オーステナイト系ステンレス鋼における 水素化物のX線的研究*

蒲 地 一 義** 峠

陸*** 中 乗 敬 之***

X-Ray Study of Hydrides in Austenitic Stainless Steels

by

Kazuyoshi KAMACHI, Mutsumi TOGE and Takayuki NAKANORI

(Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Ube)

Electrolytical charging of hydrogen into austenitic stainless steels induces a phase transformation from austenite to martensite and hydride formation. The behaviours of these phases have been studied by X-ray diffraction analysis.

Hydrides formation was found to be dependent on the nickel content and charged hydrogen concentration in steel. Diffraction analysis of the specimen cathodic-charged at 60°C revealed the formation of hydride phases [ϵ' (*c.p.h.*) and Y_1 , Y_2 (*F.C.C.*)]. The hydride phases were stable at -78°C, but as temperature is raised gradually from -78°C to room temperature, they become unstable and the martensitic phases were formed.

The order of the phase transformation by cathodic charge of hydrogen was

in the charging process, and

in the aging process.

(Received June 21, 1976)

1 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼に陰極電解法によって水素を吸蔵せしめると水素化物が生成し、変態が誘起されることについて従来報告してきた。Vaughan^{1,2)}らは α' -マルテンサイトと水素化物相を生じるとし、Holtzworth⁴⁾らはこの水素化物相を水素吸蔵により誘起された ϵ -マルテンサイト相と考えた。岡田ら⁵⁾、大谷ら⁶⁾によっても相変態についてX線的に研究がなされ

ている。これらの現象はオーステナイトの安定度と関連がある。したがって合金中の Ni 量とも密接に関係する。

本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼に重点を置いて、水素化物相と変態相およびそれらの生成過程と挙動について、X線的に観察を行った。水素化物は低温で安定な相であるので、低温試料台によって温度を変化させてX線回折を行い、その挙動を詳しく調

Table I. Chemical composition (wt. %).

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Co
SUS 304	0.06	0.55	1.09	0.027	0.013	8.96	18.31	0.04	0.08	—
SUS 316	0.06	0.74	1.75	0.026	0.006	12.91	17.39	2.48	0.22	—
SUS 310S	0.043	0.92	1.53	0.024	0.008	19.24	24.58	—	—	—
Fe-31%Ni	0.02	0.04	0.06	—	—	30.8	—	—	0.11	0.44
Fe-32%Ni	0.023	0.03	0.06	—	—	32.3	—	—	—	0.06

* 原稿受理 昭和51年6月21日

** 正会員 山口大学工学部 宇部市常盤台

*** 山口大学工学部 宇部市常盤台

Fig. 1. A cryostat for X-ray diffraction studies.

べた。

2 供試材および実験方法

2・1 供試材

供試材はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304, 316, 310S と Fe-31, 32% Ni 合金であって, その組成を Table I に示す。試片は 0.8mm 厚とし, 20 mm×50 mm の短冊型に切断して用いた。溶体化処理は 1050℃で厚さ 1 mm について 10 min 保持した後油冷した。表面は電解研磨を施して光沢面とし実験に供した。

2・2 実験方法

水素吸蔵は陰極電解法により行った。電解液は As_2O_3 を 340 mg/l 加えた 0.1 規定 H_2SO_4 溶液に白金線陽極を用いた。電流密度は 0.02 Amp/cm² とした。また吸蔵温度は 20℃と 60℃とした。60℃で吸蔵すると水素化物は顕著に生成することから常温の場合と比較するため行った。

次の二つの目的で低温試料台を作成した。(1)水素吸蔵された試片の温度を低温に保つことによって水素化物相を安定させてX線回折を行うこと。(2)徐々に昇温させて, 水素化物相および変態相の挙動を詳しく観察すること。その外観を Fig.1 に示す。試片はメタノールとドライアイスで 1:1 で混合したもの, あるいは液体窒素によって -78℃, -196℃に冷却される。温度は銅-コンスタンタン熱電対を試料台に埋め込んで, 千野製25R型電子式指示記録計により記録した。

X線回折は島津製自動記録式X線回折装置 (VD-2) によって, Co ターゲット, Fe フィルタを用いて行った。管電圧は 30 kVp, 管電流は 10 mA とした。

3 実験結果および考察

3・1 水素化物の生成

Fig.2 は SUS 304 について各吸蔵時間ごとの peak の変化を $2\theta=48^\circ\sim 61^\circ$ の範囲で示したものである。電解液の温度を 20℃として 15 min 吸蔵を行うと 2θ

