



私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

SUS304鋼の双晶起因水素脆化*

—マイクロ材料試験と結晶学的解析を駆使して—

Hydrogen Embrittlement Related to Twin Boundary in JIS-SUS304 Steel:
Micro-mechanical Testing and Crystallographic Analysis

植木翔平

Shohei Ueki

島根大学

次世代たたら協創センター

助教

1 はじめに

この度、澤村論文賞を受賞した拙著¹⁾「Crystallographic characterisation of hydrogen-induced twin boundary separation in type 304 stainless steel using micro-tensile testing」について、研究のモチベーション、読みどころ、行間を埋める解説、裏話などを紹介する機会をいただいた。該当論文は、変形中にマルテンサイト変態が誘起されるSUS304鋼の、特に「双晶境界が絡んだ水素脆化機構」を明らかにするために、マイクロスケール引張試験と結晶学的解析を駆使して変形・破壊挙動を調査したものである。なお、受賞論文は和訳版が鉄と鋼(2022年1月号)に転載予定である²⁾。

該当論文は、筆者が熊本大学の博士後期課程在籍中に峯洋二教授、高島和希教授のご指導の下、執筆したものである。先生方をはじめ、論文執筆にあたって多大なるご指導とご支援をいただいた関係者の皆様に、本紙面をお借りして、改めて深謝の意を表したい。本稿では、文字通り「行間に込めた(当時の)思い」を織り交ぜながら、企画の趣旨に沿った内容をお届けできるよう、尽力させていただく。

2 研究のモチベーション

水素を利用した低炭素社会の実現に向けて、構造部材として使用される金属材料の水素による機械的性質の低下、いわゆる水素脆化に関する現象の正確な把握が急務となってい

る。本研究で対象としたのは、代表的なステンレス鋼SUS304の水素脆化である。オーステナイト相が準安定なSUS304鋼は耐食性に優れるだけでなく、変形中にマルテンサイト変態が誘発されることで高強度・高延性が得られる(変態誘起塑性が発現する)ため幅広い用途に用いられている。しかしながら、SUS304鋼は水素による著しい延性の低下を示すこと³⁻⁵⁾が問題となる。一方、SUS316Lのような含有Ni量が比較的高くオーステナイトが安定な鋼種は、水素脆化感受性が低いことが知られている^{6,7)}。つまり、水素利用機器での使用を想定した場合、本来ポジティブな現象である変形誘起マルテンサイト変態の恩恵を受けられないのである。

準安定オーステナイト鋼の水素脆化に関する研究報告では、しばしば破面形態の特徴について議論がなされている⁸⁻¹⁰⁾。主に現れるのは、擬へき開破面と平坦破面であり、前者は粒内破壊、後者は双晶境界の分離によるものと考えられている。擬へき開破壊については、SUS304鋼の単結晶試験片を用いたマイクロ引張試験¹¹⁾により詳細な調査がなされている。これに対し該当論文は、SUS304鋼の双晶からなる双結晶試験片を用いたマイクロ引張試験を実施し、平坦破面を形成する双晶境界分離のメカニズム解明を目指したものである。これまでの研究報告^{8,12)}では、①平坦破面上には3組の{111}トレースが現れること、②そのうち1組のトレースは他よりも明瞭であること、③破面上のトレースはすべり、変形誘起εまたはα'マルテンサイトと双晶面の交線に由来することが指摘されている。また、筆者らは、SUS304鋼の双晶境界に平

* [今回の対象論文]

植木翔平, 古賀 薫, 峯 洋二, 高島和希: 「Crystallographic Characterisation of Hydrogen-induced Twin Boundary Separation in Type 304 Stainless Steel Using Microtensile Testing」 ISIJ International, Vol.59(2019), No.5, pp.927-934 (第31回澤村論文賞受賞)

行に切欠きを導入した超小型コンパクトテンション (CT) 試験片を用いて、繰返し荷重負荷による水素誘起双晶境界分離を調査している¹³⁾。その際、形成された破面の平坦領域ともう片方の対応する領域とのマッチングは、大部分が α' マルテンサイトとオーステナイトの組み合わせであることが判明している。以上のように、変形誘起マルテンサイト変態が水素誘起双晶境界分離に密接に関与していることが分かるが、その詳細については未だ不明のままであった。この課題を解決するには、まず、複雑なマルテンサイト変態のバリエーション選択性¹⁴⁾をいかに単純化するかが重要であり、マイクロ引張試験による単結晶および双結晶の変形評価と結晶学的解析を組み合わせることで、メカニズム解明に近づけるのではと考え、本研究に着手した。

