

水素吸収に伴う SUS304 ステンレス鋼の硬度の増加

羽 木 秀 樹*

Increase in Vickers Hardness of SUS304 Stainless Steel Caused by Cathodic Hydrogen Charging

Hideki Hagi

A large amount of hydrogen was introduced in SUS304 stainless steel specimens, which were annealed at 900°C and then slowly cooled, by cathodic polarization in an 0.5kmol/m³ H₂SO₄ solution containing 2.5x10⁻² mol/m³ As₂O₃. The cathodic hydrogen charging produced large internal strain in an austenite phase, and caused the transformation of austenite to martensite. When the cathodic current was interrupted, the hydrogen was degassed and the internal strain recovered. However, the hydrogen-induced martensitic transformation was an irreversible change. Vickers hardness Hv of the specimens was measured at various loads of 15-500g. The cathodic polarization (that is, hydrogen charging) caused an increase in Hv, and the holding in the atmosphere at room temperature after interruption of cathodic current (that is, hydrogen degassing) caused recovery in Hv. Consequently, the increase in Hv was concluded to be attributable to the large internal strain produced by hydrogen dissolution in the austenite.

1. 緒 言

福井県に数多くある原子力発電プラントや石油化学プラント用材料には高耐食性が必要とされオーステナイト系ステンレス鋼が多用されている。また、石油化学プラント用材料は水素侵入環境で用いられるため、その材料には耐食性に加えて耐水素脆性も必要とされる⁽¹⁾。オーステナイト系ステンレス鋼は比較的水素脆性を起こし難い材料とされているので、このような環境での構造材料として多用されている。しかしながら、水素侵入を極めて促進する硫化水素などのいわゆる水素吸収促進剤^{(2)~(5)}が環境に存在すると、多量の水素が材料に侵入して水素脆化を起こす。

オーステナイト系ステンレス鋼には SUS304や SUS316などいくつかの鋼種があるが、比較的安価な材料として SUS304ステンレス鋼があり、最も多く工業的に用いられている。SUS304ステンレス鋼は準安定オーステナイト相であり、冷間加工などの外部応力によってマルテンサイト変態(γ (fcc 構造) \rightarrow α (bcc 構造) + ϵ (hcp 構造))を起こ

* 機械工学科

す。また、多量の水素の固溶による水素誘起マルテンサイト変態⁽⁶⁾⁽⁷⁾が起こるとされている。水素誘起マルテンサイト変態は水素の固溶ひずみによって起こると考えられるので、水素固溶に伴って内部ひずみの増加と硬度上昇が起こると推測される。

そこで本研究では、代表的なオーステナイト系ステンレス鋼である SUS304 ステンレス鋼に、カソード分極により多量の水素を導入して、内部ひずみと硬度の変化の有無を調べることにした。水素放出量はグリセリン置換法⁽⁸⁾⁽⁹⁾によって測定した。水素誘起マルテンサイト変態と内部ひずみの検出のために SUS304 ステンレス鋼試料の X 線回折を行った。また、水素導入と水素放出に伴うビッカース硬さの変化を調べた。硬さ測定の際には、試料内部への水素の侵入深さを考慮して、硬さの荷重依存性を調べた。

2. 実験方法

2. 1 試料

試料は市販の SUS304 ステンレス鋼(蛍光 X 線分析によって測定した合金組成: Fe-7.98%Ni-18.48%Cr-0.14%S-0.54%Si)である。板厚 1.0mm の鋼板を 10mm × 20mm の形状に切断した後、真空熱処理炉により 900℃ で 10.8ks 熱処理を行い、その後炉冷した。電気化学的方法(カソード電解法)によって水素を導入するために、リード線をスポット溶接した。リード線の露出部分の腐食が起こらないように、露出部分とその近傍をシリコン・シーラントで被覆し、室温で十分に乾燥させて試料とした。

2. 2 水素導入法

試料への水素導入はカソード電解法⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾によった。電解液には、水素吸収促進剤として亜硫酸を微量添加($2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$ As_2O_3)した 0.5 kmol/m^3 硫酸水溶液を用い、液温は室温とした。試料をカソードに、白金(Pt)をアノードにして、 2.5 kA/m^2 で定電流カソード分極した。

