

# 水素を利用した高強度・高延性構造用合金の創製およびこれに関わる新知見

小川 祐平\*

## 1. はじめに

水素は、近未来のカーボンニュートラル実現に向けて最も注目を集めているエネルギーキャリアのひとつである。燃料電池自動車や水素ステーションなど、水素に関連する多くの機器やインフラでは、水素を70 MPa以上の高圧ガスの状態で貯蔵・利用している。これらで使用される構造用金属材料の強度設計で問題とされているのが、水素原子が金属材料中に侵入することで発生する機械的性質の劣化、いわゆる水素脆化である。図1に、ステンレス鋼 JIS-SUS304 を、室温の高圧水素ガス中で引張試験した際の応力-ひずみ特性と破断部の様相を示す<sup>(1)</sup>。水素ガス環境では、多くの延性材料に認められる破断部のくびれ(ネッキング)が生じることなく破壊に至り、引張強さ(強度)や破断伸び(延性)が大きく低下する。引張試験中に発生する脆化以外にも、水素はき裂や切欠きなど応力集中部を含む部材の靱性値、耐疲労破壊特性などの悪化を招く場合がある<sup>(2)(3)</sup>。マイクロ組織制御<sup>(4)</sup>、水素トラップ型析出粒子の分散<sup>(5)</sup>、耐水素透過コーティングの活用<sup>(6)</sup>などを通じて、これら広範な水素脆化現象の抑止と高強度耐水素材料の開発に向けた取り組みが長年に渡り継続されている。

現在稼働中の水素利用機器には、面心立方(FCC)結晶構造の組織を持つオーステナイト( $\gamma$ )系鉄鋼材料が最も広く利用されている。これは、フェライトやマルテンサイトなど体心立方(BCC)構造の組織と比較して FCC 格子中では水素の拡散係数が小さく<sup>(7)</sup>、応力負荷中の水素の侵入と材料中での移動が困難となることから、耐水素性が高いと考えられてきたためである。しかしながら、BCC 材料にはないオーステナイト系合金の特徴は、その塑性変形機構の多様性にある。常温下では、いわゆる転位の運動のみによってすべり変形を起こす BCC 材料に対し、FCC 材料では他の複雑な変形モー

ドが重畳して塑性変形を担い、その結果として水素脆化が引き起こされる場合がある<sup>(1)(2)(8)</sup>。

オーステナイト系合金において従来指摘されている代表的な水素脆化発現要因には、例えば以下のようなものがある。

- ①  $\alpha'$  (BCC)マルテンサイトへの塑性誘起変態<sup>(2)(8)</sup>
- ② 変形双晶の発生<sup>(9)</sup>
- ③  $\epsilon$  (最密六方:HCP)マルテンサイトへの変態<sup>(10)</sup>
- ④ 転位運動のプラナー化に伴う応力・ひずみ集中<sup>(11)(12)</sup>

①による水素脆化は、SUS304 や SUS316 などの合金を、オーステナイトの準安定温度域で変形させた場合に発現する(図1はその典型例である)。水素が予め材料中に添加されている場合、水素を多量に含んだ  $\gamma$  相が水素固溶度の小さい  $\alpha'$  相へと瞬時に変態を起こすことで、 $\alpha'$  相内は一時的に水素が過飽和な不安定状態となって破壊への感受性が増加す

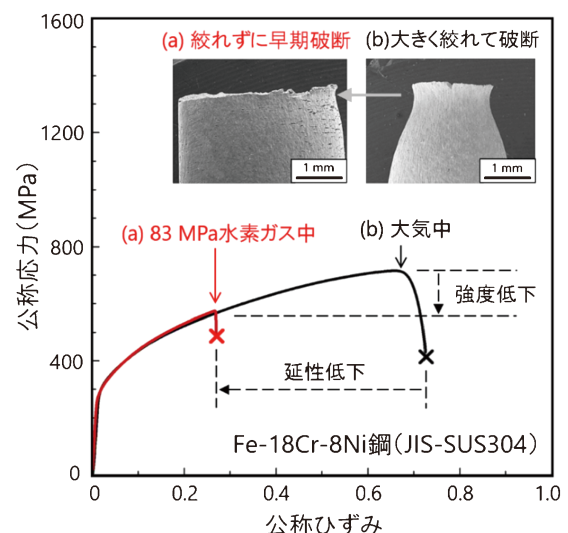


図1 オーステナイト系ステンレス鋼 JIS-SUS304 の大気中と高圧水素ガス環境における応力-ひずみ特性の一例<sup>(1)</sup>。(オンラインカラー)

\* 九州大学大学院 工学研究院 機械工学部門; 助教(〒819-0395 福岡市西区元岡744)  
 Development of Structural Alloys with Excellent Combination of Strength and Ductility via Utilizing Hydrogen as a Positive Constituent;  
 Yuhei Ogawa\* (\*Department of Mechanical Engineering, Kyushu University, Fukuoka)  
 Keywords: hydrogen embrittlement, austenite, strength, ductility, work-hardening, solid-solution hardening, deformation twinning  
 2022年2月24日受理[doi:10.2320/materia.61.325]

る<sup>(13)</sup>。また、水素ガス中のように外環境からの水素侵入が破壊の律速過程となる場合には、水素拡散係数の大きい $\alpha'$ 相が材料表面またはき裂の先端等に生成することで、材料中への水素侵入を促進する拡散パスとしても働く<sup>(14)</sup>。②～④による悪影響が現れるのは、Fe-Mnを主成分とする低積層欠陥エネルギー(SFE: Stacking fault energy)合金や、高窒素オーステナイト鋼および整合析出物を含む析出強化型合金においてである<sup>(9)-(12)(15)</sup>。塑性変形により生成した板状の双晶/ $\varepsilon$ 相の端部または粒界へとpile-upしたプラナー転位群の先端が、いずれも応力集中源として働く。一方、材料中に侵入した水素原子の振舞いとしては、金属原子間の結合力を低下させること(格子脆化モデル)<sup>(16)</sup>や、転位の運動特性を変化させて塑性ひずみ集中を引き起こすこと(局所変形助長モデル)<sup>(17)</sup>、相変態を促進/抑制すること<sup>(18)(19)</sup>、転位とともに材料中を移動すること(転位による水素輸送)<sup>(20)</sup>、応力集中箇所へと拡散・凝集すること(応力誘起拡散)<sup>(21)</sup>などが代表的なものである。上述したオーステナイト系合金特有の変形機構と、これら水素独自の作用によって結晶粒界、相界面、転位すべり帯内部等で局所的な水素濃度と応力・ひずみ集中が臨界条件に達した際、微視き裂が発生して延性低下に結びつくものと考えられている<sup>(17)</sup>。なお、これら種々の要因による粒界破壊や相界面破壊の発生は、10 mass%以上のMnを含む合金、その中でも特に $\gamma$ - $\varepsilon$ 相変態を起こす合金において頻繁に報告されている<sup>(9)(10)(22)</sup>。これは、Mn添加によって粒界のイントリンシックな結合力が低下する<sup>(23)</sup>ため、ならびにHCP構造を持つ $\varepsilon$ 相では塑性変形の異方性が大きく、内部応力の緩和が困難となるため<sup>(10)</sup>である。

以上のようにネガティブな側面が際立つ反面、水素には材料の機械的性質にポジティブな効果を与える場合も散見される。その一例は、水素固溶に伴う変形応力の上昇、すなわち固溶強化である<sup>(24)-(26)</sup>。実際に、純Ni<sup>(24)</sup>やNi-Cu合金<sup>(25)</sup>、ハイエントロピー合金<sup>(26)</sup>などのFCC系材料では、数10~100 mass ppmの水素添加によって粒界破壊を伴う延性低下が発生するものの、破壊に至る前の変形過程では著しい降伏応力および流動応力の上昇が確認されている。これに加え、一部の高Mn鋼やハイエントロピー合金では驚くことに、水素が均一伸びや破断伸びを僅かに向上させる場合があることも、最近になって報告され始めた<sup>(27)(28)</sup>。ただし、残念ながらこれらの材料では、延性向上の一方で水素による強度上昇効果(固溶強化)はほとんど得られていないのが現状である。

金属材料に第二元素を固溶させることで、原子間の結合力や相安定性、変形特性に変化が現れるのは、水素に限定された話ではない。それらの変化は、部材の形状や負荷状態、使用環境等の状況に応じ、材料にとってポジティブ/ネガティブいずれの影響因子にも転じる可能性を秘めていると言ってよい。例えば、燐(P)はよく知られた粒界脆化元素であるが、その優れた固溶強化能力から、薄鋼板の高強度化に利用される場合がある<sup>(29)</sup>。また、鉄鋼材料の組織制御や強化に不可欠な炭素(C)についても、100~300°Cの温度域では青熱脆性の引き金となる場合がある<sup>(30)</sup>。このような観点に立って今一度俯瞰すると、我々が把握している水素脆化という現

象は、水素固溶に伴う材料特性変化のネガティブな側面だけを切り取って見ていたものと捉えることができるであろう。仮に、上に挙げた種々の脆化因子を上手く抑え込みつつ水素によるポジティブな効果のみを抽出することができたならば、それこそが水素脆化問題を解決し得る革新的構造材料開発の糸口になるのではないかと著者らは考えている。

最近著者らの研究グループは、一般的な市販オーステナイト鋼においても、特定の条件下では水素による上記2種のポジティブな効果、すなわち固溶強化と伸びの向上が同時発現し、水素が材料の強度-延性バランスを大きく改善させることを見出した<sup>(31)</sup>。本稿ではそのような水素による特異な側面の事例を示しつつ、同現象について現状明らかとなっているメカニズムを概説する。また、オーステナイト合金の最も基本的な成分であるFe-Cr-Ni系に焦点を絞って水素による高強度・高延性化の発現条件を明らかにし、水素の有効利用を可能とするための合金開発について、将来の展望を述べる。

## 2. 材料への水素添加方法

材料特性に及ぼす水素の影響を正しく評価するためには、水素ガス中のように連続的水素供給が可能な環境中で材料試験を行うか、あるいは試験に先立ち、材料中に水素を固溶(水素チャージ)させておく必要がある。1960~1970年代に水素脆化に関する研究が急速に活発化して以来、後者の手法として広く用いられてきたのは、試験片を陰極、白金等を陽極として電解溶液中に浸漬して電流を付与する、いわゆる陰極電解法である<sup>(10)(24)(28)(32)(33)</sup>。陰極電解法では100 mass ppmを越える多量の水素を簡便にチャージすることができるが、その一方で試料表面における水素分子の析出や、表面近傍の急激な水素濃度勾配による転位・微小ポイド等の欠陥導入が懸念される。実際に、下記で著者らが取り扱う合金と同一の材料でも、陰極電解法で水素チャージを行った際には顕著な延性低下が認められる場合がある<sup>(28)(32)(33)</sup>。水素本来の影響とは異なる要因で材料特性が変化してしまうことを防ぐため、陰極電解法ではチャージ時の電流密度や温度、電解液の選択等を慎重に行うことが求められる。また、同手法では電解液の沸点の制約上、チャージ時の温度は最高でも80°C程度である。この制約により、特にオーステナイト合金のように水素拡散係数の小さい材料では、水素をチャージできる範囲が材料表面極近傍に限定されてしまうことも、陰極電解法が抱える問題点である。

これらの課題を解消すべく著者らが水素チャージに用いたのは、試験片をオートクレーブ中で高純度の水素ガス環境中に長時間曝す、高温・高圧水素ガス曝露法である<sup>(2)(31)</sup>。高温・高圧水素ガス曝露法では、300°C付近の高温で水素チャージを行うことによって水素の拡散を促し、直径/板厚が10 mm近くに達するような肉厚の試験片にも、表面に一切の損傷を与えることなく均一な水素濃度分布を実現することができる。また、チャージ時の圧力を調整することにより、水素濃度を自在にかつ目標とする値へと変化させられる点も、この水素添加手法が持つ大きな利点である。

### 3. 水素による高強度・高延性化

#### (1) 強度-延性バランス向上の実例

図2に示すのは、実際に高温・高圧水素ガス曝露法により～130 mass ppm(≈7300 at ppm)の水素を一様に添加したオーステナイト合金 Fe-24Cr-19Ni(JIS-SUS310S)における、応力ひずみ特性の一例である<sup>(31)</sup>。なお、この実験での水素チャージに用いた水素ガス曝露温度は270℃であり、水素濃度を変化させるために、ガス圧力は0.7, 11および100 MPaの3通りとしている。水素濃度の測定については、試験片が破断した後に均一変形部から小片を採取し、ガスクロマトグラフィ方式の昇温脱離分析により実施した。