3 該当論文の読みどころ

該当論文の読みどころは以下の2点である。1点目は、単結晶 (SC) ならびに双結晶 (TW) の応力-ひずみ挙動、そしてそれらに及ぼす固溶水素の影響を明確化したことである。各引張試験片は荷重軸が $[111]$ に平行になるように作製しており、なおかつ TW 試験片における荷重軸は双晶面 (111) に垂直である。水素は陰極チャージ法により固溶させた。Fig.1 (a) はマイクロ引張試験により得られた真応力 (σ_T) - 真ひずみ (ε_T) 曲線である。 σ_T および ε_T は、公称応力 (σ_0) およ

び公称ひずみ (ε_0) から $\sigma_T = \sigma_0 (1 + \varepsilon_0)$ および $\varepsilon_T = \ln (1 + \varepsilon_0)$ の式を用いて算出している。これらの式は、一様伸びの範囲に対して適用可能であるため、曲線中の矢印で示す塑性不安定開始点以前の $\sigma_T - \varepsilon_T$ 挙動のみが議論に値する。未チャージ材 (U) 同士を比較すると、降伏点直後の加工硬化率は TW_U 試験片の方が SC_U 試験片よりも高い。このことは、双晶境界が加工硬化挙動の初期段階における変形の障害となったことを示唆している。水素チャージ材 (H) では、両試験片とも塑性不安定が開始する以前に破断し、多結晶材の試験片¹⁵⁾と同様に、固溶水素による流動応力の増加と破断伸びの減少が確認された。また、SC_H 試験片は2段階の加工硬化挙動を示し、第2段階の加工硬化率が著しく増加している。これに対し、TW_H 試験片は SC_H 試験片に比べて高い加工硬化率を示し、SC_H 試験片のような加工硬化の第2段階に到達する前に破断している。その場観察および破面観察の結果、SC_H 試験片は擬へき開、TW_H 試験片は双晶境界分離によって破壊したことが確認された。以上のことを踏まえれば、水素誘起双晶境界分離は擬へき開破壊よりも早期に起こる現象であると考えられることができる。

2点目の読みどころは、双晶境界分離によって形成された平坦破面の形状プロファイルを解析し、破面下部に発達した変形組織との対応づけを行っている点である。Fig.1 (b) は TW_H 試験片の平坦破面の SEM 像であり、荷重軸方向からみた変形前のオーステナイトの (111) 極点図を併せて示し

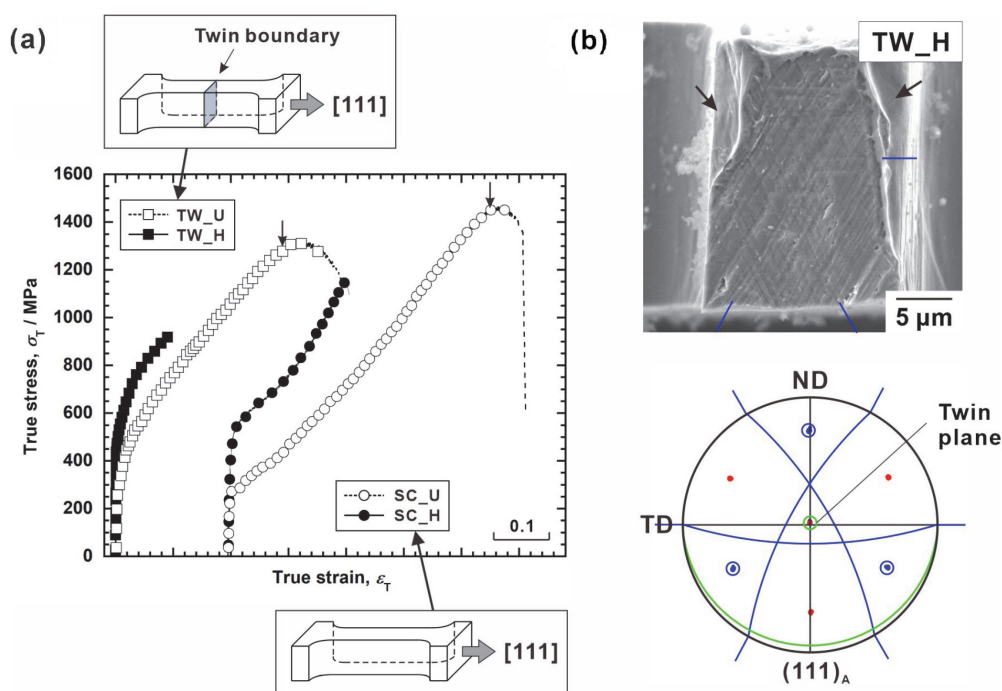


Fig. 1 (a) True stress-strain curves for the SC and TW specimens. (b) SEM micrograph showing the fracture surface of the TW-H specimen and the corresponding (111) pole figure of parent austenite. (Online version in color.)