2. 3 水素放出量の測定

水素を導入するためのカソード分極電流を遮断後できるだけ手早くグリセリン中に浸漬して、試料から放出される水素(ガス)を水上置換の要領でガラス管に集めた。この方法はグリセリン置換法⁽⁸⁾⁽⁹⁾と呼ばれている。ガラス管中のグリセリン液面の高さの変化から、放出された水素の体積を測定した。

2. 4 ビッカース硬さ Hv の測定

試料のビッカース硬さ Hv はマイクロビッカース硬さ試験機で測定した。負荷荷重は 15~500g, 荷重負荷時間は 30s とし、10箇所での測定値を平均して Hv の値とした。

2. 5 X線回折

水素誘起マルテンサイト変態と水素固溶ひずみの検出を行うために X 線回折実験を行い、いくつかの X 線回折ピークの回折強度と回折位置を求めた。

X 線回折条件は、ターゲット: Cu, 管電圧: 40kV, 管電流: 50mA, 回折角(2θ)の範囲: $40 \sim 55^\circ$, 走査速度: $0.02^\circ/\text{s}$ とし、いわゆる $\theta - 2\theta$ の条件(試料面に対する X

線の入射角と反射角が同じ) で測定した。

3. 実験結果および考察

3. 1 カソード分極後の試料からの水素放出

86ks または173ks カソード分極した SUS304ステンレス鋼試料を、分極電流遮断後できるだけ手早くグリセリン中に浸漬した。浸漬直後から試料表面に水素ガスと思われる気泡が付着し、大きくなると試料表面から離れ、グリセリン液中を上昇した。その放出された気体(水素ガス)をグリセリン置換法により捕集し、体積を測定した。試料体積を考慮して水素ガスの体積を水素濃度に換算した。放出水素の体積からこのようにして換算した水素濃度と放置時間の関係を図1に示す。試料から水素が放出されて気泡となり、グリセリン液中を上昇して液面の低下に至るまでに、しばらくの時間を要することを考慮すると、浸漬直後から水素が放出されることがわかる。また、 10^4 s 以上の放置時間になると、試料からの水素放出はあまり起こらないことがわかる。さらに、水素放出があまり起こらなくなった後の水素濃度は、カソード分極電流遮断直前の試料中の水素濃度(水素吸収量)に対応するものである。86ks と173ks カソード分極した直後の試料に含まれる水素の濃度は、それぞれ2mass·ppm と14mass·ppm であることがわかる。

3. 2 水素固溶に伴うビッカース硬さ H_v の変化

カソード分極すなわち水素導入していない試料において H_v の負荷荷重依存性を測定した。図2に示すように、 H_v の値は荷重に依存して小さな荷重では大きな H_v となるが、大きな荷重ではほぼ $H_v \approx 200$ である。このような試料を86ks カソード分極して水素を導入した後、86ks 室温、大気中に放置し、 H_v の負荷荷重依存性を測定した。図2に示すように、 H_v の値は荷重に依存して、小さな荷重では大きな H_v となる。それらの H_v の値を水素導入前の試料における H_v の値と比較すると、水素導入によって、小さな

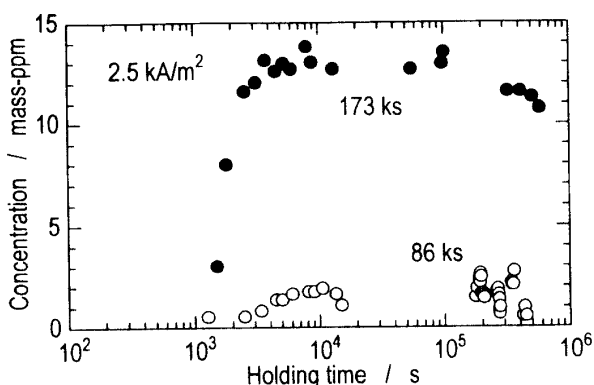


図1 86ks, 173ks カソード分極した SUS304ステンレス鋼試料をグリセリン中に室温放置した場合の放出水素量(濃度)の時間変化

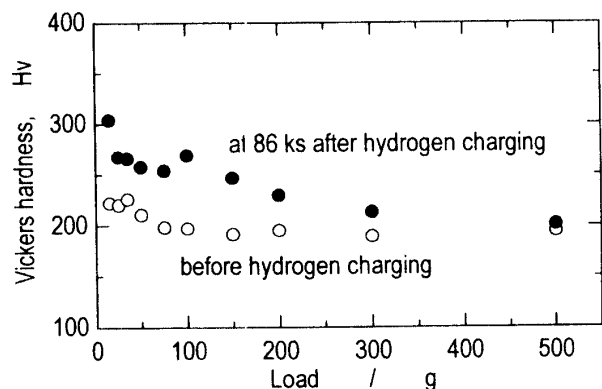


図2 カソード分極つまり水素導入前の SUS304ステンレス鋼試料と、86ks カソード分極した後、86ks 室温放置した SUS304ステンレス鋼試料で測定されたビッカース硬さ H_v の負荷荷重依存性

