



Fe-Cr-Ni オーステナイト鋼における水素固溶強化の現象論と潜在機構

小川 祐平^{1,*1} 高桑 脩² 森山潤一郎³
西田 会希^{1,4,*2} 津崎 兼彰^{1,2} 柴田 曉伸^{1,4}

¹ 国立研究開発法人 物質・材料研究機構(NIMS) 構造材料研究センター

² 九州大学大学院 工学研究院 機械工学部門

³ 信州大学 工学部 機械システム工学科

⁴ 筑波大学大学院 理工情報生命学術院 数理物質科学研究群 NIMS-連携物質・材料工学サブプログラム

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 89, No. 10 (2025), pp. 287-306

©2025 The Japan Institute of Metals and Materials

Overview

Phenomenology and Mechanisms of Hydrogen-Induced Solid Solution-Hardening in Fe-Cr-Ni Austenitic Steels

Yuhei Ogawa^{1,*1}, Osamu Takakuwa², Junichiro Moriyama³,
Haruki Nishida^{1,4,*2}, Kaneaki Tsuzaki^{1,2} and Akinobu Shibata^{1,4}

¹ *Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0047*

² *Department of Mechanical Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395*

³ *Department of Mechanical Systems Engineering, Shinshu University, Nagano 380-8553*

⁴ *NIMS Joint Subprogram in Materials Science and Engineering, Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8577*

As for the alloying additions of carbon (C) and nitrogen (N), the involvement of solute hydrogen (H) in face-centered-cubic (FCC) Fe-Cr-Ni-based austenitic steels causes considerable magnitude of solid solution-hardening. Notably, the strengthening ability of these three interstitial elements is almost comparable to each other, although H is significantly smaller than C and N in its atomic size. The present paper overviews the phenomenology of such H-induced solid solution-hardening and its underlying rationales in commercial 300-series Fe-Cr-Ni austenitic steels after uniform H-charging in pressurized gaseous H₂ environment at elevated temperatures. The effects of H concentration, deformation temperature, strain rate, and chemical composition of the alloy, as well as the thermal activation process of deformation, are extensively reviewed based mainly on the authors' recent works. Potential roles of three key factors: 1) *solute drag* of H atmosphere around a dislocation; 2) *H-diffusion-controlled glide* of dislocation core; and 3) the presence of *H-substitutional complex*, are discussed in light of the conventionally established theories of dislocation dynamics and plasticity. The H-induced solid solution-hardening is maximized when the factors 1) and 2) (*i.e.*, dynamic interactions between diffusible H and mobile dislocation) exert primary contributions to the flow stress. This fact is attributed to the exclusively high mobility of H atoms in austenite lattice even at around an ambient temperature, which is not the case for C and N that remain immobile during the deformation. [[doi:10.2320/jinstmet.J202523](https://doi.org/10.2320/jinstmet.J202523)]

(Received May 9, 2025; Accepted June 16, 2025; Published July 11, 2025)

Keywords: austenitic steels, strengthening, interstitial atoms, hydrogen

1. 緒 言

カーボンニュートラル実現への可能性を秘めたエネルギー媒体である水素は、特に2000年代以降、深刻化する環境問題と化石燃料枯渇への対応に迫られる国際社会の期待を背負う存在として、注目を集めてきた。しかしながら、水素利用設備の中で過酷な水素侵入環境下で長期間使用される構造用金属材料にとって、水素脆化(水素原子の侵入による強度、延性、その他力学特性の劣化)[1,2]に対する懸念は、今なお未解決の技術課題として残されたままである。水素利用設備の代表

である燃料電池自動車用の水素ステーションでは、高圧水素ガスとの接触による水素の侵入が想定される配管、継手、バルブ、ディスペンサーノズルなどの部材に、Fe-Cr-Niを主成分とする300系のオーステナイト系ステンレス鋼が使用されている。面心立方(FCC)結晶構造を母相とするオーステナイト鋼は、塑性変形に伴う体心立方(BCC)または稠密六方(HCP)構造への相変態をきっかけに水素脆化を生じるが、FCC母相が変形中も安定に維持される場合、他の鉄鋼材料を凌駕する優れた水素脆化への耐性を示す[3-8]。このことから、現在稼働中の水素ステーションにおいては、安定オーステナイト鋼に分類されるJIS-SUS316やSUS316Lを中心に、Niまたはそれに準じたFCC安定化元素の下限添加量(Ni当量)に厳格な規制を定めた中で、適合材料の選定と運用がなされている[9,10]。

*1 Corresponding author, E-mail: OGAWA.Yuhei@nims.go.jp

*2 筑波大学大学院生(Graduate Student, University of Tsukuba)

優れた耐水素脆化特性の反面、常温下における安定オーステナイト鋼の降伏強度は、通常 200-300 MPa に過ぎない。この値は、構造物に幅広く使用される中炭素鋼や低合金鋼の降伏強度(400-800 MPa)に比べて著しく低く、故に部材の許容応力低下と肉厚の増加を招いている。炭素・窒素の添加による固溶強化[11-15]、 γ ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$)相や VC などの炭化物析出による分散強化[16,17]、結晶粒の微細化[18,19]は、オーステナイト鋼の有効な高強度化手段として長年の研究対象となってきたが、このうち固溶強化は、他の全ての強化機構との加算が可能[20]な最も基本的強化手法であるといえよう。侵入型元素の1種である水素は他の元素と同様に FCC 材料の固溶強化を引き起こす反面、延性低下というトレードオフを伴うことが通例であった[8,21,22]が、一方で著者らは近年、SUS310S や SUS309S など特定種の安定オーステナイト鋼に高濃度の水素を添加すると、材料本来の延性を損なうことなく、降伏強度や引張強度が水素濃度に比例して大きく上昇することを見出した[23-25]。特筆すべきことに、この際の水素による降伏強度の上昇量は、同一原子濃度の炭素や窒素を添加した場合に匹敵する (Fig. 1)。

