

マイクロ引張試験を用いた304型ステンレス鋼の水素 誘起双晶境界分離の結晶学的評価

植木, 翔平
熊本大学 : 大学院生

古賀, 薫
熊本大学 : 大学院生

峯, 洋二
熊本大学大学院先端科学研究部

高島, 和希
熊本大学大学院先端科学研究部

<https://hdl.handle.net/2324/7161104>

出版情報 : Tetsu-to-Hagane. 108 (1), pp.97-106, 2022. 一般社団法人日本鉄鋼協会
バージョン :
権利関係 : © 2022 The Iron and Steel Institute of Japan



Regular Article

Crystallographic Characterisation of Hydrogen-induced Twin Boundary Separation in Type 304 Stainless Steel Using Micro-tensile Testing

Shohei UEKI¹⁾, Kaoru KOGA²⁾, Yoji Mine^{3)*} and Kazuki TAKASHIMA⁴⁾

1) Graduate student, Kumamoto University, now Shimane University

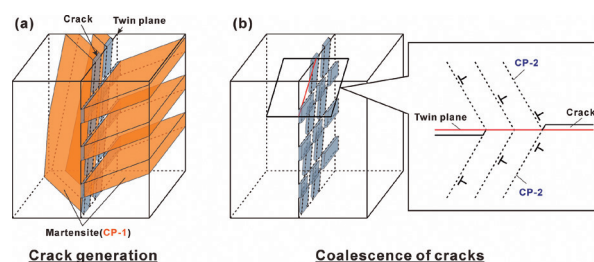
2) Graduate student, Kumamoto University, now KYOCERA Industrial Tools Corporation

3) Department of Materials Science and Engineering, Kumamoto University

4) Department of Materials Science and Engineering, Kumamoto University, now International Research Organization for Advanced Science and Technology, Kumamoto University

Abstract: Micro-tensile behaviour and the corresponding microstructural evolution under hydrogen pre-charging conditions were examined on single-crystalline and twinned bi-crystalline specimens with the same [111] loading axis to elucidate the hydrogen-induced twin boundary separation in type 304 stainless steel. A hydrogen pre-charge increased the flow stress during tensile testing but decreased the elongation-to-failure in both single-crystalline and twinned specimens. Although the hydrogen-charged single-crystalline specimen exhibited a quasi-cleavage, the presence of a twin boundary induced a premature failure at the twin boundary interface. Flat-facetted features due to the twin boundary separation had linear steps in the three $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ directions, which corresponded to the intersections between the twin plane and the other $\{111\}$ close-packed planes of austenite. Matching halves of the fracture surface along the three directions perpendicular to the linear steps, *i.e.* $\langle 11\bar{2} \rangle$ on the (111) twin plane, revealed two sets of concavity–flat surface and a peak-and-valley correspondence. In addition, electron backscatter diffraction analysis of the substructures below the fracture surfaces revealed that martensite variants developed mainly with their habit planes parallel to the most favourably shear-stressed plane in each crystal, and they grew towards the concavities on the fracture surfaces. These findings suggest that the hydrogen-induced twin boundary separation is triggered by cracks generated by the high hydrogen concentration at the twin boundary due to deformation-induced martensitic transformation, and this is followed by coalescence of cracks through hydrogen-enhanced alternating shear on the slip planes situated symmetrically with respect to the twin boundary.

Keywords: metastable austenitic steel; hydrogen embrittlement; twin boundary; martensitic transformation; micro-tensile testing.



Received on Jul. 28, 2021; Accepted on Aug. 19, 2021; originally published in ISIJ Int., Vol.59, 2019, No.5, pp.927-934 and reprinted at the request of the ISIJ Editorial Board as it received the Sawamura Award in March 2021.

* Corresponding author. E-mail: mine@msre.kumamoto-u.ac.jp, Address: Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami Chuo-ku Kumamoto 860-8555



© 2022 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

マイクロ引張試験を用いた304型ステンレス鋼の水素誘起双晶境界分離の結晶学的評価

植木 翔平¹⁾・古賀 薫²⁾・峯 洋二³⁾*・高島 和希⁴⁾

Crystallographic Characterisation of Hydrogen-induced Twin Boundary Separation
in Type 304 Stainless Steel Using Micro-tensile Testing
Shohei UEKI, Kaoru KOGA, Yoji Mine and Kazuki TAKASHIMA

1. 緒言

水素エネルギー利用機器システムの安全性を確保するためには、水素脆化機構の本質的な理解が重要な課題である。水素産業界では、水素脆化感受性が低いことから、316L型ステンレス鋼のような安定オーステナイト鋼が使用されている。オーステナイト系ステンレス鋼のNi含有量の減少は原価削減のみならず、高強度化にも有効である。しかしながら、オーステナイト鋼における水素脆化感受性はオーステナイト相の安定性に強く依存することが報告されている¹⁻⁴⁾。オーステナイト安定度の低下は、水素富化環境下において平坦ファセットおよび擬へき開の発生を増加させ⁵⁻⁸⁾、単調⁵⁻¹⁰⁾および繰返し荷重負荷下¹¹⁻¹⁵⁾における力学特性の低下を招く。304型鋼のようなNi含有量の低い準安定オーステナイト鋼は、変形誘起マルテンサイト変態に起因して著しい水素脆化を起こす⁵⁻¹⁵⁾。水素チャージした304型鋼の単結晶試験片を用いたマイクロ引張試験により、変形過程で形成されるマルテンサイト／オーステナイト層状組織の晶へき面に沿って擬へき開が起こることが示されている¹⁶⁾。一方、平坦ファセットの形成は双晶境界の分離によるものとされている^{6-8,17-19)}。Caskeyは双晶境界の分離には次のような特徴が現れると報告している^{6,17)}。単一の平坦ファセットは単一の結晶粒に亘っている。平坦ファセット上には3組の{111}トレースが現れ、1組のトレースは他よりも明瞭である。Caskeyは破面観察に基づいて、トレースがすべり、変形誘起 ϵ または α' マルテンサイトとファセット面の交線に由来するとしている。しかしながら、双晶境界と変形誘起マルテンサイトの相互作用を

示す直接的な証拠は報告されていない。また、Jacksonら¹⁸⁾は、変形誘起マルテンサイトの関与を必要としない水素誘起き裂進展機構を提唱している。水素誘起双晶境界分離は、変形帯と双晶境界の交差部に形成された多くの微小空洞の連結によって進行することが示唆されている。最近、著者らは、304型鋼の双晶からなる微小試験片に水素プリチャージを施して疲労き裂進展試験を実施し、電子線後方散乱回折 (EBSD) を用いて疲労破面のマッチングを精査した¹⁹⁾。平坦ファセット破面ともう片方の破面に発達した微視組織は、大部分がマルテンサイトとオーステナイトの組み合わせであることが判明した¹⁹⁾。また、変形誘起マルテンサイト変態が容易に起こる低温ほど、平坦ファセット特徴がより高頻度で現れている¹⁸⁾。これらのことは、準安定オーステナイト鋼の水素誘起双晶境界分離において変形誘起マルテンサイト変態が決定的な役割を果たすことを示唆している。

化学的駆動力によって起こるマルテンサイト変態では、 $(111)_A // (011)_M$, $[\bar{1}01]_A // [\bar{1}\bar{1}1]_M$ で表される Kurdjumov-Sachs (K-S) 方位関係をもって、1つのオーステナイト粒から24通りのマルテンサイトバリエーションが生成し得る。ここで、添字のAとMはそれぞれオーステナイトとマルテンサイトを示す。マルテンサイト変態が力学的駆動力による補助を受ける場合、最大の分解せん断応力が作用する $\{111\}_A <\bar{1}\bar{1}2>_A$ への第一せん断によって形成される晶へき面を共有するマルテンサイトバリエーションが選択されることが示されている^{20,21)}。すなわち、変形中のマルテンサイトのバリエーション選択は応力の方向と母相のオーステナイトの結晶方位との関係に強く依存する。そこで、本研究では、平坦ファ

原著論文: ISIJ Int., Vol.59 (2019), No.5, pp.927-934, 澤村論文賞受賞論文 (2021年表彰)

2021年7月28日受付 2021年8月19日受理 (Received on Jul. 28, 2021; Accepted on Aug. 19, 2021; originally published in ISIJ Int., Vol.59, 2019, No.5, pp.927-934 and reprinted at the request of the ISIJ Editorial Board as it received the Sawamura Award in March 2021.)

