オーステナイト系ステンレス鋼の水素誘起変態過程のX線的研究

蒲 地 一 義* 浜 本 栄**

Kazuyoshi Kamachi and Sakae Hamamoto: An X-Ray Study of Hydrogen Induced Phase Transformation and Its Sequence, in Austenitic Stainless Steel. An X-ray study of the process of martensite transformation induced by hydrogen charge in austenitic stainless steel has been carried out, and it has been established that the sequence of the transformation is $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \epsilon + \alpha$.

The phase is probably an unstable phase which is a sort of the intermediate phase of hydride, but the ϵ and α are both thermally stable martensite phases. The two phases, ϵ and α , have the same type of crystal lattice and the same values of lattice constants with strain-induced martensite phases.

The formation of the intermediate hydride phase and the lattice relation of ϵ and ϵ' against the austenite matrix have been examined by pseudo-Kossel patterns using micro-focus divergent X-rays, and the relation is found to be $(0001)\epsilon // (111)\gamma$ and $(1120)\epsilon' // (101)\gamma$.

(Received May 12, 1973)

I. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼に、陰極電解法で水素を吸蔵せしめると変態が起こって、 α 相と ϵ 相とが生成すると共に、水素化物が形成⁽¹⁾されることを以前⁽²⁾に述べた。ここに述べるのは、それら変態相が形成される過程の研究で、新しい知見を得たことについて述べる。典型的なオーステナイトステンレス鋼である SUS 27, SUS 32, および SUS 42, について水素を電解法で吸蔵せしめ、変態の起こる過程をX線的に研究した。その結果変態は、 $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow (\epsilon + \alpha)$ の順に起こるという結果が得られた。水素によって変態が誘起する過程はこのようであるが、結果として生じた変態相は加工誘起変態と同様のものであった。 γ から変態相 ϵ' が生ずる中間状態の ϵ' (水素化物と考えられる)の母相オーステナイト結晶との格子関係は、 ϵ 相と共に単結晶を作成し、発散X線を用いて擬コッセル回折図形から決定した。この方法は、露出時間が60秒前後であるので、水素誘起現象のように早い水素拡散を伴う現象の解析には有利であり、

水素の逃散による状態の変化を正確に掴むことができる。また数平方ミリの面積にX線を照射し、その平均値が得られる点で、微小局所にとじこめられない普遍的現象として結果を受けとめることができる。

II. 実 験

1. 試験片および水素の吸蔵方法

供試材は SUS 27, 32 および 42 材であって、その組成は Table 1 に示す。短冊型にきって 1050°C, 30 分保持後水冷し、電解研磨を施した試験片に、陰極電解法で水素を吸蔵せしめた。水素チャージの条件は、白金陽極を用い、0.1 N の H_2SO_4 水溶液に As_2O_3 を若干溶かした液を用いた。所要時間水素チャージの後、水洗し数秒電解研磨して光沢表面としてX線の実験に供した。単結晶は溶融引下げ法で6~10ミリ直径の結晶として上記と同様の方法で水素を吸蔵せしめた。

Table 1 Chemical compositions (wt%)

Material	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo	S
SUS 27	0.08	0.63	1.14	0.019	8.90	19.08	—	0.005
SUS 32	0.07	0.87	1.73	0.038	13.13	17.37	2.63	0.004
SUS 42	0.043	0.92	1.53	0.024	19.24	24.58	—	0.008

* 山口大学工学部 (Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Ube)

** 山口大学大学院, 現在: 東洋曹達株式会社 (Graduate School, Yamaguchi University, Yamaguchi. Present address: Toyo Soda Co., Ltd., Tokuyama)

(1) M. L. Holtzworth and M. R. Louthan: Corrosion, **24**, No. 4 (1968), 110.

(2) 蒲地一義, 宮田節夫, 衛藤正美: 金属学会誌, **33** (1969), 824.

