オーステナイト系不銹鋼の水素吸蔵についての X 線的研究*

蒲 地 一 義** 宮 田 節 夫***

An X-Ray Study on Hydrogen Absorption in Austenitic Stainless Steel

by

Kazuyoshi KAMACHI and Setsuo MIYATA

(Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Ube)

It is generally known that varieties of phenomena occur to austenitic stainless steel when hydrogen is introduced into it by the cathodic electrolytic method. Four sorts of austenitic stainless steels SUS 39, 27, 32 and 42 (Corresponds to AISI 301 304, 316 and 310) were examined. These specimens were prepared and hydrogen was introduced into them by the electrolytic method. The F.C.C. austenite was observed as transformed into B.C.C. Alpha and H.C.P. Epsilon, and at the same time, interstitial compounds of nickel were recognized. The effects of elastic stresses and pre-straining were also measured
(Received Aug. 18, 1969)

1 緒 言

金属材料における水素ぜい化の問題および水素吸蔵によって生ずる諸変化は工業的に重要な問題であるが、基礎的な研究が充分であるとはいえない状況であった。軟鋼材に水素が吸蔵されると塑性変形が起こることについて実験したが、その理由についての明確な解明は充分行っていない。オーステナイト系不銹鋼に水素が吸蔵されると軟鋼材の場合より明りような変化が起こるのであって、それらの変化は、 α (B.C.C.)相と ϵ (H.C.P.)相の生成および、X相Y相の生成である。この中、 α 相はオーステナイト系ステンレスに加工ひずみを加へた場合に発生するものとまったく同じ相である。 ϵ 相も加工によって一部発生するものであって、stacking fault energy の低い合金では、 $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ の変化があるが、stacking fault energy の比較的にいって高い合金¹⁾の場合には、 $\gamma \rightarrow (\alpha + \epsilon)$ の変化ををするといわれている。われわれは Ni 含有量の異なった四種類のオーステナイト系ステンレス鋼に水素を吸蔵せしめてX線的に実験した結果、 $\gamma \rightarrow (\alpha + \epsilon)$ の変態を起こすと同時に、上述の2つの異相が生成することを認めた。2つの異相はX相およびY相であって、Niに関連する相である。これらオーステナイト系ステンレス鋼に生ずる変態とそれが応力およびひずみによってどう影響されるかを研究したのでその結果について述べる。

2 実 験

* 原稿受理 昭和44年8月18日

** 正 会 員 山口大学工学部 宇部市常盤台

*** 学生会員 山口大学大学院 宇部市常盤台

Table I. Chemical compositions (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS 39	0.08	0.63	1.14	0.019	0.005	8.90	18.54	—
SUS 27	0.11	0.47	1.10	0.023	0.007	7.33	17.08	—
SUS 32	0.07	0.87	1.73	0.028	0.004	13.13	17.37	2.63
SUS 42	0.043	0.92	1.53	0.024	0.008	19.24	24.58	—

2・1 供試料

供試材料は SUS 27, 39, 32, 42 の四種類を選んだがそれぞれの化学成分はつぎのようである。

この四種は Ni の含有率が漸次増加しており、変態の状況が Ni の含有量によって異なるからである。

2・2 試験片

溶態化処理された如上の材料を短ざく状に切り、陰極電解法によって水素を装入した。電解液は10%硫酸溶液であり、 As_2O_3 を若干添加した。電流密度は $1 A/cm^2$ であった。陽極には炭素棒を用いた。

2・3 X線の条件

CoK α 線を主として用い、30 kVp, 10 mA である。Goniometer および記録速度は目的によって種々である。水素装入した試験片表面は黒ずんでおり、表面観察に適當でなく、またX線回折上、散乱の原因とならないよう硝酸10%溶液で表面をふき、水洗してX線試験に供した。

2・4 応力およびひずみの影響

応力が存在する状態でのこれら材料の挙動と予ひずみが水素吸蔵効果に及ぼす影響を見るため、種々の段

Fig. 1. Apparatus for hydrogen charging, under elastic stresses.