1) 熊本大学大学院生 (現: 島根大学) (Graduate student, Kumamoto University, now Shimane University)

2) 熊本大学大学院生 (現: 京セラインダストリアルツールズ (株)) (Graduate student, Kumamoto University, now KYOCERA Industrial Tools Corporation)

3) 熊本大学大学院先端科学研究部 (Department of Materials Science and Engineering, Kumamoto University)

4) 熊本大学大学院先端科学研究部 (現: 熊本大学国際先端科学技術研究機構) (Department of Materials Science and Engineering, Kumamoto University, now International Research Organization for Advanced Science and Technology, Kumamoto University)

* Corresponding author. E-mail: mine@msre.kumamoto-u.ac.jp, Address: Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami Chuo-ku Kumamoto 860-8555



© 2022 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja).

セット特徴の表面形状と変形によって発達するマルテンサイト構造の関係に注目して、水素プリチャージを施した304型準安定オーステナイト鋼の双晶からなる双結晶試験片を用いてマイクロ引張試験により評価した。

2. 実験方法

本研究では、市販のオーステナイト系ステンレス鋼JIS-SUS304を用いた。供試鋼の化学成分は、0.05C, 18.54Cr, 8.09Ni, 0.58Si, 1.24Mn, 0.025P, 0.003S (mass%), 残部Feである。1403 Kに加熱後、その温度で2 h保持し、水冷することにより、平均結晶粒径が数十 μm の粗大粒材を得た。この粗大粒材をエメリー紙およびダイヤモンドペーストを用いて研磨し、厚さ約30 μm の箔状試料とした。EBSD解析のために、試料の両表面に電解研磨を施した。EBSD検出器を搭載した走査型電子顕微鏡 (SEM) ならびにTSL OIMソフトウェア (v.7.1.0.) を用いて結晶方位を同定した。集束イオンビーム (FIB) 加工装置を用いて平行部寸法が $\sim 20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ のマイクロ引張試験片を作製した。この際、引張方向 (LD) が [111] に平行になるように単結晶 (SC) 試験片および双晶からなる双結晶 (TW) 試験片を準備した。TW試験片に関しては、双晶境界がLDに垂直になるようにした。Fig.1はTW試験片の形状を示す。ここで、接尾辞“-U”および“-H”は、それぞれ未チャージ材および水素チャージ材を表す。TW-UおよびTW-Hの試験片表面 (Figs.1 (a) および 1 (b) 中の白破線で囲った領域) において、双晶境界に沿って少量のマルテンサイトがみられる。これはFIB加工によりマルテンサイトが誘起されやすいためである。これに対して、TW-H' では双晶境界に沿ったマルテンサイトは観察されなかった (Fig.1 (c))。水素チャージは、pH = 3.5の硫酸水溶液を用いて、電流密度 27 A m^{-2} 、液温353 Kにて陰極チャージ法により行った。拡散速度の予測⁴⁾に基づいて、厚さ20 μm の試験片全体が水素で飽和されるようにチャージ時間を決定した。この条件下での304型鋼の飽和水素濃度は $\sim 100 \text{ mass ppm}$ である¹⁶⁾。試験片平行部の支持部をレーザ加工により切断し、水素チャージ後3時間以内に引張試験を開始した。引張試験は室温、大気中にて変位速度 $0.1 \mu\text{m s}^{-1}$ (初期ひずみ速度 $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ に相当) で行った。装置の詳細は文献²²⁾に記載している。時間の関数としてひずみを動的に計測するため、光学顕微鏡 (OM) を用いて引張試験中の試験片平行部を記録した。破断後のEBSD解析のために、一部の試験片はFIB加工により縦断面を割り出した。加速電圧20 kV、ステップサイズ0.08 μm の電子線走査により結晶方位を決定した。TW-H' 試験片において形成された平坦破面について、Alicona Imaging GmbH製ソフトウェアMeX 5.1を用いて3次元 (3D) 形状解析を行った。3Dステレオ画像は、対象とする領域のSEM像とそれに対して $\pm 6^\circ$ 傾斜したものの3つの

SEM像により構築した。また、加速電圧30 kV、ステップサイズ0.008 μm の条件で透過EBSD (t-EBSD) モードにて、平坦破面の組織を精査した。t-EBSDの試料は、FIBを用いて平坦破面に対して垂直に採取した。

3. 実験結果および考察

Fig.2はマイクロ引張試験により得られた公称応力 (σ_0) - 公称ひずみ (ϵ_0) 曲線から算出した、真応力 (σ_T) - 真ひずみ (ϵ_T) 曲線を示す。ここで、 σ_T および ϵ_T は、 $\sigma_T = \sigma_0 (1 + \epsilon_0)$ および $\epsilon_T = \ln (1 + \epsilon_0)$ の式を用いて算出した。これらの式は、一様伸びの範囲に対して適用可能であるため、塑性不安定以前の $\sigma_T - \epsilon_T$ 挙動を対象とする。曲線中の矢印で示す点が、各試験片においてくびれが生じた点すなわち塑性不安定の開始点を示している。SCおよびTWの水素チャージ材は、両試験片とも塑性不安定が開始する以前に破断した。多結晶材の試験片²³⁾と同様に、SCおよびTW試験片において固溶水素による流動応力の増加と破断伸びの減少がみられる。SC試験片の降伏応力は、水素により $\sim 267 \text{ MPa}$

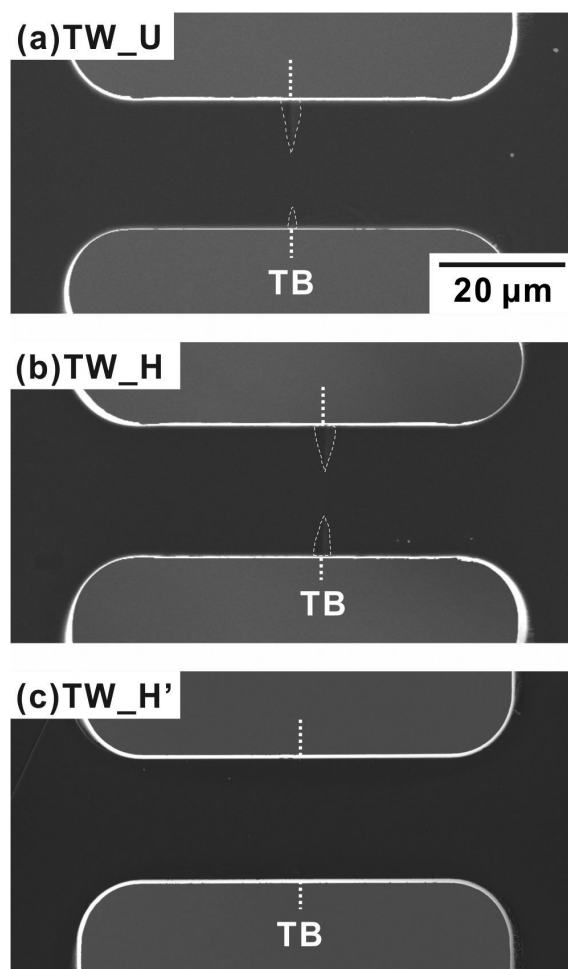


Fig. 1. SEM images of the (a) TW-U, (b) TW-H and (c) TW-H' specimens in the initial state. Region marked by arrows in (a) and (b) show a small fraction of martensite, and TB indicates the twin boundary.