水素が引き起こす顕著な固溶強化(以下、水素固溶強化と呼ぶ)と、それに関連した塑性変形抵抗の上昇は、水素ガスとの接触面(水素の侵入起点)で負荷応力が最大となる高压ガス配管などの部材において、材料の自発的強化と破壊の抑止、さらには金属疲労への耐性向上因子[26]としても働くことが期待される点において、その応用価値は大きい。しかしながら、1960年代以降、純 Ni [27-29]、Ni 合金[21,30,31]、オーステナイト鋼[32-34]、さらに最近ではハイエントロピー合金[22,35]など様々な FCC 材料で同様の事象が報告されてきたにも関わらず、水素固溶強化の特徴とその発現に係る潜在機構については、研究の開始から半世紀以上が経過した現在でも理解に不足がある。特に、固溶強化が侵入型元素周辺の格子ひずみと転位との力学的相互作用に起因するという最も基本的な一般論 [36,37]を踏まえれば、炭素や窒素よりも遥かに原子半径が小さな水素が同レベルの固溶強化をもたらすという特異現象の究明は、侵入型元素による FCC 合金固溶強化についての従来説を見つめ直し、さらなる本質に迫るた

めの重要な命題であるといってもよい。著者らは前述の発見以来、Fe-Cr-Ni オーステナイト鋼における水素固溶強化に対する水素濃度、温度、ひずみ速度、合金成分の影響の現象論的な把握に加え、これら各パラメータへの依存性を矛盾なく説明可能な包括的モデルの構築を目指して、マクロな力学試験と原子シミュレーションの両面から研究を継続してきた[23,24,38-41]。本稿では著者らが積み上げてきた最新の知見を関連情報と紐付けながら概説し、独自に構築した水素固溶強化モデルのコンセプトと、残された研究課題について現状を述べる。

2. 水素固溶強化の現象論的特徴

2.1 水素による格子ひずみと固溶強化の水素濃度依存性

転位や粒界など格子欠陥への偏析を考えない場合、炭素、窒素、水素、これら3種全ての侵入型固溶元素は、FCC 結晶格子中の八面体位置(O サイト)を占める (Fig. 2)。単純な剛体球モデルを用いると、300系ステンレス鋼におけるオーステナイトの O サイト半径は 52-53 pm であり、これに比べて炭素や窒素の共有結合半径は約 70 pm と大きい[42]。実際には金属原子と侵入型元素との結合状態や相互作用の影響があるため、この近似がどこまで正確かという疑問は残るが、オーステナイト中の炭素や窒素の場合には原子1個あたり $\Delta V = 8.6 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ 程度の体積膨張が、X線回折で実測されている[43]。Ohkubo らは Fe-17Cr-12Ni-0.8Mn (mass%) を主成分とするオーステナイト鋼に種々の侵入型/置換型元素を添加し、合金元素による格子定数変化の大小と固溶強化量に良い相関があることを報告した[13]。また、同様の傾向は、Marshall の著書内にも明確に示されている[44]。後述のように、侵入型元素と金属元素間の複合体など他の因子の存在が指摘されてはいる[11,12,45,46]ものの、炭素・窒素原子周辺の格子ひずみが固溶強化に一定量の寄与を果たしていることは、否定のできない事実であろう。実験的に測定された結晶構造中の原子間距離データを基に各原子の半径を推定した Slater の文献[42]によれば、水素原子の共有結合半径は 30 pm にも満たない (Fig. 2)。著者らは 7600 at ppm の水素を一様に

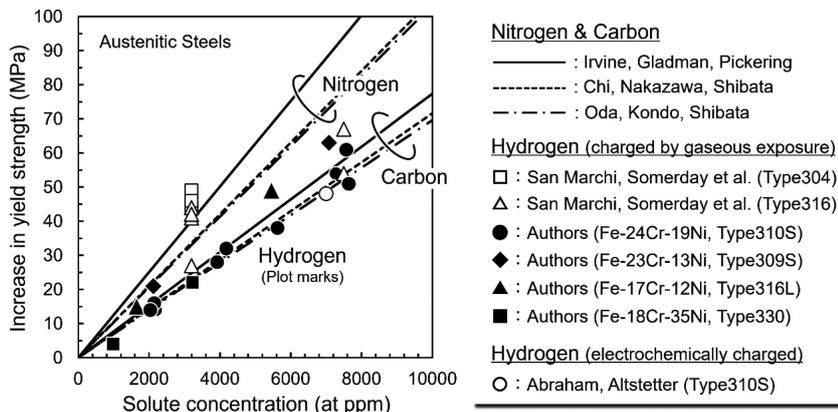


Fig. 1 Solid solution-hardening in Fe-Cr-Ni austenitic stainless steels by various concentrations of carbon [11,12,51], nitrogen [11,12,51], and hydrogen [24,33,34,38,50] at ambient temperature.

固溶させた 310S(Fe-24Cr-19Ni) 鋼のバルク試料に対して中性子線回折測定を実施し、水素原子 1 個あたりによる体積膨張が $\Delta V = 2.27 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ であることを明らかにした[47]。この測定値は炭素・窒素による格子膨張の約 1/4 であり、他の研究者による測定例[48]や原子シミュレーションの結果[49]とも概ね一致する。

Fig. 1 は、幅広い組成の Fe-Cr-Ni オーステナイト鋼において室温下で測定された水素による降伏応力(0.2% 耐力)上昇量の元素濃度依存性[24,33,34,38,50]を、炭素・窒素に対する実験結果[11,12,51]と併せて整理したグラフである。水素による固溶強化量は水素濃度の 1 乗に比例し、窒素による強化量には僅かに及ばないものの、炭素と同等か、あるいはそれよりも大きい。このことは、水素固溶強化が、格子ひずみに加えて他の内在的因子にも由来することを示す明確な証拠である。なお、Fig. 1 に掲載したデータ点の大部分は、高温・高圧水素ガス環境への長時間曝露によって一様に水素添加を施した試料で測定されたものであり、添加できる最大水素量は 10000 at ppm(1 at%)以下に限られている。これに対して Abraham と Altstetter は 310S 鋼の薄膜試料に陰極電解法で ~10 at% の水素を添加して降伏応力を測定している[33]が、彼らのデータでは、水素量 5 at% を境に、固溶強化量が飽和傾

向を示す結果が得られている。

2.2 温度・ひずみ速度の影響

格子ひずみ場による抵抗を含め、固溶元素による短範囲(数原子間距離)の障害を転位が乗り越えて運動するプロセスは、原子の熱振動の補助を受けた熱活性化過程として一般に取り扱われる[52]。このことから、溶質原子の濃度に加え、固溶強化の特性に影響を与える因子として調査の対象とされるパラメータは、変形温度とひずみ速度(一定量の変形を起こすために与えられた時間的猶予)である。

