

# 析出硬化型高 Mn オーステナイト鋼の耐水素性に及ぼす Ni 含有量および時効熱処理の影響

Effects of Ni Concentration and Aging Heat Treatment on the Durability of Precipitation-Hardened High-Mn Austenitic Steel for Hydrogen Environment

細田 孝\*<sup>1</sup> 小川 祐平\*<sup>2</sup> 高桑 脩\*<sup>3</sup> 細井 日向\*<sup>4</sup> 松永 久生\*<sup>5</sup>

HOSODA Takashi, OGAWA Yuhei, TAKAKUWA Osamu, HOSOI Hyuga and MATSUNAGA Hisao

**Synopsis:** The effects of Ni concentration and age-hardened condition on the hydrogen embrittlement (HE) behavior of precipitation-hardened high-Mn austenitic steels were investigated under the presence of thermally pre-charged hydrogen. Slow strain-rate tensile tests revealed that HE susceptibility decreased with an addition of Ni, while the susceptibility increased with an age-hardening treatment. Hydrogen enhanced intergranular (IG) fracture, wherein its area fraction was increased with the age-hardening as well as with the escalation of internal hydrogen concentration. The IG fracture was the primary rationale for the hydrogen-induced loss of ductility. Possible mechanisms of the IG-related HE and the mechanical degradation are discussed based on the fractographic observation and post-mortem microstructural analyses.

**Keywords:** Hydrogen embrittlement; High-Mn austenitic steel; Precipitation-hardening; Vanadium carbide.

## 1. 緒言

グローバルな資源確保と環境保全の観点から、水素エネルギーを安全かつ効率よく利用していく水素社会の構築に向けた技術開発が活発となっている。さらに日本では、2050年までのカーボンニュートラル化の実現が見据えられており、この実現には発電・産業・運輸といったあらゆる分野において水素エネルギーの活用が不可避と認識されている<sup>1)</sup> ことも、水素社会の構築に向けた活動<sup>2)</sup> の追い風となっている。

こうした背景のもと、性能・コスト・調達性といったあらゆる観点で優れる鉄鋼材料は、これまでと同様に水素社会においても、インフラの整備や各種アプリケーションの部材として多く適用されていくものと考えられる。しかし、水素環境下で実際に使用する場合は、材料本来の機械的性能が低下する水素脆化の発現<sup>3, 4)</sup> が危惧されるため、十分な耐水素性を持つ鋼を選定していく必要がある。耐水素性の高い鋼としてよく知られているのは、オーステナイト（以下、 $\gamma$ ）系ステンレス鋼である。これは、フェライ

トやマルテンサイトを基体組織とする鋼と比べ、 $\gamma$ 組織の水素拡散係数が大幅に小さいため、材料中への水素の侵入が困難であることに由来するとされている<sup>5, 6)</sup>。  $\gamma$ 鋼の代表的なもの1つに、JIS規格における $\gamma$ 系ステンレス鋼 SUS316Lが挙げられる。同材料は水素環境中での使用を模擬した各種試験を経て、優れた耐水素性を有することが確認されている<sup>7, 8)</sup>。しかし、SUS316Lは強度が低いため、今後の水素環境用部材における更なる薄肉・軽量化への期待に応えることが難しい。一方、耐水素性と高強度を両立したJIS規格鋼に、SUH660（A286合金と同等）があり、析出硬化熱処理にて1000 MPaを超える引張強さを示しつつ、試験中に侵入する水素（外部水素）による引張特性の低下はほとんど皆無であることが実証されている<sup>9, 10)</sup>。ただし、SUH660はNi含有量が約25 mass %と多く、高価な鋼材である。また、外部水素に対して優れた耐水素性を示す反面、陰極チャージや高圧水素ガス曝露にて予め試験片内に水素をチャージし、内部水素を存在させた状態で引張試験を実施した場合には、有意な延性低下を示すことが報告されている<sup>11, 12)</sup>。したがって、高圧水素環境

\*1 研究・開発センター 基盤研究室 予測研究グループ長 博士（工学）

\*2 九州大学大学院工学研究院機械工学部門 助教

\*3 九州大学大学院工学研究院機械工学部門 准教授

\*4 九州大学大学院工学部水素エネルギーシステム専攻（現：トヨタ自動車株式会社）

\*5 九州大学大学院工学研究院機械工学部門 教授

中で高強度  $\gamma$  鋼を安全に利用するためには、外部水素のみならず、内部水素が材料特性に及ぼす影響も把握する必要がある。

高圧水素機器の低コスト化と高性能化には、SUH660と同等以上の耐水素性と高強度を併せ持ち、かつ安価（省合金）な鋼材の供給が望まれる。このニーズに応え得る候補材料として、本著では析出硬化型高Mn- $\gamma$  鋼に着目した。本鋼は安価なMnの積極利用によりNi含有量を抑えつつ $\gamma$ 組織を安定化させ、バナジウム炭化物（VC）の微細分散を強化因子に用いて約1200 MPaの引張強さに達するように設計されたものである。また、VCを含む析出物は侵入した水素のトラップサイトとして作用し、水素による材料特性への悪影響を抑制する効果が認められている<sup>13-15)</sup> ため、鋼材の高強度化と耐水素性向上の双方に寄与する可能性がある。以上の通り、析出硬化型高Mn- $\gamma$  鋼はSUH660よりも強度レベルが高く、今後の水素環境用部材のさらなる小型・軽量化へと貢献していくことが期待されるが、実際に利用していくためには、その水素脆化感受性や、脆化メカニズムを明らかにしておく必要がある。

本著では、最も一般的な $\gamma$ 安定化元素であるNiの含有量を変化させ、また時効硬化処理前後の析出硬化型高Mn- $\gamma$  鋼に対して高温・高圧水素ガス中での水素チャージを施し、内部水素を存在させた状態で低ひずみ速度引張試験を行った。水素侵入に伴う引張特性と破壊挙動の変化の調査を通して、本鋼種におけるNi含有量と時効熱処理に伴う組織状態の変化が耐水素性に及ぼす影響と、内部水素による水素脆化メカニズムを検討した。

## 2. 供試材および実験方法

### 2.1 供試材および試験片

Ni含有量の異なる2種類の50 kg鋼塊を真空誘導炉にて溶製した。それらの化学成分と、各鋼塊の平均組成から平山ら<sup>16)</sup>の式を用いて算出したNi等量： $Ni_{eq}$ をTable 1に示す。 $Ni_{eq}$ は、塑性変形中の $\gamma$ 安定度、すなわち加工誘起マルテンサイト変態の難度を表す指標として一般に用いられている。以後、Ni含有量に因んでそれぞれの鋼種を7Ni、11Niと呼称する。11Niは7Niよりも $Ni_{eq}$ が高く、 $\gamma$ 安定度がより高い鋼種である。これらを直径15 mmに熱間鍛造して棒材としたものを出発材とした。熱間鍛造後、1180 °C-1800 s保持後水冷により溶体化処理したものをAs-ST材と呼称する。次いで、VCの析出硬化によって、これら鋼種の最大強度が得られるように750 °Cで2 hr等温保持後空冷の時効処理を施した。750 °C時効後の材料をPA材と呼称する。

Table 2に、各供試材の熱処理履歴とロックウェル硬さの測定結果を示す。硬さの測定位置は、断面内中周部（棒材直径の1/4に相当する位置）とした。7Ni、11Niともに

As-ST材は91HRB、PA材は40HRCとなっている。熱処理履歴が同じ場合、鋼種成分、つまりNi含有量の差は硬さに対して有意な影響を及ぼさなかった。

Table 1 Chemical compositions and  $Ni_{eq}$  of the two high-Mn steels (mass %).  $Ni_{eq}$ , as an index of austenite phase stability, is shown together which was calculated via an equation derived in the literature:  $Ni_{eq}=12.6[C]+0.35[Si]+1.05[Mn]+[Ni]+0.65[Cr]+0.98[Mo]$  16, 56).

Material	C	Si	Mn	Ni	Cr	V	Fe	* $Ni_{eq}$
7Ni	0.45	0.24	8.5	7.1	10.1	1.5	Bal.	28.4
11Ni	0.46	0.26	8.5	11.1	10.1	1.5	Bal.	32.5

Table 2 Heat treatment conditions, Rockwell hardness and acronym of the samples subjected to different heat treatments.

Heat treatment	Condition	Rockwell hardness		Acronym
		7Ni	11Ni	
Solution treatment	1180 °C for 1800 s, water quenched	91HRB	91HRB	As-ST
Aging	750 °C for 2 hr, air cooled	40HRC	40HRC	PA

Fig. 1に、引張試験片の形状と寸法を示す。試験片平行部表面は、エメリー紙 #2000およびバフによる軸方向研磨にて鏡面に仕上げた。なお、引張試験片は各熱処理後の棒材から、棒材の中心軸と試験片の中心軸が一致するように採取したものである。

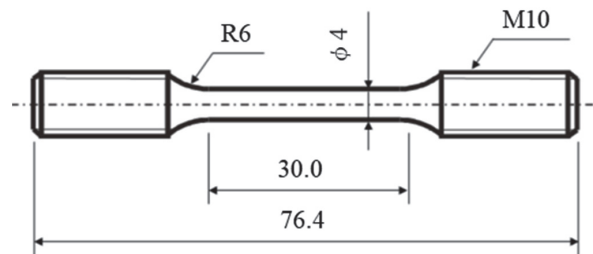


Figure 1 Shapes and dimensions of the specimens for tensile test.

