

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04702

研究課題名（和文）油井管用Ni合金の水素脆化粒界破壊の素過程解明と耐水素脆性ミクロ組織の創出

研究課題名（英文）Study on hydrogen embrittlement of Ni alloy

研究代表者

津崎 兼彰 (TSUZAKI, Kaneaki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・その他部局等・フェロー

研究者番号：40179990

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：NIMSにて独自に溶解・鍛造・圧延したNi-20mass%Cr合金の容体化処理材および温間圧延材から、円柱状平滑引張試験片を作成し、試験片の半数については、270℃100MPa水素ガス中に300時間暴露し、試験片中に均一に水素を導入した。室温での引張試験の結果、溶体化処理材では水素チャージによって引張強さが580MPaから340MPaへと低下したのに対し、温間圧延材では水素チャージしても880MPaと高い引張強さを示すことを確認し目標を達成した。さらにミクロ組織観察により、温間圧延材では狙い通りに水素誘起粒界破壊が抑制されていることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の目的は次の二つである：(1) Ni-20%Cr合金の水素脆化粒界破壊の素過程を解明すること；(2) ミクロ組織制御によって耐水素脆性に優れたNi-20%Cr合金を創出すること。FCC金属の水素誘起粒界破壊が不連続かつ離散的に起こるという事実は従来認識を超えるものであり、本研究の成果は金属材料の水素脆性機構の理解に新たな視点を与えるものである。また、本研究で提案実施したミクロ組織制御法は油井管部材にとって実現可能なプロセスであることに加え、部材をさらに高強度化できるため、高深度高腐食井における喫緊課題である高耐食性と高強度を両立させた油井管部材の創製に貢献することができる。

研究成果の概要（英文）：Cylindrical smooth tensile specimens were prepared from solution-treated and warm-rolled Ni-20mass%Cr alloys, which were melted, forged, rolled, and heat-treated using NIMS facilities. Half of the specimens were exposed to 100MPa hydrogen gas at 270℃ for 300 hours to introduce hydrogen atoms uniformly into the specimens. The results of tensile tests at room temperature showed that the solution annealed material showed a decrease in tensile strength from 580 MPa to 340 MPa due to hydrogen charging, whereas the warm-rolled material showed a high tensile strength of 880 MPa even with hydrogen charging, thus achieving the target. Furthermore, microstructural observations confirmed that hydrogen-induced intergranular fracture was suppressed in the warm-rolled material.

研究分野：構造金属材料

キーワード：構造材料 水素脆化 粒界破壊 ミクロ組織制御 Ni合金 温間加工

## 1. 研究開始当初の背景

<2020 年秋の申請書に記載したものを示します>

### ■ エネルギー問題で重要な油井管用Ni合金の水素脆化に注目

石油等の地下資源確保において、近年、腐食性の低い浅井戸が枯渇し、高深度高腐食井の開発が増えている。このため採掘に用いられる油井管には、自重や地層圧、生産流体による内圧に耐える**高強度**とサワー環境における**耐食性**のさらなる向上が要求されている [1]。これに応えるため高耐食金属であるNiにCrを添加して合金化によって高強度化を達成する試みがなされている。ここで問題となるのが水素脆化であり、Cr添加により高強度化したNi-20%Cr合金（本調書では組成は重量%で表す）は、純Niと比べて水素脆化感受性が著しく高いことが報告されている（図1 [2]）。本研究は、このNi-Cr合金の水素脆化に注目した。

### ■ FCC構造が安定なNiの水素脆化メカニズムに関する従来知見

高耐食性鉄鋼材料であるステンレス鋼では、Ni当量が増加するほど水素脆化感受性が低くなる（水素脆化しなくなる）ことがよく知られている。これは相安定性と関連しており、Ni当量が高いとFCCの相安定性が低下して水素拡散速度が大きいBCC相が変形時に生成し、応力集中部への水素拡散集積が顕著におこりBCC相近傍を起点とした破壊が起こるためと理解されている。一方でFCC相が安定なNiは、水素によって粒界破壊がおこることで脆化することが知られている。さらに最近10年の研究によって、この粒界破壊は脆性的ではなく、塑性変形に由来することが明らかになっている [3, 4]。