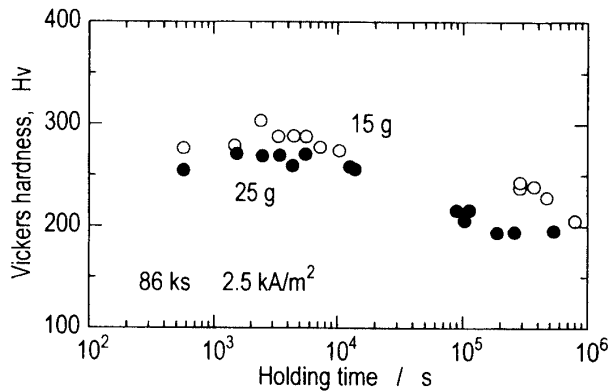


図3 86ks カソード分極した SUS304ステンレス鋼試料で測定された Hv の放置時間依存性 (Hv 測定の際の負荷荷重: 15g, 25g)

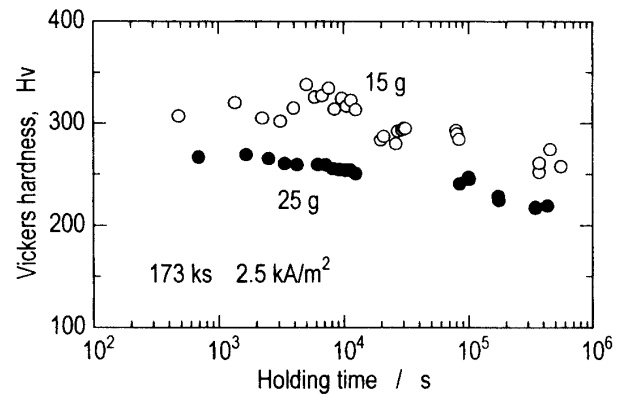


図4 173ks カソード分極した SUS304ステンレス鋼試料で測定された Hv の放置時間依存性 (Hv 測定の際の負荷荷重: 15g, 25g)

荷重における Hv の値は大きくなり、大きな荷重における Hv の値はあまり変化しないことがわかる。SUS304ステンレス鋼中の水素の拡散係数は小さいので、本実験での水素導入条件(カソード分極条件)では試料表面層のみに水素が侵入していると推測される。つまり、水素の影響は小さな荷重での Hv に現れており、SUS304ステンレス鋼は水素吸収に伴って硬化することが示唆される。

水素吸収に伴う Hv の増加を検出するためには、負荷荷重を小さくすることが有効であるが、荷重が小さくなるほど圧痕(くぼみ)が小さくなり、その対角線長さの測定精度が劣って、Hv の測定値のばらつきが大きくなる。そこで、図2の実験結果から、水素導入に伴う Hv の増加が認められる荷重として15g, 25g を選び、カソード分極による水素の導入と、その後の室温放置による水素放出に伴う Hv の変化を調べた。

86ks, 173ks カソード分極後、室温放置して、Hv の変化を調べた。このようにして測定した Hv の放置時間依存性を図3, 図4に示す。カソード分極時間と負荷荷重にかかわらず、放置時間が長くなるにつれて Hv が小さくなり、86ks カソード分極した試料では長時間の放置によって分極前の値 ($H_v \approx 200$) にまでほぼ回復する。また、長時間カソード分極した試料の方が大きな Hv の値となっている。つまり、カソード分極によって SUS304ステンレス鋼試料に水素を導入すると、試料は硬化し、室温放置して水素が試料から放出されると、硬さ値は回復するということがわかる。