である。先行研究^{5,8-10,12)}のほとんどで指摘されているように、破面上には3方向のステップが形成されており、そしてそれらステップが双晶面(111)とそれ以外の $\{111\}$ との交線に対応していることがご理解いただけるであろう。しかし、ここまでは、すでに先行研究で指摘されていたことを事実として実証したにすぎず、該当論文では、双晶境界分離のより詳細な理解を求めてさらなる解析を実施している。マルテンサイト変態が無拡散変態(せん断型変態)であることを念頭に置けば、平坦破面の表面形状に変形誘起マルテンサイト変態の痕跡が顕著に現れるのではと考えることができる。力学的駆動力によるマルテンサイト変態は、母相オーステナイトの $\{111\} \langle 112 \rangle$ せん断系に作用するせん断応力の大小に強い影響を受け、最大せん断応力が作用する $\{111\}$ と共通の晶へき面をもつマルテンサイトバリエーションを優先的に形成すると指摘されている^{16,17)}。すなわち、変形中のマルテンサイトのバ

リエーション選択はせん断応力の方向と母相オーステナイトの結晶方位との関係に強く依存する。上記で、試験片の荷重軸は $\{111\}$ と平行になるように作製したとあるが、実際は数度ずれており、幸運にも、この数度のずれが以下に述べる解析の大いなる一助となる。

マルテンサイトのバリエーション選択性を評価するため、該当論文では $\{111\} \langle 112 \rangle$ せん断系の活動を仮定して、最大シュミット因子を算出し比較している。ここで、オーステナイト単結晶における4つの $\{111\}$ を、シュミット因子の大きい順にCP-1からCP-4とラベル付けした。Fig.2は3D-SEM解析に基づいた平坦破面プロファイルの対応関係を示している。Figs.2 (a) および 2 (b) はそれぞれ左側(L)の平坦破面とその対となる右側(R)破面のSEM像である。Figs.2 (c) および 2 (d) は、それぞれLおよびRの結晶粒において荷重軸に沿って観察したオーステナイトの(111)極点図である(破面