### ■ 代表者による直近の検討状況と「学問的問い」

この塑性変形によって誘起される粒界破壊について研究代表者は興味を持った。すなわち“水素は塑性変形様式そのものに影響を与えるのか否か？”との学問的「問い」から、純NiとNi-20%Cr合金の変形組織のSEM観察を行った。EBSDおよびECCIによる詳細観察を行ったが、両金属合金ともに転位組織には水素による有意な差はなかった。一方で、合金化による転位組織の変化は顕著で、Ni-20%Cr合金では転位セルを作りやすくプラナー化していた。これはCr添加で積層欠陥エネルギーが低下するためと納得できた。さらに得られた重要知見は、図2（未公開：申請当時）に示すようにNi-20%Cr合金の水素チャージ材では、主き裂先端部から離れた領域**(b)**において転位がパイルアップした粒界部に多くの微小のボイドまたはき裂が観察されたことである。

以上の研究代表者の直近の検討結果から、Ni-20%Cr合金における水素脆化について新たに二つの独自の学問的「問い」が生まれた：(1) 粒界破壊き裂は連続的に成長するのではなく、不連続成長するのではないか？；(2) 粒界への転位パイルアップを抑制できれば、そして粒界破壊を抑制できれば、水素脆化を防げるのではないか？ これら二つの学問的「問い」が本研究の提案動機である。

## 2. 研究の目的

<2020 年秋の申請書に記載したものを示します>

本研究の目的は、前述の二つの学問的「問い」に応えること、すなわち、(1) Ni-20%Cr合金の水素脆化粒界破壊の素過程を解明すること、(2) ミクロ組織制御によって耐水素脆性に優れたNi-20%Cr合金を創出することである。水素誘起粒界破壊が不連続かつ離散的に起こるとすれば、これは従来認識を超えるものであり、本研究の成果は金属材料

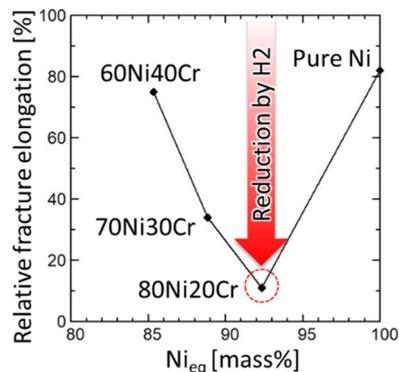


図1. Ni-Cr合金における水素による引張破断伸びの低下[2]

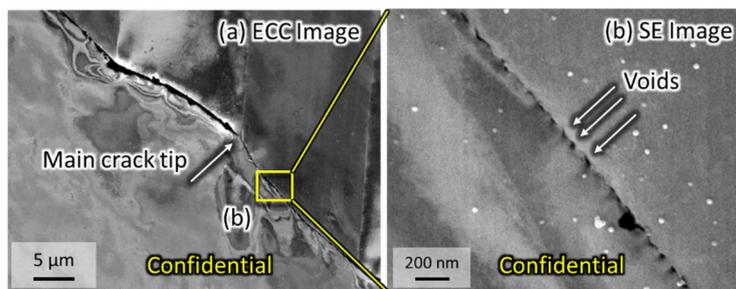


図2. 100MPa水素がチャージしたNi-20%Cr合金の粒界破壊

料の水素脆性機構の理解に新たな視点を与えることになる【←新奇性】。また次項の方法に示すように、本研究で提案するマイクロ組織制御法は油井管部材にとって実現可能なプロセスであることに加え、部材をさらに高強度化できるため、背景で述べた高深度高腐食井における喫緊課題である高耐食性と高強度を両立させた油井管部材の創製に貢献することができる【←創造性】。

