

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630352

研究課題名(和文)耐水素脆性と強度を兼備する部分安定オーステナイト鋼の創製

研究課題名(英文) Fabrication of partially stabilized austenitic steel with high strength and performance against hydrogen embrittlement

研究代表者

高木 節雄 (Takaki, Setsuo)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90150490

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、汎用オーステナイト系ステンレス鋼(SUS304)に対して優れた耐水素脆化特性と高い強度特性を同時に付与することを目的として、固相窒素吸収処理による表層オーステナイトの安定化を試みた。その結果、1)窒素を0.4%以上吸収させたオーステナイト相は60%の冷間加工を加えても安定であること、2)表面のオーステナイト層が水素の侵入を効果的に抑制すること、3)鋼中心部は加工誘起変態マルテンサイトによって高強度化されることを確認した。当初の研究計画通り、固相窒素吸収処理法でSUS 304鋼の表面を部分的に安定化することで、耐水素脆化に優れた高強度ステンレス鋼を製造できた。

研究成果の概要(英文)：In this study, the stabilization of surface austenite layer was attempted by applying the solid nitrogen absorption treatment in order to realize the high strength and performance against hydrogen embrittlement in a conventional austenitic stainless steel (SUS 304). As a result, it was found that 1) the austenite phase containing 0.4% or more is stable even after 60% cold working, 2) the stable austenite layer plays a role to retard the hydrogen absorption from the surface, 3) the center portion of material has been strengthened to a high level by the deformation induced martensitic transformation. As expected in the initial research plan, a high strength stainless steel with high performance against hydrogen embrittlement could be fabricated by applying the solid nitrogen absorption treatment to SUS 304.

研究分野：鉄鋼材料

キーワード：鉄鋼材料

### 1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会構築のため、水素エネルギーの利用が世界的に注目されているが、鉄鋼材料の水素脆化がこれを妨げる大きな障害となっている。現在、安全性の観点から、使用できる鋼は、水素感受性の小さな安定オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L に限定されているが、この鋼は本質的に降伏強度が低く、配管のガス流量制限や構造物の大型化といった観点から二次の問題が生じている。一方で、より汎用性の高い準安定オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 は、冷間加工によってオーステナイトが硬質なマルテンサイトへと加工誘起変態するため、容易に高強度化を図ることが可能であるが、マルテンサイトは水素感受性が高く、水素脆化を誘発することが指摘されている。本申請では、オーステナイト系ステンレス鋼の強度と耐水素脆化特性の両立を図るため、鋼中でのオーステナイトとマルテンサイトの分布に注目した。具体的には、SUS304 に高温で窒素処理(固相窒素吸収処理)を施すことで、鋼板表面のオーステナイトを安定化した部分安定化オーステナイト鋼を作製する。その後、この鋼を冷間圧延すると、鋼の表面に水素の侵入を防ぐ安定オーステナイト層を残存させた状態で、鋼の内部だけをマルテンサイトに変態させることができる。申請者は、ステンレス鋼の固相窒素吸収処理に関する研究を長年行っており、この経験が本組織制御法発案の経緯となった。

### 2. 研究の目的

本研究は、特殊なコーティング処理やメッキ処理を施すことなく、表層に水素の侵入を阻害するオーステナイトを生成することで、高強度マルテンサイト系ステンレス鋼の耐水素脆化特性を改善することを最終的な目的とした。具体的には、固相窒素吸収処理による窒素の鋼中への侵入挙動を調査し、窒素を吸収したオーステナイト層の加工に対する安定度を評価し、水素侵入の防止効果を検証することを研究の主な目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究は、1. オーステナイト層厚制御のための相変態予測モデル構築、2. オーステナイト層の形成による水素脆化抑制効果の検証、3. 水素脆化抑制のための有効オーステナイト層厚の提示の 3 段階に分けて研究を進めてきた。

まず、準安定オーステナイト系ステンレス鋼板 (SUS304) を供試材とし、これを 1200 °C 1 気圧の窒素ガス雰囲気にて焼鈍することで、固相窒素吸収処理を行った。窒素を吸収した表層オーステナイトの厚さは、処理時間を変えることで変化させた。そして、得られた試料の板厚方向に対する窒素濃度分布を EPMA にて測定した。また、拡散律速相変態シミュレーションソフト DICTRA を用いた計算によ