3. 3 X線回折による水素誘起マルテンサイト変態と水素固溶ひずみの検出

カソード分極に伴う水素誘起マルテンサイト変態と水素の固溶によるひずみを検出するために試料の X 線回折図形を測定した。カソード分極前すなわち水素導入前の試料における X 線回折図形を図5に示す。本実験で用いた SUS304ステンレス鋼試料は焼鈍・炉冷しており、 γ 相のピークに加えて α 相のピークも認められる。このような試料をカソード分極して水素導入した後、室温放置して、水素放出に伴う X 線回折図形の変化を調べた。

86ks または173ks カソード分極し、電流遮断直後、できるだけ早急に X 線回折図形を測定するとともに、X 線装置に試料を取り付けた状態で適当な時間後に X 線回折図形を測定した。このようにして、1 個の試料において、室温放置(水素放出)に伴う X 線回折図形の変化を調べた。86ks カソード分極した直後(0.4 ks)と231ks 室温放置後の X 線回折図形を図 6 に、173ks カソード分極した直後(0.9ks)と79ks 室温放置後の X 線回折図形を図 7 に、それぞれ示す。これらの X

線回折図形と、水素導入前の X 線回折図形(図 5)を比較すると、水素導入に伴って α (110) のピークが大きくなり、 $2\theta = 46 \sim 47^\circ$ に新しいピークが出現していることがわかる。この新しいピークは従来報告されている水素誘起変態相⁽⁶⁾⁽⁷⁾の ϵ 相からのピーク(ϵ (101))に一致する。つまり、カソード分極によって SUS304 ステンレス鋼に多量の水素を導入すると、水素誘起マルテンサイト変態が起きることが確認できる。また、 γ (111) と γ (200) のピークに注目すると、室温放置に伴ってこれらのピークは鋭くなる。つまり、水素放出に伴い、 γ 相内の不均一な内部ひずみが小さくなることがわかる。