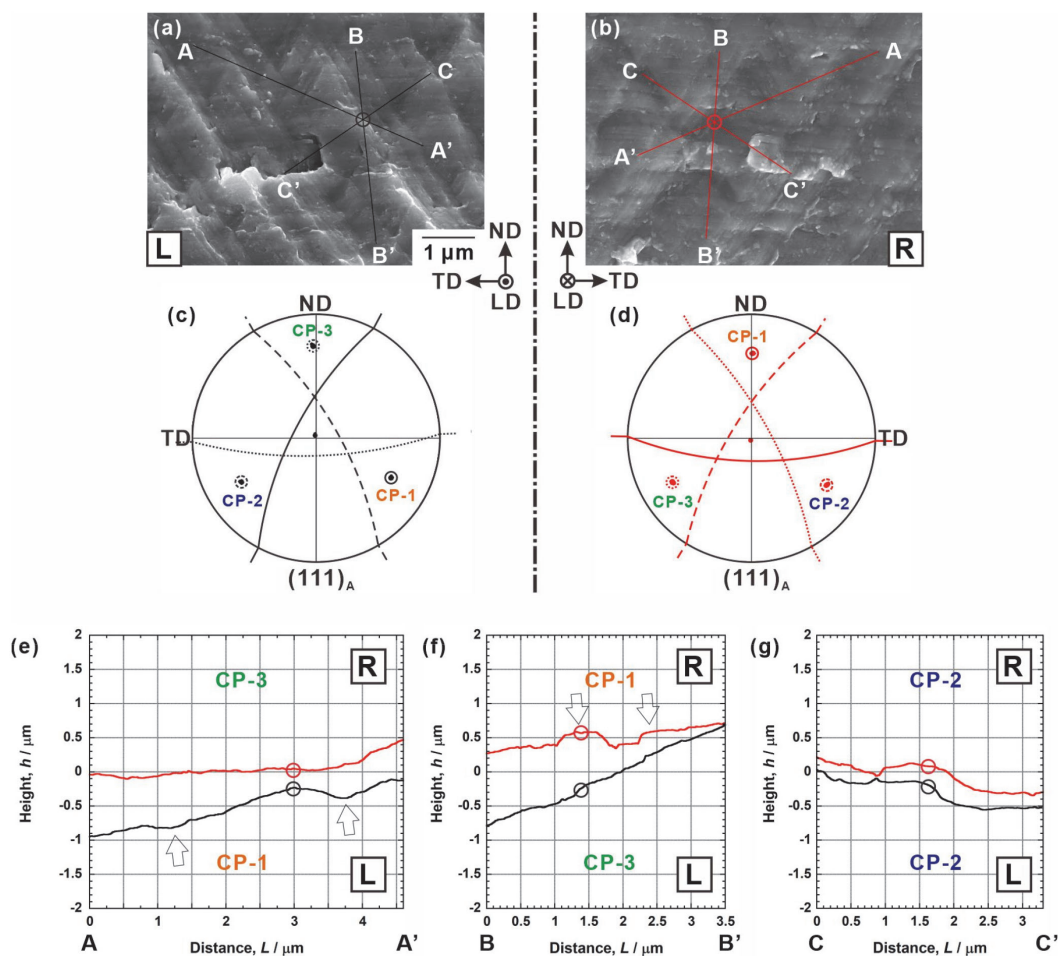


Fig. 2 (a) SEM micrograph indicative of the flat fracture surface, and (b) the counterpart of (a), (c and d) $(111)_A$ pole figures of parent austenite in each crystal, which corresponding to (a and b), respectively (solid-, broken- and dotted-lines correspond to the CP-1, CP-2, and CP-3 planes, respectively). The matching of the line profiles for (e) A-A', (f) B-B' and (g) C-C' in each fracture surface of (a and b), where circled positions in (e, f and g) correspond to the triple point of lines in (a and b)¹⁾. (Online version in color.)

観察方向と対応している)。極点図中の双晶面以外の3つの $\{111\}$ には、シュミット因子の大小関係に基づいてラベル付けを行っている。Figs.2 (e) – (g) に示すラインプロファイルは、それぞれ両破面 (Figs.2 (a) および2 (b)) におけるA-A'、B-B'、およびC-C'のラインについて解析したものであり、これらラインの方向は各直線状ステップに垂直にとっている。このように、せん断応力の大小関係と破面形状との対応関係を整理すると、ある法則が浮かび上がってくる。例えば、両破面のA-A' プロファイルの対応に注目すると、L側の破面には凹部が形成されており (Fig.2 (e))、さらにL側ではA-A'に垂直な直線状ステップは双晶面とCP-1面との交線に、R側では双晶面とCP-3面との交線に対応する (Fig.2 (c))。次に両破面のB-B' プロファイルの対応に注目すると、R側の破面に凹部が形成されており (Fig.2 (f))、この場合、B-B'に垂直な直線状ステップはR側で双晶面とCP-1面との交線に、L側で双晶面とCP-3面との交線に対応する (Fig.2 (d))。つまり、各結晶粒の最大せん断応力面に関連して破面に凹部が形成されていることに気づく。一方、C-C' プロファ

イルの対応では、両破面でステップの凹凸が一致しており (Fig.2 (g))、C-C'に垂直な直線状ステップは、各結晶粒における双晶面とCP-2面との交線に対応する。これらのことから、まず初めに各結晶粒の最大せん断応力面に関連して双晶境界にき裂が発生する (凹部が形成される) ことをトリガーとして破壊が起こると考えることができる。

次に浮かび上がる疑問点は、これらの凹部とマルテンサイト変態はどのように関係しているのかである。そこで、破面に著しい凹部の形成が認められたB-B' プロファイルの対応に注目して、B-B'ラインの下部組織を評価した。組織評価には、透過EBSDを用い、解析する薄膜試料は両側の破面から集束イオンビーム加工装置を用いて採取した。Fig.3 (a) は採取した薄膜試料の断面SEM像である。図中の赤および黒の線は破面の輪郭をスケッチしたものであり、Fig.2 (f) におけるB-B' プロファイルデータと良く一致している。Fig.3 (a) の挿入図は、破線の領域についてオーステナイトとマルテンサイトバリエーションを色分けしたEBSDマップである。また、それらに対応するマルテンサイトの(011)極点図をFigs.3 (b)

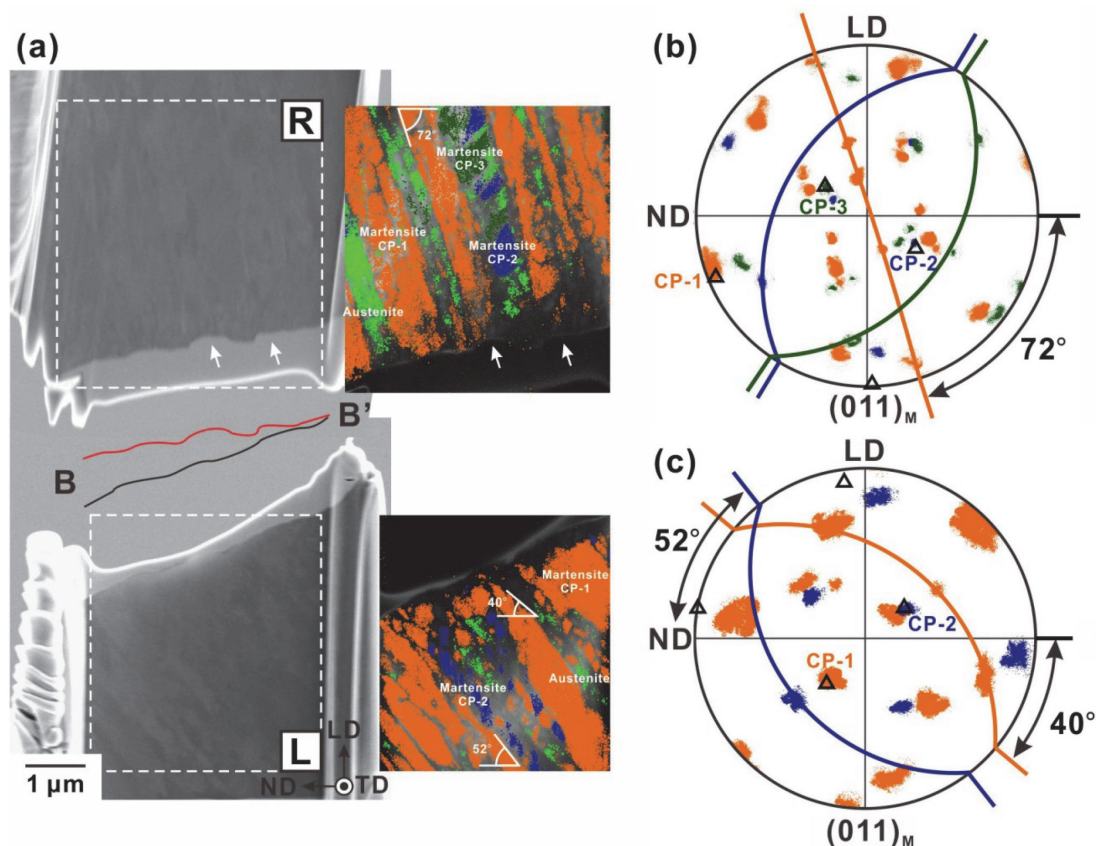


Fig. 3 (a) Matching of the SEM micrographs in the longitudinal cross-section parallel to the line of B-B' in Fig. 2. The insets in (a) show the EBSD colour-coded maps—which distinguish austenite and martensite variants—taken in the areas marked by the boxes in the L- and R-crystals. (b and c) (011)_M pole figures of martensite corresponding to the colour-coded maps of the R- and L- crystals in (a), respectively (orange, blue, and green marks represent CP-1, CP-2, and CP-3, respectively). (111)_A poles of parent austenite crystal are also shown as triangles, and they are labelled CP-1 to CP-3, respectively¹⁾. (Online version in color.)