SUS 304 H_2 charge at 20℃

Fig. 2. X-ray diffraction patterns. Effect of hydrogen charge at room temperature. (SUS 304)

$\approx 53^\circ$ 付近に新しい peak が現れ, 吸蔵時間の増加と共にその回折強度が増すことがわかる。この peak は $a=2.65 \text{ \AA}$, $c=4.31 \text{ \AA}$, $c/a=1.63$ の h. c. p. 構造

Fig. 3. An X-ray diffraction pattern. Hydride phases produced by cathodic charging at 60°C. (SUS 304)

Fig. 4. An X-ray diffraction pattern. Effect of 10 min hydrogen charge at 60°C. (SUS 304)

とした場合の (10.1) 面からの peak と一致する。これは水素吸蔵により生成した ϵ 相であるので ϵ' 相とする。また γ 相の低角側に膨みがみられる。この膨みはオーステナイト母相のマトリックスのピーク全体が低角側にシフトしているのではないことから、母相表面の薄い層に水素原子が侵入したことによる、格子の膨張を示していると思われる。さらに吸蔵を続けると $2\theta = 50^\circ$ および 58° にわずかな peak が観察され 60 min 吸蔵したとき最も顕著となる。この peak を生ずる生成相を γ 相と呼ぶ。 γ 相は γ 相の (220), (311), (222) 各面にも随伴し、それぞれ明らかな peak を形成するものであって、単なる膨張した母相とは考えられないことから、f.c.c. 格子を有する水素化物相と考えられる。 ϵ' 相および γ 相は水素吸蔵により生成し、変態相が誘起される以前の段階では吸蔵される水素量の増加に従って回折強度は強まる。ステンレスは Fe, Cr, Ni の固溶態であるのでオーステナイトの水素化物 (Hydride) と考えられる。

Fig. 3 は SUS 304 に 60°C で 10 min 水素吸蔵せしめたときのチャートである。 $\epsilon'(10.1)$ 面からの peak は非常に大きくブロードである。また γ 相もはっきり

Fig. 5. X-ray diffraction patterns. Effect of 30 min hydrogen charge at room temperature. (a) SUS 316 (b) SUS 310S

認められる。高温では多量の水素が吸蔵されると考えられ、Y相は二種類生成した。このとき格子定数の大きい方を Y_1 相、小さい方を Y_2 相とした。Fig. 4 は全角チャートであるが、オーステナイトの各面の peak に随伴してY相が現れることがよくわかる。これより求めた格子定数は Y_1 相が $3.76 \text{ \AA}$ 、 Y_2 相が $3.65 \text{ \AA}$ であった。 ϵ' 相は、 $a=2.68 \text{ \AA}$ 、 $c=4.18 \text{ \AA}$ 、 $c/a=1.56$ となり、 20°C の場合より c/a の値が小さくなっている。このように水素化物相は吸蔵温度を高くすると、合金中の水素溶解量が増加し、生成が顕著となる。

つぎに Ni 量の異なる場合の水素化物の生成の違いを示した。Fig. 5 (a) は SUS 316 に 20°C で 30 min 水素吸蔵を行ったときのチャートである。オーステナイトの peak の低角側の膨みは大きく、とくに $\gamma(111)$ 面からの peak はブロードになっている。これは $Y(111)$ 面と $\gamma(111)$ 面からの peak が重畳したためである。(b) は SUS 310S に同じ条件で水素を吸蔵せしめたものであるが、peak はさらにブロードとなっている。 $\epsilon'(10 \cdot 1)$ 面からの peak は SUS 316 に比べて回折

強度がかなり大きい。また Y 相も Y_1 相と Y_2 相がはっきり区別される。

Fig. 6 は SUS 310S に 60°C で 10 min 水素を吸蔵せしめた場合のチャートであるが、水素化物相からの peak は回折強度が非常に強い。 Y_1 相はオーステナイトの peak よりも大きくブロードである。これは水素化物が多量に生成していることを示している。

Fig. 7 に示すのは Ni 量がさらに多い Fe-32% Ni 合金に水素を 10 hr 吸蔵せしめたときの全角チャートである。この場合もステンレスと同様に Y 相が生成するが、 ϵ' 相は観察されなかった。Y 相からの回折強度が非常に強いのは吸蔵時間が長いためとも考えられるが、Ni 量に原因すると考えるべきであろう。 Y_1 相、 Y_2 相の格子定数は $3.655 \text{ \AA}$ と $3.633 \text{ \AA}$ となった。