図2を見ると、Fe-24Cr-19Ni(mass%)を主成分とするオーステナイト鋼では、降伏応力、引張強さ、均一伸び、破断伸びの全てが水素添加によって大きく向上しており、まさに先述のような水素による強度上昇と延性向上効果の双方が見事に同時実現された実例であると言ってよい。また、そのような高強度・高延性化のレベルは、水素濃度が高くなるにつれて単調に上昇する傾向にあった。一方、破断時の局部伸び、すなわち絞りだけは、水素添加によって幾分低下する。ただし、その低下量は水素未添加時と比較して10%未満に過ぎず、図2中に示すように破壊形態は多くの延性材料に認められるカップ・アンド・コーン破壊およびディンプル破面のままである。すなわち、この材料では冒頭で挙げたオーステナイト合金特有の水素脆化機構はいずれも発現しておらず、水素チャージ状態においても十分な局部延性を保持していると判断できる。

#### (2) 合金成分の影響

図2と同様の実験を、CrおよびNi含有量が異なる数種の市販材料に対して行った結果<sup>(34)</sup>を、図3に示す。なお、これら4種の材料はいずれも室温において安定なオーステナイト相を持つ(マルテンサイト変態を起こさない)合金であり、図3では強度-延性バランスの指標として、引張強さ

と均一伸びの積を縦軸にとって整理してある。

水素添加に伴う強度-延性バランスの向上はいずれの材料においても多少認められるが、その程度は材料の化学成分に強く依存していることが分かるであろう。図3の結果を基にすると、水素による強度-延性バランスの向上をより効果的に発現させるためには、2つの条件が満たされていることが必要であると言える。第一の条件は、20 mass%前後の多量のCrが、合金元素として添加されていることである。実際に、Crを含まないFe-00Cr-36Ni(Invar36)合金に比べ、18～24%のCrを含むその他3種の合金では、水素による強度-延性バランスの上昇量は明らかに大きい。

第二の条件は、Cr量に対してNi量が比較的少量に抑えられていること、すなわち、Cr/Ni比が大きいことである。一例として、Fe-18Cr-35Ni(Incoloy330)合金では20%に近い

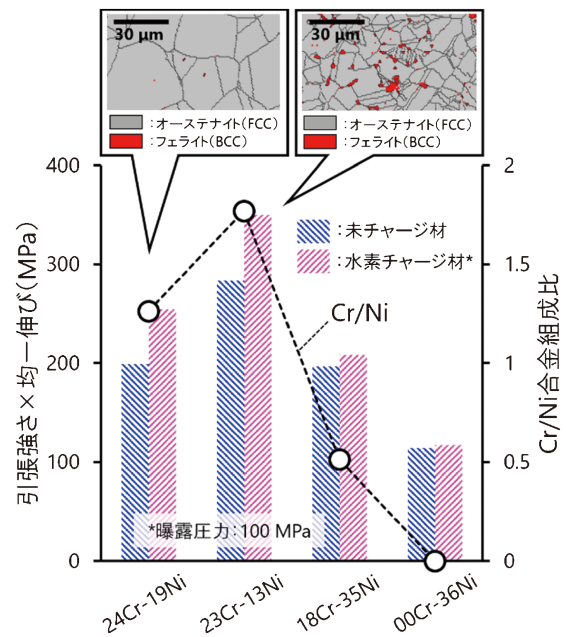


図3 水素による高強度・高延性化に対する合金成分の影響<sup>(34)</sup>。Cr量およびCr/Ni比に依存して水素による「引張強さ×伸び」の上昇量が変化する。(オンラインカラー)

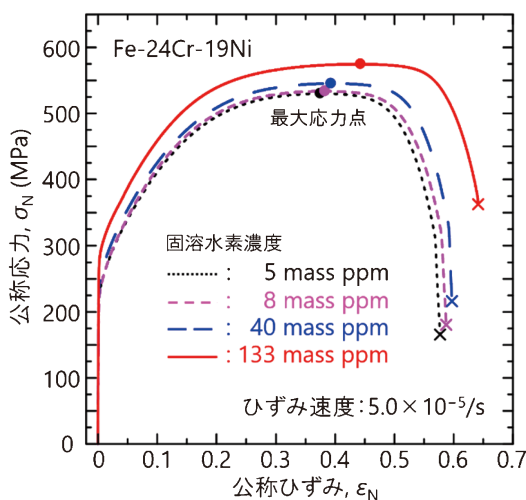
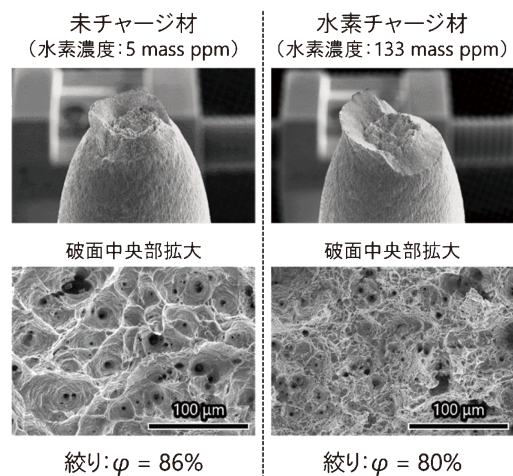


図2 Fe-24Cr-19Ni合金における応力-ひずみ特性の水素濃度依存性と破壊形態<sup>(31)</sup>。水素添加によって降伏強度、引張強さ、均一伸び、破断伸びが大きく向上する。絞りは水素添加によって僅かに低下するが、延性材料の特徴であるカップ・アンド・コーン破壊とディンプル破面が認められる。(オンラインカラー)



Crを含むにも関わらず強度-延性バランスの向上効果は小さいが、Cr/Ni比の大きいFe-23Cr-13Ni (JIS-SUS309S)とFe-24Cr-19Ni (JIS-SUS310S)では、水素添加時の強度-延性バランスは未添加状態の約130%まで達している。ここで、Fe-23Cr-13Ni合金は他の材料と比べて水素未添加状態での強度-延性バランスに優れているが、これは図3中にマイクロ組織像を示すように、同材料の結晶粒径が他3種の材料と比べて小さく、降伏強度・引張強さがともに最も高いためである。Fe-23Cr-13Ni合金で認められる微細結晶粒組織には、材料中に微量含まれるフェライト相(マイクロ組織像中で赤色の領域)が重要な役割を果たしていると考えられ、この点については後の節にて詳しく述べる。