2. 実験の条件と方法

(1) 多結晶試料のX線回折

シンチレーション計数管を検出器とする、自動記録式X線回折装置(島津 VD-2)を用いた。Co 対陰極, 36 kVP, 10 mA Fe フィルター使用。

(2) 単結晶試料の擬コッセル回折

先端部直径 1 mm ϕ のペンシル型ターゲット筒に 20 μ 厚さのターゲットを取付けて用いた。焦点直径: 15~20 μ , 加圧電圧: 20~30 kVP, X 線管電流: 100~150 μ A である。ターゲットは Fe, Co, V を用いた。測定は二重~三重露出法⁽³⁾により、Fig.1 に示すフィルム移動距離 c , は 1/1000 mm 範囲のダイヤルゲージを装備したカメラで読んだ。

Fig.1 Schematic diagram of pseudo-Kossel diffraction and the measuring geometry

$b=1$ mm, $a=40$ mm, 50 mm である。Fig.1 において

$$\left. \begin{aligned} \tan(\alpha + \beta) &= \frac{p}{c} = m_1 \\ \tan(\alpha - \beta) &= \frac{q}{c} = m_2 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} x_p &= [a \sin 2\beta + (a+2b) \sin 2\alpha] / [\cos 2\alpha + \cos 2\beta] \\ x_q &= [-a \sin 2\beta + (a+2b) \sin 2\alpha] / [\cos 2\alpha + \cos 2\beta] \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

また

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{2} (\tan^{-1} m_1 + \tan^{-1} m_2) \\ \beta &= \frac{1}{2} (\tan^{-1} m_1 - \tan^{-1} m_2) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

で p, q および c が判れば α, β は求まる。ここに α は Bragg 角 θ の余角であり、 β は試料面法線と回折面法線のなす角度であって、 $\beta=0$ のとき回折図形は円となり、 $\beta \neq 0$ で楕円となる(正確には楕円ではなくて高次曲線であるといわれている)。 x_p, x_q は楕円の長軸である。

x_p, x_q または p および q の測定には低倍率の遊動顕微鏡を用い、1/100 mm の単位で測定出来た。実際には、中心のターゲット筒の影ができて x_q が読めない場合が多い。かかる時は短軸の測定を行なうか、試験片の表面に対する結晶方位の異なった結晶を選んで x_p, x_q が読みとれる回

折図形として測定した。なお、SUS 27 は単結晶の作成が困難であって、引続き実験中である。SUS 32 と SUS 42, の回折図形の比較によって ϵ' と ϵ が区別されるため、これらを比較検討した。

III. 実験結果

1. 多結晶体のX線回折図形

陰極電解法で水素吸蔵せしめた場合、水素によって誘起された相からの回折線が現れる。Fig.2 に示すのは SUS 27 の場合について、自動記録されたX線回折図形から各回折線のピークの角度位置を水素吸蔵時間に対してプロットした曲線である。水素吸蔵時間が約十分頃から、 $2\theta=53.5^\circ$ 付近に顕著な新しい回折線が出現する。同時に、オーステナイトの (111) ピークは高角側に、(200) ピークは低角側に移動する。30 分チャージ頃から (111) および (200) ピークの低角側に“膨れ”ができる。その後、ほぼそのままの状態に推移するが、120~180 分チャージにおいて、 53.5° 付近にあった回折線は、突然 $2\theta=54.5^\circ$ 付近の回折線と 52.3° 付近のピークに分かれる。それと同じ時期に (111), (200) の膨れが見られなくなる。その間のプロファイルの変化を Fig.3 に示す。Fig.4 は、上述した (111) ピークと (200) ピークの相対的移動を示す。

Fig.2 Angular peak positions of diffraction lines are plotted against hydrogen charged times (SUS 27)

始めに生じた 53.5° 付近のピークは $a=2.60, c=4.15, c/a=1.60$ の hcp 格子として計算できる。 54.5° 付近になったピークは $a=2.56, c=4.06, c/a=1.585$ の hcp であるとして計算できる。ここで、 53.5° 付近のピークを ϵ' , 54.5° 付近のピークを ϵ として区別することにする。“膨れ”については、以前に報告⁽²⁾した水素吸蔵のため生成した新しい相の回折線が、重畳したためと推定した。Fig.3 (a) で (111), (200) の低角側の“膨み”が見られなくなったのは、実は消失したのではなく、Fig.3 (b) に示す (311) ピークから明らかのように、高角側に移動してオーステナイト

(3) 磯谷彰一、中島耕一、知久健夫：日本材料学会誌, 16 (1967), 1010; T. Ellis, L. F. Nanni, A. Shrier, S. W. Eissmann, C. F. Padawar and N. Hosokawa, J. Appl. Phys., 35 (1964), 3364.