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 ミクロ組織観察

棒材長手方向に平行な断面を切断、研磨し、シュウ酸電解腐食を行った後、中心部のミクロ組織を光学顕微鏡にて観察した。また、PA材においては、電解研磨にて薄膜試料を作製し、透過型電子顕微鏡（Transmission electron microscope: TEM, Hitachi-HF-2000）にて、時効処理により析出した炭化物の観察と同定を行った。

#### 2.2.2 水素チャージ

引張試験片および水素量測定用試験片を高温・高圧水素ガス中に曝露して、鋼材内部に水素を侵入させた。いずれの試験片に対しても、曝露条件は圧力100 MPa、温度270 °C、保持時間200 hrとした。さらに、11Niについては、

耐水素性と、内部まで侵入した水素量の相関を調査するため、圧力0.7 MPaおよび10 MPaにおいても同様の水素チャージを行った。なお、以上の水素チャージ条件において、本研究で用いる全ての試験片には中心部まで水素が飽和し、濃度分布が均一になることを確認済みである<sup>17)</sup>。

### 2.2.3 低ひずみ速度引張試験

$\gamma$ 鋼を含む鉄鋼材料では、ひずみ速度が小さいほど引張特性への水素の影響が顕著となることが知られている<sup>18)</sup>。そこで本研究では、水素チャージおよび未チャージ試験片のいずれに対しても、低ひずみ速度引張 (Slow strain-rate tensile: SSRT) 試験を行った。すべての試験において、試験環境は室温・大気中とし、クロスヘッドスピードは0.002 mm/s (初期ひずみ速度 $0.67 \times 10^{-4}$ /s) とした。

### 2.2.4 侵入水素量の測定

SSRT試験後の破断試験片を用いて、ガスクロマトグラフィ方式の昇温脱離分析 (Thermal desorption analysis: TDA) にて侵入水素量  $C_{H,R}$  を測定した。昇温速度は100 °C/hr、測定開始温度は室温 (25 °C付近)、最高到達温度は800 °C、分析周期は300 sとした。

### 2.2.5 破面観察

引張試験後の破面観察には、走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM, Hitachi-S4800およびSU1510) を用いた。また、破壊形態への水素の影響を定量化するため、破面上のディンプル破面の面積率を測定した。計測に際しては、まず破面中央部の300  $\mu$ m  $\times$  200  $\mu$ m の範囲で撮像した。その後、SEM像内でディンプル破面を呈している箇所と、そうでない平滑な箇所を画像解析ソフトWinROOFにて二値化し、前者の面積率をディンプル破面率として算出した。

### 2.2.6 破断試験片の解析

SSRT試験後の7Ni-PA材と11Ni-PA材に対し、内部き裂 (破面の形成には直接寄与せず、試験片中に残存した微視き裂) の分析を行って破壊メカニズムを検討した。観察にあたっては、破断した水素未チャージ材および水素チャージ材 (チャージ条件: 100 MPa, 270 °C, 200 hr) の試験片を長手方向断面に沿って切断し、エメリー紙、ダイヤモンドペースト、コロイダルシリカを用いて研磨を施した後、電界放出型SEM (JEOL, JSM-7001FKM) を用いて内部き裂を観察し、EBSD (Electron Backscattered Diffraction) 法にてその周囲の結晶方位解析を行った。EBSD解析における加速電圧は20 kV、電子ビームのステップサイズは50 nmとした。

また、破断時における変形組織 (転位や変形双晶) をより詳細に分析するため、EBSDの解析に用いた水素チャージ材の試料から、破断部近傍 (破面直下100  $\mu$ m以内) にある粒界を含む領域を収束イオンビーム加工 (FIB) 法にて採取し、TEM観察に供した。

## 3. 実験結果

### 3.1 ミクロ組織

Fig. 2に、光学顕微鏡による7Niおよび11Niのミクロ組織観察写真を示す。平均結晶粒径はいずれも50  $\mu$ m程度であり、鋼種、熱処理条件による光学顕微鏡組織への影響は認められなかった。

Fig. 3に、7Ni-PA材および11Ni-PA材のTEM観察写真を示す。結晶粒内にはナノオーダーの析出粒子が多数認められた。TEM内でのエネルギー散乱X線分析 (EDX) から、これら粒子を構成する主な金属元素はVであることが分かり、さらに電子線回折により、これらの粒子は格子定数0.42 nmの面心立方構造であることが確認された。C欠陥を含むVCは格子定数0.41~0.42 nmのB1構造であることが報告されており<sup>19)</sup>、本研究で観察された析出物もVCであると同定される。VCの平均粒子径はいずれも約10 nmであった。

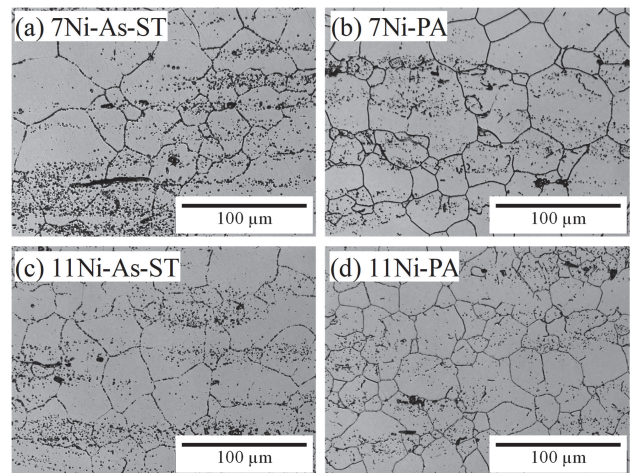


Figure 2 Optical microscope images of the initial microstructures of (a) 7Ni-As-ST, (b) 7Ni-PA, (c) 11Ni-As-ST and (d) 11Ni-PA.

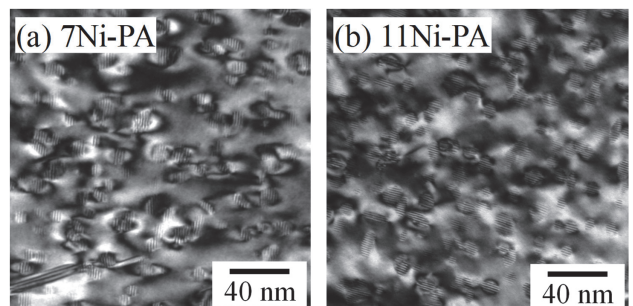


Figure 3 TEM images of the initial microstructures of (a) 7Ni-PA and (b) 11Ni-PA.

つぎに、7Ni-PA材と11Ni-PA材の粒界近傍をTEMにより観察した結果をFig. 4に示す。7Ni-PA材および11Ni-PA材ともに、結晶粒内の微細なVCに加え、粒界には100~200 nm程度の塊状炭化物が析出していた。VCと同様に分析と電子線回折を行った結果、これらはCr, Fe, およびVを主な構成元素とする $M_{23}C_6$ 系炭化物であることが判明した。また、Fig. 4 (b) および (d) に示す通り、結晶粒界近傍を拡大観察すると、いずれも粒界を跨ぐ片幅50 nm程度の無析出帯 (Precipitation-Free-Zone : PFZ) が認められた。

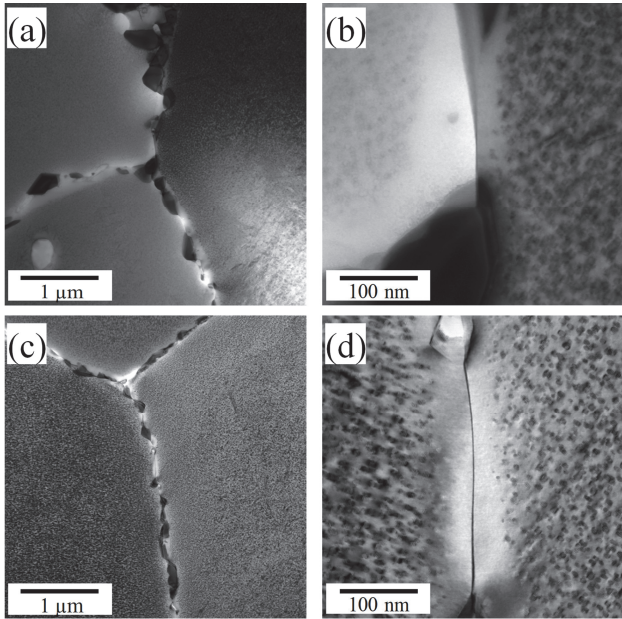


Figure 4 TEM images of the grain boundaries in non-deformed (a) (b) 7Ni-PA and (c) (d) 11Ni-PA: (a) (c) low- and (b) (d) high-magnification images<sup>5,6)</sup>.

### 3.2 応力-ひずみ特性および延性低下挙動

Fig. 5およびFig. 6にそれぞれ、7Niおよび11NiのSSRT試験結果を示す。図中には、破断後の試験片を用いてTDAにより測定した侵入水素量 $C_{H,R}$ も示している。さらに11Niについては、水素チャージ時の圧力を100 MPa, 10 MPa, および0.7 MPaと変化させた場合の結果も併せて示す。またTable 3には、SSRT試験で測定された各材料の引張強さ (Tensile strength:TS) と絞り値 (Reduction of area : RA) に加えて、水素脆化の指標である相対絞り (Relative reduction of area:RRA, 水素チャージ材の絞りを水素未チャージ材の絞りで除した値) をまとめて示す。

水素未チャージ材の場合、各々の熱処理状態において、鋼種間での強度、破断伸び、絞りにほとんど差は認められなかった。7Niおよび11NiのPA材は、双方とも1200 MPaを超える引張強さを示した。

Fig. 7に、7Niおよび11NiにおけるRRAと、今出ら<sup>11)</sup> および田島ら<sup>12)</sup> が報告した、高温・高圧水素ガス曝露による水素チャージ後のSUH660 (析出硬化状態で引張強さは約1100 MPa) のRRAを合せて示す。曝露圧力100 MPaの場合、7Niおよび11Niにおいては、いずれの時効状態においても水素未チャージ状態より絞り値が低下し、RRAは7Niにおいて約0.3、11Niにおいて約0.4となった。RRAは11Niの方が7Niよりも高く、水素による延性の低下は軽度であった。なお、引張強さに関しては、水素侵入による低下量はいずれも10%未満であり、顕著な水素の影響は認められなかった。同様の試験において、SUH660のRRAは $C_{H,R} = 37$  mass ppmの下で0.55程度<sup>11)</sup>、 $C_{H,R} = 67$  mass ppmの下で0.52程度<sup>12)</sup>である。Fig. 8に、11NiとSUH660<sup>11, 12)</sup>における $C_{H,R}$ とRRAの関係を比較する。11Ni-PA材はいずれも内部水素量の増大に伴ってRRAが