### (3) 水素固溶度と固溶強化特性

図2および図3で示した強度-延性バランス向上のメカニズムを議論する上で最初の鍵となるのは、材料中への水素の固溶特性と固溶強化量の関係、またその化学成分への依存性である。図4(a)には、図3で取り上げた4種の材料を互いに同じ条件(温度270°C, 圧力100 MPa)で水素チャージした際の固溶水素濃度と、各材料におけるCr含有量およびCr/Ni比を示した<sup>(34)</sup>。一般に、ガス環境からの水素侵入量は温度と圧力をパラメータとしたSieverts則に従い、その際の水素固溶量を決定する材料特性は、その温度下における固溶度である<sup>(7)</sup>。図4(a)を見ると、水素固溶度はCr含有量およびCr/Ni比と強い相関があり、これらが大きいほど水素固溶度も大きくなる傾向にある。なお、Cr含有量との相関については、Fe-Cr-Ni系の合金を対象とした従来研究においても類似の傾向が認められている<sup>(7)(35)</sup>。図4(b)に示すのは、これら固溶水素量と水素添加に伴う固溶強化量(降伏応力の上昇量)との相関を整理したグラフである。固溶強化量は水素原子濃度に比例する形で上昇し、その強化則は概ね86 MPa/at%Hであった。ここで、86 MPa/at%Hという固溶強化則が、CrおよびNiの含有量に依存せず全ての材料で成立していることは注目に値する。この結果は、CrやNi量の変化は水素による固溶強化に直接的な作用を及ぼしている訳ではなく、材料の水素固溶度を変化させるという形で間接的に影響を与えているに過ぎないことを示すものである。

水素添加に伴う硬化現象(降伏応力, 流動応力, 硬さ等の上昇)についてはここ数年に渡り多数の実験的報告<sup>(24)-(26)(36)-(38)</sup>があるが、著者の知る限り、そのメカニズムについて細部まで踏み込んで検討を加えた例は見当たらない。硬化メカニズムの検討にあたって障壁の一つとなっているのは、単純な剛体球原子モデルで考えた場合、オーステナイト中の水素固溶サイトである八面体位置の半径が水素の原子半径よりも大きいため、固溶強化に必要な格子ひずみは生まれにくいのではないか、という指摘<sup>(36)</sup>である。転位運動の障害となりうる水素の作用としてはその他、(i)転位の弾性応力場へのCottrell雰囲気形成<sup>(39)</sup>、(ii)転位芯における水素化物の形成<sup>(38)</sup>、(iii)水素によるSolute drag効果<sup>(37)</sup>、(iv)単一八面体位置への複数水素原子の固溶<sup>(36)</sup>、(v)隣接水素原子間の電子的相互作用<sup>(40)</sup>、(vi)水素と置換型固溶元素(CrやNi等)とのM-H pairの形成<sup>(41)</sup>など種々のモデルが提案されてきた。しかしながら、これらはいずれも水素による硬化現象の全体像を矛盾なく説明できるものではなく、実際にはこれらのうち複数または別のメカニズムが重畳・競合する形で固溶強化に寄与していると推察される。上記モデルの正否を判断する上で特筆すべきは、図4(b)で測定された固溶強化量が、オーステナイト合金における炭素や窒素による硬化量<sup>(42)(43)</sup>に匹敵していることである。また、著者らが別途行った実験では、ひずみ速度を幅広く変化させた場合においても、水素による固溶強化量に特段大きな影響はないことが確認されている<sup>(31)</sup>(後に図7に示す)。これらの事実を踏まえて考えると、(i)~(v)のモデルでは、転位に対する抵抗を生み出すために水素が転位運動に追従する必要があること、また、格子ひずみの発生に複数の水素原子を必要とすることから、これらが固溶強化の主要因になっているとは考えにくい。一方、(vi)については間接的にはあるが、内部摩擦測定によってその存在を示唆する結果が得られている<sup>(41)</sup>。また、最近の第一原理計算によるシミュレーションでは、Crに近接した八面体位置に水素が優先的に配位することも示されており<sup>(44)</sup>、この結果はCrが水素固溶を促進することを示す図4(a)の事実とも整合する。近年では、時間スケールの観点から従来は困難であった、分子動力学法による水素-転位間相互作用の高精度な解析も可能となってきて

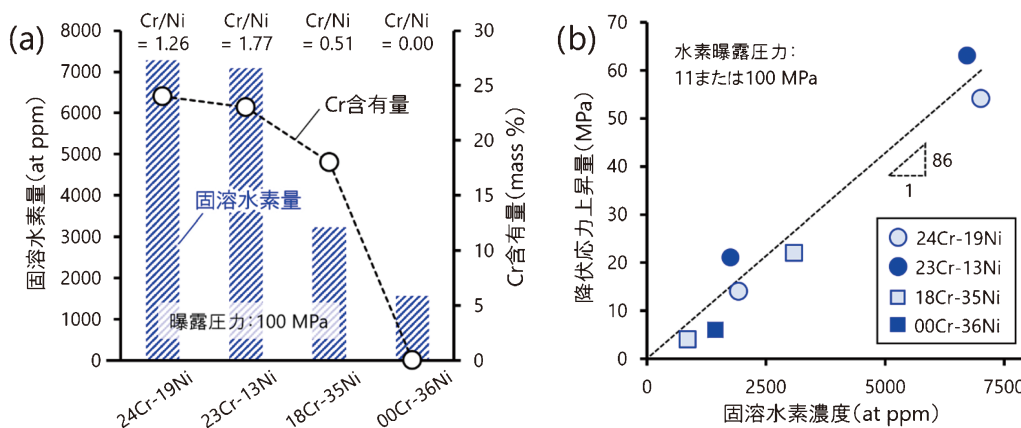


図4 水素固溶能の合金成分依存性(a)と降伏応力の水素濃度依存性(b)<sup>(34)</sup>。水素固溶能はCr含有量に強く依存し、降伏応力は水素濃度に比例する形で上昇する。(オンラインカラー)

いる。水素による固溶強化のメカニズムについては、これら最新の原子レベル解析技術を駆使して、実験によるアプローチが困難な部分の解明が待たれるところである。

#### (4) 加工硬化特性と変形組織およびひずみ速度の効果

水素の固溶は降伏応力や流動応力に対してのみでなく、材料の加工硬化特性にも影響を与える場合がある<sup>(27)(36)</sup>。図5の左側に示すのは、著者が用いたFe-24Cr-19Ni合金における、水素添加時および未添加時の真応力-真ひずみ線図と加工硬化率曲線である<sup>(31)</sup>。真ひずみが0.25付近までの変形前期においては、降伏応力や流動応力の上昇(固溶強化)が認められる一方で、加工硬化率への水素の影響はほとんどな

い。しかしながら、真ひずみが0.25を超える変形後期になると、水素チャージ材では未チャージ材に対して加工硬化率が大きく上昇する。Considèreの条件( $d\sigma/d\varepsilon > \sigma$ )からも明らかのように、加工硬化性能が大きいほど塑性不安定(ネッキング)の開始は抑制され、材料はより大きな均一変形を示すようになる(図6(a)を参照)。水素添加によって均一伸びが向上する(図2)のはこのためであり、著者が用いた材料では水素による局部伸び(絞り)の低下量も小さいことから、均一伸びの向上がそのまま破断伸びの向上へと結び付いている。

図5右側に示す2枚の画像は、変形後期(破断試験片の均一変形部)における材料内部の変形組織を、電子線後方散乱回折(EBSD)法により観察したものである<sup>(31)</sup>。この材料で

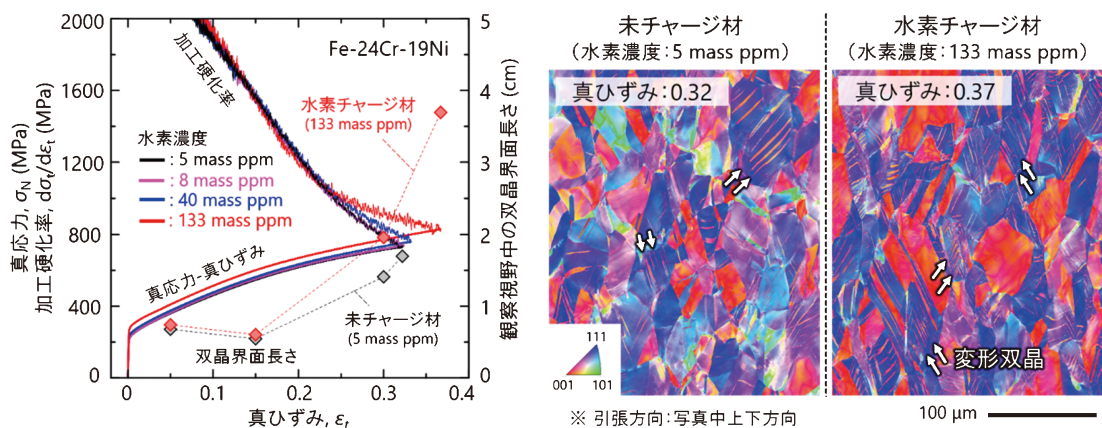


図5 加工硬化に対する水素の影響と変形組織のEBSD画像(引張方向に対する方位マップ)<sup>(31)</sup>。水素添加によって変形双晶の密度が増大し、加工硬化能と均一伸びが向上する。(オンラインカラー)

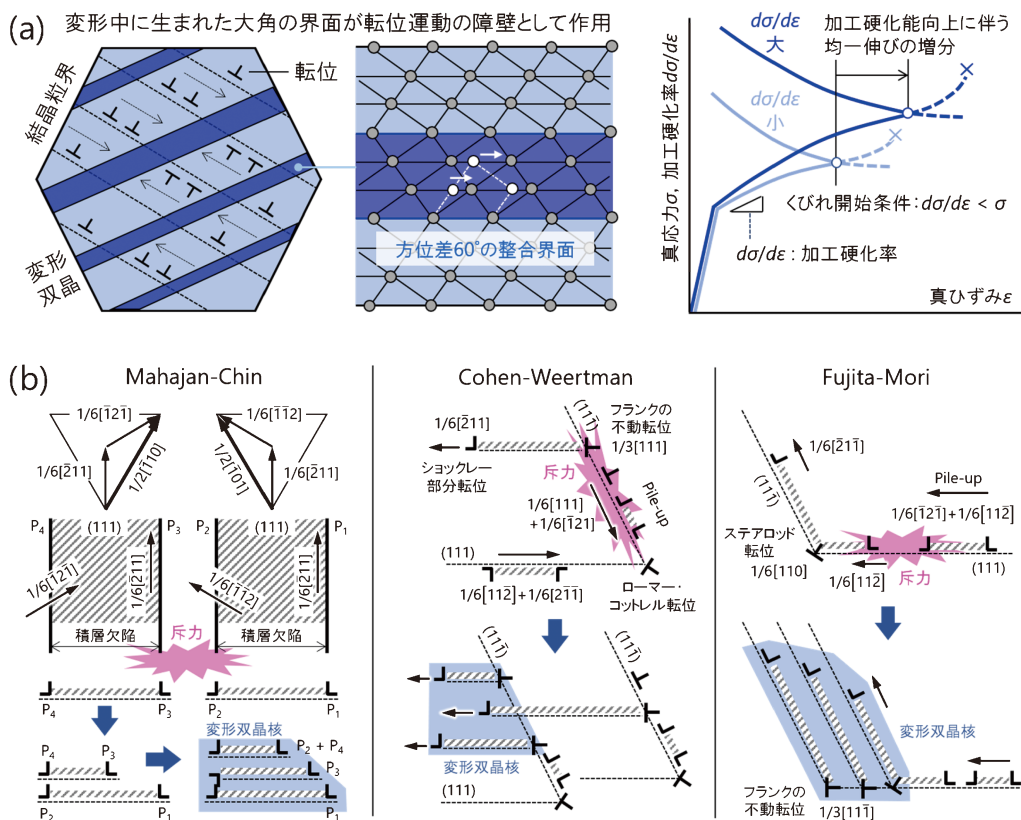


図6 変形双晶の発生による加工硬化能および均一伸びの向上機構(a)と変形双晶核の生成(積層欠陥オーバーラップを引き起こすための転位間反応)に関する従来モデル(b)<sup>(48)-(50)</sup>。(オンラインカラー)