Fig.3 X-ray diffraction patterns of SUS 27, showing changing process of profiles following to the hydrogen charging times

Fig.4 Relative angular distance of X-ray diffraction peaks $2\theta_{(200)} - 2\theta_{(111)}$, from hydrogen charged SUS 27

ピークと重なるのであろうと考えられる。もし消失したのならこの(311)ピークの異状な形も回復するであろう。(311)ピークは、高角反射であり、分解能が大きくプロフ

イルの変化がよく読みとれるが、(311)低角側の水素化物ピークは大きく分離せず、180~240分チャージごろから、高角側にもピークの乱れが起こってくる。Fig.5, Fig.6には SUS 32 材について同様の現象が起こっていることを示す。一般に SUS 32 は準安定オーステナイトであって α 相は生じないといわれているが、Fig.6 では僅かな α 相のピークが出ている(材料によって多少バラツキがある)。これらのピークが常温時効によって変化する過程を Fig.7 ~ Fig.10 に示す。Fig.7, Fig.8 から明らかに、時効時間と共にオーステナイトの回復が見られるが、 α , ϵ 変態相は安定し、むしろ増強されるようである。SUS 32 材では、時効過程において α 相が明確に形成されるのであって、常温時効過程に亀裂が形成される事実⁽⁴⁾と比較すると面白い。Fig.9, Fig.10 はそれぞれの X 線回折ピーク位置をプロットした曲線であって、時効と共に格子間隔は縮まり、オーステナイト母相のピークはやや高角側に移動する。これは水素の逃散によって生ずるオーステナイト格子の収縮によるものと解釈できるが、数十時間後に再びピーク位置が小角側に僅か移動する。

Fig.5 Angular peak positions of diffraction lines are plotted against hydrogen charged times (SUS 32)

2. 単結晶の擬コッセル回折図形

先に述べた理由によって、発散X線による擬コッセル回折図形を観察した結果を示す。Photo.1は SUS 32, Photo.2 は SUS 42 についての結果である。Photo.1(a)は水素吸蔵前の写真であり、Photo.1(b) 2時間の水素チャージでは、オーステナイト母相の(022)回折線は $K\alpha$ 二重線は分離されないが比較的鮮鋭に残り、それにきわめて broad な水素化物の回折線が重疊している。(c) 10.5時間のチャージでは、母相のピークは回折漏斗の内側を画するのみとなる程に減弱して broad となり、水素化物ピークと見分けられない。このことはディフラクトメーターの回折強度曲線

(4) 蒲地一義, 宮田節夫: 日本材料学会誌, 18(1969), 1140.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of and SUS 32, showing changing process of profiles, following to the hydrogen charging times

からもうかがえる所である。(d) 20時間チャージで水素化物ピークは強度が極めて大きい。Photo.1では明らかでないが、やや方位の異なった別の結晶で ϵ 相の回折線が見られる。Photo.2(a)の矢印で示したのがそれであって、常温で時効しても Photo.2(b)に見られるように消失しない。これは多結晶回折図形において 54.5° 付近に出現するピークと同じものである。Photo.3はSUS 42の結晶についての図形であって、この場合 53.5° 付近に生ずる ϵ' の回折線が(002)および(022)回折線の間に生ずるのが見られる。(a)は初期状態、(b) 3時間、(c) 6時間水素吸蔵後、の写真で水素化物 γ' と記した回折線が(202)回折線に同時に

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of SUS 27, showing changing process of profiles following to the aging times

