

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：17401
研究種目：若手研究（B）
研究期間：2011～2012
課題番号：23760671
研究課題名（和文） マイクロ材料試験による準安定オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化機構の解明
研究課題名（英文） Investigation on Hydrogen Embrittlement Mechanism of Metastable Austenitic Stainless Steel Using Micro-Mechanical Testing
研究代表者 峯 洋二（MINE YOJI） 熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授 研究者番号：90372755

研究成果の概要（和文）：マイクロ材料試験と金属組織学的評価により、オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化機構における加工誘起マルテンサイト変態の役割を調査し、水素存在下で形成される微視組織要素と塑性変形の局在化過程が関連していることを明らかにした。また、水素存在下で変形を受けて形成されるマルテンサイト組織、ならびに格子欠陥を含んだオーステナイト組織はいずれも水素がない状態で形成される組織よりも、脆弱であることを示した。

研究成果の概要（英文）：Micro-tension testing combined with metallographic characterization was used to investigate the effect of martensite on the hydrogen embrittlement mechanism. The underlying microstructure deformed in the presence of hydrogen strongly influences the formation of α' martensite, leading to premature plastic instability. In both the austenite-phase specimen and the martensite-phase specimen, the microstructure obtained by plastic deformation with hydrogen exhibited low yield stress and poor ability of strain hardening when compared to the counterpart formed in the absence of hydrogen. These findings suggest that defects induced by deformation with hydrogen have a big impact on hydrogen degradation of metastable austenitic steel.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，構造・機能材料

キーワード：水素脆化，加工誘起マルテンサイト変態，オーステナイト系ステンレス鋼，マイクロ引張試験

1. 研究開始当初の背景

オーステナイト系ステンレス鋼は、水素脆化感受性が低いことから様々な分野において、耐水素材料として使用されているが、そのオーステナイト安定度に関連して水素脆化感受性が大きく異なることが報告されている。特に代表的な合金である 304 型（Fe-18Cr-8Ni）など、Ni の含有量が少ないものほど（より安価なものほど）水素脆化を起こしやすい。

69 MPa（約 700 気圧）の高圧水素ガス環境下における引張試験では、オーステナイト安

定度の低い 304 型で水素による著しい延性低下が起こるのに対して、安定オーステナイト鋼である 310 型では、水素による変化がないことが示されている。また、引張試験中のひずみにより誘起される α' マルテンサイトにおける割れがこの延性低下の主な原因であるとされている。一方、水素による時間依存型のき裂進展に関する研究では、ひずみによって誘起されるマルテンサイトは、水素の拡散性がオーステナイト中よりも格段に高く、そのためにき裂先端へ短絡的に水素を運ぶバイパスの役割をするとも考えられている。

それでは、マルテンサイト変態を起こさない 310 型などの安定オーステナイト鋼では、水素脆化が起こらないのであろうか？310 型鋼に予め水素を均一にチャージして行った引張試験では、304 型鋼に比べて穏やかではあるものの、水素脆化を起こすことが報告されている。また、この実験結果は、水素脆化が水素による塑性変形の局在化と密接に関係していることを示唆している。それでもなお、マルテンサイト変態の出現により水素脆化が激化することは、重要な事柄である。

ところで、水素脆化機構の解明のために、これまで様々なアプローチがとられてきた。その結果、バルク材料の水素脆化挙動には、水素によるマクロスコピックな硬化現象が見られるのに対して、透過電子顕微鏡内での転位の運動の観察では、水素により転位の活動が活性化し、いわゆるナノスケールでの軟化現象が現れ、マクロとミクロが乖離した結果となっている。研究代表者は、ナノインデンテーションの押し込み力-変位の挙動に現れる pop-in 現象が転位の活動開始に対応することに着目し、水素により転位の活動が容易になる（軟化する）が、その一方でマクロスコピックには硬化することを同一の試験で示し、マクロとミクロの乖離を矛盾なく説明することに成功した。しかしながら、この手法では、変形における水素の影響を評価することはできても、水素脆化に直結する破壊現象を直接評価できていない。また、上述のように、準安定オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化においては、変形中に起こるマルテンサイト変態に伴い、材料を構成する微視組織の強度特性や水素特性が大きく変化するため、現象が複雑になっている。