から~448 MPaに増加した。[123] 荷重軸のSC試験片でも同様に水素により降伏応力が~169 MPaから~231 MPaへと増加している¹⁶⁾ ことより、水素による固溶強化に起因しているものと考えられる。SC-U試験片は、降伏後にほぼ直線的な硬化挙動を示したが、SC-H試験片は2段階の加工硬化挙動を示した。また、SC-H試験片では、第2段階の加工硬化率が著しく増加した。未チャージ材同士を比較すると、降伏点直後の加工硬化率はTW-U試験片の方がSC-U試験片よりも高い。このことは、双晶境界が加工硬化挙動の初期段階に影響を及ぼすことを示している。また、TW-H試験片はSC-H試験に比べて高い加工硬化率を示し、加工硬化の第2段階に到達する前に破断している。このことは、双晶境界の存在は、水素ブリチャージ条件下において破壊過程を助長させることを意味している。

Fig.3に[111] 荷重軸のSC-UおよびSC-H試験片の変形過程を示す。SC-Uでは、降伏直後に2方向のすべりステップが観察され、これらは最大および2番目に高いせん断応力が作用する{111}に対応していた(Fig.3 (a))。[123] 荷重軸のSC-U試験片¹⁶⁾とは異なり、[111] 荷重軸のSC-U試験片の応力-ひずみ挙動には容易すべり段階は現れなかった(Fig.2)。これは、[111] 荷重軸において3つの{111}_Aにほぼ等価なせん断応力が作用することに起因している。SC-U試験片の真ひずみが0.23のとき、すべりステップとは異なる不明瞭な起伏が現れ始めた(Fig.3 (b))。この起伏は、Tsuruiら²⁴⁾によって報告されているように、マルテンサイト変態に起因しているものと考えられる。SC-H試験片に関しては、降伏直後にすべり帯が発達することなく、不明瞭な起伏が現れた(Fig.3 (c))。Pontini and HermidaによるX線回折測定²⁵⁾では、304型ステンレス鋼において水素チャージにより積層欠陥エネルギーが低下することが示されている。これらのことは、水素によってマルテンサイト変態に必要な力学的駆動力が減少し、加工硬化の初期段

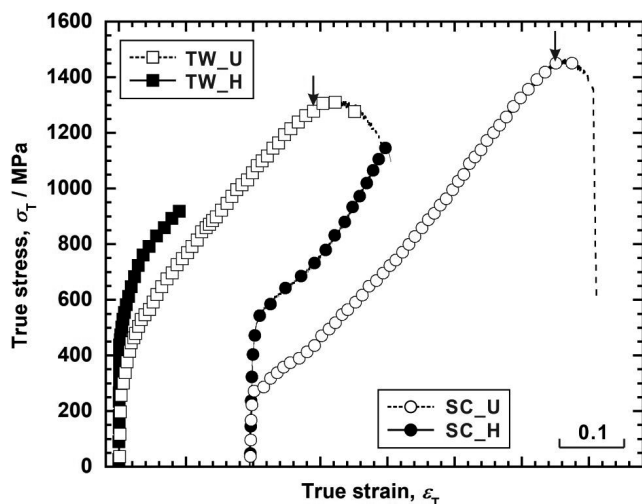


Fig. 2. True stress-strain curves for the (a) SC and (b) TW specimens.

階でマルテンサイト変態が起こったことを示唆している(Fig.2)。実際に、[110] 近傍に荷重軸をもつSC-H試験片では、変形の初期段階でマルテンサイト変態が起こっている¹⁶⁾。[111] 荷重軸のSC-H試験片の第2段階では、複数のせん断系の活動と同時に、不明瞭な起伏が試験片の平行部全体に広がっていく様子が観察された(Fig.3 (d))。

Fig.4にSC-UおよびSC-H試験片の破壊形態ならびに変形組織を示す。Table 1は{111}_A<112>_Aせん断系の活動を仮定して、オーステナイト母相の各{111}_A最密面での最大シュミット因子を比較している。この表は、SC-UおよびSC-H試験片で形成されるマルテンサイトバリエーションの予想に用いられる。ここで、{111}_A面は、シュミット因子の大

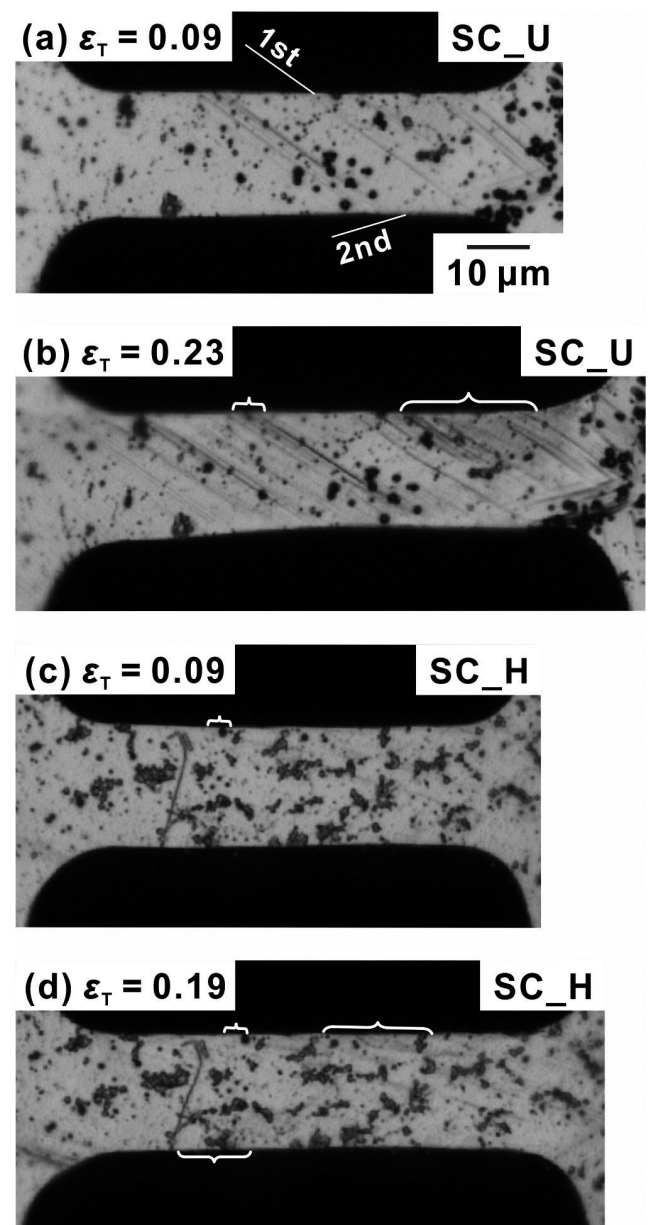


Fig. 3. Optical micrographs showing the deformation processes of the (a and b) SC-U and (c and d) SC-H specimens. The flecks on the specimen surface are debris arising from cutting the supporting members for the gauge section using laser beam.

