

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14045

研究課題名（和文）合金元素としての水素の有効活用：構造用耐水素オーステナイト鋼開発の新境地

研究課題名（英文）Utilization of Hydrogen as an Alloying Element: New Frontier in Hydrogen Resistant Austenitic Steels

研究代表者

小川 祐平 (Ogawa, Yuhei)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究センター・研究員

研究者番号：30847207

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：水素ステーションを代表とする水素利用設備では、構造用金属部材の耐水素脆化特性と優れた力学特性の両立が急務とされている。本研究では近年見出されたオーステナイト鋼への多量水素添加に伴う高強度・高延性化に着眼し、その有効活用に向けた指導原理の構築を目指した。オーステナイト鋼の主成分であるFe-Cr-Niを対象としつつ「固溶強化」と「変形双晶促進」の2つをキーワードに、水素に由来した力学特性向上効果の発現条件と潜在メカニズムを、合金成分、ひずみ速度、変形温度等の観点から明らかにした。また、固溶強化の鍵を握る水素原子-転位間相互作用の新たなモデルを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素脆化現象は1874年に発見されて以降、橋梁用高力ボルトの遅れ破壊や溶接部材の低温割れなど、水素侵入に伴う破壊事故の要因として工業的にも常に重要技術課題の一つに位置付けられてきた。その中において、水素によって力学特性の向上を示す材料の実例とその発現メカニズムを明示した本研究の成果が、水素侵入を危惧するのではなく、逆に有効利用するという新たな道を切り拓くための一助になることを期待する。また、「水素脆化は材料が高強度化するほど顕著となる」、これが構造材料分野の50年以上に渡る常識であったが、本研究が示す事実はこの従来常識を180度覆すという観点において、その学術的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：In hydrogen energy-related equipment and infrastructure, a combined achievement of excellent mechanical properties and hydrogen embrittlement resistance is desired for structural metallic materials. In this study, we aimed to find the way to utilize the strengthening and ductilization effects by solute hydrogen in austenitic steels, which have recently been discovered, in order to solve this problem. Solid solution-hardening and an enhancement of deformation twinning by hydrogen were studied for Fe-Cr-Ni alloy system, elaborating the underlying mechanisms of these two valuable phenomena. Ultimately, the required conditions for the strengthening and ductilization were identified in terms of alloy composition, strain rate, and deformation temperature. A new model for hydrogen-dislocation interaction responsible for the strengthening was proposed.

研究分野：材料力学，構造材料

キーワード：鉄鋼材料 オーステナイト 水素脆化 強度・延性 固溶強化 変形双晶

1. 研究開始当初の背景

燃料電池自動車用水素ステーションを代表とする水素利用設備では、その主要構成材料であるオーステナイト系ステンレス鋼(面心立方 FCC 結晶構造を持つ鉄鋼材料)の高強度化と耐水素性の両立が技術的な課題となっている。従来、オーステナイト鋼を含む鉄鋼材料では、水素の侵入に伴う強度や延性の劣化(水素脆化)<sup>(1)</sup>が懸念されてきたが、その中で著者らは本課題に先駆けて、特定成分の Fe-Cr-Ni 系オーステナイト鋼に 1 at%弱の水素を多量に固溶させると、強度と延性の双方が逆に大きく向上するケースがあることを見出した(図 1(a))<sup>(2)</sup>。本研究課題ではこのシーズに基づき、水素による高強度・高延性化の発現メカニズム解明と、水素を鉄鋼材料としての力学特性向上元素として有効利用するための指導原理の構築を目指した。

2. 研究の目的

Fe-Cr-Ni の 3 元素を主成分とするオーステナイト系ステンレス鋼を対象として、水素固溶による高強度・高延性化を支配する 2 つの物理現象: 固溶強化(侵入元素が、材料の塑性変形を担う格子欠陥: 転位の運動を阻害する効果)と変形双晶(原子が集団的にせん断変形を起こす塑性変形機構)促進のメカニズムと発現条件を明らかにする。

