



研究ノート

# オーステナイト系ステンレス鋼の 水素誘起変態

峠 睦\*

## 1. はじめに

金属材料を水素環境等で長期間使用すると、水素の持つその小さな原子半径の故に、材料中への水素の侵入固溶が起こる。そのため、そこでの物理的特性および機械的性質は劣化し、水素脆性あるいは白点状欠陥に代表される水素に起因した現象が引き起こされる。これらの現象が高強度の体心立方格子 (bcc 格子) の金属材料において起こることは従来からよく知られている。更に、最近では面心立方格子 (fcc 格子) 金属であるオーステナイト系ステンレス鋼においても水素により脆化することが報告されており<sup>1)2)</sup>、大きな問題として注目されている。

そこで、ステンレス鋼における水素脆性の機構について考察するための一助として、水素をステンレス鋼中に導入 (以下水素吸蔵という) し、誘起、生成される現象 (水素誘起現象) を X線回折法を主力として多方面から調べた。本稿では紙面の関係上得られた結果の要点を示

す。

なお、試料への水素吸蔵は、材料中に高濃度の水素領域を実験室規模で容易に作り出すことのできる陰極電解法により行った。吸蔵温度は室温とし、吸蔵時間をパラメータとした。

## 2. 4つの水素誘起現象

ステンレス鋼における水素誘起現象は

- (i) 格子ひずみ (lattice distortion)
- (ii) 水素吸蔵相 (hydrogen absorbed phase)
- (iii) 相変態 (phase transformation)
- (iv) 表面クラック (surface cracks)

の4種類の現象に大別することができる。

図1はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304に水素吸蔵した時に認められる水素誘起現象の生成状況を模式的に示したものである。横軸は水素吸蔵時間を概念的にとったものであり、右に行く程その吸蔵時間は長くなり、材料中の水素濃度は高くなる。

上述の4種類の誘起現象についてみると以下

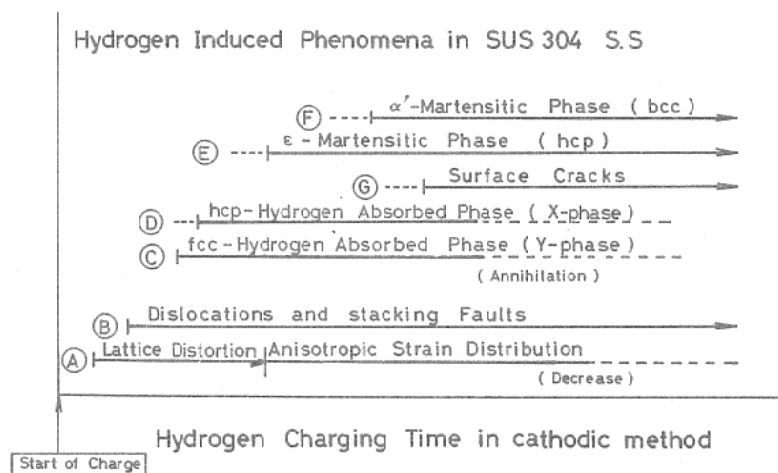


図1 オーステナイト系ステンレス鋼における水素誘起現象の模式図

\*峠 睦 (Mutsumi TOUGE), 大阪大学, 工学部, 機械工学科, 助手, 工学博士, 機械工学

のようになる。短時間の水素吸蔵により母相格子中に格子ひずみが発生する(図中④)。格子ひずみは水素の侵入固溶により母相の格子定数が初期値のそれより大きくなること、すなわち母相格子の膨張に相当し、⑤に示した転位および積層欠陥の発生を伴っている。更に吸蔵すると⑥⑦で示した水素吸蔵相が生成する。詳しく観察することにより fcc 型と hcp 型の水素吸蔵相に分けられ、前者を Y, 後者を X と記号した。相変態は⑧⑨に相当し、水素吸蔵15min の段階から観察されるようになる。変態相は  $\epsilon$  と記号した hcp 型の変態相と  $\alpha'$  と記号した bcc 型の変態相に分類される。これらの相はいずれも水素の侵入固溶によりマルテンサイト変態が誘起されたため観察された相である。⑩は試料表面に微細な直線状の表面クラックが発生することに相当し、以上の現象の中では時間的に最後に発生する。