階の応力を負与して水素吸蔵せしめ、また、10~60%までの引張予ひずみを与え除荷した試験片に水素を吸蔵せしめた。Fig. 1に示すのは、均等曲げ応力下で水素を吸蔵せしめる装置である。

3 実験の結果

Fig. 2に SUS 27, SUS 39, Fig. 3に SUS 32, 42, についての変態相生成の状況を示す。水素を吸蔵せしめるのに15分も電解すると母相オーステナイトの回折線強度が減弱してくるとともに、 α または ϵ 相の回折線が現われ始める。30分ごとに測定してそのとき

Fig. 2. Peak height of transformed phases of α and ϵ , against hydrogen charged time in min., (SUS 27 and SUS 39)

Fig. 3. Peak height of matrix and produced ϵ phases, against hydrogen charged time in min., (SUS 32 and SUS 42)

の各相の回折線高さをプロットしたものである。状態図的には当然かもしれないが Ni %の少ない SUS 39, 27の順に α 相が多く生成している。これら回折線には他の回折線が近接し一部重畳するので、プロファイルの解析は中止した。水素吸蔵によって、母相の回折線は拡散するが、生成される α および ϵ 相の回折線もきわめて拡散した状態である。

SUS 32, 42 については、変態相は ϵ 相のみ認められるが、回折線の拡散およびその回折線の角度位置の水素量による揺動がはなはだしい。 ϵ 相生成の状況の

Fig. 4. Formation process of ϵ phase and γ phase.

一例を Fig. 4 に示す. この図はもっとも顕著な変化を示しわかりやすい SUS 42 についての例であって, as received, および 15 分, 30 分, 60 分, 120 分それぞれ水素電解挿入したときの X 線回折図形であって, 母 γ 相の回折線が減弱し, かつ, ϵ 相および χ 相が生成されていく状況を見ることができる. この水素吸蔵の過程で硬度が高くなり, 大略水素吸蔵量が飽和すると同じ時間で硬度の上昇も一定値に近づくようである. Fig. 5 は硬度を水素吸蔵のための電解時間に対してプロットした曲線である.

Fig. 5. Micro Vickers hardness against charging time (hrs).

応力が働いている場合およびひずみが存在する場合には, マルテンサイト型, 変態は当然その影響を受けるものと思われる. また, 実用上, 応力下におけるステンレス鋼の内部挙動は複雑であり重要でもある. ここに 20 kg/mm^2 の静荷重を受けた場合のこれらの変態についての測定データを示す. Fig. 6 は均等曲げを

Fig. 6. Relationship between cathodic charging time and transformation of α (110) and ϵ (10.1) phase of SUS 39 under stress.

与へた応力下で水素を吸蔵せしめ, そのときの変態生成相の回折強度を電解時間に対してプロットした曲線である. 中実丸印は圧縮応力下でのものであり, 中空丸印は引張応力下のものである. また二重の丸印は無応力下のものである. 図より見れば圧縮応力下における状態のほうが引張応力下におけるより変態がより多く起こることがわかる. また, 塑性ひずみがあれば

Fig. 7. (a) Relationship between strain and phase transformation of ϵ -phase (10.1) produced by cathodic charging of prestrained SUS 32 and SUS 42 for 3 hrs charged.

Fig. 7. (b) Relationship between strain and phase transformation of γ (111), α (110) and ϵ (10.1) phase, produced by cathodic charging of prestrained, and cold-work strained SUS 39.

Fig. 7 の曲線からわかるように変態は起こりにくくなる。Fig. 7 (a)は予ひずみを与へた材料に水素を電解挿入して得た SUS 32, 42 材の ϵ 相の回折線強度である。(b)は SUS 39 の場合で予ひずみの影響を α と ϵ について示したものである。

以上のようにして、オーステナイト系ステンレス鋼に水素を電解挿入すると変態が起こるが、変態生成した α 相および ϵ 相は、SUS 39, 27, および 32 材については安定に存在する。すなわち、水素吸蔵せしめた材料を常温に放置し時効せしめると、母相 γ の回折線強度はやや回復するが、常温では完全に元の状態には回復しないで、 α および ϵ の変態相は残留し安定に存在する。

しかしながら、SUS 42 材については、 ϵ 相は、不安定であり、数十時間の時効でその回折線は消失する。硬度は四鋼種いずれの場合にも、時効によって元の値まで回復する。Fig. 8 は、SUS 39, 27 材 Fig. 9 (a) (b)はそれぞれ SUS 32 および 42 の時効による回折線

Fig. 8. The change of peak height in aging process at room temperature, about SUS 27 and SUS 39.

Fig. 9. The change of peak height in aging process at room temperature.