Fig. 3 に、173-423 K の温度範囲で著者らが取得した、310S 鋼(水素濃度 7300-7600 at ppm)における応力-ひずみ線図、および降伏応力の温度・ひずみ速度への依存性[38]を示す。Fig. 3(b)から見て取れるように、降伏応力の絶対値は水素添加の有無に関わらず、温度低下に従って単調に上昇する。この傾向は、同鋼材中の降伏点近傍における転位運動に対し、熱活性化過程が強く寄与していることを示す。一方、水素固溶強化(水素添加材と未添加材との降伏応力の差分)が有意となるのは 400 K 以下の温度域(Fig. 3(c))であり、固溶強化量は温度低下に対して上昇傾向にはあるものの、300 K 付近でピークを示す。また特徴的な点は、この 300 K 付近におけるひずみ速度の影響である。ひずみ速度を $5 \times 10^{-5} \text{ /s}$ から $5 \times 10^{-7} \text{ /s}$ へと遅くした場合、水素による降伏応力の上昇量は大きく減少し、これは熱活性化過程の観点では温度の上昇に相当する。一方、 $5 \times 10^{-5} \text{ /s}$ から $5 \times 10^{-3} \text{ /s}$ へと速くした際にも、固溶強化量は再度減少傾向を示し、結果として $5 \times 10^{-5} \text{ /s}$ 付近でピークをとる。このような室温近傍かつ特定のひずみ速度で固溶強化が最大となる点は、炭素や窒素には見られない水素固有の特徴といえる。

固溶強化が温度やひずみ速度に対して単調ではない依存性を示す事象は、固溶元素の拡散と絡めて議論されることが多い[52-54]。Fig. 4 には、実験的に測定されたオーステナイト中の炭素[55-57]、窒素[58-60]および水素[8,61,62]の拡散係数 D と、拡散係数から算出される各元素のジャンプ頻度 ν を以下の式に基づいて示した。

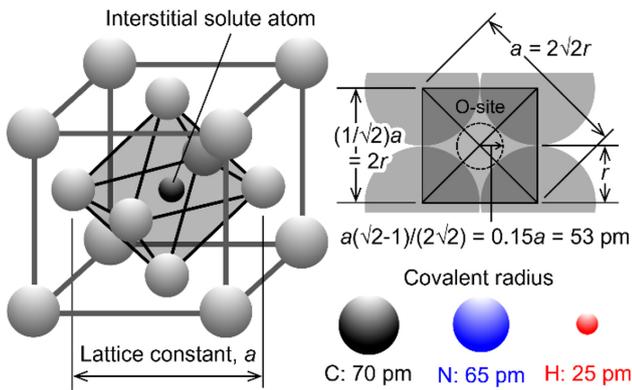


Fig. 2 Configuration of octahedral site (O-site) in FCC austenite lattice according to the simple rigid sphere model and covalent radius of interstitial solute atoms (C, N, H) [42]. (online color)

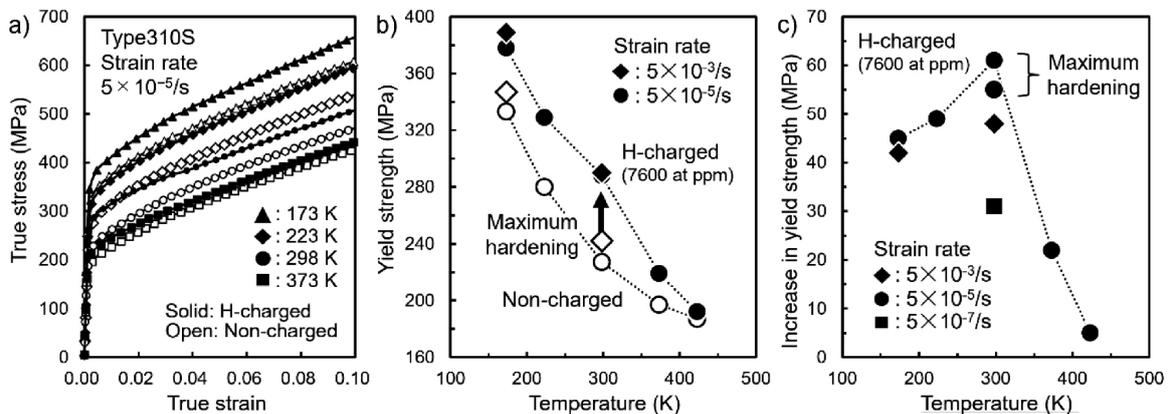


Fig. 3 Effects of temperature and strain rate on the characteristics of solid solution-hardening in Type310S (Fe-24Cr-19Ni) austenitic steel with (7300-7600 at ppm) and without hydrogen [38]. (a) true stress-strain curves; (b) yield strength as a function of temperature; and (c) hydrogen-induced increase in yield strength at different temperatures and strain rates.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (1)$$

$$v = \frac{24D}{a^2} \quad (2)$$

ここで、 D_0 は頻度因子、 E_D は格子間拡散の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は温度、 a は格子定数である。なお、文献に掲載された炭素・窒素の拡散係数の実験値は 700 K 以上、水素については 400 K 以上の温度範囲に限られていることから、それ以下の温度に対するデータは、高温域で実測された D_0 と E_D の数値を基に外挿されたものであることを注意しておく。オーステナイト中の炭素・窒素の拡散は水素に比べると 7 桁以上遅く、300 K でのジャンプ頻度は 10^{-4} 回/s、またはそれ以下でしかない。対して水素の場合、300 K でのジャンプ頻度は 10^5 回/s と極めて大きく、室温下でも非常に高速で材料中を拡散できる状態にある。水素の拡散能力が 300 K における炭素・窒素と同等にまで低下するのは 200 K 以下の低温域であるが、200 K 付近は Fig. 3(c)において、水素による固溶強化量が室温における最大値から減少傾向に転じる温度域に相当する。このことは、室温下での水素固溶強化の顕在化に対して、変形中の動的な水素拡散が重要な役割を果たしていることを意味する。水素拡散が果たす役割の詳細については後述するが、以下ではその実用上の重要性も鑑み、室温における水素固溶強化に主眼を置いて話を進める。

2.3 合金元素の影響

水素固溶強化は水素濃度に線形比例 (Fig. 1) するため、ガス相から侵入してくる水素による強化を効果的に発現させるためには、与えられた温度・ガス圧力の下でより多くの水素を固溶できる、すなわち水素固溶度 (Solubility) の大きい材料設計を施す必要がある。この点において、オーステナイト中に含まれる置換型合金元素が果たす役割は大きい。

