

析出硬化型高Mnオーステナイト鋼の水素脆化挙動に関する研究

細田, 孝

<https://hdl.handle.net/2324/4784617>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼の水素脆化挙動に関する研究

2022 年 1 月 12 日

九州大学大学院工学府 博士後期課程

水素エネルギーシステム専攻

細田 孝

目次

第1章 序論	...1
1. 1 本研究の背景	...1
1. 1. 1 水素エネルギー利用社会実現に向けた動向	
1. 1. 2 水素エネルギー普及の障壁と材料課題	...2
1. 1. 3 析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼	...5
1. 2 金属材料の水素脆化挙動に関する過去の知見	...6
1. 2. 1 水素脆化の概要と基本メカニズム	...6
1. 2. 2 水素環境用オーステナイト鋼の耐水素性と課題	...15
1. 3 本研究の概要と構成	...23
1. 3. 1 本研究の概要	...23
1. 3. 2 本論文の構成	...24
第1章の参考文献	...26

第2章 析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼の基本特性把握と耐水素脆性のスクリーニング評価	...31
2.1 緒言	...31
2.2 実験方法	...32
2.2.1 供試材および試験片	...32
2.2.2 時効硬さ測定	...35
2.2.3 ミクロ組織観察	...35
2.2.4 陰極水素チャージ	...35
2.2.5 低ひずみ速度引張試験	...37
2.2.6 破断試験片の観察	...37
2.2.6 冷間加工と透磁率測定による γ 安定度の調査	...37
2.3 実験結果	...40
2.3.1 熱処理後の組織と硬さ	...40
2.3.2 光学顕微鏡によるミクロ組織観察	...42
2.3.3 時効析出物の観察と分散状態	...43
2.3.4 低ひずみ速度引張試験	...46
2.3.5 低ひずみ速度引張試験後の破断試験片の観察	...50
2.3.6 冷間加工と透磁率測定による γ 安定度の調査	...53
2.4 考察	...55
2.4.1 析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼の時効熱処理組織と機械的性質におよぼす Ni の影響	...55
2.4.2 析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼の γ 安定性におよぼす時効熱処理と Ni の影響	...56
2.4.3 析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼の耐水素脆性評価	...58
2.5 結言	...63
第2章の参考文献	...64

第3章 析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼の水素脆化挙動に及ぼす Ni 含有量および時効熱処理の影響	...67
3.1 緒言	...67
3.2 実験方法	...69
3.2.1 供試材および試験片	...69
3.2.2 ミクロ組織観察	...73
3.2.3 高温高圧水素ガス曝露試験	...73
3.2.4 水素放出プロファイルの測定	...73
3.2.5 低ひずみ速度引張試験	...73
3.2.6 破面観察	...74
3.2.7 破断試験片の解析	...74
3.3 実験結果	...75
3.3.1 ミクロ組織	...75
3.3.2 侵入水素量および水素放出プロファイル	...76
3.3.3 応力-ひずみ特性および延性低下挙動	...80
3.3.4 破面形態	...86
3.3.5 粒界近傍における変形下部組織	...92
3.4 考察	...95
3.4.1 水素未チャージ材の粒界破壊メカニズム	...95
3.4.2 水素による粒界破壊促進メカニズム	...98
3.4.3 耐水素性に及ぼす Ni 含有量の影響	...101
3.4.4 耐水素性に及ぼす VC 析出の影響	...104
3.4.5 耐水素性改善方法の検討	...105
3.5 結言	...106
第3章の参考文献	...107

第4章 高 Mn オーステナイト鋼の積層欠陥エネルギーに及ぼす Ni および Mn 含有量の影響	...111
4.1 緒言	...111
4.2 実験方法	...113
4.2.1 調整元素の検討と供試材	...113
4.2.2 積層欠陥エネルギー測定方法の選定	...114
4.2.3 電子顕微鏡観察試料の調整	...116
4.2.4 拡張転位の直接観察	...120
4.2.5 引張試験	...120
4.3 実験結果	...121
4.3.1 拡張転位の観察と撮影	...121
4.3.2 SFE 測定結果	...124
4.3.3 加工硬化挙動	...127
4.4 高 Mn オーステナイト鋼の SFE におよぼす Ni と Mn の影響と耐水素性を向上させる合金設計	...129
4.5 結言	...131
第4章の参考文献	...132

第5章 析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼の内部水素脆化におよぼす積層欠陥エネルギーの影響	...134
5. 1 緒言	...134
5. 2 実験方法	...135
5. 2. 1 供試材	...135
5. 2. 2 固溶化熱処理と時効硬さ測定	...136
5. 2. 3 試験片形状	...136
5. 2. 4 ミクロ組織観察	...137
5. 2. 5 高温高圧水素ガス曝露試験	...137
5. 2. 6 水素放出プロファイルおよび侵入水素量の測定	...137
5. 2. 7 低ひずみ速度引張試験	...138
5. 2. 8 破面観察	...138
5. 2. 9 破断試験片の解析	...138
5. 3 実験結果	...139
5. 3. 1 時効処理後のミクロ組織	...139
5. 3. 2 水素放出プロファイル	...140
5. 3. 3 SSRT 試験結果	...141
5. 3. 4 破面形態	...144
5. 3. 3 内部き裂の観察と解析	...148
5. 4 考察	...151
5. 4. 1 析出硬化型高 Mn- γ 鋼の機械的性質におよぼす SFE の影響	...151
5. 4. 2 耐水素性に及ぼす SFE の影響	...153
5. 4. 3 今後の耐水素高強度材料の開発指針と耐水素性向上策の検討	...155
5. 5 結言	...161
第5章の参考文献	...162

第 6 章 本研究の総括 ...164

関連研究業績 ...167

謝辞

第1章 序論

1. 1 本研究の背景

1. 1. 1 水素エネルギー利用社会実現への期待

持続可能な社会の構築を背景とした、グローバルな資源確保と環境保全の観点から、水素エネルギー利用社会(以下、水素社会)の早期実現に向けた取り組みが世界規模で活発となっている。水素は、エネルギー源として使用する際に二酸化炭素(CO₂)が排出されず、燃料電池自動車(FCV: Fuel Cell Vehicle)の燃料として使用した場合は排出ガスを一切出さないことから究極のクリーンエネルギーと称され、環境保護および産業発展に不可欠な安定したエネルギー供給の両立を可能にする次世代エネルギーとして、その普及と有効活用が期待されている。日本国内では、2020年10月の第203回国会において、2050年カーボンニュートラル、即ち脱炭素社会の実現を目指すことが表明され、水素エネルギー利用は上述の特長からカーボンニュートラルの実現にとって不可欠なファクターとして認識されている(Fig. 1-1 [1-1])ことも、日本国内の水素社会実現に向けた取り組みを推進する追い風となっている。

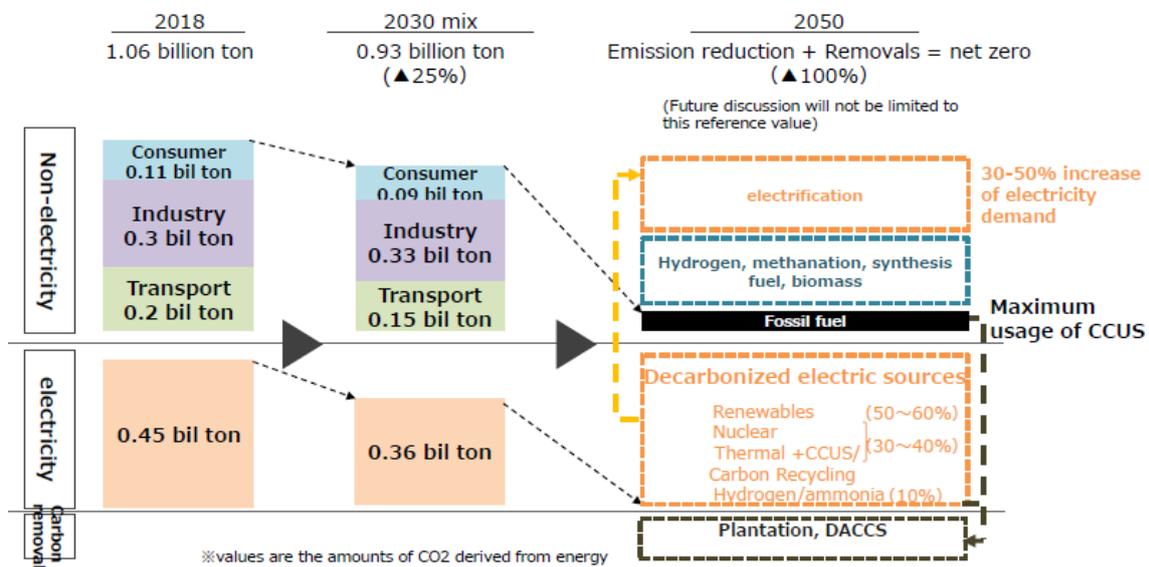


Figure 1-1 Energy outlook of carbon neutrality for 2050 in Japan [1-1].

1. 1. 2 水素エネルギー普及の障壁と鉄鋼材料の課題

国内の水素社会実現への取組みは、2014年に経済産業省が作成したエネルギー基本計画[1-2]に、水素社会の実現に向けたロードマップの策定が盛り込まれており、現在も国策として水素エネルギーの普及拡大が進められている。同年12月には水素社会のアイコン的存在ともいえるFCVの市場リリースが実現し、その普及をより後押しする形で水素ステーションの増設と拡大も進められてきた[1-3, 1-4]。資源エネルギー庁が2016年に作成、その後2019年に改訂された水素・燃料電池戦略ロードマップ改訂版[1-5]によると、2025年までのFCVの普及台数と水素ステーションの整備数の目標はそれぞれ4万台と320カ所となっている(Fig. 1-2)。しかし、FCVにおいては2020年度末時点で約4,000台、水素ステーションは首都圏、中京圏、関西圏、北部九州圏の4大都市圏を中心に整備が進められてきたものの、2020年度において約160カ所となっており、現在のペースでは双方の設定目標達成は困難な状況にある。この様にFCVや水素ステーションの普及が進まない理由として、素材も含めた製造・設置コストが高いことが挙げられる。現時点でFCVとハイブリッド車との価格差は一台約300万円、水素ステーションはガソリンスタンドの建設費用が一基1億円弱であるのに対して、一基約3億円である。FCVおよび水素ステーションが割高になる理由の一つに、各種部品の素材となる金属材料の水素脆化への対応が必須となる事が挙げられる。水素社会に限らず、全ての機器は何より安全に、そして可能な限り長く使用できることが求められ、機器に組込まれた部品や素材はその使用環境において長期間耐久できる性能を有しておく必要がある。この事に対して水素脆化は、金属材料中に存在する水素によって引張強度、疲労強度、破壊靱性といった各種機械的特性が劣化する現象[1-6]であり、これが発現すると、各種部材に使用する上で材料に求められていたパフォーマンスを発揮できなくなり、材料のあるべき姿を侵害する。また、FCVの燃料としての水素は、取り扱いのし易さから高压ガスとして貯蔵されており、現在商用化されているFCVのタンク内の水素圧力は70MPa(大気圧の約700倍)である。そのタンクに水素を供給するため、水素ステーションで扱う水素はより高压である必要があり、現在の常用圧力は最大で82MPaとなっている。こうした高压水素ガスに金属材料が曝されると、水素原子が材料中へ容易かつ多量に侵入できるようになり、より水素脆化発現のリスクが高まる。そのため、FCVや水素ステーション等の水素ガス環境下において現在使用できる材料は規制され、結果、優れた耐水素脆性を有する高価な材料に限定されている。鉄鋼材料において優れた耐水素脆性を示すのは、fcc-Feをマ

トリクスとしたオーステナイト(以下, γ)鋼である. これは, bcc-Fe をマトリクスとする一般的な炭素鋼や合金鋼のようなフェライト(以下, α)鋼やマルテンサイト(以下, α')鋼よりも鋼中の水素の格子拡散係数が格段に低く[1-7], 材料の脆化および延性低下に繋がる水素の活動を抑制するためと考えられている.

実際に現在の水素ステーションや FCV 内の高圧水素に曝される配管や継手の多くに使用されている代表的な鋼種としては JIS 規格の γ 系ステンレス鋼 SUS316(L)がある. 本鋼種は水素環境中での使用を模擬した各種試験評価を経て優れた耐水素脆性を有することが確認されており[1-8, 1-9], 更に SUS304(L)に次ぐ γ 系ステンレス鋼の代表的な規格鋼の一つで, これまでに蓄積された実績に基づく技術的な汎用性や市場調達性にも富むため, γ 鋼の中ではコストが比較的抑えられた鋼種であることも現在の水素関連部材にて多用されている要因と考えられる. しかし, 今後さらに水素社会が発展, 拡大していくことを見据えると, 他産業分野の各種部材と同様に水素関連部材にも薄肉化・軽量化が求められ, 自ずと鋼材には(比)強度水準の上昇が要求されてくるものと予想する. SUS316(L)は, 元来優れた冷間加工性を有する鋼種である反面, 強度自体は低いため, 材料強度の要求水準の高まりに応えることが難しくなるものとする. 一方, 耐水素脆性と高強度を両立した JIS 規格の γ 鋼に SUH660(A286 と同等)がある. 本鋼種は, 析出硬化熱処理にて 1000 MPa を超える引張強さを示す γ 鋼であり, 高圧水素ガス中の引張試験が実施され, 試験中に侵入する水素(外部水素)では材料特性が殆ど低下しないとされている[1-10, 1-11]. 現時点でも既に SUH660 は高強度耐水素脆化鋼として, 設計上 SUS316(L)では強度や硬さが不足してしまうものと考えられる水素ステーションのディスプレイや水素圧力計器用部材に適用されており[1-12], 水素社会の将来ニーズにも適合し得る機能を有した材料である. しかし, その合金組成においては, 高価な合金元素である Ni 含有量が約 25 mass% と多く, 非常に合金コストの高い鋼材である. 機能は優れていても, 将来的にはコストが問題視されてくることが想像できる. また近年, 水素社会対応鋼種という観点から SUH660 の水素脆化挙動についてより詳細な調査が実施された結果, 前述の通り外部水素に対しては優れた耐水素脆性を示すが, 鋼材の内部まで水素を存在させた状態で材料特性を評価した場合は, 延性が低下することが確認されている[1-13, 1-14]. 従って, γ マトリクスが安定な鋼種であっても, 高圧水素環境に曝される水素社会にて安全に利用するには, 外部水素のみならず, 内部水素が材料特性に及ぼす影響について把握しておくことも重要である.

Goals in the Basic Hydrogen Strategy		Set of targets to achieve	
Use	Mobility	FCV 200k by 2025 800k by 2030	2025 <ul style="list-style-type: none"> Price difference between FCV and HV (¥3m → ¥0.7m) Cost of main FCV system <ul style="list-style-type: none"> FC ¥20k/kW → ¥5k/kW Hydrogen Storage ¥0.7m → ¥0.3m
		HRS 320 by 2025 900 by 2030	2025 <ul style="list-style-type: none"> Construction and operating costs <ul style="list-style-type: none"> Construction cost ¥350m → ¥200m Operating cost ¥34m → ¥15m Costs of components for HRS <ul style="list-style-type: none"> Compressor ¥90m → ¥50m Accumulator ¥50m → ¥10m
		Bus 1,200 by 2030	Early 2020s <ul style="list-style-type: none"> Vehicle cost of FC bus (¥105m → ¥52.5m)
		*In addition, promote development of guidelines and technology development for expansion of hydrogen use in the field of FC trucks, ships and trains.	
	Power	Commercialize by 2030	2020 <ul style="list-style-type: none"> Efficiency of hydrogen power generation (26%→27%) ※1MW scale
	FC	Early realization of grid parity	2025 <ul style="list-style-type: none"> Realization of grid parity in commercial and industrial use

Figure 1-2 Strategic road map for hydrogen and fuel cells for “Hydrogen Society” [1-2].

1. 1. 3 析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼

前節の通り、水素社会実現の加速化、そして将来的な同社会の更なる発展と拡大を見据えると、現段階では高い耐水素脆性と強度を両立した鋼種として認識されている SUH660 より、機能とコストの両面から一層優れた材料の開発が望まれる。それはつまり、SUH660 と比較して、少なくとも同等以上の耐水素脆性と、更に高い強度を兼備し、かつ低コスト(省合金)な材料の開発である。

こうした観点から、今後の水素社会の発展と拡大に伴って浮上してくる将来ニーズに応え得る候補材料として、析出硬化型高 Mn- γ 鋼に着目し、本論文における研究対象材料とした。この析出硬化型高 Mn- γ 鋼は、かつて自動車のトルクセンサー部材用鋼として非磁性、つまりは γ 組織が安定で、かつ高い強度(硬度)も有するように開発された QSD15[1-15]という鋼種をベースにしており、その概略成分は mass % で 0.45C-8.5Mn-7Ni-10Cr-1.5V である。 γ 安定化元素の中でも比較的安価な Mn を積極利用することで Ni 含有量を抑えてマトリクスを安定な γ 組織にし、V 炭化物(以下、VC)の微細分散を強化因子に用いて約 1200MPa の引張強さに達するように設計されている。析出硬化した一般的な SUH660 と強度レベルは同等以上であり、高価な Ni 含有量は半分未満と合金コストも抑えられている。以上の特長からすれば、本鋼種は今後の水素環境部材の更なる小型・軽量化や低コスト化といった要求に対応していくことが期待できる。しかし、本鋼種は JIS 規格鋼の様な汎用鋼ではなく、類似した鋼種も市場に無いため、基本的な材料特性や破壊挙動に関する知見が少なく、更に耐水素性についてはより一層、不明な点が多い。従って、将来ニーズへの対応も含め、析出硬化型高 Mn- γ 鋼が水素社会で適用できるか否かを見極めていくためには、その基本的な特性と、変形挙動および破壊に至るメカニズム、さらにこれらに及ぼす水素の影響を明らかにしていく必要がある。

1. 2 金属材料の水素脆化挙動に関する過去の知見

1. 2. 1 水素脆化の概要と基本メカニズム

水素社会実現の障壁の一因となっている鋼の水素脆化 (hydrogen-embrittlement) は古くから問題視されており、その研究の歴史は長い。現在までにその発現メカニズムの解明や抑止策の立案に向けた研究が数多くなされてきた。本論文の場合、対象材の析出硬化型高 Mn- γ 鋼は、化学成分、材料組織 (γ マトリクスと VC による析出硬化の組合せ)、到達する強度レベル等、あらゆる観点から見て、これまでの水素脆化という研究分野の対象材として類似したものが無い。そのため、各々の実験・調査から得られる具体的な結果自体は新知見となるであろう。しかし、そこから水素社会の将来ニーズに対応する、より優れた鋼材の開発へと繋げるためには、得られた結果・認められた現象を解明していくことが重要となる。鉄鋼材料の変形や破壊挙動、そして、これらに及ぼす水素の影響については、析出硬化型高 Mn- γ 鋼の様な目新しい成分系の材料であっても、その本質は大きく変わることはないと考えられる。よって、これまでに蓄積された水素脆化に関する知見は、本対象材の水素脆化挙動の究明にとって極めて有意なものであり、理解・把握しておく必要がある。そこで本節では、金属材料の水素脆化の概要と現在までに提唱されている基本メカニズムについて言及する。

水素脆化とは、水素によって材料の強度や延性の低下、あるいは早期に破壊が生じる現象を指している。そもそも鉄鋼材料の破壊には、塑性変形、すなわち転位運動の進行に伴って材料内部にボイドが生成した後に成長と連結が進むことで発生する延性破壊、逆に転位運動をほとんど伴わずに発生する脆性破壊、荷重の繰返しによる塑性変形の進行によってき裂が発生して徐々に進展する疲労破壊などの破壊形態がある。いずれの破壊も、ボイドや割れ、あるいはき裂といった破壊起点の発生とその成長・伝播による材料の分離であるという根幹は共通しているが [1-16]、各破壊に至るメカニズムや支配因子は材料特性や使用(実験・試験)環境に依存して異なる。水素脆化は「脆化」という用語が使用されているが、先に述べた破壊現象のうちで必ずしも脆性的な破壊を意味するものではない。マクロには脆性的、すなわち塑性変形が伴っていない様な破面を呈しているも、破面および破壊部近傍を詳細に調査することで水素が塑性変形を介して破壊に寄与したという痕跡がこれまでにいくつも確認されているためである [1-17~1-19]。そこで研究者によっては、それぞれが調査した結果に基づき、「水素が関係した破壊」(hydrogen-related failure) や「水素助長割れ」(hydrogen-assisted cracking) という呼称を用い

る場合もある。本研究では、以上のことを把握した上で、あくまで水素によって延性が低下、あるいは早期に破壊が生じる現象を総じて一般的に使用されている「水素脆化」と呼称する。

水素が如何にして破壊を促すかを説明する脆化メカニズムは、様々なアイデアとアプローチによる実験結果に基づいて、これまでに多くの提案がなされている。水素脆化挙動の解明を追及していく本研究において重要な知見であり、その中でも Fig. 1-3 に模式図を示す[1-20]代表的な3つの水素脆化理論・機構、格子脆化 (Hydrogen Enhanced Decohesion: HEDE) 理論、水素局所変形助長 (Hydrogen-Enhanced-Localized-Plasticity : HELP) 理論、そして水素助長ひずみ誘起空孔 (Hydrogen-Enhanced-Strain-Induced-Vacancies : HESIV) 理論について、各々の概念と、それらに関するいくつかの研究例を含めて以下に述べる。

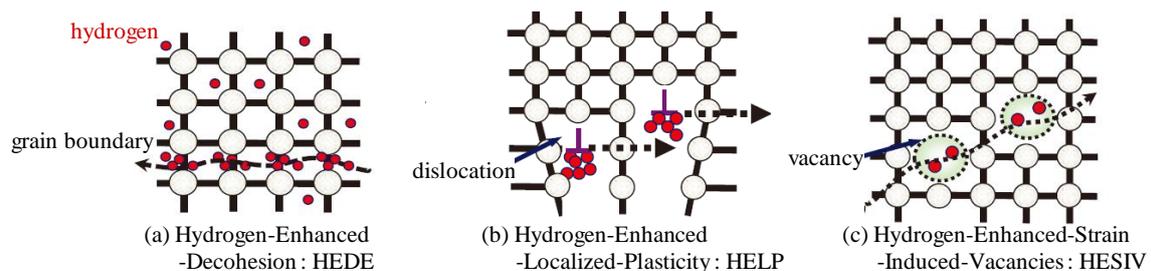


Figure 1-3 Schematic of representative hydrogen embrittlement theories, (a) Hydrogen Enhanced Decohesion : HEDE, (b) Hydrogen-Enhanced-Localized-Plasticity : HELP, and (c) Hydrogen-Enhanced-Strain-Induced-Vacancies : HESIV [1-20].

(i) 格子脆化(Hydrogen Enhanced Decohesion: HEDE)理論

格子脆化(Hydrogen Enhanced Decohesion: HEDE)理論[1-21, 1-22]は、格子間に固溶した水素が材料の原子間結合力を低下させるというものである。水素が材料の脆化に直接的に作用するため、比較的イメージしやすいメカニズムで、これまでにその発現を裏付ける研究が多く行われている。なお本理論は、格子間に固溶した水素量に比例して原子間結合力が減少することを前提としており、この効果によって破壊が促進されるためには、水素の濃化が必要となる。

本機構については、まず Pfeil [1-23]が、鉄を酸洗しながら引張試験を行い、試験後の結晶粒界および粒内の破損を観察した結果、水素によって鉄の原子間結合力が低下したことが示唆され、その働きによって水素が鉄の強度低下を引き起こしたと考えたことに起源がある。Troiano は、この Pfeil の発想と同じく、水素が原子間結合力を低下させると考え、金属の原子間結合力の低下量は、その原子の 3d 軌道の電子充足度に依存するという仮説を立てた[1-24]。鉄のような遷移金属で原子間の結合を担っているのは、3d 軌道の電子である。遷移金属中に固溶した水素原子は金属原子の 3d 軌道に対して自身の 1s 電子を供給すると考えられるため、それに伴い、金属原子の 3d 軌道の電子充足度が上昇する。この 3d 軌道の電子充足度の上昇が金属原子間の斥力の増大を招き、結果として原子間の結合を引き離すのに必要な力が小さくなるという考察である[1-24]。3d 軌道の電子充足度は合金成分に伴って変化することから、Troiano はこの仮説を検証するため、鉄と同じく遷移金属である Ni に対して Cu を添加した材料の水素脆化特性と 3d 軌道の電子充足度との相関を調べた。その結果、Fig. 1-4 に示す通り、水素による延性低下と 3d 軌道の電子充足度との間に相関があることを報告している[1-24]。その後、Oriani ら[1-22] は、降伏強度が 1700 MPa の AISI 4340 鋼を用いて、遅れ破壊試験を行い、き裂伝播停止の応力拡大係数: K_{th} と外部水素圧: P の関係を求めると同時に、水素による凝集力低下モデルを構築し、これに基づいてき裂先端へ拡散集積した水素濃度と凝集力低下量を推定した。その結果、き裂先端部の固溶水素量は平均値の $10^3 \sim 10^4$ 倍になると見積もられ、原子間凝集力の低下率は 60~80%程度に達すると予想された。こうして彼らは、Pfeil と Troiano の発想および提唱に基づく、水素による原子レベルでの結合力の低下という考えを補強した。そして、現在までに本理論に基づいた計算および解析が多数行われているが、格子脆化理論は水素の局所的な濃化を前提とした説である。Troiano [1-24]や Oriani ら[1-22]の論文でも言及されているように、本機構の発現には応力誘起拡散な

どによって水素の濃化が生じる必要がある。最小・最軽量元素である水素の局所分布を直接的に求めることは困難であり、Orianiらが示したような、格子間の $10^3 \sim 10^4$ 倍もの水素の濃化を実証することは、分析および解析機器が発達した現在においても難しいが、材料で生じた水素脆化を本機構にて説明する場合は、破壊に至る前段階の水素の濃化プロセスについて言及する必要がある。

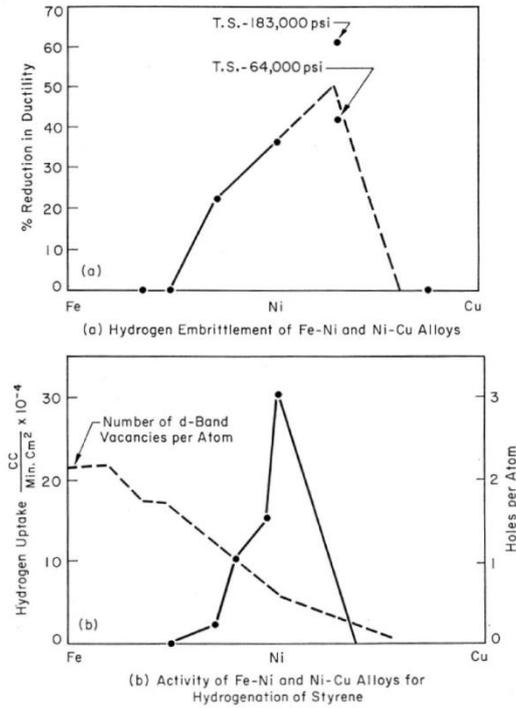


Fig. 1-4 Hydrogen embrittlement and catalytic activity as a function of composition of Fe-Ni and Ni-Cu alloys [1-24].

(ii) 水素局部変形助長(Hydrogen-Enhanced-Localized-Plasticity : HELP)理論

水素局部変形助長(Hydrogen-Enhanced-Localized-Plasticity : HELP)理論[1-25, 1-26]は、水素が材料中の転位の発生と運動を促進し、局所的な塑性変形を助長するというものである。水素存在下では転位運動が特定のすべり面に固執するようになり、塑性変形する箇所が限定され、局所的な延性破壊が生じることでマクロな延性低下、すなわち水素脆化が起これと考えられている。また、HELP 機構が関与する破壊の報告においては、あくまで水素による局所的な転位運動の促進、すなわち軟化がキーとしているものと、逆に、水素による局所的な転位運動の抑制、すなわち硬化が重要としているものがある。水素による軟化現象、あるいは硬化現象のそれぞれの観点に立った水素脆化に関する報告例を以下に紹介する。

まず、水素による軟化現象の発現については、Tabata と Birnbaum[1-27]の報告や、その後の田端[1-28]の解説がある。彼らは、水素ガス中で引張応力を付与できる機構を備えた TEM 観察用ステージを用いて、引張変形中に水素を導入した場合における鉄中の転位の挙動を TEM にて直接観察した。その結果、水素の導入によりらせん転位の運動速度が上昇すること、そして、水素が転位の増殖を促進することを確認している。また、これらの水素による効果は、水素ガス圧力が高いほど大きくなり、逆に水素を放出させると元に戻る可逆的な現象であることも報告しており、水素によって転位運動が促進されたことを裏付けている。彼らは、これら水素によるらせん転位の易動度の上昇とフランクリド源の活性化による転位の増殖速度の増加が、水素による純鉄の軟化現象の要因であるとした。また、こうした水素による軟化現象は bcc -Fe に限らず、fcc 金属においても確認されている。Abraham ら[1-29]は、水素チャージした SUS310S を引張変形させた後に試験片の表面を観察した結果、Fig. 1-5 に示す通り、水素チャージ材ではすべり線の間隔が広く、それ自体が明瞭になることを報告している。この観察結果は、水素によって転位運動が限られたすべり面に固執したことを示している。HELP 機構は、このように材料中の塑性変形できる部分が限定され、局所的な延性破壊が生じることにより、マクロには延性低下したように見えるという考え方である。実際に、Robertson ら[1-30]も水素により転位運動が活発に起こるようになったすべり面上に多数のボイドを観察しており、上記の局所的な延性破壊の発現を支持している。また、彼ら[1-30]は同時に、水素によって転位の易動度が上昇するという観点から、水素による変形の局所化が助長する、擬へき開破面を呈するような脆性的な破壊にいたるメカニズムも検討している。

脆性的な破面の直下には、異常に発達した転位組織が観察されることを指摘し、水素による転位の性質の変化が脆性的な破壊に寄与していると述べている。

一方、水素により材料の変形に対する抵抗が上昇、つまりは水素による硬化が発現して、破壊を助長するという機構についての報告もある。Martinら[1-31]が、水素チャージした純Niの引張試験後の破面直下のTEM観察によって、Fig. 1-6に示す通り、破面直下では転位組織が異常に発達して細かいセル組織を形成していることを見出し、純Niにおける水素誘起粒界破壊を、水素による流動応力の上昇から説明している。この転位組織の発達は粒界破面直下で特に顕著であり、転位組織が発達すれば流動応力が上昇し、それにより粒界に作用する弾性応力も上昇すると考えられる。水素による転位組織の発達の助長とそれに伴う硬化が局所的に生じた場合、その領域ではマクロな流動応力以上の応力が作用していることになる。粒界破壊を生じさせるのに必要な応力の限界値が存在する場合、流動応力が上昇するとその限界値を容易に超えられるようになる。同時に、粒界破壊に必要な限界応力は転位運動と共に供給される水素によっても低下すると考えられるため、材料の硬化による局所応力の上昇と、水素による粒界結合力の低下の両面から粒界破壊が助長されることになることを説明している。この破壊機構について、後にRobertsonらは、水素による硬化の前駆段階となる転位組織発達の助長は、HELPを通して生じるとして、脆性的な破壊とHELP理論を関連付けて報告している[1-30]。

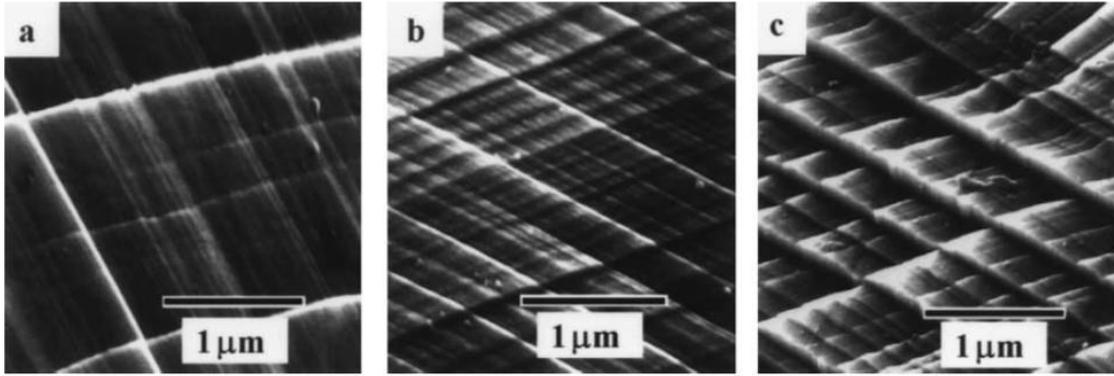


Fig. 1-5 Morphology of surface slip traces in AISI 310S stainless steel specimens tensile tested to failure at 295 K (a) uncharged, (b) 0.18 at. % H and (c) 2.7 at. % H [1-29].

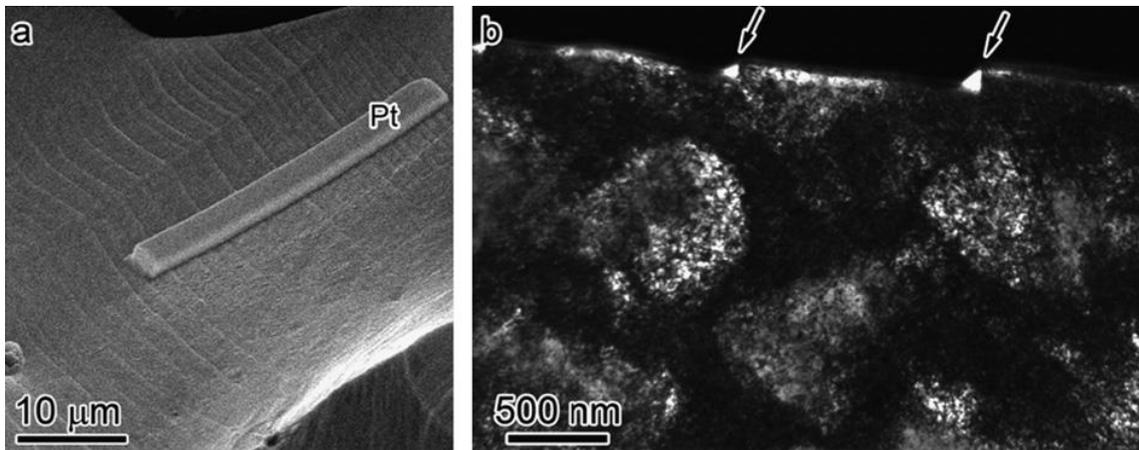


Figure 1-6 (a) FIB electron mode micrograph showing location from which TEM sample was extracted. Pt strip shown indicates the top of the sample, and was deposited to protect the fracture surface underneath. (b) TEM micrograph showing microstructure beneath the region identified in (a). The arrows mark steps or ledges on the fracture surface. A dislocation cell size of 200–400 nm can be observed [1-31].

(iii) 水素助長ひずみ誘起空孔(Hydrogen-Enhanced-Strain-Induced-Vacancies : HESIV)理論

水素脆化を示した材料内部には、微小なボイドが観察されることがある[1-32]。前述の通り、このボイドが水素起因の転位運動の局在化によって現れるものとして、HELP 理論を支持する根拠の一つとなっている[1-30]が、その一方で、このボイドの生成メカニズムには別の見方もある。ボイドを構成する空孔は、一般に金属材料内において熱平衡状態にあり、室温ではその濃度は 10^{-27} 程度と極めて小さいが、高温になると空孔濃度が増加し、融点直下では 10^{-4} 程度と非常に大きくなる[1-33]。また、塑性変形によっても空孔濃度が増加する。塑性変形の進行に伴うらせん転位間の切り合いによって形成されたジョグの引きずりや、逆符号の刃状転位の合体消滅による空孔生成が計算にて示されている[1-34]。単空孔は低温でも容易に移動することが出来るため、熱処理や塑性変形により過飽和に導入された空孔は表面、結晶粒界、転位、介在物の界面などに移動して消滅する。こうした一般的な空孔生成メカニズムに対して、空孔同士が合体集合してクラスター化すると安定性が高くなるという報告がある[1-35]。そして、材料中に水素が存在する場合、空孔密度が平衡状態よりも高くなりうることが報告され、このことは水素が原子空孔を安定化することを示唆している[1-36, 1-37]。このことから南雲は、水素により原子空孔の生成・凝集が助長された結果、微小なボイドの生成・連結が促進され、早期破断に至るという破壊プロセスを提案した[1-38]。これが水素助長ひずみ誘起空孔(HESIV)理論と呼ばれるものである。また、Sakaki ら[1-39]は、陽電子消滅法を用いた空孔密度の測定を通して、変形に起因する空孔の生成および空孔のクラスター化が水素により助長されるとしている。このような水素により原子空孔の生成・凝集エネルギーが減少する挙動は、解析を用いた多くの研究によって他にも確認されている[1-40, 1-41]。南雲[1-38]は、こうした観察、解析結果を、水素チャージし変形させた鉄中において観察された微小なボイド[1-32]に絡め、水素誘起の早期破断が水素による原子空孔の生成の助長、空孔クラスター形成の助長、そしてボイドの形成という一連のプロセスによって説明できるとしている。

以上、現在までの研究にて提案されている代表的な水素脆化機構を紹介した。これらメカニズムは、各々の理論を支持する実験および解析(計算)結果が得られており[1-43, 1-44, 1-45]、さらに実験環境や対象材料の組成および組織の特徴に依存することから、それぞれの理論が必ずしも対立している訳では無い。また、これらの機構が材料の破壊プロセスにおいて複合的、あるいは段階的に発現することも十分あり得る。従って、全ての金属の水素脆化挙動を包括的に説明できる定説は無いとも言え、金属

の水素脆化という分野が、現在まで長く、かつ多角的に研究されている所以であると思われる。但し、いずれにおいても共通しているのは、材料本来の破壊に至るまでのプロセスにおいて、水素が何らかの形で、破壊に至る過程の、ある局面の進行を促しているということである。金属材料の水素脆化現象を理解する上で重要なのは、水素脆化というものを、単に特異な破壊現象とみなすのではなく、各材料の本来の破壊過程の中で、いずれか、あるいは全てのプロセスを、水素がこれまでに紹介した機構の様に促進することで生じる現象という視点を持つことである。従って、扱う材料の水素脆化挙動を解明していくためには、定常状態・環境と、水素環境での破壊現象を対比することが必要となる。そして更に、耐水素脆性に優れる材料開発指針を得るためには、水素の影響有無を対比した上で、破壊過程、すなわちボイドや微小き裂の生成や成長の各段階で、水素が材料の組織因子や変形特性とどのように関わるのかを解明していくことも重要である。析出硬化型高 Mn- γ 鋼については詳細な研究例が無く、どの過程で水素が破壊を促進するか、またその促進メカニズムと材料組織・特性との因果関係は未だ明らかにされていない。ここで紹介した、既に多くの研究者の手によって議論が深められ、重要な知見となっている各水素脆化機構の原理、および発生条件や状況を理解した上で、本研究では析出硬化型高 Mn- γ 鋼の水素脆化挙動を明らかにしていく。

1. 2. 2 水素環境用オーステナイト鋼の耐水素性と課題

本研究の対象材である高 Mn- γ 鋼は、マトリクスを常温・常圧下では安定な γ 相としているため、市場の鉄鋼材料の大半を占める α や α' をマトリクスとした鋼よりも水素による特性への悪影響を受け難いことは容易に想像できる。しかし、 γ 鋼はあくまで水素の影響を受け難いものに過ぎず、決して水素を無害化できる訳ではない。水素社会に適合する γ 鋼の開発を目的とした特性評価と水素脆化挙動を明らかにしていく研究を進める上で、既に市場に出ている γ 鋼の水素脆化に関する知見、および水素環境における特性や課題を把握しておく必要があり、以下に述べる。

まず γ 鋼、また広くは γ 系ステンレス鋼という分野において、JIS 規格鋼 SUS304 は世界的に見ても代表的な鋼種といえる。本鋼種は、化学組成から準安定 γ 鋼に分類される。その室温における平衡組成上の安定相自体は bcc であるが、Cr や Ni を多く含み、これら添加合金元素の影響によって α' 変態点: Ms 点[1-42]が室温よりも低くなるため、固溶化処理(一般的には 1100°C程度)等の高温から室温まで急冷しても、マトリクスは γ 相を維持する。しかし、冷間加工等による外部からのひずみエネルギーの導入により、熱処理の冷却では付与できなかった α' 変態に必要な自由エネルギー変化が補われ、 α' 変態が生じる。この加工誘起 α' 変態という現象は準安定 γ 鋼にとって顕著な加工硬化が得られる機構として、鋼材の高強度化に有効であると同時に、変形時、成形時の変態により変態誘起塑性 (Transformation-induced plasticity: TRIP) 効果を発現し、鋼材の延性や加工性の向上にも寄与することから[1-46, 1-47]、工業的なメリットも大きく、こうした特徴を持つ SUS304 が市場に出ている γ 系ステンレス鋼の大半を占める理由にもなっている。しかし、水素社会用部材向けとして見た場合、bcc 構造である加工誘起 α' は γ よりも水素脆化感受性が高いため、重要保安部品への適用が難しい。新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプロジェクトで、高圧水素ガス中での γ 系ステンレス鋼の脆化挙動や組織変化、それらに及ぼす雰囲気温度の影響が詳細に検討され[1-48, 1-49]、その結果、同じ γ 系ステンレス鋼でも、Ni 含有量が多く、 γ 相の安定度が高い SUS316L 鋼は、温度が室温以上であれば高圧水素ガス環境においても大気中と同等の機械特性を示したが、SUS304(L)は、同じ環境中において顕著な脆化を示している。また、長谷川と野村ら[1-50, 1-51]は、SUS304 を 400°C、約 30MPa の水素ガス中に 170 ~ 200 hr 曝して 30 ppm 程度の多量の水素を吸蔵させると、室温中での伸びが低下することを示した。さらに、550°C、約 10 MPa の水素ガス中では SUS304 のクリープ強度が Ar ガス中

の約 1/3 まで低下するとの報告もある[1-52]。以上の評価に基づくと、SUS304 は bcc-Fe 系材料ほどではないが、水素脆化感受性が決して低いとは言えない。しかし、本鋼種はステンレス市場で最も普及している γ 鋼であり、入手性および材料コストの両観点から利用価値の高い材料であるため、水素環境用材料として使用不可と見なされず、如何にして SUS304 を水素環境用部材に使用していくかの検討もなされている。実際に、SUS304 の高圧水素環境中(あるいは模擬環境中)の材料特性、つまりは SUS304 の耐水素脆性も含めた性能を十分に把握した上で、水素による顕著な特性劣化が生じない範囲の環境における積極利用が試みられている。例えば、小出ら[1-53]は、上述の NEDO のプロジェクトは、 γ 系ステンレス鋼の水素脆性について広範囲に検討しているが、主な対象が FCV 用途であったため、その温度範囲は -40°C ~ 85°C という低温から常温域に限られていること、一方、高温域についても、 500°C 以上と、いわゆる水素浸食によって脆化が生じる温度域が中心であったことを指摘し、他の水素利用アプリケーション、圧縮機の出口や分離膜モジュールの温度に相当する、 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 域での γ 系ステンレス鋼の水素脆化感受性についても検討する余地があると考えた。さらに、 85°C 以上の温度域では、SUS304 の α' の体積率が大きく減少する[1-42]ことにも着目し、同鋼が $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ の高圧水素ガス中において、水素脆化感受性が十分に低いことが実証できれば、上記用途に適用できる可能性があると考え、 250°C の高圧水素ガス中での引張試験にて SUS304 を評価した。その結果、 250°C の高温域では SUS304 は SUS316L と同等の軽微な脆化しか示さず、水素ガス導入時の温度を 250°C 近傍に維持できる場合には、圧縮水素ガスを扱う機器や配管の材料として、SUS304 を使用することが可能であると結論付けている。特に現在、水素社会構築の促進において、あらゆる各種水素利用アプリケーションの製造・建設・維持・管理コストの低減が喫緊の課題となっており、産業的な視点から非常に有益な実験結果である。同様に、汎用性の高い SUS304 を水素環境でも使用していくため、期待する本来のパフォーマンスを発揮できる使用条件を明確化することが重要と認識され、2019 年度には、NEDO プロジェクトにて水素ステーションでの適用を視野に入れた SUS304 の水素適合性の検討とその実現に向けた具体的な取組みがスタートしている[1-54]。以上の通り、SUS304 を水素環境用部材として積極利用していく取組みが実施されているが、これまでステンレス鋼の中でも、耐食性やコスト等々、あらゆる観点から総合的に優れ、多分野・多用途で最も使用されてきたステンレス鋼の SUS304 も、水素環境用途となると、限定的になってしまうのが実状である。この事実は同時に、水素環境用材料にとって、加工

誘起 α' 変態が起こりにくいこと、すなわち高い γ 相の安定度を有していることが重要であることを物語っている。

SUS304 に次いで使用量が多い、 γ 系ステンレス鋼は JIS SUS316 および SUS316L である。JIS 規格成分の中心値で比較すると、SUS304 よりも Cr は低めであるが、 γ 安定化元素の Ni は高く、さらなる耐食性付与の観点から Mo も添加されている材料である。特に Ni が高いため、SUS304 よりも加工誘起 α' 変態し難く、水素環境用材料としてより好ましい組成を有しており、汎用性・入手性とも相まって、水素環境用材料として耐水素性に関する評価や水素脆化に関する研究が精力的に実施されてきた。その結果、現在の高圧水素を扱う各種アプリケーション向けの γ 系ステンレス鋼としては、最も使用量が多い鋼種となっている。水素ステーションの配管やバルブには、耐水素脆化の観点から特別な仕様の SUS316(L) が使用される。本用途に対しては、 γ 安定度の指標である Ni 当量^[1-55] (本論文では Ni_{eq} と記載) が 28.5 以上、引張試験において水素の影響を最も受けやすい絞り値が 75% 以上の仕様が付いている。このような仕様になっている背景^[1-56] には、FCV の走行距離をガソリン車と同等にするために、車載水素貯蔵容器の最高充填圧力が 35MPa から 70MPa への高圧化が実現し、目標とする短い充填時間内に水素を急速充填すると、断熱圧縮で車載容器の温度が上昇し、設計温度を超えるという問題があった。このために、充填前に水素を過冷却し、充填後の温度を設計温度以下にする、プレクールが必要となる。従って、水素ステーションでは、常温以下の低温に対しても、耐水素脆化に優れた材料が求められる。材料の引張特性の中で、水素の影響が最も顕著に表れるのは絞りであり、水素環境中で得られた絞りが、大気環境中でのそれと同等であれば、耐力、引張強さおよび伸びについても、水素環境中と大気環境中とで得られる値はほぼ同等になる。そこで、材料の選定基準として、引張試験結果またはミルシート記載の絞りに、設計圧力と設計温度を満足する試験条件の相対絞り比 (Relative reduction of area: RRA) を乗じ、その値が材料規格の規定値以上とする選定基準が定められている^[1-57]。通常の SUS316(L) の JIS 規格における絞りの規定値は 60% 以上である。SUS316(L) のミルシート記載の絞り実績値は 75% を超えるので、RRA が 0.8 以上となれば選定基準を満足する。Fig. 1-7 ^[1-58] に示す、 -40°C における Ni 当量と RRA の関係より、RRA が 0.8 の場合、Ni 当量 28.5 以上になることで JIS 規格の絞りの規定値 60% を満足できる。以上のことから、水素ステーションで使用可能な SUS316(L) の仕様として、Ni 当量 28.5 以上かつ引張試験の絞り値 75% 以上が定められている。