きい順にCP-1からCP-4とラベル付けされている。Figs.4 (a) および4 (b) における挿入図は、破断後のSC-UおよびSC-H試験片におけるマルテンサイトバリエントを色分けしたEBSDマップである。Figs.4 (c) および4 (d) はそれぞれFigs.4 (a) および4 (b) のEBSDマップに対応するマルテンサイトの $(011)_M$ 極点図を示す。EBSD解析により、CP-1、CP-2およびCP-3に平行な晶へき面を有するマルテンサイトバリエントがSC-UおよびSC-Hの両試験片において形成されたことが示されている。マルテンサイト変態において最密面グループで分類した場合、バリエント選択性に違いはみられない。

Figs.5 (a) および5 (b) はそれぞれ $[111]$ 荷重軸を有するSC-UおよびSC-H試験片の破面を示す。SC-U試験片は、著しくくびれを伴うせん断破壊を示した (Fig.5 (a))。一方、SC-H試験片の破面は、擬へき開により特徴づけられ、CP-1、CP-2およびCP-3のマルテンサイトバリエントの晶へき面に対応するステップを有している (Fig.5 (b))。 $[123]$ 荷重軸のSC-H試験片¹⁶⁾と同様に、 $[111]$ 荷重軸においても変形中に形成されたマルテンサイトの晶へき面に沿って、水素誘起擬へき開が起こった。また、水素助長プラナースペリ²⁶⁾に起因して、マルテンサイト変態が起こる領域が抑制されていることは注目すべき特徴である。水素を含有

するオーステナイトがマルテンサイトに変態するとき、その中で余剰水素が生成され、周囲を取り囲むオーステナイトへと拡散する。これは、マルテンサイトではオーステナイトに比べて水素の拡散性が高く、一方で水素の固溶度が低いこと²⁷⁾に起因している。これらのことを考慮すると、残留オーステナイトにおける余剰水素がすべりの局在化を助長することで、SC-H試験片の第2段階の加工硬化率を増加させ (Fig.2)、最終的にCP-1、CP-2およびCP-3面に沿った擬へき開による早期破壊をもたらすことが考えられる (Fig.5 (b))。

Fig.6はTW-U試験片の変形過程および破壊形態を示す。

Table 1. Highest Schmid factors of $\{111\}_A \langle 11\bar{2} \rangle_A$ shear systems in each shear plane of the SC-U and SC-H specimens.

Specimen	Symbol	Shear plane	Shear direction	Schmid factor
SC-U	CP-1	$(\bar{1}11)_A$	$[121]_A$	0.33
	CP-2	$(1\bar{1}\bar{1})_A$	$[112]_A$	0.32
	CP-3	$(\bar{1}11)_A$	$[211]_A$	0.31
	CP-4	$(111)_A$	$[11\bar{2}]_A$	0
SC-H	CP-1	$(\bar{1}11)_A$	$[121]_A$	0.34
	CP-2	$(1\bar{1}\bar{1})_A$	$[211]_A$	0.31
	CP-3	$(\bar{1}11)_A$	$[112]_A$	0.29
	CP-4	$(111)_A$	$[11\bar{2}]_A$	0

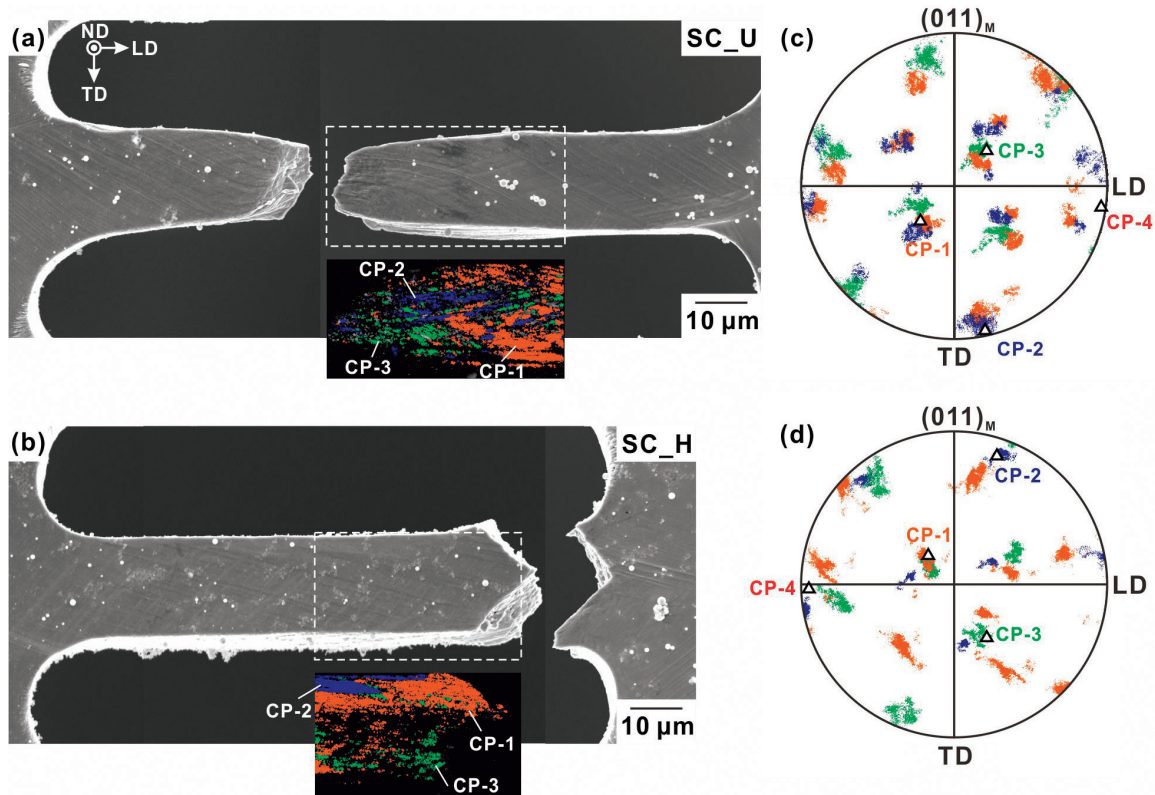


Fig. 4. SEM micrographs comparing the fracture morphology of the (a) SC-U and (b) SC-H specimens. The insets in (a and b) show the EBSD colour-coded maps—which distinguish martensite variants—taken in the areas marked by the boxes. The flecks on the specimen surface are debris arising from cutting the supporting members for the gauge section using laser beam. (c and d) $(011)_M$ pole figures of martensite corresponding to the colour-coded maps in (a and b), respectively (orange, blue, and green marks represent CP-1, CP-2, and CP-3, respectively). The areas in grey and black correspond to points indexed as austenite and non-indexed patterns, respectively. (Online version in color.)

