

電解水素注入されたオーステナイトステンレス鋼中のマルテンサイト変態のX線回折法による研究

新井, 貴俊

九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻 : 住友金属工業 (株)

井藤, 勝弘

九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻

佃, 昇

九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻

<https://doi.org/10.15017/17315>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 15 (3), pp.285-290, 1993-12-01. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン :

権利関係 :

電解水素注入されたオーステナイトステンレス鋼中の マルテンサイト変態のX線回折法による研究

新井 貴 俊*・井 藤 勝 弘**・佃 昇***

(平成5年8月31日 受理)

X-ray Diffraction Study on the Martensitic Transformation in Cathodically Hydrogen Charged Austenitic Stainless Steels

Takatoshi ARAI, Katsuhiko ITOH and Noboru TSUKUDA

Cathodically hydrogen charged 304 and 316 stainless steels have been studied by means of x-ray diffraction. Both α' and ϵ martensites were formed by cathodic charging in solution treated samples, while, very small amount of ϵ phase and additional α' phase were formed in cold-worked samples. ϵ and α' phases revert to γ phase below 723 and 923 K, respectively.

The change of x-ray profiles during ageing comes from the change of the spatial distribution of hydrogen atoms. By fitting the observed profiles to those of calculated, the diffusion coefficient of hydrogen has been evaluated as $1.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, for both ϵ and γ phases.

1. 緒 言

オーステナイトステンレス鋼中の水素についてはこれまで多くの研究があるが、それは、オーステナイト鋼の水素脆化、マルテンサイト化などの実用的立場からの重要性による。オーステナイト系ステンレス鋼は高温強度や耐食性にすぐれていることから、計画では316ステンレス鋼は次期核融合実験炉 ITER の第一壁材、真空容器材として使用されることになっている。核融合環境下では材料は非常に大きな熱負荷、重照射下にある。プラズマ中の水素は第一壁構造材料中に侵入するが、これら熱負荷、表面変質、照射損傷は複合的に材料の劣化をもたらす。

オーステナイト系ステンレス鋼である304, 316鋼はfcc構造であり、 γ 相といわれている。水素を固溶することにより格子は弾性的に歪む。更に固溶させると弾性限を越え、塑性変形する。またこのとき一部マルテンサイト変態が生じる¹⁻⁹⁾。マルテンサイト相としては、hcp構造をもつ ϵ 相と、bcc構造の α' 相とが

ある。この変態は加速器によるイオン注入でも起こり¹⁰⁾、応力誘起変態であるとされている。これら変態相の生成は注入前の合金組成、転位密度、粒径と水素注入量に依存する。本研究は合金組成のことなる304, 316ステンレス鋼について、転位密度の小さい熱処理材、大きい加工材に種々の条件で水素注入をおこない水素誘起マルテンサイト変態相の出現とその安定性をX線回折により調べるものである。また、時効時間の増加によるX線プロファイルの変化から格子定数、水素の空間分布の時効時間依存性、水素の拡散係数を調べる。

2. 水素濃度分布とX線プロファイル

いま、試料表面から内部に侵入する水素濃度を C_0 、注入時間を t_c 、注入後の時間を t_a として、内部での水素濃度は次式で与えられる¹¹⁻¹²⁾。

$$C(x) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt_a}} \int_0^\infty \left\{ \exp\left[-\frac{(x-u)^2}{4Dt_a}\right] - \exp\left[-\frac{(x+u)^2}{4Dt_a}\right] \right\} \times \text{erfc}\left(-\frac{u}{2\sqrt{Dt_c}}\right) du \quad (1)$$

水素は格子間位置にあるが、室温では十分に結晶格

*高エネルギー物質科学専攻修士課程(現在 住友金属工業株)