SUS316(L)は従来からコストパフォーマンスの高い JIS 規格耐食鋼として多用されていた鋼種であり、近年の水素環境における評価や、水素脆化に関する研究実績を以て[1-59~1-62]、さらに安全信頼性を高めたことで、本鋼種は水素社会向けステンレス鋼の代表格となっている。一方で、各種機械構造用部材は適用アプリケーションの多角化、多用化、高機能化に伴って例外無く、さらなる小型・軽量化が望まれ続けており、こうした水素社会で使用される部材においても、今後の普及・進展・拡大に伴って、同様のニーズが一層高まる事は必至であろう。そこに SUS316(L)を適用していく上でネックとなるのが、低い強度レベルである。本鋼種を高強度化する方法としては、結晶粒の微細化や、冷間強加工による加工硬化がある。しかし、例えば本鋼種にて引張強さを 1000 MPa まで高めようとするならば、サブマイクロオーダーまで微細粒化する必要があると考えられ、そのためには特殊な製法や加工熱処理の適用が不可欠である。加工硬化による高強度化についても、強加工を付与できる装置の使用が必要となり、いずれにおいても著しいコスト上昇が避けられず、鋼種の強みである汎用性、入手性を著しく損なうことになり、現実的ではない。

一方、結晶粒微細化や加工硬化を利用せず、熱処理のみで 1000 MPa を超える引張強さが得られる γ 鋼に、A286 (JIS SUH660 相当鋼)がある。この鋼種は、多量の Ni を含有(約 25 mass%)し、一般の γ 系ステンレス鋼と比べて高温強度が高く、製造難度も高いため、材料コストが高いことは難点ではあるが、高強度と耐水素脆性を両立した材料として水素社会における適用範囲の拡大が期待されており、水素環境下での試験が数多く行われている。過去にはアメリカ航空宇宙局 (NASA: National Aeronautics and Space Administration) が様々な材料について高圧水素ガス環境下で引張試験を行ってデータベースを作成している (Table 1-1 [1-10])。析出強化を施した A286 は、69MPa 水素ガス中およびヘリウムガス中で引張試験を実施した結果、水素による絞りの低下が無いことから、最も脆化しにくい“Negligibly”のグループに分類されている。また日本国内でも、SUH660 について、産業技術総合研究所 (AIST: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) が 70 MPa の高圧水素ガス中およびアルゴンガス中で引張試験を実施し、それら絞り値から求めた相対絞り (Relative reduction of area: RRA) は 1.01 と、NASA の報告と同様に水素環境での延性低下が認められないことを報告している (Table 1-2 [1-11])。以上の NASA および AIST の耐水素性評価において実施された、水素ガス中引張試験のように、試験中に外部から供給される水素は外部水素と呼ばれ、A286 (SUH 660) はこの外

部水素の影響を受けないとされている。以上の通り、A286 は材料コストを除けば、耐水素高強度鋼として理想的な特性を有していると思われる。しかし A286 は、高圧・高温水素ガス曝露などの水素チャージによって、鋼材内部まで水素が侵入した場合は、水素未チャージのものとは比べて、破壊様相が脆性的に変化し、延性が低下するとの報告が数多くされている[1-13, 1-14, 1-63]。このように鋼材の内部に存在する水素は内部水素と呼ばれる。Hicks と Altstetter [1-63]は A286 に水素チャージを施して低ひずみ速度引張試験を行い、本鋼材の内部水素による脆化挙動を調査している。その結果によると、内部水素の増加に伴って破面様相が延性的なディンプル破面から脆性的な粒界破面に変化し、絞りの低下を確認している。また、彼らはこの内部水素によって発現した脆性的な破壊について、前節で言及した HELP 機構[1-26, 1-27]に基づいて説明している。A286 以外にも Fe-Ni 系の析出強化型合金において、引張特性及ぼす水素の影響についての研究がなされている。Guoら[1-62] は Fe-Ni 系析出強化型合金について、溶体化処理まま材と析出強化処理材を用いて引張試験を実施し、析出強化処理材は内部水素によって、粒界破壊およびすべり面分離破壊を示し、絞りが低下することを確認している。なお、Ni 基析出強化型合金 Alloy 718 も、水素によって平面すべりが助長されて破壊形態が変化し、強度、絞りが低下するという報告がある[1-64, 1-65]。A286 や Alloy 718 のマトリクスは安定な fcc 構造であり、これらの結果は、 γ 鋼において、マトリクスが高い γ 安定度を有するだけでは、内部水素による脆化を回避できないことを示している。水素社会では、高圧水素を扱い、水素保管・供給システム利用時には、水素の昇圧や膨張に伴って雰囲気温度が上昇するため、このような環境で使用される材料は、いわば高温・高圧水素チャージを施されている状況になる。そのため、水素社会で安全に使用できる鋼材の開発においては、内部水素がその鋼材の機械的性質に及ぼす影響を明らかにしていく必要がある。

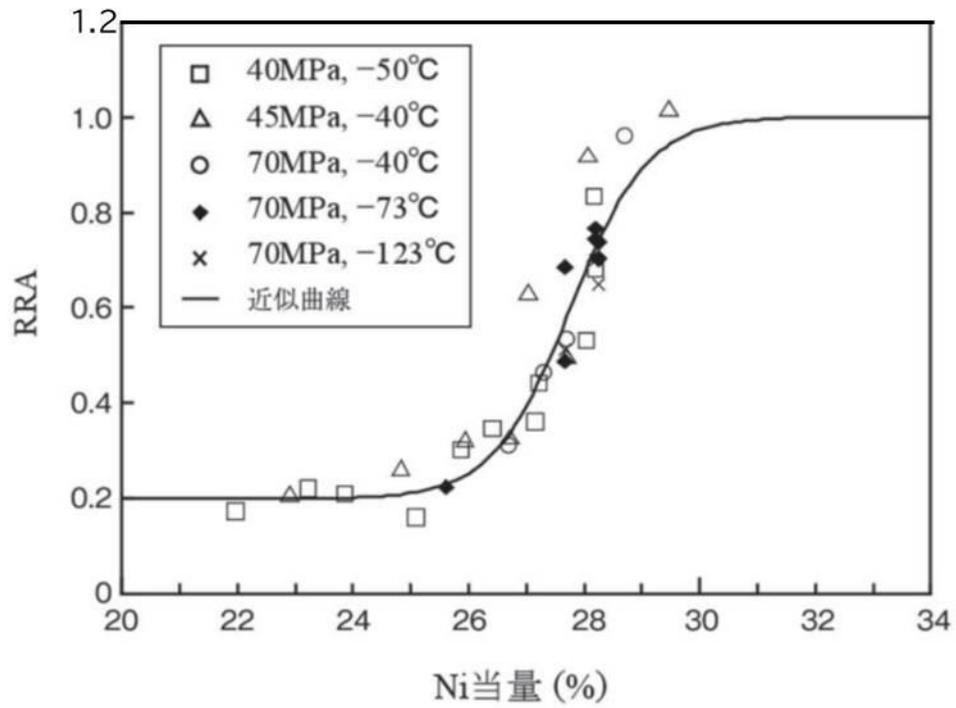


Figure 1-7 Relationship between the relative reduction of area (RRA) and Ni equivalent [1-52] resulted from SSRT (Slow strain rate tensile) test under -40°C[1-55]

Table 1-1 Susceptibility of Materials to Embrittlement in hydrogen at 10,000 psi and 72°F [1-10]

Material	Strength ratio, H ₂ /He		Unnotched ductility			
			Elongation, %		Reduction of Area, %	
	Notched ^a	Unnotched	He	H ₂	He	H ₂
Extremely embrittled						
18Ni-250 Maraging Steel	0.12	0.68	8.2	0.2	55	2.5
410 Stainless Steel	.22	.70	15	1.3	60	12
1042 Steel (quenched and tempered)	.22	---	---	---	---	---
17-7 pH Stainless Steel	.23	.92	17	1.7	45	2.5
Fe-9Ni-4Co-0.20C	.24	.86	15	.5	67	15
H-11	.25	.57	8.8	0	30	0
René 41	.27	.84	21	4.3	29	11
Electro-Formed Nickel	.31	---	---	---	---	---
4140	.40	.96	14	2.6	48	9
Inconel 718	.46	.93	17	1.5	26	1
440C	.50	.40	---	---	3.2	0
Severely embrittled						
Ti-6Al-4V (STA)	0.58	---	---	---	---	---
430F	.68	---	22	14	64	37
Nickel 270	.70	---	56	52	89	67
A515	.73	---	42	29	67	35
HY-100	.73	---	20	18	76	63
A372 (class IV)	.74	---	20	10	53	18
1042 (normalized)	.75	---	---	---	59	27
A533-B	.78	---	---	---	66	33
Ti-6Al-4V (annealed)	.79	---	---	---	---	---
AISI 1020	.79	---	---	---	68	45
HY-50	.80	---	---	---	70	60
Ti-5Al-2.5Sn (ELI)	.81	---	---	---	45	39
Armco Iron	.86	---	---	---	83	50
Slightly embrittled						
304 ELC Stainless Steel	0.87	---	---	---	78	71
305 Stainless Steel	0.89	---	---	---	78	75
Be-Cu Alloy 25	0.93	---	---	---	72	71
Titanium	0.95	---	---	---	61	61
Negligibly embrittled						
310 Stainless Steel	0.93	---	---	---	64	62
A286	.97	---	---	---	44	43
7075-T73 Aluminum Alloy	.98	---	---	---	37	35
316 Stainless Steel	1.00	---	---	---	72	75
OFHC Copper	1.00	---	---	---	94	94
NARloy-Z ^c	1.10	---	---	---	24	22
6061-T6 Aluminum Alloy	1.10	---	---	---	61	66
1100 aluminum	1.40	---	---	---	93	93

^a Chandler, W. T. and R. J. Walter. "Testing to Determine the Effect of High Pressure Hydrogen Environments on the Mechanical Properties of Metals," in *Hydrogen Embrittlement Testing*, ASTM

Table 1-2 The data of hydrogen embrittlement in high pressure hydrogen gas [1-11].

HGE	Material	H2 (MPa)	RRA	破断 ステージ	破断 モード
			H2/Ar		
Heavy HGE	SCM440(Q)	70	0.00	I	GB+QC
	SNCM439(Q)	20	0.00	I	GB+QC
	18Ni-Maraing(300)	20	0.00	I	GB
	HastelloyB2	70	0.03	II	GB+(BTG)
	SUS630(H900)	70	0.04	II	*
	SUS630(H1150)	70	0.16	II	*
	26Cr-1Mo	39	0.16	II	QC+C
	SUS631(Wire)	70	0.16	III	QC+(GB)
	SFNCM980S(QT833K)	70	0.17	II	QC+GB
	SUS329J1(A)	39	0.21	II	QC+C
	SUS304(Sen)	105	0.23	II	GB+SM
	SFNCM980D(QT833K)	70	0.25	II	QC+GB
	Inconel 750	70	0.26	II	BTG
	S80C	70	0.27	II	QC+C
	SCM440(N)	70	0.29	II	QC+C
	HastelloyC22	70	0.29	II	GB+(BTG)
SUH3	39	0.29	III	QC	
Fe-30Cr Alloy(A)	39	0.29	III	QC+C	
Moderate HGE	S35C	70	0.30	II	QC+GB
	19Cr-1Mo	39	0.30	III	*
	SNCM630	70	0.32	III	QC
	S55C	70	0.35	III	QC+C
	SUS304L	45	0.37	II	*
	SUS304(Wire/T)	70	0.38	III	SM
	SUS304	105	0.38	II	SM
	Inconel 718	70	0.39	II	BTG
	SUS304	70	0.40	II	SM
	MarM247LCDS(//)	20	0.42	II	BTG
	SCM440(QT873K)	70	0.48	II	QC+C
	SUS316(Sen)	105	0.48	II	SM+GB
	S15C	70	0.50	III	QC+C
	Udimet720	20	0.50	II	BTG
	SUY	70	0.53	III	QC+C
	IN100	20	0.58	II	BTG
	SCM440(A)	70	0.59	II	QC+C
	SWP(Wire)	70	0.60	III	QC
	SUS405	39	0.65	III	QC
	Ni201	70	0.71	III	BTG
2.25Cr-1Mo(A)	39	0.71	III	QC	
SUS316	105	0.71	III	SM	
SUS316LN	105	0.71	III	SM	
SUS316LN(Sen)	105	0.74	III	SM+GB	
Light HGE	Inconel 600	70	0.80	III	BTG
	SUS316(Wire)	70	0.96	III	D+(SM)
	SUS316L	105	0.98	FS	D+(SM)
Undetectable HGE	SUS310S(Sen)	105	0.99	No	D
	A6061-T6	70	0.99	No	D
	Incoloy 800H	70	0.99	No	D
	SUS310S	105	0.99	No	D
	SUH660	70	1.01	No	D
C3771	70	1.06	No	*	

(HGE : Hydrogen Gas Embrittlement, * : 未実施)

1. 3 本研究の概要と構成

1. 3. 1 本研究の概要

水素社会の実現に向けた取組みの活発化, さらにはその先の発展と拡大に伴い, 優れた耐水素性を有しつつ, 現行の水素環境用材料よりも高強度かつ安価な材料を求める声が高まると考えられる. こうした要求に応える材料開発を目指し, ここでは析出硬化型高 $\text{Mn-}\gamma$ 鋼に着目した. 耐水素高強度鋼の開発を狙う上では, 材料特性や変形・破壊挙動に及ぼす水素の影響の理解が必要不可欠である. 本研究では, 析出硬化型高 $\text{Mn-}\gamma$ 鋼の侵入水素有無での性能と破壊挙動, そして従来知見との比較を通して, 本鋼種の材料特性や変形・破壊挙動に及ぼす水素の影響を究明することを目的とする. 具体的には, 鋼材の組成および組織状態を種々変化させた試験片にて, 侵入水素有無での引張特性の評価と破断試験片の観察と解析によって水素環境下における本鋼種が持つ材料特性の本質とそれに及ぼす水素の影響を捉えていく. また, 得られた知見から, 水素社会の発展と拡大により貢献できる鋼材の開発指針を検討する.

1. 3. 2 本論文の構成

本論文は6章で構成されている。

第1章(本章)では、本研究の背景として、水素エネルギー利用社会の実現への期待と、今後の同社会の発展と拡大に対して鉄鋼材料が抱えている現状の課題について言及した。また、将来ニーズへの対応を見据えた鋼材開発のベース材料として、析出硬化型高 Mn-オーステナイト(γ) 鋼を挙げ、その特徴と、そこから推察できる水素社会適合性について述べた。そして、水素環境用材料の開発において、必ず向き合うべき水素脆化現象について、これまで提案されてきた金属中の水素脆化メカニズムについて概観し、既存する幾つかの γ 系ステンレス・耐熱鋼の水素環境用途としての適用状況と、各々の課題について言及した。

第2章では、析出硬化型高 Mn- γ 鋼について、まず、耐水素性評価の基盤となる通常環境(大気中・常温・常圧)での機械的性質および金属組織の把握を行った。そして鋼材の耐水素性を比較的簡易に評価できる陰極水素チャージ法と、低ひずみ速度引張(Slow strain rate tensile: SSRT)試験を組合せた実験により、JIS 規格ステンレス・耐熱鋼を比較対象として、本鋼種の耐水素性についてのスクリーニング評価を実施した。

第3章では、前章の方法では評価できなかった、鋼材内部まで水素が侵入した場合、すなわち内部水素が存在する場合の析出硬化型高 Mn- γ 鋼の耐水素性について、高温・高圧水素チャージ法と SSRT 試験を組み合わせ評価した。評価結果および試験後の破面の観察と解析から、材料固有の破壊メカニズムと破壊に及ぼす水素の影響を考察し、その考察に基づいて、より耐水素性を向上させる方策を検討した。

第4章では、析出硬化型高 Mn- γ 鋼の耐水素性の向上には、前章から、積層欠陥エネルギー(Stacking fault energy: SFE)の上昇が有効と考えられた。SFE 上昇には、成分調整が必要であり、まず本鋼種の成分系において SFE の増減に寄与する合金元素を見出すため、主要元素である Ni と Mn が本鋼種の SFE に及ぼす影響を、TEM を用いた拡張転位の観察とその幅の測定により調査した。また、得られた知見から、SFE の上昇が期待できる新しい析出硬化型高 Mn- γ 鋼の合金設計を実施した。

第5章では、前章で検討した高 SFE 成分の析出硬化型高 Mn- γ 鋼を用いて高温・高圧水素チャージと SSRT 試験を組み合わせ耐水素性を評価し、高 SFE 化の効果を確認した。その後、これまでの一

連の調査を通して得られた知見に基づいて, 耐水素高強度鋼の今後の開発指針および具体的な方策について検討し, 提案した.

第6章では, 本論文の総括を行った.

第1章の参考文献

- [1-1] Ministry of Economy, Trade and Industry (METI), Overview of Japan's Green Growth Strategy Through Achieving Carbon Neutrality in 2050, (2021. Jan).
https://www.meti.go.jp/english/press/2020/pdf/1225_001a.pdf (accessed 2021. Oct.)
- [1-2] 経済産業省, “エネルギー基本計画(Energy Basic Plan 2014),” (2014).
https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/140411.pdf
- [1-3] 河合大洋 : 日本機械学会誌, 119(2016), 206. https://doi.org/10.1299/jsmemag.119.1169_206
- [1-4] 栗津幸雄 : 電気学会誌, 136(2016), 4, 222. <https://doi.org/10.1541/ieejjournal.136.222>
- [1-5] 水素・燃料電池戦略協議会, 水素・燃料電池戦略ロードマップ～水素社会実現に向けた産学官のアクションプラン～, 平成 31 年 3 月 12 日,(2019).
<https://www.meti.go.jp/press/2018/03/20190312001/20190312001-1.pdf>
- [1-6] 南雲道彦 : 水素脆性の基礎, 内田老鶴圃, (2008), 197.
- [1-7] G. R. Caskey Jr.: Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, ed. by R.A. Oriani, J. P. Hirth, and M. Smialowski, Park Ridge, N. J., (1985), 855.
- [1-8] 大村朋彦, 小林憲司, 宮原光雄, 工藤赳夫: 材料と環境, 55(2006), 537.
<https://doi.org/10.3323/jcorr.55.537>
- [1-9] 山村俊行: 材料と環境, 63(2014), 483. <https://doi.org/10.3323/jcorr.63.483>
- [1-10] P. M. Ordin: Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems: Guidelines for Hydrogen System Design, Materials Selection, Operations, Storage, and Transportation. Office of Safety and Mission Assurance, NASA, Washington, DC (1997).
- [1-11] S. Fukuyama: *Sansouken TODAY*, 7(2007), 6.
- [1-12] 株式会社フジキン, 超高压水素ガス適合バルブ機器 2021 年度版.
https://www.fujikin.co.jp/support/pdf/100-03_hyd.pdf
- [1-13] 今出政明, 張林, 飯島高志, 福山誠司, 横川清志 : 日本金属学会誌, 73(2009), 245.
<https://doi.org/10.2320/jinstmet.73.245>
- [1-14] 田島直貴, 織田章宏, 松尾尚, 山口雄治, 山辺純一郎, 松岡三郎: 日本機械学会論文集(A

- 編), 78(2012), 1173. <https://doi.org/10.1299/kikaia.78.1173>
- [1-15] 山陽特殊製鋼技報, 製品紹介, オーステナイト系析出硬化型非磁性鋼 QSD15, 山陽技報, 3(1996), 93, https://www.sanyo-steel.co.jp/technology/images/pdf/3/3_16.pdf.
- [1-16] 南雲道彦 : 材料と環境, 56(2007), 4, 132, <https://doi.org/10.3323/jcorr.56.132>.
- [1-17] J. H. Huang and C. J. Altstetter : Metallurgical Transactions A, 22(1991), 11, 2605, <https://doi.org/10.1007/BF02851354>.
- [1-18] G. M. Ludtka and D. E. Laughlin, Metall. Trans A., 13A,(1982), 411, <https://doi.org/10.1007/BF02643350>.
- [1-19] M. Nagumo and H. Matsuda, Phil. Mag. A, 82(2002), 3415, <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418610208240452>.
- [1-20] 高井健一 : 山陽特殊製鋼技報, 寄稿, 鉄鋼材料の水素脆化研究における基盤構築と最近の展開, 22(2015), 1, 14, http://www.sanyo-steel.co.jp/technology/images/pdf/22/22_3.pdf.
- [1-21] A. R. Troiano : Metallogr. Microstruct. Anal., 5(2016), 557, <https://doi.org/10.1007/s13632-016-0319-4>.
- [1-22] R.A. Oriani, P.H. Josephic : Acta Metall. 22 (1974) 1065, [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90061-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90061-3).
- [1-23] L.B. Pfeil, : Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., 112(1926), 182, <https://doi.org/10.1098/rspa.1926.0103>.
- [1-24] A.R. Troiano : Trans. ASM. 52 (1960) 54.
- [1-25] H. K. Birnbaum and P. Sofronis : Mater. Sci. Eng. A, 176(1994), 191, [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90975-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90975-X).
- [1-26] P. J. Ferreira, I. M. Robertson, and H. K. Birnbaum : Acta Mater., 47(1999), 2991, [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00156-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00156-1).
- [1-27] T. Tabata and H.K. Birnbaum : Scr. Metall. 17(1983) 947, [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(83\)90268-5](https://doi.org/10.1016/0036-9748(83)90268-5).
- [1-28] 田端 禎造 : 日本金属学会誌, 24(1985), 6, 485, <https://doi.org/10.2320/material1962.24.485>.

- [1-29] D.P. Abraham and C.J. Altstetter : Metall. Mater. Trans. A., 26(1995), 2859,
<https://doi.org/10.1007/BF02669644>.
- [1-30] I.M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M.L. Martin, S. Wang, D.W. Gross, and K.E. Nygren :
Metall. Mater. Trans. B. 46(2015), 1085, <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0325-y>.
- [1-31] M.L. Martin, B.P. Somerday, R.O. Ritchie, P. Sofronis, and I.M. Robertson : Acta Mater.,
60(2012), 2739, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.040>.
- [1-32] 南雲道彦, 宮本勝良 : 日本金属学会誌, 45(1981), 1309,
https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.45.12_1309.
- [1-33] 福室直樹, 成田真嗣, 八重真治, 松田均 : 表面技術, 62(2011), 6, 317,
<https://doi.org/10.4139/sfj.62.317>.
- [1-34] U. Essmann and H. Mughrabi: Phil. Mag. A, 40(1979), 731,
<https://doi.org/10.1080/01418617908234871>.
- [1-35] A. Vehanen, P. Hautojarvi, J. Johansson, J. Kaupplia and P. Moster : Phys. Rev. B, 25(1982), 762,
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.762>.
- [1-36] 深井有, 黒川善文, 平岡寛勝, 日本金属学会誌, 61(1997), 8, 663,
https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.61.8_663.
- [1-37] 深井有 : まてりあ, 50(2011),11, 465, <https://doi.org/10.2320/materia.50.465>.
- [1-38] M. Nagumo: Mater. Sci. Tech., 20(2004), 940, <https://doi.org/10.1179/026708304225019687>.
- [1-39] K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai, and M. Nagumo : Scr. Mater.
55(2006), 1031, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.08.030>.
- [1-40] D. Tanguy, Y. Wang, and D. Connétable : Acta Mater., 78(2014), 135,
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.021>.
- [1-41] S. Li, Y. Li, Y.C. Lo, T. Neeraj, R. Srinivasan, X. Ding, J. Sun, L. Qi, P. Gumbsch, and J. Li : Int. J.
Plast. 74 (2015) 175, <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2015.05.017>.
- [1-42] 野原清彦, 小野寛, 大橋延夫 : 鉄と鋼, 63(1977), 772.
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.63.5_772

- [1-43] 野口耕平, 小川祐平, 高桑脩, 松永久生 : 鉄と鋼, 107(2021), 11, 955.
<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2021-056>
- [1-44] 小川吉平, 松本優, 鈴木啓史, 高井健一 : 鉄と鋼, 105(2019), 1, 112.
<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-107>
- [1-45] L. Wan, W. T. Geng, A. Ishii, J. P. Du, Q. Mei, N. Ishikawa, H. Kimizuka, and S. Ogata :
International Journal of Plasticity, 112(2019), 206. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2018.08.013>
- [1-46] N.Tsuchida, Y.Morimoto, T.Tonan, Y.Shibata, K.Fukaura and R.Ueji : ISIJ Int., 51(2011), 124.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.51.124>
- [1-47] J. P. Bressanelli and A.Moskowitz : Trans. Am. Soc. Met., 59(1966), 223.
- [1-48] 大村朋彦, 小林憲司, 宮原光雄, 工藤赳夫 : 材料と環境, 55(2006), 4, 139.
<https://doi.org/10.3323/jcorr.55.139>
- [1-49] 大村朋彦, 平田弘征, 宮原光雄, 工藤赳夫 : 材料と環境, 57(2008), 1, 30.
<https://doi.org/10.3323/jcorr.57.30>
- [1-50] 長谷川正義, 野村茂雄 : 鉄と鋼, 59(1973), 14, 1961.
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.59.14_1961
- [1-51] 野村茂雄, 長谷川正義 : 鉄と鋼, 64(1978), 2, 288.
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.64.2_288
- [1-52] 横川清志, 福山誠司, 工藤清勝 : 鉄と鋼, 68(1982), 12, S1259.
- [1-53] 小出賢一, 南孝男, 安樂敏朗, 岩瀬彰宏, 井上博之 : 材料と環境, 63(2014), 10, 523.
<https://doi.org/10.3323/jcorr.63.523>
- [1-54] 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) : 超高压水素インフラ本格普及技術研究開発
事業／国内規制適正化に関わる技術開発／新たな水素特性判断基準の導入に関する研究開発
(2019). <https://www.nedo.go.jp/content/100895089.pdf> (accessed 2021. Oct.)
- [1-55] 平山 俊成, 小切間 正彦 : 日本金属学会誌, 34 (1970), 5, 507.
https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.34.5_507
- [1-56] 山田敏弘, 小林英男 : 高压ガス, 49(2012), 10, 885.

- [1-57] 竹花立美 : 高压ガス, 52(2015), 10, 817.
- [1-58] 福永明彦 : 溶接学会誌, 83(2014), 1, 63. <https://doi.org/10.2207/jjws.83.63>
- [1-59] L. Zhang, M. Wen, M. Imade, S. Fukuyama, and K. Yokogawa : Acta Materialia, 56(2008), 14, 3414. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.03.022>
- [1-60] T. Michler, Y. Lee, R. P. Gangloff, and J. Naumann, Int. J. Hydr. Energy, 34(2009), 7, 3201. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.015>
- [1-61] S. Matsuoka, J. Yamabe, H. Matsunaga : Solid State Phenomena, 258(2017), 259. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.258.259>
- [1-62] Z. Guo, M. Zhao, C. Li, S. Chen, and L. Rong : Mater. Sci. Eng. A, 555(2012), 77. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.036>
- [1-63] P. D. Hicks and C. J. Altstetter : Metall. Trans. A, 23(1992), 237. <https://doi.org/10.1007/BF02660868>
- [1-64] 福山誠司, 横川清志, 山田良雄, 飯田雅 : 鉄と鋼, 78(1992), 6, 860. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.78.6_860
- [1-65] F. Galliano, E. Andrieu, C. Blanc, J. M. Cloue, D. Connetable, and G. Odemer : Mater. Sci. Eng. A, 611(2014), 370. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.06.015>

第2章 析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼の基本特性把握と耐水素脆性のスクリーニング評価

2.1 緒言

本研究では、水素社会の構築と発展に貢献する鋼材の開発を目的として、析出硬化型高 Mn- γ 鋼 (0.45C-8.5Mn-7Ni-10Cr-1.5V (全て mass %)) [2-1] に着目しており、1.1.3 節にて本鋼種の開発当初の開発背景 (トルクセンサー向け高強度非磁性鋼として開発) と、高強度、常温で安定な γ 相組織、Mn 積極利用による省 Ni 化といった鋼種の特徴について簡単に紹介した。こうした特徴のみを捉えれば本鋼種は、現存する他鋼種に無い特色を合せ持つため、高圧水素を扱い、将来的には材料要求性能の高度化も予想される水素社会の各種部材用途に、その活用が期待できる。しかし、実際に使用するためには、その材料特性を水素環境中で評価し、優れた耐水素性を示すことを実証する必要がある。また、材料の耐水素性は、通常環境 (常温・常圧・大気雰囲気) 中の本来の機械的性質を、水素に曝された環境においても損なうことなくどれだけ発揮できるかであるため、材料本来のパフォーマンス、すなわち水素の影響を受けていない、通常環境での性質は前もって十分に把握しておくことが重要である。そこで、本研究過程の第一段階として、水素チャージと引張試験を組み合わせた試験により、本鋼種の基本性能を把握すると同時に、水素チャージによる材料特性の変化を調査し、他の汎用 γ 鋼や高強度ステンレス鋼と比較しながら、耐水素性を評価することを目的としたスクリーニング試験を行うことにした。

実際の使用環境を考慮して、鋼材の耐水素性を精度良く評価するためには、その環境を模擬した試験が必要であり、例えば高圧水素ガス中での引張試験あるいは疲労試験の実施 [2-2, 2-3] や、高圧水素ガス中に曝露して、予め試験片中に水素を十分に侵入させてから各種試験に供する [2-4, 2-5] ことが理想である。しかし、こうした高圧水素ガスを扱う試験は、高圧ガス保安法 [2-6] に規定された条件をクリアした、安全かつ大規模で特殊な試験設備が必要となるため、未知の鋼材を扱うスクリーニング評価としては過剰な方法である。そこで、水素チャージの手法として陰極水素チャージ法 [2-7, 2-8] に注目した。この方法では、比較的コンパクトかつ簡便な実験装置にて水素を鋼中に侵入させることができ、初期のスクリーニング評価として妥当と考えたためである。本章では、次章以降で議論する、本鋼種の材料特性に及ぼす水素の影響に関する詳細な調査に先駆けて、本鋼種の基本性質の把握と、現存する他鋼種との比較を通して水素社会適合性を推し測ることを目的とした、陰極水素チャージ法を用いたスクリーニング試験の結果を示す。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材と引張試験片

本研究対象材の析出硬化型高 Mn- γ 鋼は熱力学平衡計算によって、常温・常圧でのマトリクスの安定相が γ 相となるように合金設計されたものであるが、引張試験中の塑性変形、すなわち歪エネルギーの付与によって加工誘起マルテンサイト (α') 変態が生じる可能性がある。 γ 鋼の耐水素性において加工誘起 α' 変態の発現は悪影響を及ぼすため[2-9, 2-10]、本鋼種が開発当初の組成のまま引張変形中の加工誘起 α' 変態を抑制し、十分な耐水素性を有するかは不明である。そこで、加工誘起 α' 変態を回避し、高い耐水素性を確保するために本鋼種にとって必要な γ 安定度を見極めるため、最も一般的な γ 安定化元素である Ni の含有量を変化させた 2 種類の 50kg 鋼塊を真空誘導炉にて溶製した。これらの化学成分と、各鋼塊の平均組成から平山ら[2-11]の式を用いて算出した Ni 等量 (Ni_{eq}) を Table 2-1 に示す。この Ni_{eq} は実験結果に基づく経験則であり、塑性変形中の γ 安定度、すなわち加工誘起マルテンサイト変態の難度を表す指標として一般に用いられている。以後、Ni 含有量に因んでそれぞれの鋼種を 7Ni, 11Ni と呼称する。11Ni は 7Ni よりも Ni_{eq} が高く、 γ 安定度がより高い鋼種である。これらを熱間鍛造にて直径 15 mm の棒材としたものを出発材とした。この出発材を、1180°C-30 min 保持後水冷により溶体化処理したものを以後、As-ST と呼称する。次いで、VC 析出にて時効硬化させるとともに、その最大硬度 (強度) となる時効熱処理温度を抽出するため、650°C, 750°C, 800°C で各 2 hr 等温保持後空冷の時効処理を施した。7Ni および 11Ni の耐水素性の評価については他の汎用 γ 鋼や高強度 α' 鋼と比較するため、5 種の JIS 規格鋼を比較材 (以下、比較鋼) として選定した。比較鋼の成分を Table 2-2、各鋼種の熱処理状態および引張強さを Table 2-3 にそれぞれ示す。後述の引張試験に供する試験片については、出発材の 15mm 丸棒に溶体化処理と時効処理を施した後、機械加工にて Fig. 2-1 に示す JIS14A 号に準ずる平行部直径 6mm、標点間距離 30mm の引張試験片に加工した。なお、引張試験片はいずれも、各熱処理後の棒材から、棒材の中心軸と試験片の中心軸が一致するように採取した。

Table 2-1 Chemical compositions and Ni_{eq} of the two high-Mn steels (mass %). Ni_{eq} , as an index of austenite phase stability, is shown together which was calculated via an equation derived in the literature:

$$*Ni_{eq}=12.6[C]+0.35[Si]+1.05[Mn]+[Ni]+0.65[Cr]+0.98[Mo][2-11].$$

Material	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	* Ni_{eq}
7Ni	0.45	0.24	8.5	7.1	10.1	0.12	1.53	28.5
11Ni	0.46	0.26	8.5	11.1	10.1	0.11	1.53	32.5

Table 2-2 Chemical compositions and Ni_{eq} of commercial stainless steels (mass %) for comparative assessment. Ni_{eq} , as an index of austenite phase stability, is shown together which was calculated via an equation derived in the literature: $Ni_{eq}=12.6[C]+0.35[Si]+1.05[Mn]+[Ni]+0.65[Cr]+0.98[Mo][2-11]$.

Material	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Others	* Ni_{eq}
SUS304	0.07	0.34	1.1	8.0	18.1	0.22	Tr	—	22.2
SUS316L	0.02	0.43	1.3	12.1	16.3	2.07	0.04	—	26.5
SUH660	0.05	0.21	0.4	24.4	13.7	1.12	0.34	Al=0.175, Ti=0.226, B=0.003	35.6
SUS403	0.13	0.42	0.7	0.1	11.4	0.07	Tr	—	10.1
SUS630	0.05	0.23	0.9	4.0	15.4	0.18	0.04	Nb=0.27	15.8

Table 2-3 Heat treatment conditions and tensile strength : TS (MPa) of commercial stainless steels.

Material	Heat treatment condition	TS (MPa)
SUS304	ST at 1050°C	796
SUS316L	ST at 1050°C	614
SUH660	ST at 900°C and AG at 720°C	1089
SUS403	Q at 980°C and T at 180°C	1412
SUS630	ST at 1040°C and AG at 620°C	1001

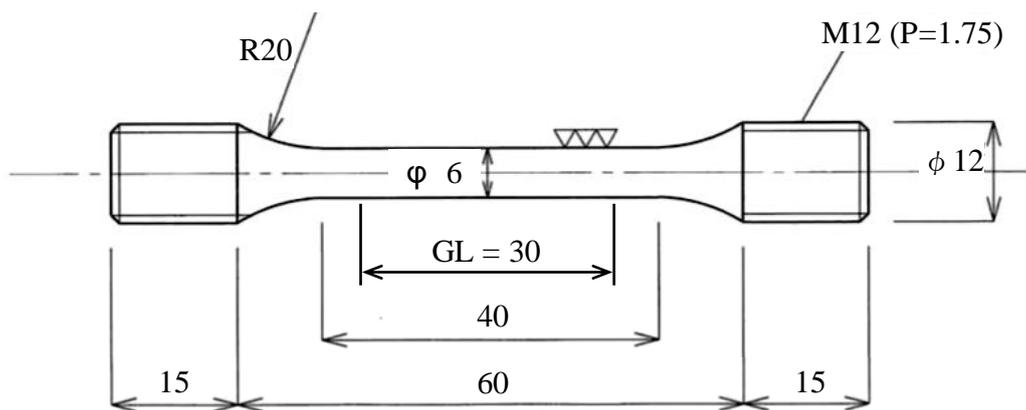


Figure 2-1 Shape and dimensions of the specimens for tensile test according to JIS 14A.

2. 2. 2 時効硬さ測定

7Ni および 11Ni の As-ST 材と 650 から 800°C までの各時効熱処理材の硬さは、ロックウェル硬さ測定機にて、ロックウェル C スケール、あるいは B スケールにて測定した。測定位置は、直径 15 mm の棒材断面の中周部(棒材直径の 1/4 に相当する位置)であり、5 点測定後の平均値を対象材の硬さとした。両鋼種の時効処理の中で、最高硬さを示す熱処理条件をピーク時効とし、以降、PA と呼称する。

2. 2. 3 ミクロ組織観察

7Ni および 11Ni の棒材長手方向に平行な断面を切断、研磨し、シュウ酸電解による腐食を行った後、中心部のミクロ組織を光学顕微鏡にて観察した。また、7Ni および 11Ni の各時効熱処理後の VC の析出状態を確認するため、電解研磨にて薄膜試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM, Hitachi-HF-2000)にて時効処理により析出した炭化物の観察および同定を行った。析出物の分散状態については TEM 明視野像(各対象材で観測面積は $\geq 70,000 \text{ nm}^2$)より画像解析ソフト WINROOF 5 を用いて粒子数と粒子径(円相当径)を測定した。

2. 2. 4 陰極水素チャージ

各対象材の引張試験片をアセトンで超音波洗浄した後、定電流法による陰極電解チャージを実施した。本方法による水素侵入挙動の模式図を Fig. 2-2 に示す。なお、電気化学反応を用いた陰極水素チャージにおいて、表面水素濃度を一意的に決められる定電位法でなく、定電流法を採用した。その理由は、pH が低い溶液でチャージ中の pH の変動が少なく、最大水素量到達後も一定水素量で推移させることができるためである[2-12]。pH 2 の H_2SO_4 水溶液に触媒毒(チオシアン酸アンモニウム： NH_4SCN)を 0.5 g/l 添加したものを水素チャージ用溶液とし、引張試験を浸漬して、液温度 30°C、電流密度 68 A/m^2 、保持時間 24 hr の条件で浸漬し、水素チャージを行った。

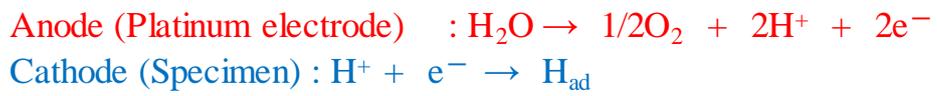
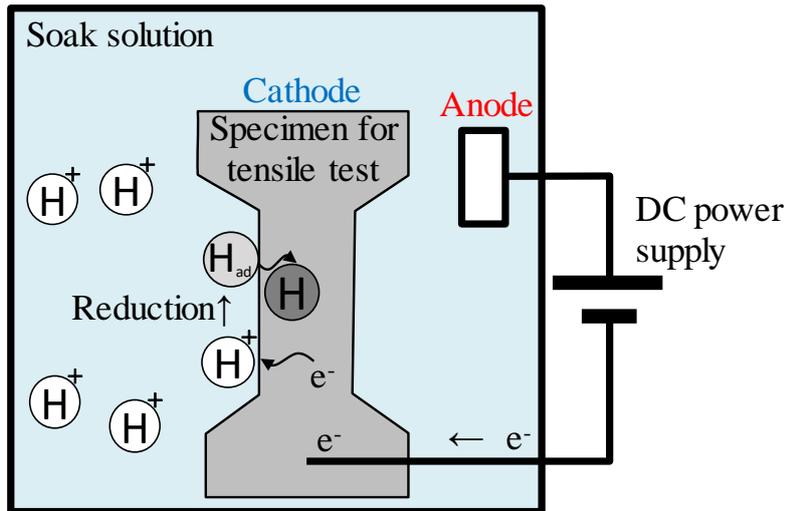


Figure 2-2 Schematic of cathodic hydrogen charging for the tensile test specimen.

2. 2. 5 低ひずみ速度引張試験

水素の拡散係数が小さい γ 鋼では、ひずみ速度が小さいほど引張特性への水素の影響が顕著となることが知られている[2-13]. そこで本研究では、7Ni, 11Ni 両鋼種の As-ST 状態と PA 状態、そして各比較鋼の引張試験片の陰極水素チャージ材および未チャージ材のいずれに対しても、低ひずみ速度引張 (Slow strain-rate tensile: SSRT) 試験を行った. 未チャージ材から各鋼種の常温・常圧下での引張特性を採取し、更にそれぞれの水素チャージ材の引張特性と比較することで、耐水素性を評価した. すべての試験において、試験環境は室温・大気中とし、引張試験のクロスヘッドスピードは 0.0167 mm/sec (初期ひずみ速度 0.56×10^{-3} /sec) とした. なお、破断伸びについては、伸び計の取り付け部より破断する可能性を考え、伸び計の代わりに試験片平行部に塗料を塗布することで標点を導入し、試験前後での標点間距離を測定することで破断伸びを決定した. この値から試験機の変位量を試験片の伸びに換算することで応力ひずみ曲線を作成した.

2. 2. 6 破断試験片の観察

延性および破壊挙動に及ぼす水素の影響有無を確認するため、水素チャージ材、未チャージ材の SSRT 試験後の破断試験片について、破面、破断部近傍の試験片表面を実体顕微鏡にて観察した. また、同試験片にて SSRT 試験の引張方向に平行な断面を切断、研磨し、試験片の表面近傍断面を光学顕微鏡にて観察した.

2. 2. 7 冷間加工と透磁率測定による γ 安定度の調査

常温・常圧下において γ 鋼は非磁性、つまり常磁性体であるが、塑性変形によるひずみエネルギーが付与されると、 γ 安定度が十分に高くない鋼材では、強磁性体である加工誘起 α' が発生する場合があります. このことに基づき、7Ni, 11Ni 両鋼種の As-ST 材と PA 材の γ 安定度について、冷間圧縮加工を付与して試験片内部の透磁率を測定してそれぞれの透磁率の低さ、すなわち加工誘起 α' 変態のし難さを調査した. 15 mm 棒材に各熱処理を施し、直径 14 mm、高さ 21 mm の円柱状試験片を機械加工にて作製した. この円柱状試験片を用いて、冷間据え込み加工にて 5 から 30% までの圧縮加工を施し、それぞれ円柱軸方向に対して平行な断面にて、中心と中心から円柱

径方向に 5mm 離れた位置の透磁率を測定して両鋼種の熱処理後の γ 安定度を評価した。なお、各圧縮加工量と断面の中心および中心から円柱径方向に 5mm 離れた位置の相当ひずみ量は、下記の条件にて実施した CAE 解析により、Fig. 2-3 にその一例を示す通り、圧縮塑性加工に伴う試験片内部の相当ひずみ量をシミュレートして求めた値を用いた。その計算結果を Table 2-3 に示す。透磁率の測定には μ メーター(愛知製鋼株 製) [2-14]を用いた。

•CAE 解析条件

- 解析ソフト:DEFPRM 3D™
- 解析モデル:直径 14 mm, 高さ 21 mm の円柱材, 1/4 断面 30°モデル
- 摩擦せん断係数: $m = 1.0$

※実試験の拘束圧板を使用した圧下を模擬するため工具と被加工材は固着状態と想定した。

- 工具圧下速度:21 mm/s
- 温度:20°C一定
- 要素数:約 32,000 (四面体メッシュ)

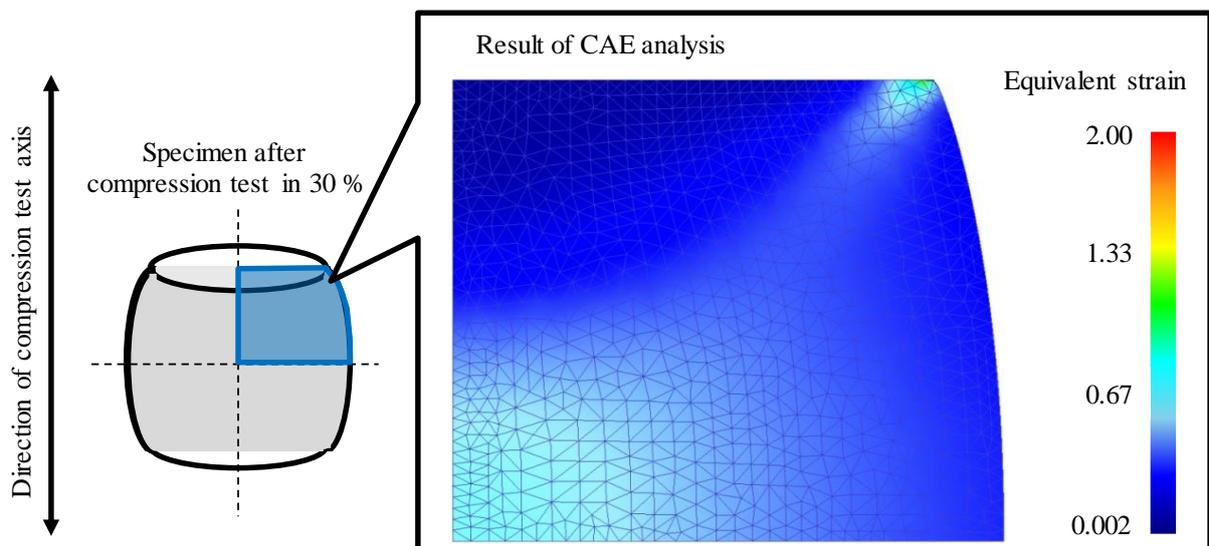


Figure 2-3 CAE analysis result of distribution of equivalent strain in the specimen after compression test in 30%.

Table 2-3 Estimated equivalent strain at center and at 5 mm from the center of specimen of 7Ni and 11Ni after compression test in 0 ~ 30%.

Compression rate (%)	Equivalent strain	
	Center of specimen	5mm from the center of specimen
0	0.00	0.00
5	0.09	0.08
10	0.19	0.15
15	0.29	0.23
20	0.41	0.31
25	0.54	0.40
30	0.70	0.50

2.3 実験結果

2.3.1 熱処理後の硬さ

Fig. 2-4 に 7Ni および 11Ni の横軸を時効処理温度とした時効硬さ曲線を示す。両鋼種の時効硬さ曲線は重なり、時効硬さ自体と時効硬化挙動はほぼ同等と見なせることから、鋼種成分の差、すなわち、Ni 量の差は硬さに影響を及ぼさなかったと言える。

両鋼種共に As-ST 状態では 91HRB (11HRC に相当する) であり、時効熱処理によって顕著な硬化が生じ、750°C の時効で約 40HRC の最高硬さが得られた。また、650°C と 800°C 時効材の硬さはいずれも約 34HRC でほぼ同等であるが、最高硬さを示す 750°C 時効、すなわちピーク時効 (以降、PA (Peak-Aging) と示す) を境に、両鋼種にとってそれぞれ亜時効、過時効の状態となり、前者と後者では VC 粒子の析出状態 (粒子径および分散密度) が異なっていることが示唆される。以後、硬さがほぼ同等となった 650°C、800°C の時効状態をここで得られた時効硬さ曲線に基づいて UA (Under-peak-Aging)、OA (Over-Aging) と呼称する。

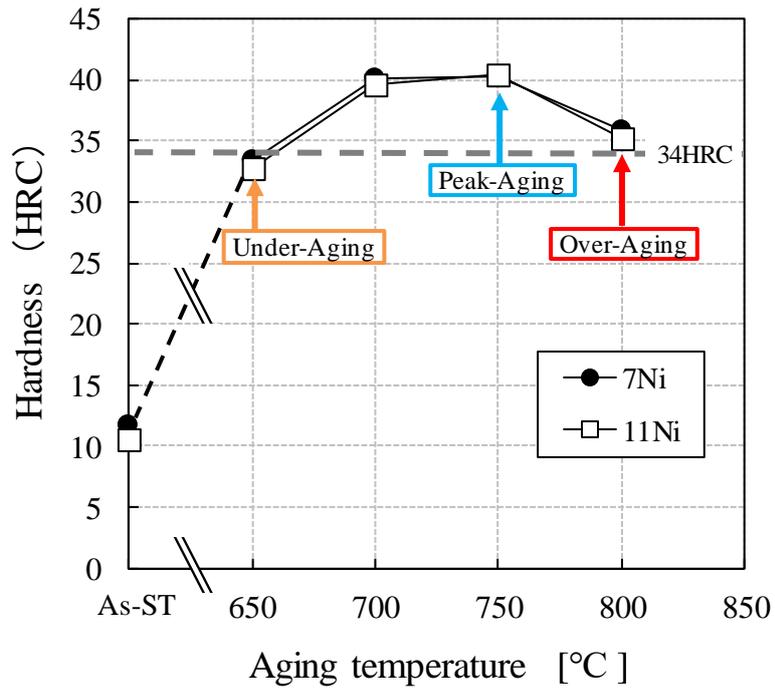


Figure 2-4 Age hardening curves of 7Ni and 11Ni.