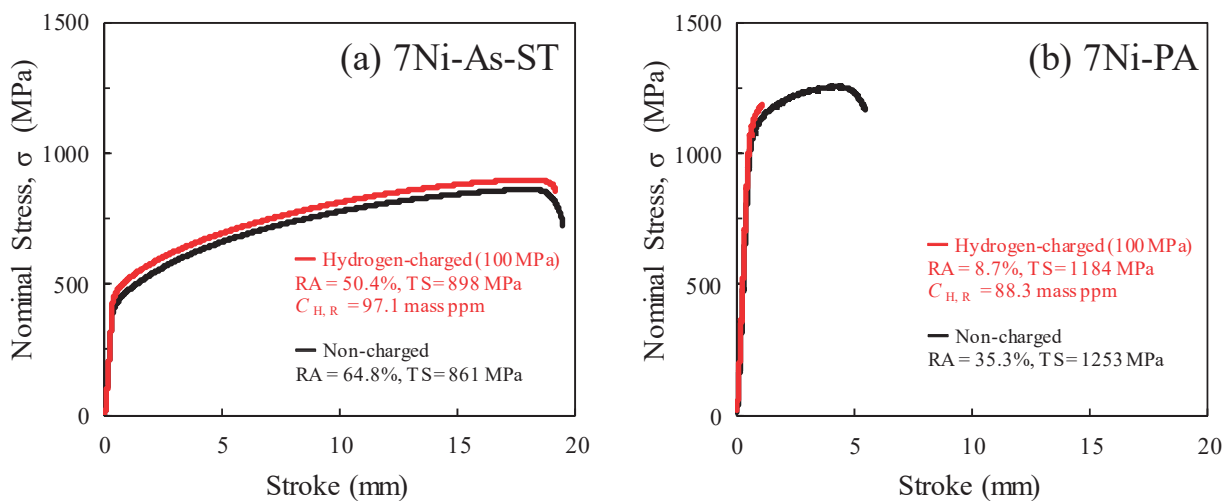


Figure 5 Stroke-nominal strain curves of non-charged (black curves) and hydrogen-charged (red curves) (a) 7Ni-As-ST, and (b) 7Ni-PA.

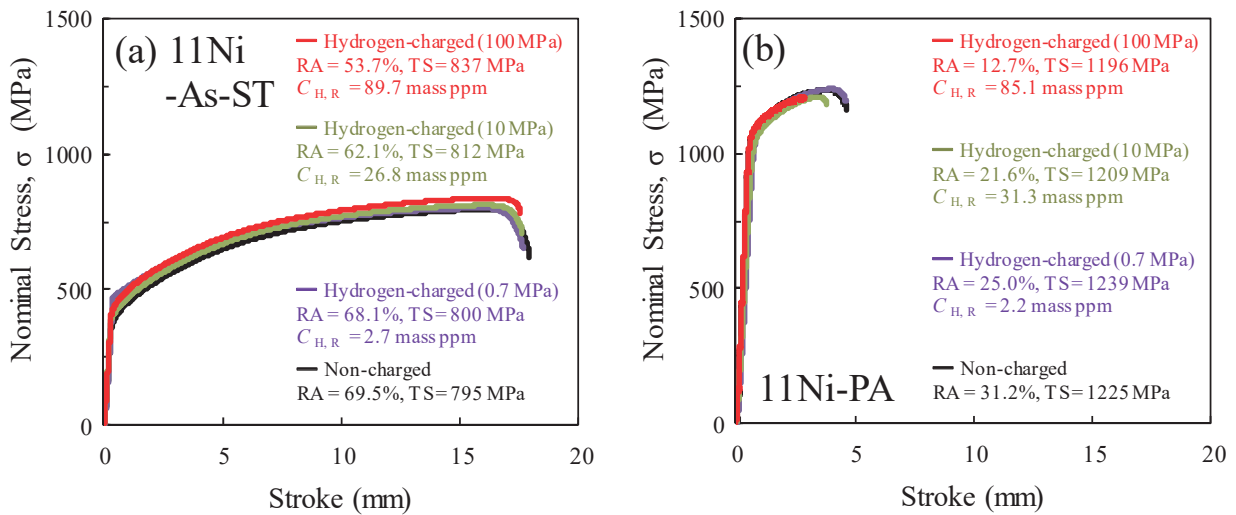


Figure 6 Stroke-nominal stress curves of non-charged (black curves) and hydrogen-charged (red curves) (a) 11Ni-As-ST, and (b) 11Ni-PA.

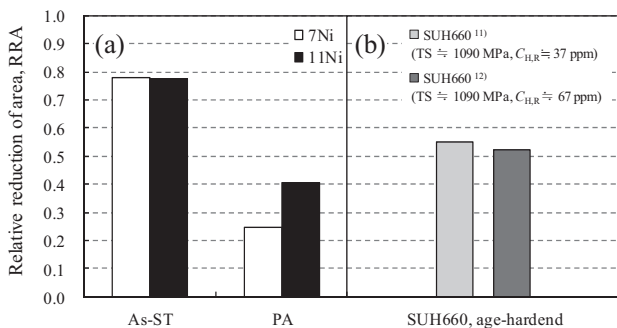


Figure 7 Relative reduction of area (RRA) of (a) 7Ni and 11Ni (hydrogen-charged at 100 MPa, 270°C as well as (b) age-hardened SUH660<sup>11, 12)</sup>.

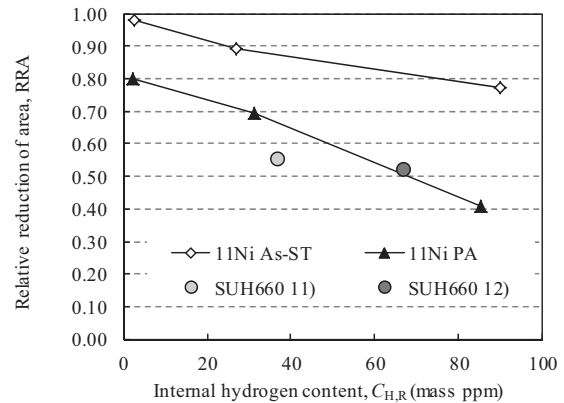


Figure 8 Relative reduction of area (RRA) of 11Ni and age-hardened SUH660<sup>11, 12)</sup> as a function of internal hydrogen content,  $C_{H,R}$ .

Table 3 Summary of the tensile properties of 7Ni and 11Ni under As-ST and PA conditions.

Material	Acronym	Pressure of hydrogen gas-exposure	Tensile strength (MPa)	Reduction of area (%)	RRA
7Ni	As-ST	Non-charged	861	64.8	—
		100 MPa	898	50.4	0.78
	PA	Non-charged	1253	35.3	—
		100 MPa	1184	8.7	0.25
11Ni	As-ST	Non-charged	795	69.5	—
		100 MPa	837	53.7	0.77
		10 MPa	812	62.1	0.89
		0.7 MPa	800	68.0	0.98
	PA	Non-charged	1225	31.2	—
		100 MPa	1196	12.7	0.41
		10 MPa	1209	21.6	0.69
		0.7 MPa	1239	25.0	0.80

低下したが、As-ST材のRRAは、PA材よりも高位に推移した。ただし、図中に示す通り、11Ni-PA材における $C_{H,R}$ とRRAの関係は析出硬化したSUH660と同程度であり、同量の水素が侵入した場合の水素脆化感受性は両者ではほぼ同等であると言える。

### 3.3 破面形態

Fig. 9およびFig. 10にそれぞれ、水素チャージ有無における7Niと11Niの破面中央部のSEM像と、これらの破面像から求めたディンプル破面率を示す。水素未チャージの場合、7Niおよび11NiのAs-ST材ではともにほぼ全面がディンプル破面となっていた。一方、PA材ではAs-ST材よりもディンプル破面率が減少して平滑な破面が多く認められ、Ni含有量の少ない7Niにおいて、平滑な破面の出現はより顕著な傾向にあった。100 MPa, 270 °Cにおいて水素チャージを施した場合、As-ST材でも平滑破面が認められるようになり、PA材においてはディンプル破面率が水素未チャージの場合よりも低くなった。すなわち、時効処理と内部水素の存在はいずれも、引張破断における平滑破面の形成を促す傾向にある。平滑な破面は、粒界破壊、あるいは粒内破壊（へき開破壊や擬へき開破壊）によって表れる。平滑破面上を拡大観察すると、Fig. 11に示すとおり、へき開、擬へき開破壊の特徴であるリバーパターン等は認められず、これらは粒界破壊によって生じた破面と考えられる。また、破面上にはサブミクロンオーダーの微小ボイドが無数に認められた。

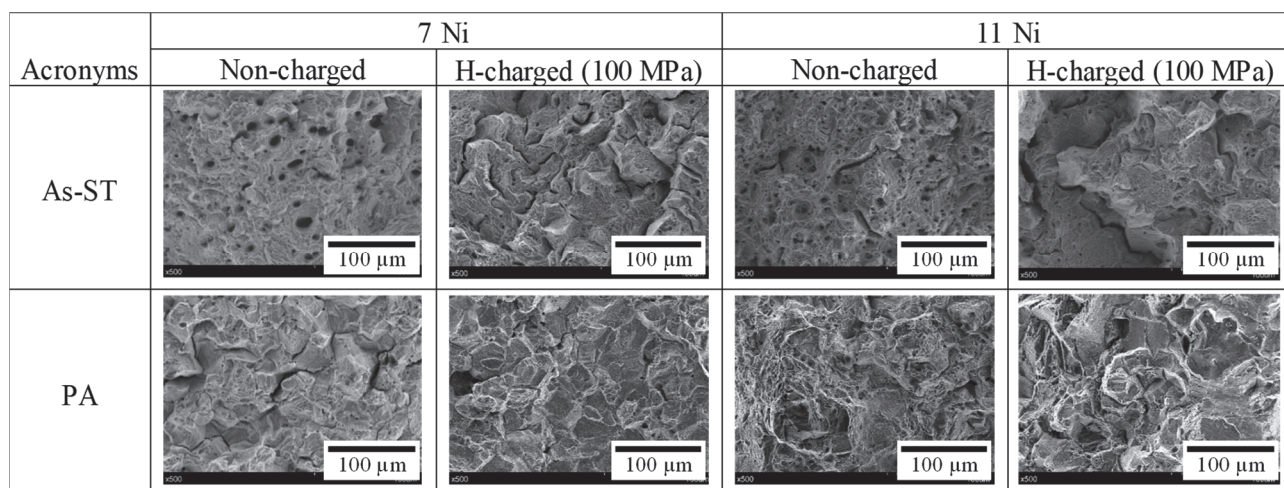


Figure 9 SEM micrographs of the fracture surfaces of 7Ni and 11Ni under non-charged and hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) conditions.