86ks, 173ks カソード分極した試料について、図 6, 図 7 に示した X 線回折図形など

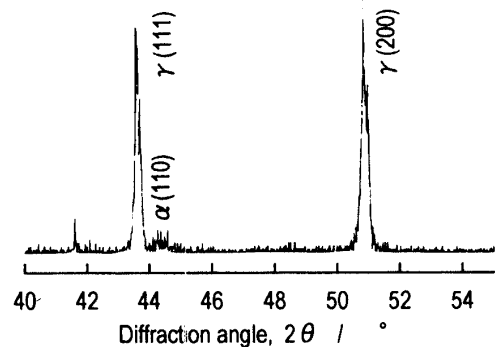


図 5 カソード分極前の SUS304 ステンレス鋼試料で測定された X 線回折図形

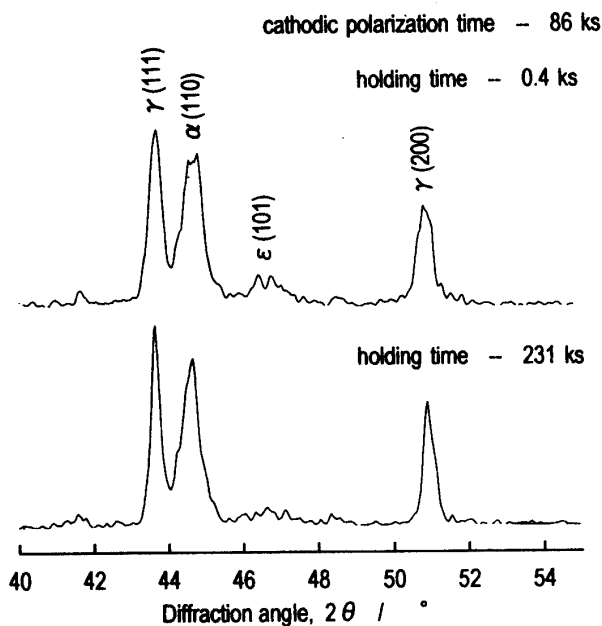


図 6 86ks カソード分極した直後(放置時間 0.4ks)と231ks 放置後の SUS304 ステンレス鋼試料の X 線回折図形

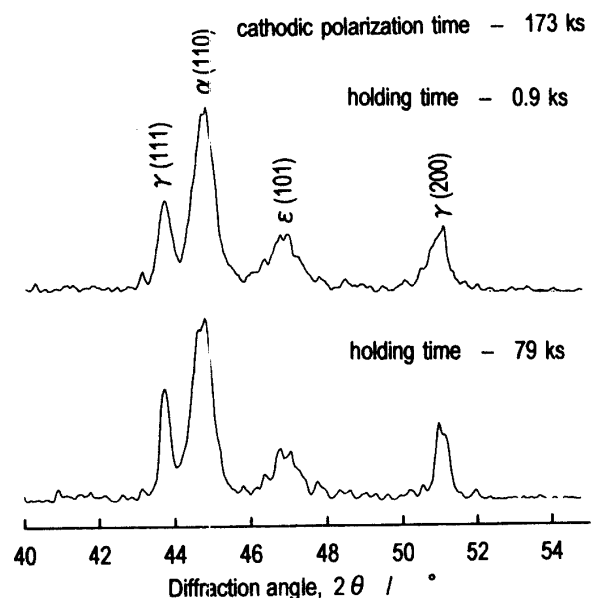


図 7 173ks カソード分極した直後(放置時間 0.9ks)と79ks 放置後の SUS304 ステンレス鋼試料の X 線回折図形

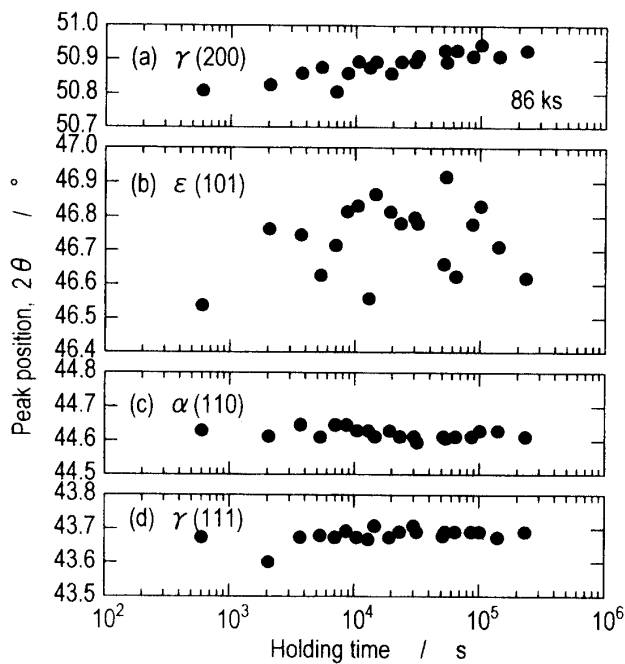


図8 86ks カソード分極した SUS304ステンレス鋼試料の X線回折図形に認められた $\gamma(200)$, $\varepsilon(101)$, $\alpha(110)$, $\gamma(111)$ ピークの位置(回折角 2θ) の放置時間依存性

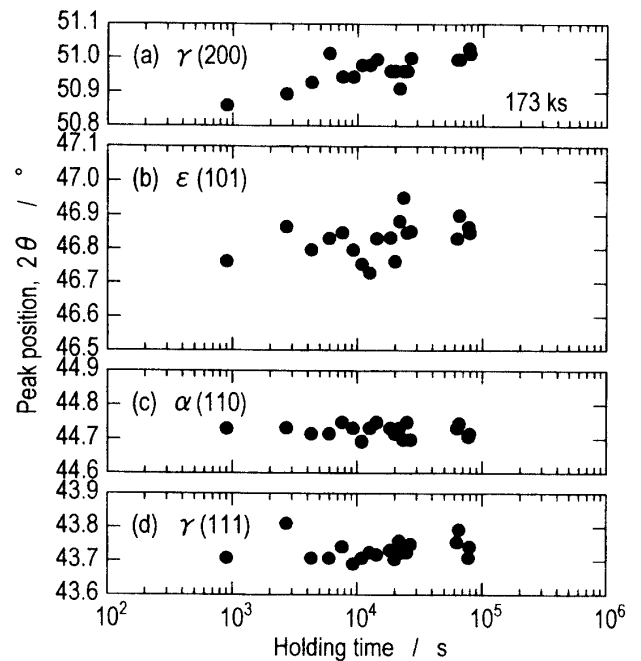


図9 173ks カソード分極した SUS304ステンレス鋼試料の X線回折図形に認められた $\gamma(200)$, $\varepsilon(101)$, $\alpha(110)$, $\gamma(111)$ ピークの位置(回折角 2θ) の放置時間依存性