これらの水素誘起現象の生成状況はオーステナイト系ステンレス鋼の鋼種の違い、特に Ni 含有量に依存して若干変化するが、詳しいことは以下の各論において示す。

### 3. 各 論

#### 3.1 水素吸蔵相

オーステナイト系ステンレス鋼に生成する水素吸蔵相には Y 相 (fcc) および X 相 (hcp) の二種類存在する。Y 相は母相オーステナイト格子が水素を過飽和に固溶することにより膨張したため生成した相であり、鋼中の Ni 含有量が増加するとその生成量は増加し、また室温では不安定である。一方、X 相は水素を過飽和に含んだ母相格子、すなわち Y 相中に誘起された変態相 ( $\epsilon$ -マルテンサイト) である。この X 相は積層欠陥 エネルギーがステンレス鋼より高い Fe-Ni 合金においては観察されない。

#### 3.2 変態相

ステンレス鋼の相変態は加工あるいは Ms 点以下の温度に冷却した場合に誘起されることはよく知られているが、水素の侵入固溶によっても  $\epsilon$  相 (hcp) および  $\alpha'$  (bcc) の変態相が誘起される<sup>3)4)</sup>。 $\epsilon$  相の格子定数はそれが誘起される場所での水素濃度の違いにより変化し、Y 相中

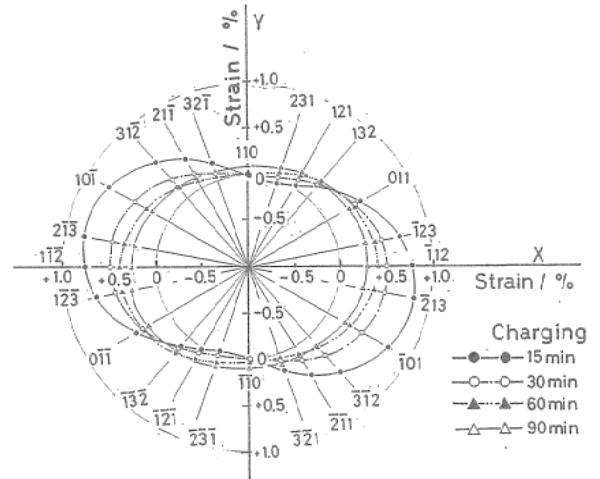


図2 単結晶内の任意断面内におけるひずみ分布曲線の変化

に誘起された場合 X 相として、またオーステナイト相中に誘起された場合  $\epsilon$  相として観察される。 $\alpha'$  相は X 相中に誘起される場合と、オーステナイト相中に  $\gamma \rightarrow \alpha'$  の直接変態により誘起される場合とが認められた。

加工、急冷および水素吸蔵により誘起される変態相の形態には若干差が認められるが、結晶構造、格子定数および熱的安定性はよく一致することから、これらの変態相は本質的には同種の変態相であると推定できる。変態誘起領域は水素濃度の非常に高い表面下 5~6  $\mu\text{m}$  に限られる。

#### 3.3 格子ひずみ

水素吸蔵により単結晶粒内に誘起される格子ひずみには図2に示すように明確な異方性が存在する<sup>5)</sup>。図2は粒内の任意の断面内におけるひずみ分布曲線を示したものであるが、その分布曲線の形状より、母相格子内の特定結晶面に水素の板状集合体の形成が推定できる。その様子を示した模式図が図3であり、これらの集合体の形成は水素吸蔵相である Y 相の生成に対応していると考えられる。