水素ガス環境における金属材料中の熱平衡水素濃度 C_S は、Sieverts の法則に従って決定される [63]。

$$C_S = K f^{1/2} \quad (3)$$

ここで、 K は水素ガスの温度と水素の溶解エネルギーを含む材料依存のパラメータ、 f は理想気体からの乖離を考慮した水素ガスの散逸能 (fugacity) であり、次式で定義される [63]。

$$f = P \exp\left(\frac{Pb}{RT}\right) \quad (4)$$

式(4)において、 P は水素ガスの圧力、 b は定数 ($15.84 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [63]) である。一般に K の温度依存性は弱いため、特定の温度と圧力の水素ガス中における C_S は、 $f^{1/2}$ に比例するものと近似して差し支えない。

著者らは様々な Cr・Ni 含有量のオーステナイト鋼に対して同一水素ガス環境条件下での水素固溶特性を調べ、熱平衡水素濃度が合金中の Cr 含有量と強い相関にあることを見出した [24]。Fig. 5 は、水素固溶量の決定パラメータとして Cr 量 (mass%) と $f^{1/2}$ の積をとり、著者ら自身の調査結果 [24,64] と文献 [34,50,64] から得られる水素固溶量のデータを整理したものである。水素固溶量は $\text{Cr} \cdot f^{1/2}$ と良い比例関係を示し、多くの合金のデータが同一の直線状に収束する。Type330 や XM19 など、数種の材料は直線関係から逸脱してしまっているが、これらは基本成分 Fe-Cr-Ni に加えて Si, Mn, Moなどを比較的多く含む合金であり、水素の固溶特性に Cr 以外の異種成分の影響が少なからず含まれていると推測される。

Moriyama らは Cr 量と水素固溶量との相関を第一原理計算の視点から明らかにするため、FCC 鉄中の八面体位置を取り囲む 6 個の Fe 原子の一部を Cr/Ni で置換し、水素溶解エネルギー E_{ab} (1 個の水素原子を固溶させるために必要なエネルギー) の変化を調べている [41,65]。Fig. 6 に、Cr/Ni 原子による E_{ab} の変化と、 E_{ab} を構成する力学的エネルギー (水素原子の侵入に伴う弾性ひずみエネルギー: Elastic energy) と化学的エネルギー (電子密度分布の変化などに伴うエネルギー: Chemical energy) それぞれの変化を示す。Fig. 6(a) からわかるように、 E_{ab} は Ni, Cr のいずれによっても低下する傾向にあるが、低下させる能力は Cr の方が圧倒的に大きい。また Fig. 6(b) においては、特に Cr 原子への置換によって化学的エネルギーが大幅に低下する一方で、力学的エネルギーには大きな変化は見られない。この結果は、水素と Cr 間に強い電気

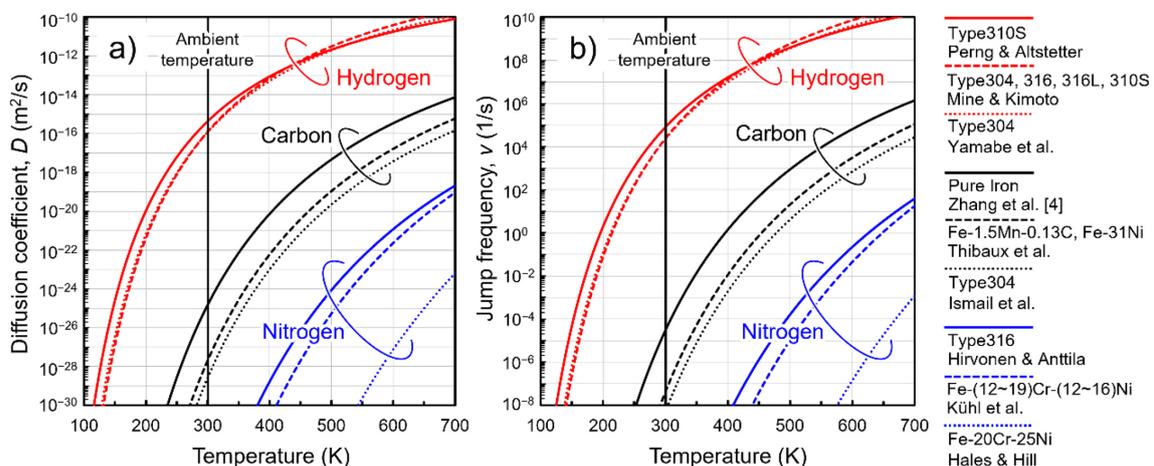


Fig. 4 (a) Diffusivity and (b) jump frequency of carbon [55–57], nitrogen [58–60], and hydrogen [8,61,62] in austenitic steels as a function of temperature, reproduced from the literature data. (online color)

化学的な親和性があること、ひいては合金中の Cr が増えることで材料が水素を固溶し易くなることを明確に示しており、Fig. 5 の実験傾向を合理的に説明する。他の研究者が行った計算では、程度の差はあるものの、Mn や Al などの置換型元素にも同様の傾向が見出されている [66,67]。水素固溶強化の有効利用を目指した合金設計を施す上で、これら計算科学による水素-置換型合金元素間の相互作用に係る情報は、今後増々重要になってくるものと思われる。また実験の観点では、内部摩擦法による緩和型ピーク測定を用いた先行研究が興味深い。Asano ら [68,69] および Gavriljuk ら [70] のグループは水素添加した複数種の Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Mn 合金において Snoek ピークの存在を見出し、Gavriljuk ら [70] はこれを水素-置換型元素間の相互作用による正方ひずみ (Tetragonal distortion) に由来すると結論付けている。

Fig. 1 の傾向に従い、Cr 量が大きい合金では、特定のガス圧力・温度条件下で水素添加した場合の固溶強化量も必然的に大きくなる。これが単純な水素濃度の増加そのものに起因するのか、あるいは水素-Cr 間相互作用の影響を受けてのものかは、現状明らかでない。水素固溶強化の利活用と全容把握に向け、今後の解明が待たれる部分である。