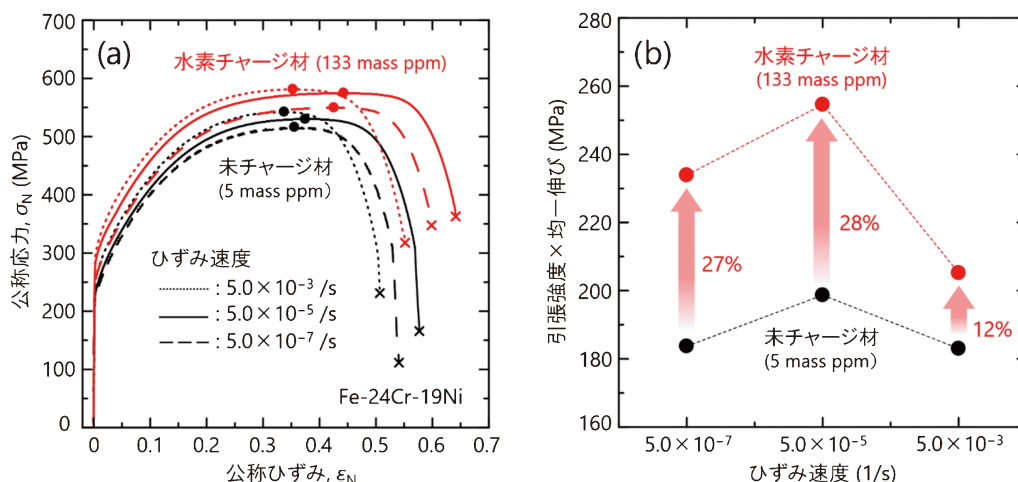


図7 水素による高強度・高延性化のひずみ速度依存性<sup>(31)</sup>: (a)応力-ひずみ線図と(b)引張強度×均一伸びの上昇量。(オンラインカラー)

は、 $\langle 111 \rangle$ に近い方位を引張軸とする結晶粒内に多数の変形双晶が発生していることが分かる。ひずみに対する変形双晶の密度変化を調べたところ、水素チャージ材では同一ひずみの下において、未チャージ材よりも密に双晶が発生していることが判明した(図5左側グラフ中のプロット点を参照)。FCC金属における変形双晶は母結晶粒と $60^\circ$ の方位差をなし、整合な $\Sigma 3$ 対応界面を形成する(図6(a))。変形中に生まれたこれらの大角粒界は転位運動の障害となって材料の変形抵抗を高め、この現象はDynamic Hall-Petch効果(変形中に生じる有効結晶粒径の微細化)と呼ばれている<sup>(45)</sup>。変形後期にDynamic Hall-Petch効果が起こる場合、加工硬化能がひずみ範囲に渡って維持されるようになり、均一伸びが向上する。そのような効果を利用したのが、優れた引張強さと延性を兼ね備えた、いわゆるTWIP(Twinning-induced plasticity)鋼である。以上のことを踏まえると、水素添加による均一伸びの向上は、固溶水素が何らかの機構によって変形双晶の発生を促進し、変形後期にTWIP現象を誘起したこと由来すると結論できるであろう。これら一連の伸び向上機構に関する理解には、図6(a)を参照されたい。

水素添加に伴う変形双晶密度の増加は、水素による伸び向上が確認できた他の材料においても例外なく認められた<sup>(34)</sup>。これらの材料で見られた共通の特徴として、水素未添加状態においても相当量の変形双晶が変形後期に発生していたことが挙げられる。一方で、伸びの向上が起こらなかった材料の多くは、水素未添加状態では変形双晶をほとんど起こさないものであった<sup>(34)</sup>。この点は、後述の水素による高延性化の発現条件を考える上で極めて重要な事実である。

水素によって変形双晶が誘起される事象は高Mn鋼<sup>(27)</sup>やハイエントロピー合金<sup>(28)</sup>においても報告があるため、Fe-Cr-Ni基合金に限らず水素を固溶したFCC合金全般に普遍的な現象であると考えてよい。このような水素誘起双晶の存在が報告され始めたのは比較的最近(2010年以降)であることから、水素による固溶強化と同様、その詳細なメカニズムの解明に向け、今後の研究に期待が集まる。

FCC金属中の変形双晶は、2本の $a/6 \langle 211 \rangle$  Shockley部

分転位に挟まれた積層欠陥(拡張転位)が $\{111\}$ すべり面上に毎層重なり合うことで核生成する。変形双晶核の発生とその後の成長を促すためには、完全転位が十分な拡張を起こすに足る適切なSFE、積層欠陥を重畳させるための転位間反応およびそれらを補助・促進するための臨界転位密度と応力等の条件が必要とされている<sup>(46)(47)</sup>。特に積層欠陥オーバーラップに至るための転位間反応については、1960年代から図6(b)に示すような複数のモデルが提案されてきた<sup>(48)-(50)</sup>。オーステナイトに固溶した水素はSFEを大きく低下させるとの報告がある<sup>(51)(52)</sup>。また、著者らの研究からも明らかのように、オーステナイトは水素添加によって顕著な固溶強化(すなわち一定ひずみの下での応力上昇)を起こすことから、これらが転位の拡張や臨界応力への到達を補助して双晶核生成を容易にした、というのは1つの可能性である。しかしながら、SFE低下に伴う転位拡張や交差すべり頻度の変化は加工硬化特性にも影響を与えるはずであるが、少なくとも著者らが実施した実験(図5)において、双晶発生以前の加工硬化率に水素が影響を及ぼしていることは確認できない。また、図7はひずみ速度 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ /sオーダーの範囲で引張試験を行った著者らの結果である<sup>(31)</sup>。流動応力は未チャージ材および水素チャージ材ともにひずみ速度の増加にしたがって単調に上昇する一方、水素による変形双晶促進は遅いひずみ速度において顕著となることが判明しており、故に高強度・高延性化の度合いも、高ひずみ速度側では低ひずみ速度の場合よりも小さい(図7(b))。このことから、単純な流動応力の上昇だけが、双晶促進のトリガーになるとは結論できない。

水素による変形双晶促進を著者らに先駆けて見出したYamadaら<sup>(27)</sup>は、水素が隣接転位間の斥力を緩和すると主張するIllinois大学グループの研究<sup>(53)(54)</sup>に注目し、双晶核生成を司る各種の転位間反応(図6(b))を、水素が促進するのではないかと述べている。確たる証拠は示されていないが、水素添加したFe-Mn合金を対象に変形双晶密度の増加を報告した最近の研究においても、類似の機構が指摘されている<sup>(55)</sup>。著者らは研究の一環として、Fe-24Cr-19Ni合金