### 3. 研究の方法

本研究は、代表者の津崎が実施主体となって、松永久生（九州大学教授）と柴田暁伸（NIMSグループリーダー；現NIMS上席グループリーダー）の協力を得て遂行した。

対象材料は、背景で述べた水素脆化感受性の高いNi-20%Cr合金であり、2020年申請当時に手元にあった素材で2021年度に予備実験を行った後に、2022年度にNIMSの装置設備を使って新たに10キロインゴット材を真空溶解により溶製した。最終熱処理として1000°C0.5h→水冷を施した（溶体化処理材）。化学組成の分析結果は、Ni-19.9 mass %Crであり、不純物元素量は C: 0.001, Si: <0.001, Mn: <0.01, P: <0.002, S: <0.001, Fe: 0.008, O: 0.005 (mass %)であった。

#### ■水素チャージ法についての特段の工夫

本研究では、出口の油井管用部材を想定して、平行部直径が4mmの丸棒平滑試験片を対象に水素チャージ有り無し条件で引張試験を行った。この際、試験片にダメージを与えることなく、多量の水素を均一に導入できる手法として、高温高压水素チャージ法を用いた。通常、試験片への水素導入は室温近傍での電解水素チャージ法が用いられるが、FCC金属では水素拡散係数が小さく、表面近傍で大きな水素濃度勾配が生じてサンプルが損傷する問題がある。本研究では、九大・水素材料先端科学研究センターが有する国内唯一の装置を用いて温度270°C、圧力100MPa、時間300hの高温高压水素ガス中曝露を行い、試験片表面の損傷を防いだ上で水素を4mm直径の試験片に均一に分布させた。

#### ■マイクロ組織制御による耐水素脆性に優れた合金の創製方法

研究代表者は、1997年以来、高強度鉄鋼材料の水素脆化研究に携わってきた。そして、Ni当量が高くFCC相が安定なステンレス鋼は水素脆化感受性が低いこと（水素脆化しにくいこと）を鉄鋼材料の常識として身に付けていた。しかし、この常識は鉄鋼材料以外では通用しないことを2010年になって知った。すなわち、従来から報告されていた純NiやNi-Cr合金に加えて、FCC相が安定なハイエントロピー合金（Cantor合金）においても多量の水素を導入すると粒界破壊を起こして脆化することを自ら研究して体得した[5]。これから水素脆化するFCC金属合金の劣化本質は粒界破壊にあると認識した。従って、この粒界破壊を抑制することが出来れば水素脆化を防げると着眼し、その方策について代表者の持つ知見を総動員して検討した。「鍵」は、(1) 結晶粒界への局所応力集中を低減すること、そして(2) 粒界自体を壊れにくくすることであり、これに沿った理想マイクロ組織像を検討した（注：本研究では合金元素利用は採用しない）。よく使われる結晶粒微細化は、出口対象が厚板部材であるので除外した。その上で、局所応力集中の低減については、部材使用時に転位パイルアップを生じさせないように、あらかじめ積層欠陥エネルギーが高い温度条件で塑性加工を施して、結晶粒内に転位セル組織を均一に導入すればよいと着想した。すなわち温間圧延・温間加工の利用であり、これは代表者の得意とするマイクロ組織制御法である[6]。さらには温間域塑性加工を施すと粒界移動によって粒界が平面的ではなくなる（波状になる）ため、粒界自体が壊れにくくなると期待できた。これに加えて、背景での直近の検討状況にて述べたように、Ni-20%Cr合金溶体化処理材の水素脆化粒界破壊は不連続に生じている可能性が高く、この場合は「き裂の発生と連結およびその繰り返し」が脆化抑制の対象現象となると考察した。つまり粒界破壊は一般に認識されている最弱部での発生支配ではないわけで、この場合はマイクロ組織制御による特性改善が有効に働くと着眼した。さらに、転位セル導入で材料強化するわけで、強化と脆化抑制の同時達成が可能と着想した。

以上の知見をもとに、最終的に500°Cでの50%圧延を実施した。以下、これを温間圧延材と呼び、温間圧延前の1000°C0.5h処理の材料を溶体化処理材と呼ぶ。

### 4. 研究結果

溶体化処理材と温間圧延材のSEM-EBSDのRD-IPF組織を図3に示す。溶体化処理材の結晶粒径（焼鈍双晶を除く）は68 μmであった。温間圧延材では、結晶粒が圧延方向（RD）に伸長しているとともに結晶粒内の方位が変化しているのがわかる。より詳細なマイクロ組織の観察結果から、温間圧延材では、結晶粒内には転位が導入され、結晶粒界は平滑性を失っていることがわかり、当初目的としたマイクロ組織が形成されていることを確認した。