3. 水素固溶強化を支配する水素原子-転位間の相互作用

以上、第 2 節では、水素固溶強化の水素濃度、温度、ひずみ速度、合金成分への依存性について、解明済みの実験・解析事実と特徴的な点を概説した。第 3 節では水素固溶強化を司る潜在機構へと議論を展開するが、最終的に構築される固溶強化モデルは、前節で列挙した事象を相互に矛盾なく説明し得るものでなければならない。特に、室温かつ特定のひずみ速度でピークを示す固溶強化の特徴 (Fig. 3) に関しては、既に述べたように変形中の動的な水素拡散が要点となる。

炭素が拡散可能な温度域で Cottrell 雰囲気 [71] を形成するように、拡散能の大きい水素 (Fig. 4) は室温付近でも短時間で転位の芯または応力場へと偏析する [2,72]。ひずみ速度 (転位の運動速度) が十分に低い場合、これらの偏析水素は運動する転位に連れられて材料中を移動する。このことは直接的観察例こそないものの、様々な間接的実験 (例えば変形させながらの水素透過試験 [73]) や原子シミュレーション [74] によって立証されてきたことである。

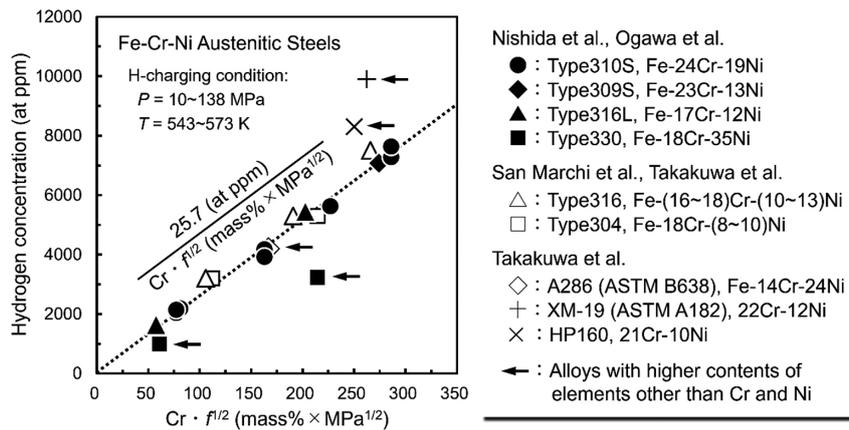


Fig. 5 Thermal equilibrium hydrogen concentration in Fe-Cr-Ni-based alloys as a function of the product between Cr content (mass%) and the fugacity of hydrogen gas [24,34,50,64].

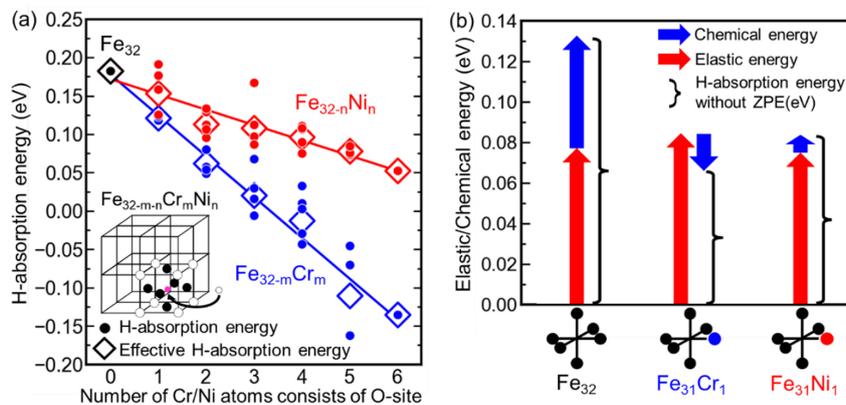


Fig. 6 Change in (a) H-absorption energy, effective average of H-absorption energy (effective H-absorption energy), (b) elastic energy, and chemical energy when Fe atoms surrounding an O-site are replaced by Cr and Ni. The round and diamond in (a) represent the H-absorption energy and the effective H-absorption energy, respectively. Red and blue arrows in (b) show elastic and chemical energy, respectively [41,65]. (online color)

3.1 水素雰囲気による Solute drag 効果

3.1.1 理論式による予測

Cottrell と Jaswon は、転位に引き摺られて材料中を移動する溶質原子の雰囲気（Solute drag）となり得ることを理論計算の結果から初めて指摘した[75]。彼らの理論はその後 Hirth ら[37,76]や Yoshinaga ら[77,78]によって高度化され、雰囲気中の溶質原子分布の詳細や、転位運動速度 v_d および溶質原子濃度と抵抗力 (Drag force) の強さを結びつける具体的関係式が導かれるとともに、最近では Sills ら[79,80]によってオーステナイト中の水素への適用が試みられている。なお、本 3.1 節での議論全般については、連続体力学での近似が成立する転位芯外部の弾性応力・ひずみ場に特化したものであることを注意しておく。転位芯と水素との相互作用問題については、次の 3.2 節にて取り扱う。

Sills らは転位が定常速度で運動している状態を仮定し、溶質原子雰囲気による Solute drag の寄与を支配する無次元化転位運動速度として、以下のパラメータ Q を導いた[80]。

$$Q = \frac{v_d \beta}{4DkT} \quad (5)$$

ここで、 k は Boltzmann 定数、 β は溶質原子による体積膨張 ΔV を含む転位-溶質原子間の相互作用パラメータである。ある溶質元素種と温度条件における Drag force の有無と大小は、この Q 値によって決まる。Sills らの解析結果に従えば、Drag force は概ね $0.01 < Q < 100$ を作用範囲とし、 $Q = 1$ 付近での最大値を境に、 Q の増加・低下に従って減少する[80]。一方、 $Q > 100$ または $Q < 0.01$ では、転位が雰囲気を置き去りにして運動する (Breakaway limit)、または雰囲気が平衡分布のまま転位に追従する (Equilibrium limit) ため、Drag force は発生しない。式(5)を、可動転位密度 ρ_m とひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ を結びつける Orowan の式 ($\dot{\epsilon} = \rho_m b v_d / M_T$: b は Burgers ベクトル、 M_T は Taylor 因子) に代入すると、次の式(6)を得る。

$$\dot{\epsilon} = \frac{4QDkT}{M_T \beta} \rho_m b \quad (6)$$

Fig. 7 は、オーステナイト鋼中での刃状転位に対して、水素の拡散速度 (Fig. 4) と ΔV および式(5)、式(6)を基に、ひずみ速度変化に伴う $Q = 0.01$ 、 $Q = 1$ 、 $Q = 100$ の遷移を、 $\rho_m = 10^{11}/\text{m}^2$ 、