**高エネルギー物質科学専攻修士課程

***高エネルギー物質科学専攻

子の間を動きまわっている。水素は結晶格子を膨張させるが、その量、 V_H はステンレス鋼について調べられていない。しかしながら、他の純金属の結果では物質によらず、約 30\AA^3 である。水素濃度に分布があるので格子の歪 $\epsilon(x)$ は一様でなく次式ようになる。

$$\epsilon(x) = \frac{1}{3} \frac{V_H}{V_c} C(x) \quad (2)$$

ここで、 V_c は原子1ヶ当たりの平均体積である。

X線プロファイルのピークの角度 α ($=2\theta$, θ : Bragg角) はそれぞれの反射の面間隔に対応している。格子歪 ϵ , 面間隔の変化 Δd とピークシフト $\Delta\alpha$ は、

$$\Delta\alpha = -2\tan\theta \frac{\Delta d}{d} = -2\epsilon \tan\theta \quad (3)$$

の関係にある。ピークシフト α と $\alpha + \Delta\alpha$ の間の領域で観測されるX線回折強度は反射にあずかる体積 $S\Delta x$ に比例する。ここで、 S は入射X線の面積、 Δx は深さである。一方、X線の強度は結晶中で吸収効果により $\exp(-\mu'x)$ だけ減少する。 μ' は実効吸収係数、 μ は線吸収係数であって、

$$\mu' = \mu \left\{ \frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\sin(2\theta - \omega)} \right\} \quad (4)$$

であり、 ω は入射X線と試料表面のなす角度である。

Fig. 1 に示すように、同じシフト量 α となる深さには2つの位置、 x_1, x_2 とがある。これらからX線プロファイルは、次式で与えられる。

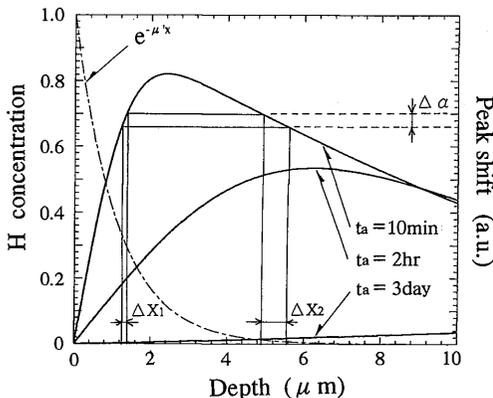


Fig. 1 Depth distribution of hydrogen and corresponding peak shift.

$$t_c = 22\text{hr}, D = 1.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}.$$

$$P_1(\alpha) d\alpha = I_0 K \{ \exp(-\mu'x_1) dx_1 + \exp(-\mu'x_2) dx_2 \} \quad (5)$$

水素に濃度分布のあることがプロファイルのブロードニングをもたらすことがわかる。実際に観測されるプロファイル $P(\alpha)$ は、 $P_1(\alpha)$ と結晶の残留歪、粒径や、入射X線の幅、広がり、検出器の分解能、などによるブロードニングプロファイル $P_2(\alpha)$ とのコンボリューションである。 $P_2(\alpha)$ は水素濃度には関係しないが、変態によって生じた新たな粒界や歪の寄与がある。そこで、我々は注入後十分時効された試料のプロファイルを $P_2(\alpha)$ として用いた。

3. 実験方法

市販304および316ステンレス鋼母材を圧延、切断により $10 \times 15 \times 0.25\text{mm}^3$ の寸法とし、化学研磨により 0.2mm^3 厚にしたものを加工材試料として用いた。更に 1323K で1時間溶体化処理し、急冷したものを熱処理材試料として用いた。電解水素注入は、陽極にPt電極、陰極に試料を置き、1Nの H_2SO_4 液中でおこなった。水素の試料表面での再結合を防止するために 0.25g/l の NaAsO_2 を加えている。注入の電流値は 10mA/cm^2 および 100mA/cm^2 であり、注入時間は1時間、22時間、90時間おこなった。