り、実験結果の妥当性を検証した。

加工に伴うオーステナイトの安定度は、60%の冷間圧延を施して、生成した加工誘起マルテンサイトの量で評価した。60%の圧延でマルテンサイト変態を起こさせないためには、少なくとも 0.4%の窒素添加が必要なることも確認した。そして、60%冷延材に電解陰極法で水素チャージを行い、その後、引張り試験を行って水素脆化の有無を検証した。電解陰極法の実験条件は、以下のとおりである。

陽極：白金

溶液：3%NaCl aq+3g/INH4SCN 3mass%

浸漬時間：86.4ks

浸漬温度：40

電流密度：0.1mA/cm<sup>2</sup>

### 4. 研究成果

#### 1. オーステナイト層厚制御のための相変態予測モデル構築に関して

Fig.1 は、厚さが 2.5mm の SUS304 鋼板を 1200 °C で窒素吸収処理したときの、板厚方向に対する窒素濃度分布を示す。窒素の侵入量は処理時間が長くなるほど多くなるが、10.8ks の保持条件では、表層 0.25mm の範囲で窒素濃度が 0.4%以上になることが分かった。このことは、60%の冷延を施しても表層の 0.25mm だけはマルテンサイトに変態せず

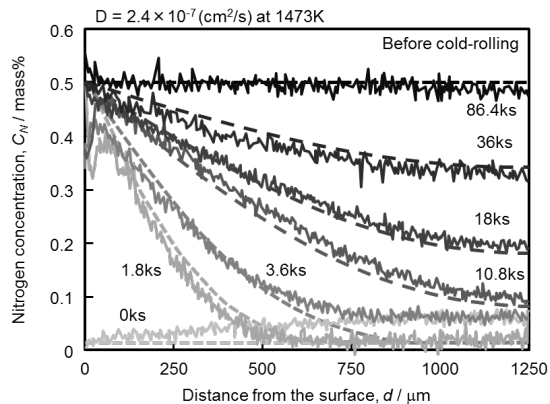


Fig.1 Nitrogen concentration profile through thickness direction in solution-nitrided SUS304 steel plate.

Fig. 2 は、窒素吸収処理をしていない試料(a)と窒素吸収処理を施した試料(b)について、水素脆化の影響を調査した結果を示している。試料(a)については、60%の圧延でほとんどマルテンサイトに変態していることを確認している。一方、試料(b)については、60%圧延後も表層に 100 μm 程度の厚さでオーステナイトが残存していることを確認した。試料(a)では、水素チャージ材の伸びが半分程度に低下しているのに対して、試料(b)では延性に対する水素チャージの影響が全くないことが分かる。このことは、表面に残存するオーステナイト層が、表面からの水素の侵入を効果的に抑制していることを示してい

る。ただし、水素チャージの時間をさらに長くしていくと、延性の低下が起こることも確認しており、水素環境下での使用条件によって、表層の安定オーステナイトの厚さを適切に制御しなければならないことも判明した。

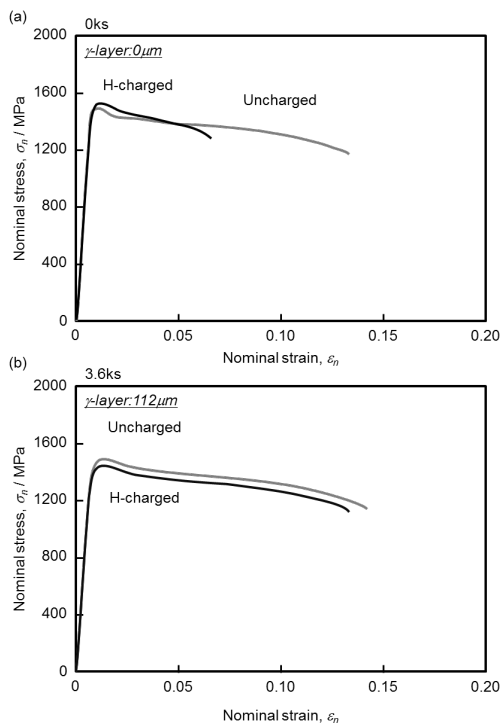


Fig.12 Stress-strain curves of SUS304 steel plates without (a) and with (b) austenite layer.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計6件)【全て査読あり】

1. T. TSUCHIYAMA, J. TOBATA, T. TAO, N. NAKADA and S. TAKAKI, Quenching and Partitioning treatment of a low-carbon martensitic stainless steel, *Mater. Sci. and Eng. A*, 532(2014) 585-592.
2. N. Nakada, K. Tsuboi, T. Onomoto, T. Tsuchiyama, S. Takaki, G. Inden, Thermodynamics and kinetics of solution nitriding, *CALPHAD*, 47(2014) 168-173.
3. A. Macadre, N. Nakada, T. Tsuchiyama, and S. Takaki, Critical grain size to limit the hydrogen-induced ductility drop in a metastable austenitic steel, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 33(2015) 10697-10703.
4. T. Masumura, N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki, T. Koyano, K. Adachi, Difference in martensitic transformation behavior between carbon- and nitrogen-added metastable austenitic stainless steels, *Proc. PTM2015*, (2015), 591-592.