2. 3. 2 光学顕微鏡によるマイクロ組織観察

Fig. 2-5 に、光学顕微鏡による 7Ni および 11Ni のマイクロ組織観察写真を示す。平均結晶粒径はいずれも 50 μm 程度であり、鋼種、熱処理条件による光学顕微鏡組織への影響は認められなかった。

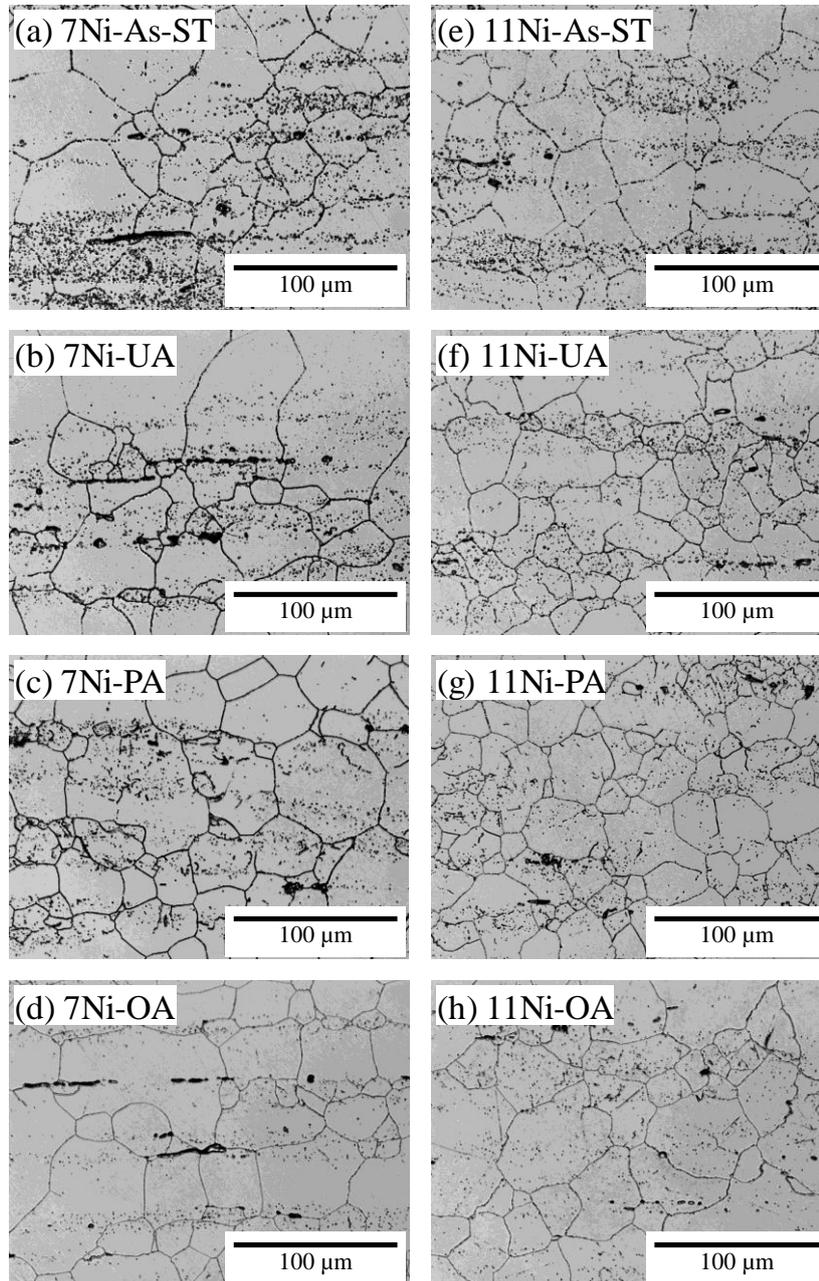


Figure 2-5 Optical microscope images of the initial microstructures of (a) ~ (d) 7Ni and (e) ~ (h) 11Ni under (a)(e) As-ST, (b)(f) UA, (c)(g) PA and (d)(h) OA conditions. The horizontal direction indicates longitudinal direction of each material bar.

2. 3. 3 時効析出物の観察と分散状態

Fig. 2-6 に、各時効処理後における 7Ni および 11Ni の TEM 観察写真を示す。7Ni および 11Ni ともに、UA 材において析出粒子は認められなかった。ただし、Fig. 2-4 に示した時効曲線の通り、As-ST よりも硬さは上昇していることから、UA 材では VC 粒子となる前段階の極めて微細な VC クラスターが形成されており、これが硬さ上昇に寄与したものと推察する。一方、PA 材と OA 材ではナノオーダーの粒子が多数認められた。電子線回折により、これらの粒子は格子定数 0.42 nm の面心立方構造であることが確認された。C 欠陥を含む VC は格子定数 0.41~0.42 nm の B1 構造であることが報告されており [2-15]、ここで観察された析出物も VC であると同定される。

Fig. 2-7 に、TEM 観察により確認した VC の粒子径分布および平均粒子径： \bar{d} を示す。7Ni および 11Ni ともに、PA 材よりも OA 材において粒子サイズの大きな VC が多く分散していた。また、7Ni と 11Ni を比較すると、11Ni の方が PA 材、OA 材ともに粒子径が大きい方に分布は偏っている。さらに、平均粒子径においても、7Ni の PA 材と OA 材でそれぞれ約 9 nm と約 10 nm、11 Ni の PA 材と OA 材でそれぞれ約 9 nm と約 13 nm であり、PA および OA 状態における VC 粒子は、7Ni よりも 11Ni の方が僅かに大きくなる傾向にあった。

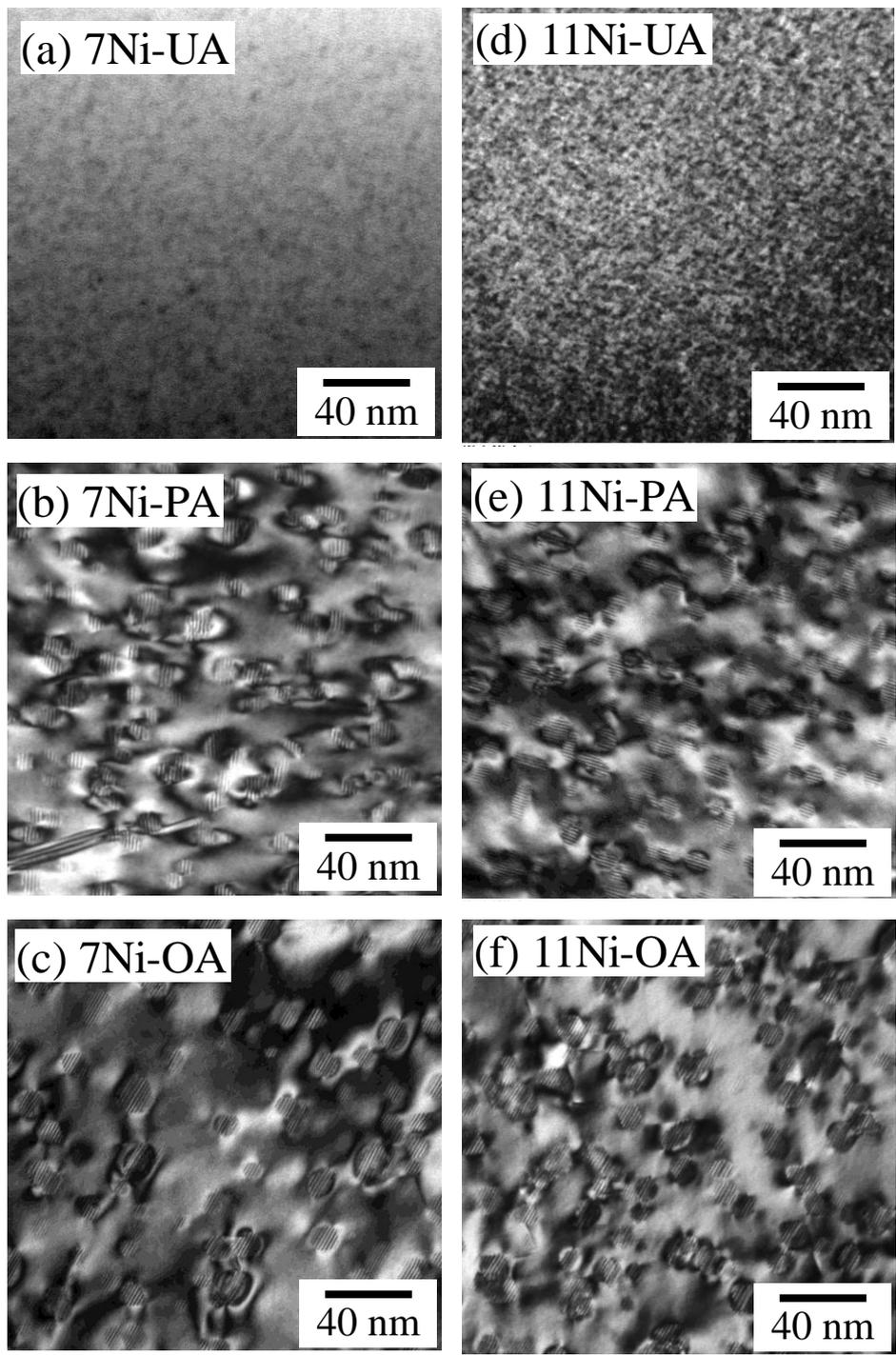


Figure 2-6 TEM images of the initial microstructures of (a) ~ (c) 7Ni and (d) ~ (f) 11Ni under (a)(d) UA, (b)(e) PA and (c)(f) OA conditions.

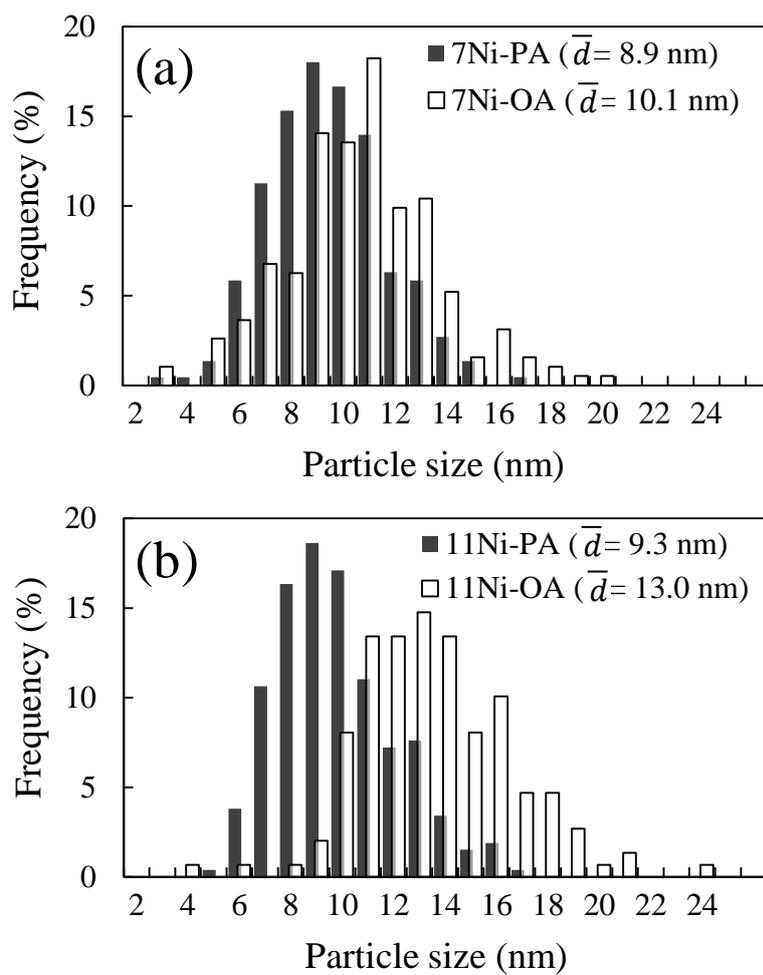


Figure 2-7 Distributions of VC particle size in (a) 7Ni and (b) 11Ni under PA and OA conditions.

2. 3. 4 低ひずみ速度引張試験

Fig. 2-8と Fig. 2-9に SSRT にて得られた、7Ni および 11Ni 両鋼種の As-ST 材と最大硬度を示した PA 材、それら陰極水素チャージ有無での公称応力-公称ひずみ曲線を示す。また、各引張特性値を Table 2-4 にまとめた。まず両鋼種の水素未チャージの場合の引張特性は As-ST, PA のいずれの状態においても強度(0.2%耐力および引張強さ)・延性(伸びおよび絞り)とも両鋼種でほぼ同等となっており、硬さと同じく、Ni 含有量の差による引張特性の違いは認められなかった。なお、PA 材の引張強さは双方 1200MPa を超えており、これは SUH660 時効処理材(冷間加工等を付与せず、純粋に固溶化処理と時効処理のみ)で得られる最高強度、約 1100MPa[2-16, 2-17, 2-18]よりも 1 割ほど高い強度である。

次に、水素チャージ材の場合、強度に関しては、両鋼種、両熱処理状態、いずれにおいても水素未チャージ材との差は認められなかった。一方、延性においては、As-ST 材では強度と同じく水素チャージ有無の差は認められなかったが、7Ni-PA 材においては、水素チャージしたものでのみ明らかな延性低下が認められた。ここで、耐水素性を評価する指標としてよく用いられている[2-16, 2-17]、相対絞り比(RRA=水素チャージ材の絞り値/未チャージ材の絞り値)によって、両鋼種の PA 材を比較すると、7Ni-PA 材の RRA は約 0.8 となり、陰極水素チャージにて侵入した水素によって絞り値が 20%ほど低下したことが分かる。一方、11Ni-PA 材の RRA は約 1.0 であり、水素チャージによる特性の変化は認められなかった。

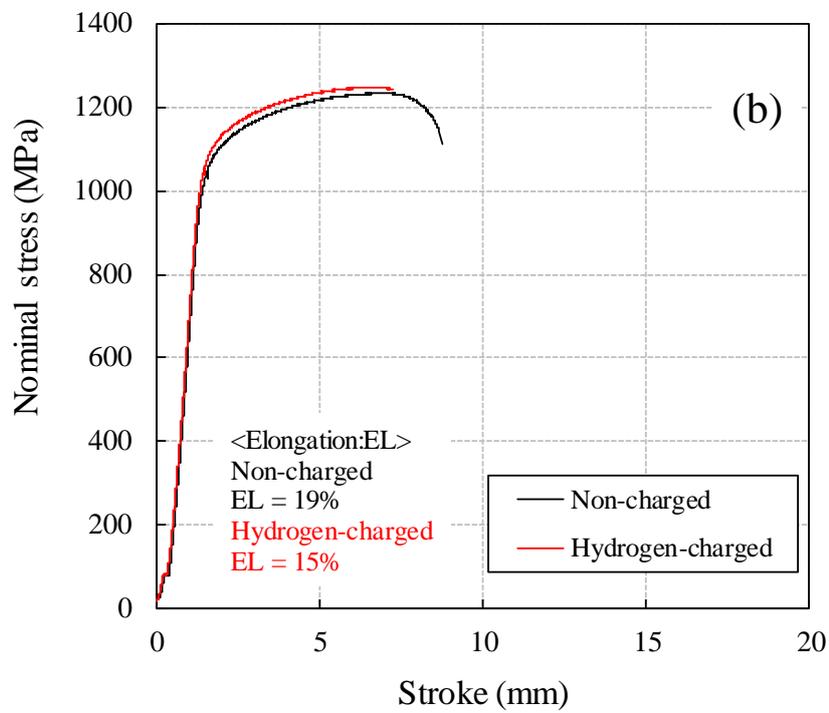
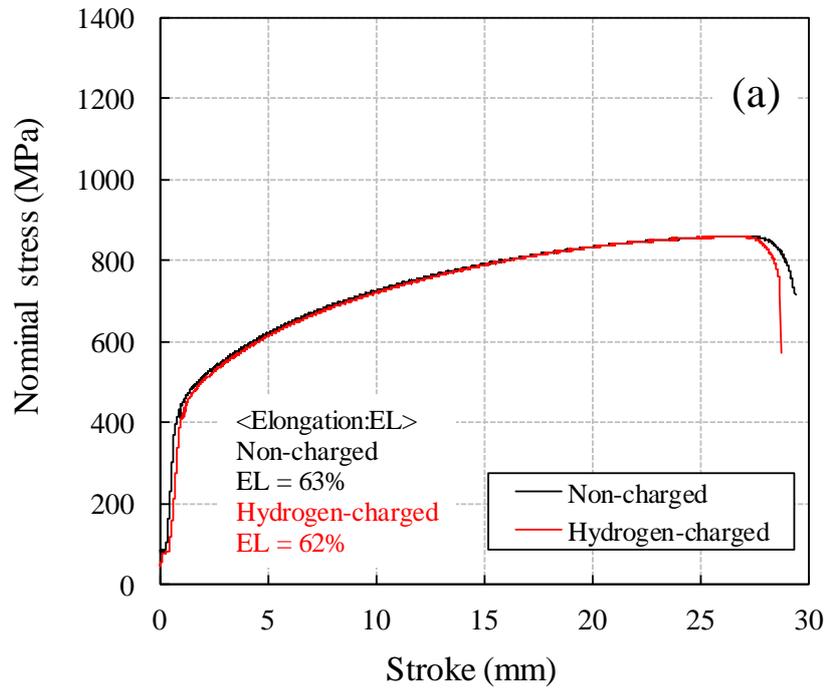


Figure 2-8 Nominal stress-nominal strain curves of non-charged (black curves) and hydrogen-charged (red curves) 7Ni under (a) As-ST and (b) OA conditions.

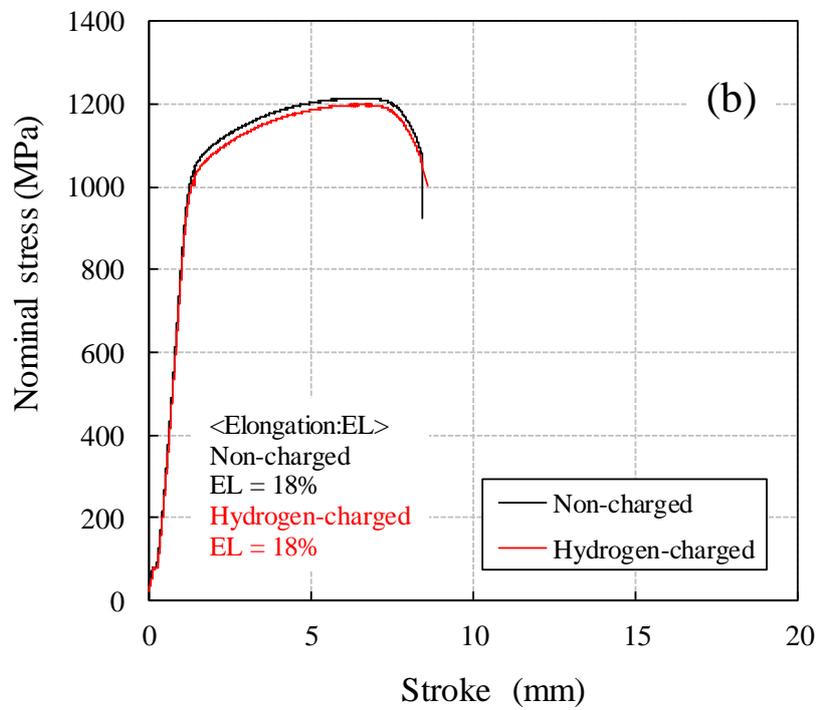
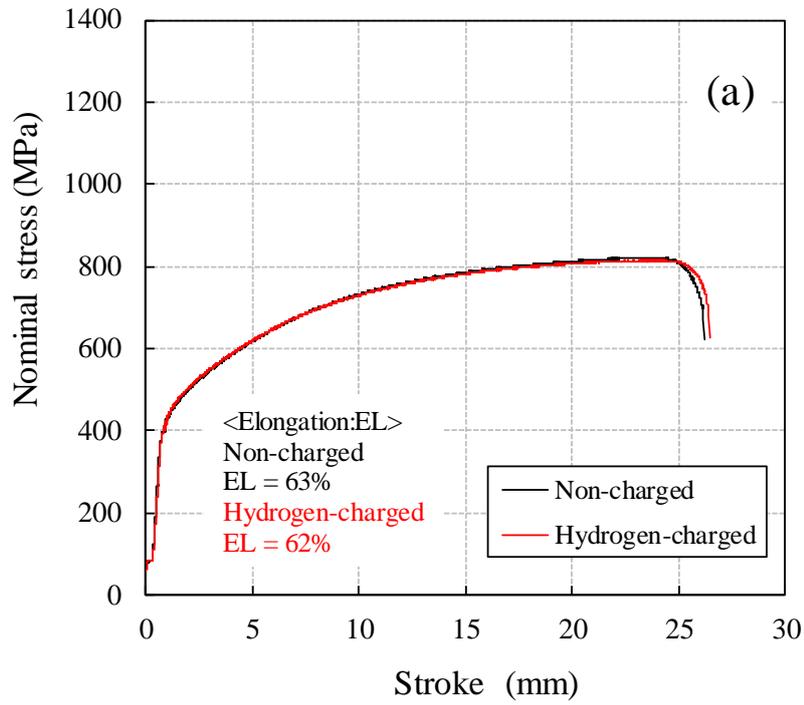


Figure 2-9 Nominal stress-nominal strain curves of non-charged (black curves) and hydrogen-charged (red curves) 11Ni under (a) As-ST and (b) OA conditions.

Table 2-4 Values of tensile properties of non-charged and hydrogen-charged 7Ni-As-ST, 7Ni-PA, 11Ni-As-ST, and 11Ni-PA.

Material	Non-charged				Hydrogen-charged				RRA
	0.2% Proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	0.2% Proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	
7Ni-As-ST	409	865	68	62	406	860	64	61	0.98
7Ni-PA	998	1233	19	34	1009	1251	15	28	0.83
11Ni-As-ST	387	817	63	64	395	817	62	59	0.92
11Ni-PA	1012	1217	18	36	984	1206	18	38	1.06

2. 3. 5 低ひずみ速度引張試験後の破断試験片の観察

水素チャージによって延性低下が認められた 7Ni-PA 材の, SSRT 破断試験片の破面, 試験片表面, および表面近傍断面の観察結果を Fig. 2-10 に示す. また, 比較として水素チャージ有無での SSRT 試験の特性値に差が認められなかった 11Ni-PA 材についても同様に観察した結果を Fig. 2-11 に示す. いずれも, 試料中心から放射円状に形成した垂直破断面と, 試料表面近傍で円周上に形成したせん断破断面から成る, カップアンドコーン型破壊によって生じた破面を呈しており, 水素チャージの有無によって明瞭な差は認められなかった. しかし, 破断部近傍の試験片表面および断面の観察によると, 水素チャージ材において, 試料表面から内部へと進展したき裂が散見され, 水素チャージ有無での差が認められた. また, これらのき裂は, 11Ni-PA 材よりも 7Ni-PA 材の方が試料中心に向かって深くなっていた. 破断時の変形量(伸び, 絞り)は後者の方が小さいことも考慮すると, 7Ni-PA は 11Ni-PA よりも水素の影響を受け易く, 早期に(低ひずみ側で)き裂が発生・進展したものと考える. カップアンドコーン型破壊に至る過程では, 一般に試料中心から表面へと破壊が進行するが, 水素チャージ材は, 上記の通り, 表面起点のき裂が発生して, 破壊が試料内部と表面の双方から進行したため, 水素未チャージ材よりも早期に破断に至ったと考えられる. なお, 水素チャージした 11Ni-PA 材の破断試料も, 表面にき裂が発生していたが, 7Ni-PA 材よりも発生および進展が遅く, 材料のマクロな特性値である伸びや絞りには, その影響が表われなかったものと考える.

Non-charged

H-charged

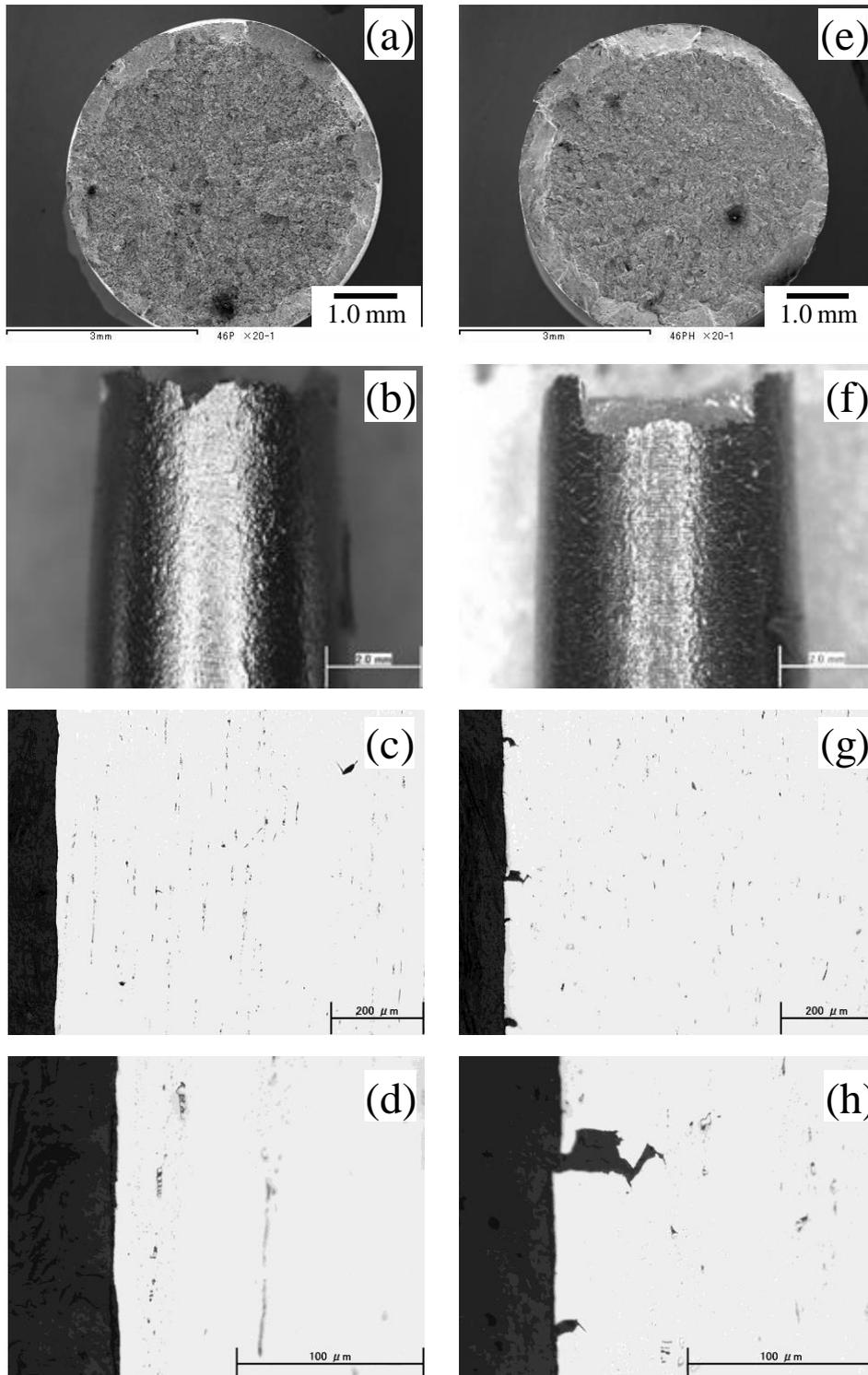


Figure 2-10 Stereomicroscope and optical microscope images of (a) ~ (d) non-charged and (e) ~ (h) hydrogen-charged 7Ni-PA specimens after SSRT test. (a)(e) over-view of fracture surface, (b)(f) surface of the specimen near edge, (c)(g) cross section of the specimen near surface, (d)(h) magnification of (c) and (g), respectively. The perpendicular direction is same as the tensile direction in (c), (g), (d), and (h).

Non-charged

H-charged

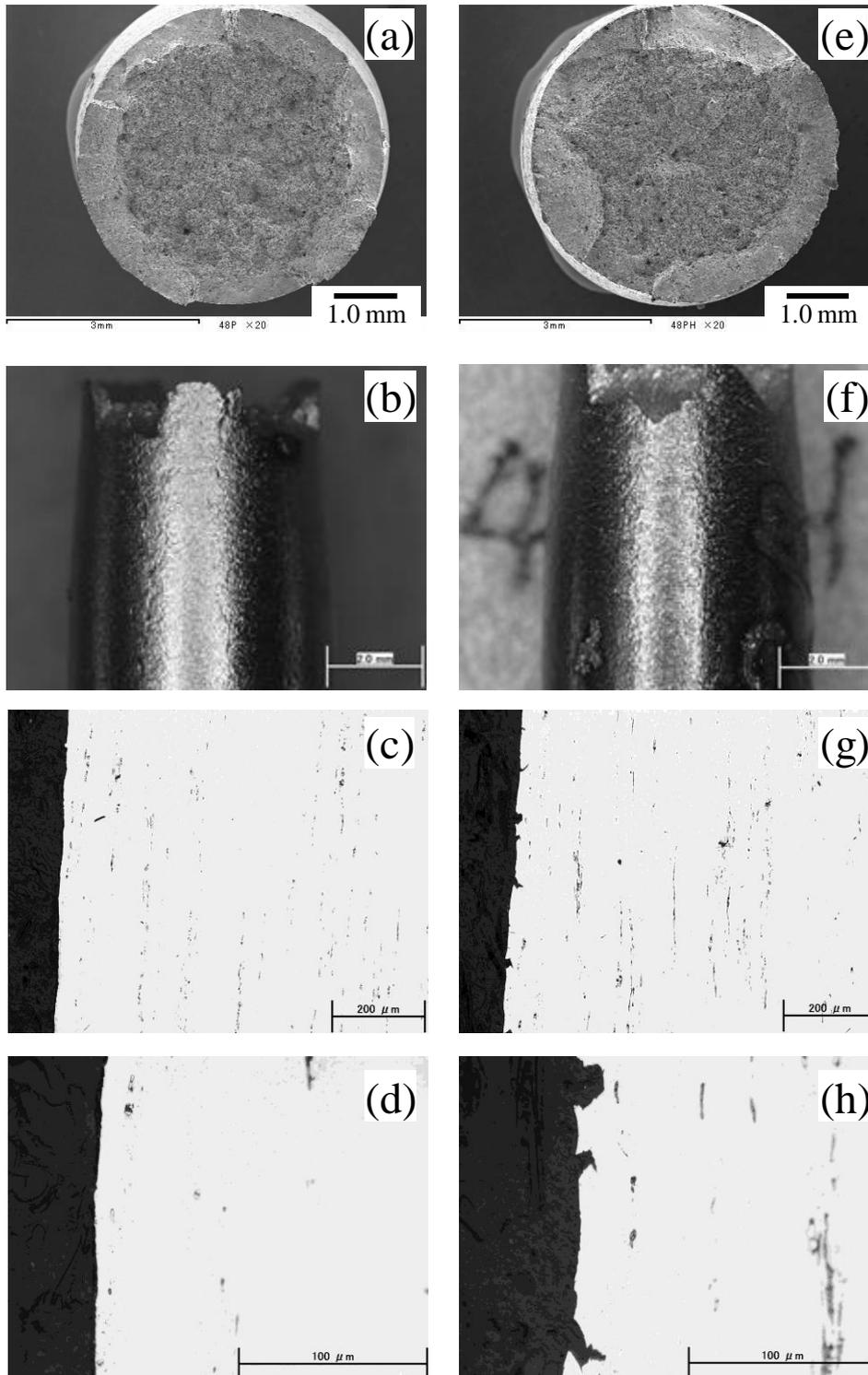


Figure 2-11 Stereomicroscope and optical microscope images of (a) ~ (d) non-charged and (e) ~ (h) hydrogen-charged 11Ni-PA specimens after SSRT test. (a)(e) over-view of fracture surface, (b)(f) surface of the specimen near edge, (c)(g) cross section of the specimen near surface, (d)(h) magnification of (c) and (g), respectively. The perpendicular direction is same as the tensile direction in (c), (g), (d), and (h).

2. 3. 6 冷間加工と透磁率測定による γ 安定度の調査

冷間圧縮試験と試験片内部の透磁率測定にて得た, 7Ni, 11Ni 両鋼種の As-ST 材および PA 材の相当ひずみと透磁率の関係を Fig. 2-12 示す. 7Ni-As-ST 材, 11Ni-As-ST 材, 11Ni-PA 材は加工無し, すなわち相当ひずみ 0 から, 相当ひずみ約 0.7 まで透磁率にほとんど変化は認められず, この間に加工誘起マルテンサイト変態はほとんど生じていなかったものと考えられる. 一方, 7Ni-PA 材は相当ひずみの増大に伴って透磁率が顕著に上昇しており, 相当ひずみ 0.08 の時点でも透磁率は上昇していた (Fig. 2-12 (b)). この透磁率の上昇は加工誘起 α' の生成量に対応しており, SSRT での 7Ni-PA の破断伸びは 15%=0.15 (Table 2-4)であったため, 7Ni-PA 材は破断に至るまでに, 試験片の一部に α' 変態が生じていたものと考えられる.

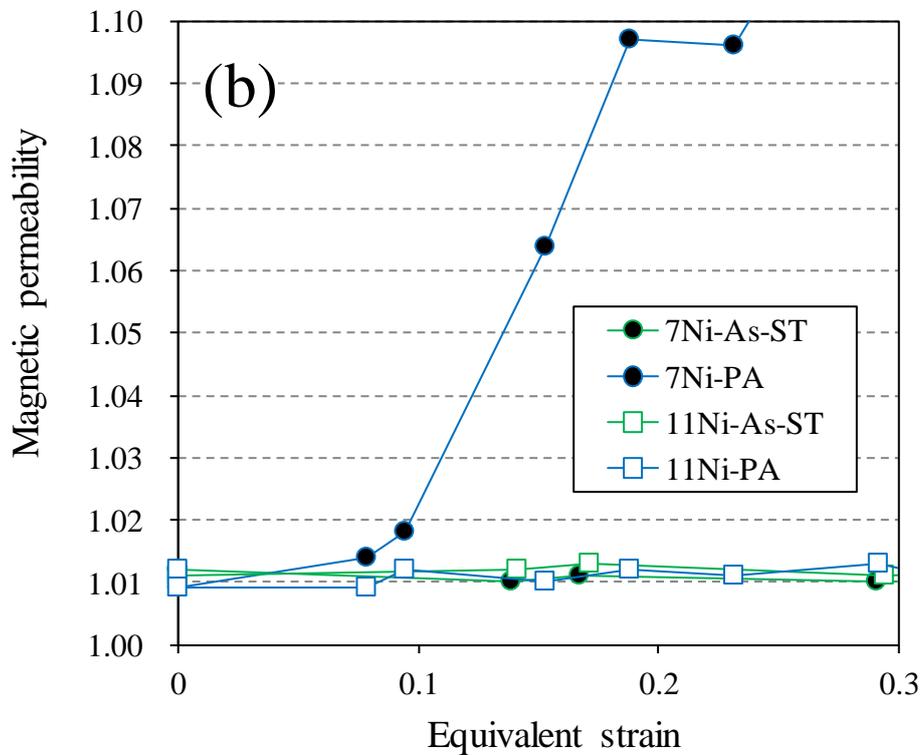
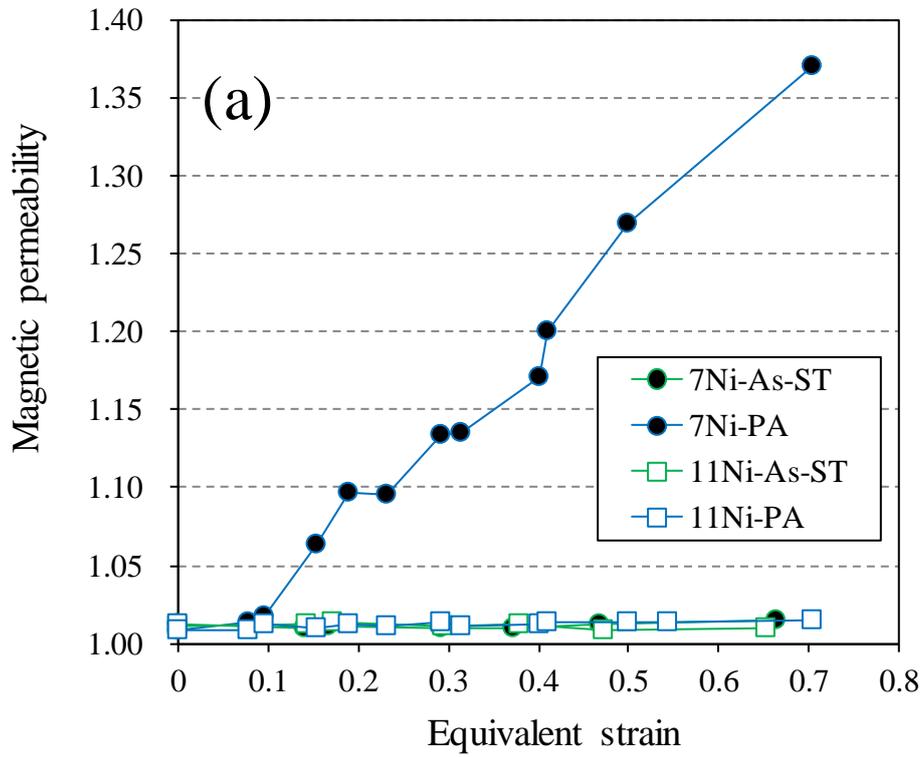


Figure 2-12 Magnetic permeabilities of 7Ni-As-ST, 7Ni-PA, 11Ni-As-ST, and 11Ni-PA as a function of equivalent strain. (a) total range, and (b) range from 0 to 0.3 in the equivalent strain.

2. 4 考察

2. 4. 1 析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼の時効熱処理組織と機械的性質におよぼす Ni の影響

本章では、Ni を 7mass% 含有した析出硬化型高 Mn- γ 鋼をベース鋼 (7Ni) とし、耐水素性を推し測るスクリーニング試験という観点から、Ni 量を 11 mass % へ増大し、 γ 安定度を高めたもの (11Ni) も同様に評価した。光学顕微鏡で観察したマイクロ組織においては、Fig. 2-5 に示した通り、As-ST 後と時効熱処理後のどちらの状態でも、Ni 増量の影響は認められなかった。しかし、Fig. 2-6 で示した TEM 観察、および Fig. 2-7 で示した VC 粒子の分布状態によると、PA 材と OA 材においては、7Ni よりも 11Ni の方が、分散粒子分布および平均粒子径ともに粗大側にあり、時効熱処理中の粒子の成長が速いことを示唆した。この結果については、両鋼種の差異である Ni 含有量が関与していたものと考えられる。 γ 系ステンレス鋼の調査において、マトリクスに固溶している Ni 量の増大が、炭化物の析出を促進することが確認されている[2-19, 2-20]。Fe 基材料への Ni 添加はマトリクス中の C 固溶限を低下させるため、炭化物生成の駆動力と成長速度を増大させた結果、7Ni よりも 11Ni の方が、同条件の時効熱処理でも析出粒子径が大きくなる傾向にあったものと考えられる。

析出硬化量は析出物の分散状態に依存するが、熱処理条件を統一した場合、水素の影響を受けていない、常温・常圧・大気中の硬さおよび引張試験から得られた各種材料特性値において、7Ni と 11Ni との間に顕著な差は認められなかった。以上のことから、7 mass% から 11 mass % への Ni 増量は、両鋼種の通常環境における機械的性質にはほとんど影響を及ぼさずに、マトリクスの γ 安定度を高めたと言える。

2. 4. 2 析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼の γ 安定性におよぼす時効熱処理と Ni の影響

7Ni-PA 材は、陰極水素チャージ法と SSRT を組み合わせた評価結果において、水素によって顕著な延性低下を示しており、Fig. 2-12 に示した相当ひずみと透磁率の関係からも、As-ST 状態や 11Ni-PA 材よりも γ 安定度が低かったことが伺える。7Ni および 11Ni は時効熱処理によって VC が析出するため、析出物生成に C と V が消費され、これらのマトリクス中の濃度は低下する。特に C は、平山の式[2-11]の係数で示される通り、強力な γ 安定化元素であり、時効熱処理を施すことは、マトリクスの γ 安定度を著しく低下させることになる。実際の 7Ni および 11Ni の PA 状態でのマトリクス組成を明かにすれば、平山の式にて数値化し、両鋼種の As-ST 状態や、汎用 γ 系ステンレス鋼、SUS 304 や SUS316L などと比較することで、その γ 安定度がどの程度であるかが分かる。しかし、EDX では肝心のマトリクス中の C を精度良く定量することができず、上述の方法で γ 安定度を見積ることは難しい。そこで、本研究にて実施した 750°C で 2 時間保持する PA の熱処理により、7Ni と 11Ni はともに熱力学的平衡状態に達すると仮定して、熱力学平衡計算ソフト、Thermo-Calc[®]を用いて時効熱処理後のマトリクス中の合金組成を推定した。得られたマトリクス組成と、平山の式を用いた Ni_{eq} を Table 2-6 に示す。7Ni と 11Ni の両鋼種、時効熱処理によって、VC と Cr を主な金属元素とする $M_{23}C_6$ (M は Metal: 金属元素の意) 系炭化物の析出に C と Cr が消費され、 γ マトリクス中に固溶している C は 0.02~0.03 mass%、Cr は 7.7~7.8 mass%程度になると予測された。このことを踏まえて算出した、7Ni-PA 材と 11Ni-PA 材の Ni_{eq} は As-ST 材から大きく低下し、Table 2-2 にも示した比較鋼の Ni_{eq} 比べると、7Ni-PA 材は SUS304 と同等、11Ni-PA 材は SUS316L と同等の値になった (Table 2-6 にも併載)。SUS304 と SUS316L の冷間加工率増大に伴う透磁率および加工誘起 α' 変態量の変化については森ら[2-21]、岩崎ら[2-22]、そして杉本ら[2-23]など、複数の報告が有り、いずれにおいても、室温下での引張試験にて、SUS304 はひずみの増大に伴って透磁率、あるいは加工誘起 α' 量が上昇し、SUS316L ではほとんど変化がないことが確認されている。本研究における 7Ni-PA 材および 11Ni-PA 材のマトリクスの Ni_{eq} の見積り (Table 2-6) に基づいて相当ひずみと透磁率の関係 (Fig. 2-12) を見ると、上記の SUS304 と SUS316L の報告 [2-21~2-23] で確認された挙動とよく一致する。このことから、Table 2-6 に示した 7Ni-PA 材および 11Ni-PA 材のマトリクスの Ni_{eq} はいずれも妥当な値が見積もられており、両鋼種は時効処理によって γ 安定度が低下するが、11Ni は Ni 添加量が多い分、SUS316L のように室温下における加工誘起 α' 変

態が抑制できていたと考えられる。

Table 2-6 Chemical compositions and Ni_{eq} [2-11] of 7Ni, 11Ni, SUS304, and SUS316L under solution treatment condition, and estimated chemical compositions and Ni_{eq} of 7Ni-PA and 11Ni-PA by thermodynamic equilibrium calculation (Thermo-calc[®]).