3. 研究の方法

研究対象として、4 種類の市販オーステナイト鋼: Fe-24Cr-19Ni (SUS310S), Fe-23Cr-13Ni (SUS309S), Fe-18Cr-35Ni (Alloy330), Fe-00Cr-36Ni (Alloy36) の溶体化処理材(※数値は mass % 表記による合金成分濃度)を用意し、直径 6 mm, ゲージ長さ 30 mm の引張試験片を作製した。引張試験片を 10~100 MPa, 543 K の水素ガス環境に 200 時間曝露することで水素を試料内部に均一に固溶させ、広範な温度域での強度・延性の評価、ならびに電子顕微鏡を用いた変形組織の分析を行った。これらの基礎的検討に加え、固溶強化メカニズム解明のための応力緩和試験と、小型サンプルによる電子顕微鏡内その場引張試験による変形双晶促進過程の分析を実施した。

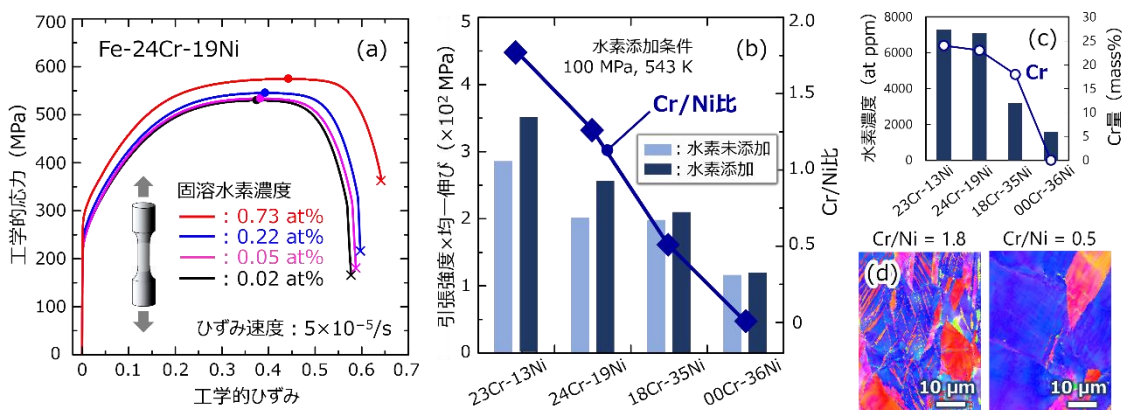


図 1 Fe-Cr-Ni 系オーステナイト合金における (a) (b) 水素による高強度・高延性化、ならびにそれを支配する (c) (d) 水素固溶能力と変形双晶発生の合金成分依存性。

4. 研究成果

(1). 水素による高強度・高延性化の合金成分依存性

図 1(a) (b) に示すのは、Fe-24Cr-19Ni を一例とした応力-ひずみ線図と、4 種の合金における強度・延性バランスを引張強度と均一伸びの積により表したグラフである。100 MPa, 543 K の水素ガス中への曝露後、最も顕著な高強度・高延性化を示したのは、Cr 含有量が大きく、かつ Ni に対する Cr の含有比率(Cr/Ni 比)が大きい Fe-24Cr-19Ni と Fe-23Cr-13Ni の 2 合金であった。一方、上記 2 つのパラメータが小さい残り 2 種の合金では、水素ガス曝露後も強度や延性に大きな変化は認められない。その要因の 1 つは、Cr 量と Cr/Ni 比が大きい合金ほど同一圧力・温度条件で水素添加を施した際の水素固溶量が大きくなり、より顕著な固溶強化を示すためである(図 1(c))。また、Cr/Ni 比の影響は、合金の塑性変形モードを通じても現れる。図 1(d) に示すように、Cr/Ni 比率が大きく異なる Fe-23Cr-13Ni と Fe-18Cr-35Ni の変形後の内部組織を比較すると、前者では母晶中に密な変形双晶のバンドが認められるのに対し、後者においては双晶の発生は確認されなかった。