このように水素化物の生成には合金中の Ni 量と、吸蔵される水素量とが密接に関連していると考えられる。つまり Ni 量の多い鋼種ほど、また吸蔵水素量が多いほど生成量は多く、とくに Y 相が顕著となる。このことから不安定形よりも準安定形、安定形オーステ

Fig. 6. An X-ray diffraction pattern. Hydride phases produced by cathodic charging at 60°C . (SUS 310S)

Fig. 7. An X-ray diffraction pattern. Effect of 10 hr hydrogen charge at room temperature. (Fe-32% Ni)

ナイトの鋼種の方が水素化物を形成し易いと思われる。

水素化物相は不安定相であって、水素量によって格子定数を変化することを Fig. 8 に示す。これは SUS 310S の吸蔵過程における peak 位置の変化を、Y 相が最も顕著に現れる (200) 面について観察したものである。水素吸蔵 30 min では Y 相は一つであり $2\theta = 58.6^\circ$ にあるが、60 min では Y_1 相と Y_2 相に分離している。以後 Y_2 相は回折位置をほとんど変化させないが、 Y_1 相はさらに低角度側へシフトする。しかし $2\theta = 57^\circ$ 付近までシフトするとほぼ停止して動かない。これは吸蔵される水素量に飽和点があるためと考えられる。このときオーステナイトの peak は Y 相の生成と共に peak 高さが減少し、若干低角度側へシフトしている。このことは水素化物相の生成ばかりでなく、母相格子内にも水素原子が侵入していることを示している。

Fig. 8. Change of peak position of hydride phase by cathodic charging at 20°C . (SUS 310S)

水素化物相は単に水素吸蔵時間が増加すれば多く生成するというものではない。生成量はオーステナイトの安定性と多分に関係があることは前にも述べた。水素化物の生成が母相に与える影響などについて以下に述べる。

3・2 水素化物相と変態相の関係

Fig. 2 に示したように吸蔵時間の増加と共に ϵ' 相の peak は顕著となり低角度側へシフトする。さらに吸蔵を続けると peak はブロードとなって $2\theta = 52.3^\circ$ に新しい peak が分離してくる。これは α' マルテンサイト (110) 面からの peak が重畳して現れた結果である。3 hr 吸蔵では α' 相の peak はさらに増大

し、 ϵ' 相 (10・1) 面からの peak はブロードになりながら高角度側へシフトする。ここで注目されるのは α' 相の分離が始まると Y 相が消滅することである。また ϵ' 相の peak がブロードになるのは ϵ' 水素化物相と ϵ マルテンサイト相の peak が重畳しているからであると思われる。これについては後の昇温時効のところで明らかにする。以上の結果から吸蔵による変態相生成の順序は

であると思われる。ここで α'_H , ϵ_H は水素誘起マルテンサイトの意味である。(以下同様)

3・3 室温時効過程における各相の変化

Fig. 9 は SUS 304 について 20°C で 15 min 水素吸蔵を行った後、室温下で時効させたときのプロファイルの変化である。 ϵ' 相 (10・1) 面からの peak は時効時間の増加と共に高角度側へシフトし、ブロードになっていく。シフトの原因は水素原子の拡散による格子定数の変化であり、ブロードとなるのは ϵ_H マルテンサイト (10・1) 面からの peak が重畳するためであると考えられる。 ϵ' の peak のシフトとブロードについて、45 min 時効した頃から $2\theta = 52.3^\circ$ に α'_H マルテンサイト (110) 面の peak が現れる。このよう

Fig. 9. X-ray diffraction patterns. Effect of aging time after 15 min hydrogen charge. (SUS 304)

に水素化物相は室温下で不安定相であり、吸蔵過程と同様の変態が誘起される。このときの変態順序は $\gamma \rightarrow \text{hydride } (\epsilon' + Y) \rightarrow \epsilon_H \rightarrow \epsilon_H + \alpha'_H$ であると思われる。

3・4 低温保持および昇温過程での各相の挙動

Fig. 10 は20℃で15 min 水素吸蔵した後-78℃で一定時間保持したときのプロファイルである。ここでわかることは、 ϵ' (10・1) 面からの peak は2 hr 保持した場合でも、回折位置と強度に変化がみられないことである。つまり低温では水素化物相は安定であるといえる。その後室温中で15 hr 保持したときのプロファイルを一番上に示すが、変態相が誘起されている。すなわち水素化物相が変化しなければ変態相も誘起されないということである。