Material	Condition	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	* Ni_{eq}
7Ni	As-ST	0.45	0.24	8.5	7.1	10.1	0.12	1.53	28.5
	PA	0.03	0.24	8.8	7.4	7.8	0.12	0.27	22.3
11Ni	As-ST	0.46	0.26	8.5	11.1	10.1	0.11	1.53	32.5
	PA	0.02	0.26	8.8	11.7	7.7	0.11	0.28	26.4
SUS304	ST	0.07	0.34	1.1	8.02	18.1	0.22	Tr	22.2
SUS316L	ST	0.02	0.43	1.3	12.1	16.3	2.07	0.04	26.5

2. 4. 3 析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼の耐水素脆性評価

引張強さが 1200MPa を超える 7Ni-PA 材と 11Ni-PA 材について、陰極水素チャージと引張試験にて認められた耐水素性を、同じ方法で試験した他鋼種と比較して評価する。ここでも耐水素性の指標として RRA を用いた。各鋼材の RRA を Fig. 2-13 に示す。まず 7Ni-PA 材は、 Ni_{eq} が高く γ 相が安定なステンレス・耐熱鋼である SUS316L や SUH660 と比べると、RRA が低く、水素の影響を受け易かったと言える。一方、準安定 γ 系ステンレスの SUS304 と比べれば、7Ni-PA 材の方が強度レベルは高いにも関わらず、高い RRA を示した。更に通常環境での引張強さが 1000 MPa を超える (Table 2-3) ような α' をマトリクスに持つステンレス鋼、SUS403 および SUS630 と比べた場合は、RRA は大幅に高く、マトリクスが持つ元来の耐水素性の差が明らかに表れている。そして、Ni 増量によって γ 安定度を高めた 11Ni-PA 材は更に耐水素性が向上し、SUS316L および SUH660 と比較しても RRA に遜色は無く、両鋼種よりも強度は高い。これら鋼種の強度と耐水素性 (RRA) を軸とした特性マップ上の位置付け (図面右上のものほど、強度・耐水素性両立の観点から優れている) を Fig. 2-14 に示す。強度と耐水素性の両立という観点において 7Ni-PA 材および 11Ni-PA 材は高位に位置する。本章にて実施した、陰極水素チャージと引張試験を組み合わせた耐水素性のスクリーニング評価により、7Ni および 11Ni は時効熱処理を施すことで、従来に無い水準の耐水素性と強度を兼ね備えていることが分かり、かつ、高価な Ni 添加量を抑制していることから、水素社会向け部材適用への期待値は高まった。しかし、このスクリーニング評価結果のみで、7Ni および 11Ni の耐水素性は判断できない。水素を侵入させる方法や侵入環境によって、鋼材中に存在する水素の量や、侵入深さが変化し、自ずと機械的特性に及ぼす水素の影響が変わってくるためである。そのことは、汎用鋼の SUS304、SUS316L および SUH660 について、陰極水素チャージ後に SSRT を行って導出した本調査の RRA と、過去に評価された [2-24, 2-25] 高圧水素ガス中、室温下で SSRT を実施した場合の RRA と比較すれば分かる。 Ni_{eq} が高い SUS316L や SUH660 はいずれの場合も RRA はおよそ 1.0 であり、双方で評価結果は変わらない。しかし、 Ni_{eq} が 22 程度である SUS304 は、例えば小出ら [2-24] は 75 MPa の高圧水素ガス中で引張試験を行った結果、RRA は 0.3 程度であったと報告している。また産業技術総合研究所 (AIST: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) が実施した 45~105 MPa の水素ガス環境での結果によると、SUS304 (L) の RRA は 0.4 程度となっており [2-25]、両報告と比較して、本調査の方が高い RRA を

示したことから、本調査の方が、材料の延性に及ぼす水素の影響が表出し難かったといえる。この理由としては、小出らや、AIST の評価方法のように、変形から破断するまで、鋼材に常に高圧下で水素が供給される場合と異なり、30°Cと室温に近い環境で陰極水素チャージを実施した本調査では、 γ 鋼中の水素の拡散係数が小さく、試料内部の深い位置まで水素が侵入していなかったことが挙げられる。浅沼ら[2-26, 2-27]は、7Ni および 11Ni について、鋼中の水素拡散係数を求め、Fig. 2-15 に示す通り、一般的な γ 系ステンレス鋼(300-series, SUS304 や SUS316 など)と同等であることを確認している。さらに、その拡散係数に基づいた計算によると、Fig 2-16 に示す通り、上記環境下の陰極水素チャージによって侵入する水素は、直径 6 mm の引張試験片の平行部のごく表層にしか侵入してないことが分かった。本章にて行った陰極水素チャージと SSRT 試験の条件下において、7Ni および 11Ni の両 PA 材は、汎用(JIS 規格)ステンレス・耐熱鋼と比較した場合、強度と耐水素性のバランスが高位にある鋼種である(Fig. 2-12)ことがわかった。しかし、上述のとおり、水素拡散係数の小さな γ 鋼にとって本試験では、鋼材のごく表層に侵入した水素への耐性しか評価できていない。実際に使用される高圧水素環境を想定、模擬した、7Ni および 11Ni の耐水素性については、より詳細な調査を通して評価する必要がある、次章以降にて調査、議論していく。

また、本調査を通して、開発当初は Ni 含有量を 7 mass%としていた析出硬化型高 Mn- γ 鋼は 11 mass% に Ni 添加量を増大させることで、通常環境の硬さや引張特性に悪影響を与えず、耐水素性の向上に寄与することが分かった。これは、すでに前節にて述べた通り、Ni 増量が γ 安定度を上昇させ、引張変形中の加工誘起 α' 変態を抑制したことに起因すると考えられる。SUS304 のように塑性変形中に加工誘起マルテンサイト変態を起こす場合、水素脆化感受性が高くなることが報告されている[2-28, 2-29]。これは、水素を多量に含んだ fcc 相が水素固溶度の小さい bcc 相へと瞬時に変態することによって一時的に水素が過飽和になる[2-29]ことや、bcc 相における水素の拡散係数が fcc 相よりも大きいため、水素の移動・集積が容易であることが理由とされている[2-3, 2-30]。7Ni-PA 材においても、引張変形中に一部 α' 変態して水素脆化感受性が高まり、試料表面に侵入していた水素によって 11Ni-PA 材より早期に表面き裂が発生・進展した結果、延性(伸び、絞り)が低下したと考える。

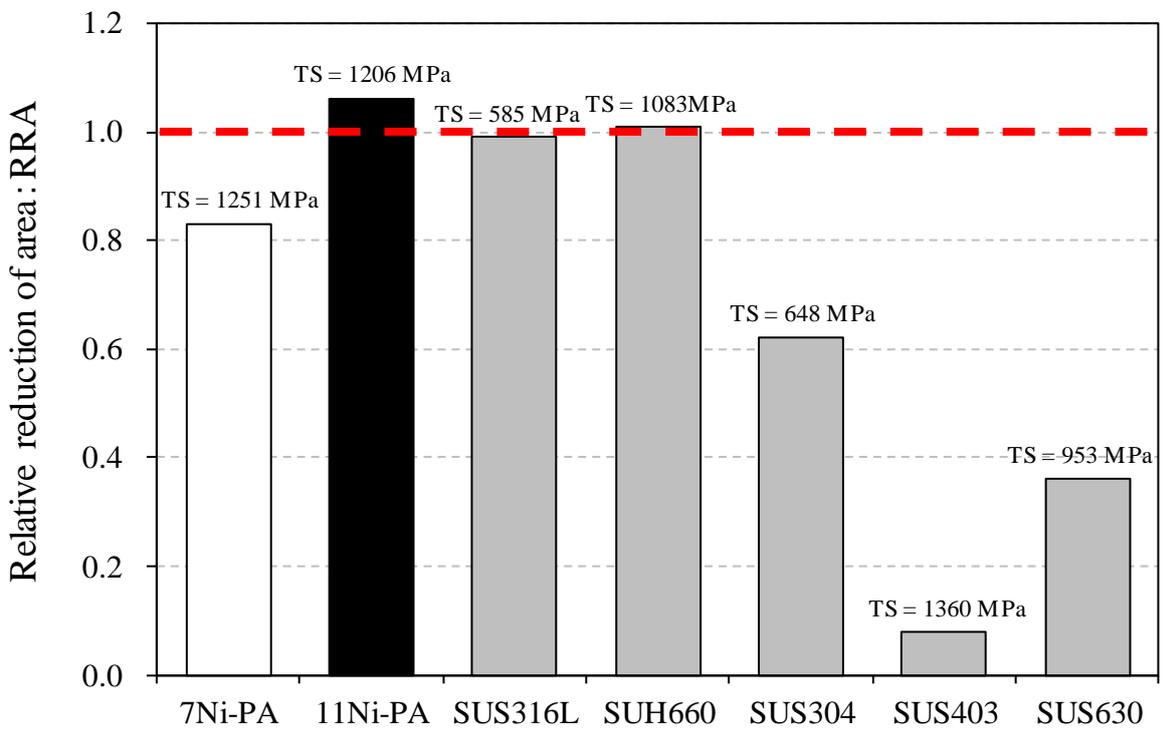


Figure 2-13 Relative reduction of areas of 7Ni-PA, 11Ni-PA and commercial stainless steels. The values of tensile strength (TS) of hydrogen-charged specimen are indicated on the top of each column.

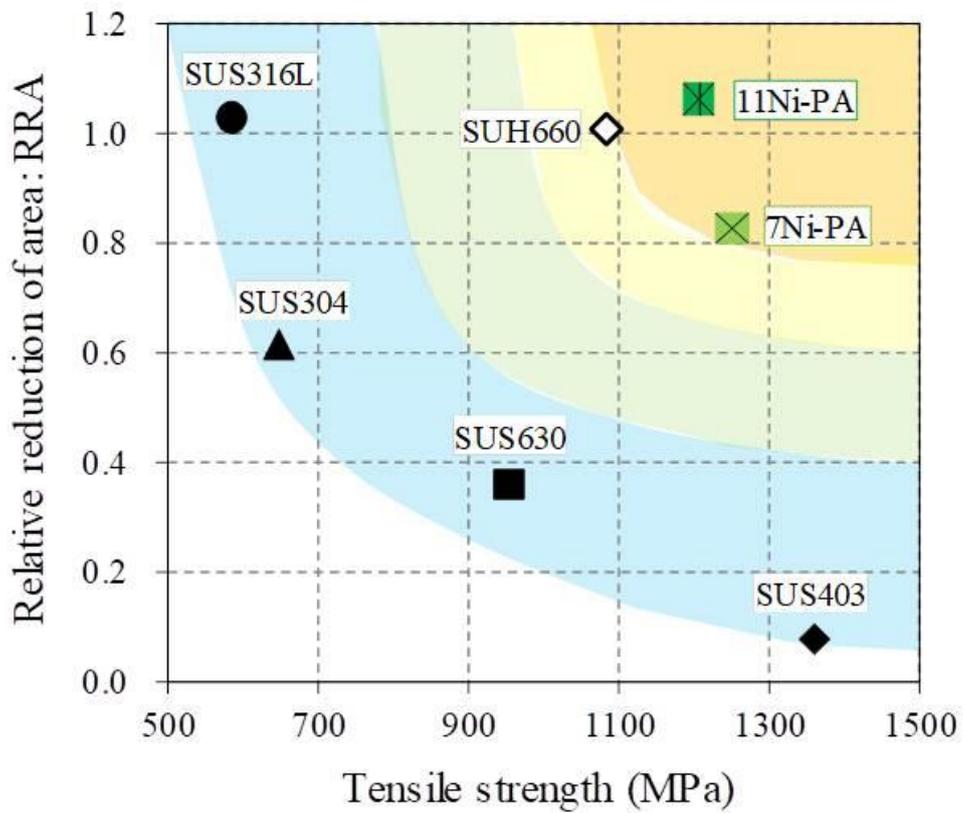


Figure 2-14 Property map ; relative reduction of area as a function of tensile strength of hydrogen-charged specimen for 7Ni-PA, 11Ni-PA, and commercial stainless steels.

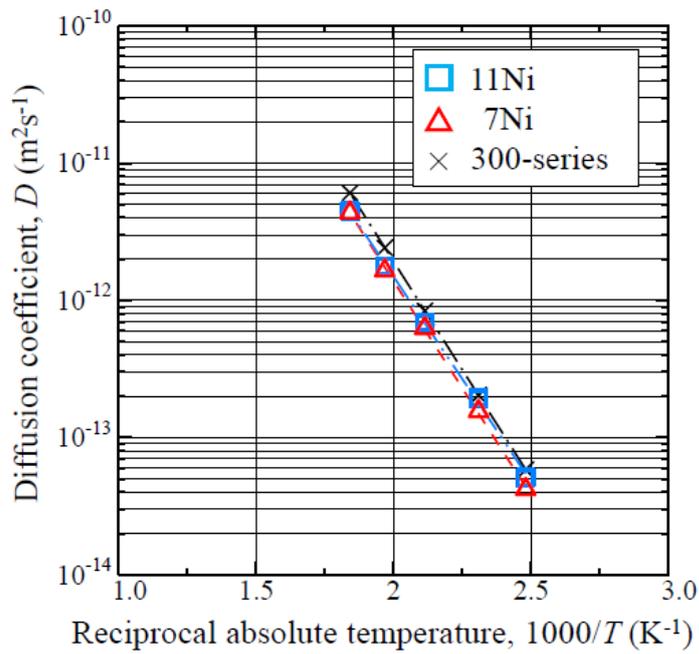


Figure 2-15 Arrhenius plots of diffusivities of 7Ni, 11Ni, and 300-series of austenitic stainless steel (e.g. Type 304 and Type 316) [2-26].

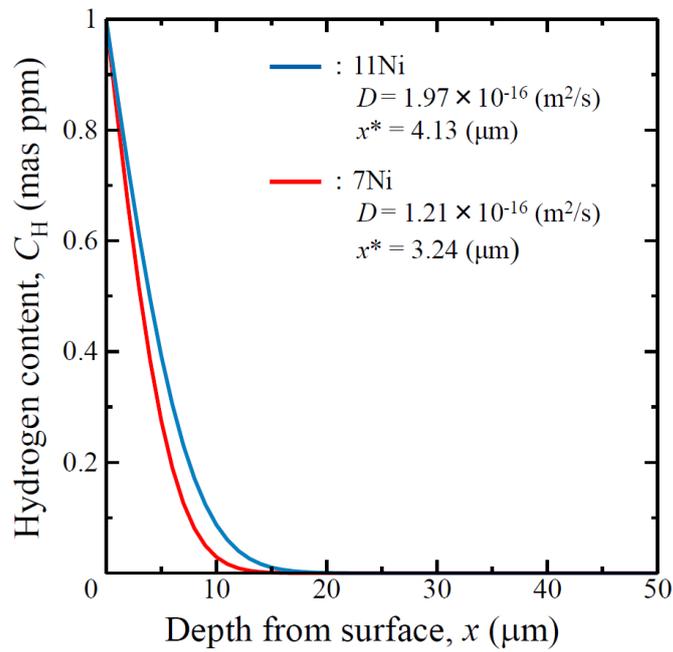


Figure 2-16 Estimated hydrogen content, CH as a function of depth from surface of 7Ni and 11Ni after cathodic hydrogen charging under 30 °C in atmosphere pressure for 24 hr [2-27].

2.5 結言

本章では、析出硬化型高 Mn- γ 鋼について、その基本特性の評価と共に、水素社会適合性を推し測るスクリーニング評価として陰極水素チャージ法と SSRT を組み合わせた特性調査を行った。その結論を以下に述べる。

- (1) 析出硬化型高 Mn- γ 鋼は 7Ni および 11Ni ともに 1180°C で 30min 保持後水冷の固溶化処理の後、750°C にて 2hr 保持後水冷の時効処理を施すことで、約 9 nm の微細な VC が γ マトリクス内に無数に分散し、40HRC 以上の硬さ、1200 MPa の引張強さが得られる。この強度は析出硬化型 γ 鋼の SUH660 の時効硬化材よりも 10% 程度高い値である。
- (2) 7Ni, 11Ni 両方の As-ST 材、そして 11Ni-PA 材では、圧縮加工後の透磁率測定結果から、相当ひずみ 0.70 まで加工誘起 α' 変態は生じないものと考えられた。一方、7Ni-PA 材では、顕著な透磁率の上昇が認められ、加工誘起 α' 変態の発現が生じていた。これは、時効処理によって 7Ni は、マトリクス中の γ 安定化元素である C と Cr が炭化物の析出に消費され、マトリクスの γ 安定度が大きく低下、他 (7Ni, 11Ni 両方の As-ST 材、および 11Ni-PA 材) よりも加工誘起 α' 変態が生じ易い状態になったためと考えられる。
- (3) 陰極水素チャージ法を用いた、7Ni および 11Ni の耐水素性のスクリーニング試験の結果、水素による延性低下が 7Ni-PA 材は認められたが、11Ni-PA 材では認められなかった。7Ni-PA 材では引張変形中に加工誘起 α' 変態が生じ、水素脆化感受性が高まったことで、こうした延性低下が生じたと考えられる。
- (4) 7Ni-PA 材と 11Ni-PA 材を、他の JIS 規格ステンレス鋼と、同条件の水素チャージと SSRT 試験によって評価・比較すると、両鋼種は、強度と耐水素性がともに高位に位置するものであることがわかった。特に 11Ni-PA 材は、本試験で水素脆化を示さなかった鋼種の中で、最も強度レベルが高いものであった。

第2章の参考文献

- [2-1] 山陽特殊製鋼技報, 製品紹介, オーステナイト系析出硬化型非磁性鋼 QSD15, 山陽技報, 3(1996), 93, https://www.sanyo-steel.co.jp/technology/images/pdf/3/3_16.pdf.
- [2-2] 大村朋彦, 宮原光雄, 仙波潤之, 五十嵐正晃, 平田弘征 : 圧力技術, 46(2008), 4, 205, <https://doi.org/10.11181/hpi.46.205>
- [2-3] 大村朋彦, 小林憲司, 宮原光雄, 工藤赳夫 : 材料と環境, 55(2006), 4, 139. <https://doi.org/10.3323/jcorr.55.139>
- [2-4] 松岡三郎, 古谷佳之, 竹内悦男, 蛭川寿, 松永久生 : 日本機械学会論文集, 86(2020), 892, 1. <https://doi.org/10.1299/transjsme.20-00306>
- [2-5] 張林, 今出政明, 安白, 文矛, 飯島高志, 福山誠司, 横川清志 : 鉄と鋼, 99(2013), 4, 294. <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.99.294>
- [2-6] 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO):第5章 水素エネルギーの社会受容性. <https://www.nedo.go.jp/content/100639758.pdf> (2021.Oct. accessed)
- [2-7] 大西巖, 菊田米男 : 溶接学会誌, 36(1967), 715. <https://doi.org/10.2207/qjwsw1943.36.715>
- [2-8] 池田裕樹 : 山陽特殊製鋼技報, 9(2002), 1, 50. <http://www.sanyo-steel.co.jp/technology/images/pdf/9/09-6.pdf>
- [2-9] 峯洋二, 土井香, 松岡三郎, 村上敬宜 : 材料, 57(2008), 3, 255. <https://doi.org/10.2472/jsms.57.255>
- [2-10] 西村六郎: 材料と環境, 60. (2011), 4, 177. <https://doi.org/10.3323/jcorr.60.177>
- [2-11] 平山 俊成, 小切間 正彦 : 日本金属学会誌, 34 (1970), 5, 507. https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.34.5_507
- [2-12] 大村朋彦, 鈴木啓史, 岡 司, 山田紘樹, 三輪則暁, 渡邊義典, 多田雅史, 齋藤博之, 早川正夫, 大熊隆次, 岩本隆, 漆原亘, 平上大輔, 今出政明, 長 尚三, 平下紀夫 : 鉄と鋼, 100(2014), 10, 1289. <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.100.1289>
- [2-13] 高井健一 : 材料と環境, 60(2011), 230. <https://doi.org/10.3323/jcorr.60.230>
- [2-14] 本蔵義信, 藤井秀樹, 荒川英男, 鷺見和正 : 日本金属学会会報, 29(1990), 6, 472.

<https://doi.org/10.2320/materia1962.29.472>

[2-15] 成田貴一：日本化学雑誌, 79(1958), 108. <https://doi.org/10.1246/nikkashi1948.79.108>

[2-16] 今出政明, 張林, 飯島高志, 福山誠司, 横川清志：日本金属学会誌, 73(2009), 245.

<https://doi.org/10.2320/jinstmet.73.245>

[2-17] 田島直貴, 織田章宏, 松尾尚, 山口雄治, 山辺純一郎, 松岡三郎: 日本機械学会論文集(A編), 78(2012), 1173. <https://doi.org/10.1299/kikaia.78.1173>

[2-18] P. D. Hicks and C. J. Altstetter : Metall. Trans. A, 23(1992), 237.

<https://doi.org/10.1007/BF02660868>

[2-19] 西野 知良, 賀川 直彦：鉄と鋼, 58(1972), 107.

https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.58.1_107

[2-20] 遅沢浩一郎：防蝕技術, 22 (1973), 7, 267. https://doi.org/10.3323/jcorr1954.22.7_267

[2-21] 森誉延, 矢内吉美, 福井寛：材料, 40(1991), 172. <https://doi.org/10.2472/jsms.40.172>

[2-22] 岩崎祥史, 中曾根祐司, 清水徹, 小林昇：日本機械学会論文集, A, 72(2006), 722, 1561.

<https://doi.org/10.1299/kikaia.72.1561>

[2-23] 杉本貴紀, 杉山信之, 野本豊和, 中尾俊章, 清水彰子, 山口梨斉：あいち産業科学技術総合センター研究報告, 5(2016), 2. <http://www.aichi-inst.jp/acist/research/report/05-p002-ks01.pdf>

[2-24] 小出賢一, 南孝男, 安樂敏朗, 岩瀬彰宏, 井上博之：材料と環境, 63(2014), 523.

<https://doi.org/10.3323/jcorr.63.523>

[2-25] S. Fukuyama: *Sansouken TODAY*, 7(2007), 6.

[2-26] 浅沼勇氣, 松永久生, 山辺純一郎, 松岡三郎, 細田孝, 中間一夫：CAMP-ISIJ, 29(2016), 297.

[2-27] 浅沼勇氣, “析出強化型オーステナイト鋼の水素脆化挙動およびオーステナイト系ステンレス鋼の高圧水素ガス中 SSRT 試験における微小き裂の発生・進展挙動,” 九州大学修士論文, 2016.

[2-28] G. Han, J. He, S. Fukuyama, and K. Yokogawa : Acta Mater., 46(1998), 4559.

[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00136-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00136-0)

[2-29] L. Zhang, Z. Li, J. Zheng, Y. Zhao, P. Xu, C. Zhou, and X. Li : Int. J. Hydrog. Energy, 38(2013),

8208. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.198>

[2-30] G. R. Caskey Jr.: Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, ed. by R.A. Oriani, J. P. Hirth, and M. Smialowski, Park Ridge, N. J., (1985), 855.

第3章 析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼の水素脆化挙動に及ぼす Ni 含有量および時効熱処理の影響

3.1 緒言

水素社会の進展に伴う材料の要求特性の高度化を見据えて、本研究では過去に非磁性高硬度鋼として開発された析出硬化型高 Mn- γ 鋼(組成は mass %で, 0.45C-8.5Mn-10Cr-7Ni-1.5V)をその適用候補材として挙げている. この鋼種について前章では, 代表的な γ 安定化元素である Ni を増量した 11Ni 材も調査対象とし, 陰極水素チャージ法と低ひずみ引張試験を組み合わせた両鋼種の耐水素性のスクリーニング評価を実施した. その結果, 各種水素環境で現在使用されている γ 鋼や, 高強度の α' 系ステンレス鋼と同じ試験条件で比較した結果, 強度と耐水素性の両立, さらに合金コストの高騰抑止という観点から, 7Ni と 11Ni はともに有望な材料であることが分かった. 特に 11Ni は, 陰極水素チャージ有無で引張特性値に顕著な変化は認められず, 優れた耐水素性と高強度を両立していた. ただし, 以上のことは, あくまで耐水素性が全く不明であった析出硬化型高 Mn- γ 鋼を, 汎用鋼種と比較して性能を推し測ったスクリーニング評価の結果である. 実施した陰極水素チャージは, 大気圧下, 30°Cで 24 hr 保持という環境下で実施しており, フェライト鋼や α' 鋼と比べて大幅に水素拡散係数が小さな γ 鋼 [3-1, 3-2]にとっては, マイルドな水素侵入・拡散環境下である. 浅沼ら[3-3, 3-4]の報告の通り, 上記環境下の陰極水素チャージによって侵入する水素は, 直径 6 mm の引張試験片の平行部のごく表層にしか侵入してない. 従って, 第2章の段階ではまだ, 7Ni および 11Ni について, 鋼材のごく表層に侵入した水素への耐性しか評価できていなかった.

一方, 耐水素性と高強度を両立した JIS 規格鋼に SUH660 (A286 合金と同等)があり, 本鋼種は析出硬化熱処理にて 1000 MPa を超える引張強さを示す γ 鋼で, Ni 含有量が約 25 mass %と多いため高価ではあるが, 試験中に侵入する水素, (外部水素)による引張特性の低下はほとんど皆無であることが実証されている[3-5, 3-6]. ただし, 外部水素に対して優れた耐水素性を示す反面, 高圧水素ガス曝露にて予め試験片内に水素をチャージし, 内部まで水素を充填した状態で引張試験を実施した場合には, 有意な延性低下を示すことが報告されている[3-7, 3-8]. よって, 実際に高圧水素環境中で高強度 γ 鋼を安全に利用するためには, 外部水素のみならず, 内部水素が材料特性に及ぼす影響も把握する必要がある.

以上のことから、本章では、前章に引き続き 7Ni と 11Ni を対象材とし、高温・高圧水素ガス曝露法による水素チャージにて鋼材内部まで水素を侵入させた後に、低ひずみ速度引張試験を行って、両鋼種の材料特性に及ぼす内部水素の影響を調査する。また、7Ni と 11Ni は時効処理にて VC を微細分散させることで高強度を実現させているが、この VC 粒子が、耐水素性にとっても有利に働く可能性がある。VC を含む析出物は侵入した水素のトラップサイトとして作用し、水素による材料特性への悪影響を抑制する効果が認められている[3-9~3-11]ためである。そこで本章ではさらに、時効熱処理によって VC の析出状態を変化させた 7Ni と 11Ni について水素侵入に伴う引張特性と破壊挙動の変化の調査を通して、Ni 含有量と時効熱処理に伴う組織状態の変化が耐水素性に及ぼす影響と、内部水素による水素脆化メカニズムを検討する。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 供試材および試験片

前章と同じく、Ni 含有量のみが異なる 7Ni と 11Ni の 50kg 鋼塊を真空誘導炉にて溶製した。それらの化学成分と、各鋼塊の平均組成から平山ら[3-12]の式を用いて算出した Ni 等量: Nieq を Table 3-1 に示す。11Ni は 7Ni よりも Nieq が高く、 γ 安定度がより高い。これらを直径 15 mm に熱間鍛造して棒材としたものを出発材とした。熱間鍛造後、1180°C-30 min 保持後水冷により溶体化処理したものを As-ST と呼称する。次いで、VC 析出にて時効硬化させるとともに、その析出状態を変化させるため、650°C、750°C、800°C で各 2 hr 等温保持後空冷の時効処理を施した。以後、650°C、750°C、800°C 時効後の材料をそれぞれ UA, PA, OA と呼称する。各供試材の時効硬さ曲線は、前章の Fig. 2-4 に示した通りである。いずれもロックウェル硬さであり、測定位置は、断面内中周部(棒材直径の 1/4 に相当する位置)とした。ここでは改めて、各熱処理履歴に対する硬さ測定値をまとめて Table 3-2 に示す。いずれの供試材も、750°C 時効で最大(ピーク)硬さを示す。650°C と 800°C 時効材の硬さはほぼ同等であるが、それぞれ亜時効、過時効状態となるため、VC 粒子の析出状態は異なっていることに注意されたい。熱処理履歴が同じ場合、鋼種成分、つまり Ni 含有量の差は硬さに対して有意な影響を及ぼさなかった。

Table 3-1 Chemical compositions and Nieq of the two high-Mn steels (mass %). Nieq, as an index of austenite phase stability, is shown together which was calculated via an equation derived in the literature: $Nieq=12.6[C]+0.35[Si]+1.05[Mn]+[Ni]+0.65[Cr]+0.98[Mo]$ [3-12].

Material	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	*Nieq
7Ni	0.45	0.24	8.5	7.1	10.1	0.12	1.53	28.5
11Ni	0.46	0.26	8.5	11.1	10.1	0.11	1.53	32.5

Table 3-2 Heat treatment conditions, Rockwell hardness and acronym of the samples subjected to different heat treatments.

Heat treatment	Condition	Rockwell hardness		Acronym
		7Ni	11Ni	
Solution treatment	1180°C for 30min, water quenched	91HRB	91HRB	As-ST
Aging	650°C for 2hr, air cooled	33HRC	33HRC	UA
	750°C for 2hr, air cooled	40HRC	40HRC	PA
	800°C for 2hr, air cooled	35HRC	35HRC	OA

Fig. 3-3 (a) に, 引張試験片の形状と寸法を示す. 試験片平行部表面は, エメリー紙 #2000 およびバフによる軸方向研磨にて鏡面に仕上げた. Fig. 3-3 (b)に, 水素量測定用試験片を示す. 直径 5 mm, 高さ 3 mm の円柱状サンプルを作製した後, 表面をエメリー紙 #600 で研磨した. なお, これらの引張試験片および水素量測定用試験片はいずれも, 各熱処理後の棒材から, 棒材の中心軸と試験片の中心軸が一致するように採取したものである.

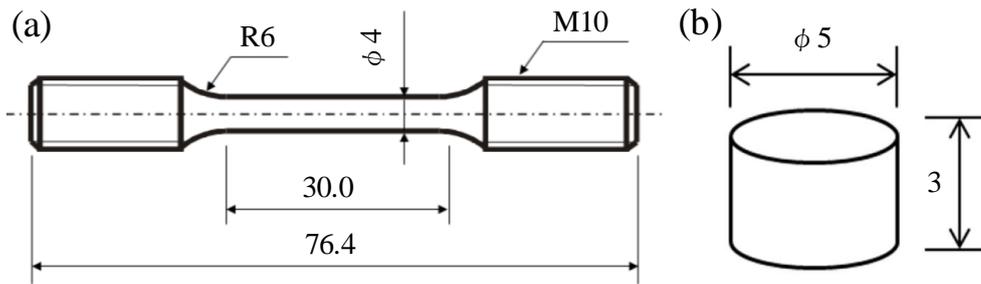


Figure 3-3 Shapes and dimensions of the specimens for (a) tensile test and (b) measurement of hydrogen concentration.

3. 2. 2 ミクロ組織観察

棒材長手方向に平行な断面を切断，研磨し，シュウ酸電解腐食を行った後，中心部のミクロ組織を光学顕微鏡にて観察した．また，電解研磨にて薄膜試料を作製し，透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope: TEM, Hitachi-HF-2000) にて，時効処理により析出した炭化物の観察および同定を行った．

3. 2. 3 高温高圧水素ガス曝露試験

引張試験片および水素量測定用試験片を高温・高圧水素ガス中に曝露して，鋼材内部に水素を侵入させた．いずれの試験片に対しても，曝露条件は圧力 100 MPa，温度 270 °C，保持時間 200 hr とした．さらに，11Ni については，侵入水素量が水素脆化挙動に及ぼす影響を調査するため，圧力 0.7 MPa および 10 MPa においても同様の水素チャージを行った．なお，以上の水素チャージ条件において，本研究で用いる全ての試験片には中心部まで水素が飽和し，濃度分布が均一になることを確認済みである[3-3, 3-4]．

3. 2. 4 水素放出プロファイルの測定

ガスクロマトグラフィ方式の昇温脱離分析 (Thermal desorption analysis: TDA) を用いて，水素チャージした円柱状サンプル (Fig. 3-3(b)) からの水素放出プロファイルを取得した．昇温速度は 100°C/hr，測定開始温度は室温 (25°C 付近)，最高到達温度は 800°C，分析周期は 5 min とし，侵入水素量および VC による水素トラップ効果を調査した．

3. 2. 5 低ひずみ速度引張試験

γ 鋼を含む鉄鋼材料では，ひずみ速度が小さいほど引張特性への水素の影響が顕著となることが知られている[3-13]．そこで本研究では，水素チャージおよび未チャージ試験片のいずれに対しても，低ひずみ速度引張 (Slow strain-rate tensile: SSRT) 試験を行った．すべての試験において，試験環境は室温・大気中とし，クロスヘッドスピードは 0.002 mm/s (初期ひずみ速度 0.67×10^{-4} /s) とした．

3. 2. 6 破面観察

引張試験後の破面観察には、走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope : SEM, Hitachi-S4800 および SU1510) を用いた。また、破壊形態への水素の影響を定量化するため、破面上のディンプル破面の面積率を測定した。計測に際しては、まず破面中央部の 300 μm \times 200 μm の範囲で撮像した。その後、SEM 像内でディンプル破面を呈している箇所と、そうでない平滑な箇所を画像解析ソフト WinROOF にて二値化し、前者の面積率をディンプル破面率として算出した。

3. 2. 7 破断試験片の解析

SSRT 試験後の 7Ni-PA 材と 11Ni-PA 材に対し、内部き裂(破面の形成には直接寄与せず、試験片中に残存した微視き裂)の分析を行って破壊メカニズムを検討した。観察にあたっては、破断した水素未チャージ材および水素チャージ材(チャージ条件:100 MPa, 270°C, 200 hr)の試験片を長手方向断面に沿って切断し、エメリー紙、ダイヤモンドペースト、コロイダルシリカを用いて研磨を施した後、電界放出型 SEM (JEOL, JSM-7001FKM) を用いて内部き裂を観察し、EBSD (Electron Backscattered Diffraction) 法にてその周囲の結晶方位解析を行った。EBSD 解析における加速電圧は 20 kV, 電子ビームのステップサイズは 50 nm とした。

また、破断時における変形組織(転位や変形双晶)をより詳細に分析するため、EBSD の解析に用いた水素チャージ材の試料から、破断部近傍(破面直下 100 μm 以内)にある粒界を含む領域を収束イオンビーム加工(FIB)法にて採取し、TEM 観察に供した。

3. 3 実験結果

3. 3. 1 ミクロ組織

7Ni および 11Ni の光学顕微鏡によるミクロ組織観察結果は前章の Fig. 2-5 に示した。平均結晶粒径はいずれも 50 μm 程度であり、鋼種、熱処理条件による光学顕微鏡組織への影響は認められなかった。

時効処理後における 7Ni および 11Ni の TEM 観察写真、および TEM 観察により確認した VC の粒子径分布および平均粒子径： \bar{d} については、それぞれ Fig. 2-6 と Fig. 2-7 に示した。7Ni および 11Ni とともに、UA 材において析出粒子は認められなかった。ただし、As-ST よりも硬さは上昇していることから (Table 3-2), UA 材では VC 粒子となる前段階の微細な VC クラスターが形成されており、これが硬さ上昇に寄与したものと推察する。一方、PA 材と OA 材ではナノオーダーの析出粒子が多数認められた。電子線回折により、これらの粒子は格子定数 0.42 nm の面心立方構造であることが確認された。C 欠陥を含む VC は格子定数 0.41~0.42 nm の B1 構造であることが報告されており[3-14], 本研究で観察された析出物も VC であると同定された。

VC 粒子の分布状態においては、第2章にて言及した通りである。7Ni および 11Ni とともに、PA 材よりも OA 材において粒子サイズの大きな VC が多く分散しており、平均粒子径は 7Ni の PA 材と OA 材でそれぞれ約 9 nm と約 10 nm, 11 Ni の PA 材と OA 材でそれぞれ約 9 nm と約 13 nm であった。11Ni において 7Ni よりも僅かに粒子径が大きい傾向にあるのは、 γ マトリクス中の Ni 濃度の増大が C 固溶量を低下させる[3-15, 3-16]ことにより、VC の成長が促進されたためと考える。

3. 3. 2 侵入水素量および水素放出プロファイル

Table 3-3 に、7Ni および 11Ni における水素チャージ後の侵入水素量を示す。水素ガス圧力 100 MPa において、侵入水素量は 7Ni および 11Ni ともに熱処理状態に関係なく 90 mass ppm 程度となっており、Ni 含有量の違いによる差は認められなかった。また、11Ni については水素ガス圧力を 10 MPa および 0.7 MPa としてチャージした場合の結果も併せて示しているが、ここでも熱処理状態の違いによる顕著な差は認められず、侵入水素量はそれぞれ、30 mass ppm と 6 mass ppm 程度であった。水素ガス環境における材料中への熱平衡(飽和)水素濃度 C_s は、Sieverts 則に従って、固溶度 S とフガシテ f を用いて次式(1)で表される。

$$C_s = S\sqrt{f} \dots (1)$$

また、フガシテ f は次のように表される。

$$f = p \cdot \exp(pb/RT) \dots (2)$$

ここで、 p は水素ガス圧力(MPa)、 T は絶対温度(K)、 $b = 1.584 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ 、 R は気体定数(8.314 J/(mol·K))である。 b には San Marchi らの報告[3-17]にある値を用いた。Fig. 3-3 に示す通り、いずれの材料においても測定した飽和水素量はフガシテ f の平方根に概ね比例しており、飽和水素量は Sieverts 則に準じていることが分かる。

Fig. 3-4 に、7Ni および 11Ni における TDA 水素放出プロファイルを、熱処理条件ごとに色分けして示す。いずれのプロファイルにおいても、400°C近傍に水素放出速度の第一ピークが認められる。この第一ピークは、全ての供試材に共通して存在する γ マトリクス中の格子間サイトや結晶粒界等に分布していた水素によるものであると考えられる。さらに、7Ni および 11Ni ともに PA 材および OA 材では、いずれの水素チャージ条件下でも高温側(500~550°C付近)のプロファイルにショルダー、あるいは明確な第二ピークが認められた。TEM 観察では、PA 材および OA 材のみで VC 粒子が観察された(Fig. 2-6)ことから、この高温側のピークは主として VC 粒子にトラップされた水素の放出によるものであることを示唆している。また、ピーク温度が高いほど、水素脱離のための活性化エネルギーが高いと言えるため、VC と水素との結合エネルギーは、格子間サイトや結晶粒界等のものよりも大きいと考えられる。

Table 3-3 Hydrogen content (mass ppm) in 7Ni and 11Ni after hydrogen-charging at 270°C for 200 hr.

Material	Acronym	Pressure of hydrogen gas exposure		
		100 MPa	10 MPa	0.7 MPa
7Ni	As-ST	97.9	—	—
	UA	95.7	—	—
	PA	96.5	—	—
	OA	83.6	—	—
11Ni	As-ST	93.6	26.4	4.9
	UA	82.4	28.1	4.7
	PA	91.0	32.0	5.8
	OA	73.8	29.3	8.2

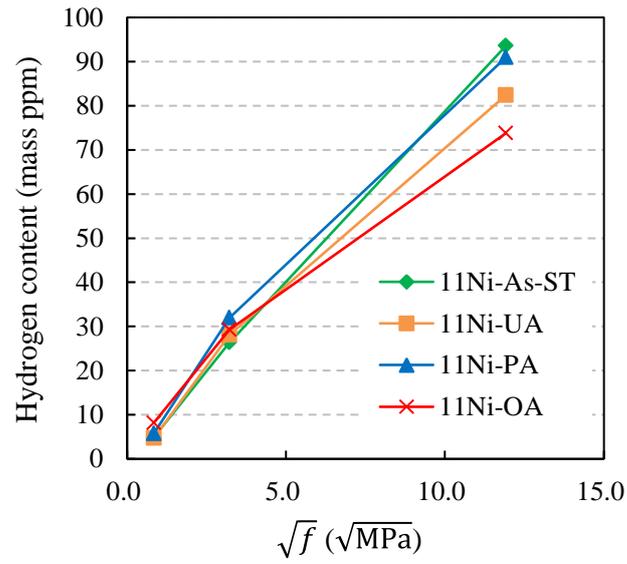


Figure 3-3 Relationship between square root of hydrogen gas fugacity and resultant hydrogen content in 11Ni under different conditions of VC precipitates.

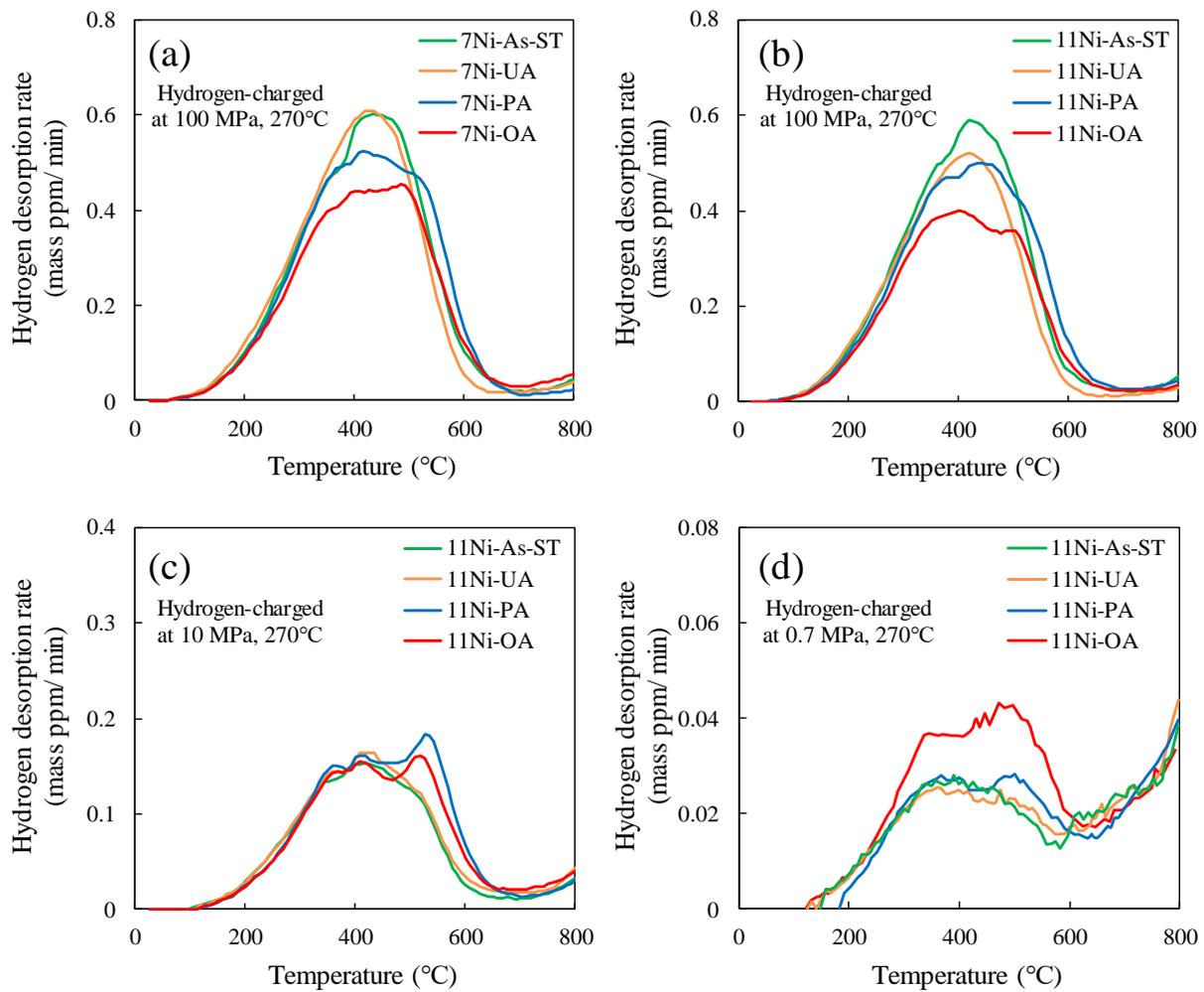


Figure 3-4 Hydrogen desorption spectra from the hydrogen-charged specimens of 7Ni and 11Ni under different heat treatment conditions. (a) 7Ni charged at 100 MPa, 270°C, (b) 11Ni charged at 100 MPa, 270°C, (c) 11Ni charged at 10 MPa, 270°C and (d) 11Ni charged at 0.7 MPa, 270°C.

3. 3. 3 応力-ひずみ特性および延性低下挙動

Fig. 3-5 および Fig. 3-6 にそれぞれ、7Ni および 11Ni の SSRT 試験結果を示す。図中には、破断後の試験片を用いて TDA により測定した侵入水素量 $C_{H,R}$ も示している。さらに 11Ni については、水素チャージ時の圧力を 100 MPa、10 MPa、および 0.7 MPa と変化させた場合の結果も併せて示す。また Table 3-4 には、SSRT 試験で測定された各材料の引張強さ (Tensile strength: TS) と絞り (Reduction of area: RA) に加えて、水素脆化の指標である相対絞り (Relative reduction of area: RRA、水素チャージ材の絞りを水素未チャージ材の絞りで除した値) をまとめて示す。

水素未チャージ材の場合、各々の熱処理状態において、鋼種間での強度、破断伸び、絞りにほとんど差は認められなかった。PA 材および OA 材における TEM 観察では、7Ni よりも 11Ni の方が僅かに VC 粒子が大きい傾向にあったが、この違いは引張特性に有意な影響を与えるものではなかった。7Ni および 11Ni の PA 材は、双方とも 1200 MPa を超える引張強さを示した。

Fig. 3-7 に、7Ni および 11Ni における RRA と、今出ら[3-7]および田島ら[3-8]が報告した、高温・高圧水素ガス曝露による水素チャージ後の SUH660 (析出硬化状態で引張強さは約 1100 MPa) の RRA を併せて示す。曝露圧力 100 MPa の場合、7Ni および 11Ni においては、いずれの時効状態においても水素未チャージ状態より絞り値が低下し、RRA は 7Ni において約 0.3、11Ni において約 0.4 となった。RRA は 11Ni の方が 7Ni よりも高く、水素による延性の低下は軽度であった。なお、引張強さに関しては、水素侵入による低下量はいずれも 10% 未満であり、顕著な水素の影響は認められなかった。同様の試験において、SUH660 の RRA は $C_{H,R} = 37$ mass ppm の下で 0.55 程度[3-7]、 $C_{H,R} = 67$ mass ppm の下で 0.52 程度[3-8]である。Fig. 3-8 に、11Ni と SUH660[3-7, 3-8]における $C_{H,R}$ と RRA の関係を比較する。11Ni ではいずれも内部水素量の増大に伴って RRA が低下したが、As-ST 材の RRA は、時効材よりも高位に推移した。また、As-ST 材および時効材のいずれも $C_{H,R}$ が小さければ延性低下を比較的軽度に留めることができるが、UA 材や PA 材では 0.7 MPa チャージで侵入させた僅か 3 mass ppm の水素でも延性が低下した。ただし、図中に示す通り、11Ni 時効材における $C_{H,R}$ と RRA の関係は析出硬化した SUH660 と同程度であり、同量の水素が侵入した場合の水素脆化感受性は両者でほぼ同等であると言える。

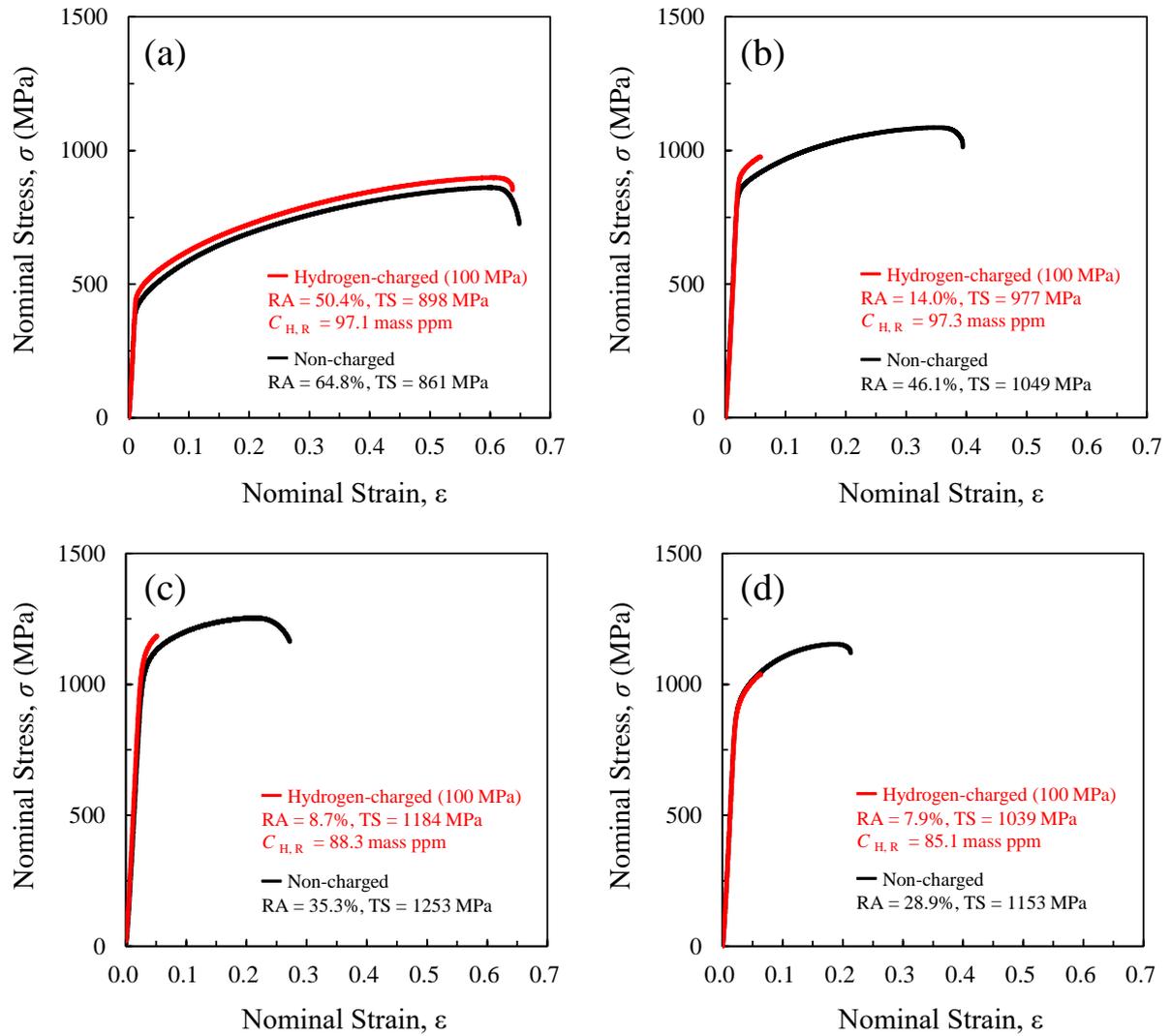


Figure 3-5 Nominal stress-nominal strain curves of non-charged (black curves) and hydrogen-charged (red curves) 7Ni under (a) As-ST, (b) UA, (c) PA and (d) OA conditions.