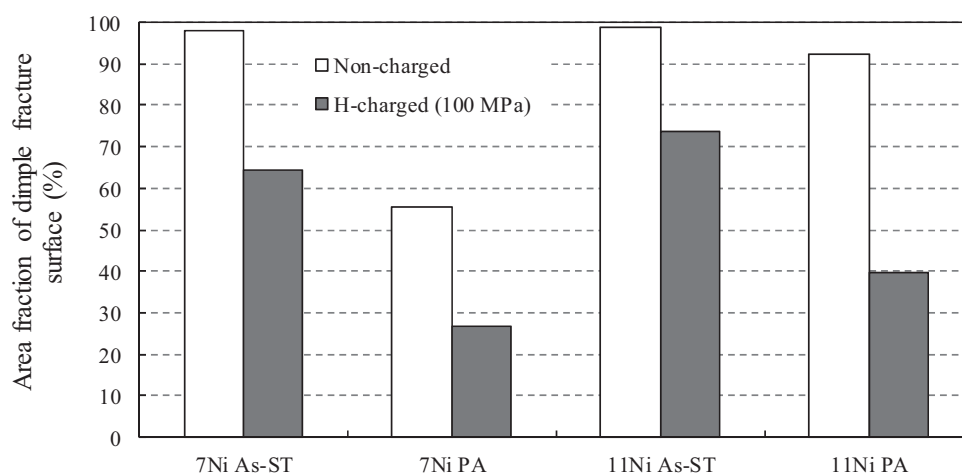


Figure 10 Area fractions of dimple fracture surface in 7Ni-As-ST, 7Ni-PA, 11Ni-As-ST, and 11Ni-PA under non-charged and hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) conditions.

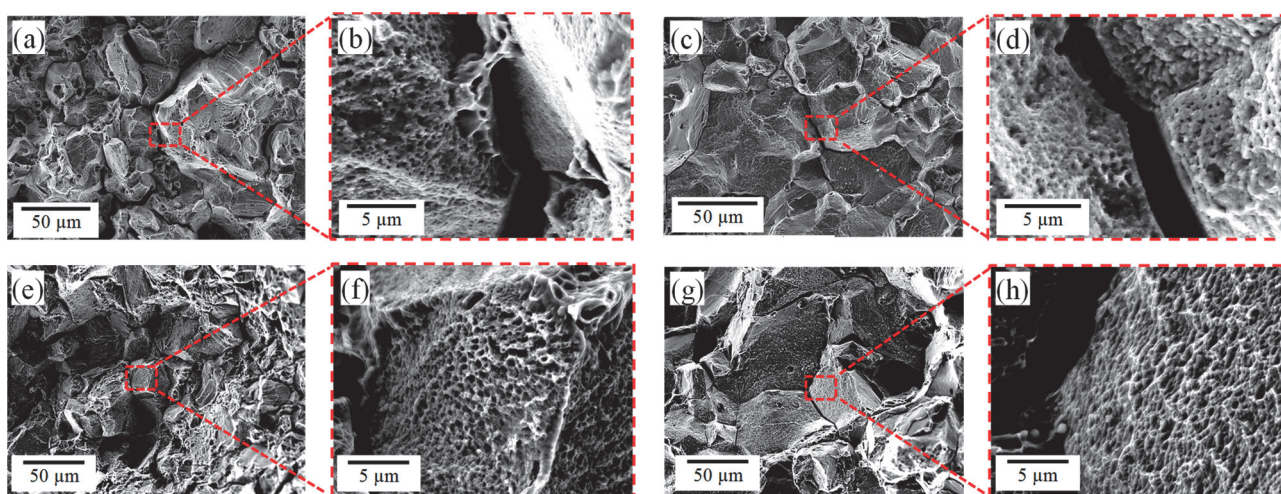


Figure 11 SEM images of the fracture surfaces of (a) ~ (d) 7Ni-PA and (e) ~ (h) 11Ni-PA : (a) (b) non-charged 7Ni-PA ; (c) (d) hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) 7Ni-PA ; (e) (f) non-charged 11Ni-PA ; (g) (h) hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) 11Ni-PA<sup>5,6)</sup>.

上記の平滑破面の形成要因を明らかにするため、7Ni-PA材および11Ni-PA材の破断試験片の縦断面を観察したところ、水素チャージ有無いずれの場合においても、破面直下には複数の内部き裂が認められた。これら内部き裂近傍をSEMにより観察した結果を、Fig. 12に示す。いずれも、き裂先端近くに、粒界に沿ったマイクロポイドの存在が確認された。次に、内部き裂近傍をEBSDにて解析（ステップサイズは50 nm）した結果をFig. 13に示す。各材料について、結晶方位（Inverse pole figure: IPF）マップ、変形双晶を可視化するために $\Sigma 3$ 双晶界面を赤色でトレースしたイメージクオリティ（IQ）マップ、および相分布マップを示している。水素チャージの有無に関わらず、内部き裂は粒界に沿って発生・進展していることが判明した。以上のSEM観察とEBSDによる解析結果から、内部き裂は粒界上に生成したマイクロポイドに沿って発生・進展し、その結果、粒界破壊に至ると推定され、破面観察にて認められた微小ポイドを伴う平滑破面は、この過程にて生じた粒界破壊の痕跡であったと考えられる。また、各々のき裂を挟む結晶粒内にはすべり帯が認められ、11Ni-PA材においては粒界へと衝突した明瞭な複数の変形双晶も認められた。なお、相分布マップに示す通り、加工誘起マルテンサイトの存在はいずれの場合にも認められなかった。

### 3.4 粒界近傍における変形下部組織

Fig. 9およびFig. 12, 13の結果から、7Niと11NiのPA材では水素未チャージの場合でも粒界破壊が生じており、水素チャージした場合には、その頻度がさらに上昇することが判った。したがって、本研究に用いた析出強化型高Mn- $\gamma$ 鋼は時効状態において、内部水素の有無に関係なく粒界破壊を生じる材料であり、水素はその粒界破壊のプロセスを促進させる役割を担っているものと考えられる。この粒界破壊の支配要因を明らかにするため、水素チャージした7Ni-PAと11Ni-PAの破断試験片に対して、破面直下100  $\mu\text{m}$ 以内に含まれる粒界をTEMにより観察した結果をFig. 14に示す。いずれも粒界近傍には高密度の転位が分布していたが、加工誘起マルテンサイトは認められなかった。ただし、7Ni-PA材では11Ni-PA材と比べて、図中矢印で指し示す通り、厚さ数10 nmの薄い変形双晶がより多く認められ、そのうち幾つかは粒界へと衝突していた。この結果はFig. 13で示したEBSD観察とは一見矛盾するが、7Ni-PA材のTEM観察で認められた変形双晶は厚さが50 nmに満たないものがほとんどであり、ステップサイズ50 nmのEBSD解析では捕捉できなかったものと考えられる。両鋼種で認められた粒界炭化物、PFZ、そして7Ni-PA材の粒界近傍で認められた変形双晶は、析出硬化型高Mn- $\gamma$ 鋼の粒界破壊発生プロセスと、水素による粒界破壊促進メカニズムに関与しているものと考えられ、それぞれの影響については後述の粒界破壊メカニズムの考察にて言及する。

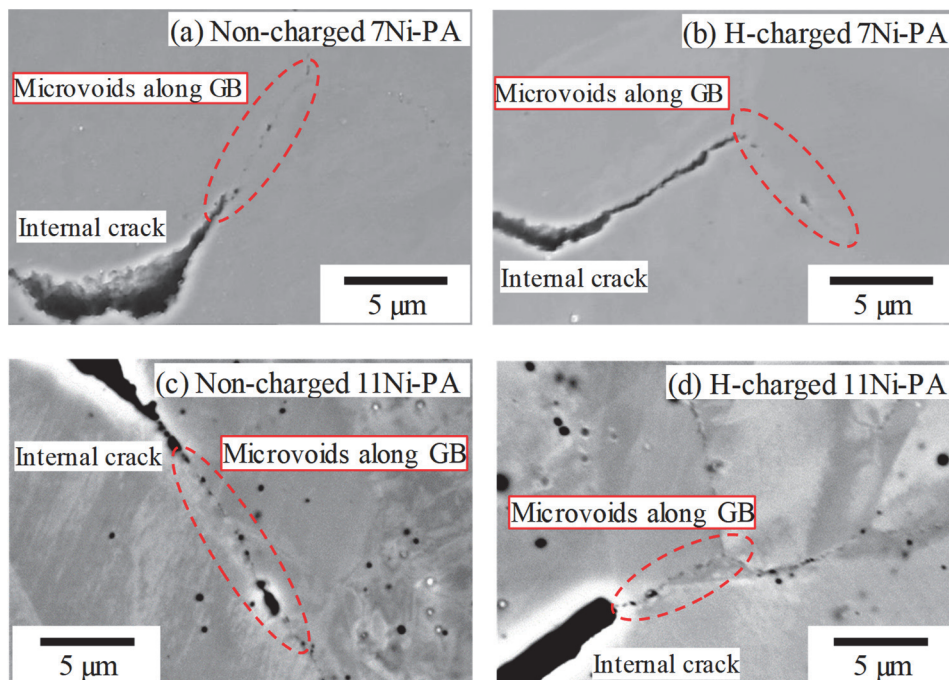


Figure 12 SEM images around the internal cracks in (a) non-charged 7Ni-PA, (b) hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) 7Ni-PA, (c) non-charged 11Ni-PA and (d) hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) 11Ni-PA. The tensile axis corresponds to the vertical direction in each picture<sup>5,6)</sup>.