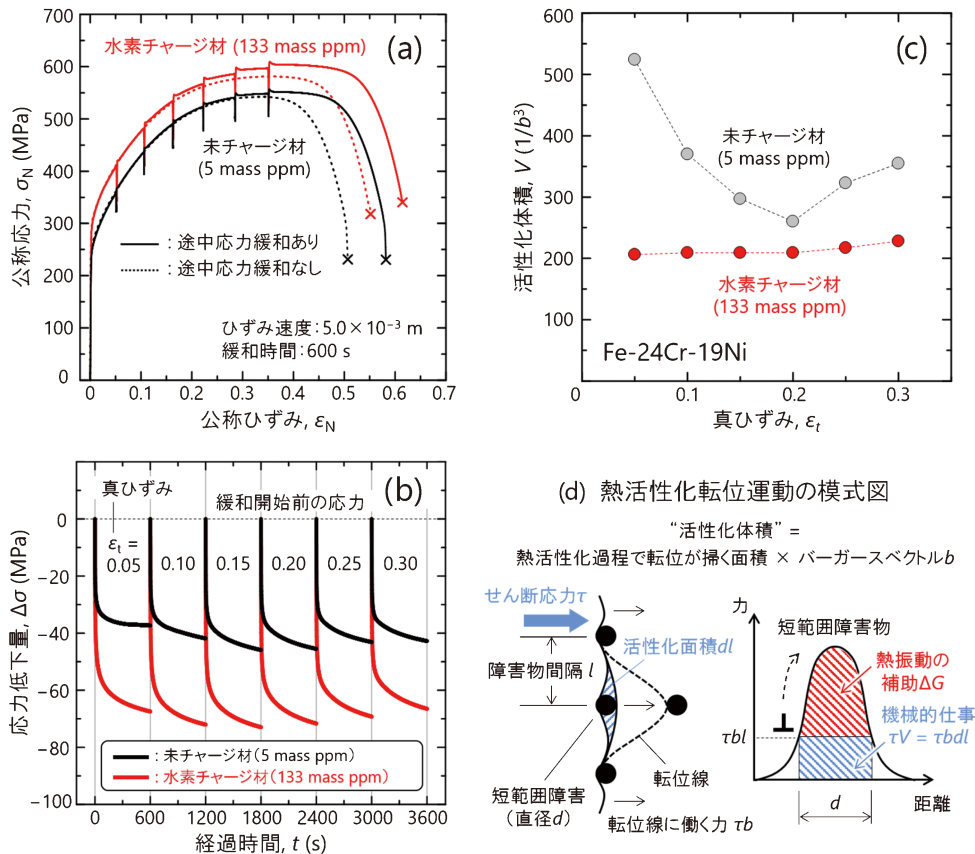


図8 応力緩和挙動への水素の影響<sup>(31)</sup>. (a)応力-ひずみ線図. (b)各応力緩和ステップにおける応力低下量-時間応答. (c)応力緩和挙動から算出した転位運動の活性化体積. (d)転位運動の熱活性化過程に関する模式図と活性化体積の物理的解釈. (オンラインカラー)

の応力緩和試験を行い、水素が応力緩和量を増加させること(図8(a)(b)),さらには転位の活性化体積を減少させること(図8(c)(d))を見出した<sup>(31)</sup>.この結果からも、水素が転位の運動特性や再配列挙動に何らかの影響を与えていることは疑いのない事実であると言えよう.水素による転位運動への影響と応力緩和量の増大(すなわち熱活性化転位運動の促進),また、双晶核生成過程との相互関係についてはこの先議論の余地があるが、高延性化の要因である双晶変形促進の発現メカニズムについて、解明に向けた手がかりを与えてくれるものと考えている.

#### 4. 高強度・高延性合金の開発指針

##### (1) 水素を有効利用するための必要条件

以上を基に考えると、水素による高強度・高延性化をより効果的に発揮させるためには、①水素を多量に固溶できることと、②塑性変形が一部変形双晶によって担われること、の2点に留意した合金成分設計が必要であると結論できる.

上記から明らかなように、①の鍵となるのは20 mass%前後の多量Crを添加することと同時に、Cr/Niを増大させることである.ただし、Cr/Ni比の過度な増大は、組織中へのフェライトの混入に繋がる.著者が用いたFe-23Cr-13Ni合金のように、フェライト体積率が僅かな場合は耐水素性に変化は現れないが、フェライト率が大きい二相ステンレス鋼<sup>(56)</sup>や、多量の $\delta$ フェライトを含むオーステナイト系ステ

ンレス鋼溶接金属<sup>(57)</sup>などでは、耐水素性が著しく悪化する場合がある.これは、材料中に占めるフェライトの割合が高くなることで、水素に鋭敏なフェライト粒を起点として発生した微視き裂の進展・連結が容易となるためであると考えられる.また、オーステナイト安定化元素であるNiを過度に減じることはマルテンサイト変態の発生にも繋がることから、これらの副次的効果も視野に入れたCr/Niバランスの調整が重要である.

②で重要となるのは、SFEの最適化である. Fe-Mn 基合金<sup>(27)</sup>や Hadfield 鋼単結晶<sup>(58)</sup>などでは、水素未添加状態では双晶変形を起こさない合金系であっても、水素添加によって双晶変形が発現する場合があることも報告されている.しかし、著者が用いた合金で水素による変形双晶促進が起こった材料は、全て水素未添加時において既に変形双晶が認められるものであった.このことから、少なくともFe-Cr-Niを主成分とする合金系では、水素未添加状態で変形双晶が十分に発現するよう、SFEを調整しておくことが必要と断言してよいであろう. Fe-Cr-Ni 基合金のSFEについては、Rhodesら<sup>(59)</sup>、Brofmanら<sup>(60)</sup>その他複数によって回帰式が提案されており、本研究で水素による伸び向上が認められた合金のSFEは概ね30~50 mJ/m<sup>2</sup>と計算される.式ごとに各合金成分に対する係数が大きく異なるため、正確な最適SFEを判断することは難しいが、30~50 mJ/m<sup>2</sup>またはその前後にSFEを調整しておけば、水素による変形双晶の促進効果を得られる可能性は大きい.一方、変形双晶が起こる場