TW-U試験片の加工硬化の初期段階では、双晶境界近傍に明瞭なすべり帯は発達していなかったが (Fig.6 (a)), 後期段階では双晶境界を越えて変形が広がった (Fig.6 (b))。最

終的に、TW-U試験片は著しいくびれを伴って右側の結晶粒内で破壊に至った (Fig.6 (c))。そのため、水素がない場合、双晶境界は主に加工硬化の初期段階に寄与する。

Fig.7にTW-HおよびTW-H'試験片の破壊形態を示す。水

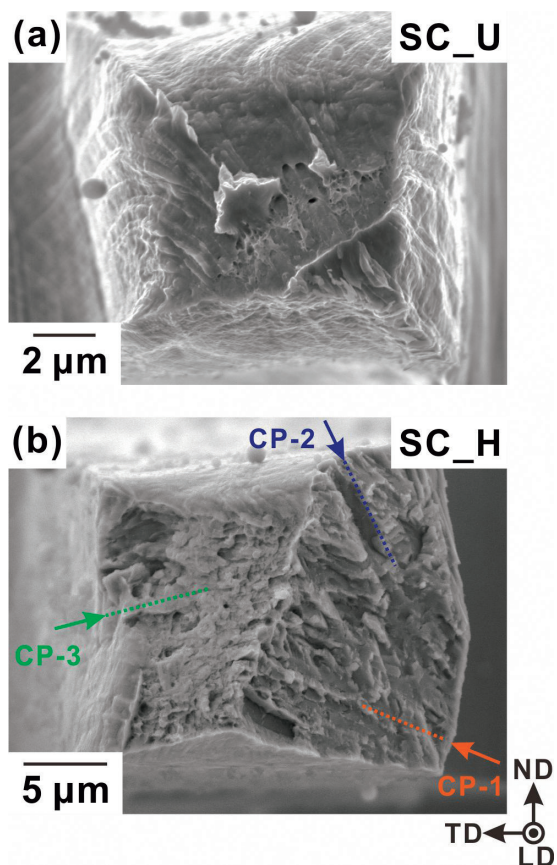


Fig. 5. SEM micrographs comparing the fracture surfaces of the (a) SC-U and (b) SC-H specimens. (Online version in color.)

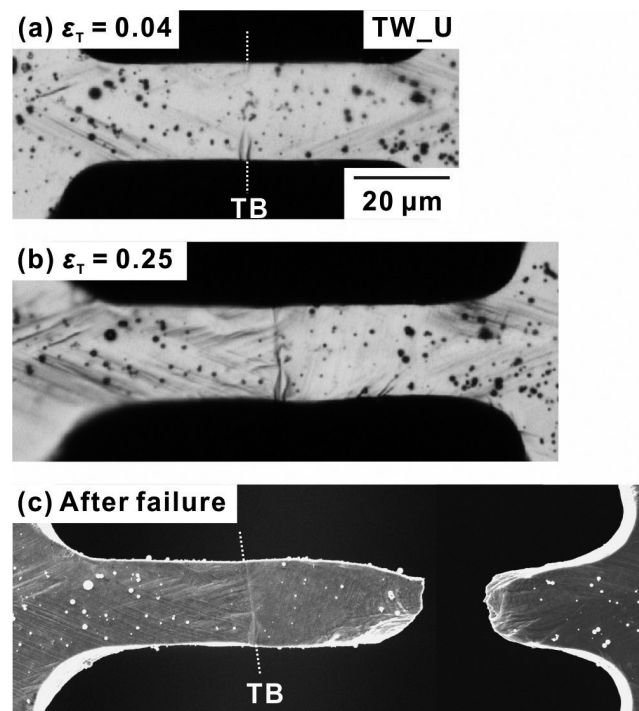


Fig. 6. (a and b) optical micrographs showing the deformation process and (c) SEM micrograph of fracture morphology after failure in the TW-U specimen. The flecks on the specimen surface are debris arising from cutting the supporting members for the gauge section using laser beam.

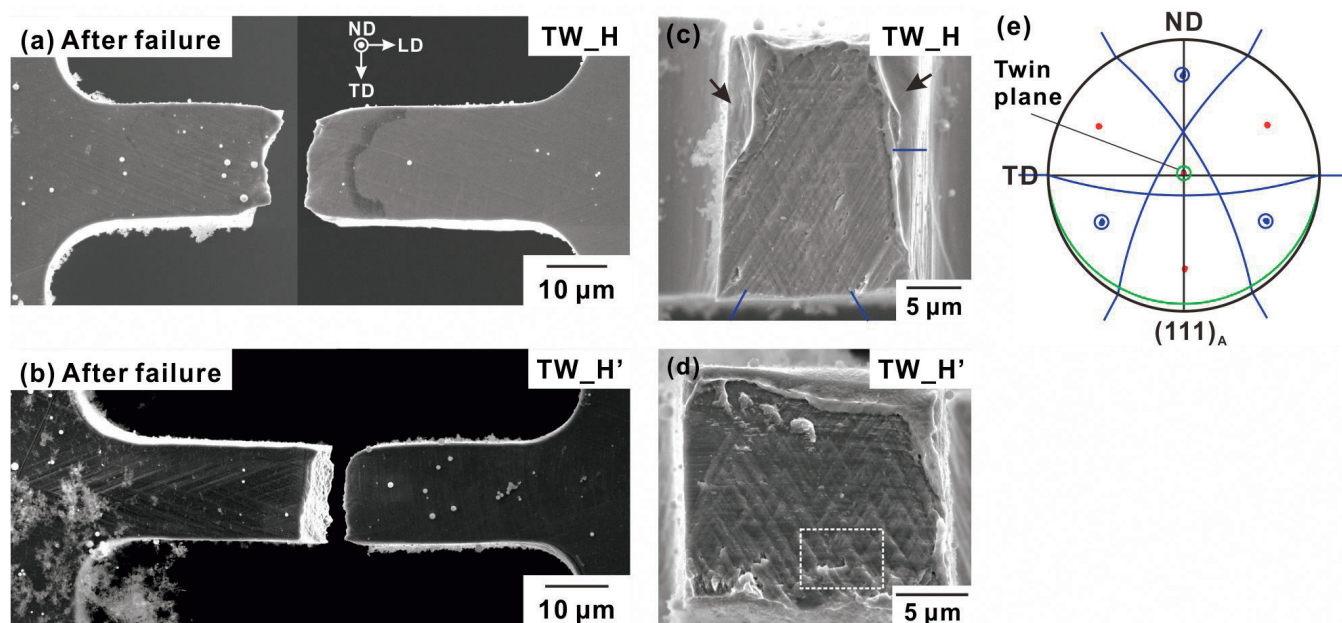


Fig. 7. SEM micrographs showing the fracture morphology of the (a and c) TW-H and (b and d) TW-H' specimens, (e) (111)_A pole figure of parent austenite corresponding to (c), obtained at the top surface using EBSD. The flecks on the specimen surface are debris arising from cutting the supporting members for the gauge section using laser beam. (Online version in color.)

素チャージした両TW試験片において、双晶境界で最終破壊が起こり (Figs.7 (a) および7 (b)), 破面は3方向の直線状ステップを伴う平坦ファセット特徴を示していた (Figs.7 (c) および7 (d))。Fig.7 (e) はTW-H試験片の荷重軸からみたオーステナイトの $(111)_A$ 極点図を示す。破面に観察された直線状ステップの3つの方向は、双晶面と両方の結晶における他の $\{111\}_A$ すべり面との交線方向と一致していた (Figs.7 (c) および7 (e))。TW-H試験片では、引張試験前にマルテンサイトが存在していた箇所にくびれが起こっているように見受けられる (Fig.7 (c) の矢印で示す箇所)。そのため、水素プリチャージ条件下であっても、既存のマルテンサイトは塑性変形が可能である。TW-H'試験片では、引張試験前に双晶境界近傍にマルテンサイトは存在しなかったが (Fig.1 (c)), 最終破壊部に同様のくびれが現れた (Fig.7

(d))。したがって、引張荷重が負荷される前の双晶境界近傍におけるマルテンサイトの存在の有無によって、破壊形態に顕著な違いは生じない。TW-H試験片はSC-H試験片よりも低いひずみで破壊に至った。このことは、水素誘起双晶境界分離が擬へき開破壊に先行して起こったことを意味している。また、TW試験片において双晶境界が荷重軸に平行に配している場合¹⁶⁾、水素誘起双晶境界分離は起こらず、各結晶粒における優勢なすべり系に沿った擬へき開破壊が起こることが明らかにされている。そのため、水素誘起双晶境界分離と擬へき開は競合する水素脆化機構であり、これらの発動は荷重軸に対する双晶境界の方位関係に依存する。