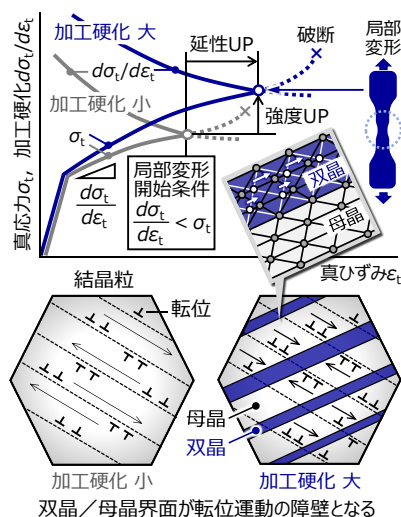


図 2 変形双晶による加工硬化促進と均一伸び向上機構

塑性変形中に逐次形成される変形双晶と母晶との界面は、材料中での転位の運動をブロックする障壁として作用する<sup>(3)</sup>。この効果は材料の加工硬化能力を大きく上昇させることで局部変形（ネッキング）の開始を遅延させ、結果として均一伸びの向上をもたらす（図2）。Cr/Ni比が大きい合金において、水素起因の高強度化と高延性化が同時に発現したのは、これら合金の固溶強化量の大きさに加え、変形過程で現れる双晶の発生・成長を水素が促進したためである。すなわち、合金成分の観点から考えると、水素による高強度・高延性化を効率よく発現させるためには、水素の固溶能力と双晶発生を共に促す高いCr量およびCr/Ni比の確保が重要であると言える。

## (2) 固溶強化の水素濃度・温度・ひずみ速度依存性と水素-転位間の相互作用機構

図3に、水素による固溶強化の(a)水素濃度依存性（室温の場合）と(b)温度依存性（水素濃度約7600 at ppmの場合）を示す。室温の場合、水素起因の固溶強化（降伏応力の上昇量）は水素濃度に線形比例し、その強化能力は同等の原子濃度の炭素や窒素をオーステナイト鋼へ添加した場合にも匹敵するものであった。一方で温度依存性に着眼すると、水素による固溶強化は室温かつ低ひずみ速度の条件で最大値を示し、室温からの温度上昇/低下またはひずみ速度の上昇に伴って低減する傾向にあった。

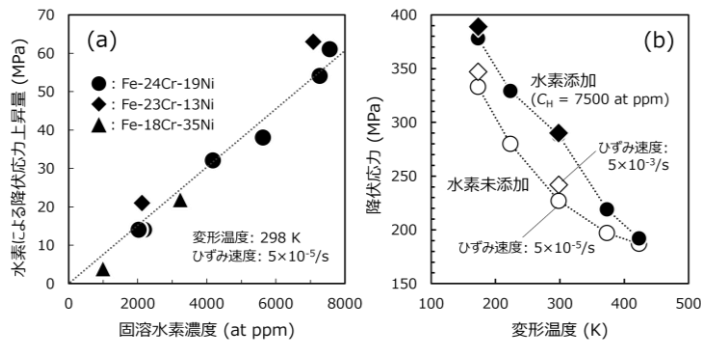


図3 Fe-Cr-Ni合金における水素による固溶強化の(a)固溶水素濃度依存性と(b)変形温度依存性。

このような特定の温度・ひずみ速度域で固溶強化が最大となるのは、固溶元素が変形過程において材料中を拡散する場合に生じる一般的特徴である。つまり上記の事実は、水素による顕著な固溶強化が、拡散性水素と運動転位との何らかの動的相互作用に由来することを示唆するものである。

以上の水素-転位間の動的相互作用と固溶強化メカニズムを探るため、室温での応力緩和試験によりひずみ速度感受性指数  $S$  を測定し、負荷応力に対して整理したグラフが図4(a)である。このような整理方法は一般に Haasen プロット<sup>(4)</sup>と呼ばれ、直線として得られるプロットを外挿した縦軸切片の数値から、転位と溶質原子間の相互作用機構を推定することができる<sup>(5)</sup>。本稿では割愛するが、一貫した傾向として、Haasenプロットの縦軸切片は固溶水素濃度の増加に伴って単調に上昇し、その水素濃度への依存性から、本研究では図4(b)のような水素-転位間の相互作用モデルを提案した。このモデルは、変形中に動的に偏析した水素原子の列から、転位線の一部が水素の短範囲拡散を伴って張り出し、水素による抵抗を克服していくプロセスを想定したものである。今後、同モデルの妥当性のさらなる検証と、細部の研鑽を継続していく。