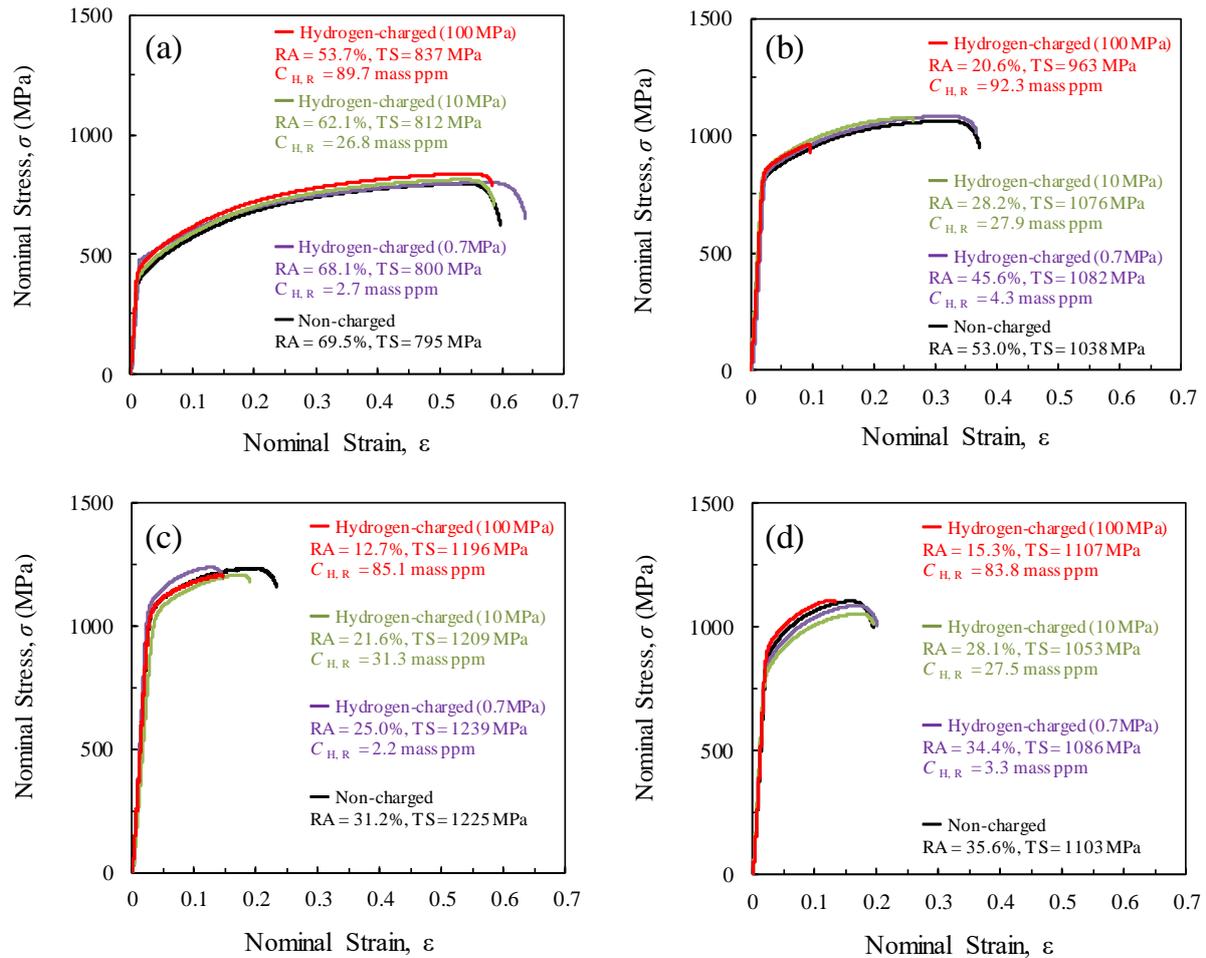


Figure 3-6 Nominal stress-nominal strain curves of non-charged (black curves) and hydrogen-charged (colored curves) 11Ni under (a) As-ST, (b) UA, (c) PA and (d) OA conditions.

Table 3-4 Summary of the tensile properties of 7Ni and 11Ni under different heat treatment conditions.

Material	Acronym	Pressure of hydrogen gas-exposure	Tensile strength (MPa)	Reduction of area (%)	RRA	
7Ni	As-ST	Non-charged	861	64.8	—	
		100 MPa	898	50.4	0.78	
	UA	Non-charged	1049	46.1	—	
		100 MPa	977	14.0	0.30	
	PA	Non-charged	1253	35.3	—	
		100 MPa	1184	8.7	0.25	
	OA	Non-charged	1153	28.9	—	
		100 MPa	1039	7.9	0.27	
	11Ni	As-ST	Non-charged	795	69.5	—
			100 MPa	837	53.7	0.77
10 MPa			812	62.1	0.89	
0.7 MPa			800	68.0	0.98	
UA		Non-charged	1038	53.0	—	
		100 MPa	963	20.6	0.39	
		10 MPa	1076	28.2	0.53	
		0.7 MPa	1082	45.6	0.86	
PA		Non-charged	1225	31.2	—	
		100 MPa	1196	12.7	0.41	
		10 MPa	1209	21.6	0.69	
		0.7 MPa	1239	25.0	0.80	
OA		Non-charged	1103	35.6	—	
		100 MPa	1107	15.3	0.43	
		10 MPa	1053	28.1	0.79	
		0.7 MPa	1086	34.4	0.97	

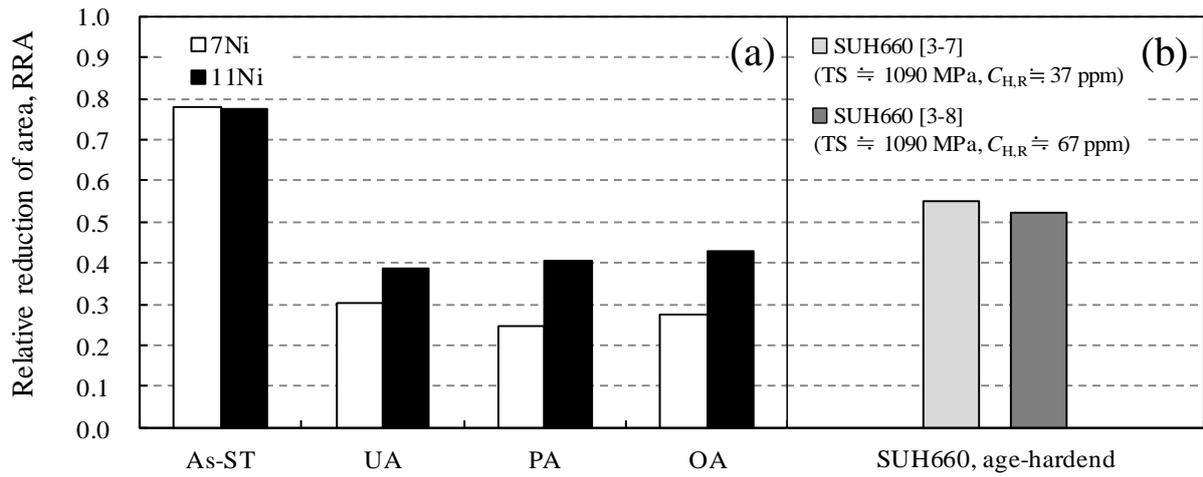


Figure 3-7 Relative reduction of area (RRA) of (a) 7Ni and 11Ni (hydrogen-charged at 100 MPa, 270°C) as well as (b) age-hardened SUH660 [3-7, 3-8].

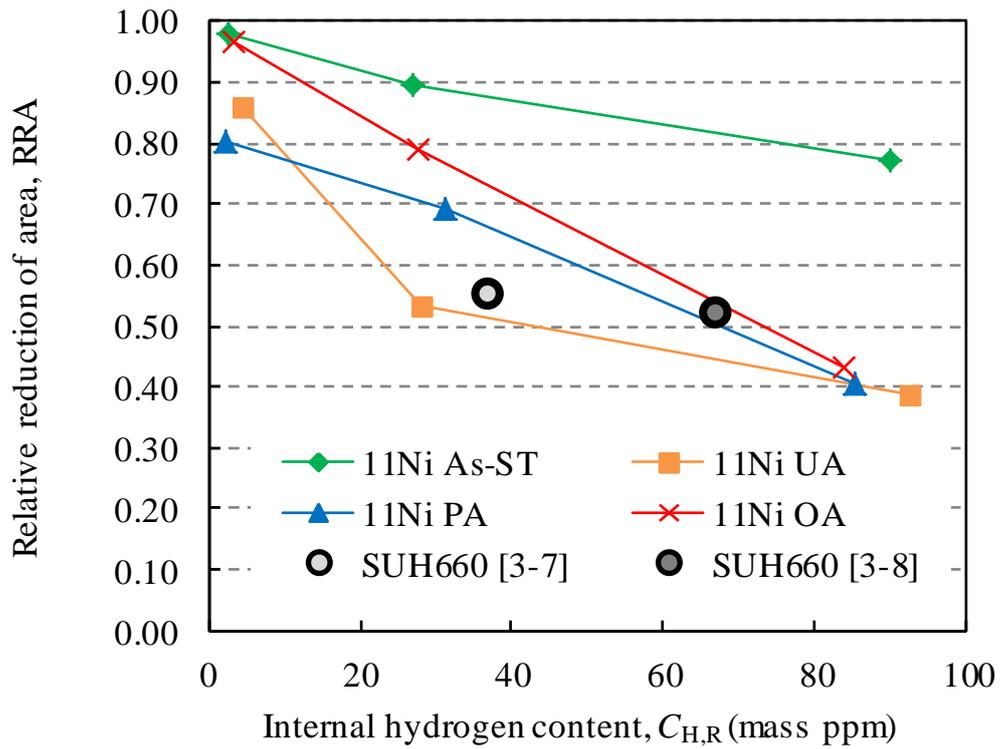


Figure 3-8 Relative reduction of area (RRA) of 11Ni and age-hardened SUH660 [3-7, 3-8] as a function of internal hydrogen content, $C_{H,R}$.

3. 3. 4 破面形態

Fig. 3-9 および **Fig. 3-10** にそれぞれ、水素チャージ有無における 7Ni と 11Ni の破面中央部の SEM 像と、これらの破面像から求めたディンプル破面率を示す。水素未チャージの場合、7Ni および 11Ni の As-ST 材ではともにほぼ全面がディンプル破面となっていた。一方、時効材では As-ST 材よりもディンプル破面率が減少して平滑な破面が多く認められ、Ni 含有量の少ない 7Ni において、平滑な破面の出現はより顕著な傾向にあった。100 MPa, 270°C において水素チャージを施した場合、As-ST 材でも平滑破面が認められるようになり、時効材においてはディンプル破面率が水素未チャージの場合よりも低くなった。すなわち、時効処理で生成した VC クラスターや VC 粒子による材料の高強度化と内部水素の存在はいずれも、引張破断における平滑破面の形成を促す傾向にあった。平滑な破面は、粒界破壊、あるいは粒内破壊(へき開破壊や擬へき開破壊)によって表れる。平滑破面上を拡大観察すると、**Fig. 3-11** に示すとおり、へき開、擬へき開破壊の特徴であるリバーパターン等は認められず、これらは粒界破壊によって生じた破面と考えられる。また、破面上にはサブミクロンオーダーの微小ボイドが無数に認められた。

上記の平滑破面の形成要因を明らかにするため、7Ni-PA 材および 11Ni-PA 材の破断試験片の縦断面を観察したところ、水素チャージ有無いずれの場合においても、破面直下には複数の内部き裂が認められた。これら内部き裂近傍を SEM により観察した結果を、**Fig. 3-12** に示す。いずれも、き裂先端近くに、粒界に沿ったマイクロボイドの存在が確認された。次に、内部き裂近傍を EBSD にて解析(ステップサイズは 50 nm)した結果を **Fig. 3-13** に示す。各材料について、結晶方位(Inverse pole figure: IPF)マップ、変形双晶を可視化するために $\Sigma 3$ 双晶界面を赤色でトレースしたイメージオリティ(IQ)マップ、および相分布マップを示している。水素チャージの有無に関わらず、内部き裂は粒界に沿って発生・進展していることが判明した。以上の SEM 観察と EBSD による解析結果から、内部き裂は粒界上に生成したマイクロボイドに沿って発生・進展し、その結果、粒界破壊に至ると推定され、破面観察にて認められた微小ボイドを伴う平滑破面は、この過程にて生じた粒界破壊の痕跡であったと考えられる。また、各々のき裂を挟む結晶粒内にはすべり帯が認められ、11Ni においては粒界へと衝突した明瞭な複数の変形双晶も認められた。なお、相分布マップに示す通り、加工誘起マルテンサイトの存在はいずれの場合にも認められなかった。

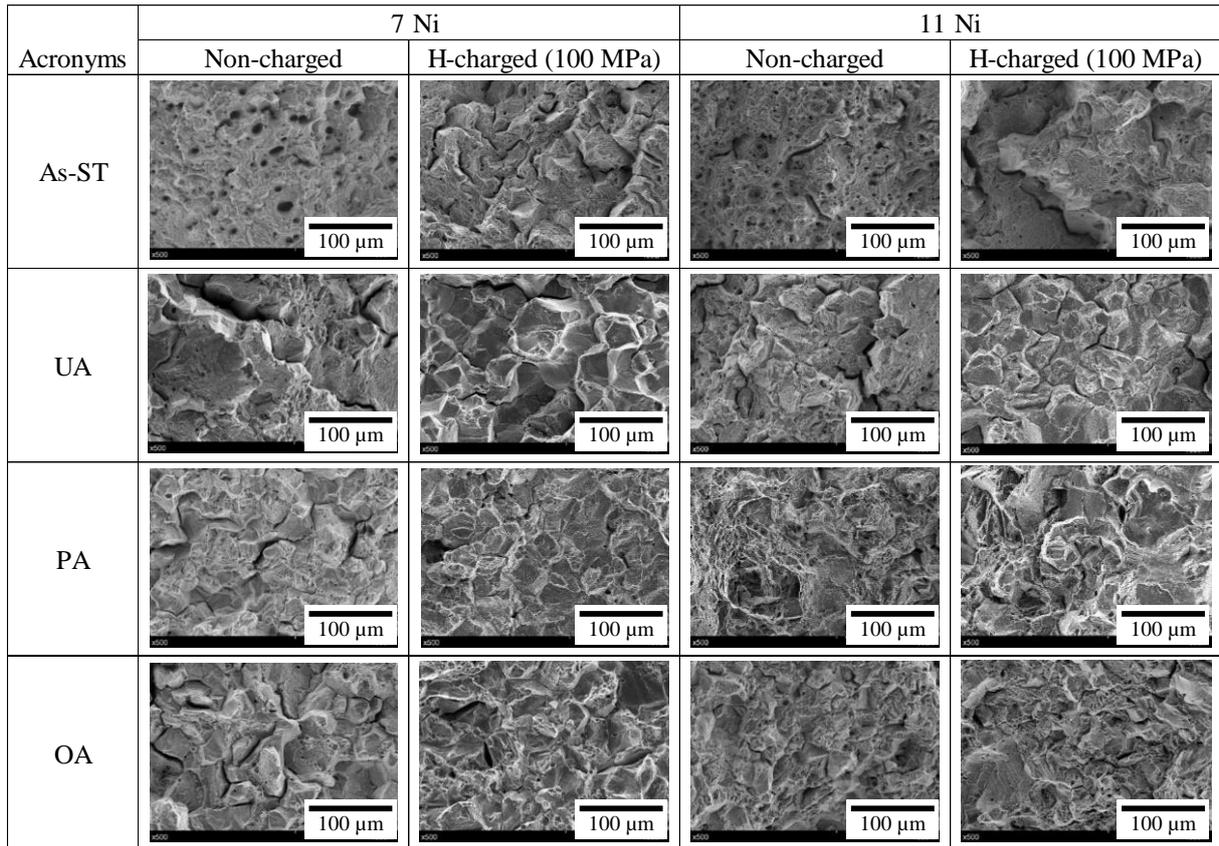


Figure 3-9 SEM micrographs of the fracture surfaces of 7Ni and 11Ni under non-charged and hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) conditions.

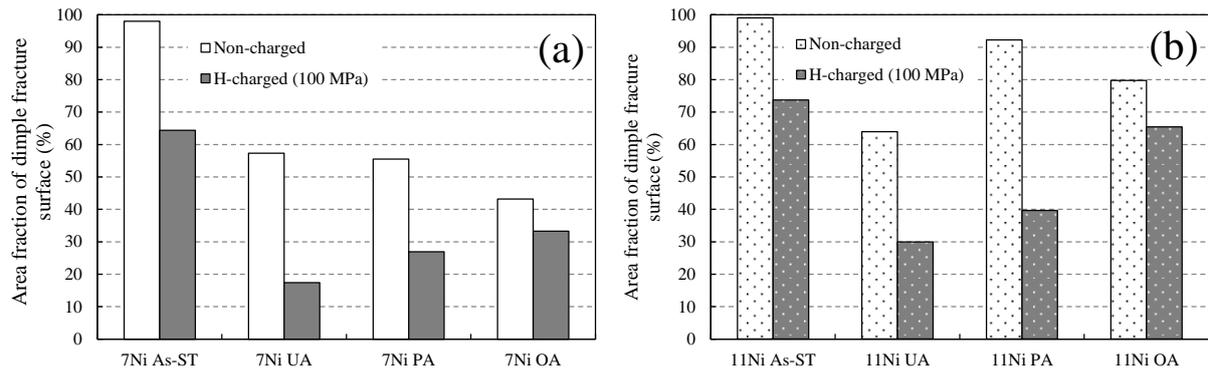


Figure 3-10 Area fractions of dimple fracture surface in (a) 7Ni and (b) 11Ni under non-charged and hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) conditions.

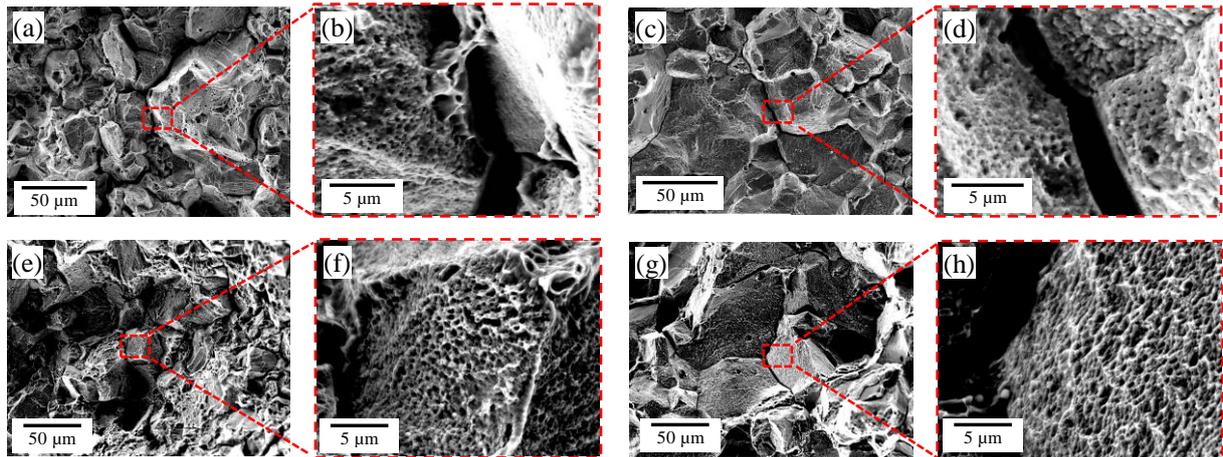


Figure 3-11 SEM images of the fracture surfaces of (a) ~ (d) 7Ni-PA and (e) ~ (h) 11Ni-PA : (a)(b) non-charged 7Ni-PA ; (c)(d) hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) 7Ni-PA ; (e)(f) non-charged 11Ni-PA ; (g)(h) hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) 11Ni-PA.

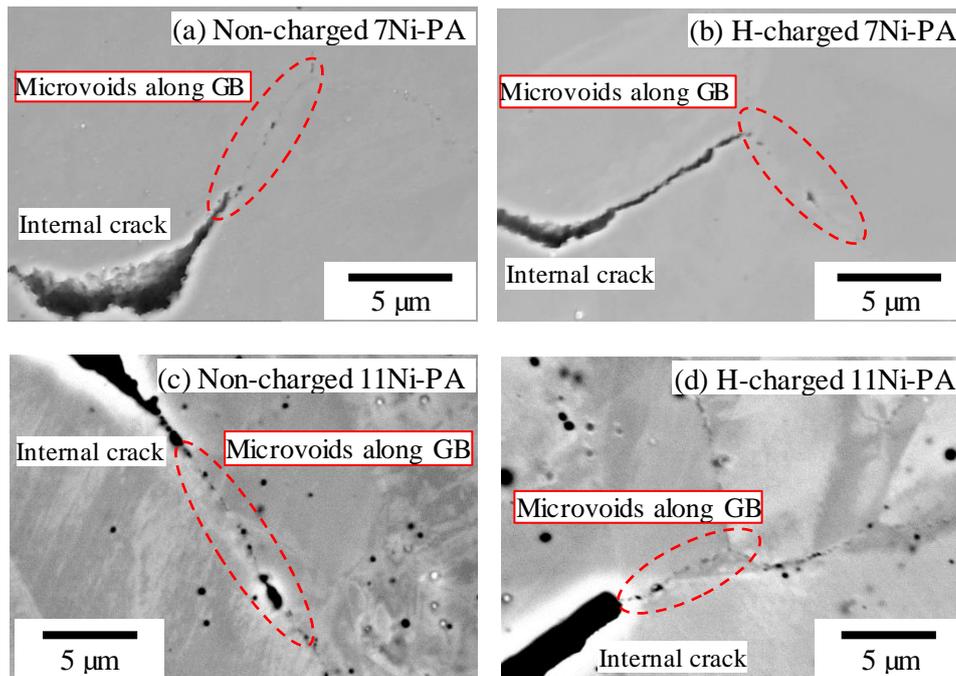


Figure 3-12 SEM images around the internal cracks in (a) non-charged 7Ni-PA, (b) hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) 7Ni-PA, (c) non-charged 11Ni-PA and (d) hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) 11Ni-PA. The tensile axis corresponds to the vertical direction in each picture.

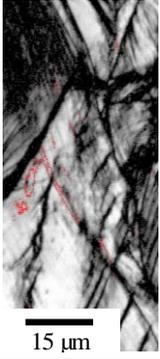
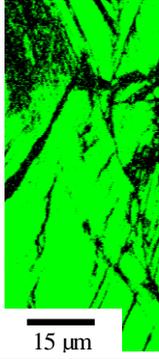
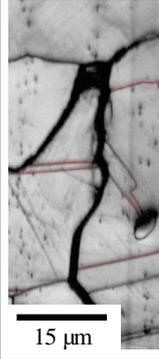
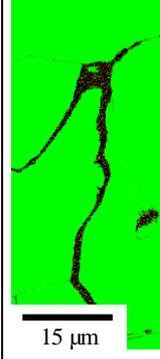
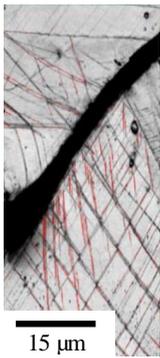
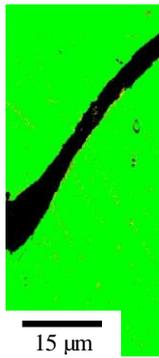
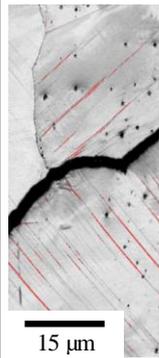
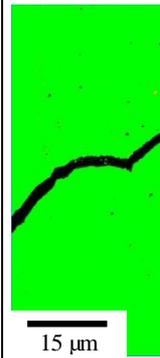
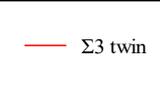
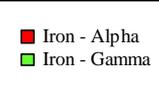
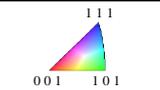
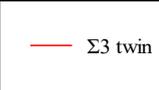
	Non-charged			Hydrogen-charged		
	IPF map	IQ map + $\Sigma 3$ twin	Phase map	IPF map	IQ map + $\Sigma 3$ twin	Phase map
7Ni-PA						
11Ni-PA						
Color segmentation						

Figure 3-13 EBSD images around the internal cracks in non-charged and hydrogen-charged (100MPa, 270°C) specimens of 7Ni-PA and 11Ni-PA. The tensile axis corresponds to the vertical direction in each picture.

3. 3. 5 粒界近傍における変形下部組織

Fig. 3-9 および Fig. 3-12, 3-13 の結果から, 7Ni と 11Ni の時効材では水素未チャージの場合でも粒界破壊が生じており, 水素チャージした場合には, その頻度がさらに上昇することが判った. したがって, 本研究に用いた析出強化型高 Mn- γ 鋼は時効状態において, 内部水素の有無に関係なく粒界破壊を生じる材料であり, 水素はその粒界破壊のプロセスを促進させる役割を担っているものと考えられる. この粒界破壊の支配要因を明らかにするため, まずは 7Ni-PA 材と 11Ni-PA 材の引張試験前の粒界近傍を TEM により観察した. その結果を Fig. 3-14 に示す. 7Ni-PA 材および 11Ni-PA 材ともに, 結晶粒内の微細な VC に加え, 粒界には 100~200 nm 程度の塊状炭化物が析出していた. TEM 内でのエネルギー散乱 X 線分析 (EDX) および電子線回折から, これらは Cr, Fe, および V を主な構成元素とする $M_{23}C_6$ 系炭化物であることが判明した. また, Fig. 3-14 (b) および (d) に示す通り, 結晶粒界近傍を拡大観察すると, いずれも粒界を跨ぐ片幅 50 nm 程度の無析出帯 (Precipitation-Free-Zone: PFZ) が認められた.

次に, 水素チャージした 7Ni-PA と 11Ni-PA の破断試験片に対して, 破面直下 100 μm 以内に含まれる粒界を TEM により観察した結果を Fig. 3-15 に示す. いずれも粒界近傍には高密度の転位が分布していたが, 加工誘起マルテンサイトは認められなかった. ただし, 7Ni-PA 材では 11Ni-PA 材と比べて, 図中矢印で指し示す通り, 厚さ数 10 nm の薄い変形双晶がより多く認められ, そのうち幾つかは粒界へと衝突していた. この結果は, 粒界に衝突した複数の変形双晶が, 11Ni-PA 材にて明瞭に認められた, EBSD 観察の結果 (Fig. 3-13) とは一見矛盾するが, 7Ni-PA 材の TEM 観察で認められた変形双晶は厚さが 50 nm に満たないものがほとんどであり, ステップサイズ 50 nm の EBSD 解析では捕捉できなかったものと考えられる. 両鋼種で認められた粒界炭化物, PFZ, そして 7Ni-PA 材の粒界近傍で認められた変形双晶は, 析出硬化型高 Mn- γ 鋼の粒界破壊発生プロセスと, 水素による粒界破壊促進メカニズムに関与しているものと考えられ, それぞれの影響については後述の粒界破壊メカニズムの考察にて言及する.

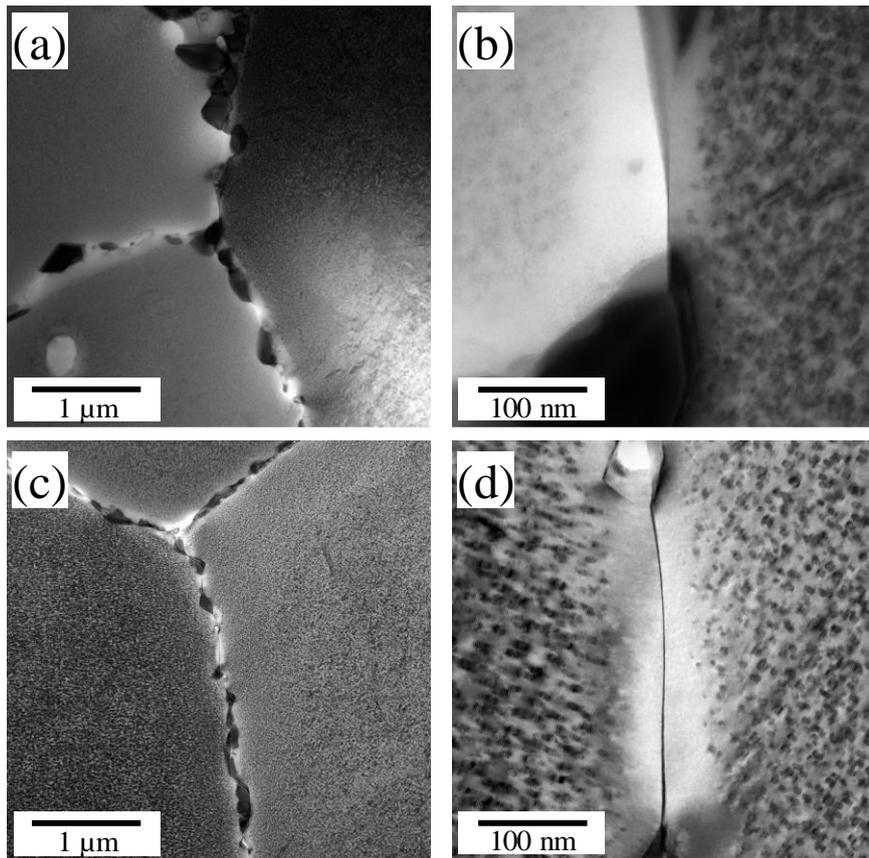


Figure 3-14 TEM images of the grain boundaries in non-deformed (a)(b) 7Ni-PA and (c)(d) 11Ni-PA: (a)(c) low- and (b)(d) high-magnification images.

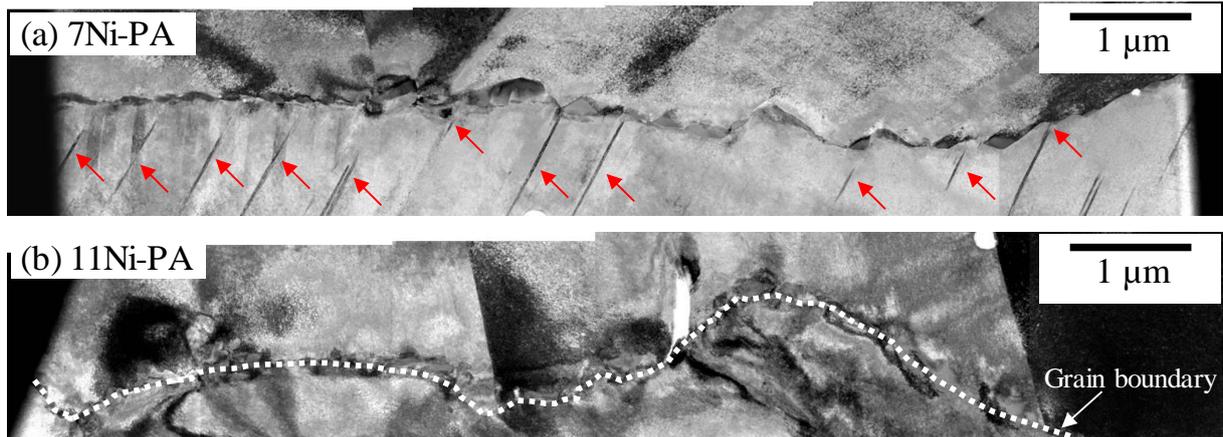


Figure 3-15 TEM images around the grain boundaries in fractured hydrogen-charged (100MPa, 270°C) specimens of (a) 7Ni-PA and (b) 11Ni-PA. Red arrows indicate deformation twins.

3. 4 考察

3. 4. 1 水素未チャージ材の粒界破壊メカニズム

析出硬化型高 Mn- γ 鋼では、時効硬化と内部水素量の増大に伴って、絞りが低下した (Table 3-4). 水素未チャージ状態における破壊形態は、引張強度が 800~900 MPa である As-ST 材の場合、7Ni, 11Ni ともにデインブルを伴った延性破壊が主であった。一方、引張強さが 1000 MPa を超える時効材では、粒界破壊が生じるようになった (Fig. 3-9). このように、水素チャージを施していない状態であっても、析出物の粒内微細分散によって高強度化させた際に、粒界破壊が誘起される現象は従来から多くの析出強化型合金で確認されている。たとえば、大森ら[3-18]は γ 系ステンレス鋼中の NbC の析出、そして Ogura ら[3-19]は Al-Zn-Mg 合金中の金属間化合物の析出による粒界破壊の発生を報告している。これらはいずれも、析出物の微細分散によって粒内が強化的される一方、析出物が粒界上に析出し、さらに粒界に沿って軟質な PFZ が形成されたケースである。塑性変形に伴って粒界析出物に転位が堆積することで、マトリクス/析出物界面に剥離が生じてマイクロボイドが生成され、その後の塑性変形の進行に伴ってマイクロボイドが拡大・成長することで粒界破壊に至る。また、PFZ 内は析出強化された粒内よりも相対的に強度が低いため、塑性変形の集中サイトとなり、マイクロボイドの生成・成長プロセスを助長すると考えられている。Fig. 3-14 に示した通り、7Ni-PA 材および 11Ni-PA 材ではいずれも、結晶粒内に微細な球状 VC が、そして粒界には $M_{23}C_6$ 系炭化物の析出と、片幅 50 nm 程度の PFZ が認められた。したがって、本研究対象の析出硬化型 γ 鋼においても、大森ら[3-18], Ogura ら[3-19]が報告したものと類似のメカニズムにて粒界破壊が生じたものと考えられる。ただし、Fig. 3-14 で観察された本研究対象材の PFZ は、大森ら[3-18], Ogura ら[3-19]が報告している片幅 200 nm を超える PFZ よりも狭く、全く同様に変形初期から塑性変形が優先的に進行するサイトになったとは考え難い。この理由は、粒子径が 100 nm に満たないナノ結晶材料において、結晶粒内での転位の発生と運動が難しいこと[3-20, 3-21]に基づいている。まず、ナノ結晶材料では、一つの結晶粒子を考えた場合、原子空孔や格子間原子、そして転位の消滅サイトである結晶粒界が、数原子程度(約 1 nm)の幅をもつため、粒界が占める体積率は無視できない程大きくなり[3-20], 粒子内において転位が安定的に存在することが難しい[3-21]. そして、このようなナノ結晶粒子の内部に転位を導入するならば、転位導入の前に、格子面がすべり面で同時にずれて生じる、同時すべりが必要となる。この同時すべりに要する臨界せん断応力は、転位

運動を誘起するそれよりも数桁以上大きくなるため、ナノ結晶材料では、粒子内に転位を発生、運動させることが極めて難しい。ナノ結晶材料の変形が、転位によるすべり機構ではなく、粒界すべりが担うようになるのはこのためである。以上のことと同様に、片幅 50 nm という極めて狭い PFZ 内において、優先的な塑性変形、すなわち転位の発生と運動を生じさせることは難しかったものと考えられる。

したがって、本研究で用いた鋼種の粒界破壊に対しては、転位堆積によるマトリクス／粒界析出物の剥離が主要な因子であり、PFZ は生成した粒界マイクロボイドの成長・拡大を促進する軟質層として、粒界破壊プロセスの進行を補助する役割を担う程度であったものと推察する。また、Fig. 3-13 と Fig. 3-15 にそれぞれ示した EBSD 解析と TEM 観察の結果によると、7Ni-PA 材および 11Ni-PA 材ともに、塑性変形の痕跡であるすべり線や変形双晶が粒界へと衝突している様子が認められており、これらも粒界炭化物の存在と協働して、粒界破壊の核となるマイクロボイド形成に関与したものと考えられる。

以上のような粒界破壊プロセスは、水素の存在に関係なく、時効硬化した本研究の対象材にて生じる破壊様式である。このプロセスに及ぼす水素の影響について議論するに先立ち、水素未チャージ材が粒界破壊に至るまでの詳細な過程を、Fig. 3-16 (a)~(f) に示す模式図に基づいて説明する。まず、引張変形の初期段階で、fcc 格子の最稠密面である{111}面上にすべり変形が生じ、粒内の転位源から発生した転位が粒界析出物、あるいは粒界に衝突するまで移動する (Fig. 3-16 (a))。そして、塑性変形の進行に伴って堆積転位の数が増加すれば、粒界析出物とマトリクスとの界面あるいは粒界上に応力集中が生じる (Fig. 3-16 (b))。転位が粒界析出物に衝突して堆積した場合には、析出物／マトリクス界面の剥離が生じ、マイクロボイドが発生する (Fig. 3-16 (c)) [3-18, 3-19]。一方、直接粒界へと衝突した転位も、隣接結晶粒へ通り抜けることができずに堆積し、この場合は隣接粒への転位の射出を促す。こうした粒界における転位の衝突と射出が、粒界内の原子配列の不規則性を高め、粒界には原子レベルの空孔性欠陥(フリーボリューム)が生じる。このような転位の衝突と射出が近接する複数のすべり面上において繰返されることで空孔性欠陥の密度が増大し、次第に成長・合体してマイクロボイドが形成されると推察する。この一連の粒界マイクロボイド形成プロセスについては、Wan [3-22]らが分子動力学シミュレーションを用い、鉄中の転位と粒界の相互作用を解析してその妥当性を実証している。さらなる塑性変形の進行により、上記で形成されたボイドの成長・拡大が促進される (Fig. 3-16 (d))。これに加え、多くの γ 鋼では変形の中期から後期になると、転位に加えて変形双晶が塑性変形を担うようになる [3-23,

3-24]. 変形双晶と粒界との衝突部には大きな応力集中が生じ[3-25], これが前駆段階で形成されたマイクロボイドを連結させることで粒界破壊に至る(Fig. 3-16 (e)~(f)). 以上のマイクロボイドの形成と連結という過程を経た粒界破壊のため, 破面上にはサブミクロンオーダーの微小ボイドが無数に認められたものと考えられる(Fig. 3-11).

3. 4. 2 水素による粒界破壊促進メカニズム

前節にて推定した水素未チャージ材の粒界破壊メカニズムに基づくならば、水素による粒界破壊促進に対しても、同様にして塑性変形が重要な因子になると考えられる。金属材料の塑性変形に及ぼす水素の影響については多数のモデルが提案されており、中でも代表的なものの1つが、水素が転位の生成と運動を助長し、局所的な塑性変形を促進するという水素助長局所変形 (Hydrogen-enhanced localized plasticity : HELP)機構である[3-26, 3-27]。この機構は、本研究での SSRT 試験のように遅いひずみ速度の下で、水素が運動する転位に追従して材料中を移動する(転位による水素の輸送[3-28~3-30])ことで発現するとされている。さらに、水素が塑性変形の過程で生成した空孔を安定化させて、その凝集とクラスター化を助長し、延性破壊の進行を容易にするという水素助長ひずみ誘起空孔 (Hydrogen-enhanced strain-induced vacancies : HESIV)機構も唱えられている[3-30, 3-31]。本研究の対象材と同じ析出硬化型 γ 鋼である SUH660 あるいは A286 においても、内部水素が存在する場合に平滑破面が多く認められることが複数報告されており、これらの機構に立脚して、そのメカニズムが考察されている[3-7, 3-8, 3-32~3-35]。

今出ら[3-7]と Hicks ら[3-32]は、A286 の引張試験で認められた平滑破面は、粒内のすべり面または焼なまし双晶界面の分離によって形成されたと推定している。本研究で用いた 7Ni および 11Ni は水素によって平滑破面の発生が促進された点はこれらの報告と一致するものの、主な破壊発生サイトは粒界であることから、微視的メカニズムの観点で同一であったとは言えない。一方、田島ら[3-8]は平滑破面の発生箇所についての詳細な特定はしていないが、Hicks らと同じく内部水素によって平滑破面の面積率が增大することを確認し、その理由として、水素による局所的なすべりの助長、すなわち HELP 機構の発現を挙げている。また、Chen[3-33]らは通常成分の A286 と、Al・Ti を増量して γ' (Ni₃(Al, Ti)) 相の析出量を増した供試材の水素脆化挙動を比較し、き裂の発生箇所として結晶粒界と双晶界面の両方を挙げている。しかし、通常成分の A286 の場合は粒界破壊しか認められておらず、 γ' の析出量を増加させた場合のみに、双晶界面での破壊が生じるとしている。Takakuwa ら[3-34, 3-35]も、内部水素によって平滑破面の形成が促進されることを確認しており、き裂発生サイトは主に粒界であると報告している。彼らは、粒界破壊に至るまでの塑性変形過程に対し、HELP および HESIV 機構に立脚した水素の振舞いを当てはめ、独自の破壊モデルを提案している。Takakuwa らの粒界破壊モデルには、粒界

への転位堆積, 粒界マイクロボイド形成, 変形双晶という, 前節で挙げた 3 つの重要因子が全て含まれている. 7Ni および 11Ni は A286 とは材料組成が大きく異なるものの, いずれも γ マトリックスの材料であるため, 塑性変形開始から粒界破壊に至るまでの挙動は互いに類似していると考えられる. そこで本研究では, Takakuwaらが提唱したモデルをベースに, 析出強化型高 Mn- γ 鋼の粒界破壊プロセスに及ぼす水素の影響について以下のように考察した. Fig. 3-16 (g)~(k)に, その模式図を示す.

材料中に内部水素が存在する場合, まずは特定の{111}面上で転位運動が活性化されて, 変形を担うすべり面の総数が水素未チャージ材の場合よりも減少する. これによってすべりの局在化(HELP 機構)が起こり, すべり面当たりの粒界堆積転位の数が増加する(Fig. 3-16 (g)). 加えて, 転位の粒界堆積に伴い, 粒内に分布していた水素は粒界の近傍へと運搬され, 偏析する. 転位が粒界析出物と衝突する場合, 堆積転位による応力集中にてマトリックスと粒界析出物界面の剥離が生じる. この際に水素は, マトリックスと析出物界面の結合エネルギーを低下させ, マイクロボイドの発生を早める働きをする. このように, 水素が直接的に材料の原子間結合力や界面の結合エネルギーを低下させて破壊を助長するという機構は, 格子脆化(Hydrogen-enhanced decohesion : HEDE)機構[3-36, 3-37]と呼ばれ, 水素の存在下での破壊促進メカニズムの一つとして知られている(Fig. 3-16 (h)). 一方, 直接粒界へと転位が堆積する場合には, 粒界偏析した水素が前述の転位衝突・射出プロセスによって形成された空孔性欠陥を安定化させてそのクラスター化を助長し(HESIV 機構), 内部水素が存在しない状態よりもマイクロボイドの発生が早まる(Fig. 3-16 (i)) [3-22, 3-38]. その後は水素未チャージの場合と同様に, 変形双晶が形成されて粒界に応力集中が生じる[3-25](Fig. 3-16 (j))が, 水素は双晶変形を促進し, その開始点を低ひずみ側へ移行させることが知られている[3-39~3-41]ことから, これがマイクロボイドの連結と粒界破壊をより一層早める要因となり, 早期に(低ひずみ側にて)粒界破壊に至ると考えられる(Fig. 3-16 (k)). 以上のように, 析出強化型高 Mn- γ 鋼において, 水素は HELP, HEDE および HESIV 機構全ての発現を通し, 同鋼特有の粒界破壊プロセスを促進する因子として働き, 延性低下を引き起こしたと考える.

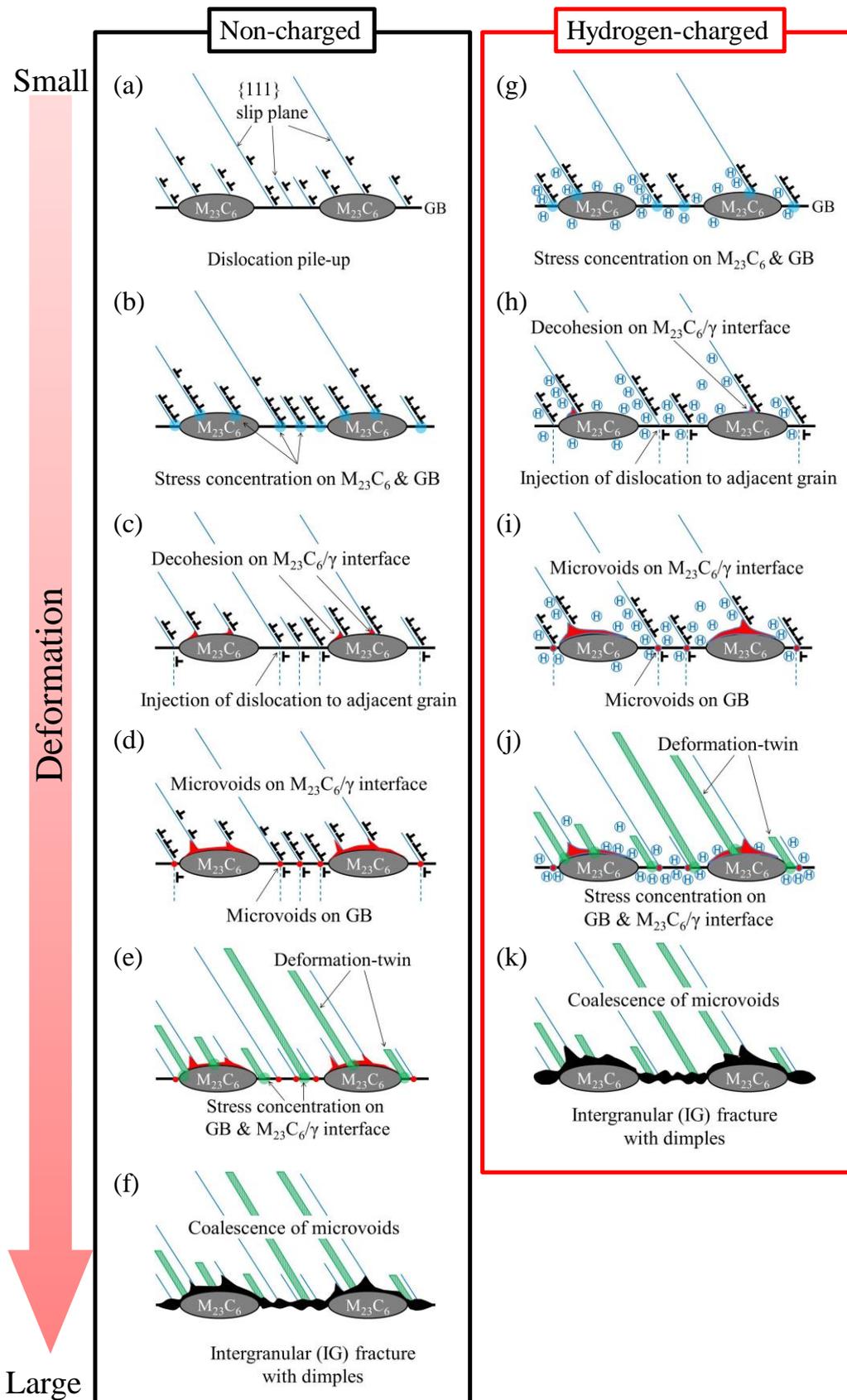


Figure 3-16 Schematics of the inter-granular fracture mechanism during tensile tests of non-charged and hydrogen-charged specimens of 7Ni and 11Ni under aged condition.