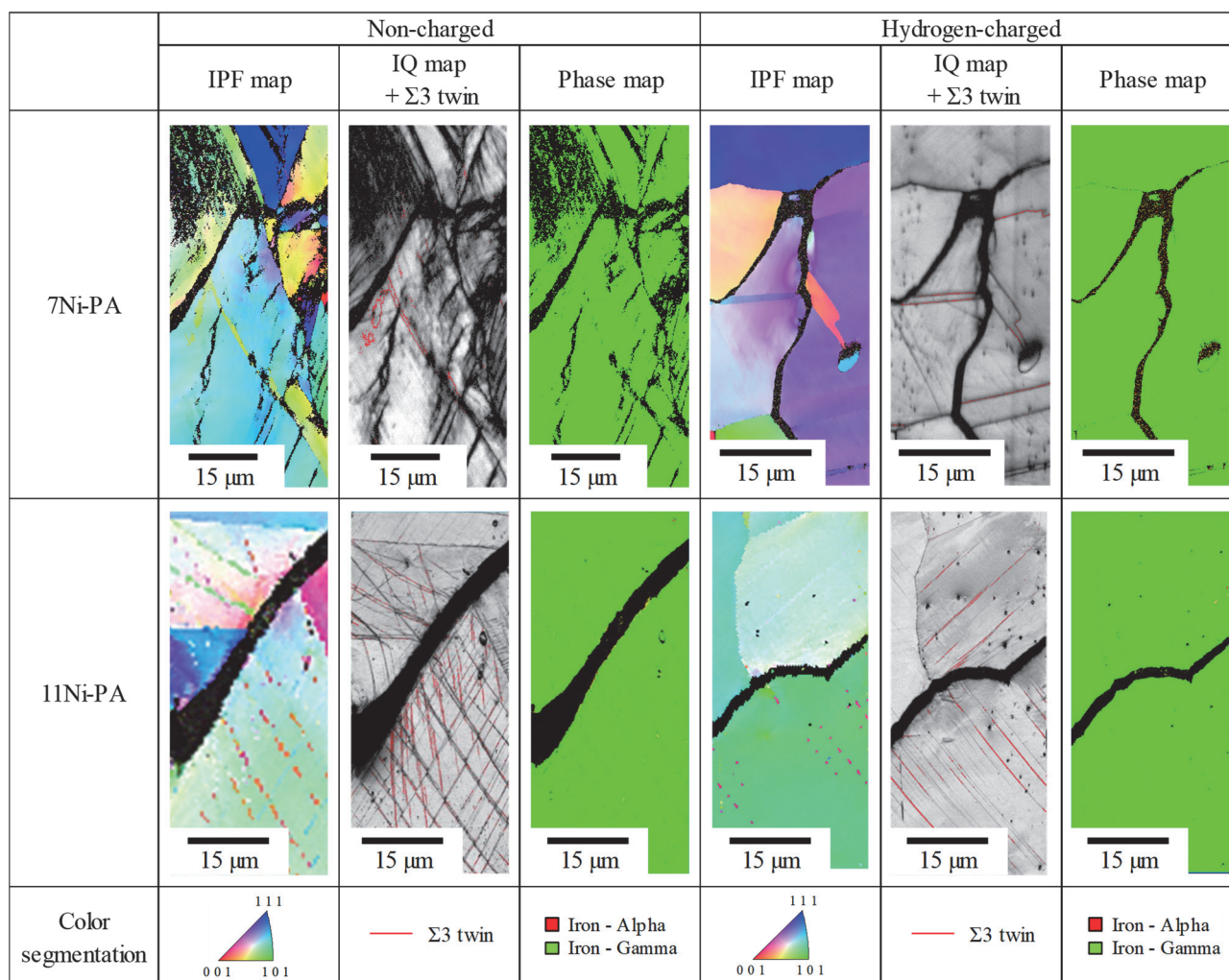


Figure 13 EBSD images around the internal cracks in non-charged and hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) specimens of 7Ni-PA and 11Ni-PA. The tensile axis corresponds to the vertical direction in each picture<sup>5,6)</sup>.

## 4. 考察

### 4.1 水素未チャージ材の粒界破壊メカニズム

析出硬化型高Mn- $\gamma$ 鋼では、時効硬化と内部水素量の増大に伴って、絞り値が低下した (Table 3)。水素未チャージ状態における破壊形態は、引張強度が800~900 MPaであるAs-ST材の場合、7Ni, 11Niともにディンプルを伴った延性破壊が主であった。一方、PA材では、粒界破壊が生じるようになった (Fig. 9)。このように、水素チャージを施していない状態であっても、析出物の粒内微細分散によって高強度化させた際に、粒界破壊が誘起される現象は従来から多くの析出強化型合金で確認されている。たとえば、大森ら<sup>20)</sup>は $\gamma$ 系ステンレス鋼中のNbCの析出、そしてOguraら<sup>21)</sup>はAl-Zn-Mg合金中の金属間化合物の析出による粒界破壊の発生を報告している。これらはいずれも、析出物の微細分散によって粒内が強化される一方、析出物が粒界上に偏析し、さらに粒界に沿って軟質なPFZが形成されたケースである。塑性変形に伴って粒界析出物に転位

が堆積することで、マトリクス/析出物界面に剥離が生じてマイクロポイドが生成され、その後の塑性変形の進行に伴ってマイクロポイドが拡大・成長することで粒界破壊に至る。また、PFZ内は析出強化された粒内よりも相対的に強度が低いため、塑性変形の集中サイトとなり、マイクロポイドの生成・成長プロセスを助長すると考えられている。Fig. 4に示した通り、7Ni-PA材および11Ni-PA材ではいずれも、結晶粒内に微細な球状VCが、そして粒界には $M_{23}C_6$ 系炭化物の析出と、片幅50 nm程度のPFZが認められた。したがって、本研究対象の析出硬化型 $\gamma$ 鋼においても、大森ら<sup>20)</sup>、Oguraら<sup>21)</sup>が報告したものと類似のメカニズムにて粒界破壊が生じたものと考えられる。ただし、Fig. 4で観察された本研究対象材のPFZは大森ら<sup>20)</sup>、Oguraら<sup>21)</sup>が報告している片幅200 nmを超えるPFZよりも狭く、全く同様に変形初期から塑性変形が優先的に進行するサイトになったとは考え難い。それは、粒子径が100 nmに満たないナノ結晶材料では、粒子内での転位運動が難しくなること<sup>22)</sup>と同様に、片幅50 nmのPFZ内において、塑性変形が優先



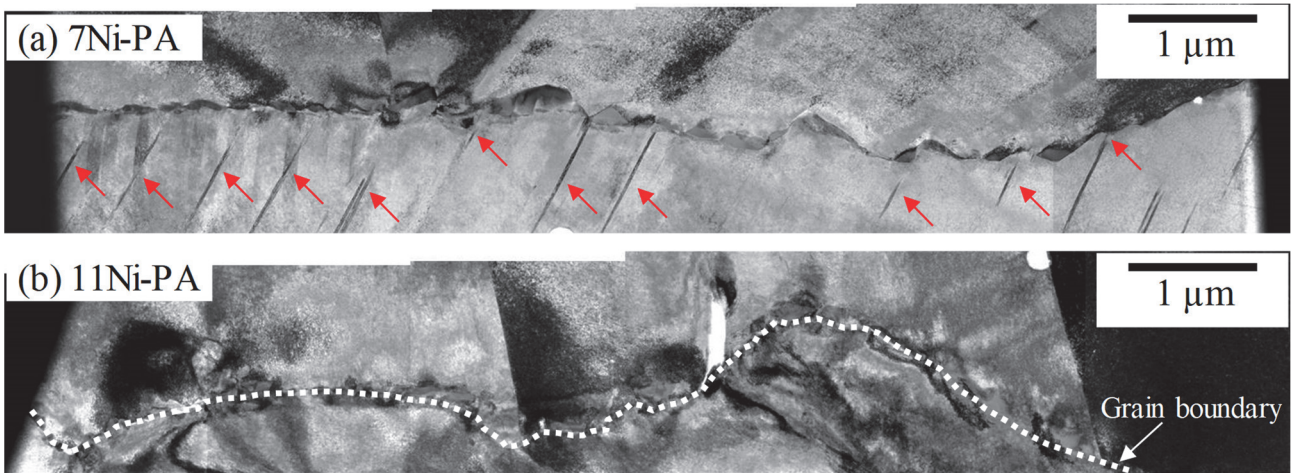


Figure 14 TEM images around the grain boundaries in fractured hydrogen-charged (100 MPa, 270°C) specimens of (a) 7Ni-PA and (b) 11Ni-PA. Red arrows indicate deformation twins<sup>5,6)</sup>.

的に生じることは難しくなるためである。したがって、本研究で用いた鋼種の粒界破壊に対しては、転位堆積によって生じるマトリクス／粒界析出物の剥離が主要な因子であり、PFZは生成した微小な粒界マイクロポイドの成長・拡大を容易にする軟質層として、粒界破壊プロセスの進行において補助的な役割を担ったものと考えられる。また、Fig. 13とFig. 14にそれぞれ示したEBSD解析とTEM観察の結果によると、7Ni-PA材および11Ni-PA材ともに、塑性変形の痕跡であるすべり線や変形双晶が粒界へと衝突している様子が認められており、これらも粒界炭化物の存在と協働して、粒界破壊の核となるマイクロポイドの形成と、その後の成長と拡大に関与したものと考えられる。

以上のような粒界破壊プロセスは、水素の存在に関係なく、時効硬化した本研究の対象材にて生じる破壊様式である。このプロセスに及ぼす水素の影響について議論するに先立ち、水素未チャージ材が粒界破壊に至るまでの詳細な過程を、Fig. 15 (a) ~ (f) に示す模式図に基づいて説明する。まず、引張変形の初期段階ではFCC格子の最稠密面である{111}面上にすべり変形が生じ、粒内の転位源から発生した転位が粒界析出物、あるいは粒界に衝突するまで移動する(Fig. 15 (a))。そして、塑性変形の進行に伴って堆積転位の数が増加すれば、粒界析出物とマトリクスとの界面あるいは粒界上に応力集中が生じる(Fig. 15 (b))。転位が粒界析出物に衝突して堆積した場合には、析出物／マトリクス界面の剥離が生じ、マイクロポイドが発生する<sup>20, 21)</sup>。一方、直接粒界へと衝突した転位も、隣接結晶粒へ通り抜けることができずに堆積し、この場合は隣接粒への転位の射出を促す。こうした粒界における転位の衝突と射出が、粒界内の原子配列の不規則性を高め、粒界には原子レベルの空孔性欠陥（フリーボリューム）が生じる。このような転位の衝突と射出が近接する複数のすべり面上において繰り返されることで空孔性欠陥の密度が増大し、次第に成長・合体してマイクロポイドが形成されると推察する

(Fig. 15 (c))。この一連の粒界マクロポイド形成プロセスについては、Wan<sup>23)</sup>らが分子動力学シミュレーションを用い、鉄中の転位と粒界の相互作用を解析してその妥当性を実証している。さらなる塑性変形の進行により、上記で形成されたポイドの成長・拡大が促進される(Fig. 15 (d))。これに加え、多くの $\gamma$ 鋼では変形の中期から後期になると、転位に加えて変形双晶が塑性変形を担うようになる<sup>24, 25)</sup>。変形双晶と粒界との衝突部には大きな応力集中が生じ<sup>26)</sup>、これが前駆段階で形成されたマイクロポイドを連結させることで粒界破壊に至る(Fig. 15 (e) ~ (f))。以上のマイクロポイドの形成と連結という過程を経た粒界破壊のため、破面上にはサブミクロンオーダーの微小ポイドが無数に認められたものと考えられる(Fig. 11)。

#### 4.2 水素による粒界破壊促進メカニズム

前節にて推定した水素未チャージ材の粒界破壊メカニズムに基づくならば、水素による粒界破壊促進に対しても、同様に塑性変形が重要な因子になると考えられる。金属材料の塑性変形に及ぼす水素の影響については多数のモデルが提案されており、中でも代表的なもの1つが、水素が転位の生成と運動を助長し、局所的な塑性変形を促進するという水素助長局所変形 (Hydrogen-enhanced localized plasticity: HELP) 機構である<sup>27, 28)</sup>。この機構は、本研究でのSSRT試験のように遅いひずみ速度の下で、水素が運動する転位に追従して材料中を移動する(転位による水素の輸送<sup>29-31)</sup>)ことで発現するとされている。さらに、水素が塑性変形の過程で生成した空孔を安定化させて、その凝集とクラスター化を助長し、延性破壊の進行を容易にするという水素助長ひずみ誘起空孔 (Hydrogen-enhanced strain-induced vacancies: HESIV) 機構も唱えられている<sup>31, 32)</sup>。本研究の対象材と同じ析出硬化型 $\gamma$ 鋼であるSUH660あるいはA286においても、内部水素が存在する場合に平滑破面が多く認められることが複数報告されており、これらの機構に立脚して、そのメカニズ

ムが考察されている<sup>11, 12, 33-36</sup>。

今出ら<sup>11</sup>とHicksら<sup>33</sup>は、A286の引張試験で認められた平滑破面は、粒内のすべり面または焼なまし双晶界面の分離によって形成されたと推定している。本研究で用いた7Niおよび11Niは水素によって平滑破面の発生が促進された点はこれらの報告と一致するものの、主な破壊発生サイトは粒界であることから、微視的メカニズムの観点で同一であったとは言えない。一方、田島ら<sup>12</sup>は平滑破面の発生箇所についての詳細な特定はしていないが、Hicksらと同じく内部水素によって平滑破面の面積率が增大することを確認し、その理由として、水素による局所的なすべりの助長、すなわちHELP機構の発現を挙げている。また、Chen<sup>34</sup>らは通常成分のA286と、Al・Tiを増量して $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ) 相の析出量を増した供試材の水素脆化挙動を比較

し、き裂の発生箇所として結晶粒界と双晶界面の両方を挙げている。しかし、通常成分のA286の場合は粒界破壊しか認められておらず、 $\gamma'$ の析出量を増加させた場合のみに、双晶界面での破壊が生じるとしている。Takakuwaら<sup>35, 36</sup>も、内部水素によって平滑破面の形成が促進されることを確認しており、き裂発生サイトは主に粒界であると報告している。彼らは、粒界破壊に至るまでの塑性変形過程に対し、HELPおよびHESIV機構に立脚した水素の挙動を当てはめ、独自の破壊モデルを提案している。Takakuwaらの粒界破壊モデルには、粒界への転位堆積、粒界マイクロポイド形成、変形双晶という、前節で挙げた3つの重要因子が全て含まれている。7Niおよび11NiはA286とは材料組成が大きく異なるものの、いずれも $\gamma$ マトリクスのものであるため、塑性変形開始から粒界破壊に至るまでの挙動は互いに

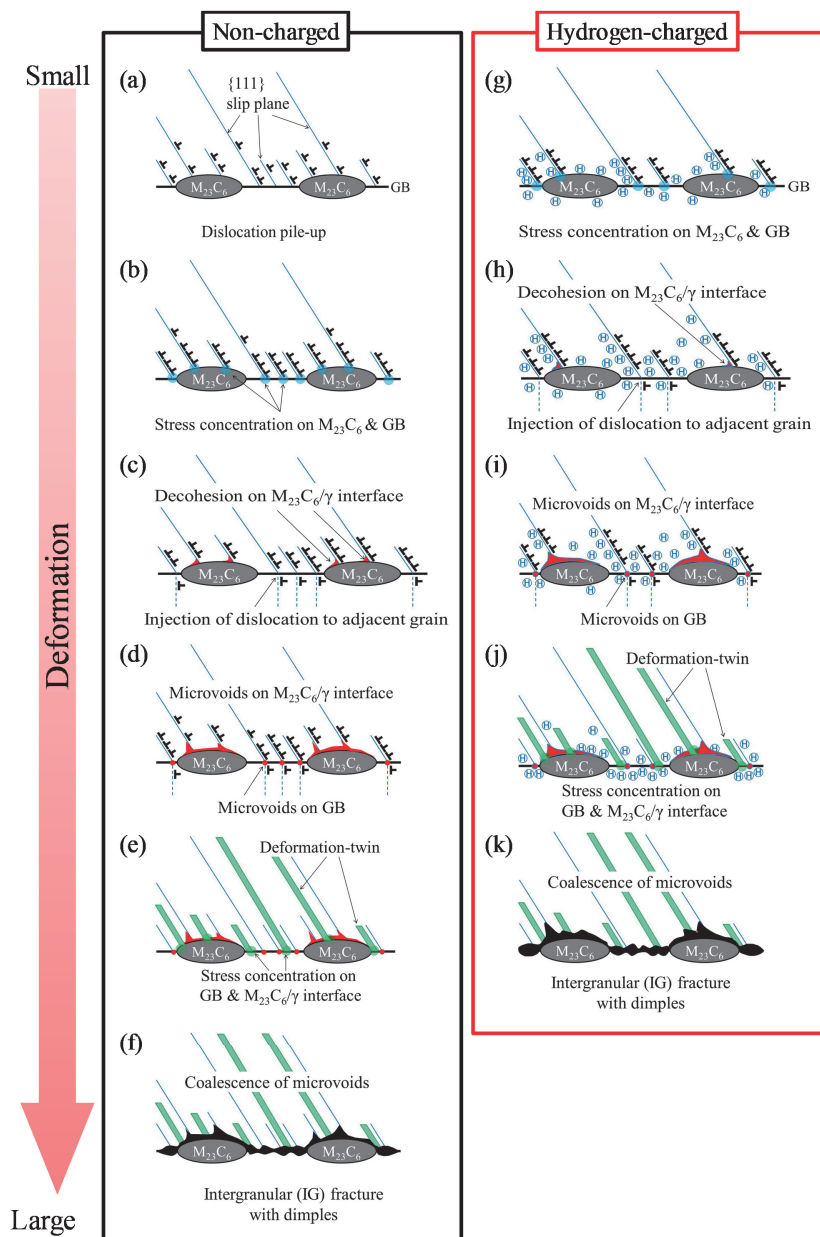


Figure 15 Schematics of the inter-granular fracture mechanism during tensile tests of non-charged and hydrogen-charged specimens of 7Ni and 11Ni under aged condition.