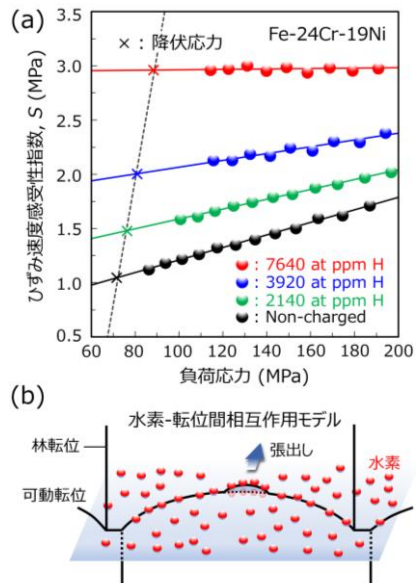


図4 水素添加したFe-Cr-Ni鋼のHaasen plot (a)とその特徴に基づく水素-転位間相互作用モデル(b)。

## (3) 水素による変形双晶促進過程

図5に示すのは、走査型電子顕微鏡内その場引張試験によって得られたFe-24Cr-19Ni合金（水素濃度約7600 at ppm）の応力-ひずみ応答と加工硬化挙動、ならびに真ひずみ約0.4における表面結晶粒内の変形組織EBSD像である。FCC合金において最も変形双晶の発生傾向が強い $\langle 111 \rangle$ 結晶方位//引張軸の結晶粒<sup>(6)</sup>を対象として連続観察を行ったが、変形双晶が開始するための臨界ひずみに対する水素の影響はほとんど認められなかった。一方で、水素による双晶挙動の変化として、互いに平行な単一バリエーションの変形双晶が優先的に発達する水素未添加材に対し、水素添加材では複数バリエーションの非平行な変形双晶グループ（図5中ではこれらを一次双晶・二次双晶と表記）が同時多発的に発生して成長する様子が観

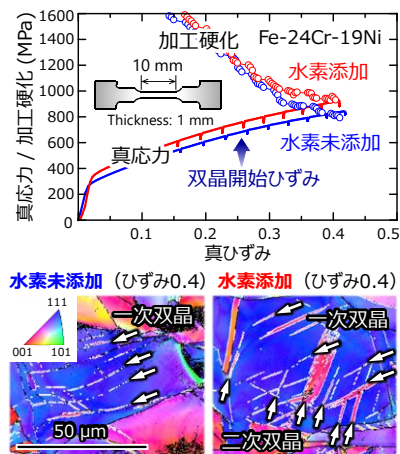


図5 水素による双晶挙動の変化。

察された。このことから、水素による変形双晶・加工硬化の促進と均一伸びの向上は、複数バリエーションの双晶が形成されやすくなることで双晶/母晶界面の転位運動の阻害効果(図2)が多くなるすべり系に対してより効果的に働くようになったためであると結論できる。

#### (4) 水素による延性向上効果の温度依存性

図6には、Fe-24Cr-19Ni合金(水素濃度約7600 at ppm)において変形温度を173~373 Kの間で幅広く変化させて引張試験を行った際の応力-ひずみ特性を示す。水素による変形双晶とそれに伴う加工硬化の促進は室温以下の全温度において共通して認められたが、その一方、低温では変形双晶促進が均一伸びの向上へと繋がらなくなった。これは、低温になるほど変形早期の低ひずみ域において双晶が発生するようになるため、変形の中期中で双晶密度が既に飽和値に達してしまい、高い加工硬化能力が変形後期まで維持されなかったためと考える。すなわち、水素による変形双晶促進効果を利用した高延性化には、双晶が早期飽和に至らないように変形の中基~後期にかけて生成し、徐々に密度を増していくような条件が満たされている必要があることを、本研究で明らかにした。