重畳していることも見られる。SUS 42も別の方位をもつ結晶の写真から水素化物のもっと顕著な回折線が Photo.4の如く得られる。 ϵ' と記した相は多結晶試料について得られた 53.5° 付近のピークから、hcpと考えられる計算できるので、その格子常数を用いて計算すると、よく合致するのであって、 ϵ' 相の回折線と考えられる。この相は常温で時効すると消失する。Photo.5は時効66時間の写真である。

IV. 考 察

以上の結果から得られた二、三の事実について考察するに、まず水素チャージ開始後、短時間で現われる回折線は(ϵ' と仮定した)。 53.5° 付近にピーク位置があり、その後長い時間のチャージで得られる、 ϵ 相のピーク、 54.5° 付

Fig.8 X-ray diffraction patterns of and SUS 32, showing changing process of profiles following to the aging times

Fig.9 Angular peak positions of diffraction lines are plotted against aging times(SUS 27)

Fig.10 Angular peak positions of diffraction lines are plotted against aging times(SUS 32)

近のものとは異なったものであろうと考えられる。異なったものというのは、broadなピークではあるが 1° 前後ピーク位置が異なること、 ϵ' は長時間の時効で消失するが ϵ は安定した変態であること、また α 相と同時にできること等である。加工変態についての報告は幾つかあるが、変態相の発生は $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ の順で起こるという結果が多く⁽⁵⁾、また ϵ 相の格子定数については必ずしも一致した値が報告されていない。材料成分の違いもあるが、Cina⁽⁶⁾は18Cr-8Ni-Feの試料に変形を施したとき α と θ が生成するが、この θ は $a=2.562$, $c=4.06$, $c/a=1.585$ のhcpであると報告している。この θ 相が、格子常数から、ここで述べている ϵ に相当する。BreedisおよびRobertson⁽⁷⁾は16-Cr-12Ni-Fe材について引張加工による変態相は $a=2.532$, $c=4.114$, $c/a=1.625$ の格子常数をもつ ϵ 相であると報告している。HoltzworthおよびLouthan⁽⁸⁾は同様に加工によって、18Cr-10Ni材に $a=2.531$, $c=4.137$, $c/a=1.63$ の ϵ 相が生成するとしている。また加工変態ではないがBüsenおよびGross⁽⁹⁾はNiの水素化物は $a=2.645$, $c=4.312$, $c/a=1.63$ という値を集録している。ここに $a=2.662$, $c=4.260$ (KX), $c/a=1.585$ のNi(HN)も集録されている。Barrett⁽¹⁰⁾の表では $a=2.66$, $c=4.32$, $c/a=1.62$ として表示されている。ManganonおよびThomas⁽⁵⁾はrational lattice const.と表現している。

54.5° 付近のピークについては、既述のCinaによる θ , すなわちここでいう ϵ の格子定数を用いて計算すると、 $a=2.56$, $c=4.06$, $c/a=1.58$ であって、加工による ϵ 変態相と一致するが、 53.5° 付近の ϵ' ピークはいずれにも一致しない。このピークはSUS 27, 32, 42の鋼種でNiの多

(5) T.Manganon and G.Thomas: Met. Trans., **2** (1970), 1577.

(6) B.Cina: J.Iron Steel Inst., **4** (1954), 406.

(7) J.F.Breedis and W.D.Robertson: Acta Met., **10** (1962), 1077.

(8) M.L.Holtzworth and M.R.Louthan: Corrosion, **24**, No.4 (1968), 110.

(9) W.B.Pearson: Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals, Pergamon Press, (1958), 973.

(10) C. S. Barrett: Structure of Metals, 2nd Ed. McGraw-Hill, (1964), 647.