近年、MEMS 技術の発達に伴い、マイクロ材料試験法の開発も急速に進んでいる。この手法を用いて、材料を構成する微視組織からマイクロサイズ試験片を取り出し試験することで、組織要素の力学特性を直接評価することが可能となる。

2. 研究の目的

水素により著しい延性低下が見られる 304 型などのステンレス鋼の破面には、一見脆性的様相を示す特徴が観察される。これは、塑性変形に伴い生じる組織スケールでの変化（マルテンサイト、双晶、粗大すべり帯など）と関連して形成されていると考えられる。組織変化を受けた材料からマイクロサイズ試験片を取り出し、水素脆化機構における組織要素の役割を直接評価することが、本研究の特色であり、かつ独創的な点である。また、マイクロ材料試験による材料力学的評価に

加えて、後方散乱電子線回折（EBSD）解析および透過電子顕微鏡（TEM）観察といった金属組織学的評価を階層的に行うことで、特にマルテンサイト変態の役割を明らかにすることが本研究の最重要課題である。マルテンサイトの水素脆化における役割を正確に把握することで、既存材料の適用範囲の拡大が望めるだけでなく、それを制御して積極的に利用し、耐水素性に優れ、高強度な新規材料の開発も期待できる。

3. 研究の方法

供試材料には、304 型準安定オーステナイト系ステンレス鋼を使用した。本研究課題では次の 2 種類の実験を行った。①引張変形過程における加工誘起マルテンサイト変態挙動に及ぼす水素の影響の調査。②水素存在下でひずみを導入したときに形成される組織の力学特性調査。

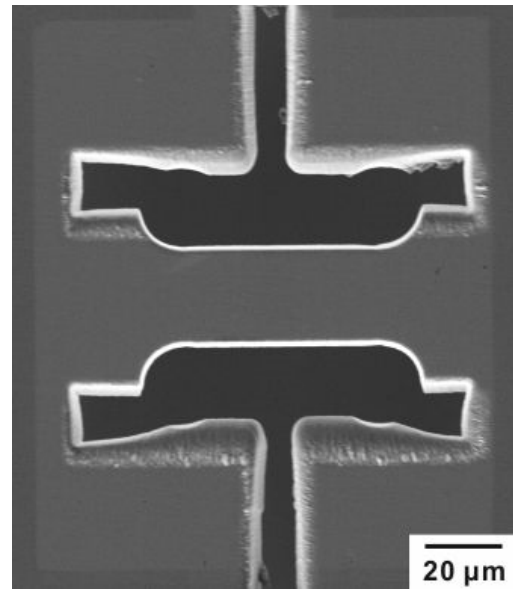


図 1 マイクロ引張試験片

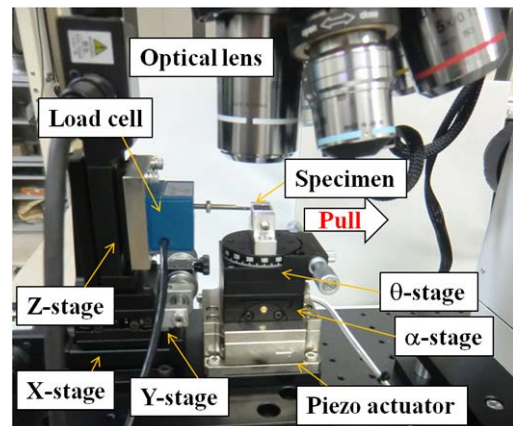
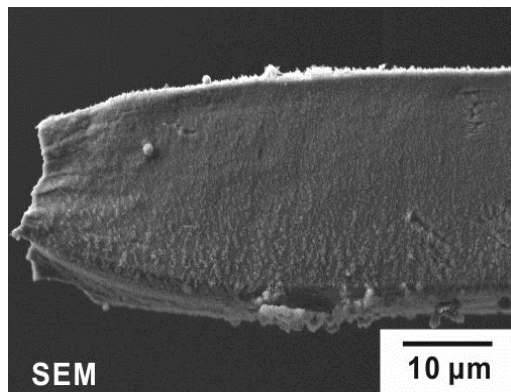
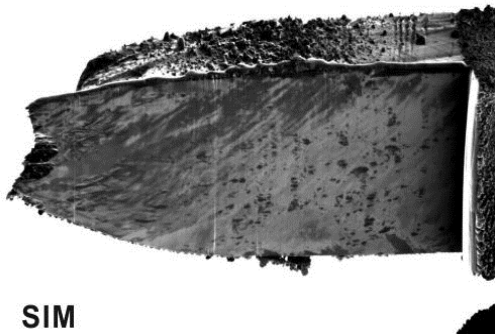


図 2 マイクロ引張試験機

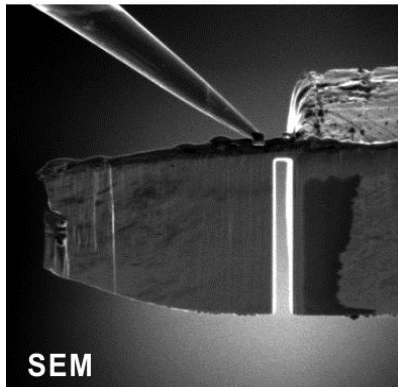


SEM

10 μm



SIM



SEM

図3 金属組織学的手法による解析の流れ

①の解析を容易にするため、溶体化温度において熱処理を施し、結晶粒をマイクロ試験片ゲージ部寸法程度 (~50 μm) まで粗大化させた。薄片化した後、EBSD 解析により結晶方位マップを得た。適切な結晶方位および寸法をもつ結晶粒を選択し、収束イオンビーム加工装置 (FIB) によりマイクロ試験片形状 (図1: ゲージ部寸法 20×20×50 μm³) に加工した。水素チャージ材については、高圧水素ガス曝露装置を用いてガス圧力 10 MPa, 温度 543 K の条件の下、水素チャージを行った。平成 23 年に導入したマイクロ材料試験装置 (図2) を用いて、マイクロ試験片の引張応力-ひずみ挙動を取得した。試験後、FIB 加工により試料調整を行い、SIM 観察、EBSD 解析、TEM 観察等の組織評価 (図3) により

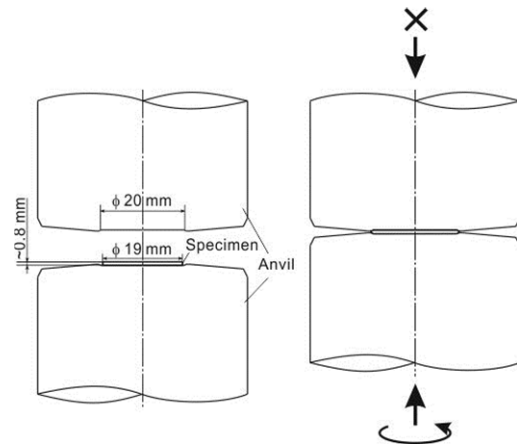


図4 高圧ねじり加工の概念図

水素とマルテンサイトの相互作用を階層的に調査した。

②の実験については、水素存在下でのき裂先端における高ひずみ領域を模擬するため、円板状試験片に水素をチャージした後に、高圧ねじり加工 (図4) によりひずみを与えた。薄片化した後、EBSD 解析により所望の組織要素を選択し、FIB 加工によりマイクロ試験片を採取した。水素チャージ材と未チャージ材の各々でマルテンサイト試験片、格子欠陥を含むオーステナイト試験片、そしてマルテンサイト/オーステナイト界面を含む試験片を準備した。ただし、水素存在下で形成される組織自体の力学特性を調査することを目的としているため、ここでは水素チャージ試験片は水素が散逸するのに十分な時間大気中に保持した後、マイクロ引張試験に供した。