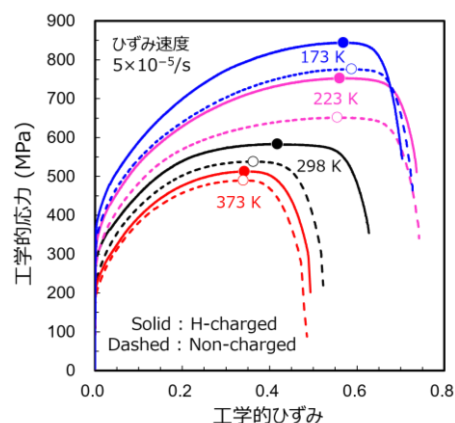


図6 水素による強度・延性向上効果の変形温度依存性。

#### <引用文献>

- (1) L. Zhang, M. Wen, M. Imade, S. Fukuyama, K. Yokogawa, *Acta Materialia*, Vol. 56 (2008), 3414-3421.
- (2) Y. Ogawa, H. Hosoi, K. Tsuzaki, T. Redarce, O. Takakuwa, H. Matsunaga, *Acta Materialia*, Vol. 199 (2020), 181-192.
- (3) B.C. De Cooman, Y. Estrin, S.K. Kim, *Acta Materialia*, Vol. 142 (2018), 283-362.
- (4) H. Mecking, U.F. Kocks, *Acta Metallurgica*, Vol. 29 (1981), 1865-1875.
- (5) R.A. Mulford, *Acta Metallurgica*, Vol. 27 (1979), 1115-1124.
- (6) I. Gutierrez-Urrutia, S. Zaefferer, D. Raabe, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527 (2010), 3552-3560.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ogawa Yuhei, Nishida Haruki, Takakuwa Osamu, Tsuzaki Kaneaki	4. 巻 34
2. 論文標題 Hydrogen-enhanced deformation twinning in Fe-Cr-Ni-based austenitic steel characterized by in-situ EBSD observation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Today Communications	6. 最初と最後の頁 105433 ~ 105433
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mtcomm.2023.105433	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 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 Ogawa Yuhei	4. 巻 61
2. 論文標題 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	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 まてりあ	6. 最初と最後の頁 325 ~ 333
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/materia.61.325	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 Ogawa Yuhei, Nishida Haruki, Takakuwa Osamu, Tsuzaki Kaneaki	4. 巻 34
2. 論文標題 Hydrogen-enhanced deformation twinning in Fe-Cr-Ni-based austenitic steel characterized by in-situ EBSD observation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Today Communications	6. 最初と最後の頁 105433 ~ 105433
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mtcomm.2023.105433	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 Ogawa Yuhei, Takakuwa Osamu, Tsuzaki Kaneaki	4. 巻 879
2. 論文標題 Solid-solution hardening by hydrogen in Fe-Cr-Ni-based austenitic steel: Temperature and strain rate effects	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 145281 ~ 145281
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.msea.2023.145281	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 Ogawa Yuhei	4. 巻 238
2. 論文標題 Temperature-sensitive ductilization in hydrogen-alloyed Fe-Cr-Ni austenitic steel by enhanced deformation twinning	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 115760 ~ 115760
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2023.115760	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 Moriyama Junichiro, Takakuwa Osamu, Yamaguchi Masatake, Ogawa Yuhei, Tsuzaki Kaneaki	4. 巻 232
2. 論文標題 The contribution of Cr and Ni to hydrogen absorption energy in Fe-Cr-Ni austenitic systems: A first-principles study	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 112650 ~ 112650
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2023.112650	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 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 小川祐平, 高桑脩, 津崎兼彰
2. 発表標題 オーステナイト鋼の機械的特性に対する固溶水素の役割 ~ 脆化元素および高強度・高延性化元素としての2つの側面 ~
3. 学会等名 日本溶射学会 第2回 合同支部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小川祐平, 高桑脩, 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 藤田洸, 小川祐平
2. 発表標題 繰返し応力緩和試験によるオーステナイト鋼中の水素-転位間相互作用の解析
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第185回春季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小川祐平, 高桑脩, 津崎兼彰
2. 発表標題 水素固溶を利用した鉄鋼材料の高強度・高延性化
3. 学会等名 日本機械学会 M&M・CMD若手シンポジウム2023
4. 発表年 2023年

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 小川祐平
2. 発表標題 Fe-Ni-Crオーステナイト鋼における水素誘起TWIP効果の現象論
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 小川祐平
2. 発表標題 水素固溶下におけるオーステナイト鋼の強度・変形特性
3. 学会等名 日本機械学会 M&M2023 材料力学シンポジウム
4. 発表年 2023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