類似していると考えられる。そこで本研究では、Takakuwaraらが提唱したモデルをベースに、析出強化型高Mn- $\gamma$ 鋼の粒界破壊プロセスに及ぼす水素の影響について以下のように考察した。Fig. 15 (g) ~ (k) に、その模式図を示す。

材料中に内部水素が存在する場合、まずは特定の {111} 面上で転位運動が活性化されて、変形を担うすべり面の総数が水素未チャージ材の場合よりも減少する。これによってすべりの局在化 (HELP機構) が起こり、すべり面当たりの粒界堆積転位の数が増加する (Fig. 15 (g))。加えて、転位の粒界堆積に伴い、粒内に分布していた水素は粒界の近傍へと運搬され、偏析する。転位が粒界析出物と衝突する場合、堆積転位による応力集中にてマトリクスと粒界析出物界面の剥離が生じる。この際に水素は、マトリクスと析出物界面の結合エネルギーを低下させ、マイクロポイドの発生を早める働きをする。このように、水素が直接的に材料の原子間結合力や界面の結合エネルギーを低下させて破壊を助長するという機構は、格子脆化 (Hydrogen-enhanced decohesion: HEDE) 機構<sup>37, 38)</sup> と呼ばれ、水素の存在下での破壊促進メカニズムの一つとして知られている。一方、直接粒界へと転位が堆積する場合には、粒界偏析した水素が先述の転位衝突・射出プロセスによって形成された空孔性欠陥を安定化させてそのクラスター化を助長し (HESIV機構)、内部水素が存在しない状態よりもマイクロポイドの発生が早まる (Fig. 15 (h))<sup>23, 39)</sup>。その後は水素未チャージの場合と同様に、変形双晶が形成されて粒界に応力集中が生じる<sup>26)</sup> (Fig. 15 (i) ~ (j)) が、水素は双晶変形を促進し、その開始点を低ひずみ側へ移行させることが知られている<sup>40-42)</sup> ことから、これがマイクロポイドの連結と粒界破壊をより一層早める要因となる。以上のように、析出強化型高Mn- $\gamma$ 鋼において、水素はHELP、HEDEおよびHESIV機構全ての発現を通し、同鋼特有の粒界破壊プロセスを促進する因子として働き、延性低下を引き起こしたと考える。

#### 4.3 耐水素性に及ぼすNi含有量と時効処理の影響

本研究で実施した一連のSSRT試験では、Ni増量した11Niの方が7Niよりも耐水素性に優れていた。 $\gamma$ 鋼においては、SUS304のように塑性変形中に加工誘起マルテンサイト変態を起こす場合、水素脆化感受性が高くなることが報告されている<sup>43)</sup>。これは、水素を多量に含んだFCC相が水素固溶度の小さいBCC相へと瞬時に変態することによって一時的に水素が過飽和になる<sup>44)</sup> ことや、BCC相における水素の拡散係数がFCC相よりも大きいため、水素の移動・集積が容易であることが理由とされている<sup>5, 6)</sup>。 $\gamma$ 相の安定性はNi含有量と強い相関を持つため、7Niの方が11Niよりも加工誘起マルテンサイト変態が起こり易い。そのため、鋼種間で生じた耐水素性の差も、引張変形中の加工誘起マルテンサイト変態の有無に起因している可能性がある。しかしながら、Fig. 15 で示した通り、破断した

水素チャージ材では両鋼種とも加工誘起マルテンサイト変態は認められなかった。一方、他に確認された7Niと11Niの相違点は、引張変形後における変形双晶の発生挙動である。Fig. 15 で示したEBSD解析結果では、7Ni-PA材よりも11Ni-PA材において、より多くの変形双晶が発生しているように見受けられた。しかし一方で、Fig. 13 で示したTEM観察結果では、7Ni-PA材の方が粒界近傍に多数の薄い変形双晶が形成されていた。この相違については前述の通り、7Ni-PA材で発生していた変形双晶が、EBSDで判別するためには薄すぎたためであると考えられる。一般に、積層欠陥エネルギー (Stacking fault energy, SFE) が低い材料ほど、完全転位が2本のショックレー部分転位へと拡張する傾向が強くなり、らせん転位の交差すべりが困難となって転位運動がプラナー化し易い。また、FCC結晶中の変形双晶は拡張転位の重なり合いを核として発生する<sup>45, 46)</sup> ことから、双晶発生の傾向もまた、SFEの低さに律速される<sup>39, 47, 48)</sup>。SFEは合金組成に強く依存し、SUS304やSUS316をベースとした $\gamma$ 系ステンレス鋼の調査では、主にNiがSFEを上昇させることが報告されている<sup>49-51)</sup>。すなわち、7Niは11NiよりもSFEが低くなると考えられ、プラナーな転位運動と変形双晶が生じ易かったものと考えられる。また、SFEが低く (交差すべりを起こしにくく) なるにつれ、転位堆積によるバックストレス成分の増加、動的回復の抑制、変形双晶によるDynamic Hall-Petch効果等を通じて、引張試験中の加工硬化率が高くなる<sup>47, 52-54)</sup>。Fig. 16に、水素未チャージ状態の7Ni-PA材と11Ni-PA材のSSRT試験結果から導出した、真応力-真ひずみ線図と加工硬化率曲線を示す。7Ni-PA材の加工硬化率は僅かではあるが11Ni-PA材よりも高く推移しており、7Ni-PA材は11Ni-PA材よりもSFEが低い材料であることを示唆している。さらに、変形双晶の厚さはSFEが低いほど薄くなる<sup>55)</sup>。7Ni-PA材中の変形双晶がEBSDでは判別できず、TEMによる高倍率観察にて初めて確認できるほど薄かった事実も、7Ni-PA材の方が低SFEであることを支持している。

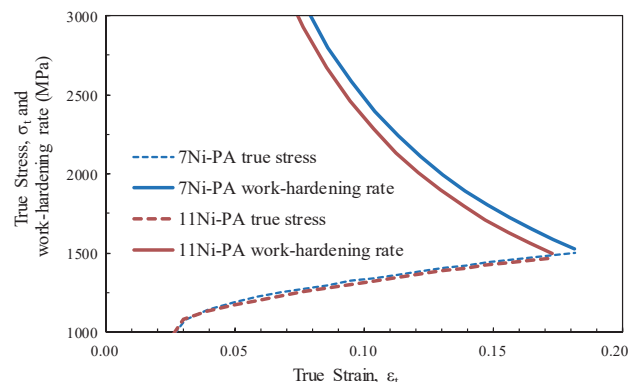


Figure 16 True stress-true strain and work-hardening rate curves of non-charged specimens of 7Ni-PA and 11Ni-PA<sup>56)</sup>.

転位プラナリティの上昇は粒界へ堆積した転位の交差すべりを抑制し、変形双晶は前述のように粒界との衝突部に応力集中を招く<sup>26)</sup>。これらの現象が生じ易い材料、すなわちSFEが低い材料ほど、粒界破壊も生じ易くなる。このことは、水素未チャージ材の場合に、7Ni-PA材の方が11Ni-PA材よりもディンプル破面率が低かったこと (Fig. 9) とも整合する。水素チャージ材の場合、7Niと11Niの差は、ディンプル破面率に加えてRRAに対しても顕著に現れた (Fig. 7)。7Niは11NiよりもSFEが低いため、双方を比較した場合に7Niの方が、水素によるすべりの局在化とプラナーな転位運動が相まって転位堆積が進行し (Fig. 15 (g))、そこへ変形双晶による応力集中 (Fig. 15 (j)) が協働して粒界破壊が促進され、破断後の平滑破面率の増大と、それによる絞りの低下を招いたと考える。

他方、本著で実施した時効熱処理は、SSRT試験と破面観察の結果が示したように、材料自体の粒界破壊を促進し、内部水素による粒界破壊の助長をより顕在化させた。Fig. 15に示した通り、粒界に析出した $M_{23}C_6$ 系炭化物とマトリクスの界面は、粒界破壊のき裂の起点および進展経路になり、さらに水素が存在すれば、界面の結合エネルギーが低下 (HEDE機構<sup>37, 38)</sup>) して、より粒界破壊が助長されるものと推察する。したがって、これらの破壊促進と助長には、時効熱処理によって粒界に析出した $M_{23}C_6$ 系炭化物が主に関与していたものと考えられる。

## 5. 結言

Fe-10Cr-7Ni-8.5MnおよびFe-10Cr-11Ni-8.5Mn基VC析出硬化型高Mn- $\gamma$ 鋼に着目し、その耐水素性に及ぼすNi含有量ならびに時効熱処理の影響について調査するとともに、引張試験における破壊メカニズムについて検討した。以下に結論を示す。

- (1) Ni含有量を7 mass % から11 mass %へと増量することにより、耐水素性は向上した。これは、Ni増量によって積層欠陥エネルギー (SFE) が上昇し、プラナーな転位運動および変形双晶の形成が抑制されたためと考えられる。
- (2) 時効熱処理は、水素未チャージ材における引張破断時の粒界破面率を増大させ、さらに鋼中に水素が侵入することで水素未チャージ材よりも一層粒界破面率が増大し、延性は低下した。
- (3) 時効熱処理により、粒内の微細なVC析出とともに、粒界上に $M_{23}C_6$ 系炭化物が析出する。水素未チャージの時効処理材の場合、引張変形が付与されることで、マトリクスと粒界析出物界面の剥離、隣接粒へ

の転位射出に伴う空孔性欠陥の生成、そしてこれらを起源とするマイクロボイドの成長と拡大が進行した結果、粒界破壊に至ったと考えられる。一方、水素チャージを施した時効処理材の場合では、内部水素がすべりの局在化を助長する (HELP機構) とともに、水素が転位によって粒界へと運搬されて集積し、マトリクスと粒界炭化物の界面剥離と、粒界上におけるマイクロボイドの形成も助長 (HEDE機構, HESIV機構) した結果、粒界破壊の進行が促進されたものと考えられた。

