより、水素脆化を起こすための水素チャージ時間が長くなるためである。

5. 結論

本研究では、1200～1400MPaに強度を調整した各種マルテンサイト系ステンレス鋼の水素脆化特性を検討した。その結果を以下に示す。

- 1) 試験中も水素チャージする条件のSSRTの結果より、予備水素チャージ時間が長くなるにつれて脆化が進行する。
- 2) 同じ水素チャージの時間における脆化の程度は鋼種によって異なる。水素脆化感受性は低い順にSUS630, SUS410, SUS420J2である。
- 3) 鋼中の水素量は予備水素チャージ時間の増加とともに増大し、SSRT感受性が低い順と同様、チャージされる水素量は低い順にSUS630, SUS410, SUS420J2である。
- 4) 炭化物は水素のトラップサイトになり水素脆化を促進するが、金属間化合物による析出硬化組織は水素をトラップしにくい。
- 5) SUS630の水素脆化に対する感受性が低いのは限界水素量が高い上に水素のトラップサイトが少ないため、および耐食性に優れているためである。

以上より、マルテンサイト系ステンレス鋼の炭化物分布状況、鋼自体の限界水素量および鋼自体の耐食性が水素脆化に大きく影響することが明らかになった。そのため、水素脆化感受性を低くするためには、析出硬化による強度確保、低炭素化もしくは熱処理によってマトリックスの炭化物分布を減少させること、および材料自体の耐食性を向上させ腐食反応による水素発生を低減させることの3点に留意するべきである。

6. 追記

本研究はアメリカNew York州にあるRensselaer Polytechnic Institute, Materials Science and Engineering DepartmentのDr. David J. Duquetteにご指導頂き、取りまとめることが出来たものであり、ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) B.J. Berkowitz, F.H. Heubaum : Corrosion, 40 (1980), 240 .
- 2) A. Ikeda, Y. Morita, F. Takesaki and M. Takeyama : Process 2nd International Congress Hydrogen in Materials, Paris, 4A-7 (1977).
- 3) W.W. Gerberich, T. Livne, X.F. Chen and M.K.Kaxzorowski : Metal Transactions, 19A (1988), 1319 .
- 4) B.G. Pound : AD-A-273665, (1993), 2356 .
- 5) T. Ozaki and Y. Ishikawa : 防食技術, 38 (1989), 266 .
- 6) T. Kushida and T. Kudo : 材料と環境, 41 (1992), 677 .
- 7) B.D. Craig and G. Krauss : Metallurgical Transactions, 11A (1980), 1799 .
- 8) P. Hewitt and B.S. Hockenhull : Corrosion Science, 16 (1976), 47 .
- 9) ASM Handbook, 9th edition : ASM international, 10 (1986).
- 10) S. Suzuki, N. Ishii and H. Miyagawata : 鉄と鋼, 79 (1993), 227 .
- 11) T. Kushida and T. Kudo : The seminar report of the corrosion and corrosion protection, 37 (1990), 301 .
- 12) Y. Shimokawa : 鉄と鋼, 57 (1971), 1792 .
- 13) H. Yamakawa : LP gas plat, 16 (1979), 12 .

著者



池田 裕樹