5. T. Masumura, N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki, T. Koyano, K. Adachi, Effects of carbon and nitrogen additions on mechanical stability of metastable austenitic stainless steel, *Proc. Asia Steel 2015*, (2015), 96-97.
6. A. Macadre, N. Nakada, T. Tsuchiyama, and S. Takaki, Effect of grain size and solute hydrogen on the tensile properties and fracture behaviour of an austenitic steel, *Proc. Asia Steel 2015*, (2015), 542-543.

〔学会発表〕(計11件)

1. 坂巻 嘉明, 岩永 修一, 中田 伸生, 土山 聡宏, 高木 節雄, 安定オーステナイト系ステンレス鋼の水素侵入挙動に及ぼす低歪速度変形の影響, 平成 26 年度合同学術講演会 日本金属学会九州支部 日本鉄鋼協会九州支部 軽金属学会九州支部, 2014.06.07.
2. 坂巻 嘉明, 赤間 大地, 土山 聡宏, 高木 節雄, 安定オーステナイト系ステンレス鋼の水素侵入挙動に及ぼす歪の影響, 第 79 回日本熱処理技術協会講演大会, 2015.06.04.
3. 坂巻 嘉明, 赤間 大地, 土山 聡宏, 高木 節雄, 安定オーステナイト系ステンレス鋼の水素侵入挙動に及ぼす転位の影響, 日本鉄鋼協会 第 170 回秋季講演大会, 2015.09.16.
4. 藤野 昂平, 増村 拓朗, 土山 聡宏, 高木 節雄, 中田 伸生, 安達 和彦, 準安定オーステナイト系ステンレス鋼の Md30 に及ぼす炭素および窒素の影響, 日本鉄鋼協会 第 170 回秋季講演大会, 2015.09.17.
5. 増村 拓朗, 藤野 昂平, 土山 聡宏, 高木 節雄, 中田 伸生, 安達 和彦, 準安定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炭素および窒素の影響, 日本鉄鋼協会 第 170 回秋季講演大会, 2015.09.17.
6. 増村 拓朗, 藤野 昂平, 土山 聡宏, 高木 節雄, 安達 和彦, 炭素・窒素を含有した準安定オーステナイト鋼における機械的安定度と変形温度の関係, 日本鉄鋼協会 第 171 回春季講演大会, 2016.03.24.
7. Takuro Masumura, Nobuo Nakada, Toshihiro Tsuchiyama, Setsuo Takaki, Tamotsu Koyano, Kazuhiko Adachi, Difference in martensitic transformation behavior between carbon- and nitrogen-added metastable austenitic stainless steels, *PTM2015*, 2015.07.03.
8. MACADRE ARNAUD PAUL ALAIN, Nobuo Nakada, Toshihiro Tsuchiyama, Setsuo Takaki, Evolution of fracture mode for varying grain sizes in a hydrogen-charged metastable austenitic steel, *Crack Paths 2015*, 2015.09.17.
9. MACADRE ARNAUD PAUL ALAIN, Nobuo Nakada, Toshihiro Tsuchiyama, Setsuo Takaki, Improvement of resistance

to hydrogen by ultra-grain refinement in a metastable austenitic steel, EUROMAT2015, 2015.09.24.

10. Takuro Masumura, Kohei Fujino, Nobuo Nakada, Toshihiro Tsuchiyama, Setsuo Takaki, Kazuhiko Adachi, Effects of carbon and nitrogen additions on mechanical stability of metastable austenitic stainless steel, Asia steel2015, 2015.10.06.
11. MACADRE ARNAUD PAUL ALAIN, Nobuo Nakada, Toshihiro Tsuchiyama, Setsuo Takaki, Effect of grain size and solute hydrogen on the tensile properties and fracture behavior of an austenitic steel, Asia steel2015, 2015.10.08.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://takaki.zaiko.kyushu-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高木 節雄 (TAKAKI SETSUO)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：90150490

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし