純 Ni および Ni-Cr 合金における水素脆化挙動の結晶粒径依存性

小林 直 弘^{2,*1} 小山 元 道^{1,2,3,*2} 小林 憲 司⁴ 北 條 智 彦^{1,2} 秋 山 英 二^{1,2}

¹ 東北大学 金属材料研究所

² 東北大学大学院工学研究科 量子エネルギー工学専攻

³ 京都大学 構造材料元素戦略研究拠点

⁴ 日本製鉄株式会社 技術開発本部

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 85, No. 2 (2021), pp. 49-58

© 2020 The Japan Institute of Metals and Materials

Hydrogen Embrittlement Behavior of Pure Ni and Ni-20Cr Alloy with Different Grain Sizes

Naohiro Kobayashi^{2,*1}, Motomichi Koyama^{1,2,3,*2}, Kenji Kobayashi⁴, Tomohiko Hojo^{1,2} and Eiji Akiyama^{1,2}

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

²Department of Quantum Science and Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

³Elements Strategy Initiative for Structural Materials (ESISM), Kyoto University, Kyoto 606-8501

⁴R & D Laboratories, Nippon Steel Corporation, Amagasaki 660-0891

The grain size effects on the hydrogen embrittlement susceptibility of pure Ni and Ni-20Cr alloy were investigated. The hydrogen embrittlement susceptibility was evaluated by tensile testing under electrochemical hydrogen charging. Relative elongation, defined as the elongation under hydrogen charging divided by elongation in air, increased with increasing grain size in pure Ni (the grain size was in the range of 11–22 μm). In contrast, the relative elongation of Ni-20Cr alloy increased with decreasing grain size from 13 to 1.8 μm . Correspondingly, intergranular fracture was suppressed by grain coarsening in pure Ni and grain refinement in the Ni-20Cr alloy. In addition, the intergranular fracture surface in pure Ni showed curved slip lines, and in the Ni-20Cr alloy showed straight line marks. These fractographic features imply that the mechanisms of the hydrogen-assisted intergranular crack growth were different in pure Ni and Ni-20Cr alloy and this can be attributed to the difference in stacking fault energy. [doi:10.2320/jinstmet.J2020036]

(Received August 6, 2020; Accepted October 6, 2020; Published December 25, 2020)

Keywords: hydrogen embrittlement, nickel alloy, grain refinement, intergranular fracture, fractography

1. 緒 言

現在、環境負荷低減の一環として水素エネルギーの活用が期待されている。その中で、水素環境にさらされる金属構造部材が水素脆化により破壊してしまうことが問題視されており、耐水素性を有する水素エネルギー社会用インフラ構造材料の開発が希求されている。耐水素金属構造材料を開発するにあたって、熱力学的に安定な面心立方構造(FCC: Face-Centered Cubic)を有する合金の水素脆化感受性が低いことが従来知見により広く認識されている。従来合金の中では、室温変形中にほとんど相変態を伴わずに FCC 相を保つ SUS316L や SUS310S などの Fe-Cr-Ni 合金が特に優れた耐水素性を有することが知られる¹⁾。例えば、水素影響下での絞りを水素の影響がないときの絞りで除した値(相対絞り: Relative reduction in area)で評価すると、水素ガス圧 45 MPa で水素を導入した試料を引張試験した場合、SUS316L や

SUS310S は約 100% 程度の相対絞りを示す¹⁾。また、第二相を含まない溶体化処理のままの Fe 基合金では、体心立方構造(BCC: Body-centered cubic)相に対する FCC 相の熱的または機械的安定度の低下によって水素脆化感受性が上昇する²⁾。このため、BCC 相に対する FCC 相の安定度の指標として合金の化学組成から見積もられる Ni 当量(Ni equivalent)^{1,3)}や M_{d30} ⁴⁾による水素脆化感受性予測法が提案されており、SCM435 や SUS304 などの広範な化学組成における Fe 基合金の水素脆化感受性がよく整理されている。

しかし、Ni 当量が 40% を超えて Fe 合金の枠から外れた合金系になると、FCC 相が安定であるにもかかわらず、相対絞りが 100% よりも有意に小さくなる合金がある。例えば、純 Ni は安定な FCC 構造を有するが、水素による粒界破壊が報告されている⁵⁻⁷⁾。また、近年高強度高延性 FCC 合金として注目されている Fe-Mn 基双晶誘起塑性(TWIP)鋼^{8,9)}や CoCrFeMnNi 高エントロピー合金^{10,11)}も水素脆化による粒界破壊および延性劣化が確認されている。つまり、従来水素脆化挙動がよく調べられている Fe-Ni-Cr 系から離れて、Ni 合金、Fe-Mn 合金、高エントロピー合金などの安定 FCC 合金を対象に耐水素材料を開発するためには、FCC 相の安定性の

*1 東北大学大学院生(Graduate Student, Tohoku University)

*2 Corresponding author, E-mail: koyama@imr.tohoku.ac.jp

他に、主軸となる水素脆化感受性の影響因子を考える必要がある。

我々は、安定 FCC 合金の水素脆化感受性への影響要因を考える上で、前述の合金の水素脆化ではいずれも粒界破壊が起きることに注目した。水素脆化による粒界破壊機構については、格子脆化説^{12,13)}、水素助長局所塑性説^{14,15)}、水素助長塑性誘起空孔説^{16,17)}などが提案されている。これら機構に基づく、粒界強度、転位すべりの局在度、局所空孔密度が重要因子であり、これらが粒界強度および粒界応力集中にどのように影響するかが肝要である。また、水素脆化発現機構ではなく、水素脆化感受性の化学組成依存性を考える場合は、水素の影響とともに元々多量に含まれている固溶原子の濃度変化による上記 3 因子の変化を考慮する必要がある。特に、本研究を含め、純金属を比較材として高濃度の固溶原子の影響を水素脆化感受性に対して考えるときには、固溶原子濃度の影響を第一に考えるべきである。粒界応力集中の考え方は合金系によるが、全固溶状態にある FCC 合金の場合は積層欠陥エネルギーが主因子となる。積層欠陥エネルギーが低いほど交差すべりが抑制され、より多くの転位が粒界でパイルアップするため、粒界にかかる応力が上昇し、粒界破壊の駆動力として作用する。水素は FCC 合金の積層欠陥エネルギーを低下させる^{18,19)}が、異なる金属間の積層欠陥エネルギーの大小関係が同程度の固溶水素を導入することで逆転した例は報告されていない。また、積層欠陥エネルギーの低下は局所空孔密度の上昇につながるため²⁰⁾、積層欠陥エネルギーで水素脆化感受性の化学組成依存性を理解する場合には、空孔密度の上昇は粒界応力集中による粒界破壊を助長する役割として、その効果を内包することができる。Ni-Cr-Fe 合金においては積層欠陥エネルギー最小のときに水素脆化感受性が最も高くなることが報告されているが²¹⁾、上記考え方に則ると、この積層欠陥エネルギー(化学組成)依存性は第一因として転位のパイルアップによる粒界応力集中の問題だと単純化して考えることができる。相安定性が高く、かつ全固溶状態にある FCC 合金の水素脆化感受性の化学組成依存性を上述のように捉え、積層欠陥エネルギーの変化で説明できない部分は消去法的に粒界強度に問題があると考えることができる。

実際に、第二相を伴わない溶体化処理ままの材料に関しては、上述の安定 FCC の水素脆化挙動の多くが粒界強度および粒界応力集中の影響から説明される。Ni-Cr2 元合金や、実用 Ni 基合金に含まれる Fe を添加した Ni-Cr-Fe3 元合金が一例として挙げられる^{21,22)}。Ni-Cr-(Fe)合金では、Ni による Fe の置換量増加に伴い水素脆化感受性が単調に上昇する。しかし、Ni 量増加は積層欠陥エネルギーを増大させる²²⁾ので、粒界応力集中の影響は低減する。つまり、Ni 量増加による水素脆化感受性の上昇は粒界応力集中では説明されず、粒界強度の低下に大きな要因があると考えられる。一方、Ni-Cr 合金における水素脆化感受性の Cr 量依存性は単調ではなく、20 mass%Cr 添加によって上昇し、それを越える Cr 添加では逆に低下する^{2,23)}。ここで、Cr 添加は 20 mass% を超えても Ni-Cr-(Fe)合金において積層欠陥エネルギーを低下させることに着目する²¹⁾。つまり、20 mass% を超えて Cr 添加した場

合の水素脆化感受性の低下(粒界破壊の抑制)は、粒界応力集中では説明されない。つまり、Cr によって Ni を置換した場合、Cr 量増加(または Ni 量減少)は粒界強度を向上させていると考える。この考察に基づいて 20 mass%Cr 添加による水素脆化感受性上昇の原因を改めて考えると、この水素脆化感受性上昇の主因は粒界強度の低下ではなく、積層欠陥エネルギーの低下による粒界応力集中であると考えられる。換言すると、積層欠陥エネルギーへの影響が大きい 20 mass% 程度までの Cr 添加は水素脆化感受性を高くし、それ以上の添加では粒界強度の上昇によりむしろ水素脆化感受性を低くする効果があるため、複雑な水素脆化感受性の Cr 濃度依存性が現れると考える。これら仮説の妥当性を直接的な証拠に基づいて検証することは容易ではない。しかし、我々は Ni-Cr 合金における水素脆化感受性の結晶粒径依存性を比較検討することで、間接的に上記仮説の妥当性検証が可能であると考えた。具体的には、転位のパイルアップによる粒界応力集中を緩和する効果がある結晶粒微細化処理^{24,25)}は、積層欠陥エネルギーが低い Ni-20Cr 合金の水素脆化抑制に対してより大きな効果があると考えた。

本研究では、純 Ni の水素脆化が粒界強度支配で起こり、Ni-20%Cr 合金の水素脆化が粒界応力集中で起こっていると想定し、異なる因子に支配される 2 種の水素脆化挙動の結晶粒径依存性について比較検討を行う。これら比較により、FCC 合金において粒界破壊はその因子について大きく 2 種類にわけられることを示し、耐水素材料開発における結晶粒微細化や化学組成の設計をより有効に活用するための指針を示す。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には純 Ni および Ni-20Cr 合金の 2 種類の材料を用いた。Table 1 に化学組成を示す。純 Ni は市販材(JIS H4552)を用い、Ni-Cr 合金は溶製した。これら試料を 1100℃ で 3 h 加熱し、厚さ 60 mm、幅 120 mm、長さ 200 mm に熱間鍛造した。その後 1100℃ で 1 h 加熱し、厚さ 20 mm、幅 150 mm、長さ 480 mm に熱間圧延した。圧延後、1100℃ で 1 h 溶体化処理を施し、水焼入れをした。これら熱処理材を冷間圧延によって 93% 減厚し、所定の引張試験片形状に放電加工にて切り出した(Fig. 1)。それら試験片を、再結晶熱処理として、純 Ni は 700℃、800℃、900℃ で 15 min 保持後に油冷、Ni-Cr 合金は 700℃、800℃ で 15 min 保持したものと 900℃ で 30 min 保持したものをそれぞれ油冷した。

Table 1 Chemical compositions of the pure Ni and Fe-20Cr alloy (mass%).

	C	Si	Mn	Cr	Ni
Pure Ni	<0.02	<0.3	<0.3	-	>99.0
Ni-20Cr	<0.01	<0.1	<0.1	20.16	Bal.

2.2 組織観察

再結晶後の組織観察のため、試料を機械研磨した。耐水研磨紙で機械研磨をした後、 $9\mu\text{m}$ および $3\mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーによってバフ研磨し、粒子径 60nm のコロイダルシリカで最終仕上げを行った。金属組織は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い、加速電圧 15kV で反射電子 (BSE) 像として取得した。平均結晶粒径は BSE 像を用いて、切片法により決定した。

Fig. 1 Tensile specimen geometry (in mm). (Thickness 1.2 mm)

2.3 引張試験および破面観察

引張試験は室温、ひずみ速度 $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ で行った。Fig. 2 に示すように、水素は引張試験中に陰極電解チャージで導入した。水素チャージは引張試験開始とともに始め、 $3\text{mass}\% \text{-NaCl}$ 水溶液中、電流密度 10A m^{-2} で行った。本実験で用いた試験片形状を Fig. 2 に示す。試験終了後、試料をアセトンで洗浄し、加速電圧 15kV で破面の観察をした。大気中の引張試験におけるひずみは非接触型ビデオ伸び計を用いて測定した。水素チャージ下の引張試験では、大気中におけるひずみ-クロスヘッド変位の関係を二次関数で近似した回帰式を用いて、クロスヘッド変位からひずみを算出した。

3. 結 果

3.1 初期組織

Fig. 3 に再結晶熱処理後の BSE 像を示す。これら BSE 像

Fig. 2 A schematic of the setup of the tensile test under hydrogen charging.

Fig. 3 Initial microstructures of the specimens annealed at (a) 900°C , (b) 800°C , (c) 700°C in the pure Ni and at (d) 900°C , (e) 800°C , (f) 700°C in the Ni-20Cr alloy.

を基に測定した平均結晶粒径を Table 2 に示す. 熱処理温度の上昇に伴い結晶粒径が増大した. これら結晶粒径は焼鈍双晶界面も考慮しており, 焼鈍双晶境界の密度は Ni-20Cr 合金の方が高い. また, いずれの熱処理条件でも純 Ni の結晶粒径は Ni-20Cr 合金よりも大きい.

Table 2 Average grain sizes of the pure Ni and Cr-20Ni alloy with different annealing temperatures. The average grain sizes include annealing twin boundaries.

Sample	Average grain size (μm)
Pure Ni at 900°C	22 ± 5
Pure Ni at 800°C	18 ± 2
Pure Ni at 700°C	11 ± 2
Ni-20Cr at 900°C	13 ± 2
Ni-20Cr at 800°C	3.3 ± 0.7
Ni-20Cr at 700°C	1.8 ± 0.3

3.2 引張試験

Fig. 4 に大気中の引張試験によって得られた応力ひずみ曲線を示す. 純 Ni および Ni-20Cr 合金の両方で, 結晶粒微細化による降伏強度および引張強度の上昇が確認された (Fig. 4 (a) および Fig. 4 (b)). これら線図より求めた 0.2% 耐力は結晶粒径の $-1/2$ 乗にほぼ比例しており, ホール-ペッチ則に則った強度上昇が現れていた (Fig. 4 (c)).

Fig. 5 に水素チャージによる応力ひずみ曲線の変化を示す. 伸びに注目すると, 純 Ni の場合は粒径が増大するとともに水素チャージの影響が小さくなり (Fig. 5 (a)-Fig. 5 (c)), 900°C で熱処理した試料では, 水素チャージによる伸びの低下が起こらなかった (Fig. 5 (a)). 一方 Ni-20Cr 合金の場合は, 粒径が“低下する”につれて伸びの減少が小さくなり (Fig. 5 (d)-Fig. 5 (f)), 700°C 熱処理材については水素による伸びの低下が全く現れなかった (Fig. 5 (f)). これら傾向を相対伸び (水素チャージ材の伸びを大気中の試験で得た伸びで除した値) の観点からまとめると Fig. 6 のようになる. 純 Ni

Fig. 4 Nominal stress-strain curves of (a) the pure Ni and (b) Ni-20Cr alloy with different annealing temperatures, tensile-tested in air. d indicates grain size. (c) 0.2% proof stress plotted against $d^{-1/2}$.

Fig. 5 Nominal stress-strain curves of the pure Ni specimens annealed at (a) 900°C, (b) 800°C, (c) 700°C, and of the Ni-20Cr specimens annealed at (d) 900°C, (e) 800°C, (f) 700°C.

では熱処理温度の上昇 (Fig. 6(a)), すなわち結晶粒径の上昇 (Fig. 6(b)) とともに相対伸びが上昇しており, Ni-20Cr 合金ではそれと逆の結晶粒径依存性が現れていることを確認する

ことができる.

Fig. 7 に純 Ni および Ni-20Cr 合金の真応力ひずみ曲線と加工硬化率を示す. 大気中の試験 (Fig. 7(a) および Fig. 7(c)) で

Fig. 6 Relative elongations with different (a) annealing temperatures and (b) grain sizes. The relative elongation was defined as elongation under hydrogen charging divided by elongation in air. The datum indicated by the asterisk mark was obtained by using 5%-prestrained specimens, which was plotted to demonstrate hydrogen embrittlement behavior of a coarse-grained Ni-20Cr alloy. The Ni-20Cr alloy specimen with the grain size of $83 \mu\text{m}$ ($d^{-1/2} = 9.1 \mu\text{m}^{-1/2}$) was produced by annealing at 1100°C for 30 min in air and subsequent oil-quenching.

Fig. 7 True stress-strain and work hardening rate curves of the pure Ni specimens tested (a) in air and (b) under hydrogen charging, and those of the Ni-20Cr specimens tested (c) in air and (d) under hydrogen charging.

は、いずれも加工硬化率が真応力と等しくなる真ひずみ以上に伸びが現れている。つまり、塑性不安定条件

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \leq \sigma \quad (1)$$

を満たして、試験片平行部がくびれたあとに破壊が起こっている。ここで σ は真応力、 ε は真ひずみを指す。くびれた後の真応力は試験中の試験片幅および厚さを実測しない限り求めることができないため、Fig. 7 では式 (1) を満たしたあとの真応力真ひずみ曲線は示していないが Fig. 5 からくびれた後も変形が継続していることがわかる。一方、水素チャージをした試験 (Fig. 7(b) および Fig. 7(d)) では、伸びの低下が観察されなかった試験条件 (純 Ni 900℃ 熱処理材および Ni-20Cr 合金 700℃ 熱処理材) を除き、急激な加工硬化率の低下や、塑性不安定条件を満たさない破断が起こっている。

3.3 破面観察

Fig. 8 に純 Ni 試験片の破面を示す。大気中で試験した試料は、全てくびれて延性的に破壊している (Fig. 8(a)-Fig. 8(c))。一方、水素チャージ材では、伸びの低下が確認されなかった 900℃ 熱処理材も含めて、いずれも脆性的な破面を呈している (Fig. 8(d)-Fig. 8(f))。これら破面の拡大像を Fig. 9