## 謝辞

本論文は、筆者が九州大学大学院工学研究院に社会人ドクターとして在籍中に、松永久生教授のご指導のもとで作成した論文<sup>56)</sup> から抜粋、一般社団法人 日本鉄鋼協会の転載許可を得て一部転載し、若干の手を加えてまとめ直したものです。改めまして、同教授のご指導と、本研究に携わっていただきました九州大学大学院水素エネルギーシステム専攻の浅沼勇気氏 (現: 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社) と本村達氏 (現: 株式会社竹中工務店) のご協力に対し、深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) Ministry of Economy, Trade and Industry (METI), Overview of Japan's Green Growth Strategy Through Achieving Carbon Neutrality in 2050, (2021. Jan). [https://www.meti.go.jp/english/press/2020/pdf/1225\\_001a.pdf](https://www.meti.go.jp/english/press/2020/pdf/1225_001a.pdf) (accessed 2021. Oct.)
- 2) Hydrogen and Fuel Cell Strategy Council: The Strategic Road Map for Hydrogen and Fuel Cells - Industry-academia-government action plan to realize a "Hydrogen Society" -, (March 12, 2019), [https://www.meti.go.jp/english/press/2019/pdf/0312\\_002b.pdf](https://www.meti.go.jp/english/press/2019/pdf/0312_002b.pdf) (accessed 2021-09-09).
- 3) M. Nagumo : Suiso zaisei no Kiso (Basis of Hydrogen Embrittlement), Uchida Rokakuho Publishing, Tokyo, (2008), 197 (in Japanese) .
- 4) F. Terasaki and N. Takano: *Materia*, 33 (1994), 922 (in Japanese) . <https://doi.org/10.2320/materia.33.922>
- 5) G. R. Caskey Jr. : Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, ed. by R.A. Oriani, J. P. Hirth, and M. Smailowski, Park Ridge, N. J., (1985), 855.
- 6) T. Omura, K. Kobayashi, M. Miyahara, and T. Kudo : *Zairyo-to-Kankyo*, 55 (2006),

- 537 (in Japanese) . <https://doi.org/10.3323/jcorr.55.537>
- 7) T. Yamamura : *Zairyo-to-Kankyo*, 63 (2014) , 483 (in Japanese). <https://doi.org/10.3323/jcorr.63.483>
- 8) M. Tamura and K. Shibata : *J. Jpn. Inst. Met.*, 69 (2005) , 1039 (in Japanese). <https://doi.org/10.2320/jinstmet.69.1039>
- 9) P. M. Ordin : Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems: Guidelines for Hydrogen System Design, Materials Selection, Operations, Storage, and Transportation. Office of Safety and Mission Assurance, NASA, Washington, DC (1997) .
- 10) S. Fukuyama: *Sansouken TODAY*, 7 (2007) , 6.
- 11) M. Imade, L. Zhang, T. Iijima, S. Fukuyama and K. Yokogawa : *J. Jpn. Inst. Met.*, 73 (2009) , 245 (in Japanese). <https://doi.org/10.2320/jinstmet.73.245>
- 12) N. Tajima, A. Oda, T. Matsuo, Y. Yamaguchi, J. Yamabe, and S. Matsuoka : *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. Series A*, 78 (2012) , 1173 (in Japanese). <https://doi.org/10.1299/ki-kaia.78.1173>
- 13) K. Kawakami : *Shinnittetsu Giho*, 392 (2012), 14 (in Japanese).
- 14) M. Kubota, T. Tarui, S. Yamasaki and T. Ochi : *Shinnittetsu Giho*, 381 (2004), 57 (in Japanese).
- 15) T. Kushida, H. Matsumoto, N. Kuratomi, T. Tsumura, F. Nakasato, and T. Kudo : *Tetsu-to-Hagané*, 82 (1996), 297 (in Japanese). [https://doi.org/10.2355/tetsutohagané1955.82.4\\_297](https://doi.org/10.2355/tetsutohagané1955.82.4_297)
- 16) T. Hirayama and M. Ogirima : *J. Jpn. Inst. Met.*, 34 (1970) , 507 (in Japanese). [https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.34.5\\_507](https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.34.5_507)
- 17) Y. Asanuma, H. Matsunaga, J. Yamabe, S. Matsuoka, T. Hosoda, and K. Nakama : *CAMP-ISIJ*, 29 (2016), 297 (in Japanese) .
- 18) K. Takai : *Zairyo-to-Kankyo*, 60 (2011), 230 (in Japanese) . <https://doi.org/10.3323/jcorr.60.230>
- 19) K. Narita : *Nihon Kagaku Zasshi*, 79 (1958), 108 (in Japanese). <https://doi.org/10.1246/nikkashi1948.79.108>
- 20) Y. Ohmori and Y. Maehara : *J. Jpn. Inst. Met.*, 48 (1984), 158 (in Japanese). [https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.48.2\\_158](https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.48.2_158)
- 21) T. Ogura, S. Hirose, A. Cerezo, and T. Sato: *Acta Mater.*, 58 (2010), 5714. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.06.046>
- 22) T. Kizuka : *J. Jpn. Inst. Light Met.*, 63 (2013), 286 (in Japanese). <https://doi.org/10.2464/jilm.63.286>
- 23) L. Wan, W. T. Geng, A. Ishii, J. P. Du, Q. Mei, N. Ishikawa, H. Kimizuka, and S. Ogata : *Int. J. Plast.*, 112 (2019), 206. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2018.08.013>
- 24) T. S. Byun, N. Hashimoto, and K. Farrell : *Acta Mater.*, 52 (2004), 3889. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.05.003>
- 25) F. Hamdi and S. Asgari : *Metall. Mater. Trans. A*, 39 (2008), 294. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9356-6>
- 26) L. Rémy : *Metall. Trans. A*, 12 (1981), 387. <https://doi.org/10.1007/BF02648536>
- 27) H. K. Birnbaum and P. Sofronis : *Mater. Sci. Eng. A*, 176 (1994), 191. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90975-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90975-X)
- 28) P. J. Ferreira, I. M. Robertson, and H. K. Birnbaum : *Acta Mater.*, 47 (1999), 2991. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00156-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00156-1) Get rights and content
- 29) J. Tien, A. W. Thompson, I. M. Bernstein, and R. J. Richards : *Metall. Trans. A*, 7 (1976), 821. <https://doi.org/10.1007/BF02644079>
- 30) M. Hashimoto and R. M. Lantianision : *Metall. Trans. A*, 19 (1988), 2789. <https://doi.org/10.1007/BF02645813>
- 31) M. Nagumo: *Mater. Sci. Technol.*, 20 (2004), 940. <https://doi.org/10.1179/026708304225019687>
- 32) M. Nagumo and K. Takai : *Acta Mater.*, 165 (2019), 722. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.013>
- 33) P. D. Hicks and C. J. Altstetter : *Metall. Trans. A*, 21 (1990), 365. <https://doi.org/10.1007/BF02782416>
- 34) S. Chen, M. Zhao, and L. Rong : *Mater. Sci. Eng. A*, 561 (2013), 7. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.10.069>
- 35) O. Takakuwa, Y. Ogawa, J. Yamabe, and H. Matsunaga : Proc. M&M 2017 Conf., The Japan Society of Mechanical Engineers, Tokyo, (2017), OS1802 (in Japanese).
- 36) O. Takakuwa, Y. Ogawa, J. Yamabe, and H. Matsunaga : *Mater. Sci. Eng. A*, 739

(2019), 335. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.040>

37) A. R. Troiano : *Metallogr. Microstruct. Anal.*, 5 (2016), 557. <https://doi.org/10.1007/s13632-016-0319-4>

38) R. A. Oriani and P. H. Josephic : *Acta Metall.*, 22 (1974), 1065. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90061-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90061-3)

39) Y. Ding, H. Yu, K. Zhao, M. Lin, S. Xiao, M. Ortiz, J. He, and Z. Zhang : *Scr. Mater.*, 204 (2021), 114. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114122>

40) L. Remy : *Acta Metall.*, 25 (1977), 173. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(77\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(77)90120-1)

41) K. Yamada, M. Koyama, T. Kaneko, and K. Tsuzaki : *Scr. Mater.*, 105 (2015), 54. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.05.007>

42) Y. Ogawa, H. Hosoi, K. Tsuzaki, T. Redarce, O. Takakuwa, and H. Matsunaga : *Acta Mater.*, 199 (2020), 181. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.024>

43) G. Han, J. He, S. Fukuyama, and K. Yokogawa : *Acta Mater.*, 46 (1998), 4559. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00136-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00136-0)

44) L. Zhang, Z. Li, J. Zheng, Y. Zhao, P. Xu, C. Zhou, and X. Li : *Int. J. Hydrog. Energy*, 38 (2013), 8208. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.198>

45) S. Mahajan and G. Y. Chin : *Acta Metall.*, 21 (1973), 1353. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90085-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90085-0)

46) J. Liu, C. Chen, Y. Xu, S. Wu, S. Wu, G. Wang, H. Wang, Y. Fang, and L. Meng : *Scr. Mater.*, 137 (2017), 9. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.05.001>

47) M. Yoshitake, T. Tsuchiyama, and S. Takaki : *Tetsu-to-Hagané*, 98 (2012), 223 (in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagané.98.223>

48) T. S. Byun : *Acta Mater.*, 51 (2003), 3063. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00117-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00117-4)

49) R.E. Schramm and R. P. Reed : *Metall. Trans. A*, 6 (1975), 1345. <https://doi.org/10.1007/BF02641927>

50) F.B. Pickering : *Proc. Conf. Stainless Steels '84*, Institute of Metals, London, (1984), 2.

51) C.G. Rhodes and A. W. Thompson : *Metall. Trans. A*, 8 (1977), 1901. <https://doi.org/10.1007/BF02646563>

52) C. K. L. Davies, V. Sagar, and R. N. Stevens : *Acta Metall.*, 21 (1973), 1343. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90084-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90084-9)

53) A. Rohatgi, K. S. Vecchio, and G. T. Gray : *Metall. Mater. Trans. A*, 32 (2001), 135. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0109-7>

54) I. Gutiérrez-Urrutia and D. Raabe : *Acta Mater.*, 60 (2012), 5791. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.07.018>

55) Y. Zhang, N. R. Tao, and K. Lu : *Scr. Mater.*, 60 (2009), 211. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.10.005>

56) T. Hosoda, Y. Ogawa, O. Takakuwa, S. Motomura, H. Hosoi, and H. Matsunaga : *Tetsu-to-Hagané*, 108 (2022), 156 (in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagané.TETSU-2021-093>

#### ■ 著者



細田 孝



小川 祐平



高桑 脩



細井 日向



松永 久生