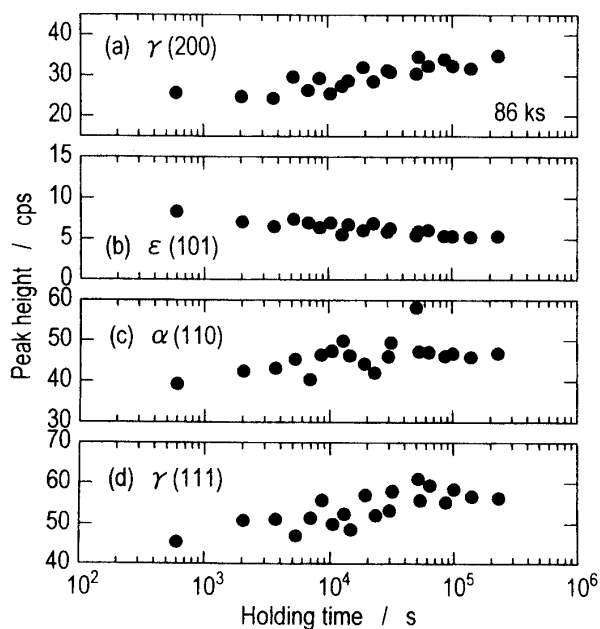


図10 86ks カソード分極した SUS304ステンレス鋼試料の X線回折図形に認められた $\gamma(200)$, $\varepsilon(101)$, $\alpha(110)$, $\gamma(111)$ ピークの強度(ピーク高さ) の放置時間依存性

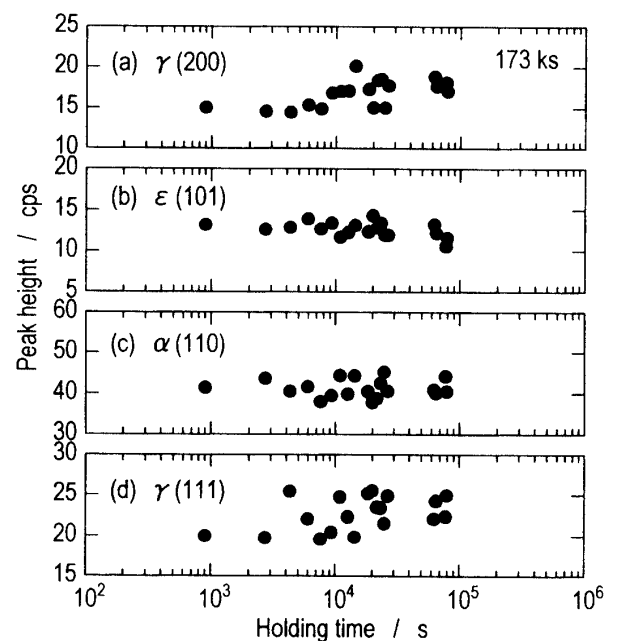


図11 173ks カソード分極した SUS304ステンレス鋼試料の X線回折図形に認められた $\gamma(200)$, $\varepsilon(101)$, $\alpha(110)$, $\gamma(111)$ ピークの強度(ピーク高さ) の放置時間依存性

から各ピークの位置(回折角 2θ)および強度と放置時間の関係を調べた。ピーク位置と放置時間の関係を図 8 (86ks カソード分極試料)と図 9 (173ks カソード分極試料)に示す。 α (110) ピークの位置は長時間放置しても変化しないが、 ϵ (101), γ (111), γ (200) ピークの位置はわずかに高角度側に移行するように見える。つまり、水素放出に伴い、 ϵ 相と γ 相内の弾性的な内部ひずみ(引張応力)が解消されるようである。一方、図10, 図11に示すピーク強度と放置時間の関係に注目すると、室温放置に伴って ϵ (101) ピークの強度はわずかに減少し、 α (110), γ (111), γ (200) ピークの強度はわずかに大きくなる。 γ (111)と γ (200) ピークにおける強度上昇は、図 6, 図 7 に示したピーク幅の減少と対応する。

これらの結果から、(1) SUS304 ステンレス鋼に多量の水素を導入すると、 γ 相(母相)には不均一な引張ひずみ(引張応力)が発生し、水素誘起マルテンサイト変態が起こること、(2) 水素が放出されると、 γ 相の内部ひずみは解消されること、(3) 水素が放出されても、マルテンサイト相(α 相, ϵ 相)の形成量はあまり大きく変化せず、水素誘起マルテンサイト変態($\gamma \rightarrow \alpha + \epsilon$)は不可逆変化とほぼ見なせることがわかる。