Fig. 10. Micro Vickers hardness against aging time (hrs).

強度の変化を示す曲線である。Fig. 10 は硬度の曲線が時効とともに硬度が回復することを示している。もう一つ注目すべき現象は水素吸蔵によって試料表面にき裂が多く発生するが、このき裂は時効中にその幅を広げるようである。その機構については充分明らかでないが、転位の coplaner movement によるという考え方もある。Fig. 11 に Replica で表面のき裂を観察した写真を例示する。水素の挿入直後に顕微鏡下に試料を置き連続的に観察するとき裂が次第に鮮明になり、その幅を広げることがうかがえる。Fig. 12 は水素挿入直後から4分、10分、30分放置する間に表面のき裂の幅が広がり鮮明になるとともに pitting が大きくなる様子を示す光学顕微鏡写真である。

Fig. 11. Microcracks, produced by hydrogen charge, on the surface of SUS 39 plate.

4 考 察

まず、実験の結果から、これらの鋼種は水素がその結晶格子間に浸入したために、 $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \epsilon$ の変態または $\gamma \rightarrow \epsilon$ の変態を起こすことが確認される。“ $\alpha + \epsilon$ ” また

Fig. 12. Opening of cracks and pitting growth on the surface of SUS 39 plate, in the aging process.

は“ ϵ ”が生成するため γ 相の回折線強度が減弱するのは当然の帰結である。ただし水素の吸蔵される表面からの深さは数十ミクロンであって、X線の浸透深さよりやや浅く定量測定は困難であると思われる。変態生成相の中、 α 相は加工によって誘発される α 相と同種のものであると考えられ、この点は細束X線写真によって確かめることができる。Fig. 13は30%加工試料および水素3時間吸蔵試料の細束X線写真である。外側の回折線は γ (311)で内側の回折線は α (310)である。

ディフラクトメータのチャート上で母相および α 相の回折線ははなはだ拡散しているが、写真上において比較すると、母相は加工による拡散程ははなはだしいも

(a) 30% elongation (SUS 39)
(b) H_2 3hrs charged (SUS 39)

Fig. 13. Micro beam X-ray patterns.

のではない。 α 相の回折線は同様の拡散を示している。これらの変態相は常温では安定である。これに対して、同時に生成するY相は純ニッケルに水素吸蔵せしめて発生する面心立方格子であってその格子常数は、約 $3.7 \text{ \AA}$ と計算されるがその回折線の角度位置の変化ははなはだしい。そしてY相は時効すると消失するのであって、これは水素とニッケルの原子直径比が0.3前後の小さい値を示すことから考えても浸入型化合物であることが推定される。X相に関しては、実はそのピークがきわめて弱いものであるほか、母相およびY相のピークときわめて接近していること、時効によってすみやかに消失することなどからやや測定が困難であるが大略 H. C. P. かもしれないと推察することができる。そうであればX相の生成の条件から考えて、多分、浸入型化合物としてできた $a=3.7 \text{ \AA}$ の面心立方Y相が飽和量以上の水素挿入によって再度、F.C.C. $\rightarrow$ H.C.P. の変態を起こして生じた格子であると考えればその生成については説明される。J. W. Christian の機構で F.C.C. $\rightarrow$ H.C.P. 変態が起こるとすれば、Yの格子常数約 $a=3.7 \text{ \AA}$ で H. C. P. の格子常数約 $a=2.66 \text{ c}=4.3$ として $c/a=1.62$ であるから、2枚の原子面ごとに $a/6 [11\bar{2}]_F$ のズレを起こして変態するという機構で説明できるわけである。H. C. P. が Ni に形成されることについては、LcClerc および Michel (1939) が Co ふん囲気中で、数日間 170°C に保持すると $a=2.56 \text{ c}=43.2 \text{ KX}$, $c/a=1.63$ の Carlwde ができると報告しており⁴⁾、また Bussem および Gross (1934) は Ni に水素を高温で (400°C 以下) 長時間保持すると $a=2.645 \text{ c}=4.312 \text{ KX}$, $c/a=1.63$ の Hydride ができると述べている⁵⁾ほか、G. Bredig および E. Schwarz von Bergkampff は⁶⁾ $a=2.60 \text{ c}=4.15 \text{ c/a}=1.60$ の H.C.P. Ni について報告しているが、ステンレス鋼中にかかるYまたはX相が生成することについては報告がないと思われる。この変態に関しては稿を新たに述べるつもりである。