Fig.8に3D-SEM解析に基づいたTW-H'試験片における破面プロファイルの対応関係を示す。Figs.8 (a) および8

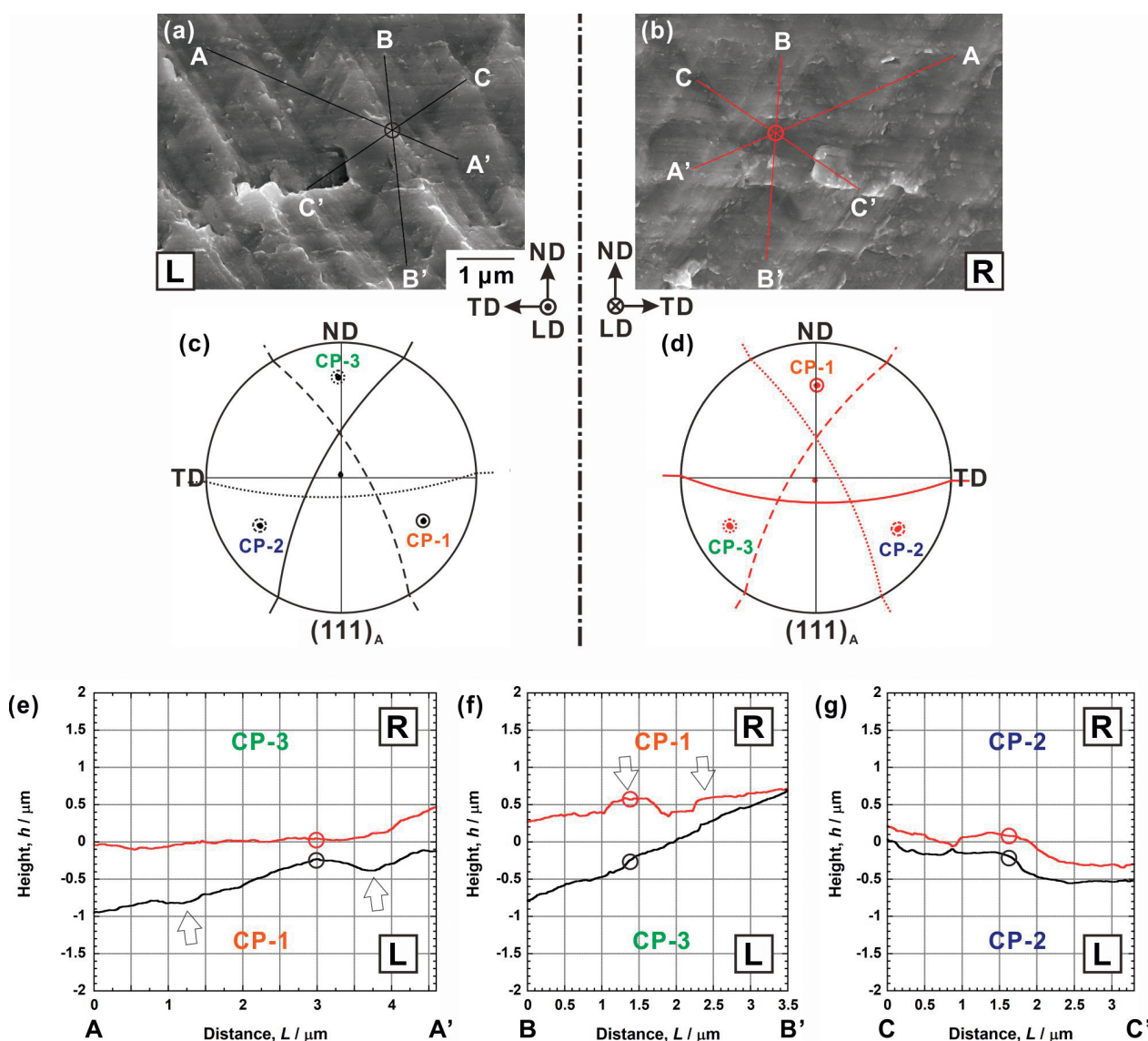


Fig. 8. SEM micrograph indicative of the fracture surface of the boxed region in Fig. 7 (d), and (b) the counterpart of (a), (c and d) $(111)_A$ pole figures of parent austenite in each crystal, which corresponding to (a and b), respectively (solid-, broken- and dotted-lines correspond to the CP-1, CP-2, and CP-3 planes, respectively). The matching of the line profiles for (e) A-A', (f) B-B' and (g) C-C' in each fracture surface of (a and b), where circled positions in (e, f and g) correspond to the triple point of lines in (a and b). (Online version in color.)

(b) はそれぞれ Figs. 7 (d) で囲った領域の平坦ファセット特徴とそれと対をなす破面の SEM 像を示す。Figs. 8 (c) および 8 (d) は、それぞれ左側 (L) および右側 (R) の結晶において荷重軸に沿って観察したオーステナイトの (111) 極点図である。Figs. 8 (e), 8 (f) および 8 (g) におけるラインプロファイルは、両破面 (Figs. 8 (a) および 8 (b)) について解析されたもので、それぞれ A-A', B-B', および C-C' に対応している。これらの方向は直線状ステップに垂直であり、すなわち (111) 双晶面上の $\langle 11\bar{2} \rangle$ と一致する。各結晶における A-A' に垂直な直線状ステップは、L 側では双晶面と CP-1 面との交線に、R 側では双晶面と CP-3 面との交線に対応する。また、L 側の破面には凹部が形成されており、これは R 側の破面の平坦部に対応している (Fig. 8 (e) 中の矢印で示す)。A-A' プロファイルの対応と同様に、B-B' プロファイルにおいても、凹部と平坦部の対応がみられる (Fig. 8 (f) 中の矢印で示す)。ここで、B-B' に垂直な直線状ステップは、R 側では双晶面と CP-1 面との交線に、L 側では双晶面と CP-3 面との交線に対応していた。一方、C-C' プロファイルの対応では、両破面でステップの凹凸が一致しており (Fig. 8 (g)), C-C' に垂直な直線状ステップは、各結晶粒における CP-2 面から構成されていた。

破面形状とマルテンサイト変態との関係をより詳細に調べるため、破面直下の下部組織に対して t-EBSD 解析を実施した (Fig. 9)。Figs. 8 (a) および 8 (b) の B-B' のラインに沿って両側の破面から対となる薄膜試料を採取した。Fig. 9 (a) は両側の破面から FIB 加工により採取した試料の断面 SEM 像である。図中の赤および黒の線は破面の輪郭をスケッチしたものであり、Fig. 8 (f) における B-B' プロファイルデータと良い一致を示している。Fig. 9 (a) の挿入図は、囲った領域についてオーステナイトとマルテンサイトバリエーションを色分けした EBSD マップを示す。それらに対応するマルテンサイトの (011) 極点図を Figs. 9 (b) および 9 (c) に示す。図には旧オーステナイト粒の (111) 極点を重ねて示してある。L および R の両結晶において、破面直下の下部組織にはマルテンサイトと残留オーステナイトからなる層状組織が観察された。各結晶では、マルテンサイト領域が変形帯に沿って分布しており、そこでは CP-1 マルテンサイトバリエーションが支配的であった。さらに、R 側の破面の凹部は破面下部組織において CP-1 マルテンサイトが分布している箇所に位置している (Fig. 9 (a) の挿入図中の矢印で示す)。各結晶において CP-1 マルテンサイトが形成されるとき、SC-H 試験片と同じ機構で、動的に形成されたマ