$\rho_m = 10^{12}/\text{m}^2$ 、 $\rho_m = 10^{13}/\text{m}^2$ の 3 条件に対して温度の関数として描いたグラフである (計算の詳細については文献[38]を参照)。実際の実験データと比較するにあたって ρ_m の実測が困難であることは難点ではあるが、FCC 材料 (Cu [81] や 304 鋼 [82]) の場合、可動転位の密度は降伏応力の前後において $10^{11}/\text{m}^2$ オーダーから $10^{13}/\text{m}^2$ 以上へと急激に増加することが、Orowan の式と Bailey-Hirsch の式 ($\sigma = \alpha G b \sqrt{\rho}$: σ は流動応力、 α は転位性格と材料に依存した定数、 G は剛性率、 ρ は全転位密度) を基にした応力-ひずみ曲線のモデリングによって示されている。したがって、Fig. 7(a)-Fig. 7(c) はそれぞれ、降伏応力を迎える前～後の挙動を表現していると考えても差し支えない。Fig. 7 から読み取れるように、水素固溶強化が最大となるひずみ速度 $5 \times 10^{-5}/\text{s}$ の条件は、300 K 付近において $Q = 1$ の直上近傍にあり、降伏後に可動転位密度が $10^{13}/\text{m}^2$ を超えるにつれて $Q = 0.01$ 側へと向かう。この結果は、Drag force が降伏時に最大値を迎え、その後変形の進行とともに減衰することを意味しており、簡易的計算ではあるものの、降伏応力ピークの現出 (Fig. 3(c)) に対して水素雰囲気による Solute drag が一定量の寄与を果たしていることを示唆する。加えて Solute drag に関する多くの理論式では、Drag force は溶質原子の平均濃度に比例する [37]。このことは、室温での水素固溶強化が水素量に比例する (Fig. 1) 理由の 1 つではないと思われる。

3.1.2 Solute drag の寄与を示す実験結果

(1) 降伏後における固溶強化量の変動

ここでは理論式によって示唆された水素雰囲気による Solute drag について、その存在を示す実験事実をいくつか紹介したい。Fig. 8 は、Fig. 3 に示したものと同一の 310S 鋼の試験片において、水素添加材と未添加材の流動応力の差分 (固溶強化量) を真ひずみに対してプロットしたものである [38]。373 K 以上の温度では水素固溶強化が降伏後も継続して作用するが、特徴的な点として 298 K・ひずみ速度 $5 \times 10^{-5}/\text{s}$ では、降伏後から真ひずみ 0.05 程度にかけて、約 60 MPa から 30 MPa 強へと固溶強化量の緩やかな減少が認められる。このことは、当該の変形条件において降伏後の Q 値が 1 から 0.01 へと遷移し、Drag force が徐々に減衰するという前述の議論 (Fig. 7) か

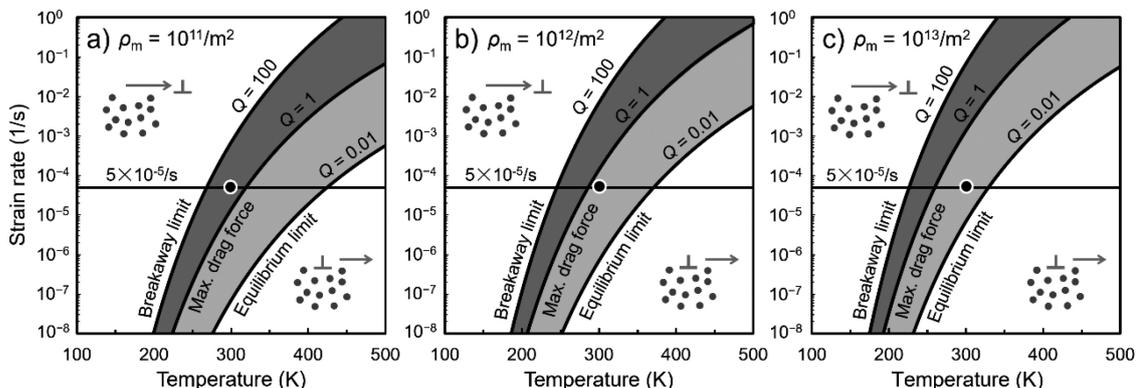


Fig. 7 Strain rate characterizing dynamic hydrogen-dislocation interactions, which are defined by $Q = 100$, 1 , and 0.01 in eq. (5) and (6), as a function of temperature [38]. Mobile dislocation density, ρ_m , is parametrically set as (a) 10^{11} , (b) 10^{12} , and (c) $10^{13}/\text{m}^2$. The hatched areas denote the temperature and strain rate ranges where drag force by solute atmosphere is feasible to emerge.

ら自ずと理解されよう。すなわち、ここで測定された 30 MPa 弱の固溶強化量の減少分が水素雰囲気による Drag force の寄与分に相当することを、この実験結果は物語っている。その裏付けとして、降伏前の状態が Fig. 7 中にハッチングした領域の外または外縁近傍に位置する変形条件では、そのような降伏後の連続的かつ明瞭な固溶強化量の低下は観測されない (Fig. 8)。

Fig. 8 では流動応力の差分をとったために上記のような応力低下を確認できたが、実際の応力-ひずみ線図上では加工硬化の影響が大きいため、流動応力の絶対値は降伏後もひずみとともに単調増加することには留意されたい。ただし、たとえ応力-ひずみ線図上で明白ではなくとも、Drag force からの解放に伴う固溶強化量低下の影響は、降伏後の一時的な加工硬化率の低下として観測することができる [38]。Nishida らはそのような加工硬化挙動の特徴を、310S 鋼に加えて 309S, 316L など複数の鋼種で確認している [24]。これらの事実から、水素雰囲気による Solute drag は、多くの Fe-Cr-Ni オーステナイト鋼に共通して現れる普遍的現象といえるであろう。最近 McDowell らは 316L 鋼を対象に水素の影響を取り入れた結晶塑性有限要素法解析を行い、降伏点前後での Drag force の変動を考慮することで、実験で得られる応力-ひずみ曲線を精度良く再現することに成功している [83]。

可動転位密度の急増と平均転位運動速度の減少がもたらす応力低下は、BCC 金属や LiF などの共有結合性結晶に見られるような、いわゆる Johnston-Gilman (J-G) 理論 [84] に依拠した降伏点現象の一種と捉えてもよい。一般に転位運動速度の応力依存性は $v_d = A\tau^m$ (τ はせん断応力, A と m は定数) のべき乗則で表記されるが、係数 A が大きく転位易動度の高い FCC 金属では、一度応力が臨界値を超えて転位源からの転位運動と増殖が開始すると、ミクロな塑性ひずみ速度が外部から印加された巨視的ひずみ速度を瞬時に上回ってしまうため、J-G 機構による応力低下は発生しない (増殖支配の降伏) [85]。一方 Horiuchi と Yoshinaga は Al-Mg 合金において、

Solute drag が働く、かつ加工硬化が小さい高温では、Drag force による転位易動度の低下によって明瞭な降伏点が現れることを見出し、これを高温降伏点現象 (High temperature yield point phenomenon) と名付けている [86,87]。Fig. 8 に示した著者らの結果は、Yoshinaga らが報告した現象が室温下で拡散する水素によって生じたものであり、水素雰囲気による転位易動度の低下 (係数 A の低下) が、増殖支配の降伏を易動度支配の降伏へ変化させた結果といえるのではないだろうか。実際に、陰極電解法で 1 at% を大きく超える水素を 310S 鋼に添加した Abraham と Altstetter の実験 [33] では、室温・ひずみ速度 $5.5 \times 10^{-5}/s$ の条件で降伏点の発現が認められ、これは Fig. 8 のような応力低下現象が、高い水素濃度によって一層顕在化したものと判断できる。なお、炭素鋼における降伏点のように、降伏時の応力低下は溶質原子雰囲気による固着から転位が離脱した場合にも発生し得る。その場合、応力低下はひずみ速度に関係なく発現するはずであるが、Fig. 8 における室温の結果では、高ひずみ速度の $5 \times 10^{-3}/s$ において応力低下現象は消失する。このことは、室温下での水素による転位固着が有意でないことを示す。

降伏後の変形を議論する際にもう 1 点留意すべきは、転位の蓄積と加工硬化特性への水素の影響である。純 Ni や Ni 合金など一部の FCC 材料では、水素による転位組織形態や転位セルサイズの変化が観察されており [21,88-90]、これらが降伏後の流動応力に与える影響が無視できない。しかしながら、著者らがオーステナイト鋼に対して行った透過型電子顕微鏡による転位組織観察 [39] や中性子線回折による転位密度の測定 [47]、さらには変形後水素を脱離させての硬度測定 [91] では、少なくとも 20% 程度までの低～中ひずみ域において、転位蓄積・組織発達に対する有意な水素の影響は認められていない。したがって本稿内で議論している Fe-Cr-Ni の場合、降伏後の流動特性の変化は、個々の転位の易動度に対する水素の影響のみによるものと近似してよいであろう。

(2) Strain rate sensitivity の変化

Solute drag の存在を示すもう 1 つの実験証拠は、ひずみ速度感受性指数 (Strain rate sensitivity) S の測定結果である。著者らは 7600 at ppm の水素を添加した 310S 鋼に対して、室温でのひずみ速度急変試験 (変形中、ひずみ速度を 10 倍へと急増させる試験) を行った [40]。Fig. 9(a) には例として基準ひずみ速度 (Base strain rate: 10 倍へと急増させる前の速度) $10^{-4}/s$ の下で測定された応力-ひずみ線図を示すが、図中の各線図において、応力が急上昇している部分はひずみ速度を基準値からその 10 倍に急増させたとき、応力が急下降している箇所は 10 倍から基準値へと戻した際の挙動にそれぞれ該当する。このような応力変動を複数の基準ひずみ速度の下で測定し、ひずみ速度急増時の流動応力上昇量 $\Delta\tau$ (FCC 多結晶の Taylor 因子 $M_T = 3.06$ を用いて垂直応力をせん断応力に変換) を、 $S = \Delta\tau / \ln \dot{\epsilon}$ として真ひずみに対して整理したグラフを Fig. 9(b) に示した。水素添加材では未添加材よりも S 値が全体的に上昇する傾向にあるが、この理由については次節以降を参照されたい。

Fig. 9(b) 中の水素添加材では、 S 値が基準ひずみ速度と真ひずみの両方に大きく依存していることが目に付くであろう。

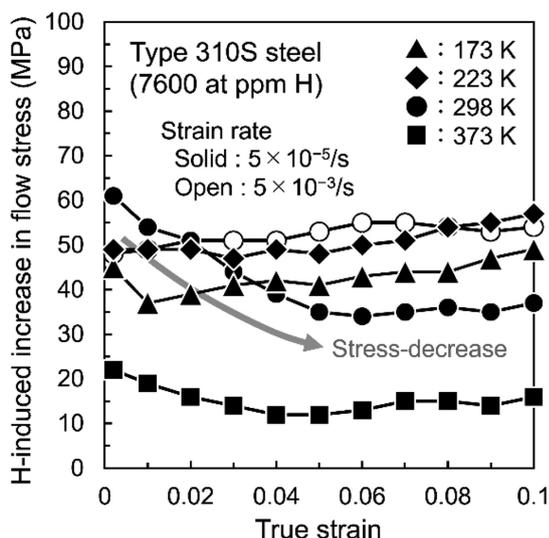


Fig. 8 Magnitude of solid solution-hardening in Type 310S (Fe-24Cr-19Ni) steel containing 7600 at ppm H at various temperatures and strain rate [38].