変態の機構と関連して重要なことは、予ひずみ量の増加に伴って変態生成量が少なくなることであって、10%を越える変形過程では、多結晶体中、多くの転位源から出発した転位がその相互作用で動きがたくなること、と変形のため、sub-structure が発達して、 1μ 以下の領域となり、転位がセル壁に吸収され長範囲にわたる転位の移動に基づく積層欠陥、変態相が形成されがたくなことに起因するものと考えられる。加工ひずみによって格子がわい曲し、水素の吸蔵量も多少減少することはあっても、変態量の変化程大きいものではない。

弾性域の応力下では特に圧縮応力下の場合が変態量が多いが水素を入れた場合圧縮応力が発生するが、引

張応力下では水素吸蔵による圧縮応力とでたがいになり、ちけしあい変態誘起傾向が抑制され圧縮応力下では逆に助長されるものと思われる。

これは変態生成量特に α 相が圧縮、無応力、引張応力下の順に多くなっていることからわかる。

時効中、時間とともに硬度が減少してくる傾向はすべての鋼種に見られるものであって、 α 、 ϵ 相が残留する鋼種も、SUS 42 のように ϵ 相が消失するものにあっても共通の傾向である。しかし、SUS 39 は硬度の増加が少なく、 α 相は incoherent な状態に分離して存在するものと考えられ、硬度も時効後は初めよりやや高い値を示す。SUS 27, 32 は、 ϵ 相が多くまたは ϵ のみであって ϵ は母相に coherent に存在すると考えてよさそうである。SUS 42 は硬度の上昇は、27, 32と同様に大きい。時効後は、初めの値近くに硬度が減少し、 ϵ 相が分解することがわかる。

ϵ 相の回折線位置の変動が大きく格子常数の変化が大きいこと等考えあわせると、SUS 42 では、H. C. P. であっても、それは ϵ マルテンサイトではなく、一種の浸入型化合物であるかもしれないが、この辺はさらに考えてみたい。

水素吸蔵過程においてき裂が生成し、時効中にその幅が広がる点については顕微鏡下でよく観察されるが、さきに述べられたような多くの転位の coplaner movement のみでは説明しがたい点もあるのでさらに研究してみたい。

5 総 括

以上の研究の結果をまとめてみると、

(1) オーステナイト系不銹鋼に水素を電解挿入した場合、 α (B.C.C.), ϵ (H.C.P.), γ (F.C.C.), X (H.C.P.)の相ができる。前二者はマルテンサイト変態であると考えられるが、あとの γ は水素による浸入型化合物

であり、 X はさらにその浸入型化合物が変態したものであると推定した。これらの浸入型化合物はステンレス中の Ni に関連するものである。変態は $\gamma \rightarrow \alpha + \epsilon$ 型であった。

(2) 変態生成した α および ϵ 相は、SUS 27, 39, 32材については常温で安定に存在するが、SUS 42 については不安定である。したがって、SUS 42 材の ϵ 相と思われる H. C. P. 相は浸入型化合物の一種ではないかと考えられる。

(3) 弾性応力下にあつては、上述の変態は推進されるが、予ひずみが存在すると変態は抑制される。

(4) 水素吸蔵時にき裂が発生し、時効の過程においてその幅が広がる。

以上のような内容が明らかとなったがなお検付すべき点が少なくない。文献の複写その他において、ご便宜をおはかりくださった京都大学坂本芳一氏に謝意を表する次第である。

(昭和44年7月19日 第8回X線材料強度に関するシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) Holyworth, M. L., and M. R. Louthan Jr., "Corrosion" **24**, No. 4 spl 110 (1968).
- 2) HumeRothery, W., and G. V. Raynor, "The Structure of Metals and Alloys" Pergamon Press., London 216 (1954)
- 3) Chritian, J. W., Proc. Roy Soc., **A206** 51 (1951); Katoval, P. S., and R. W. K. Honeycomb, "Sixth Inter. Cong. Electron Microscopy" p. 471 (1966).
- 4) Peason, W. B., "Hand Book of Lattice, Spacing and Structure of Metals" p. 973 (1958) Pergamon Press., London
- 5) *ibid* p. 780
- 6) Bredig, von G., und E. Schwary von Bergkampff, Z. F. Phys. Chem. Supplem., **172** S (1931).