4. 研究成果

準安定オーステナイト系ステンレス鋼 304 型鋼の溶体化処理材とその水素チャージ材について、マイクロ引張挙動の解析と EBSD 解析および TEM 観察を行った。これにより、オーステナイト鋼の塑性変形挙動と加工誘起マルテンサイト変態に関する重要な知見を得ることができた。304 型鋼のマイクロ引張挙動は、マルテンサイト変態の形成過程を反映した 2 段階ひずみ硬化を示した (次頁の図5)。水素の添加によりマルテンサイトの形成開始が早まるが、一方で、マルテンサイト形成によるひずみ硬化率は減少した。EBSD 解析と TEM による金属組織学的評価により、多くのすべり系が活動するときに選択される特定の方位関係をもつマルテンサイトバリエーションの発達の水素の存在により抑制されることが示された。水素の存在が活動するすべり系の数を減少させ、すべり帯の間隔を広くするという報告と合わせて考えると、変

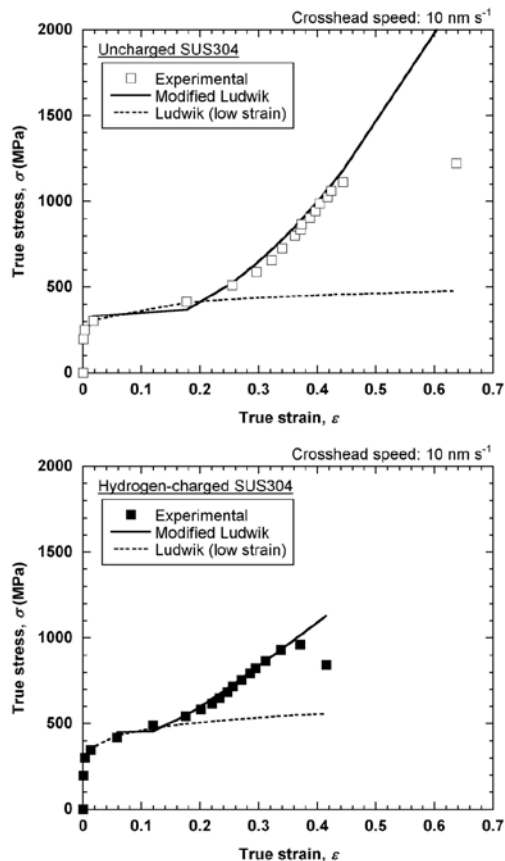


図5 304型溶体化材と水素チャージ材のマイクロ試験で得られた応力-ひずみ曲線

形による下部組織がマルテンサイト形成に強く影響し、早期の塑性不安定をもたらすことで、水素脆化が起こることが示唆された。これらの結果をまとめた論文が国際専門雑誌に掲載された。

次に、マイクロ材料試験と金属組織学的評価により、水素存在下で強加工を受けて形成される下部組織の力学特性を明らかにした。き裂先端における高ひずみ領域で発達する微視組織を模擬するために、水素チャージ後に高圧ねじり加工を施した。上述の研究から、準安定オーステナイト鋼では水素の影響によりマルテンサイトの形成が抑制されることがわかっている。そのため、水素存在下で形成されるマルテンサイトのみならず、取り残された、高密度の格子欠陥（転位、双晶）を含むオーステナイトについても力学特性を把握することが重要である。そこで、加工誘起マルテンサイト組織および格子欠陥を含むオーステナイト組織から個別にマイクロ引張試験片を切り出して引張特性評価を行った。水素存在状態で形成されたマルテンサイトは、水素が存在しない場合に形成されたものに比べて、降伏強度が低く、加工硬化

指数も小さかった。また、取り残されたオーステナイト組織についても同様の結果が得られた。次に、オーステナイト/マルテンサイト界面が含まれるように試験片を取り出し、マイクロ引張試験によるその場観察を実施した。最初オーステナイト相にひずみの集中がみられたが、その後、既存のマルテンサイト相内で破断に至った。また、破断後に EBSD により調査を行ったところ、最初オーステナイトであった領域もマルテンサイト変態していた。これらのことから、水素存在下で形成されるマルテンサイトは水素のない状態で形成されるマルテンサイトよりも脆弱であることが示された。