高温高压水素ガス中曝露後の吸蔵水素量は昇温脱離法によって求めたが、溶体化処理材では61 mass ppm、温間圧延材では 59 mass ppmと同等であった。

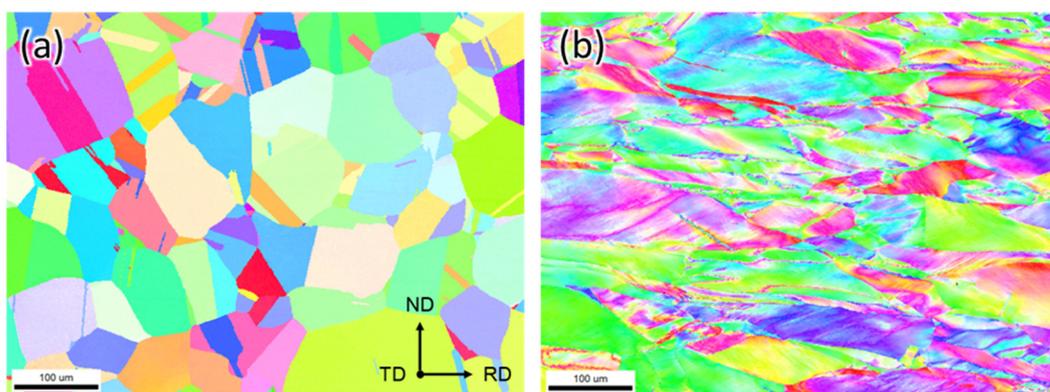


図 3. Ni-20%Cr 合金 TD 面における SEM-EBSD の RD-IPF 組織  
(a) 溶体化処理材, (b) 温間圧延材

引張試験結果を表1に示す。溶体化処理材 (ST) では水素チャージによって引張強さが 578MPaから341MPaへと低下したのに対し、温間圧延材 (WR) では、水素チャージしても885MPaと高い引張強さを示すことがわかる。さらに引張試験を途中止めした試験片のミクロ組織観察により、温間圧延材では狙い通りに水素誘起粒界破壊が抑制されていることを確認した。

表 1. 室温での引張試験結果 (初期ひずみ速度:  $1 \times 10^{-4}$  /s)

Sample	H-content	Yield Stress	Tensile Strength	Total Elongation
ST1	not-charged	206 MPa	578 MPa	52%
ST4	61 mass ppm	266 MPa	<b>341 MPa</b>	7%
WR1	not-charged	868 MPa	905 MPa	11%
WR4	59 mass ppm	818 MPa	<b>885 MPa</b>	2%

<参考文献>

- [1] T. Omura, K. Kobayashi: “油井管・ラインパイプの水素脆性” 材料と環境, 60 (2011), pp.190-195.
- [2] K. Tomatsu, K. Miyata, T. Omura: “Electrochemical nanoindentation study on influence of hydrogen on local mechanical properties of fcc metals at slow strain rate”, ISIJ International, 56 (2016), pp. 418-423 (注: 本報告書の図1は文献[2]中のTable3のデータから研究代表者が作成した)
- [3] M.L. Martin, B.P. Somerday, R.O. Ritchie, P. Sofronis, I.M. Robertson: “Hydrogen-induced intergranular failure in nickel revisited” Acta Mater., 60 (2012), pp. 2739-2745. 【Niの水素脆化研究】
- [4] K. Wada, J. Yamabe, Y. Ogawa, O. Takakuwa, T. Iijima, H. Matsunaga: “Comparative study of hydrogen-induced intergranular fracture behavior in Ni and Cu-Ni alloy at ambient and cryogenic temperatures” Mater. Sci. Eng. A, 766 (2019), 138349. 【Niの水素脆化研究; 塑性由来の粒界破壊】
- [5] K. Ichii, M. Koyama, C.C. Tasan, K. Tsuzaki: “Comparative study of hydrogen embrittlement in stable and metastable high-entropy alloys” Scripta Materialia, 150 (2018), pp.74-77. 【HEAの水素脆化】
- [6] Y. Kimura, T. Inoue, F. Yin, K. Tsuzaki: “Inverse temperature dependence of toughness in an ultrafine grain-structure steel” Science, 320 (2008), pp1057-1060. 【高強度鋼の室温靱性10倍】

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Koyama Motomichi, Mizumachi Shunsuke, Akiyama Eiji, Tsuzaki Kaneaki	4. 巻 848
2. 論文標題 Hydrogen-accelerated fatigue crack growth of equiatomic Fe-Cr-Ni-Mn-Co high-entropy alloy evaluated by compact tension testing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 143394 ~ 143394
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.msea.2022.143394	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Koyama Motomichi, Gondo Takeaki, Tsuzaki Kaneaki	4. 巻 11
2. 論文標題 Microstructure Refinement by Low-Temperature Ausforming in an Fe-Based Metastable High-Entropy Alloy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Metals	6. 最初と最後の頁 742 ~ 742
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/met11050742	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nishida Haruki, Ogawa Yuhei, Tsuzaki Kaneaki	4. 巻 836
2. 論文標題 Chemical composition dependence of the strength and ductility enhancement by solute hydrogen in Fe-Cr-Ni-based austenitic alloys	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 142681 ~ 142681
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.msea.2022.142681	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 7件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 小川祐平・西田会希・高桑脩・津崎兼彰
2. 発表標題 Fe-Ni-Crオーステナイト鋼における水素誘起変形双晶の連続EBSD観察
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第186回秋季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森山潤一郎・高桑脩・山口正剛・小川祐平・津崎兼彰
2. 発表標題 第一原理計算を用いたFe-Cr-Niオーステナイト合金中への水素固溶特性の検討：平均および局所水素濃度を与えるCr・Ni原子の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第186回秋季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kaneaki TSUZAKI
2. 発表標題 How can we get fracture-resistant high-strength steels?
3. 学会等名 THERMEC'2023（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 津崎兼彰
2. 発表標題 炭素循環社会と材料工学の動向
3. 学会等名 第95回マテリアルズ・テラリング研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 津崎兼彰
2. 発表標題 金属材料の水素脆性破壊メカニズム
3. 学会等名 腐食防食学会第92回技術セミナー
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小川祐平、高桑修、津崎兼彰
2. 発表標題 オーステナイト鋼における水素による固溶強化の元素濃度・試験温度依存性
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第184回秋季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 TSUZAKI Kaneaki
2. 発表標題 Hydrogen Effects on FCC to HCP Martensitic Transformation in Steel
3. 学会等名 International Welding/Joining Conference-Korea 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 津崎兼彰
2. 発表標題 鉄鋼における水素/マルテンサイト変態相互作用の 定量的・理論的解明と水素利用材料の創製
3. 学会等名 日本金属学会東海支部・日本鉄鋼協会東海支部 2022年度本多光太郎記念講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 津崎兼彰
2. 発表標題 高強度鋼板の開発動向とメタラジー：マルテンサイト変態の活用に注目して
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会中国四国支部2 022年度湯川記念講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 津崎兼彰
2. 発表標題 水素が固溶した鉄鋼の力学特性：強度・延性・破壊様式の変化
3. 学会等名 日本熱処理技術協会 2022(令和4)年度第23回『熱処理中堅技術者講習会』（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石黒遼，津崎兼彰，野口博司，濱田繁
2. 発表標題 静的負荷を受ける80Ni20Cr平滑材におけるき裂発生と拡大における水素と予ひずみの影響
3. 学会等名 日本機械学会 M&M2021 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 津崎兼彰
2. 発表標題 水素が固溶した金属材料の力学特性
3. 学会等名 日本金属学会関東支部講習会『水素社会と金属材料の関係』（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------