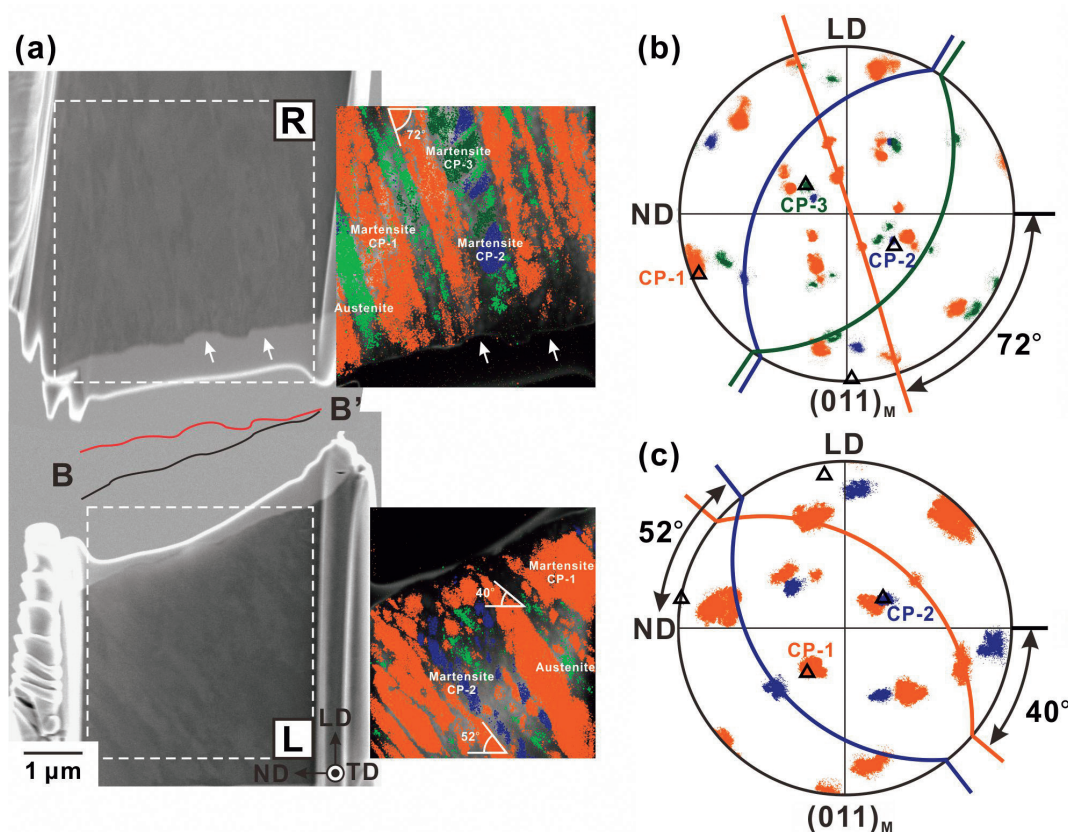


Fig. 9. (a) Matching of the SEM micrographs in the longitudinal cross-section parallel to the line of B-B' in Fig. 7. The insets in (a) show the EBSD colour-coded maps—which distinguish austenite and martensite variants—taken in the areas marked by the boxes in the L- and R-crystals. (b and c) (011)_M pole figures of martensite corresponding to the colour-coded maps of the R- and L- crystals in (a), respectively (orange, blue, and green marks represent CP-1, CP-2, and CP-3, respectively). (111)_A poles of parent austenite crystal are also shown as triangles, and they are labelled CP-1 to CP-3, respectively. (Online version in color.)

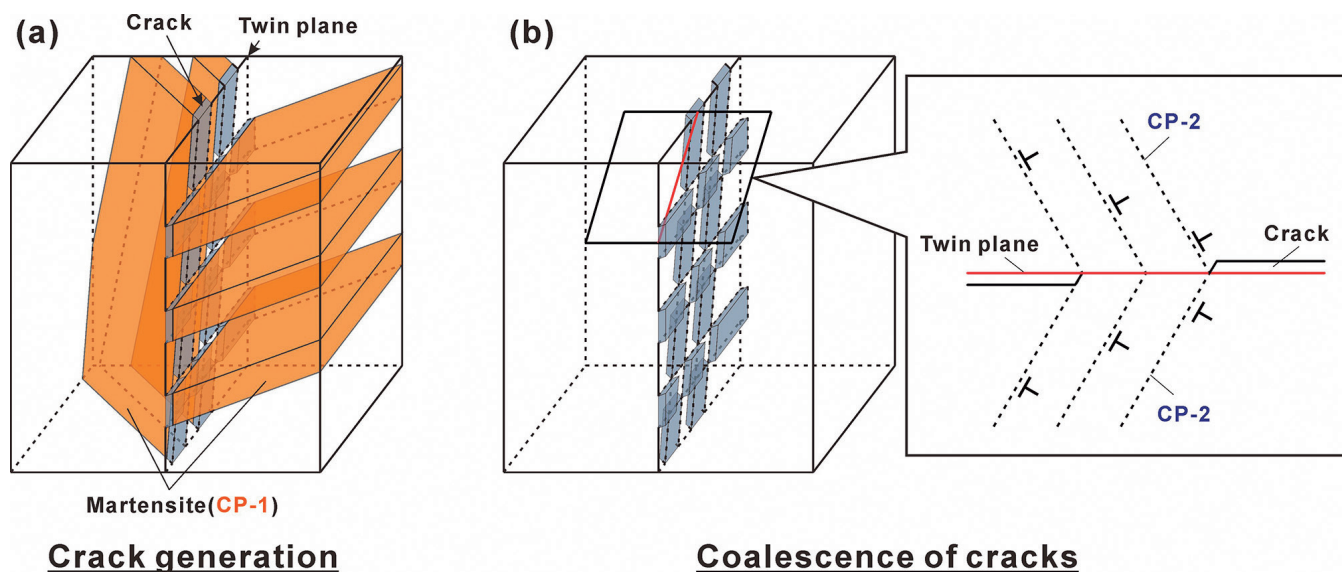


Fig. 10. Schematic illustration showing (a) the generation of cracks at the twin boundary due to the deformation-induced martensitic transformation, and (b) the coalescence of cracks through alternating shear on the CP-2 slip planes situated symmetrically with respect to the twin plane. (Online version in color.)

ルテンサイトから双晶境界を越えて隣接するオーステナイトに余剰水素が拡散することが可能である。著者らの先行研究¹⁹⁾において、水素誘起双晶境界分離はマルテンサイトとオーステナイトの境界で優先的に起こると報告されている。また、水素誘起き裂の磁気力顕微鏡観察に基づいて、 α' マルテンサイトは急速な水素の拡散経路となるだけでなく、マルテンサイト富化領域とオーステナイト富化領域との境界におけるき裂発生を促進することが議論されている²⁸⁾。このことは、余剰水素が双晶境界に集中することを支持している。ところで、双晶境界での残留オーステナイトにおける局所的な水素濃化は、転位の導入およびすべりの局在化を誘起する可能性がある。本研究で対象としている焼鈍双晶とは双晶の様式が異なるが、多量の変形双晶を導入したFe-18Mn-1.5Al-0.6C オーステナイト鋼の昇温脱離分析を用いた研究²⁹⁾により、転位および双晶境界から水素が脱離するための活性化エネルギーは、それぞれ $\sim 35 \text{ kJ mol}^{-1}$ および $\sim 62 \text{ kJ mol}^{-1}$ と推定されている。このことは、トラップされた水素の脱離は双晶境界よりも転位で容易に起こることを意味している。Ulmer and Altstetter³⁰⁾は、水素脆化に耐性のある310S型安定オーステナイト鋼であったとしても、高い水素濃度を有している場合、粒界割れが起こることを報告している。これらのことは、マルテンサイト変態による局所的な水素の集中が双晶境界の原子間結合力を低下させることで、CP-1マルテンサイトの晶へき面に沿った擬へき開を生じる前に双晶境界でのき裂生成を生じることを示唆している。