3. 4 カソード分極による Hv の増加と室温放置による Hv の減少の原因

SUS304 ステンレス鋼試料をカソード分極すると試料中に水素が侵入する。また、その試料を室温放置すると試料から水素が放出される。一方、カソード分極に伴って Hv の値が増加し、室温放置によって Hv が小さくなる。これらのことからすれば、そのような Hv の変化は、水素の侵入(固溶)と放出に起因するものであると推測できる。

前述のように、多量の水素を導入すると水素誘起マルテンサイト変態が起こるが、そのマルテンサイト相の形成量は長時間室温放置してもあまり変化しない。このことを前述の Hv の変化と対応させると、マルテンサイト相の形成量はあまり変化しなくても、室温放置に伴って Hv は小さくなることがわかる。つまり、カソード分極に伴う Hv の増加の主原因は水素誘起マルテンサイト相の形成ではないことになる。

また、多量の水素を導入すると γ 相の内部ひずみが大きくなり、水素が放出されるとその内部ひずみは解消された。内部ひずみの増加は試料硬さを上昇させることを考慮すると、前述の Hv の変化は内部ひずみの変化に起因する可能性がある。また、図 3 (または図 4) に示した Hv, 図 8 (図 9) に示した γ (111) と γ (200) のピーク位置, 図10(図11) に示した γ (111) と γ (200) のピーク強度の放置時間依存性を対応させると、これらの変化が起こる放置時間はほぼ同じであることがわかる。これらの結果から、カソード分極に伴う Hv の増加の主原因は γ 相への水素の固溶に伴う内部ひずみの増加にあると結論できる。

4. 結 論

SUS304 ステンレス鋼に多量の水素を導入して、内部ひずみと硬度の変化の有無を調べることを試みて、次の結果を得た。

(1) SUS304 ステンレス鋼をカソード分極することにより、試料に多量の水素が導入

され、分極電流を遮断して、室温放置すると、試料から水素が放出された。

(2) カソード分極するとビッカース硬さ H_v が大きくなり、長時間室温放置すると H_v の回復が認められた。つまり、多量の水素を SUS304 ステンレス鋼試料に導入すると硬化し、室温放置して水素が試料から放出されると軟化する。

(3) SUS304 ステンレス鋼に多量の水素を導入すると、X線回折図形に ϵ 相からのピークが出現し、 α 相のピーク強度が大きくなることから、水素誘起マルテンサイト変態が起こることが確認できた。

(4) 水素の吸収に伴い γ 相の内部ひずみが大きくなり、水素放出に伴ってその内部ひずみは解消された。

(5) カソード分極に伴う H_v の増加の主原因は、水素誘起マルテンサイト相の形成ではなく、 γ 相への水素の固溶に伴う内部ひずみの増加にある。

参 考 文 献

- (1) M. B. Kermani : *Hydrogen Transport & Cracking in Materials*, Ed. by A. Turnbull, The Institute of Materials, (1994), p. 1.
- (2) J. O'M. Bockris, J. McBreen and L. Nanis : *J. Electrochem. Soc.*, 112(1965), 1025.
- (3) R. D. McCright : *SCC and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, NACE, (1977), p. 306.
- (4) 羽木秀樹, 大谷南海男 : 日本金属学会誌, 48(1984), 397.
- (5) H. Hagi and N. Ohtani : *Trans. JIM*, 27(1986), 270.
- (6) 大谷南海男, 浅野 滋, 藤嶋芳雄, 山榊義和 : 日本金属学会誌, 37(1973), 746.
- (7) 羽木秀樹 : 第10回アコースティック・エミッション総合コンファレンス論文集, (1995), 85.
- (8) 羽木秀樹 : 日本金属学会誌, 61(1997), 274.
- (9) 羽木秀樹 : 福井工業大学研究紀要, 29(1999), 113.
- (10) 羽木秀樹 : 日本機械学会論文集(A編), 60(1994), 1729.
- (11) 羽木秀樹, 水野 誠, 伊部壽夫 : 表面技術, 48(1997), 826.

(平成12年12月7日受理)