Photo.1 Pseudo-Kossel patterns of crystals of SUS 32, (a) at the initial state, (b) after 2 hr hydrogen charged, (c) after 10.5 and, (d) after 20 hr charged

いもの程顕著であることから Ni rich のオーステナイト水素化物, または中間相的なそれに近いものであろうと推定される。Ni に水素を同じ条件で吸蔵せしめてその効果を確めた。その X 線回折図形を Fig. 11 に示す。すなわち, Ni に水素を吸蔵せしめた場合に X 線回折図形の変化する

Photo.2 A pseudo-Kossel ellipsoid of (00.2), (a) SUS 32 after hydrogen charged and (b) after aged after hydrogen charge

過程を示す図であって, 明らかな水素化物の形成が見られる。(a) は初期状態で 99% Ni である。(b), (c) はそれぞれ 2 時間および 20 時間水素を吸蔵せしめた場合であって, 図中 X および Y と記した水素化物のピーク群が顕著である。(d) は常温放置してこれらのピークが時間と共に減衰することを示す。Y と記した一群のピーク位置は, それぞれ 2θ が $49.5^\circ, 57.5^\circ, 85.6^\circ$ および 106° 付近にあって, $a=3.70 \text{ \AA}$ の格子定数をもつ面心立方格子としてよく一致する。X と記したピーク群は hcp 相であろうと考えられる。ステンレス鋼に生ずる 53.5° 付近のピークは, hcp として多くの実験と計算を行ない, それがほぼ $a=2.60, c=4.15, c/a=1.6$ の hcp であろうと推定される。Fig. 4~6 のオーステナイト (311) ピークに随伴する低角側のピークは, この hcp の (20.1) ピークであろうと考えられる。Table 2 にこれ等の計算結果を表示するが, Table 2 において, $\epsilon'(20.1)$ が $r(311)$ に近接している。数百時間の常温時効でこの (311) 異常ピークが (水素侵入によって塑性変形が生じたためのプロファイルの拡がりとは別として) 回復に向かうことは, それが水素の強制固溶による水素化合物であることを示している。しかもそれは一つの相を一時的に生じ形成する限り, 水素の侵入位置は規則的なものであることを示し, 単なる at random な位置をとるならばピークは単に broad となるのみであると考えられるし, それではまた相としてのピークは形成されないであろう。オーステナイトステンレス鋼の場合 (111), (200) および (220) のピークは低

Photo.3 Pseudo-Kossel patterns of crystals of SUS 42, (a) at the initial state, (b) after hydrogen charged for 3 hr, (c) after hydrogen charged for 6 hr, and (d) for 25 hr

角側に膨れるがこれは Photo.1~5 に示した擬コッセル回折図形から判るように、極めて broad な回折線が形成されて母相ピークに重なるためである。

SUS 42 の場合は、この固溶体の水素化物はかなり明確

Photo.4 Pseudo-Kossel patterns of crystals of SUS 42, (a) at the initial state, (b) 3 hr hydrogen charged, (c) 10 hr hydrogen charged and (d) 16.5 hr charged

な相として **Fig.12** (考察の便宜上(2)より再録する)に示すように分離し、Ni の水素化物に近い。図より明らかに水素吸蔵量と共にピーク位置の移動が甚しく、120 分チャージでは $a=3.70$ の格子定数をもつ面心立方格子の (200)

Photo.5 A pseudo-Kossel pattern of SUS 42 after hydrogen charge and aged

Fig.11 X-ray diffraction diagrams of 99% Ni, showing hydrogen charging process

Table 2 Angular positions of X-ray diffraction patterns from several phases

の相違はオーステナイトの安定度と関連して重要な問題である。

SUS 27, 32, 42 と Ni の量の多い鋼種程, ϵ' は顕著であり, (311) 面よりの回折線プロファイルを見ても水素化物のピークが大きく分離するのは Ni 量の多い場合であり, それは先にものべたように Ni の水素化物に近いものとなる (Fig.7(b), Fig.8(b), Fig.12). すなわち, Ni リッチのオーステナイトに水素が侵入して形成される中間相的な格子がオーステナイトの水素化物であろうと考えられる. この水素化物は不安定であって, 常温でも水素が逃散すると分解する.