合、変形双晶の開始ひずみにもまた注意を払う必要がある。一般に変形双晶密度はひずみ増大とともに飽和傾向へ向かう<sup>(46)</sup>ため、変形初期から双晶が発生してしまうと、ネッキング直前における加工硬化の維持、すなわち塑性不安定の抑止効果が得られず、均一伸び向上は見込めない<sup>(61)</sup>。本稿では取り上げないが、実際に著者らが用いた合金においても、変形双晶が比較的小さいひずみ段階で発生する材料では、水素による促進効果が逆に双晶密度の早期飽和を招き、均一伸びの向上に繋がらないことが確認されている<sup>(34)</sup>。変形双晶促進による伸び向上を最大限得るためには、双晶が変形後期の適度な段階で発生し始めることが、もう一つの条件である。

## (2) 実用に向けた課題と留意すべき点

水素を利用した高強度・高延性合金の開発に向けて課題として残されている最大の懸念点は、材料コストの問題である。本稿で対象とした合金はいずれもCrとNiを多量に含んでおり、実部材へのアプリケーションを想定した際に有益と言えるものではない。水素インフラへの適用を目指すためには、上述の条件①と②に配慮しつつ、特に高価なNiを出来るだけ安価な元素で置換することが求められる。その有力候補となり得るのは、同じオーステナイト生成元素の1種、Mnである。Mn添加したオーステナイト鋼では水素固溶量も大きくなる傾向にある<sup>(7)</sup>ため、Mn置換はコスト削減の観点においてのみでなく、条件①を満たすという点においても効果を発揮するものと予測される。しかしながらその一方で、10 mass%を超える多量のMn添加は、水素による粒界破壊を招く<sup>(10)(22)(26)</sup>。実際の元素置換に当たってはこのようなデメリットにも気を配りつつ、水素脆化を引き起こさない限界のMn量を慎重に見極める必要がある。

2点目の課題は、材料の降伏強度の問題である。水素の有無に関わらず、ここまでに取り上げた合金の降伏強度はいずれも200~300 MPaであり、一般的な鉄鋼材料の強度範囲の中で見ても決して高いとは言えない。降伏強度を高めるための工夫を施すことができれば、部材の薄肉化を通じて機器全体のさらなるコスト削減へと繋がる可能性がある。金属材料の強化には様々な手法があるが、耐水素性を損なうことのない最も有力な強化手法は、結晶粒微細化強化である<sup>(4)</sup>。この観点で見ると、Fe-23Cr-13Ni、すなわち組織中に微量のフェライトを含む合金では、著者らが取り扱った材料中で最も粒径が小さく、故に最も高い強度・延性バランスが得られていたことは注目に値する。著者らが研究に用いたものは全て市場流通材であるためその製造プロセスの詳細を把握できている訳ではないが、ここで観察されたフェライトは、熱間圧延の最中に残留したものである可能性が大きい。これらの微細フェライト粒はその後の溶体化処理中の粒成長抑制粒子として働いたと推測され、Fe-23Cr-13Ni合金で微細粒組織が得られる要因になっていると考える。すなわち、耐水素性の悪化に結びつかない程度の微量フェライトを混入させることは、組織の微細化、ひいては降伏強度の底上げに有益である。フェライト・オーステナイト二相温度域での大ひずみ加工や、冷間加工後の再結晶処理等を用いれば、さらに微細な組織を得ることも可能と思われるが、一方で結晶粒の微細化

は変形双晶を抑制する<sup>(62)</sup>。これら粒径変化に伴うメリットとデメリットのバランスを見極めて適切な粒径を得られる加工熱処理条件を選択することが、実用合金の製造段階において必要となってくるであろう。

## 5. おわりに

本稿では、水素により高強度・高延性を示すオーステナイト鋼の実例を示し、水素を鉄鋼材料にとっての有効添加元素として活用できる可能性を示した。水素脆化が学術論文として初めて世に公表されたのは1850年代のことである。以来、溶接部の低温割れや高強度鋼の遅れ破壊、さらには近年取り上げられている水素利用機器強度設計など水素が絡んだ破壊への懸念を通して、「水素は鉄鋼材料にとって忌避されるべき存在である」という考えは金属科学工学を扱う研究者・技術者にとって固定概念として定着してきた。そのような中、水素による真逆の効果が実用鋼において見出されたことは、学術的・工業的に極めて大きな意義を持つ。本稿で紹介した研究成果が、鉄鋼材料における水素のネガティブな心象を少しでも払拭するための一助になれば幸いである。

その後も著者らは、水素による高強度・高延性を司るミクロ機構のさらなる追及や、Fe-Cr-Ni三元系の範囲を超えた、より複雑な成分系の合金を対象として検討を続けている。本研究をきっかけとして、鉄鋼材料において水素を有効活用するための手法の探求が、水素-金属間相互作用という歴史ある研究分野の新たな枠組みとして発展することを期待する。

本研究はJSPS 科研費(21K14045)、JFE21世紀財団 鉄鋼技術研究助成ならびに岩谷直治記念財団 岩谷科学技術研究助成の支援を受けたものです。本研究遂行にあたり、九州大学名誉教授および物質・材料研究機構フェローの津崎兼彰先生、九州大学准教授の高桑脩先生には、共同研究者として様々な視点から有益なご助言をいただきました。また、本研究に携わった九州大学大学院生の細井日向氏と西田会希氏には、実験・分析の面において多大なるサポートをいただきました。ご協力、ご支援を頂いた皆様に心より感謝申し上げます。

## 文 献

- (1) S. Matsuoka, J. Yamabe and H. Matsunaga: Eng. Fract. Mech., **153**(2016), 103-127.
- (2) Y. Ogawa, S. Okazaki, O. Takakuwa and H. Matsunaga: Scr. Mater., **157**(2018), 95-99.
- (3) A. R. Troiano: Metall., Microst., Anal., **5**(2016), 557-569.
- (4) A. Macadre, N. Nakada, T. Tsuchiyama and S. Takaki: Int. J. Hydro. Ener., **40**(2015), 10697-10703.
- (5) H. K. D. H. Bhadeshia: ISIJ Int., **56**(2016), 24-36.
- (6) J. Yamabe, S. Matsuoka and Y. Murakami: Int. J. Hydro. Ener., **38**(2013), 10141-10154.
- (7) C. San Marchi, B. P. Somerday and S. L. Robinson: Int. J. Hydro. Ener., **32**(2007), 100-116.
- (8) L. Zhang, M. Wen, M. Imade, S. Fukuyama and K. Yokogawa: Acta Mater., **56**(2008), 3414-3421.
- (9) M. Koyama, E. Akiyama, K. Tsuzaki and D. Raabe: Acta