今後は、実際のき裂先端で形成される組織についても評価を行うとともに、微細粒材料について検討し、マルテンサイト変態の単位を小さくすることで、マルテンサイトの形成に伴う水素脆化の軽減を図る。

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)

- (1) Y. Mine, K. Hirashita, H. Takashima, M. Matsuda, K. Takashima, Micro-tension behaviour of lath martensite structures of carbon steel, Mater. Sci. Eng. A, 560 (2013), 535-544. 査読有
DOI: 10.1016/j.msea.2012.09.099
- (2) Y. Mine, A. Orita, K. Murakami, J.-M. Olive, Fatigue crack growth in type 316L stainless steel subjected to superficial and entire hydrogenation, Mater. Sci. Eng. A, 548 (2012), 118-125. 査読有
DOI: 10.1016/j.msea.2012.03.101
- (3) Y. Mine, K. Hirashita, M. Matsuda, K. Takashima, Martensite formation in hydrogen-containing metastable austenitic stainless steel during micro-tension testing, Metall. Mater. Trans. A, 42 (2011), 3567-3571. 査読有
DOI: 10.1007/s11661-011-0925-3
- (4) Y. Mine, K. Tachibana, Z. Horita, Grain-boundary diffusion and precipitate trapping of hydrogen in ultrafine-grained austenitic stainless steels processed by high-pressure torsion, Mater. Sci. Eng. A, 528 (2011), 8100-8105. 査読有
DOI: 10.1016/j.msea.2011.07.031
- (5) Y. Mine, T. Kimoto, Hydrogen uptake in austenitic stainless steels by exposure to gaseous hydrogen and its

- effect on tensile deformation, Corros. Sci., 53 (2011), 2619-2629. 査読有
DOI: 10.1016/j.corsci.2011.04.022
- (6) Y. Mine, K. Tachibana, Z. Horita, Effect of hydrogen on tensile properties of ultrafine-grained type 310S austenitic stainless steel processed by high-pressure torsion, Metall. Mater. Trans. A, 42 (2011), 1619-1629. 査読有
DOI: 10.1007/s11661-010-0558-y

[学会発表] (計7件)

- (1) 古賀 薫, 峯 洋二, 高島和希, 堀田善治, HPT加工を施した304型ステンレス鋼における不均一組織のマイクロ引張特性試験, 日本鉄鋼協会第165回春季講演大会, 2013年03月28日, 東京電機大学(東京).
- (2) 小原直也, 松田光弘, 峯 洋二, 高島和希, 炭素鋼ラスマルテンサイトのマイクロ引張挙動, 日本鉄鋼協会第165回春季講演大会, 2013年03月28日, 東京電機大学(東京).
- (3) H. Takashima, K. Hirashita, M. Matsuda, Y. Mine, K. Takashima, Micro-tension behavior of lath martensite in steel, 2012 MRS Fall Meeting, 2012年11月26日, ボストン(米国).
- (4) 峯 洋二, オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化と結晶粒微細化の影響, 日本金属学会2012年秋期講演大会, 2012年09月19日, 愛媛大学(松山). (招待講演)
- (5) Y. Mine, Z. Horita, Strengthening and hydrogen susceptibility of ultrafine-grained steels processed by high-pressure torsion, International Workshop on Bulk Nanostructured Metals, 2012年06月29日, 京都大学(京都). (招待講演)
- (6) 峯 洋二, 木本貴志, オーステナイト系ステンレス鋼の引張変形に及ぼす固溶水素の影響, 日本金属学会2012年春期大会, 2012年3月29日, 横浜国立大学(横浜).
- (7) Y. Mine, K. Hirashita, M. Matsuda, K. Takashima, Effect of hydrogen on micro-tensile behavior of a metastable austenitic stainless steel, 2011 MRS Fall Meeting, 2011年12月1日, ボストン(米国).

[その他]

ホームページ等

<http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/~senta/n/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

峯 洋二 (MINE YOJI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号: 90372755