X線回折実験はX線ラインプロファイルを測定し、各相の面反射の強度、ピーク位置など定めるものである。X線発生装置は、理学電機製回転対陰極型RU-300であり、運転条件は $50\text{kV}-200\text{mA}$ である。Siモノクロメータによる単色化 $\text{Cr K}\alpha$ 特性X線を用いた。X線の検出には弯曲型位置敏感型X線検出器(PSPC)を用いた。注入後ただちにX線回折装置にマウントし、ある時間間隔で室温で測定した。

マルテンサイト相の安定性を調べるために、1週間以上室温において時効した試料について、室温から 1023K までの等時焼鈍実験をおこなった。焼鈍時間は30分である。

4. 結果

Fig. 2, Fig. 3 に304, 316鋼の加工材、熱処理材の水素未注入材、注入材のX線プロファイルを示す。未注入材は、熱処理材では γ 相の $(111)_\gamma$, $(002)_\gamma$ ピークのみが観測されるが、加工材ではマルテンサイト相の α' 相 $(110)_\alpha'$ も観測される。この α' 相は加工

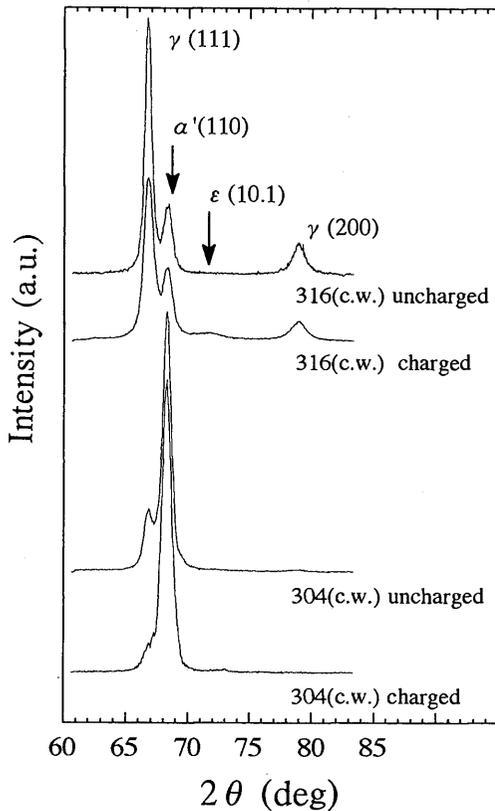


Fig. 2 X-ray diffraction profiles of cold worked 304 and 316 stainless steels before and after hydrogen charging and ageing during 1 week.

による応力誘起マルテンサイト変態によって導入されたものである。この相は溶体化処理により除去される。この α' 相の割合は304鋼の方が316鋼より多い。

水素注入により熱処理材では ϵ 相と α' 相が導入されていることがわかる。304鋼と316鋼の比較では、304鋼の方がやや α' 相の割合が多い。一方、加工材ではほとんど変化がない。変態の有無にかかわらず、注入によりすべてのプロファイルはブロードになる。

注入後の熱処理材についてのX線プロファイルの時効時間依存性をFig. 4に示す。注入直後、プロファイルは母相である γ 相、マルテンサイト相の ϵ および α' 相はブロードである。とくに ϵ 相、 γ 相は顕著であり、また非対称である。時効時間の増大につれてプロファイルはシャープになるが注入前よりはブロード

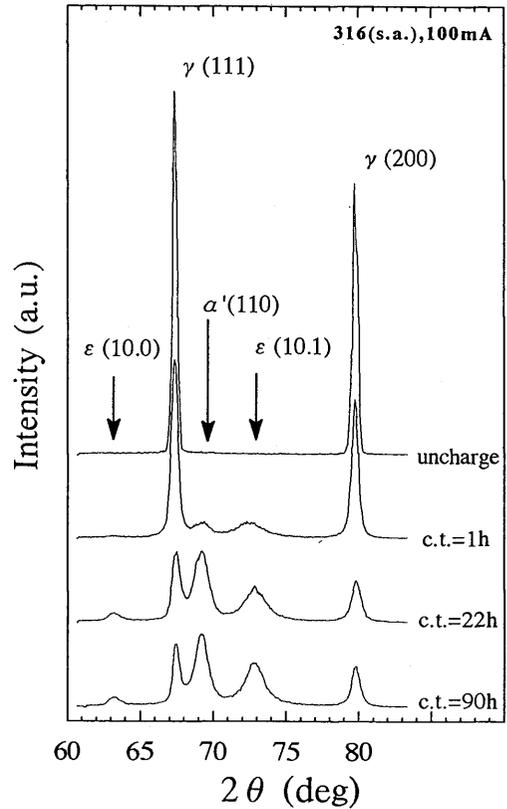


Fig. 3 X-ray diffraction profiles of solution-treated 316 stainless steel after hydrogen charging with various charging time and ageing during 1 week.

である。 ϵ 相 γ 相のプロファイルのピーク位置は高角側にシフトするが α' 相のそれはシフトしない。このことは、 α' 相中の水素濃度は注入直後でもすでに非常に低いことを示している。プロファイルのピーク位置から求めた注入直後の平均の格子膨張は、 ϵ 相で2.1%、 γ 相で1.2%であり、 ϵ 相中の水素濃度が相中のそれより大きい。また、 ϵ 相のプロファイルの強度は時効時間の増大につれ減少している。このことは、 ϵ 相は水素の放出により α' 相、 γ 相へと変態が進行することを示している。

格子歪の回復から(1)式を用いてステンレス鋼中の水素の拡散係数を求めることができる。その結果をFig. 5に示す。 ϵ 相、 γ 相中での拡散係数はほぼ同じで、 $1.0 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ であった。

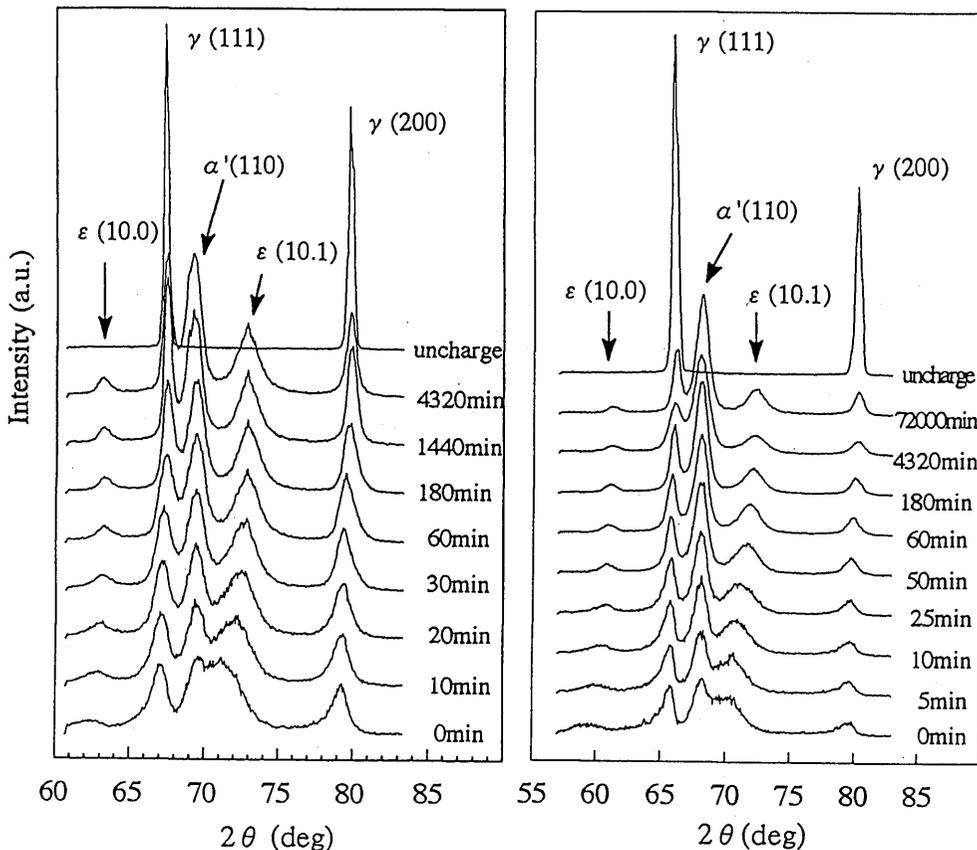


Fig. 4 X-ray diffraction profiles of solution-treated 316 stainless steel before and after hydrogen charging and ageing during indicated time.

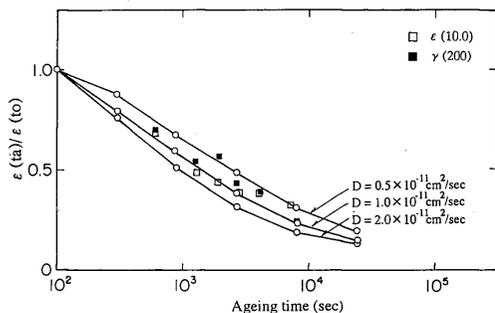


Fig. 5 Recovery of lattice strain by ageing and diffusion coefficient of hydrogen. $\Delta d(0)/d = 0.021$ for ϵ phase and 0.012 for γ phase.

マルテンサイト相の安定性を調べるために行った焼鈍実験の結果を316鋼について示す (Fig. 6). ϵ 相は焼鈍温度の上昇につれ徐々に減少し、723Kで消失した。 α' 相は923Kで急速に消失した。すなわち、 γ 相へ逆変態をした。

5. 考 察

オーステナイトステンレス鋼でのFe, Cr, Niは面心立方格子の配置で無秩序に配置している。水素の安定な位置は8面体位置とされているが、室温では水素は熱的に活性化され十分に動き得る。水素を固溶することにより格子は弾性的に歪む。更に固溶させると弾性限を越え、塑性変形する。また、このとき一部マルテンサイト変態が生じる。マルテンサイト相としては、hcp構造をもつ ϵ 相と、bcc構造の α' 相とがある。

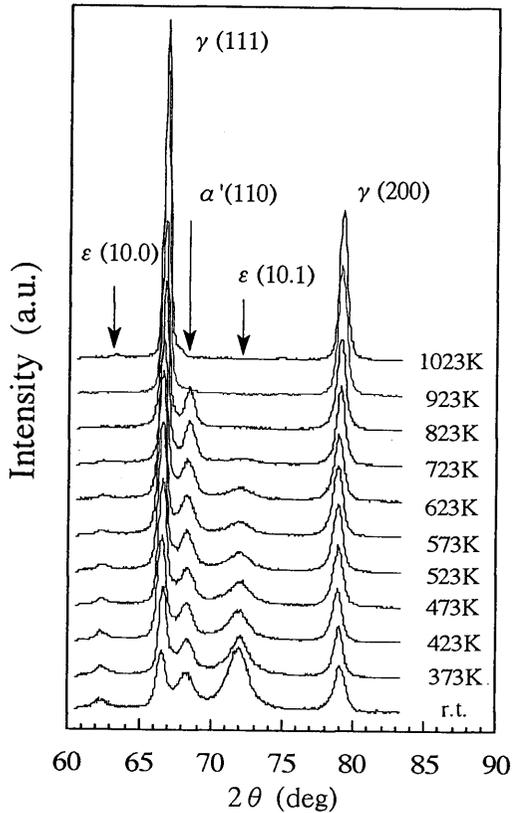


Fig. 6 X-ray diffraction profiles of solution-treated 316 stainless steel annealed at indicated temperatures.

fcc 構造である母相は最密面である $\{111\}$ の積層が $\cdots ABC \cdots$ とつながる立方最密構造 (ccp) であり, $\cdots ABAB \cdots$ とつながる hcp との区別は 2 枚離れた層と較べることによってわかる. hcp は $B \rightarrow C$ と積み重なるところが $B \rightarrow A$ となっているわけで, ここに積層不整が起こっているとみることができ. $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の詳細についての十分な理解はまだ得られていないがモデルとして, ϵ 相は $\{111\}$ γ にある Schockley の部分転位が移動することによりその背後に積層不整を形成する, と考えられる. 固溶水素は, 原子間の結合を弱めることにより積層不整エネルギーを低下させ, その結果 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態が生ずる, と考えられる (化学効果).

一方, マルテンサイト変態は加工など応力を加えることによって起こることはよく知られており (応力誘

変態), これらがどのように関係しているかはよくわかっていない.

多くの物質について $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の活性化エネルギーは $\gamma \rightarrow \alpha'$ のその数パーセントしかないことが知られているが, これは結晶構造の差異からして予想されることである. このことから α' 相, ϵ 相はともに準安定相であるが, ϵ 相の方が γ 相へ逆変態を起こし易い. 時効中に ϵ 相が減少するという挙動とも符合する. 一方, 304 鋼の結果でわかるように, α' 相のプロファイルは増大している. これは, $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態が時効中に進行していることを示している.

α' 相水素濃度が低いという結果は, この相での水素濃度が小さく, 拡散係数が大きいことによる. ϵ 相中の水素濃度が γ 相中のそれより大きいことは, 変態が水素濃度の大きい場所から発生しているからである. ϵ 相での水素の拡散係数と γ 相中でのそれがほぼ等しいことは, 格子相にある水素から格子の配列をみた場合, hcp 構造と fcc 構造は同等になるためである.

電解水素注入のように高濃度水素が固溶している場合, その拡散挙動は各原子の独立な拡散ではなく, 圧縮側から膨張側, すなわち, 高濃度側から低濃度側への流れになる (Gorsky 効果). 水素化物を形成したり, スピノーダル分解を生ずる場合で求められた拡散係数は本来のそれとは大きく異なるので注意を要する.

謝 辞

本研究についての有益な議論をしていただいた九州大学蔵元英一教授に感謝致します.

参 考 文 献

- 1) M. L. Holzworth and M. R. Louthan: Corrosion, **24**, 110 (1968).
- 2) N. Narita, C. J. Altstetter and H. K. Birnbaum: Met. Trans. **13A**, 1355-1365 (1982).
- 3) P. Rozenak and E. Eliezer: J. Mat. Sci. **19**, 3873-3879 (1984).
- 4) P. Rozenak and E. Eliezer: Acta Metall. **35**, 2329-2340 (1987).
- 5) D. J. Ulmer and C. J. Altstetter: Acta Met. Mater. **41**, 2235-2241, (1993).
- 6) 新井貴俊, 佃 昇: 九州大学応用力学研究所報第74号, 333-338, 1992.
- 7) N. Tsukuda and T. Arai: Proc. Japan Academy, **69**, Ser. B, 95-99, (1993).
- 8) D. J. Ulmer and C. J. Altstetter: J. Mat. Res. **2**, 305-312 (1987).

- 9) L. S. Zevin and Z. Melamed: *J. Appl. Cryst.* **18**, 267-371 (1985).
- 10) E. Johnson, L. Grabaek, A. Johansen, L. Saholt-Kristensen, P. Borgesen, B. M. U. Scherzer, N. Hayashi and I. Sakamoto: *Nucl. Instr. and Meth.* **B39**, 567-572 (1989).
- 11) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger: *Conduction of Heat in Solids*, Oxford Clarendon Press, (1959).
- 12) B. Baranowski, S. Majchrzak and T. B. Flanagan: *J. Phys.* **F1**, 258 (1971).