および3 (c) に示す。図には残留オーステナイトのデータに基づいた (111) 極点を重ねて示してある。両結晶において、破面直下の下部組織にはマルテンサイトと残留オーステナイトからなる層状組織が発達していた。ここで特筆すべき点は、R側の破面の凹部 (図中矢印) が下部組織のCP-1マルテンサイトの発達領域に亘っていることである。したがって、破面プロファイルの特徴と併せて整理すると、変形誘起マルテンサイトによって双晶境界上にき裂を形成することを起点として水素誘起双晶境界分離が起こると考えることができる。本紙面では、該当論文の重要な結果でかつ図の解釈が困難であろう (実際に筆者が整理に苦しんだ) 点についての解説に多くを費やしているが、論文中では水素の影響についても (オーステナイトからマルテンサイトへ変態することによる水素の拡散挙動の違いに着眼点を置いて) 考察している。

4 おわりに

該当論文では、準安定オーステナイト鋼の水素脆化において双晶境界がネガティブな要素であるように見受けられるが、これは双晶境界に対してほぼ垂直に外力が負荷される場合に限ったことではないかと感じている。実際に、双結晶試験片において双晶境界に平行に外力が負荷される場合¹¹⁾、水素誘起双晶境界分離は起こらず、各結晶粒における最大せん断応力面に沿った擬へき開破壊が起きる。これは極端な条件であるが、その他に気になる点として、先行研究でよく報告される多結晶材の水素脆化破面^{5,9,10)}に現れる平坦領域は、そのほとんどが都合よく観察方向 (外力負荷方向) に向いているように思える。さらに、該当論文で明らかになったように、双晶面以外の {111} に作用するせん断応力の大小関係が双晶境界分離の破壊過程を決定するのであれば、荷重負荷方向と双晶境界との間には、双晶境界分離の起きやすさを大きく分ける臨界角度があるのではと考える。また、該当論文では単一の双晶境界を有する試験片について評価しているが、論文中で議論しているように、オーステナイトからマルテンサイトへと変態する際に水素の固溶度ならびに拡散速度の大きなギャップが生まれること¹⁸⁾を要因として早期破壊に至ると考えれば、あえて双晶境界を密に導入することでマルテンサイト変態領域が分散し急激な水素濃度変化が緩和され、延性低下の低減と高強度化が同時に発現することも期待できる。これについては、著者らの研究グループで温間圧延によってナノ双晶を導入したSUS304鋼のマイクロ引張試験の

研究¹⁹⁾を進めており、興味のある方は併せてご参照いただければ幸甚である。

参考文献

- 1) S.Ueki, K.Koga, Y.Mine and K.Takashima : ISIJ Int., 59 (2019), 927.
- 2) 植木翔平, 古賀薫, 峯洋二, 高島和希 : 鉄と鋼, 108 (2022), 97.
- 3) R.B.Benson Jr., R.K.Dann and L.W.Roberts Jr. : Trans. Metall. Soc. AIME, 242 (1968), 2199.
- 4) C.L.Briant : Metall. Trans. A, 10 (1979), 181.
- 5) D.Sun, G.Han, S.Vaodee, S.Fukuyama and K.Yokogawa : Mater. Sci. Technol., 17 (2001), 302.
- 6) L.Zhang, M.Wen, M.Imade, S.Fukuyama and K.Yokogawa : Acta Mater., 56 (2008), 3414.
- 7) Y.Mine and T.Kimoto : Corros. Sci., 53 (2011), 2619.
- 8) G.R.Caskey, Jr. : Hydrogen Compatibility Handbook for Stainless Steel, E.I. du Pont de Nemours & Co., Savannah River Laboratory, Aiken, SC, (1983), DP-1643.
- 9) G.Han, J.He, S.Fukuyama and K.Yokogawa : Acta Metall., 46 (1998), 4559.
- 10) C.San.Marchi, T.Michler, K.A.Nibur and B.P.Somerday : Int. J. Hydrog. Energy, 35 (2010), 9736.
- 11) Y.Mine, K.Koga, O.Kraft and K.Takashima : Scr. Mater., 113 (2016), 176.
- 12) G.R.Caskey Jr. : Scr. Metall., 11 (1977), 1077.
- 13) S.Ueki, Y.Mine and K.Takashima : Corros. Sci., 129 (2017), 205.
- 14) 中田伸生 : ふえらむ, 22 (2017), 32.
- 15) Y.Mine, K.Hirashita, M.Matsuda, M.Otsu and K.Takashima : Corros. Sci., 53 (2011), 529.
- 16) Y.Higo, F.Lecroisey and T.Mori : Acta. Metall., 22 (1974), 313.
- 17) M.Kato and T.Mori : Acta Metall., 24 (1976), 853.
- 18) Y.Mine, Z.Horita and Y.Murakami : Acta Mater., 57 (2009), 2993.
- 19) S.Ueki, R.Oura, Y.Mine and K.Takashima : Int. J. Hydrog. Energy, 45 (2020), 27950.

(2021年10月29日受付)