3. 4. 3 耐水素性に及ぼす Ni 含有量の影響

本研究で実施した一連の SSRT 試験では、Ni 増量した 11Ni の方が 7Ni よりも耐水素性に優れていた。γ 鋼においては、SUS304 のように塑性変形中に加工誘起マルテンサイト変態を起こす場合、水素脆化感受性が高くなることが報告されている[3-42]。これは、水素を多量に含んだ fcc 相が水素固溶度の小さい bcc 相へと瞬時に変態することによって一時的に水素が過飽和になる[3-43]ことや、bcc 相における水素の拡散係数が fcc 相よりも大きいため、水素の移動・集積が容易であることが理由とされている[3-1, 3-2]。γ 相の安定性は Ni 含有量と強い相関を持つため、7Ni の方が 11Ni よりも加工誘起マルテンサイト変態が起こり易い。そのため、鋼種間で生じた耐水素性の差も、引張変形中の加工誘起マルテンサイト変態の有無に起因している可能性がある。しかしながら、Fig. 3-13 で示した通り、破断した水素チャージ材では両鋼種とも加工誘起マルテンサイト変態は認められなかった。一方、他に確認された 7Ni と 11Ni の相違点は、引張変形後における変形双晶の発生挙動である。Fig. 3-13 で示した EBSD 解析結果では、7Ni-PA 材よりも 11Ni-PA 材において、より多くの変形双晶が発生しているように見受けられた。しかし一方で、Fig. 3-15 で示した TEM 観察結果では、7Ni-PA 材の方が粒界近傍に多数の薄い変形双晶が形成されていた。この矛盾点については前述の通り、7Ni-PA 材で発生していた変形双晶が、EBSD で判別するためには薄すぎたためであると考ええる。一般に、積層欠陥エネルギー (Stacking fault energy, SFE) が低い材料ほど、完全転位が 2 本のショックレー部分転位へと拡張する傾向が強くなり、らせん転位の交差すべりが困難となって転位運動がプラナー化し易い。また、fcc 結晶中の変形双晶は拡張転位の重なり合いを核として発生する [3-44, 3-45] ことから、双晶発生の傾向もまた、SFE の低さに律速される [3-38, 3-46, 3-47]。SFE は合金組成に強く依存し、SUS304 や SUS316 をベースとした γ 系ステンレス鋼の調査では、主に Ni が SFE を上昇させることが報告されている [3-48~3-50]。すなわち、11Ni よりも 7Ni において SFE は低くなると考えられ、プラナーな転位運動と変形双晶が生じ易かったものと考ええる。また、SFE が低く(交差すべりを起こしにくく)なるにつれ、転位堆積によるバックストレス成分の増加、動的回復の抑制、変形双晶による Dynamic Hall-Petch 効果等を通じて、引張試験中の加工硬化率が高くなる[3-46, 3-51~3-53]。Fig. 3-17 に、水素未チャージ状態の 7Ni-PA 材と 11Ni-PA 材の SSRT 試験結果から導出した、真応力-真ひずみ線図と加工硬化率曲線を示す。7Ni-PA 材の加工硬化率は僅かではあるが 11Ni-PA 材よりも高ひずみ域まで高く推移しており、

7Ni-PA 材は 11Ni-PA 材よりも SFE が低い材料であることを示唆している。さらに、変形双晶の厚さは SFE が低いほど薄くなる[3-54]。7Ni-PA 材中の変形双晶が EBSD では判別できず、TEM による高倍率観察にて初めて確認できるほど薄かった事実も、7Ni-PA 材の方が低 SFE であることを支持している。

転位プラナリティの上昇は粒界へ堆積した転位の交差すべりを抑制し、変形双晶は前述のように粒界との衝突部に応力集中を招く[3-25]。これらの現象が生じ易い材料、すなわち SFE が低い材料ほど、粒界破壊も生じ易くなる。このことは、水素未チャージ材の場合に、7Ni 時効材の方が 11Ni 時効材よりもディンプル破面率が低かったこと (Fig. 3-10) とも整合する。水素チャージ材の場合、7Ni と 11Ni の差は、ディンプル破面率に加えて RRA に対しても顕著に現れた (Fig. 3-7)。7Ni は 11Ni よりも SFE が低いため、水素によるすべりの局在化とプラナーな転位運動が相まって転位堆積が進行し (Fig. 3-16 (g))、そこへ変形双晶による応力集中 (Fig. 3-16 (j)) が協働して粒界破壊が促進され、平滑破面率の増大と、それに伴う絞りの低下を招いたと考える。

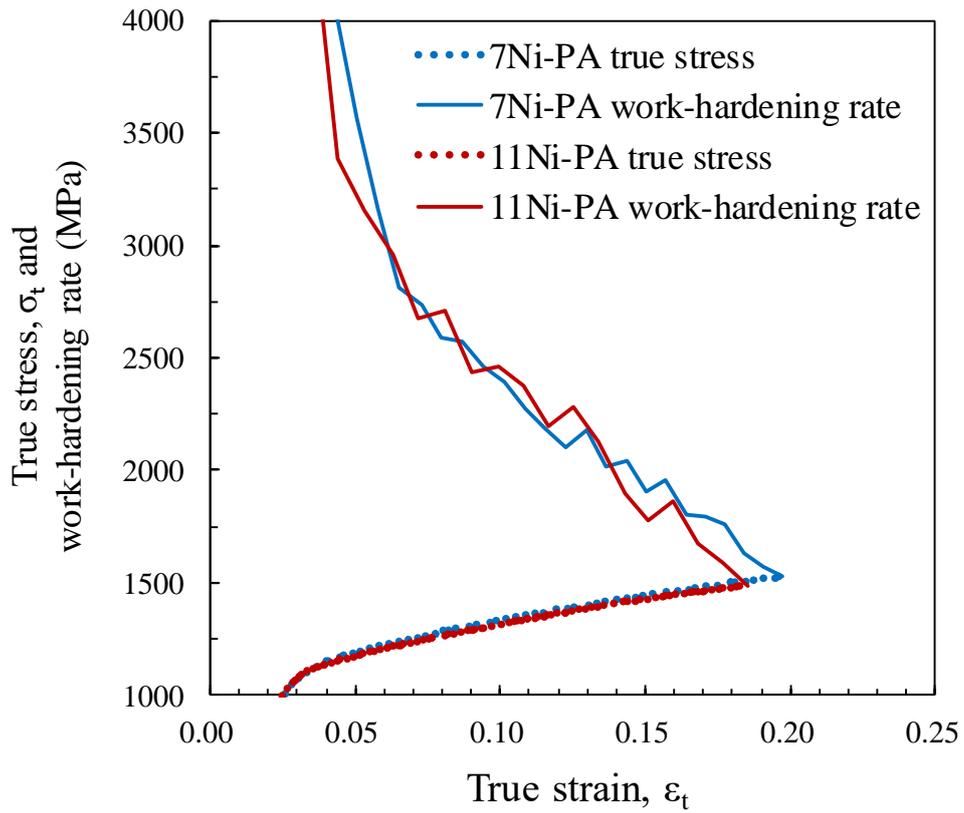


Figure 3-17 True stress-true strain and work-hardening rate curves of non-charged specimens of 7Ni-PA and 11Ni-PA.

3. 4. 4 耐水素性に及ぼす VC 析出の影響

TEM で VC 粒子の析出が確認された PA 材および OA 材では, TDA 測定において, ST 材や UA 材では認められなかった高温側 (500~550°C 付近) の水素放出ピークが観測された. この高温側で放出された水素は VC 粒子にトラップされていたものであると考える. また, ピーク温度が高いほど, 水素脱離のための活性化エネルギーが高いと言えるため, VC と水素との結合エネルギーは, 格子間サイトや結晶粒界等のものよりも大きいと考えられる. VC による水素トラップが侵入水素の粒界への集積を抑制することから, 高張力ボルト用鋼などにおいては, VC を耐水素性の改善(遅れ破壊の抑制)に活用している例がある[3-10, 3-11]. しかし, 本研究対象材の 11Ni においては, 強度レベルはほぼ同等で VC 析出状態のみが異なる UA 材と OA 材とで水素脆化の程度(RRA)に大きな差は無く, また PA 材は圧力 0.7 MPa の水素チャージにて侵入させた 3 mass ppm 程度の水素量でも延性が低下した. これらの結果から, VC 析出による水素トラップは, 7Ni および 11Ni において耐水素性の改善にはほとんど寄与しなかったと結論できる. この理由としては, 侵入した水素の総量が, VC 粒子にてトラップできる水素量を超えていたことが挙げられる. Fig. 3-4 に示す通り, 格子間サイトまたは結晶粒界からの水素放出を示す 400°C 近傍の水素放出ピークは全ての供試材に共通して認められた. これらの未トラップ状態の水素が, Fig. 3-16 (g) ~ (k) で示したような HELP, HESIV および HEDE 機構を介した粒界破壊を促進した結果, VC による水素脆化抑制効果が表れなかったと考える.

3. 4. 5 耐水素性改善方法の検討

7Ni から 11Ni へと Ni を増量した場合に、耐水素性が改善した。これは、Ni の増量によってマトリクス の SFE が上昇し、本章で推定した粒界破壊メカニズムと、水素による破壊促進機構 (Fig. 3-16) において、すべりの局在化や、変形双晶の発生が抑えられたためと考えられた。よって、11Ni よりもさらに SFE を高めることができれば、より耐水素性の高い材料となる可能性がある。SFE を上昇させるためには、添加合金元素の調整が必要である。しかし、SFE 増減の合金成分依存性に関して知見がほとんどない本研究の対象材でその効果を検証するには、特に含有量の多い Cr, Ni および Mn の量を調整し、各々が SFE の増減に及ぼす影響を見極めるところから始める必要がある。

析出硬化型高 Mn- γ 鋼の SFE 増減に及ぼす合金元素の影響、そして耐水素性に及ぼす SFE の影響については、次章以降で調査を行い、議論する。

3.5 結言

Fe-10Cr-7Ni-8.5Mn および Fe-10Cr-11Ni-8.5Mn 基 VC 析出硬化型高 Mn- γ 鋼に着目し、その耐水素性に及ぼす Ni 含有量ならびに時効熱処理の影響について調査するとともに、引張試験における破壊メカニズムについて検討した。以下に結論を示す。

(1) Ni 含有量を 7 mass % から 11 mass % へと増量することにより、より良好な耐水素性が得られた。これは、Ni 増量によって積層欠陥エネルギー (SFE) が上昇し、プラナーな転位運動および変形双晶の形成が抑制されたためと考えられる。

(2) VC 粒子は γ マトリクス中においても水素トラップ効果を示した。ただし、約 3 mass ppm の水素が侵入した場合でも延性は有意な低下を示し、 γ 鋼において VC 粒子の水素トラップが延性低下を抑制する効果は軽微であった。

(3) 時効熱処理は、水素未チャージ材における引張破断時の粒界破面率を増大させ、さらに鋼中に水素が侵入することで水素未チャージ材よりも一層粒界破壊率が増大し、延性は低下した。

(4) 時効熱処理により、粒内の微細な VC 析出とともに、粒界上への $M_{23}C_6$ 系炭化物の析出と、粒界に沿う無析出帯 (PFZ) が形成する。水素未チャージの時効処理材の場合、引張変形が付与されることで、マトリクスと粒界析出物界面の剥離、隣接粒への転位射出に伴う空孔性欠陥の生成、そしてこれらを起源とするマイクロボイドの成長と拡大が進行した結果、粒界破壊に至ったと考えられる。一方、水素チャージを施した時効処理材の場合では、内部水素がすべりの局在化を助長する (HELP 機構) とともに、水素が転位によって粒界へと運搬されて集積し、マトリクスと粒界炭化物の界面剥離と、粒界上におけるマイクロボイドの形成も助長 (HEDE 機構, HESIV 機構) した結果、粒界破壊の進行が促進されたものと考えられる。

第3章の参考文献

- [3-1] G. R. Caskey Jr.: Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, ed. by R.A. Oriani, J. P. Hirth, and M. Smialowski, Park Ridge, N. J., (1985), 855.
- [3-2] 大村朋彦, 小林憲司, 宮原光雄, 工藤赳夫: 材料と環境, 55(2006), 537.
<https://doi.org/10.3323/jcorr.55.537>
- [3-3] 浅沼勇氣, 松永久生, 山辺純一郎, 松岡三郎, 細田孝, 中間一夫 : CAMP-ISIJ, 29(2016), 297.
- [3-4] 浅沼勇氣, “析出強化型オーステナイト鋼の水素脆化挙動およびオーステナイト系ステンレス鋼の高圧水素ガス中 SSRT 試験における微小き裂の発生・進展挙動,” 九州大学修士論文, 2016.
- [3-5] P. M. Ordin, "Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems: Guidelines for Hydrogen System Design, Materials Selection, Operations, Storage, and Transportation. Office of Safety and Mission Assurance." National Aeronautics and Space Administration, Washington DC, (1997).
- [3-6] S. Fukuyama: *Sansouken TODAY*, 7(2007), 6.
- [3-7] 今出政明, 張林, 飯島高志, 福山誠司, 横川清志 : 日本金属学会誌, 73(2009), 245.
<https://doi.org/10.2320/jinstmet.73.245>
- [3-8] 田島直貴, 織田章宏, 松尾尚, 山口雄治, 山辺純一郎, 松岡三郎: 日本機械学会論文集(A 編), 78(2012), 1173. <https://doi.org/10.1299/kikaia.78.1173>
- [3-9] 川上和人 : 新日鉄技報, 392(2012), 14.
https://www.nipponsteel.com/en/tech/report/nsc/pdf/102_04_Kawakami.pdf
- [3-10] 久保田学, 樽井敏三, 山崎真吾, 越智達朗 : 新日鉄技報, 381(2004), 57.
<https://www.nipponsteel.com/tech/report/nsc/pdf/38113.pdf>
- [3-11] 櫛田隆弘, 松本斉, 倉富直行, 津村輝隆, 中里福和, 工藤赳夫 : 鐵と鋼 日本鐵鋼協會々誌, 82(1996), 4, 297. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.82.4_297
- [3-12] 平山 俊成, 小切間 正彦 : 日本金属学会誌, 34 (1970), 5, 507.
https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.34.5_507
- [3-13] 高井健一 : 材料と環境, 60(2011), 5, 230. <https://doi.org/10.3323/jcorr.60.230>

- [3-14] 成田貴一 : 日本化學雜誌, 79(1958), 108. <https://doi.org/10.1246/nikkashi1948.79.108>
- [3-15] 西野 知良, 賀川 直彦 : 鉄と鋼, 58(1972), 107.
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.58.1_107
- [3-16] 遅沢浩一郎 : 防蝕技術, 22 (1973), 7, 267. https://doi.org/10.3323/jcorr1954.22.7_267
- [3-17] C. San Marchi, B. P. Somerday, and S. L. Robinson: Int. J. Hydrogen Energy, 32(2007), 100.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.05.008>
- [3-18] 大森靖也, 前原泰裕 : 日本金属学会誌, 48(1984), 158.
https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.48.2_158
- [3-19] T. Ogura, S. Hirose, A. Cerezo, and T. Sato: Acta Mater., 58(2010), 5714.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.06.046>
- [3-20] 木塚徳志 : 軽金属, 63(2013), 8, 286. <https://doi.org/10.2464/jilm.63.286>
- [3-21] 高木節雄 : 軽金属, 56(2006), 11, 609. <https://doi.org/10.2464/jilm.56.609>
- [3-22] L. Wan, W. T. Geng, A. Ishii, J. P. Du, Q. Mei, N. Ishikawa, H. Kimizuka, and S. Ogata : International Journal of Plasticity, 112(2019), 206. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2018.08.013>
- [3-23] T. S. Byun, N. Hashimoto, and K. Farrell : Acta Materialia, 52(2004), 3889.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.05.003>
- [3-24] F. Hamdi and S. Asgari : Metall. Mater. Trans. A, 39(2008), 294.
<https://doi.org/10.1007/s11661-007-9356-6>
- [3-25] L. Rémy : Metall. Mater. Trans. A, 12(1981), 387. <https://doi.org/10.1007/BF02648536>
- [3-26] H. K. Birnbaum and P. Sofronis : Mater. Sci. Eng. A, 176(1994), 191.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90975-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90975-X)
- [3-27] P. J. Ferreira, I. M. Robertson, and H. K. Birnbaum : Acta Mater., 47(1999), 2991.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00156-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00156-1)
- [3-28] J. Tien, A. W. Thompson, I. M. Bernstein, and R. J. Richards : Metall. Trans. A, 7(1976), 82.
<https://doi.org/10.1007/BF02644079>
- [3-29] M. Hashimoto and R. M. Lantianision : Metall. Trans. A, 19(1988), 2789.

<https://doi.org/10.1007/BF02645813>

[3-30] M. Nagumo : Mater. Sci. Technol., 20(2004), 940. <https://doi.org/10.1179/026708304225019687>

[3-31] M. Nagumo and K. Takai : Acta Materialia, 165(2019), 722.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.013>

[3-32] P. D. Hicks and C. J. Altstetter : Metall. Trans. A, 21(1990), 365.

<https://doi.org/10.1007/BF02782416>

[3-33] S. Chen, M. Zhao, and L. Rong : Mater. Sci. Eng. A, 561(2013), 7.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.10.069>

[3-34] 高桑脩, 小川祐平, 山辺純一郎, 松永久生 : 日本機械学会, M&M2017 材料力学カンファレンス, (2017), OS1802.

[3-35] O. Takakuwa, Y. Ogawa, J. Yamabe, and H. Matsunaga : Mater. Sci. Eng. A, 739(2019), 335.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.040>

[3-36] A. R. Troiano : Metallogr. Microstruct. Anal., 5(2016), 557.

<https://doi.org/10.1007/s13632-016-0319-4>

[3-37] R. A. Oriani and P. H. Josephic : Acta Metall., 33(1974), 1065.

[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90061-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90061-3)

[3-38] Y. Ding, H. Yu, K. Zhao, M. Lin, S. Xiao, M. Ortiz, J. He, and Z. Zhang : Scripta Materialia 204 (2021), 114. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114122>

[3-39] L.Remy : Acta Metall., 25(1977), 173. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(77\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(77)90120-1)

[3-40] K. Yamada,, M. Koyama,, T. Kaneko, and K.Tsuzaki : Scripta Materialia, 105(2015), 54.

<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.05.007>

[3-41] Y. Ogawa, H. Hosoi, K. Tsuzaki, T. Redarce, O. Takakuwa, and H. Matsunaga : Acta Materialia, 199 (2020), 181. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.024>

[3-42] G. Han, J. He, S. Fukuyama, and K. Yokogawa : Acta Mater., 46(1998), 4559.

[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00136-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00136-0)

[3-43] L. Zhang, Z. Li, J. Zheng, Y. Zhao, P. Xu, C. Zhou, and X. Li : Int. J. Hydrogen Energy, 38(2013),

8208. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.198>
- [3-44] S. Mahajan and G. Y. Chin : Acta Metallurgica, 21(1973), 1353.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90085-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90085-0)
- [3-45] J. Liu, C. Chen, Y. Xu, S. Wu, S. Wu, G. Wang, H. Wang, Y. Fang, and L. Meng : Scripta Materialia, 137(2017), 9. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.05.001>
- [3-46] 吉武睦海, 土山聡宏, 高木節雄 : 鉄と鋼, 98(2012), 223.
<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.98.223>
- [3-47] T. S. Byun : Acta Materialia, 51(2003), 3063. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00117-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00117-4)
- [3-48] R.E. Schramm and R. P. Reed : Metall. Trans. A, 6(1975), 1345.
<https://doi.org/10.1007/BF02641927>
- [3-49] F.B. Pickering : Proc. Conf. Stainless Steels, 84(1984), 2.
- [3-50] C.G. Rhodes and A. W. Thompson : Metal. Trans. A, 8(1977), 1901.
<https://doi.org/10.1007/BF02646563>
- [3-51] C. K. L. Davies, V. Sagar, and R. N. Stevens : Acta Metallurgica, 21(1973), 201.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90084-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90084-9)
- [3-52] A. Rohatgi, K. S. Vecchio, and G. T. Gray : Metall. Mater. Trans. A, 32(2001), 135.
<https://doi.org/10.1007/s11661-001-0109-7>
- [3-53] I. Gutiérrez-Urrutia and D. Raabe : Acta Materialia, 60(2012), 5791.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.07.018>
- [3-54] Y. Zhang, N. R. Tao, and K. Lu : Scr. Mater., 60(2009), 211.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.10.005>

第4章 高 Mn オーステナイト鋼の積層欠陥エネルギーに及ぼす Ni および Mn 含有量の影響

4.1 緒言

時効熱処理を施して引張強さを1200 MPaまで高めた析出強化型高Mn- γ 鋼, 7Ni-PAと11Ni-PAは, 通常環境(大気中, 常温, 常圧)下の引張変形において, 粒界への転位堆積, 粒界ポイド生成, 変形双晶の形成とその粒界への衝突による応力集中が起こり, 粒界破壊が生じる. 鋼中に侵入させた水素は, 上記一連の粒界破壊の過程において, すべりの局在化による粒界への転位堆積, マトリクスと粒界炭化物界面の剥離, 変形双晶の形成, 粒界に生成したポイドの安定化を助長して粒界破壊を促進し, 通常状態よりもさらに絞りを低下させると考えられた. このことから, 本鋼種に粒界破壊を抑制する手段が適用されれば, 自ずと延性が改善してくるものと考えられる. この手段として, 前章で挙げたとおり, 積層欠陥エネルギー(SFE)を上昇させることが有効と考えた. SFEが高い材料では転位は拡張することなく, 交差すべりを行うことが容易になることで, すべりの局在化による転位の堆積や, 変形双晶の形成が抑制されると予想した[4-1~4-4]ためである. 実際に, 7Niと11Niを比較すると, 11Niの方が粒界破壊は抑制されており(Fig. 3-10), 粒界近傍に形成した変形双晶の観察結果(Fig. 3-15)や, 引張変形中の加工硬化挙動(Fig. 3-17)から, この抑制効果は, 11Niの方が高いSFEを有していたことに帰着すると考えた. 本研究結果の他にも, 例えば, Fe-Mn-C系TWIP鋼において, CuおよびAlを添加することでSFEを向上させたことで, 平面すべりが抑制され, 水素脆化感受性が低下するとの報告もある[4-5~4-7].

SFEは各種金属材料の組織や合金組成等で決まる物性値であり, γ 鋼では過去よりSFEに及ぼす添加合金元素の影響について種々の研究がされている[4-8~4-10]. また同時に, 合金組成と実験結果から, SFEを見積もる重回帰式が幾つか提案されており[4-8~4-10], 各回帰式の提示者が調査対象とした汎用 γ 系ステンレス鋼(SUS304や316等)の同じ成分系であれば, これらの式を適用して, 簡便にSFEを見積もることができる. しかし本研究対象鋼の様に, 汎用鋼には無い, 特異な合金組成の高Mn- γ 鋼を扱う場合は, 各合金元素がSFEに与える影響が不明のため, SFEを正確に見積もることは難しい. そして特に, 本鋼種の主要元素であるMnは, SFEの制御として添加量を調整する際に扱いが難しい元素である. まず, Fig. 4-1 [4-10]に示す通り, Feに添加する量によって, SFEを低下させたり, 増加させたりする作用があると考えられており, さらに過去の研究で提案された各々の回帰式においても, 各々を比較すると, MnのSFEへの影響度を示す係数は, 絶対値だけでなく, 符号さえも異なっている[4-8, 4-9]ためである. よって, 高Mn- γ

鋼のSFE制御を図る場合には、適切な方法でSFEを実測して、添加合金元素の影響を特定する必要があると考えた。そこで本章では、研究対象材料である析出強化型高Mn- γ 鋼のSFE上昇手段を見出すため、精度良くSFEを測定できる方法を検討・選定し、本鋼種の主要元素であるNiとMnを変化させた材料を用いてSFEを実測し、両元素がSFEに及ぼす影響を調査した結果を示す。

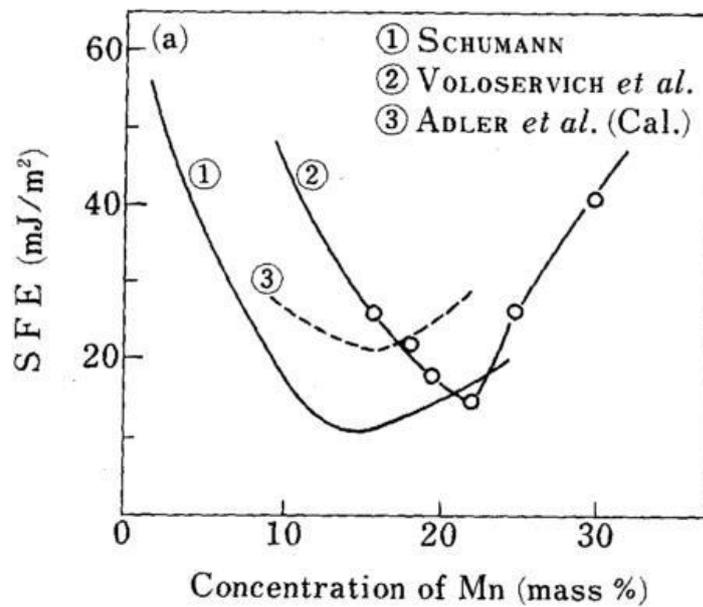


Figure 4-1 Stacking fault energy as a function of Mn concentration in Fe Mn alloys [4-10]

4. 2 実験方法

4. 2. 1 調整元素の検討と供試材

前章までの対象材, 析出硬化型高 Mn- γ 鋼の 7Ni および 11Ni は, 析出硬化に利用する微細粒子: VC を生成させるため, C と V を添加していた. 本章は, 11Ni の時効析出後のマトリクス of SFE を把握すること, そして鋼材の SFE の増減に及ぼす Ni と Mn 添加量の影響を確認し, その SFE を上昇させる術を見出すことに焦点を当てている. VC などの析出微細粒子は, 第2章の Fig. 2-6 でも示した通り, 結晶粒内に多量に析出するため, 後述する SFE の測定に必要な拡張転位の観察を困難にする. そこで本章の供試材については, C と V は添加しない材料にて調査を行うとこととした. 供試材は, 11Ni の組成から C, V を無添加とした 11Ni-8Mn をベース鋼とし, Ni の影響を調査するため, 15 mass%まで Ni を増量した 15Ni-8Mn と, Mn の影響を調査するため, 同じく Ni を増量しつつ Mn を半減した 15Ni-4Mn の全 3 種を供試材とし, 1kg 鋼塊を製造した. 供試材の化学組成を Table 4-1 に示す. また, 同表中には各供試材の成分から, 過去の γ 鋼の SFE に関する研究にて提案されている二つの SFE の重回帰式, SFE①[4-8]と SFE②[4-9]を用いて算出した SFE を併載している. SFE①で算出した場合は, SFE が低い順に 11Ni-8Mn, 15Ni-4Mn, 15Ni-8Mn となり, SFE②で算出した場合は, どの供試材も値自体が SFE①の算出結果から半減し, 15Ni-8Mn よりも 15Ni-4Mn の方が高くなると見積もられた. 以上の通り, 特に Mn の効果が定まっていない現状において, 本研究対象鋼の高 Mn- γ 鋼の SFE を, 現存する重回帰式で正確に見積もることは困難である.

Table 4-1 Chemical compositions (mass %), SFE①[4-8], and SFE②[4-9](mJ/m²) of the three high Mn steels. SFE① and SFE② are calculated via equations derived in the literature : SFE① = -53 + 6.2[Ni] + 0.7[Cr] + 3.2[Mn] + 9.3[Mo], and SFE② = 25.7 + 2[Ni] + 410[C] - 0.9[Cr] - 77[N] - 13[Si] - 1.2[Mn].

Material	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	SFE①[4-8]	SFE②[4-9]
11Ni-8Mn	0.004	0.25	8.1	10.9	10.1	Tr	Tr	47.8	26.8
15Ni-8Mn	0.004	0.26	8.2	15.1	10.0	Tr	Tr	73.9	34.9
15Ni-4Mn	0.003	0.26	4.3	15.2	10.0	Tr	Tr	62.0	39.6

4. 2. 1 積層欠陥エネルギーの測定方法の選定

SFE を評価した過去の報告から評価方法を確認した結果、近年多く採用されていたのは、電子線や試料の傾斜によって励起誤差を高くし、コントラストを弱める代わりに転位の像を鮮明にする Weak-beam (WB) 法[4-11]を適用した TEM 観察による方法[4-12~4-15]であった。これは材料内に形成した拡張転位を直接観察し、後述する材料の SFE 算出に必要な情報である、拡張転位の幅と、部分転位の転位線とバーガースベクトルのなす角度を得る手法である。SFE が未知な材料を扱う場合は、直接的に材料から必要な情報を抽出して算出することが適切と考え、本研究においても、本手法を採用して SFE を測定することとした。

拡張転位は γ 鋼などのfcc材料では最稠密面である{111}に発現する。また、SFEと拡張転位の幅： d の間には、式(1)に示す通り、反比例の関係が成立する[4-16, 4-17]。Fig. 4-2に示す通り、拡張転位は完全転位が拡張してできる二本の部分転位(不完全転位ともいう)と、それらに挟まれた積層欠陥から構成される面欠陥である。これら部分転位同士の斥力と、表面張力の様に、逆に積層欠陥の拡張を抑えようとする力(これがSFEに該当する)が、ある幅になったときに釣り合う。すなわち、SFEが低いものほど、拡張を抑えようとする力が小さくなるため、 d は広くなる。式(1)は以上の力学的平衡状態に基づいて導出された式である。Fig. 4-3に示す例[4-15]ように、上述のWB法を適用したTEM観察にて、鋼材中に生成した拡張転位を鮮明化して撮影し、その幅： d と部分転位線とバーガースベクトル： b が成す角： α を式(1)に代入することで、その鋼材のSFEを算出できる[4-16, 4-17]。ここで、(1)式中の d と α 以外の記号は、それぞれ、 G :剛性率 = 74GPa, a_0 :格子定数 = 3.51Å, ν :ポアソン比 = 0.3を示す。

$$\text{SFE} = \frac{G|a_0|^2(2-\nu)}{48\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{d} \cdot \left(1 - \frac{2\nu \cos 2\alpha}{2-\nu}\right) \quad \dots (1) \text{ [4-16, 4-17]}$$

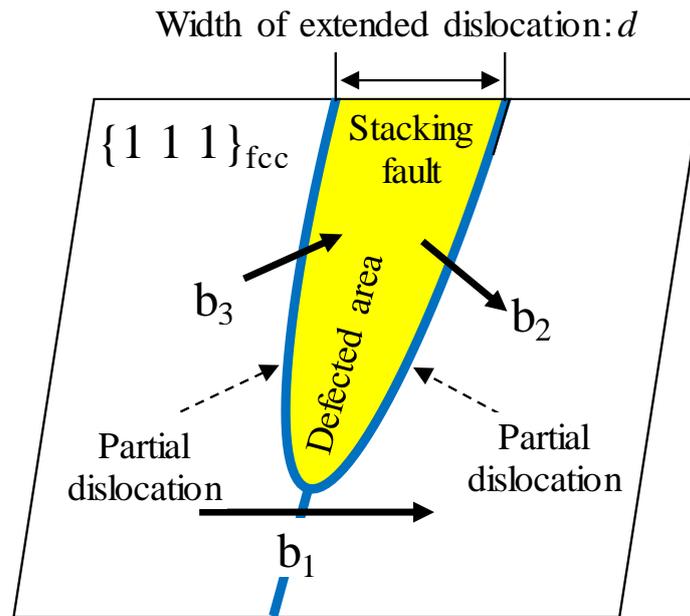


Figure 4-2 Schematic of the extended dislocation derived on $\{111\}$ fcc plane with perfect dislocation and partial dislocations, and each Burgers vector, b_1 , b_2 , and b_3 , relatively.

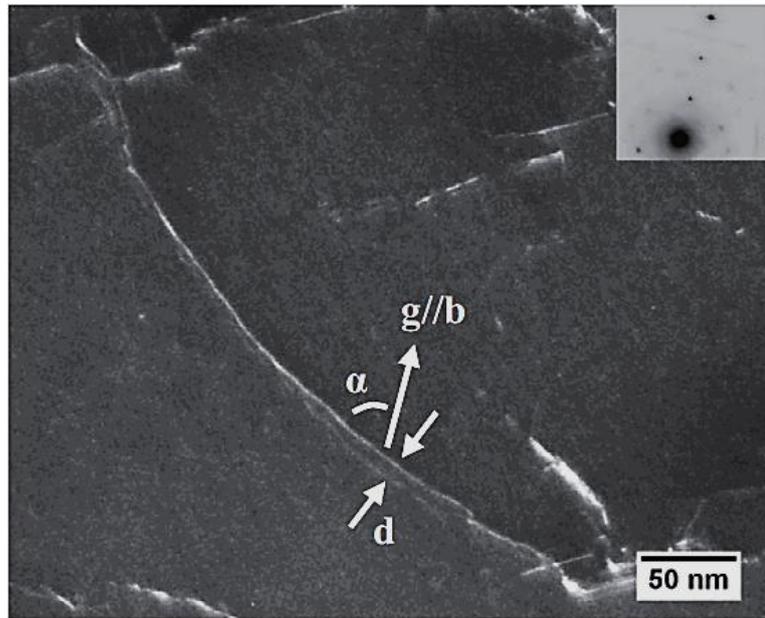


Fig. 4-3 Examples of an image of partial dislocations taken by TEM using weak-beam technique [4-15]

4. 2. 3 電子顕微鏡観察試料の調整

Fig. 4-3 にて拡張転位の観察結果の一例を示した通り、拡張転位の撮影はナノオーダーの極めて微小な領域を観察する事になるため、観察用の試料調整も重要である。今回、拡張転位を観察するための試料調整方法は、Lehnhoffら[4-15, 4-18]の報告を参考にした。全供試材の 1kg 鋼塊を熱間加工にて直径 15 mm にした後、全て 950°Cの固溶化処理を施して組織の均質化させた。なお、この時の結晶粒径は全て約 20 μ m 程度となっており、鋼種間で差が無いことを確認している。この母材から、機械加工にて直径 14 mm, 高さ 21 mm の円柱状試験片を製造した。こうして製造した円柱状試験片を用いて、室温にて 5%の圧縮加工を施して各試料内部に塑性変形を付与、すなわち転位を導入した。なお、圧縮加工率は 5%と、比較的軽度の加工としているのは、強加工を施すと、転位が過剰に増殖し拡張転位の観察が困難になるためである。次に、圧縮によるせん断歪量がほぼ一様となるように、圧縮軸に対して 45°傾けた面から厚さ 1 mm の薄板を採取し、これを機械研磨とツインジェット電解研磨にて TEM 観察用の薄膜とした。以上の工程模式図を Fig. 4-4 に示す。また、拡張転位の幅を精度良く測定するためには、{111}に近い面を観察することが理想である。{111}と異なる面を観察した場合は、 d や α を求める際に 2 次元投影法等を用いて{111}面上の幅に換算する必要があり、煩雑かつ、換算によって測定値の精度が低下するためである。その一方で、観察視野が限られる TEM 観察にて、観察中に{111}を直ぐに選定することは容易ではない。そこで、TEM 観察を行う前に、Fig. 4-5 に一例を示す通り、TEM 用薄膜のツインジェット研磨で特に薄くなった部分(穴近傍)を EBSD にて解析し、{111}が存在する位置を予め確認した。なお、EBSD 解析に用いる試料も、電子線を照射する表面状態が解析精度の観点から重要になるが、ツインジェット研磨した試料はよく鏡面化されるため、EBSD 解析にも適している試料状態となる。

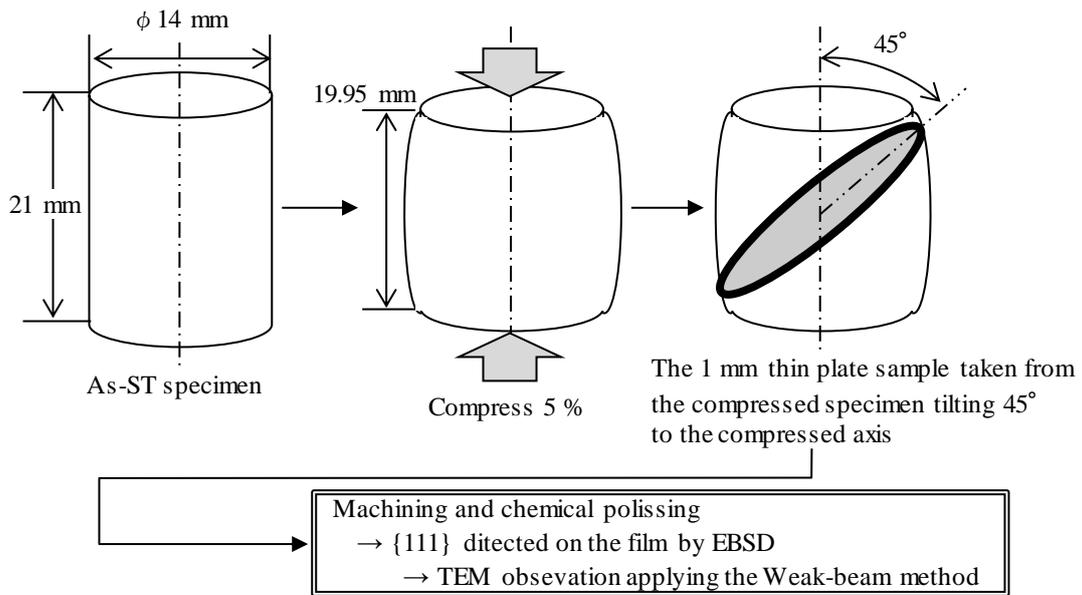


Figure 4-4 Schematic of sample preparation for the observation of extended dislocation by TEM.

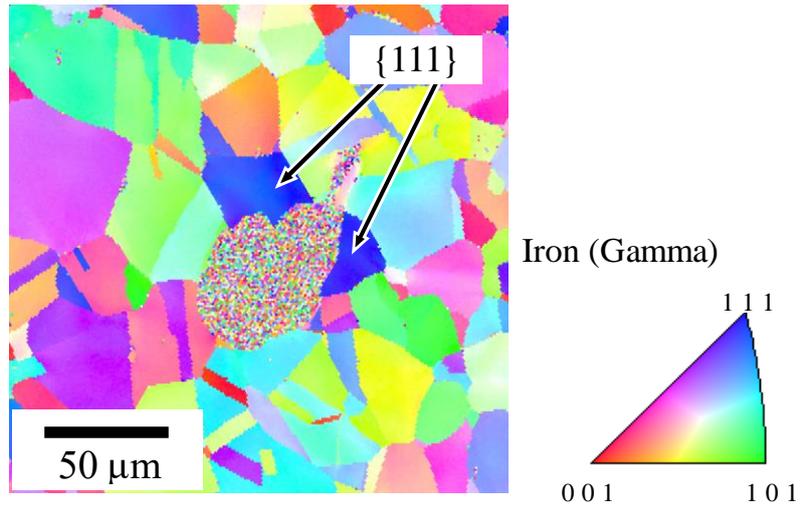


Figure 4-5 Example of the image detecting to $\{111\}$ plane on 15Ni-4Mn sample by EBSD analysis.

4. 2. 4 拡張転位の直接観察

前節で述べた方法にて作製した薄膜試料を用い、 $g/3g$ の条件で WB 法 TEM 観察[4-19~22]を行った。なお、拡張転位は 2 本の部分転位が並んでいるものであるが、TEM 観察においては、この拡張転位と見た目が酷似する転位双極子(異符号のバーガースベクトルを持つ転位が互いに接近して平行に存在している状態のもの)と見間違える恐れがある。そこで、これらを判別するポイント[4-11]を以下に説明する。

- (i) 拡張転位であれば二本の部分転位はどちらか片方のコントラストが強くなるが、転位双極子の場合にはコントラストの差異が明瞭で無い。
- (ii) 回折+ g から- g に傾斜を変えた場合に、拡張転位の幅は変わらず、二本の部分転位のコントラストが逆転する。一方、転位双極子の場合には、同様に傾斜を変えると、転位間の幅が変化する上に、コントラストの逆転も生じない。

以上の拡張転位と転位双極子を判別するポイントを順次確認しながら、全試料について TEM による拡張転位の観察を行った。

4. 2. 5 引張試験

SFE の差異は、機械的性質において、加工硬化挙動に表れる。第3章においても、7Ni と 11Ni の加工硬化率曲線を比較すると、僅かに 7Ni の方が塑性不安定になるまでの加工硬化率が高く推移した (Fig. 3-17)。SFE が低い方が、塑性変形に伴う、転位堆積によるバックストレス成分の増加、動的回復の抑制、変形双晶による Dynamic Hall-Petch 効果等を通じて、SFE が高いものよりも加工硬化率は高くなるため[4-3, 4-23~4-25]、この加工硬化率曲線の結果は、11Ni よりも 7Ni の方が低 SFE であることを示していた。本章でも、実測した SFE の妥当性の検証として、引張試験にて各鋼種の加工硬化挙動を調査した。各供試材の母材(直径 15 mm 棒材、950°Cの固溶化処理済み)から、第2章で作製したのと同じ、Fig. 2-1 に示す JIS14A 号に準ずる平行部直径 6mm、標点間距離 30mm の引張試験片を機械加工にて製造した。なお、引張試験片はいずれも、各熱処理後の棒材から、棒材の中心軸と試験片の中心軸が一致するように採取した。引張試験の試験環境は室温・大気中とし、クロスヘッドスピード 0.0167 mm/sec で実施した。

4.3 実験結果

4.3.1 拡張転位の観察と撮影

各供試材で観察した拡張転位の例をFig. 4-6に示す. いずれも{111}上に存在する拡張転位を撮影している. 各写真の中央には, 各供試材内で形成した拡張転位の, 両側にある二本の部分転位を示しているが, 4.2.4節で説明した通り, いずれの拡張転位においても, 部分転位のコントラストは, どちらか一方の方が強くなっているため, いずれも拡張転位であることを示している. また, Fig. 4-7に代表として11Ni-8Mnの回折+gと-gの傾斜でそれぞれ観察した場合の拡張転位を比較して示す. 部分転位のコントラストが逆転しており, これらは転位双極子では無く, 二本の部分転位に挟まれた拡張転位を観察できていることを確認した.

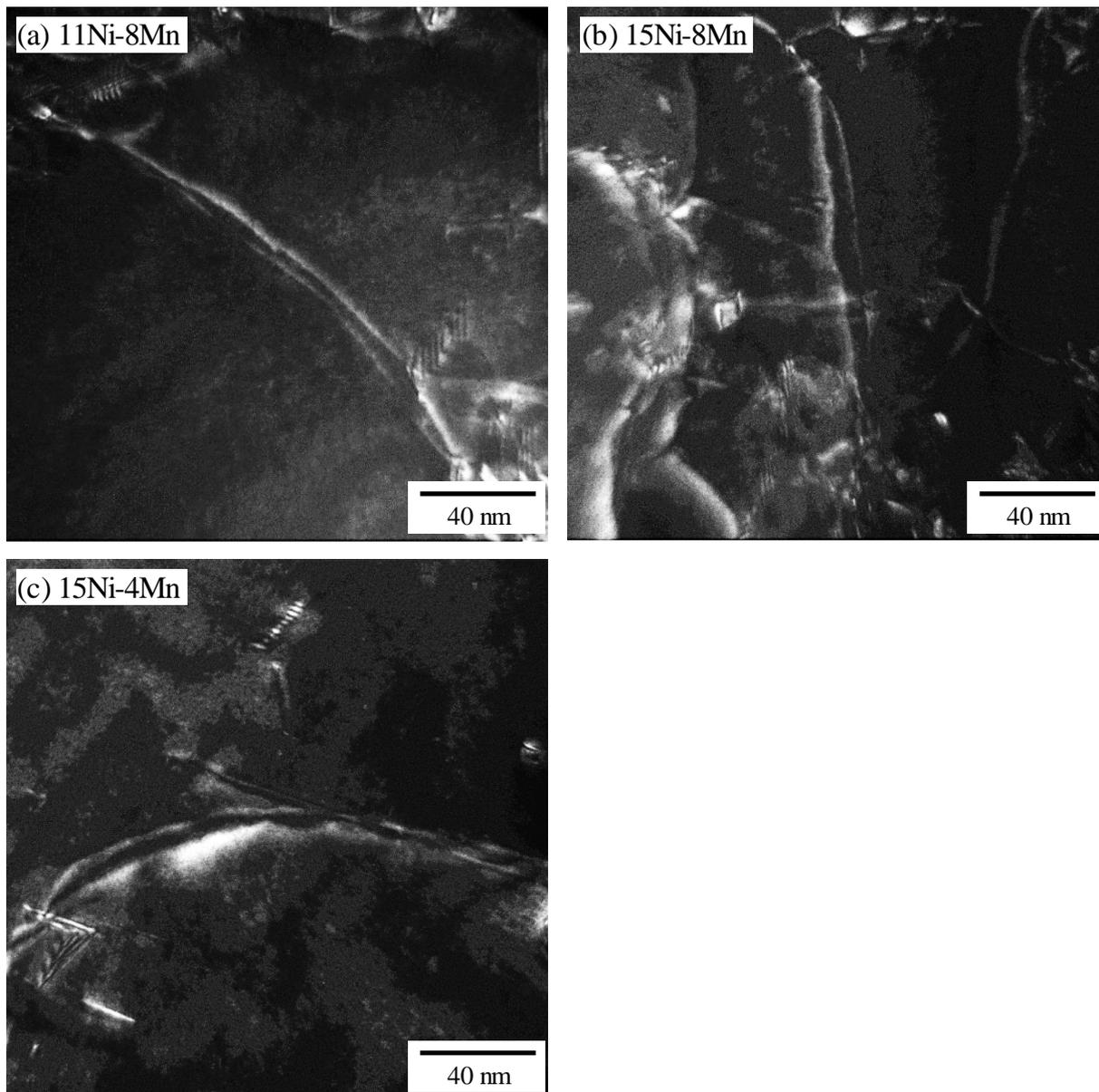


Figure 4-6 Examples of observed extended dislocations in each sample of (a) 11Ni-8Mn, (b) 15Ni-8Mn, and (c) 15Ni-4Mn by TEM with weak beam method.

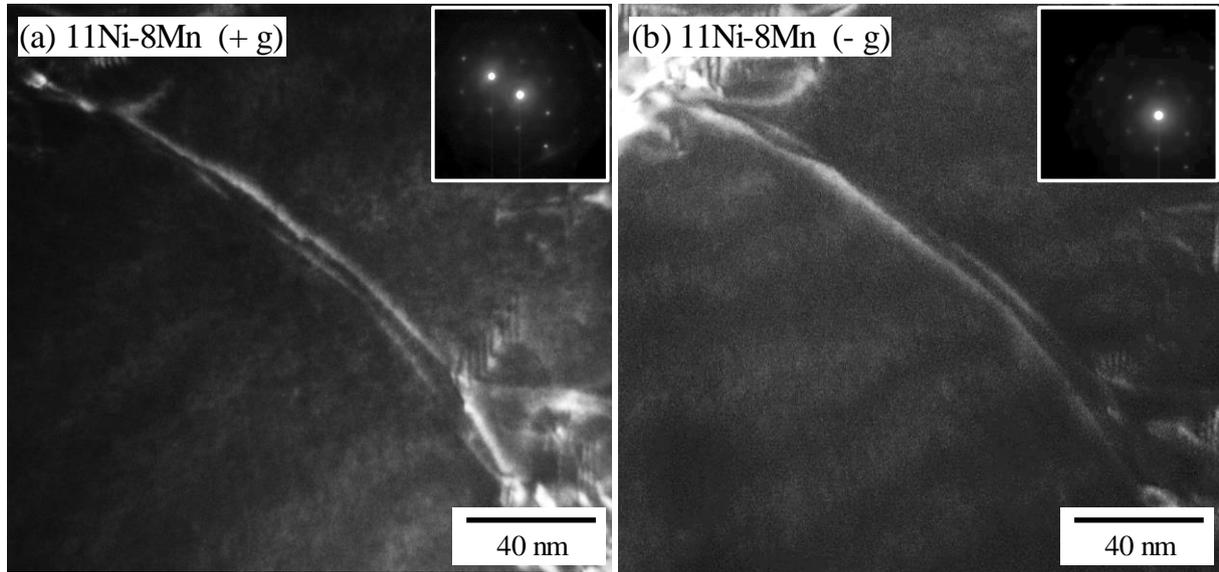


Figure 4-7 Example of the observed extended dislocation in 11Ni-8Mn by TEM, under (a) + g, and (b) -g condition.

4. 3. 2. SFE測定結果

各供試材で観測した拡張転位のTEM像から計測した a と d について、両測定値の相関をFig. 4-8に示す。同図上において、例えば、SFEが25 mJ/m²の材料であれば、式(1)から逆算すると、 a と d の相関から図中の破線にプロットが集中することになる。同様にSFEが65 mJ/m²の材料の場合は、図中の実線にプロットが集中する。全供試材のプロットは、これら25 mJ/m²を示す破線と65 mJ/m²を示す実線の間であり、いずれのSFEも25~65 mJ/m²の範囲内にあるといえる。なお、Dasの報告[4-25]によると、過去に測定された様々な組成の γ 鋼のSFEは概ね25~75 mJ/m²の範囲内となっており、今回の測定で得られた高Mn合金のSFEはいずれも γ 鋼として妥当な値であったと考える。

いずれの材料も25~65 mJ/m²の範囲内となっているが、各対象材のプロットが集中している箇所が異なっている。これは鋼種間でSFEに差があることを示唆しており、プロットが分布している位置に基づくと(同図中において d が低位で推移するもの程、SFEは高いことを意味する)、SFEは11Ni-8Mn, 15Ni-8Mn, 15Ni-4Mnの順に高くなる。

Ni増量およびMn減量がSFEに及ぼす影響を定量的に比較するため、Fig. 4-9の各プロットの座標となっている a と d から式(1)を用いて算出したSFEの平均値を求めた。その結果をFig. 4-10に示す。平均値によると、SFEは11Ni-8Mn (30.0 mJ/m²) < 15Ni-8Mn (42.6 mJ/m²) < 15Ni-4Mn (53.0 mJ/m²)の順に高くなった。以上のことから、本調査のベース組成とした11Ni-8Mnに対して、Ni増量とMn減量はいずれもSFEを上昇させることが明らかとなった。

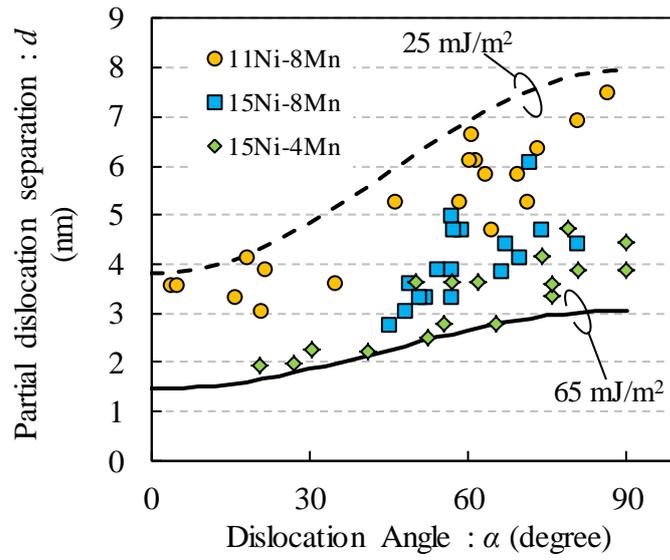


Figure 4-9 Dependence of partial dislocation separation on perfect dislocation character angle for 11Ni-8Mn, 15Ni-8Mn, and 15Ni-4Mn. The dashed line indicates 25 mJ/m² in SFE while the solid line indicates 65 mJ/m² in SFE.

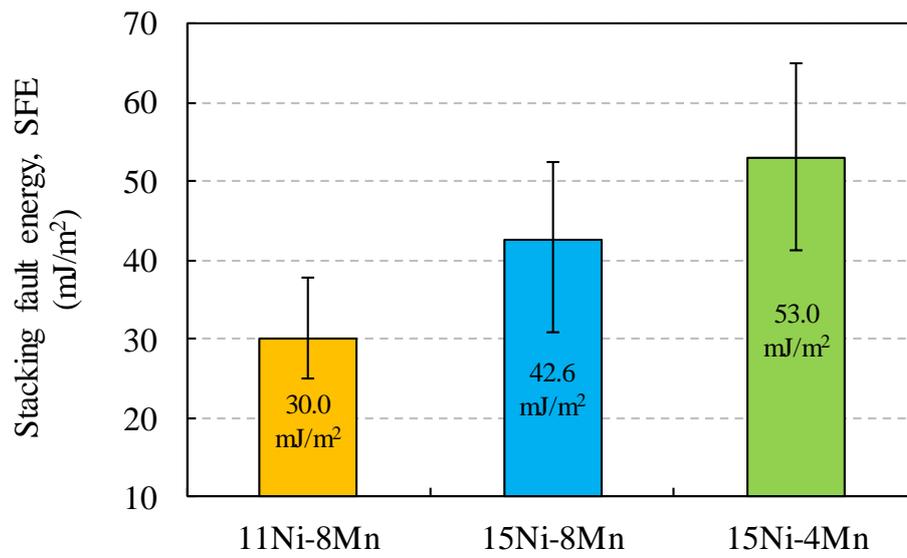


Figure 4-10 Calculated average SFE from the data plotted on Fig. 4-9 for 11Ni-8Mn, 15Ni-8Mn, and 15Ni-4Mn.

4. 3. 3. 加工硬化挙動

TEM観察による拡張転位の観察から求めた各供試材のSFEの比較結果の妥当性を検証するため、加工硬化率挙動を確認した。Fig. 4-11に各供試材の真応力-真ひずみ曲線と、加工硬化率曲線を示す。いずれの供試材も真ひずみの増大に伴って加工硬化率は低下するが、11Ni-8Mn, 15Ni-8Mn, 15Ni-4Mnの順に低位で推移している。SFEが高いもの程、塑性変形に伴って生じる、加工硬化に寄与する組織変化が抑制されて[4-23~4-25]、加工硬化率は低くなるため、この結果は、上記の順でSFEが高くなっていることを示しており、前節までに求めた各供試材のSFEの順位と一致する。ここで得られた加工硬化挙動からも、ベース鋼である11Ni-8Mnに対して、Ni増量およびMn減量はSFEを増大させていることが示された。

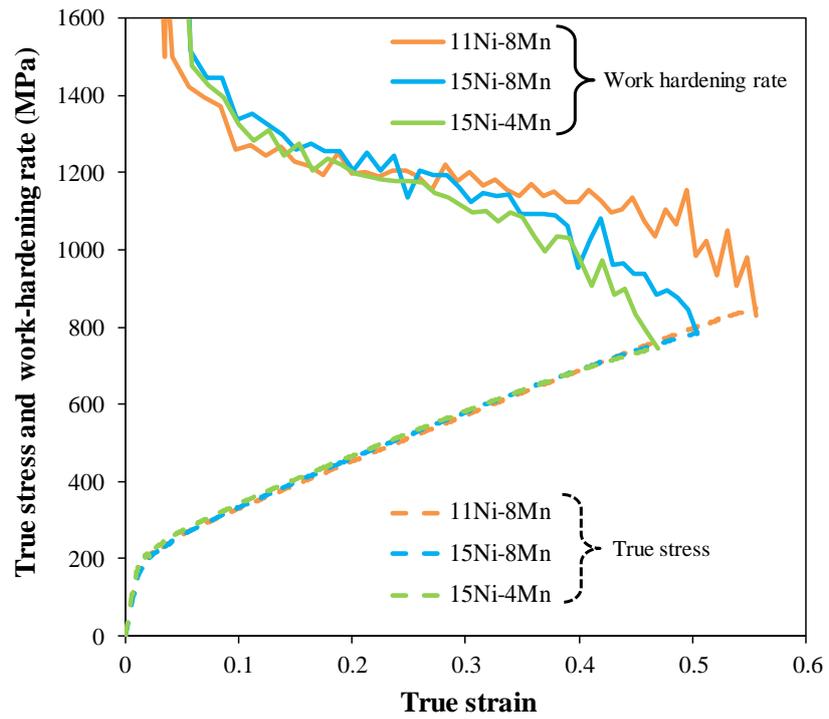


Figure 4-11 True stress and work-hardening rate of 11Ni-8Mn, 15Ni-8Mn, and 15Ni-4Mn.

4. 4 高 Mn オーステナイト鋼の SFE におよぼす Ni と Mn の影響と耐水素性を向上させる合金設計

本章では、前章までに調査を行った析出硬化型高 Mn- γ 鋼, 11Ni (概略組成は mass% で 0.45C-8.5Mn-10Cr-11Ni-1.5V) の時効熱処理後のマトリクス of SFE を上昇させる成分調整を行うため、同材料の成分をベースとした 11Ni-8Mn を基準とし、Ni と Mn が SFE に及ぼす影響を調査した。その結果、Table 4-2 に記載した SFE[this study] の通り、Ni 増量および Mn 減量はいずれも SFE を上昇させるものと考えられた。ここで、過去に提案されている SFE の重回帰式、SFE①[4-8] と SFE②[4-9] と、SFE[this study] を比較すると、SFE①とは絶対値および順位も大きく異なった。一方、SFE②と比較すると、絶対値は近く、合金間で比較した際の大小の傾向も同様であったが、SFE に Mn が及ぼす影響 (SFE を下げる効果) においては、本研究で用いた合金系の方がより大きかったものとする。

本章で用いた供試材の組成と、測定した SFE から、Ni および Mn のそれぞれの増量、あるいは減量分から直接 SFE の変化量を求めると、1 mass% の増量につき、Ni は 3.1 mJ/m^2 増大させる効果が、Mn は 2.4 mJ/m^2 減少させる効果があると算出された。したがって、上記析出硬化型高 Mn- γ 鋼の 11Ni に対しても、同様の Ni の増量と Mn の減量を適用することで、より高い SFE を有する鋼材になると考えられる。SFE の上昇は、上記 11Ni の粒界破壊メカニズムにおいて、水素によって助長されるすべりの局在化や、変形双晶の発生を抑制して、耐水素性の向上に寄与することが期待され、次章にてその検証を行う。

Table 4-2 Chemical compositions (mass %), SFE①[4-8], SFE②[4-9], and SFE [this study] (mJ/m²) of the three high Mn steels. SFE① and SFE② are calculated via equations derived in the literature : SFE ① = -53 + 6.2[Ni] + 0.7[Cr] + 3.2[Mn] + 9.3[Mo], and SFE② = 25.7 + 2[Ni] + 410[C] - 0.9[Cr] - 77[N] - 13[Si] - 1.2[Mn].

Material	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	SFE①[4-8]	SFE②[4-9]	SFE [this study]
11Ni-8Mn	0.004	0.25	<u>8.1</u>	<u>10.9</u>	10.1	Tr	Tr	47.8	26.8	30.0
15Ni-8Mn	0.004	0.26	<u>8.2</u>	<u>15.1</u>	10.0	Tr	Tr	73.9	34.9	42.6
15Ni-4Mn	0.003	0.26	<u>4.3</u>	<u>15.2</u>	10.0	Tr	Tr	62.0	39.6	53.0

4. 5 結言

Fe-Cr-Ni-Mn 合金である析出硬化型高 Mn- γ 鋼の耐水素性向上には、積層欠陥エネルギー (Stacking fault energy: SFE) を上昇させることが有効と考え、本鋼種の SFE を上昇させる成分調整方法を見出すため、Fe-Cr-Ni-Mn 合金において Ni と Mn が SFE に及ぼす影響を調査した。その結果、以下の知見が得られた。

(1) Fe-10Cr-11Ni-8.5Mn (mass %) とした 11Ni-8Mn 材の組成を基準に、Ni を 4 mass% 増量 (15Ni-8Mn 材)、さらにそこから Mn を 4.3 mass% 減量 (15Ni-4Mn 材) することで、材料内に形成する拡張転位の幅が狭くなることを TEM 観察によって確認した。このことから、双方の成分調整はともに Fe-Cr-Ni-Mn 合金の SFE を上昇させ、11Ni-8Mn 材、15Ni-8Mn 材、15Ni-4Mn 材の順に SFE は高くなるものと考えられた。

(2) 引張試験から導出した加工硬化率曲線は、11Ni-8Mn 材、15Ni-8Mn 材、15Ni-4Mn 材の順に低位で推移し、(1) の TEM 観察による SFE 導出結果の順位と合致した。

(3) Fe-Cr-Ni-Mn 合金の 11Ni-8Mn 材を基準とした場合の SFE は、1 mass% の添加量の増量につき、Ni は 3.1 mJ/m^2 増大させる効果が、Mn は 2.4 mJ/m^2 減少させる効果があると考えられた。

第4章の参考文献

[4-1] S. Mahajan and G. Y. Chin : Acta Metallurgica, 21(1973), 1353.

[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90085-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90085-0)

[4-2] J. Liu, C. Chen, Y. Xu, S. Wu, S. Wu, G. Wang, H. Wang, Y. Fang, and L. Meng : Scripta Materialia, 137(2017), 9. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.05.001>

[4-3] 吉武睦海, 土山聡宏, 高木節雄 : 鉄と鋼, 98(2012), 223.

<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.98.223>

[4-4] T. S. Byun : Acta Materialia, 51(2003), 3063. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00117-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00117-4)

[4-5] Y. J. Kwon, T. Lee, J. Lee, Y. S. Chun, and C. S. Lee : Int. J. Hydrogen Energy, 40(2015), 23, 7409.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.022>

[4-6] T. Dieudonné, L. Marchetti, M. Wery, J. Chêne, C. Allely, P. Cugy, and C. P. Scott : Corrosion Science, 82(2014), 218. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.01.022>

[4-7] M. Koyama, E. Akiyama, Y. K. Lee, D. Raabe, and K. Tsuzaki : Int. J. Hydrogen Energy, 42(2017), 17, 12706. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.214>

[4-8] R.E. Schramm and R. P. Reed : Metall. Trans. A, 6(1975), 1345.

<https://doi.org/10.1007/BF02641927>

[4-9] F.B. Pickering : Proc. Conf. Stainl. Steels 84, (1984), 2.

[4-10] 友田陽 : 鉄と鋼, 77(1991), 3, 315. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.77.3_315

[4-11] 坂公恭 : 結晶電子顕微鏡学 第2版, 内田老鶴圃(1998), 第9章, p179-197

[4-12] T. Yonezawa, K. Suzuki, S. Ooki, and A. Hashimoto : Metall. Trans. A, 44(2013), 5884.

<https://doi.org/10.1007/s11661-013-1943-0>

[4-13] J. Lu, L. Hultman, E. Holmström, K. H. Antonsson, M. Grehk, W. Li, L. Vitos, and A. Golpayegani : Acta Materialia, 111(2016), 39. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.042>

[4-14] 河野佳織 : 新日鉄住金技報, 404(2016), 52.

[4-15] G.R. Lehnhoff, K. O. Findley, and B. C. De Cooman: Scr. Mater., 92 (2014), 19.

<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.07.019>

- [4-16] V. Gavriljuk, Yu. Petrov, and B. Shanina : Scripta Mater. 55(2006), 537.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.05.025>
- [4-17] D.J.H. Cockayne, M.L. Jenkins, I.L.F. Ray: Philosophical Magazine, 24(1971), 1383.
<https://doi.org/10.1080/14786437108217419>
- [4-18] G.R. Lehnhoff and K. O. Findley : JOM, 66(2014), 5, 756.
<https://doi.org/10.1007/s11837-014-0909-z>
- [4-19] P.J. Brofman and G.S. Ansell : Metall. Trans. A, 9(1978), 879.
<https://doi.org/10.1007/BF02649799>
- [4-20] R.E. Stoltz, J.B. Vandersande: Metall. Trans. A, 11(1980), 1033.
<https://doi.org/10.1007/BF02654717>
- [4-21] F. Pettinari, J. Douin, G. Saada, P. Caron, A. Coujon, and N. Clement: Mater. Sci. Eng. A, 325(2002), 511. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01765-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01765-8)
- [4-22] E.R. Gilbert and J.P. Foster : J. Nucl. Mater., 300(2002), 321.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00706-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00706-1)
- [4-23] C. K. L. Davies, V. Sagar, and R. N. Stevens : Acta Metallurgica, 21(1973), 201.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90084-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90084-9)
- [4-24] A. Rohatgi, K. S. Vecchio, and G. T. Gray : Metall. Mater. Trans. A, 32(2001), 135.
<https://doi.org/10.1007/s11661-001-0109-7>
- [4-25] I. Gutiérrez-Urrutia and D. Raabe : Acta Materialia, 60(2012), 5791.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.07.018>
- [4-26] A. Das : Metall. Mater. Trans. A, 47(2016), 748. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-3266-9>

第5章 析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼の内部水素脆化におよぼす積層欠陥エネルギーの影響

5.1 緒言

水素社会の進展を見据え、合金コストを抑えつつ、高強度と耐水素脆性を両立した鋼種を開発することを目的に、析出強化型高Mn- γ 鋼, 7Niおよび11Niについて、その材料特性と水素脆化挙動について調査してきた。第3章までに、これら二鋼種は析出硬化のために時効処理を施すと、粒界破壊が多く現れるようになり、水素チャージを施して引張試験を行うと粒界破壊が促進され、水素未チャージの状態よりも絞り値が低下することがわかった。そして、7Niと11Niの比較から、11Niの方が粒界破壊と水素チャージ材の絞り値の低下量は抑制されており、水素による粒界破壊の促進を抑えるためには、鋼材の積層欠陥エネルギー (Stacking fault energy : SFE) を上昇させることが有効であると考えられた。第4章では、Fe-10Cr-11Ni- 8.5Mn (mass %) という合金組成の、11Niの時効熱処理後のマトリクス組成に近い材料をベースとし、さらにSFEを上げる合金調整を検討した。その結果、SFE上昇のためには、Niの増量とMnの減量が有効である事を見出した。

本章では、上記の知見に基づき、11NiからNiとMnの添加量を調整してSFEを上昇させた鋼材を製造して、その材料特性と耐水素性について調査し、SFE上昇の効果を検証するとともに、得られた結果についての考察を行う。また、これまでの実験と評価結果を踏まえて、耐水素・高強度・低コストの兼備という観点から、より優れた特性を有する材料とするための今後の開発指針について検討した。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 供試材

本章の供試材の化学成分をTable 5-1に示す. 第3章で調査した11Niを機械的性質や耐水素性の評価におけるベンチマークとし, マトリクスのSFEが高くなるようにNiとMnの添加量を調整した二鋼種を新たに作製した. これらも, 11Ni同様にNi添加量とMn添加量に因んで, 15Niと15Ni-4Mnと呼称する. 15Niと15Ni-4Mnは11Niと同等かそれ以上の Ni_{eq} [5-1]となっている. 第4章のSFEに及ぼす合金元素の影響の調査結果から, それぞれのSFEは, 11Ni < 15Ni < 15Ni-4Mnの順に高くなると考えられる. 第3章で説明した11Niと同様に, 15Niおよび15Ni-4Mnも50kg鋼塊を真空誘導炉にて溶製した. これらを直径15 mmに熱間鍛造して棒材としたものを出発材とした.

Table 5-1 Chemical compositions and Ni_{eq} of the two high-Mn steels (mass %). Ni_{eq} , as an index of austenite phase stability, is shown together which was calculated via an equation derived in the literature:

$Ni_{eq}=12.6[C]+0.35[Si]+1.05[Mn]+[Ni]+0.65[Cr]+0.98[Mo]$ [5-1].

Material	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	* Ni_{eq}
15Ni	0.45	0.25	8.6	15.0	9.9	0.1	1.55	36.4
15Ni-4Mn	0.46	0.26	4.3	15.1	10.0	0.1	1.56	32.1
11Ni	0.46	0.26	8.5	11.1	10.1	0.1	1.53	32.5

5. 2. 2 固溶化熱処理と時効硬さ測定

各種調査に先立ち、15Niおよび15Ni-4Mnの時効析出状態、それに依存する硬さを11Ni- PA材(硬さ40HRC)と同等とするため、適正熱処理条件の抽出を行った。まず、前節で述べた熱間鍛造後の出発材を、11Ni-PAと同様に1180°C-30 min保持後水冷により溶体化処理し、次いで、750°Cで2 hr等温保持後空冷の時効処理を施した。その結果、15Niと15Ni-4Mnはともに11Niとくらべて、1~2ポイントほど硬さが低くなった。11Niと硬さを揃えるため、溶体化処理による炭化物固溶を促し、その後の時効処理による析出硬化量を増やす狙いで、溶体化処理温度を1200°Cまで上げ、750°Cで2 hr等温保持後空冷の時効処理を施して硬さ測定を行った。結果、15Niおよび15Ni-4Mnともに40HRCとなり、11Ni-PA材と同等の硬さとなった。以上の結果を整理してTable 5-2に示す。以後、40HRCに調質した15Niおよび15Ni-4Mnをそれぞれ、15Ni-PAおよび15Ni-4Mn-PAと呼称する。

Table 5-2 Rockwell hardness of 15Ni, 15Ni-4Mn, and 11Ni after each heat treatment.

Solution treatment	Aging	Rockwell hardness		
		15Ni	15Ni-4Mn	11Ni
1180°C for 30min, water quenched	750°C for 2hr, air cooled	39HRC	38HRC	40HRC
1200°C for 30min, water quenched	750°C for 2hr, air cooled	40HRC	40HRC	—

5. 2. 3 試験片形状

15Ni-PA材と15Ni-4Mn-PA材について、Fig. 5-1 (a) に示す形状と寸法の引張試験片を機械加工にて作製した。試験片平行部表面は、エメリー紙#2000 およびバフによる軸方向研磨にて鏡面に仕上げた。15Ni-PA材については、Fig. 5-1 (b)に示す水素量測定用試験片を作製し、後述する水素放出プロフィールを測定してVC析出による水素トラップの有無を確認した。直径5 mm, 高さ3 mmの円柱状サンプルを作製した後、表面をエメリー紙#600で研磨した。なお、これらの引張試験片および水素量測定用試験片はいずれも、各熱処理後の棒材から、棒材の中心軸と試験片の中心軸が一致するように採取したものである。

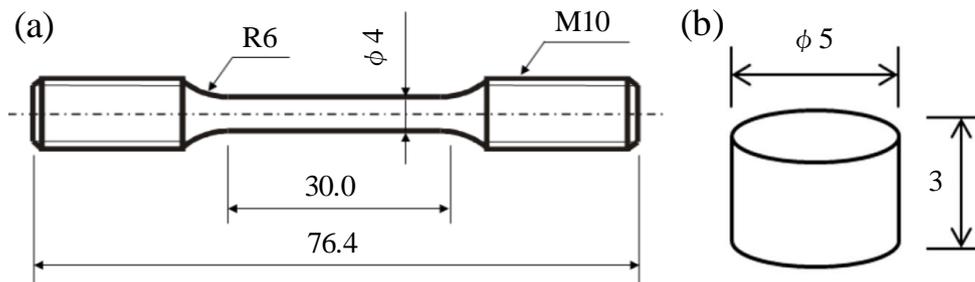


Figure 5-1 Shapes and dimensions of the specimens for (a) tensile test and (b) measurement of hydrogen concentration.

5. 2. 4 ミクロ組織観察

棒材長手方向に平行な断面を切断，研磨し，シュウ酸電解腐食を行った後，中心部のミクロ組織を光学顕微鏡にて観察した。

5. 2. 5 高温高圧水素ガス曝露試験

引張試験片および水素量測定用試験片を高温・高圧水素ガス中に曝露して，鋼材内部に水素を侵入させた。いずれの試験片に対しても，曝露条件は圧力 100 MPa，温度 270 °C，保持時間 200 hr とした。

5. 2. 6 水素放出プロファイルおよび侵入水素量の測定

ガスクロマトグラフィ方式の昇温脱離分析(TDA)を用いて，15Ni-PA 材の水素チャージした円柱状サンプル(Fig. 5-1 (b))からの水素放出プロファイルを取得した。昇温速度は 100°C/hr，測定開始温度は室温(25°C付近)，最高到達温度は 800°C，分析周期は 5 min とし，侵入水素量および VC による水素トラップ効果を調査した。また，15Ni-PA および 15Ni-4Mn-PA の水素チャージ材については，後述する低ひずみ速度引張試験後に，試験片平行部を一部切り出し，同じく，TDA を用いて水素チャージによって侵入させた水素量 $C_{H,R}$ の測定を行った。

5. 2. 7 低ひずみ速度引張試験

第3章と同様に、水素チャージおよび未チャージ試験片のいずれに対しても、低ひずみ速度引張 (Slow strain-rate tensile: SSRT) 試験を行った。すべての試験において、試験環境は室温・大気中とし、クロスヘッドスピードは 0.002 mm/s (初期ひずみ速度 0.67×10^{-4} /s) とした。

5. 2. 8 破面観察

引張試験後の破面観察には、走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope : SEM, Hitachi-S4800 および SU1510) を用いた。また、破壊形態への水素の影響を定量化するため、破面上のディンプル破面の面積率を測定した。計測に際しては、まず破面中央部の $300 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ の範囲で撮像した。その後、SEM 像内でディンプル破面を呈している箇所と、そうでない平滑な箇所を画像解析ソフト WinROOF にて二値化し、前者の面積率をディンプル破面率として算出した。

5. 2. 9 破断試験片の解析

SSRT 試験後の 15Ni-PA 材と 15Ni-4Mn-PA 材に対し、内部き裂 (破面の形成には直接寄与せず、試験片中に残存した微視き裂) の分析を行った。観察にあたっては、破断した水素未チャージ材および水素チャージ材 (チャージ条件: 100 MPa, 270 °C, 200 hr) の試験片を長手方向断面に沿って切断し、エメリー紙、ダイヤモンドペースト、コロイダルシリカを用いて研磨を施した後、電界放出型 SEM (JEOL, JSM-7001FKM) を用いて内部き裂を観察し、EBSD (Electron Backscattered Diffraction) 法にてその周囲の結晶方位解析を行った。EBSD 解析における加速電圧は 20 kV, 電子ビームのステップサイズは 50 nm とした。

5.3 実験結果

5.3.1 時効熱処理後のマイクロ組織

Fig. 5-2に各材料のPA材の光学顕微鏡によるマイクロ組織観察写真を示す. 平均結晶粒径は, 15Ni-PA材が約70 μm , 15Ni-4Mn-PA材が約50 μm であり, 15Ni-PA材は他の2つと比べて若干粗粒となっていたが, その他には, 三鋼種の間で明瞭な差は認められなかった.

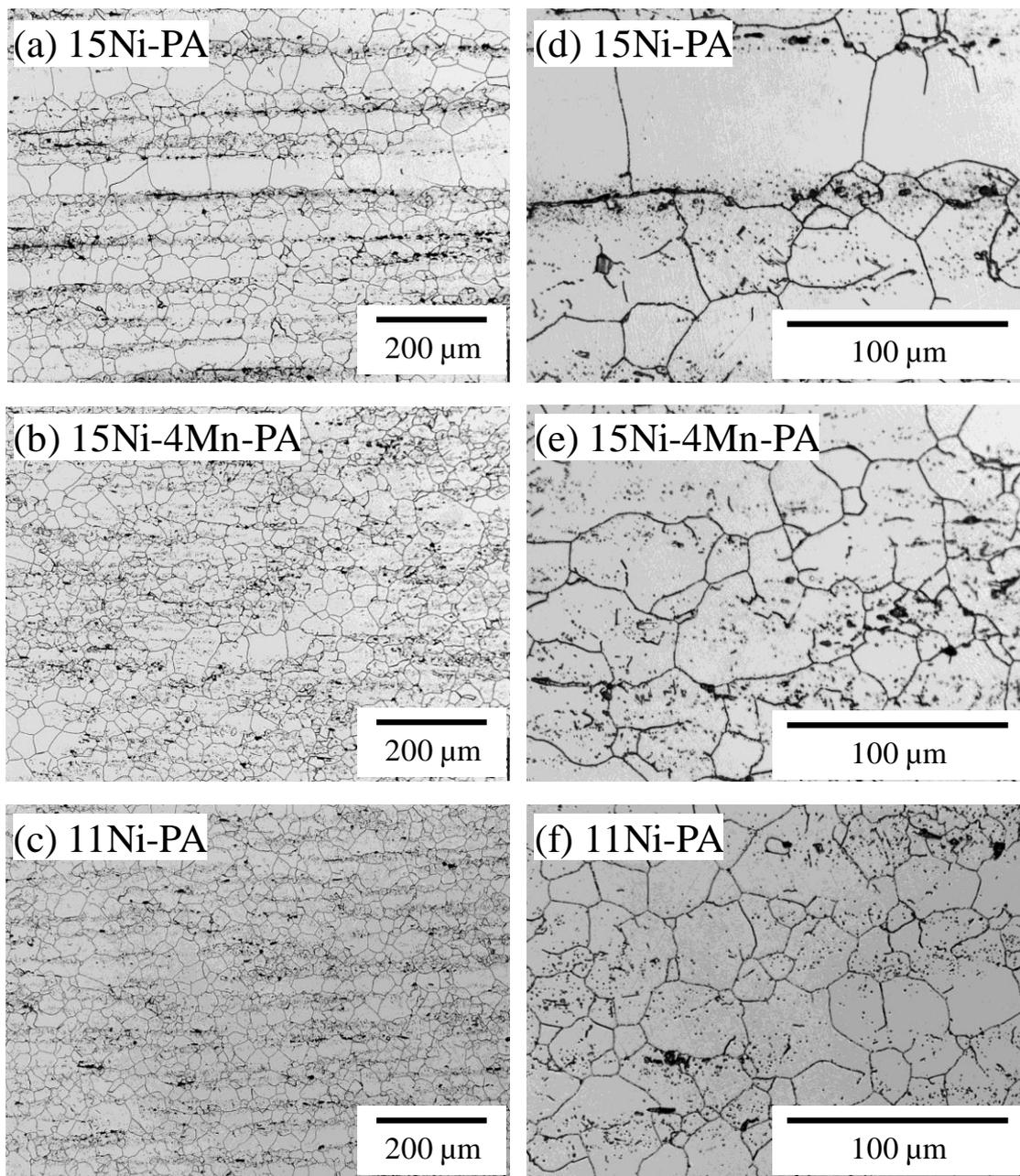


Figure 5-2 Optical microscope images of the initial microstructures of (a)(d) 15Ni-PA, (b)(e) 15Ni-PA, and (c)(f) 11Ni-PA.

5. 3. 2 水素放出プロファイル

Fig. 5-3 に 15Ni-PA 材の 100 MPa, 270°C, 200 h 水素曝露材の水素放出曲線を示す. 図中には Fig. 3-4 に示した 11Ni-PA 材の水素放出曲線を併載しており, これと同様に, 15Ni-PA 材も高温側 (500°C 付近) に VC にトラップされていたと考えられる水素の放出ピークが認められた.

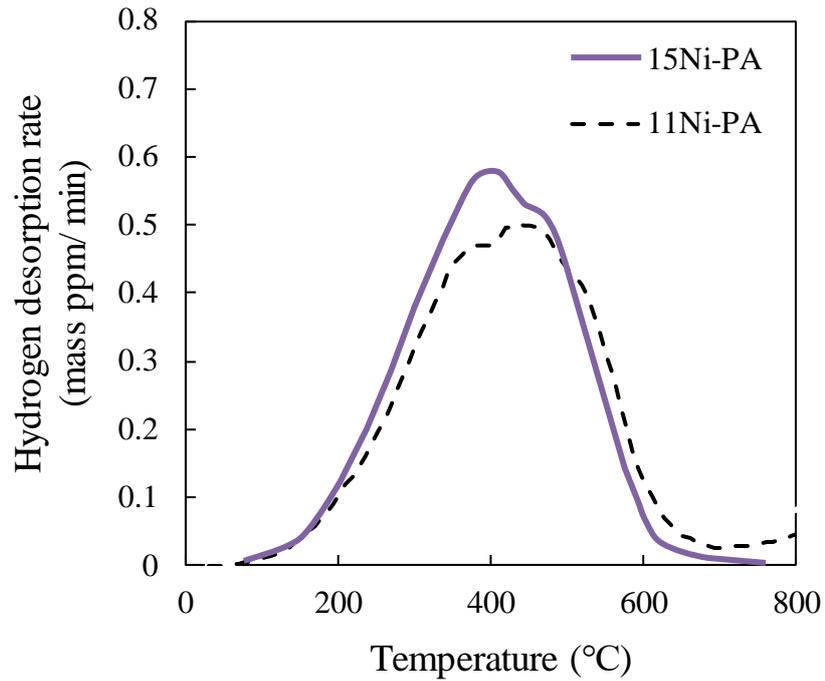


Figure 5-3 Hydrogen desorption spectra from the hydrogen-charged specimens of 15Ni-PA and 11Ni-PA. Hydrogen charged at 100 MPa, 270°C.

5. 3. 3 SSRT試験結果

Fig. 5-4にそれぞれ、15Ni-PA材、15Ni-4Mn-PA材、および比較として第3章にて実施した11Ni-PA材のSSRT試験結果を示す。図中には、破断後の試験片を用いてTDAにより測定した侵入水素量 $C_{H,R}$ も示している。また、Table 5-3には、SSRT試験で測定された各材料の引張強さ(Tensile strength:TS)と絞り値(Reduction of area:RA)と全伸び(Elongation:EL)に加えて、水素脆化の指標である相対絞り(Relative reduction of area:RRA、水素チャージ材の絞りを水素未チャージ材の絞りで除した値)をまとめて示す。

水素未チャージの場合、15Niおよび15Ni-4MnのPA材は、双方とも1200 MPaを超える引張強さを示し、11Ni-PA材と同等であった。一方、絞り値においては、15Ni-PA材が他の2鋼種よりも若干低く、全伸びでは、15Ni-PA材と15Ni-4Mn-PA材はともに、11Ni-PA材よりも低くなった。

一方、水素チャージした場合、15Ni-PA材および15Ni-4Mn-PA材はともに、11Ni-PA材と同様に水素未チャージ状態より絞り値が低下し、RRAは15Ni-PA材において0.45、15Ni-4Mn-PA材において0.40となった。同条件で水素チャージした11Ni-PA材のSSRTから求められたRRAは0.41であり、Ni量およびMn量の調整によるSFE上昇の効果は認められなかった。なお、引張強さに関しては、水素侵入による低下量はいずれも10%未満であり、顕著な水素の影響は認められなかった。

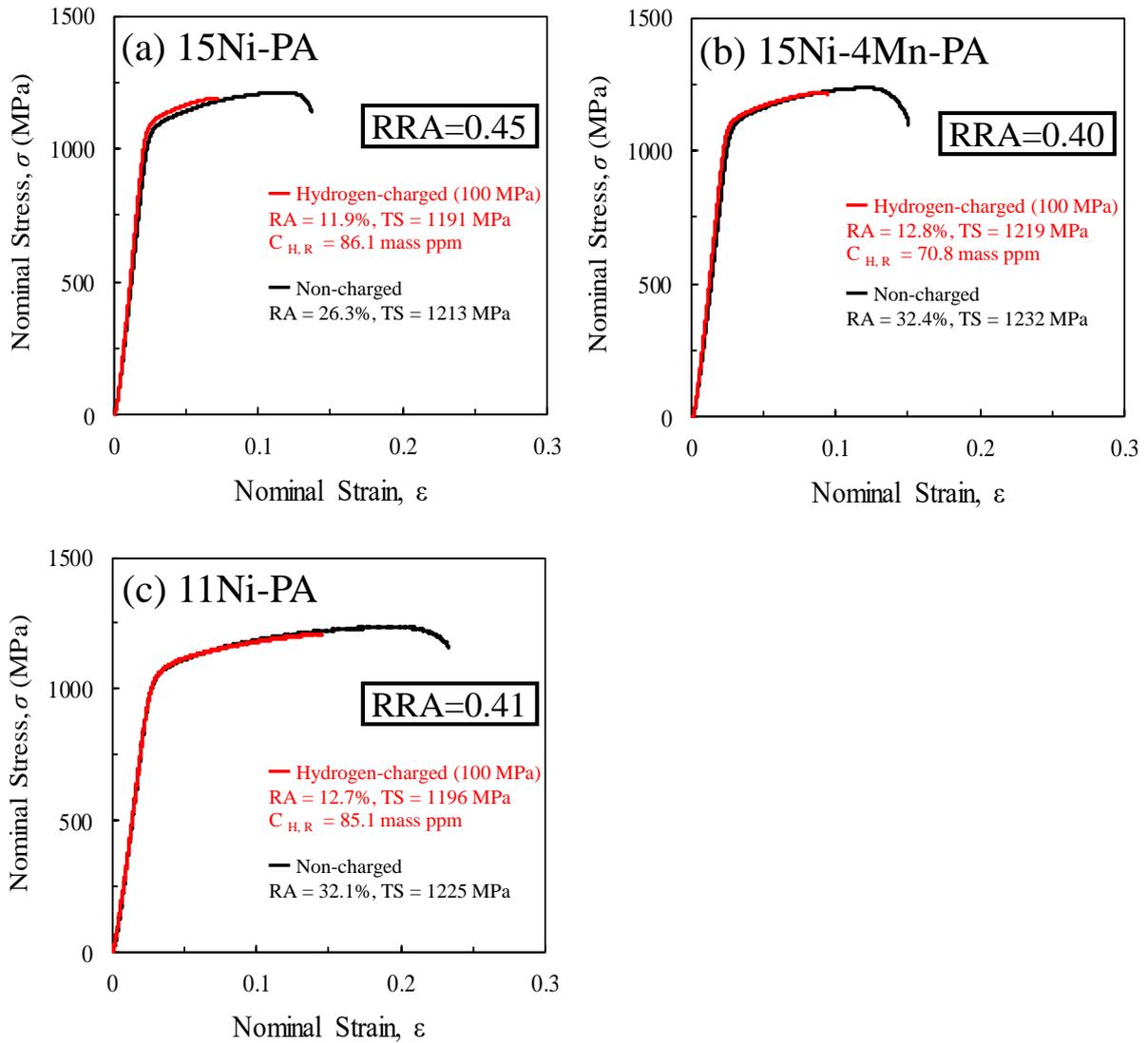


Figure 5-4 Nominal stress-nominal strain curves of non-charged (black curves) and hydrogen-charged (red curves) (a) 15Ni-PA, (b) 15Ni-4Mn-PA, and (c) 11Ni-PA.

Table 5-3 Summary of the tensile properties of 15Ni-PA, 15Ni-4Mn-PA, and 11Ni-PA.

Material	Pressure of hydrogen gas-exposure	Tensile strength (MPa)	Reduction of area (%)	Elongation (%)	RRA
15Ni-PA	Non-charged	1213	26.3	13.6	—
	100 MPa	1191	11.9	7.2	0.45
15Ni-4Mn-PA	Non-charged	1232	32.4	15.1	—
	100 MPa	1219	12.8	9.4	0.40
11Ni-PA	Non-charged	1225	31.2	23.3	—
	100 MPa	1196	12.7	14.6	0.41

5. 3. 4 破面形態

Fig. 5-5 および Fig. 5-6 にそれぞれ、15Ni-PA 材と 15Ni-4Mn-PA 材の水素未チャージおよび水素チャージ状態の引張試験後の破面中央部の SEM 像を示す。また、これらのうち、それぞれの(a)と(c)に示した視野範囲(200 μm ×300 μm)の破面像から求めたディンプル破面率を Fig. 5-7 示す。

15Ni-PA 材および 15Ni-4Mn-PA 材は水素未チャージの場合、試験片中央付近にはディンプルに加えて一部粒界破壊を呈しており、さらに、粒界破面上を拡大すると、細かな無数のボイドが認められる。水素チャージ材でも、同様に粒界破壊が認められる。また、水素チャージ材の粒界破面率は、Fig. 5-7 におけるディンプル破面率の減少に対応しており、水素未チャージ材よりも増大した。なお、水素チャージ材の破面上にも細かな無数のボイドが認められている。

以上の 15Ni-PA 材および 15Ni-4Mn-PA 材の水素未チャージ/チャージ材で認められた一連の破面の様相(水素未チャージ状態では一部粒界破壊を呈し、水素チャージによってその粒界破面が増大し、さらに粒界破面上には無数のボイドが認められる)は、Fig. 3-11 にて示した 11Ni-PA 材のそれと同じあり、両鋼種の粒界破壊メカニズムも Fig. 3-16 にて図示したものと同様に破壊が進行したものとする。破面形態や粒界破面率に、Ni 増量あるいは Mn 減量によって SFE を増大させたことによる粒界破壊抑制の効果は認められなかった。

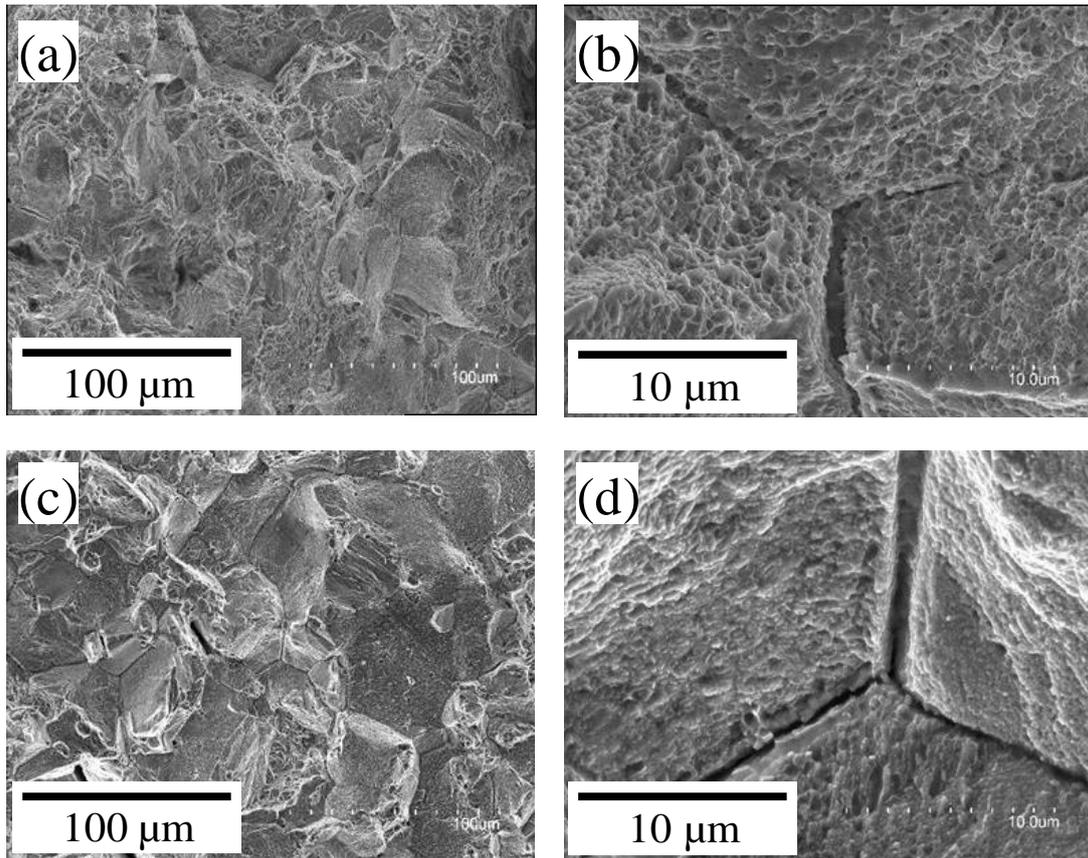


Figure 5-5 SEM micrographs of the fracture surfaces of 15Ni-PA under (a)(b) non-charged and (c)(d) hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) conditions.

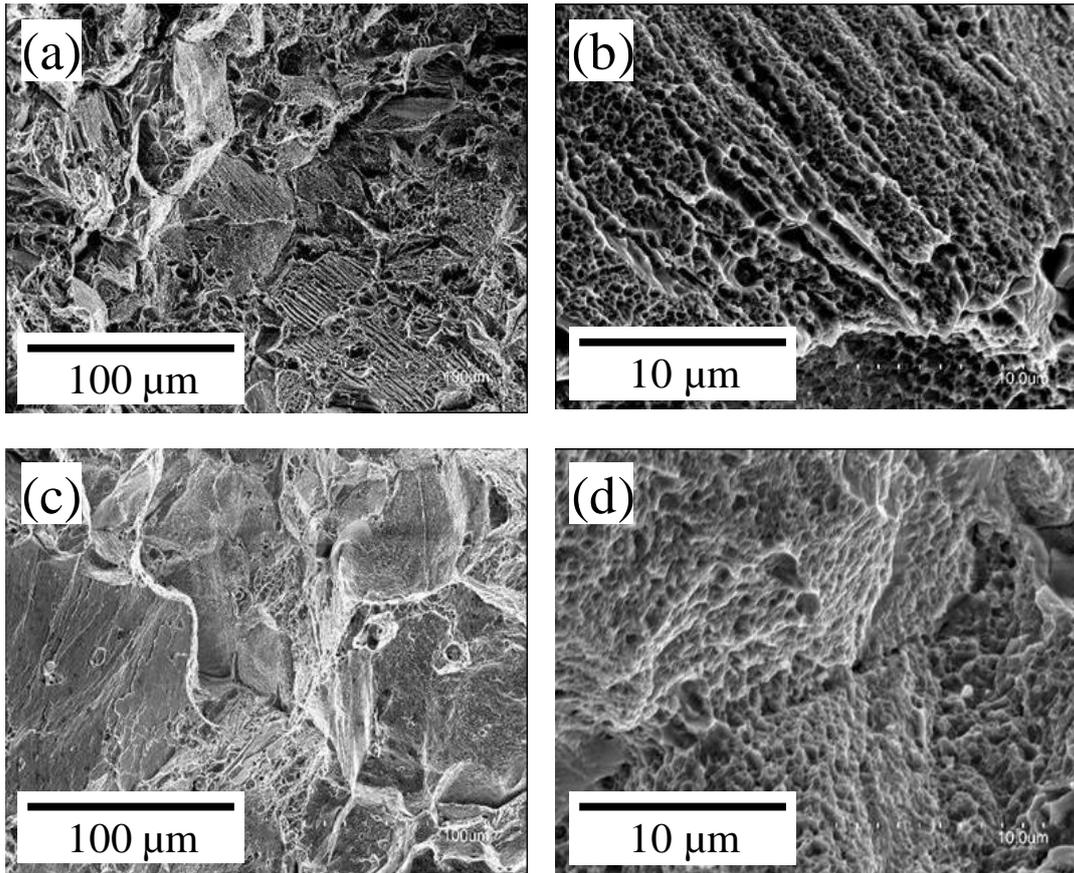


Figure 5-6 SEM micrographs of the fracture surfaces of 15Ni-4Mn-PA under (a)(b) non-charged and (c)(d) hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) conditions.

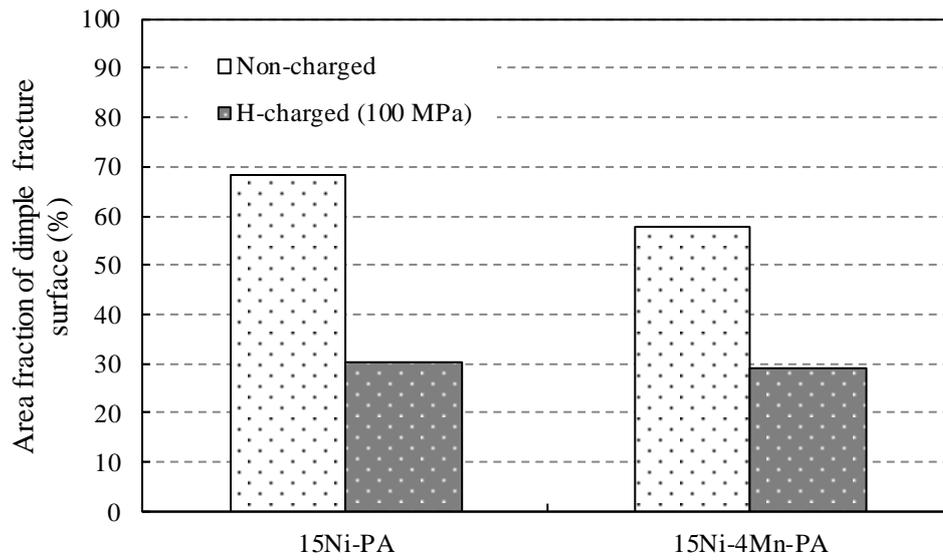


Figure 5-7 Area fractions of dimple fracture surface in 15Ni-PA and 15Ni-4Mn under non-charged and hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) conditions.