上述したようなき裂の発生が起こると仮定すると、Fig.10 (a) に模式的に示すように、CP-1マルテンサイトの形成に伴い双晶境界において局所的にき裂が形成される。

ここで、双晶面と両結晶におけるCP-2面との交線に対応するC-C'のプロファイルの対応では、両破面でステップの凹凸が一致していたこと (Fig.8 (g)) は特筆すべき事項である。また、CP-2マルテンサイトバリエーションは両結晶において破面下部組織における残留オーステナイト中に形成されていた。R側の結晶では、少量のCP-3マルテンサイトも形成されていた (Fig.9)。残留オーステナイトにおいて、余剰水素により助長されたすべりの局在化は、双晶境界に形成されたき裂先端への高い応力集中をもたらし、急速なき裂の連結を引き起こすことが考えられる。この機構によって、CP-2およびCP-3のマルテンサイトバリエーションは最終破壊と関連して補完的に形成され则认为られる。304型鋼の繰返し荷重下における水素誘起双晶境界分離の先行研究¹⁹⁾では、き裂先端に高い応力が負荷される状態で水素は交互せん断によるき裂進展を促進することが報告されている。これらのことは、Fig.10 (b) に示すように、き裂の連結は双晶面に対称的に配したすべり面における水素助長交互せん断によって起こったことを示唆している。

4. 結言

水素誘起双晶境界分離を理解するために、304型準安定オーステナイト鋼の単結晶および双晶からなる双結晶試験片について、水素プリチャージの有無を変化させてマイクロ引張試験を実施した。結論を以下にまとめる。

- (1) 単結晶試験片の応力-ひずみ挙動において、未チャージ材はほぼ直線硬化挙動を示したが、水素チャージ材は2段階の加工硬化挙動を示した。双晶試験片の水素チャージ材は加工硬化の第2段階に移行する前に早期

破壊を起こした。水素プリチャージ条件下では、荷重軸に垂直な双晶境界の存在は、破壊様式を擬へき開から双晶境界分離を伴う早期破壊へと変化させる。

- (2) 水素誘起双晶境界分離によって形成された平坦ファセット破面上には、双晶面と他のオーステナイトの{111}との交線に対応する3方向の直線状ステップが観察された。直線状ステップに対して垂直な3方向にとった破面プロファイルのマッチングは、2組は凹部と平坦部の組み合わせを、1組は凹凸が一致する組み合わせを示した。破面下部組織には、各々の結晶において最大せん断応力面に平行な晶へき面をもつマルテンサイトバリエーションが主に発達しており、これらは破面のステップの凹部に向かって広がっていた。
- (3) 破面下部組織のt-EBSD解析と破面3D-SEM解析結果に基づいて、次のような水素誘起双晶境界分離機構を提案する。変形誘起マルテンサイト変態に起因する双晶境界での局所的な水素濃度の集中が割れの契機となる。続いて双晶面に対称的に配したすべり面上で水素助長交互せん断が起り、き裂が連結することで双晶境界分離を生じる。

謝辞

本研究の一部は鉄鋼研究振興助成ならびに池谷科学技術振興財団の支援を受けて実施したものである。

文 献

- 1) L. Zhang, M. Wen, M. Imade, S. Fukuyama and K. Yokogawa: *Acta Mater.*, **56**(2008), 3414.
- 2) T. Kanezaki, C. Narazaki, Y. Mine, S. Matsuoka and Y. Murakami: *Int. J. Hydrog. Energy*, **33**(2008), 2604.
- 3) C. San Marchi, T. Michler, K. A. Nibur and B. P. Somerday: *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**(2010), 9736.
- 4) Y. Mine and T. Kimoto: *Corros. Sci.*, **53**(2011), 2619.
- 5) C. L. Briant: *Metall. Trans. A*, **10**(1979), 181.
- 6) G. R. Caskey, Jr.: Hydrogen Compatibility Handbook for Stainless Steel, E. I. du Pont de Nemours & Co., Savannah River Laboratory, Aiken, SC, (1983), DP-1643.
- 7) G. Han, J. He, S. Fukuyama and K. Yokogawa: *Acta Metall.*, **46**(1998), 4559.
- 8) D. Sun, G. Han, S. Vaodee, S. Fukuyama and K. Yokogawa: *Mater. Sci. Technol.*, **17**(2001), 302.
- 9) R. B. Benson Jr., R. K. Dann and L. W. Roberts Jr.: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **242**(1968), 2199.
- 10) H. Hanninen and T. Hakarainen: *Metall. Trans. A*, **10**(1979), 1196.
- 11) L. W. Tsay, M. C. Young and C. Chen: *Corros. Sci.*, **45**(2003), 1985.
- 12) D. Eliezer, D. G. Chakrapani, C. J. Altstetter and E. N. Pugh: *Metall. Trans. A*, **10**(1979), 935.
- 13) R. Liu, N. Narita, C. Altstetter, H. Birnbaum and E. N. Pugh: *Metall. Trans. A*, **11**(1980), 1563.
- 14) G. Schuster and C. Altstetter: *Metall. Trans. A*, **14**(1983), 2085.
- 15) Y. Mine, C. Narazaki, K. Murakami, S. Matsuoka and Y. Murakami: *Int. J. Hydrog. Energy*, **34**(2009), 1097.
- 16) Y. Mine, K. Koga, O. Kraft and K. Takashima: *Scr. Mater.*, **113**(2016), 176.
- 17) G. R. Caskey Jr.: *Scr. Metall.*, **11**(1977), 1077.
- 18) H. Jackson, C. San Marchi, D. Balch, B. Somerday and J. Michael: *Metall. Mater. Trans. A*, **47**(2016), 4334.
- 19) S. Ueki, Y. Mine and K. Takashima: *Corros. Sci.*, **129**(2017), 205.
- 20) Y. Higo, F. Lecroisey and T. Mori: *Acta Metall.*, **22**(1974), 313.
- 21) M. Kato and T. Mori: *Acta Metall.*, **24**(1976), 853.
- 22) T. Ito, Y. Mine, M. Otsu and K. Takashima: *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **80**(2016), 22 (in Japanese).
- 23) Y. Mine, K. Hirashita, M. Matsuda, M. Otsu and K. Takashima: *Corros. Sci.*, **53**(2011), 529.
- 24) T. Tsurui, S. Inoue, K. Matsuda, H. Ishigaki, K. Murata and K. Koterazawa: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **50**(2001), 1115 (in Japanese).
- 25) A. E. Pontini and J. D. Hermida: *Scr. Mater.*, **37**(1997), 1831.
- 26) Y. Mine and Z. Horita: *Mater. Trans.*, **53**(2012), 773.
- 27) Y. Mine, Z. Horita and Y. Murakami: *Acta Mater.*, **57**(2009), 2993.
- 28) L. Zhang, B. An, S. Fukuyama, T. Iijima and K. Yokogawa: *J. Appl. Phys.*, **108**(2010), 1.
- 29) K. H. So, J. S. Kim, Y. S. Chun, K. T. Park, Y. K. Lee and C. S. Lee: *ISIJ Int.*, **49**(2009), 1952.
- 30) D. G. Ulmer and C. J. Altstetter: *Acta Metall. Mater.*, **39**(1991), 1237.