常温時効によって水素が逃散し, 低角側に移動したピークが高角側にその角度位置を回復することが Fig.7 および Fig.10 より見られるが, 100 時間時効がすぎると再びやや低角側に移動する. 一たん, 水素侵入のため膨張した格子が水素の逃散に伴って収縮し, X 線回折ピークが高角側に回復するのであるが, オーステナイト格子中に飽和した水素濃度が低下すると, それと平衡存在していた水素化物が分解してその水素が再びオーステナイト格子中にでてくるからであろうと考えている. また一たん水素が侵入して転位が多数発生し, 数%引張りに相当する塑性変形を残した結晶の X 線回折図形はそのための拡がりを残して回復しない.

擬コッセル回折図形 Photo.1 で SUS 32, Photo.3 で SUS 42 の水素吸蔵過程における水素化物の形成過程が視覚的に判る. また各相の回折円から格子関係がわかる. 回折線がボケているため厳密な計算には誤差を生じるので, 適当な方法で計算をやり直さねばならないが, Photo.4 の (d)

ピーク位置と同じ $2\theta = 57.3^\circ$ 付近および (111) のピーク位置 $2\theta = 49.6^\circ$ 付近にピークが生じ, また 53.5° 付近に顕著な ϵ' (10.1) が発生する. ϵ' (10.1) のピークも水素量と共に低角側に移動するのであって, 水素侵入のための格子の膨張があると考えられる. SUS 27, 32 と 42 材におけるこ

Fig. 12 Formation process of hydride phases in SUS 42, with increasing charging times

(11) 浦地一義, 浜本 栄, 牟田正和: 金属学会誌, **36** (1972), 705.

は母結晶と ϵ' 相の格子関係を求めた一例であり, ϵ' の橢円軸と母相の橢円軸は約 2.5° ズレていることが判り, またそれぞれの β 角 (Fig. 1) からそれぞれの面のなす角度が読みとれる. 低倍率読み取り顕微鏡で読んで約 $20' \sim 40'$ の誤差が伴うが, $b=1 \text{ mm}$, $a=40 \text{ mm}$, $c=10 \text{ mm}$ で二重露光法によって, ϵ' および ϵ と母相の間には $(0001)_\epsilon // (111)_\tau$ および $(11\bar{2}0)_\epsilon // (10\bar{1})_\tau$ の関係が得られた.

軟鋼に水素チャージした時の擬コッセル回折図形は回折線の折れ曲がり, 途切れ等が極度に甚しく正確な読みも困難であった⁽¹¹⁾. しかしステンレス鋼の場合には, 回折線のボケることは認められるが, そのような現象は起こっていない. 直接にはプリスターその他表面近傍の大きい変形が起こっていないことを示すものであって, 水素による変形の機構が異なることがわかる. 現在不明の点について引き続き研究中である.

V. 総 括

以上の結果を要約すると次のようである.

(1) 水素を電解吸蔵せしめた場合, 不安定ないし準安定オーステナイト鋼 SUS 27, 32 では変態が発生し, α 相 (bcc) と ϵ 相 (hcp) が生ずる.

(2) その変態の過程は, まず ϵ' (hcp) 水素化物の相が生じ, 電解時間と共に水素量が飽和する頃から, ϵ (hcp) と α (bcc) が急に発生する. ϵ' は 53.5° 付近に $(10\cdot1)$ ピークを生ずる $a \approx 2.6$, $c \approx 4.15$, $c/a = 1.60$ の hcp 相であり, ϵ は 54.5° 付近に $(10\cdot1)$ ピークを有する $a = 2.562$, $c = 4.06$, $c/a = 1.585$ の hcp である.

(3) ここに水素吸蔵によって生じた ϵ' 相は, ϵ 相と同じ種類のものである. ϵ' および ϵ の格子関係は, $(0001)_\epsilon // (111)_\tau$ および $(11\bar{2}0)_\epsilon // (10\bar{1})_\tau$ であると推定される.

(4) ϵ' は常温時効によって消失するから, 中間相的な水素化物と思われる. オーステナイト固溶体の水素化物であろうと考えられるが, 水素の格子間位置その他不明であって明確に記述できない. 更に研究を続ける.