5. 3. 5 内部き裂の観察と解析

15Ni-PA 材および 15Ni-4Mn-PA 材ではともに、時効処理で生成した VC 粒子による材料の高強度化と内部水素の存在はいずれも、11Ni-PA 材と同様に引張破断における粒界破面の形成を促す傾向にあり、SSRT の結果と破面観察からは、Ni および Mn 添加量の調整による SFE 増大の効果は認められなかった。以上のことから、粒界破壊に至るメカニズムも 11Ni-PA 材と同様であったことが予想され、引張変形後の粒界近傍における下部組織も類似すると考えられる。そこで、15Ni-PA 材および 15Ni-4Mn-PA 材も 11Ni-PA 材と同じく、試験片断面の内部き裂近傍の観察と解析を行った。

SEM による内部き裂近傍の観察結果を Fig. 5-8 に示す。15Ni-PA 材および 15Ni-4Mn-PA 材のき裂先端には、11Ni-PA 材と同様に、水素チャージの有無に関係なく、いずれもマイクロボイドや、それらが連結してき裂となっている様相が確認された。また、EBSD 解析(ステップサイズ:50 nm)を行った結果を、11Ni-PA 材(Fig. 3-13 より)と併せて Fig. 5-9 に示す。結晶方位(Inverse pole figure: IPF)マップ、変形双晶を可視化するために $\Sigma 3$ 双晶界面を赤色でトレースしたイメージオリティ(IQ)マップ、および相分布マップを示している。まず、15Ni-PA 材および 15Ni-4Mn-PA 材ともに、水素チャージの有無に関わらず、内部き裂は粒界に沿って発生・進展している。また、各々のき裂を挟む結晶粒内にはすべり帯が認められ、両鋼種の水素未チャージ材においては、粒界へと衝突した変形双晶も認められた。以上の両鋼種の粒界近傍の様相は、11Ni-PA 材でも同様に認められている。しかし、IQ マップに示す通り、15Ni-PA 材および 15Ni-4Mn-PA 材で認められた変形双晶はいずれも、11Ni-PA 材よりも少なく、厚くなっていた。SFE が低いものほど変形双晶は形成し易く[5-2~ 5-4]、その厚さは薄くなる[5-5]ことから、上記の解析結果は、両鋼種の SFE が 11Ni-PA 材よりも高いこと示唆している。なお、相分布マップに示す通り、加工誘起マルテンサイトの存在はいずれの場合にも認められなかった。

以上の SEM 観察と EBSD による解析結果の通り、内部き裂の観察と解析から得られた粒界近傍の状態は全て 11Ni-PA 材とほとんど同様であり、Ni 増量および Mn 減量の効果は、変形双晶の形成状況から SFE が高くなっている様子は認められたが、顕著な相違は認められなかった。本調査結果からも、15Ni-PA 材および 15Ni-4Mn-PA 材の内部き裂の発生・進展と、粒界破壊に至る一連の過程は、11Ni-PA 材と同様であったと考えられる。

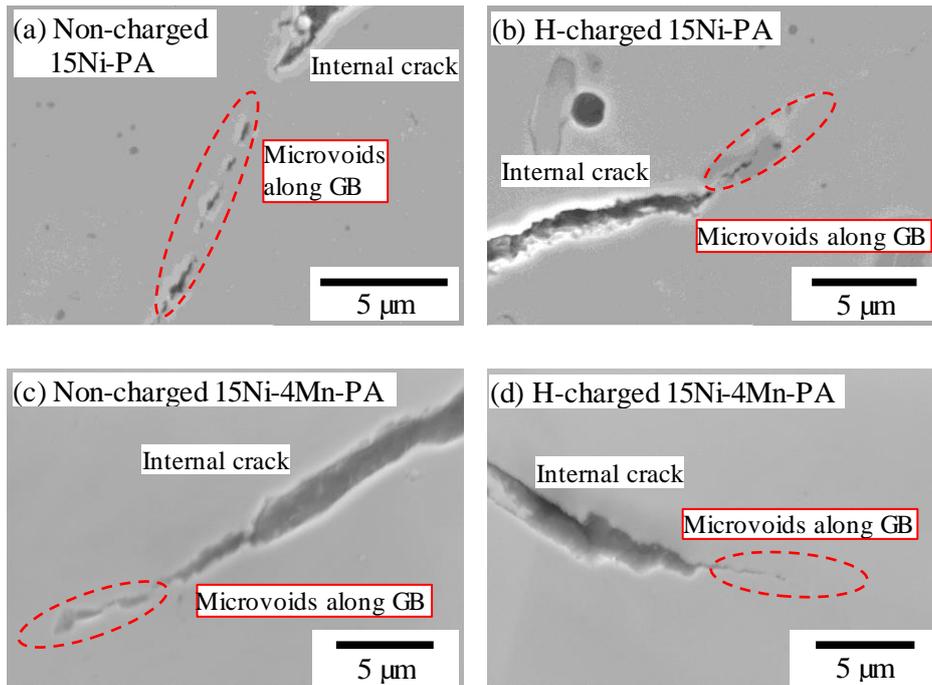


Figure 5-8 SEM images around the internal cracks in (a) non-charged 15Ni-PA, (b) hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) 15Ni-PA, (c) non-charged 15Ni-4Mn-PA and (d) hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) 15Ni-4Mn-PA. The tensile axis corresponds to the vertical direction in each picture.

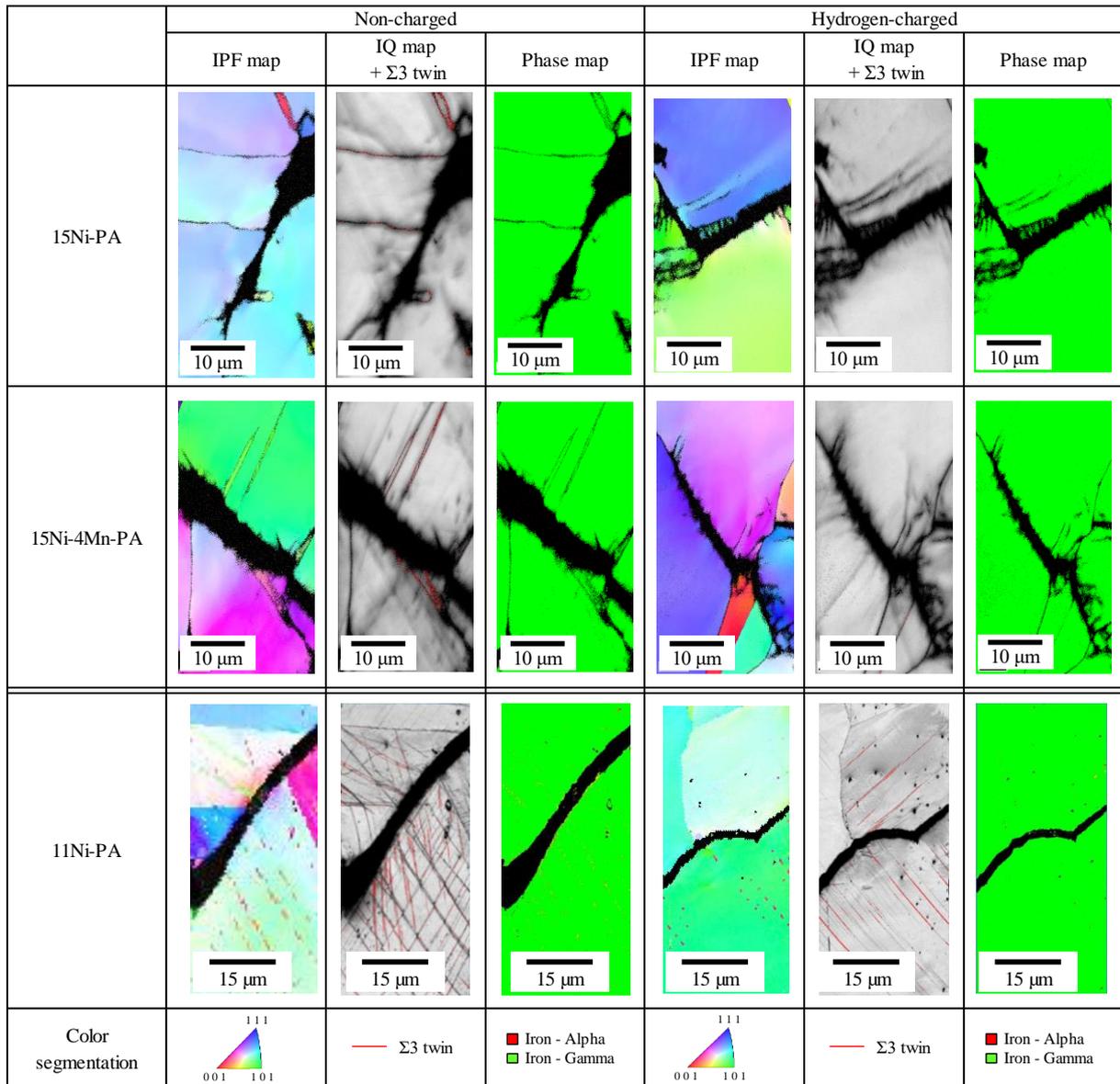


Figure 5-9 EBSD images around the internal cracks in non-charged and hydrogen-charged (100MPa, 270°C) specimens of 15Ni-PA, 15Ni-4Mn-PA, and 11Ni-PA. The tensile axis corresponds to the vertical direction in each picture.

5. 4 考察

5. 4. 1 析出硬化型高Mn- γ 鋼の機械的性質におよぼすSFEの影響

水素未チャージ材と水素チャージ材の全ての調査結果を通して、ベースとなった11Ni-PA材と、15Ni-PA材および15Ni-4Mn材とで明瞭に認められた機械的性質の差は、全伸びであった。全伸びは、その材料の引張強さに達するまでの均一伸び(均一変形量)と、引張強さに達した後の局部伸び(局部変形量)との和である。また、材料の塑性変形において、均一変形から局部変形へと変遷する、すなわち、くびれが発生する条件は、塑性不安定条件と呼ばれ、下式(1)で表される。ここで、 σ_t は真応力、 ϵ_t は真ひずみ、そして $d\sigma_t/d\epsilon_t$ は加工硬化率であり、加工硬化率が真応力を下回ると、塑性不安定となり、くびれが発生する[5-6, 5-7]。

$$\sigma_t \geq d\sigma_t/d\epsilon_t \dots(1)$$

Fig. 5-10に水素未チャージ状態の15Ni-PA材、15Ni-4Mn-PA材、および11Ni-PA材のSSRT試験結果から導出した、真応力-真ひずみ線図と加工硬化率曲線を示す。15Ni-PA材と15Ni-4Mn材は真応力、加工硬化率曲線がほぼ重なっており、これら二鋼種間の加工硬化挙動の差は明確にはなかったが、11Ni-PAと比較すると、両鋼材は明らかに加工硬化率が低い値で推移し、低ひずみ側(いずれも真ひずみ： $\epsilon_t=0.12$ の辺り)で流動応力と同等、すなわち塑性不安定となっている。SFEが低い(交差すべりを起こし難い)ものほど、塑性変形の進行に伴う転位の堆積によるバックストレス成分の増加、動的回復の抑制、そして変形双晶を形成し易くなることによるDynamic Hall-Petch効果等を通じて、引張試験中の加工硬化率が高くなる[5-3, 5-8~5-10]ため、この結果は、15Ni-PA材と15Ni-4Mn-PA材のSFEが成分調整によって、11Ni-PA材よりも高くなっていたことを裏付けている。その一方で、両鋼種のSFEが高いことから、11Niよりも交差すべりが生じ易く、変形双晶も形成し難くなったため、上記の塑性変形中の転位運動と変形双晶の形成によって得られる加工硬化が得られず、低ひずみ側で塑性不安定となって均一変形が終了、局部変形が開始した結果、全伸びが低くなったものと考えられる。なお、15Ni-PA材および15Ni-4Mn-PA材が塑性不安定となる(加工硬化率と真応力の両曲線のが交わる)真ひずみはいずれも上記のとおり、約0.12であり、11Ni-PA材のそれは、約0.20である。これらの差分、 $0.08 = 8\%$ は、Table 5-3に示した、15Ni-PA材および15Ni-4Mn-PA材の約15%の全伸びと、11Ni-PA材の約23%の全伸びの差分と合致する。従って、15Ni-PA材と15Ni-4Mn-PA材の全伸びが11Ni-PA材よりも小さくなったのは、高SFE化によって低

ひずみ側で均一伸びが終了したことに起因するものと考えられる。

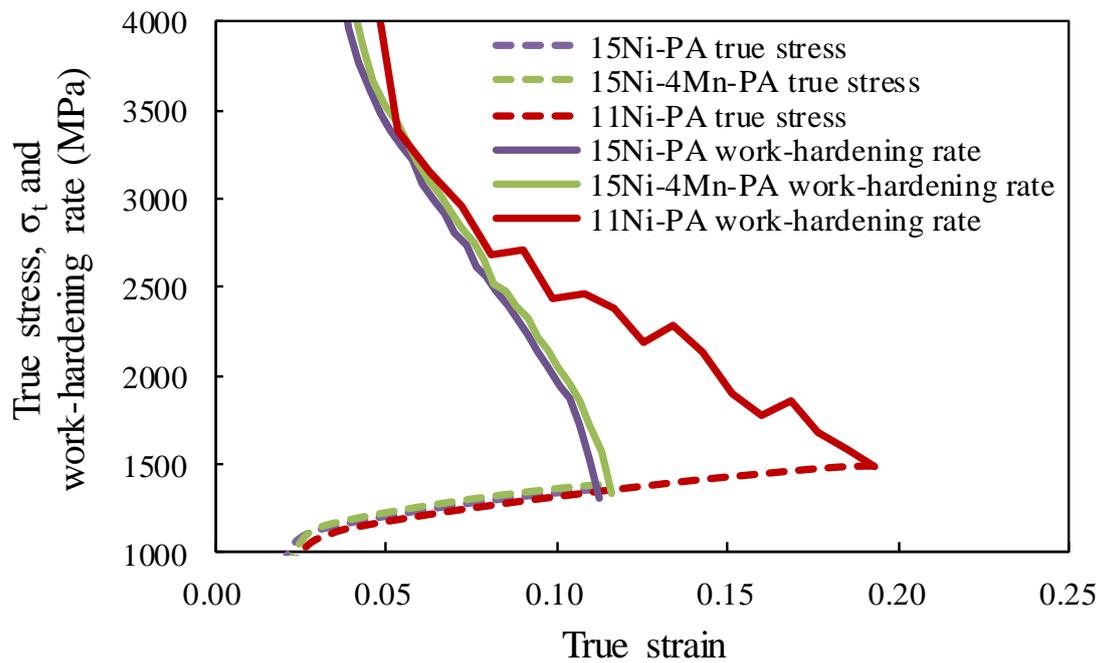


Figure 5-10 True stress-true strain and work-hardening rate curves of non-charged specimens of 15Ni-PA, 15Ni-4Mn-PA, and 11Ni-PA.

5. 4. 2 耐水素性に及ぼすSFEの影響

11NiからNi量とMn量を調整してSFEを上昇させた材料15Niと15Ni-4Mnにおいて、水素チャージを施した場合、絞りは水素未チャージのものよりも低下し、その低下の度合い(RRA)も同条件の試験をした11Niとほとんど変わらなかった。また、破面観察や内部き裂の解析から、破壊形態やき裂進展過程において高SFE化の効果は認められなかった。前節で説明した加工硬化挙動の結果(Fig. 5-10)は、両鋼種のSFEが、11Niのそれよりも高いことを示しており、この高SFE化によって、粒界破壊プロセスの一部である、粒界への転位の堆積や、変形双晶の形成は、11Niよりも緩和、あるいは抑制されていたと考えられる。しかし、これらの作用によって、RRAを指標とした耐水素性に対して明瞭な改善効果は認められなかった。以上のことから、水素が粒界破壊を促進する現象において、本章にて実施したNi増量と、Mn減量による高SFE化による抑制効果は小さかったと結論付けられる。一方、第3章では、7Niから11NiへのNi増量によって高SFE化され、耐水素性(RRA)は向上した。これは、粒界破壊に至るまでの一連のプロセスにおいて、高SFE化が転位のプラナー化と変形双晶形成の抑制に寄与し、水素による粒界破壊の促進効果を抑えたためと考えられた。15Niおよび15Ni-4Mnのように更にSFEが高くなったことで、転位のプラナー化と変形双晶形成が一層抑制され、自ずと耐水素性も向上することが予想したが、上記の通り、向上は認められなかった。以上のことは、11Ni、15Niおよび15Ni-4Mnの粒界破壊プロセスにおいて、高SFE化が抑制するような転位のプラナー化や変形双晶の形成とは異なる、別の破壊機構が支配的であったことを示唆している。高SFE化では抑制できなかった機構の中でまず一つ目に想定されるのは、マトリクスと粒界炭化物の界面剥離と水素による剥離の促進[5-11~5-15]である。SFEの上昇により、転位運動のプラナリティが低下することで、局所的な転位密度の上昇や、転位による水素の運搬作用は抑制され、界面に生じる応力集中と水素の濃化は緩和すると予想される。しかし、11Niからのさらなる高SFE化では、剥離という現象自体は抑止できなかった上に、マトリクスと粒界炭化物の界面およびその近傍において、11Niより剥離を遅らせるほどの水素濃度の低下が生じなかったため、耐水素性の改善効果が得られなかった可能性が有ると考える。その他の機構としては、粒界破壊の起点となるマイクロボイドの生成と凝集を水素が助長する機構[5-16, 5-17]が挙げられる。高SFE化は、ボイドの安定化の抑止には寄与せず、15Niおよび15Ni-4MnのPA材は11Ni-PA材と同等の耐水素性に留まった可能性が有ると考えられる。以上の、高SFE化では抑制できなかったと水素による破壊促進機構(マトリクスと粒界炭化物の界面剥離の助長および空

孔の安定化)を抑える方策を検討することが、析出硬化型高Mn- γ 鋼の耐水素性向上に繋がるものと考えられ、次節にて今後の指針として議論する。

5. 4. 3 今後の耐水素高強度材料の開発指針と耐水素性向上策の検討

耐水素・高強度・低コストを兼備した材料開発を目指して、本研究では析出硬化型高Mn- γ 鋼の水素脆化挙動について調査した。本鋼種は当初、Fe基-0.45C-8.5Mn-10Cr-7Ni-1.5V (mass%, 本研究では7Niと呼称)という組成であったが、本研究を通して、上記の鋼材開発目標を満たすという観点から、より最適な成分を見出した。第2章と第3章にて、オーステナイト安定度とSFEと耐水素性の相関から、7NiよりもNiを4 mass%増量した11Niの方がより良好な耐水素性を有することが分かった。一方、第5章では、さらにSFEを上げる事で耐水素性の向上を狙い、さらに4 mass%のNiを増量した15Ni、そこからMnを半減した15Ni-4Mnを製造して調査を行ったが、耐水素性の向上は認められなかった。また、高SFE化に起因した加工硬化率の低下により、水素チャージ有無に関係なく、硬さおよび強度は同等の11Ni(-PA材)よりも均一伸びが低下することが分かり、本成分系において15Niと15Ni-4MnはSFEを過剰に上昇させていたことがわかった。従って、11Niより高価なNiをさらに増量しても、メリットは無いと言える。以上のことから、現段階においては、Fe-0.45C-8.5Mn-10Cr-11Ni-1.5V組成の材料、つまり11Niが耐水素性・高強度・低コストさらには延性確保の観点から最良のものであったといえる。そして、本研究の引張試験で生じた破面解析および破壊メカニズムの考察を通して、析出硬化型高Mn- γ 鋼の耐水素性の向上には、粒界破壊の抑制が重要であることが分かった。粒界破壊を抑えるため、転位運動のプラナリティ低下と変形双晶形成の抑制という観点から、高SFE化による解決を試みたが、結果は前述の通り、粒界破壊の抑制と有意な耐水素性の向上は認められなかった。今後の耐水素高強度材料の開発指針としては、11Niの成分系をベースに、SFEの調整とは別のアプローチで粒界破壊を抑制していくことと考え、以下に検討した2つの粒界破壊抑制策、その具体的な実施方法および留意点を述べる。

(i) 粒界炭化物の析出抑制

第3章で考察した通り、本研究対象鋼の延性を支配している破壊形態は粒界破壊であり、粒界炭化物はその破壊の起点(マトリクスとの界面の剥離)および進展経路になる。内部水素が存在する場合は、粒界炭化物とマトリクスとの界面の剥離がさらに容易になり(HEDE機構[5-14, 5-15])、界面に生成した空孔も安定化して(HESIV機構[5-16, 5-17])、粒界破壊が促進されると考えた。従って、粒界炭化物の析出を抑制できれば、通常状態の延性は改善し、水素による粒界破壊の促進も抑えられると考える。

本鋼種において、粒界炭化物は、Crを主な構成金属元素とする $M_{23}C_6$ 系炭化物である。すなわち、 γ 系ステンレス鋼において耐食性が悪化する現象としてよく知られている、鋭敏化[5-24]が生じている状態である。Fig. 5-11[5-25]、およびFig. 5-12[5-26]に示す通り、TTS (Time-Temperature-Sensitization) 曲線におけるSUS304やSUS316の鋭敏化のノーズは600~800°Cにあり、成分系が異なるものの、本鋼種のピーク時効温度：750°Cと重なる。Fig. 5-13にNi含有量を変数とした、本研究対象鋼と同じ成分系：Fe-0.45C-0.25Si-10Cr-8.5Mn-1.5V (mass %)の熱力学平衡状態図を示す。この熱力学平衡状態図によると、Ni濃度に関係なく、本研究において時効熱処理温度とした650から800°Cまで全て、 γ 、VC、 $M_{23}C_6$ が平衡安定相となっている。従って、VC析出による高硬度化と鋭敏化回避の両立は難しいのが現状であり、この実現には、鋭敏化を抑制する合金元素の添加／減量、そして粒界炭化物を極力抑制できる熱処理設計の検討が必要である。

γ 系ステンレス鋼の鋭敏化を抑制する手段として代表的なのは、JIS規格化されているSUS321やSUS347のように、強力なMC系炭化物生成元素であるTiおよびNbを添加し、固溶温度の高い微細炭化物として、粒内に炭素を固定する方法である。本研究の対象材も、これら元素の添加によって、鋭敏化を抑制できる可能性がある。ただし、SUS321等と本研究対象鋼とでは、添加(含有)炭素量が大きく異なり、TiCやNbC生成による炭素の消費によって、強化因子であるVC析出量に影響を及ぼすものと考えられ、適正添加量を抽出するための綿密な合金設計の検討が必要である。

そして、時効熱処理の工夫にて、粒界炭化物の析出を極力抑えつつ、高強度が得られる可能性もある。本研究では、時効処理条件において変化させたのは温度のみであり、保持時間は2hrで統一していた。この保持時間においては、亜時効(UA)温度：650°C、過時効(OA)温度：800°Cで得られる硬さはともに、約35HRCであり、VC析出による硬化は生じている。また、上述のTTS曲線で説明した通り、鋼中の炭化物の析出には核生成律速域と成長律速域の間に、最も生成・成長し易い温度域のノーズが存在する[5-25, 5-26]。現段階では明らかになっていないが、本研究対象鋼にも、 $M_{23}C_6$ 系炭化物の析出ノーズが存在すると考えられる。そのノーズを明らかにし、そこを避けた温度、750°Cよりも低いのであれば、2hrよりも長時間、750°Cよりも高温であれば、2 hrよりも短時間の時効熱処理を施せば、粒界炭化物の析出を抑えつつ、高硬さの材料が得られる可能性がある。

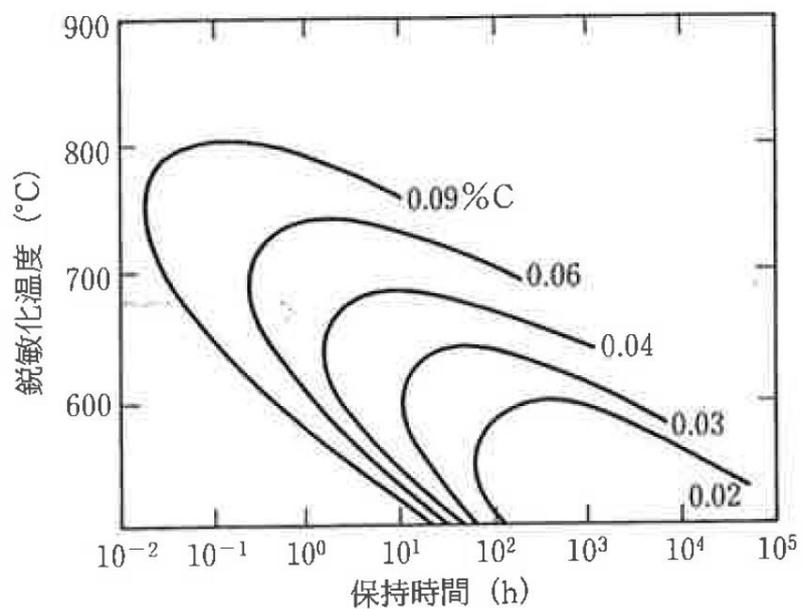


Figure 5-11 Time-Temperature-Sensitization (TTS) curves of JIS SUS304 (0.04~0.09 %C) and SUS304L (0.02~0.03 %C)[5-25].

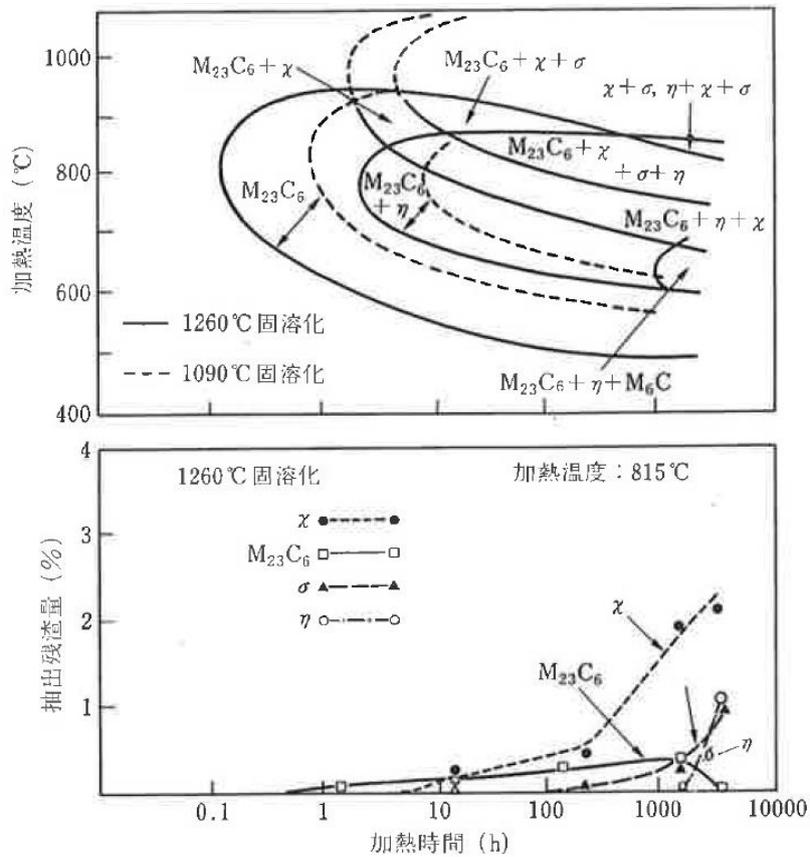


Figure 5-12 Time-Temperature-Sensitization (TTS) curves of JIS SUS316L[5-26].

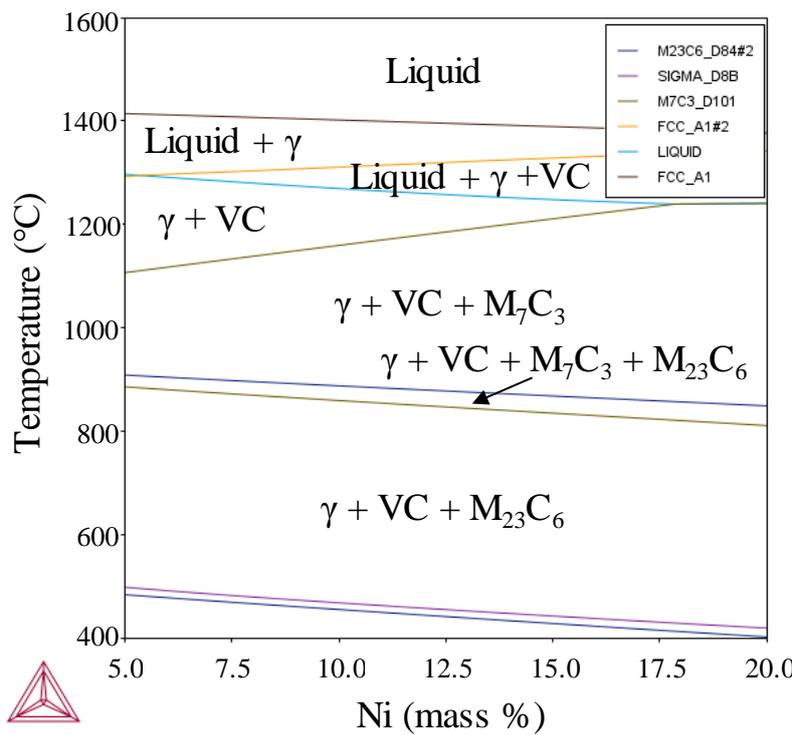


Figure 5-13 Calculated phase diagrams of Fe-0.45 mass%C-0.25 mass%Si-10 mass%Cr-8.5 mass% Mn-1.5 mass%V system alloy by Thermo-calc[®].

(ii) 結晶粒微細化

本研究にて用いた析出硬化型高Mn- γ 鋼の平均結晶粒径は、50~70 μm 程度であったが、これらよりも結晶粒を微細化させることが、本鋼種の耐水素性にとって有効と考えられる。析出硬化した本鋼種の延性を支配する破壊形態は粒界破壊であり、水素はHELP機構[5-18, 5-19]、HEDE機構[5-14, 5-15]、そしてHESIV機構[5-16, 5-17]を介してこの粒界破壊を促進しているものと考えられた。本鋼種において、結晶粒界は破壊の起点かつ進展経路である。結晶粒径を微細化させることは、粒界の総面積を増大することとなり、まず、き裂の進展経路を複雑にして粒界破壊の抑制に寄与する。そして、破壊の起点である粒界ポイドの生成や粒界炭化物／マトリクス界面の剥離を促進する原因となる、粒界への水素の濃化が緩和され、水素による粒界破壊の促進が抑制されると考えられる。

実際に、準安定オーステナイト系ステンレス鋼[5-20]やSUH660ベースの析出硬化型Fe-Ni系合金[5-21]などにおいて、結晶粒微細化によって耐水素性が改善するとの報告が多くある。例えば、Chenら[5-21]は、溶体化処理温度を変化させて結晶粒径を32 μm , 58 μm , 95 μm の3種類に調整し、析出強化処理を施して全て引張強さ1000 MPa以上としたFe-Ni系合金を用いて、水素脆化感受性に及ぼす結晶粒径の影響を調査した。その結果、結晶粒径の小さい材料は水素脆化感受性が低下することが示された。細粒材の水素脆化感受性の低下(耐水素性の向上)について彼らは、細粒化によって粒界総面積が増大したことで、塑性変形によって転位とともに堆積する単位粒界当たりの水素濃度が小さくなったためであると説明している。また、結晶粒微細化は、変形双晶の形成を抑制するとの報告もある。Zanら[5-22]はFe-22Mn-0.6CのTWIP鋼において、結晶粒径の異なる試験片を用いて、変形双晶発生と結晶粒径の関係を調査している。結晶粒を微細化することで、粒内に変形双晶を発生させるために必要な臨界応力が増えるため、変形双晶発生が抑制される[5-23]。変形双晶の形成は、本研究で認められた粒界破壊を促進する一因子であり、結晶粒微細化による変形双晶の形成応力上昇は、自ずと粒界破壊を抑制するものと考えられる。

以上の報告からも、結晶粒微細化は本鋼種の耐水素性の向上に有効であると考えられる。一方で、本研究対象材の析出硬化型高Mn- γ 鋼の特長である高強度:引張強さで約1200 MPaを確保しつつ、結晶粒径を微細化させることは容易ではない。本鋼種では、溶体化処理によってCおよびVを十分に固溶させ、後の時効処理にて多量にVCとして析出させることで上記の様な高強度が得られる。従って、鋼材製造時

の凝固中や熱間加工後の冷却中において不可避に晶出、または析出する炭化物は、溶体化処理にてマトリクス中に固溶させる必要があり、また、その炭化物が完全に固溶する温度も高いため、JIS規格鋼の γ 系ステンレス鋼の一般的な溶体化処理(～1100°C程度)と比べて高温の溶体化処理が必要である。実際、時効硬さで40HRCを得るための溶体化処理は、7Niおよび11Niで1180°C、15Niおよび15Ni-4Mnで1200°Cであった。高温での溶体化処理は、晶／析出物の固溶を促進すると同時に、マトリクスの結晶粒成長を促進させるため、仮に前組織を、熱間加工中の動的再結晶にて細粒化しておいても、後の高温での溶体化処理にて粗大化してしまい、最終的な鋼材の粒度を微細なまま維持させることが難しいためである。そこで、本鋼種の細粒化の方法として考えられるのは、本鋼種にとって必須である溶体化処理の前に、最終的な組織を細粒化させる工程を追加することである。具体的には、溶体化処理の温度を低く、あるいは保持時間を短くするために、鋼塊段階や最終熱間加工前に高温保持し、固溶温度の高い晶出炭化物を固溶させることや、静的再結晶による細粒化を狙い、溶体化処理前に冷間加工等を付与することが挙げられる。また、これらを組み合わせることで、より微細な結晶粒径の鋼材にできる可能性が有る。

5. 5 結言

本章では、析出強化型高Mnオーステナイト鋼の11Ni(ピーク時効材は11Ni-PA材)を元に合金成分を調整し、耐水素性の向上を目指した。第4章の結果に基づき、11Niの合金組成をベースに、SFEを上昇させるためにNiとMn添加量を調整した15Ni、15Ni-4Mnのピーク時効材(以下、15Ni-PA材15Ni-4Mn-PA材)について、100MPa、270°C、200hの高温・高圧水素ガス曝露を行い、引張強度特性に及ぼす水素の影響を調査した。以下に得られた知見を示す。

- (1) 15Niおよび15Ni-4Mnは、1200°Cの溶体化処理後に750°Cの時効処理を施すことで、11Ni-PA材と同じく、硬さ40HRC、引張強さ約1200 MPaが得られた。一方、同硬さと引張強さに調質した両鋼材(15Ni-PA材と15Ni-4Mn-PA材)は、11Ni-PA材よりも均一伸びおよび全伸びが小さくなった。これは両鋼材のSFEが11Niよりも高いことで、塑性変形に伴う加工硬化が小さく、低ひずみ側で塑性不安定となり、11Niよりも均一伸びが小さくなったためと考えられた。
- (2) 硬さ40HRCに調質した15Ni(15Ni-PA)および15Ni-4Mn(15Ni-4Mn-PA)の水素未チャージ材の引張破断後の試験片において、同硬度に調質した11Ni(11Ni-PA)と同じく、破面中央部にはディンプルおよび細かなボイドを伴った粒界破面が観察された。粒界破壊のメカニズムは11Ni-PA材と相違無いものと考えられた。
- (3) 15Ni-PA材および15Ni-4Mn-PA材は、11Ni-PA材と同様に水素チャージを施すと、粒界破壊が促進され、絞りが大きく低下した。高SFE化による耐水素性の改善は認められず、11NiからさらにSFEを上昇させたことによる粒界破壊抑制効果は小さいことがわかった。

第5章の参考文献

[5-1] 平山 俊成, 小切間 正彦 : 日本金属学会誌, 34 (1970), 5, 507.

https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.34.5_507

[5-2] Y. Ding, H. Yu, K. Zhao, M. Lin, S. Xiao, M. Ortiz, J. He, and Z. Zhang : Scripta Materialia 204 (2021), 114. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114122>

[5-3] 吉武睦海, 土山聡宏, 高木節雄 : 鉄と鋼, 98(2012), 223.

<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.98.223>

[5-4] T. S. Byun : Acta Materialia, 51(2003), 3063. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00117-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00117-4)

[5-5] Y. Zhang, N. R. Tao, and K. Lu : Scr. Mater., 60(2009) , 211.

<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.10.005>

[5-6] R. T. Hill : Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1(1953), 1, 19.

[https://doi.org/10.1016/0022-5096\(52\)90003-3](https://doi.org/10.1016/0022-5096(52)90003-3)

[5-7] H. Swift : Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1(1952), 1, 1.

[https://doi.org/10.1016/0022-5096\(52\)90002-1](https://doi.org/10.1016/0022-5096(52)90002-1)

[5-8] C. K. L. Davies, V. Sagar, and R. N. Stevens : Acta Metallurgica, 21(1973), 201.

[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90084-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90084-9)

[5-9] A. Rohatgi, K. S. Vecchio, and G. T. Gray : Metall. Mater. Trans. A, 32(2001), 135.

<https://doi.org/10.1007/s11661-001-0109-7>

[5-10] I. Gutiérrez-Urrutia and D. Raabe : Acta Materialia, 60(2012), 5791.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.07.018>

[5-11] 大森靖也, 前原泰裕 : 日本金属学会誌, 48(1984), 158.

https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.48.2_158

[5-12] 福田正, 末永裕, 谷野満 : 日本金属学会誌, 59(1995), 4, 437.

https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.59.4_437

[5-13] T. Ogura, S. Hirosawa, A. Cerezo, and T. Sato: Acta Mater., 58(2010), 5714.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.06.046>

- [5-14] A. R. Troiano : *Metallogr. Microstruct. Anal.*, 5(2016), 557.
<https://doi.org/10.1007/s13632-016-0319-4>
- [5-15] R. A. Oriani and P. H. Josephic : *Acta Metall.*, 33(1974), 1065.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90061-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90061-3)
- [5-16] M. Nagumo : *Mater. Sci. Technol.*, 20(2004), 940. <https://doi.org/10.1179/026708304225019687>
- [5-17] M. Nagumo and K. Takai : *Acta Materialia*, 165(2019), 722.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.013>
- [5-18] H. K. Birnbaum and P. Sofronis : *Mater. Sci. Eng. A*, 176(1994), 191.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90975-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90975-X)
- [5-19] P. J. Ferreira, I. M. Robertson, and H. K. Birnbaum : *Acta Mater.*, 47(1999), 2991.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00156-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00156-1)
- [5-20] A. Macadre, N. Nakada, T. Tsuchiyama, and S. Takaki : *Int. J. Hydrogen Energy*, 40(2015), 33, 10697. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.111>
- [5-21] S. Chen, M. Zhao, and L. Rong : *Mater. Sci. Eng. A*, 594(2014), 98.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.11.062>
- [5-22] N. Zan, H. Ding, X. Guo, Z. Tang, and W. Bleck : *Int. J. Hydrogen Energy*, 40(2015), 33, 10687.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.112>
- [5-23] R. Ueji, N. Tsuchida, D. Terada, N. Tsuji, Y. Tanaka, A. Takemura, and K. Kunishige : *Scripta Materialia*, 59(2008), 9, 963. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.06.050>
- [5-24] 秋山哲也, 寺崎敏夫 : *日本金属学会誌*, 52(1988), 3, 327.
https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.52.3_327
- [5-25] H. J. Rocha : *DEW Technical Report*, 2(1966), 16.
- [5-26] B. Weiss and R. Stickler : *Metall. Trans.*, 3(1972), 851 <https://doi.org/10.1007/BF02647659>

第6章 本研究の総括

水素エネルギーは、世界的な環境保全意識の高まり、持続可能な産業・経済活動、およびカーボンニュートラルの実現のどの観点からも、その活用が期待されている。水素社会の早期実現、そして今後の発展と拡大においては、優れた耐水素性を有しつつ、高強度、低コストという特長をも兼備した材料開発が望まれると予想した。そこで、析出硬化を強化機構とし、高価なNiの添加量を抑えつつ、Mnを積極利用してマトリクスをオーステナイト(γ)相とした「析出硬化型高Mn- γ 鋼」を開発候補材に掲げた。

本研究では、この析出硬化型高Mn- γ 鋼の機械的性質および耐水素性に関する基礎的な調査と、破壊メカニズムおよび水素による破壊促進機構の解明、そして特性向上策の立案と検証に取り組み、今後の開発指針を検討した。本研究を通して、各章ごとに得られた知見と、それらに基づいた今後の開発指針を総括として以下に示す。

第2章では、析出硬化型高Mn- γ 鋼について、Ni量の異なる7Ni (mass%で0.45C-8.5Mn-10Cr-7Ni-1.5V-残Fe)および11Ni (同0.45C-8.5Mn-10Cr-7Ni-1.5V-残Fe) 2鋼種を供試材とし、その基本特性の把握と共に、陰極水素チャージ法($\text{H}_2\text{SO}_4+\text{NH}_4\text{SCN}$ 溶液中、30°C、電流密度:68 A/m²、24 hr保持)と低ひずみ速度引張(Slow strain rate tensile:SSRT)試験を組み合わせ、耐水素性のスクリーニング評価を行った。その結果、7Niおよび11Niともに1180°Cの溶体化処理後、750°Cで2 hr保持する時効処理を施すことで、約9 nmの微細なVCが粒内に均一分散し、1200 MPaの引張強さが得られた(以下、ピーク時効:PA材)。一方、時効処理は両鋼種の γ 安定度を低下させ、Ni当量の低い7Ni-PA材では、0.08以上の相当ひずみを付与することで、加工誘起 α' 変態が生じることがわかった。このため、陰極水素チャージを施した後のSSRTにて、11Ni-PA材では認められなかった水素による延性低下が、7Ni-PA材では認められた。ただし、本評価方法にて高強度と耐水素性の両立という観点から、他のJIS規格ステンレス鋼と比較すると、7Ni-PA材および11Ni-PA材の両鋼種はともに良好な特性を示しており、特に11Ni-PA材は水素脆化を示さない鋼種の中で最も高い強度を有することがわかった。

第3章では、耐水素性に優れる安定な γ 鋼においても、鋼材内部まで侵入した水素(内部水素)によって水素脆化を示すことが知られていることから、7Niおよび11Niについても、高温・高圧水素ガス曝露

(270°C, 100 MPa, 200 hr保持)法によって鋼材内部まで水素を侵入させてからSSRT試験を実施し、耐水素性を評価した。同時に、耐水素性に及ぼすNi含有量ならびに時効熱処理の影響について調査し、破壊メカニズムについても検討した。その結果、以下の知見が得られた。

(i) VC粒子は γ マトリクス中においても水素トラップサイトとなったが、約3 mass ppmの内部水素が存在する場合でも7Ni-PA材および11Ni-PA材は有意な延性低下を示し、VC粒子による水素トラップが、延性低下を抑制する効果は軽微であることがわかった。

(ii) 7 mass % から11 mass % へのNi増量により、耐水素性が向上した。ここでは、加工誘起 α' の関与は認められず、Ni増量による積層欠陥エネルギー (Stacking fault energy:SFE) 上昇が、プラナーな転位運動および変形双晶の形成を抑制したことに起因すると考えられた。

(iii) 7Niおよび11Niにおいて時効熱処理は、内部水素の有無に関係なく、引張破断時の粒界破面率を増大させる。また、内部水素は、その粒界破面率をさらに増大させ、延性を低下させた。両鋼種の時効材で認められる粒界破壊は、マトリクスと粒界析出物界面の剥離、隣接粒への転位射出に伴う空孔性欠陥の生成、そしてこれらを起源とするマイクロボイドの成長と拡大が進行して生じたと考えられた。そして内部水素は、すべりの局在化を助長する(HELP機構)とともに、転位によって粒界へと運搬されて集積し、マトリクスと粒界炭化物の界面剥離と、粒界上におけるマイクロボイドの形成を助長(HEDE機構、HESIV機構)し、粒界破壊を促進するものと考えられた。

第4章では、第3章で考察した破壊メカニズムに基づいて、析出硬化型高Mn- γ 鋼の耐水素性の向上にはSFEの上昇が有効と考え、実際に本鋼種のSFEを上昇させる成分調整方法を抽出することを目的とした調査を行った。11Niの時効熱処理後のマトリクス組成を想定したFe-Cr-Ni-Mn合金:11Ni-8Mn材をベースとし、主要元素のNiとMnがSFEに及ぼす影響を調査した結果、1 mass%の増量につき、NiはSFEを3.1 mJ/m²増大させる効果が、MnはSFEを2.4 mJ/m²減少させる効果があることがわかった。

第5章では、第4章の結果に基づいて、11Niからさらに高SFEとなるように成分調整した15Ni (mass%で0.45C-8.5Mn-10Cr-15Ni-1.5V-残Fe)、15Ni-4Mn (同0.45C-4.3Mn-10Cr-15Ni-1.5V-残Fe) のピーク時効 (Peak-aging:PA)材について、第3章と同様の調査を行い、高SFE化が機械的性質および耐水素性に及

ぼす影響を調査した。その結果、15Ni-PA材および15Ni-4Mn-PA材はともに内部水素によって延性低下を示し、耐水素性も11Ni-PA材と同程度であった。高SFE化が、転位運動のプラナリティ上昇や変形双晶の形成を抑えて、粒界破壊を抑制すると予測したが、それらの効果は小さく、他の粒界破壊および水素による破壊促進の機構が、11Ni以上の高SFE材では支配的であったと考えられた。また同時に、11Niに対してこれ以上Niを増大し、Ni当量を増大しても耐水素性の向上は望めず、SFEの上昇が加工硬化率の低下を招いて顕著な延性(伸び)の低下を示すこともわかった。

本研究の一連の調査によると、種々の析出硬化型高Mn- γ 鋼の中では、11Ni-PA材が耐水素性、強度、合金コスト、そして延性の観点から、最良の性能を示した。しかし、水素による粒界破壊の促進は本鋼種でも免れることはできていない。一方で、機械的特性評価と破壊に関する調査を通して、本鋼種は水素によって粒界破壊が促されていることがわかり、粒度を含めた粒界性状の改質が、11Ni-PA材よりもさらに耐水素性に優れた材料の開発にとって重要であると考えられた。今後の水素社会向け析出硬化型高Mn- γ 鋼の開発指針としては、合金組成は11Niをベースに置いて、製造プロセス、熱処理、微量元素の添加など、粒界炭化物の析出抑制や結晶粒細粒化といった組織制御を実現する方法を見出し、実際に適用していくことであるとする。

関連研究業績

- (i) 細田孝, 中間一夫, 浅沼 勇氣, 松永 久生, 山辺 純一郎, 松岡 三郎, “析出硬化型オーステナイト鋼の水素脆化挙動(第1報)”, 材料とプロセス, 第171回春季講演大会, 2016.03.
- (ii) 浅沼 勇氣, 松永久生, 山辺純一郎, 松岡三郎, 細田孝, 中間一夫, “析出硬化型オーステナイト鋼の水素脆化挙動(第2報)”, 日本鉄鋼協会 第171回春季講演大会, 2016.03.
- (iii) 細田孝, 中間一夫, “オーステナイト系ステンレス鋼の加工硬化挙動に及ぼす結晶粒度と時効処理の影響”, 日本鉄鋼協会 「ステンレス鋼の組織と機械的性質」自主フォーラム, 第175回春季講演大会シンポジウム「ステンレス鋼の組織と機械的性質」, 2016.03.
- (iv) 細田孝, 中間一夫, 浅沼勇氣, 松永久生, 山辺純一郎, 松岡 三郎, “析出硬化型オーステナイト鋼の水素脆化挙動(第3報)”, 日本鉄鋼協会 第173回春季講演大会, 2017.03.
- (v) 細田孝, 橋本和弥, “高Mnオーステナイト鋼の積層欠陥エネルギーに及ぼす添加元素の影響”, 日本鉄鋼協会 「ステンレス鋼の特性と転位挙動」自主フォーラム, 第175回春季講演大会シンポジウム「ステンレス鋼の転位挙動と特性」, 2018.03.
- (vi) 細田孝, 小川祐平, 高桑脩, 本村達, 細井日向, 松永久生, “析出硬化型高Mnオーステナイト鋼の水素脆化挙動に及ぼすNi含有量および時効熱処理の影響”, 鉄と鋼, 108(2022), 2.

<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2021-093>