に示す。大気中の試料では、ディンプルおよびせん断破面が現れており、典型的な延性破壊の特徴が現れている (Fig. 9(a)-Fig. 9(c))。水素チャージ材の破面では、いずれの熱処理材でも粒界破面と擬へき開破面が混在しており、粒径の増大とともに擬へき開破壊の特徴がより顕在化している。この破面の形態の変化から粒径の増大に伴って粒界破壊が抑制されている傾向があるといえる。また Fig. 10 に示されているように、水素チャージ材の粒界破面上には熱処理条件 (結晶粒径) によらず、曲線状のすべり線が多数確認された。

Ni-20Cr 合金の破面全体像を Fig. 11 に示す。大気中で試験した試料は、純 Ni と同様に全てくびれて延性的に破壊している (Fig. 11(a)-Fig. 11(c))。水素チャージ下で試験した試料に注目すると、結晶粒が最も粗大である 900℃ 熱処理材では、全体的に脆性破面が現れている (Fig. 11(d))。800℃ 熱処理材でも同様に脆性破面が現れているが、700℃ 熱処理材では大気中と同様の破面を呈しており、つまり延性的な破面が現れている。Fig. 12 に示す拡大像では、大気中で試験した試料の破面全面がディンプルで覆われていることが確認され、典型的な延性破壊が起こっていることが示されている。水素チャージ下で試験した試料では、低倍の画像で確認された通り、900℃ および 800℃ 熱処理材で全面にわたり脆性的な破

Fig. 8 Overviews of fracture surfaces of the pure Ni annealed at (a), (d) 900℃, (b), (e) 800℃, (c), (f) 700℃. The fracture surfaces were obtained after tensile testing (a)-(c) in air and (d)-(f) under hydrogen charging. The squares indicate the observation regions of the images shown in Fig. 9.

Fig. 9 Magnifications of the fracture surfaces of the pure Ni corresponding to the highlighted regions in Fig. 8: annealing at (a) 900℃, (b) 800℃, (c) 700℃ tested in air, and (d) 900℃, (e) 800℃, (f) 700℃ tested under hydrogen charging.

面が観察され、より具体的には粒界破面が主であり、一部が擬へき開破面であることが示されている。低倍率画像では延性的な破面に見えた 700℃ 熱処理材の破面でも表面近傍に粒界破面が観察された。さらに拡大した画像に注目すると (Fig. 13(a) および Fig. 13(b)), 破面上に直線的な模様が存在していることがわかる。純 Ni と同様に曲線的なすべり線も確認されるが、この直線的な模様は純 Ni では観察されなかった破面の特徴である。

Fig. 10 Further magnifications of the pure Ni specimens annealed at (a), (b) 900℃ and (c) 700℃ tested under hydrogen charging. The arrows indicate curved slip lines.

4. 考 察

4.1 水素の応力ひずみ曲線への影響

結晶粒径約 11 μm の純 Ni 試料は、水素チャージにより伸びが低下した。しかし、結晶粒径の増大とともに伸びの低下が抑制され、結晶粒径約 22 μm の試料では伸びの低下が現れなかった。しかし、伸びの低下が現れなかった場合でも破面は脆性的な特徴を示していた。この結晶粒径依存性を理解する上で重要と考える観察事実、破面における粒界破面の割合が結晶粒径増大とともに大きくなった点である。Chen らは、純 Ni では粒界き裂発生は破壊強度を決定する因子ではなく、その後の粒界き裂進展挙動が重要であることを示した²⁶⁾。具体的に言及すると、より早期に粒界き裂が長くなる、もしくは加工硬化によって流動応力が上昇すると、擬へき開破壊が誘起されて最終破断に至る。結晶粒径約 22 μm の試料で多くの擬へき開破面が現れた事実は、ひずみあたりの粒界き裂進展が遅く、試料のくびれが起こった後に高い応力が負荷されたために擬へき開破壊を経て最終破断が起こったことを示唆している。4.2 節では、純 Ni における水素影響下の粒界き裂進展を議論するとともに、流動応力変化の観点から水素脆化挙動の結晶粒径依存性を考察する。

Ni-20Cr 合金においても水素チャージによる伸びの低下が現れる条件が存在した。しかし純 Ni とは反対に、結晶粒の微細化とともに水素による伸びの低下が抑制された。水素により伸びが低下した条件では粒界破面が全面に観察された一方、伸びの低下が完全に抑制された結晶粒径 1.8 μm の試料では主に延性破面(ディンプル)が観察された。しかしここで注目する点は、結晶粒径 1.8 μm の試料の破面でも、表面近傍では結晶粒径数個分の厚さの粒界破面領域が観察されたことである。つまり、結晶粒径によらず、粒界き裂発生は起こっている。しかし、粒界き裂進展抵抗が結晶粒微細化により上昇し、伸びの低下を抑制したと考える。結晶粒微細化による水素脆化抑制は、粒界破壊が起こる低積層欠陥エネルギーのオーステナイト鋼で報告されており、粒界応力集中の低減が原因の 1 つであるとされている^{25,27-29)}。4.3 節では、粒界における転位パイルアップの観点から、粒界き裂進展の結晶粒微細化による抑制機構を議論する。

Fig. 11 Overviews of the fracture surfaces of the Ni-20Cr alloy annealed at (a) 900℃, (b) 800℃, (c) 700℃ tested in air and at (d) 900℃, (e) 800℃, (f) 700℃ tested under hydrogen charging.

Fig. 12 Magnifications of the highlighted regions in the fracture surfaces of the Ni-20Cr alloy shown in Fig. 11: annealed at (a) 900°C, (b) 800°C, (c) 700°C tested in air and at (d) 900°C, (e) 800°C, (f) 700°C tested under hydrogen charging. The inset in (f) indicates the intergranular fracture feature near the edge of the specimen surface.

Fig. 13 (a), (b) Detailed observations of the Ni-20Cr alloy annealed at 900°C tested under hydrogen charging. The arrows indicate straight marks on the intergranular fracture surface.

4.2 純 Ni におけるき裂進展と粒径の効果

純 Ni のき裂進展を議論する上で重要な事実として、Fig. 10 に示した曲線状のすべり線の存在に注目する。Fig. 14 に今回の想定される一結晶粒内のき裂進展モデルの模式図を示す。上段に示すように、き裂は発生直後では先端が鋭い状態である。き裂発生段階終了時には、き裂前縁形状は力学的平衡形状(き裂前縁にかかる力が均等になる形状)に近づくように曲線状となる³⁰⁾。純 Ni は水素影響下でも塑性変形が可能であるので、き裂発生後には、転位射出とともにき裂先端が鈍化する(Fig. 14 中段)。き裂先端からの転位射出量に対応してき裂は僅かに進展し、このときにき裂面にすべり線として表面起伏を与える。このき裂先端近傍では塑性変形に伴う加工硬化が起こるため、より大きな応力が負荷され、また応

力勾配に由来して水素が集積し^{31,32)}、粒界強度を低下させる。最終的にき裂先端の応力が粒界強度を上回ったときに、き裂が進展すると考える(Fig. 14 下段)。このようなき裂先端近傍での塑性変形とき裂進展を繰り返すことによって多数の曲線状のすべり線が破面上に形成したと考える。

上述のき裂進展過程を想定した場合、重要因子は塑性域における加工硬化、き裂先端近傍への水素集積、ならびに遠方応力である。これら3つの因子への結晶粒径の効果を考えることで、本研究で得られた純 Ni の水素脆化挙動を理解する。Fig. 7(a) に示すように、今回用いた純 Ni の加工硬化挙動は、結晶粒径の影響をほとんど受けない。水素集積挙動は、き裂先端の応力勾配に影響する降伏強度と加工硬化率に依存するが、大変形後の同ひずみで比較した場合には降伏強度の影響は小さい。すなわち、力学的な観点では水素集積挙動にも結晶粒径は影響していないと考えられる。3つ目の因子である遠方応力は、引張試験では流動応力に対応する。Fig. 4(a) で示されたように結晶粒微細化とともに、流動応力が上昇する。結果として、Fig. 15 に模式的に示すように、ある破壊の臨界応力に達するのに必要なひずみが減少する。つまり、遠方応力の観点では、結晶粒径が小さいほどより早い変形段階で破断に至る粒界き裂進展を引き起こす応力に達する。このため、純 Ni では粒径が小さくなるに従い水素脆化感受性が高くなったと考える。

4.3 Ni-20Cr 合金におけるき裂進展と粒径の効果

続いて、Fig. 13 で観察された Ni-20Cr 合金の破面における直線状の模様について考察する。Ni-20Cr は積層欠陥エネルギーが純 Ni に比べて低い²¹⁾。つまり、粒界に対して多くの転位が同一すべり面上にパイルアップし、粒界にかかる応力が大きくなる(Fig. 16 左図)。この応力集中部には水素が拡散することも想定されるので、応力と水素の共同効果でき裂が粒界上に形成する(Fig. 16 中図)。このき裂前方に形成した微小き裂先端で転位が放出され、き裂鈍化が起こるため、その結果破面に観察された直線状の模様が形成されたと考えられる。純 Ni と異なり直線状である理由は、(1)微小き裂が転位列と粒界の交線に沿って形成するためにその初期の前縁形状

Fig. 14 Schematics of the crack propagation process in pure Ni within a single grain. ND, TD, and GB indicate normal direction of the crack surface, transverse direction, and grain boundary, respectively.

Fig. 15 A schematic stress-strain curves that indicate the effect of flow stress increment on elongation to failure in hydrogen-charged pure Ni.

が直線的であること、(2)主き裂に比べてき裂長さが短いためにき裂開口に伴うき裂進展量が小さいこと、の2点に由来すると考えられる。その後、主き裂と合体して主き裂の進展が起こる (Fig. 16 右図)。この機構を基に考えると、Ni-20Cr合金の水素脆化の主因は積層欠陥エネルギーの低さに由来した粒界応力集中であると想定される。4.1 節でも述べたように、低積層欠陥エネルギーかつ粒界破壊が起こる FCC 合金

では、この粒界応力集中の低減により水素脆化が抑制されることが報告されている。Ni-20Cr 合金でも同様に、粒径の低下とともに粒界応力集中が緩和され粒界での破壊が起きにくくなったために、伸びの低下が抑制されたと考える。また、き裂進展の観点では、結晶粒微細化は転位や粒界の弾性場による応力遮蔽効果を助長する働きがあることも報告されている³³⁻³⁵⁾。格子欠陥による応力遮蔽効果は結晶粒径を数 μm からサブ μm 以下に微細化したときに顕著な効果が報告されているため、純 Ni との差異を議論する上では、最小結晶粒径が純 Ni と Ni-20Cr 合金で異なることに留意が必要である。

5. 結 論

純 Ni と Ni-20Cr 合金を用い、FCC 合金の水素脆化を粒界強度および粒界応力集中の観点から議論することを試みた。より具体的には、異なる結晶粒径を有する純 Ni と Ni-20Cr 合金を用意し、それぞれで得られた水素脆化挙動の結晶粒径依存性に基づいて、FCC 合金における塑性変形挙動と粒界き裂進展の関係を議論した。得られた事実を以下に示す。

(1) 純 Ni では、結晶粒が粗大化するほど水素脆化感受性が低くなった。一方 Ni-20Cr 合金では、これとは反対に結晶粒が微細化するほど水素脆化感受性が低くなった。

(2) 純 Ni では、結晶粒が粗大になるほど粒界破壊が抑制され、擬へき開破壊の特徴がより顕著に破面上に観察された。

Fig. 16 As schematics of crack propagation in the Ni-20Cr alloy within a single grain. HEDE: Hydrogen-enhanced decohesion.¹²⁾

(3) Ni-20Cr 合金では、結晶粒が微細になるほど粒界破壊が抑制され、デンプルなどの延性的破壊の特徴が破面上に観察された。

(4) 純 Ni の破面には、き裂前縁の力学的平衡形状で説明可能である曲線状のすべり線模様が観察された。一方 Ni-20Cr 合金では、曲線状模様に加え、直線状の模様が粒界破面上に観察された。これら粒界破面上の模様の差異は、純 Ni と Ni-20Cr 合金における水素助長粒界き裂進展の機構が異なっていることを示唆している。

以上の知見に加えて転位組織と粒界破壊の従来知見と合わせて考えると、純 Ni の場合は、結晶粒粗大化による流動応力低下が水素脆化感受性の低下に寄与したと考える。つまり、転位組織に由来する粒界応力集中よりも、マクロな力学条件で決定される負荷応力によって粒界破壊応力が決定されている。一方、純 Ni よりも積層欠陥エネルギーが低い Ni-20Cr 合金の場合は、従来から低積層欠陥エネルギーにおける水素助長粒界破壊で議論されているように、結晶粒微細化による粒界応力集中の低減が、水素脆化感受性低下の一因であると考えられる。つまり、交差すべり頻度が低く、転位のパイルアップによる粒界応力集中が大きいことが Ni-20Cr 合金の水素脆化感受性を高めており、結晶粒微細化はこの粒界応力集中を低減させることに有効に働くといえる。

本研究は科学研究費補助金「基盤研究(S)」(課題番号 16H06365)、「基盤研究(B)」(課題番号 20H02457)ならびに国立研究開発法人 科学技術振興機構(JST)の産学共創基礎基盤研究プログラム(課題番号 20100113)の援助によって行われた。

文 献

- 1) T. Omura, J. Nakamura, H. Hirata, K. Jotoku, M. Ueyama, T. Osuki and M. Terunuma: *ISIJ Int.* **56** (2016) 405-412.
- 2) M. Koyama, C.C. Tasan and K. Tsuzaki: *Eng. Fract. Mech.* **214** (2019) 123-133.
- 3) L. Zhang, M. Wen, M. Imade, S. Fukuyama and K. Yokogawa: *Acta Mater.* **56** (2008) 3414-3421.
- 4) C. Izawa, S. Wagner, M. Deutges, M. Martín, S. Weber, R. Pargeter, T. Michler, H.-H. Uchida, R. Gemma and A. Pundt: *Int. J. Hydrog. Energy* **44** (2019) 25064-25075.
- 5) D.H. Lassila and H.K. Birnbaum: *Acta Metall.* **35** (1987) 1815-1822.
- 6) M.L. Martin, B.P. Somerday, R.O. Ritchie, P. Sofronis and I.M. Robertson: *Acta Mater.* **60** (2012) 2739-2745.
- 7) K. Wada, J. Yamabe, Y. Ogawa, O. Takakuwa, T. Iijima and H. Matsunaga: *Mater. Sci. Eng. A* **766** (2019) 138349.
- 8) Y.S. Chun, K.-T. Park and C.S. Lee: *Scr. Mater.* **66** (2012) 960-965.
- 9) M. Koyama, E. Akiyama, Y.-K. Lee, D. Raabe and K. Tsuzaki: *Int. J. Hydrog. Energy* **42** (2017) 12706-12723.
- 10) K.E. Nygren, K.M. Bertsch, S. Wang, H. Bei, A. Nagao and I.M. Robertson: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **22** (2018) 1-7.
- 11) K. Ichii, M. Koyama, C.C. Tasan and K. Tsuzaki: *Scr. Mater.* **150** (2018) 74-77.
- 12) R.A. Oriani and P.H. Josephic: *Acta Metall.* **25** (1977) 979-988.
- 13) M. Yamaguchi, K. Ebihara, M. Itakura, T. Kadoyoshi, T. Suzudo and H. Kaburaki: *Metall. Mater. Trans. A* **42** (2011) 330-339.
- 14) I.M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M.L. Martin, S. Wang, D.W. Gross and K.E. Nygren: *Metall. Mater. Trans. B* **46** (2015) 1085-1103.
- 15) M.L. Martin, M. Dadfarnia, A. Nagao, S. Wang and P. Sofronis: *Acta Mater.* **165** (2019) 734-750.
- 16) M. Nagumo: *Mater. Sci. Technol.* **20** (2004) 940-950.
- 17) M. Nagumo and K. Takai: *Acta Mater.* **165** (2019) 722-733.
- 18) A.E. Pontini and J.D. Hermida: *Scr. Mater.* **37** (1997) 1831-1837.
- 19) P.J. Ferreira, I.M. Robertson and H.K. Birnbaum: *Mater. Sci. Forum* **207-209** (1996) 93-96.
- 20) M. Hatano, M. Fujinami, K. Arai, H. Fujii and M. Nagumo: *Acta Mater.* **67** (2014) 342-353.
- 21) D.M. Symons: *Metall. Mater. Trans. A* **28** (1997) 655-663.
- 22) K. Kawano: Technical Report Nippon Steel Sumitomo Metal Corp. **114** (2017) 53-60.
- 23) K. Tomatsu, K. Miyata and T. Omura: *ISIJ Int.* **56** (2016) 418-423.
- 24) T. Onomoto, Y. Terazawa, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *ISIJ Int.* **49** (2009) 1246-1252.
- 25) Y. Bai, Y. Momotani, M.C. Chen, A. Shibata and N. Tsuji: *Mater. Sci. Eng. A* **651** (2016) 935-944.
- 26) T. Chen, M. Koyama, S. Hamada and H. Noguchi: *Theor. Appl. Fract. Mech.* **107** (2020) 102556.
- 27) I.-J. Park, S.-m. Lee, H.-h. Jeon and Y.-K. Lee: *Corros. Sci.* **93** (2015) 63-69.
- 28) N. Zan, H. Ding, X. Guo, Z. Tang and W. Bleck: *Int. J. Hydrog. Energy* **40** (2015) 10687-10696.
- 29) M. Koyama, K. Ichii and K. Tsuzaki: *Int. J. Hydrog. Energy* **44** (2019) 17163-17167.
- 30) M. Aibara, M. Koyama, S. Hamada and H. Noguchi: *Procedia Structural Integrity* **13** (2018) 1148-1153.
- 31) P. Sofronis and R.M. McMeeking: *J. Mech. Phys. Solids* **37** (1989) 317-350.
- 32) D. Sasaki, M. Koyama, K. Higashida, K. Tsuzaki and H. Noguchi: *Int. J. Hydrog. Energy* **40** (2015) 9825-9837.
- 33) M. Tanaka, N. Fujimoto and K. Higashida: *Mater. Trans.* **49** (2008) 58-63.
- 34) M. Tanaka, K. Higashida, T. Shimokawa and T. Morikawa: *Mater. Trans.* **50** (2009) 56-63.
- 35) T. Shimokawa, M. Tanaka, K. Kinoshita and K. Higashida: *Phys. Rev. B* **83** (2011) 214113.