つぎに60℃にて10 min 水素吸蔵後-78℃に冷却し、その後徐々に昇温時効させたときのプロファイルの変化を Fig. 11 に示す。吸蔵直後ではオーステナイトの peak は強度が著しく低下しており、低角度に大きく広がった形になっている。2 θ =48.7°と56.8°に Y_1 相の peak がはっきりと現れており、多量の水素化物相が生成していることを示している。 ϵ' (10・1)

面からの peak は2 θ =52.7°にある。-28℃までの昇温過程においては ϵ' 相、 Y 相共に安定で変化がみられない。さらに昇温すると、 ϵ' 相および Y 相の peak は高角度側へシフトし始める。そして ϵ' 相の peak は対称性を失い α'_H マルテンサイト (110) 面からの peak が重畳してくる。 α'_H 相の peak の成長につれて2 θ =54.7°付近に ϵ_H マルテンサイト (10・1) 面からの peak が現れる。また ϵ_H 相の誘起と同じ頃 Y_1 相の peak は消滅している。さらに変態相が生成し水素化物相が消滅するとき、オーステナイト母相からの peak は低角度側へわずかにシフトしており、格子が膨張したことを示している。これは分解した水素化物中の水素原子が母相の格子内に拡散したためと考えられる。この場合の変態相の生成順序は

であると考えられる。この順序は吸蔵過程の場合と同じである。吸蔵過程においては変態は鋼中の水素濃度が高い状態で起っている。60℃で10 min 水素吸蔵した場合では水素化物相の生成が顕著であり、水素濃度が非常に高い状態であると考えられることから、変態相の生成順序が同じであると思われる。

Fig. 12 は Fig. 11 のプロファイルの一部を書き抜いたものであるが、 α'_H 相 (110)、 ϵ' 相 (10・1)、 ϵ_H 相 (10・1) 各面からの peak がはっきり区別できることを示している。これにより吸蔵直後に生成する ϵ' 相が、従来報告されてきたようなマルテンサイトではなくて、水素化物相であり、時効過程によりマルテンサイトが生成することが明らかになった。吸蔵過程において ϵ' 相の peak がブロードになるのも、 ϵ' 相と ϵ_H 相の peak が重畳するためであることが明らかになった。

4 結 論

以上の実験結果より次のことが明らかになった。

(1) オーステナイト系ステンレス鋼に陰極電解法によって水素を吸蔵せしめると、化学組成が (Fe, Ni, Cr) $_x$ H $_y$ と考えられる h. c. p. ϵ' 相、および f. c. c. Y 相の二種類の水素化物相 (Hydride) が生成する。さらに変態相である b. c. c. α'_H 相および h. c. p. ϵ_H 相が誘起される。

(2) 水素化物相は鋼中の Ni 量が多いほど、また吸蔵温度が高いほど生成が顕著である。この相は低温では安定な相であるが、温度上昇によって不安定となり格子定数が変化する。さらに変態相が誘起されると水素化物相は分解消滅する。

(3) SUS 304 の場合、吸蔵過程での変態相の生成順序は

であり、時効過程では

Fig. 10. Effect of aging temperature for hydrogen induced transformation. Aging at -78℃ after 15 min hydrogen charge. (SUS 304)

Fig. 11. Effect of aging time at increasing temperature gradually from -78°C to room temperature after 10 min hydrogen charge at 60°C . (SUS 304)

Fig. 12. Distinction between ϵ' and $(\epsilon_H + \alpha'_H)$ on X-ray diffraction pattern.

である。また高温吸蔵を行って低温から昇温時効を行うと、吸蔵過程と同様の変態順序で変態相が生成した。

(昭和51年7月10日 第13回材料強度に関するシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 蒲地一義, 宮田節夫, 衛藤正美, 日本金属学会誌, **33**, 824 (1969).
- 2) 蒲地一義, 峠 陸, 防食技術, **24**, 641 (1975).
- 3) Vaughan, D. A., D. I. Phalen, C.L. Peterson, and W.K. Boyd, Corrosion, **19**, 315 (1963).
- 4) Holtzworth, M.L., and M.R. Louthan, Jr., Corrosion, **24**, 110 (1968).
- 5) Okada, H., Y. Hosoi, and S. Abe, Corrosion, **26**, 183 (1970).
- 6) 大谷南海男, 浅野 滋, 藤島芳雄, 山樹義和, 日本金属学会誌, **37**, 746 (1973).