#### 3.4 表面クラック

ステンレス鋼の場合に観察される表面クラックは (111) 面に沿って発生する。表面クラックの発生する結晶面と水素の板状集合体の生成する結晶面との間には結晶学的な相関が認められ、水素の板状集合体が成長して表面クラック

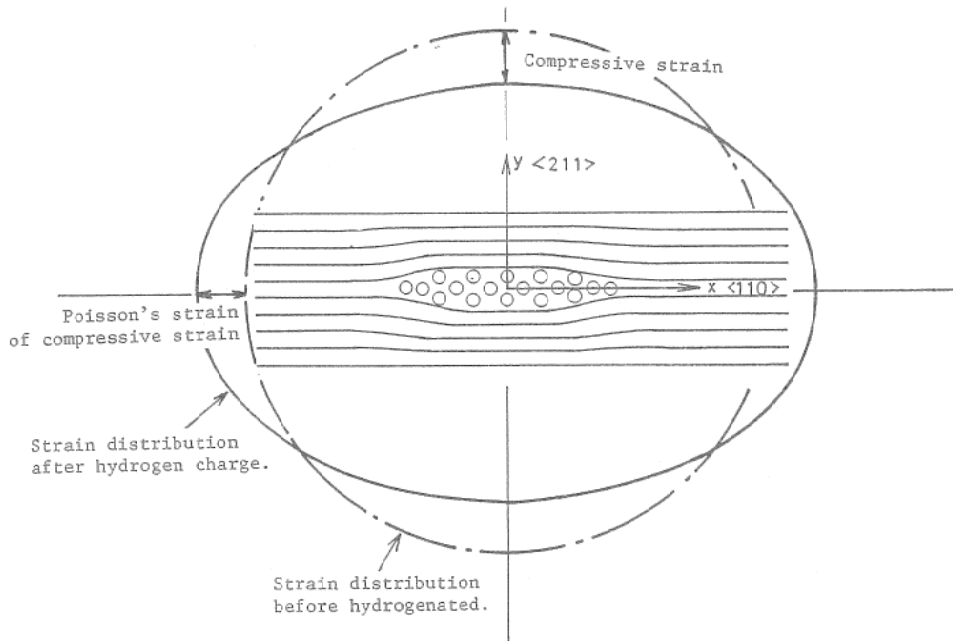


図3 水素の板状集合体の模式図

の発生に至ると推定できる。

#### 4. おわりに

以上はステンレス鋼に水素を高濃度に侵入固溶させた時に観察された諸現象であり、現場的にはこれ程の水素濃度に達するまでには相当の時間が必要であろう。しかし、材料を微視的に見た時、水素は格子欠陥や粒界、あるいは介在物、空孔等にトラップされ<sup>6)</sup>、その周囲の水素濃度の値より数百倍高いと考えられ、本稿で述べた水素誘起現象がこの高濃度の水素領域において誘起されることは十分に考えられる。従って、これらの水素誘起現象と水素脆性との因果関係の解明が今後の大きな課題となることは明らかであろう。最後に、若干本稿の筋道からははずれるが、水素によって材料が脆化すること

を防止するのはもちろん大切であるが、逆にこのことを積極的に利用する材料加工法の開発も興味ある問題としてここに示しておく。

#### 参考文献

- 1) J.A. Brooks and A.J. West: Metall. Trans., 12A (1981), 213.
- 2) C.L. Briant: Metall. Trans., 10A (1979), 181.
- 3) M.L. Holzworth and M.R. Louthan, Jr: Corrosion, 24 (1968), 110
- 4) 蒲地一嘉, 峠 陸: 日本金属学会誌, 40(1976), 821.
- 5) 峠 陸, 蒲地一嘉: 日本金属学会誌, 43 (1979), 1175.
- 6) Ch.A. Wert, in: Hydrogen in Metals, Eds. G. Alefeld and J. Völkl, vol. 2 (Springer Verlag, New York), 1978, pp 305-330.