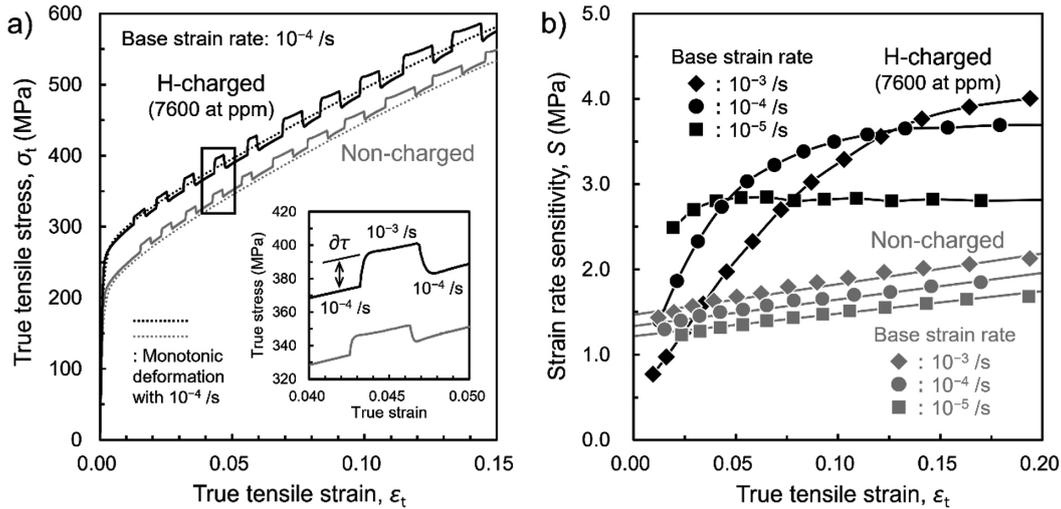


Fig. 9 (a) Examples of true stress-strain curves during strain rate jump test of Type310S steel at room temperature and (b) the measured strain rate sensitivity as a function of strain [40].

特に基準ひずみ速度 $10^{-3}/s$ と $10^{-4}/s$ の条件では、降伏後から真ひずみ 0.1 程度にかけて、約 1 MPa \rightarrow 4 MPa へと、 S 値の急激な上昇が見られる。これが *Solute drag* に関連することを示すため、Fig. 10(a)には、温度を室温に固定した状態で横軸を可動転位密度にとり、Fig. 7 の計算結果を再整理した。降伏直後の低ひずみ域での可動転位密度を $\rho_m \sim 10^{12}/m^2$ 程度、それ以降の変形後期を $\rho_m = 10^{13}/m^2$ オーダーと見積もれば、基準ひずみ速度 $10^{-3}/s$, $10^{-4}/s$, $10^{-5}/s$ から各々の 10 倍へと急変させる操作は、Fig. 10(a)中に記入した上向き矢印に相当する。これらの矢印を Drag force とひずみ速度の関係を表す曲線上に転記すれば、Fig. 10(b), Fig. 10(c) のような模式図が描かれる。ここで注目すべきは、低ひずみ域(Fig. 10(b))における基準ひずみ速度 $10^{-3}/s$ および $10^{-4}/s$ の条件が、ひずみ速度の急増に伴って Drag force が急激に失われる状態になっていることである。*Solute drag* の影響がない場合に水素添加材が本来もつ S 値が変形後期の実測値：3-4 MPa(この高い S 値の要因については後述)だとすれば、Fig. 9(b)で変形初期に見られる 1 MPa 程度の低い S 値は、ひずみ速度急増による Drag force の消失分が差し引かれたものと考えられるべきである。実際、ひずみ速度急増に伴う Drag force の変動がほとんどないと想定される基準ひずみ速度 $10^{-5}/s$ の条件では、変形初期における S 値の変動量も小さい(Fig. 9(b))。これに対して Fig. 10(c)からもわかるように、変形後期ではひずみ速度を $10^{-3}/s$ または $10^{-4}/s$ から 10 倍にすることで、Drag force が逆に大きく上昇する状態にあることが見込まれる。このことは、変形の進行とともに Drag force の S 値への寄与が負から正へと徐々に切り替わることを示唆しており、Fig. 9(b)で認められる S 値の遷移挙動を矛盾なく説明する。基準ひずみ速度 $10^{-3}/s$ では、変形初期の状態が $Q = 100$ の境界線により近い(Fig. 10(a))ため、上述の負から正への切り替わりに対して $10^{-4}/s$ 条件よりも多くのひずみを必要とする。この理由により、Fig. 9(b)中における $10^{-3}/s$ 条件の水素添加材の曲線は、初期の S 値急増部分が $10^{-4}/s$ よりも全体的に高ひずみ側へと平行移動したような形態をとる。

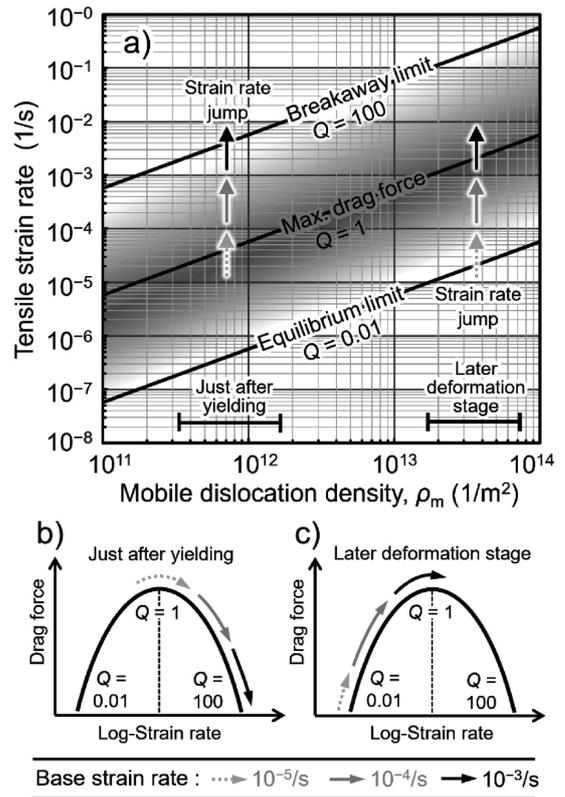


Fig. 10 (a) Strain rate range, where H atmosphere exerts drag force against dislocation motion, as a function of mobile dislocation density. (b) and (c) schematically correlate the situations in strain rate jump tests under different base strain rate with the magnitude of drag force [40].

3.2 転位運動の熱活性化過程

室温・ひずみ速度 $5 \times 10^{-5}/s$ 付近での降伏応力ピークに対して水素雰囲気中の *Solute drag* が寄与していることは、ここまでの議論から事実と思われる。一方、Drag force が消失する変形後期、あるいは降伏時点で Drag force が既にゼロと想定されるひずみ速度 $5 \times 10^{-7}/s$ (Fig. 10(a)参照)においても、水素による

固溶強化量は依然として有意である (Fig. 3(c)). また, Fig. 9 (b)でも既に触れたが, 水素添加材では S 値, すなわちひずみ速度上昇に伴う流動応力増分が未添加材よりも大きい. このことは, 水素雰囲気全体と転位との相互作用に加え, 個々の水素原子が短範囲(熱的)障害物としての性質をもって固溶強化を生んでいることを示す.

3.2.1 短範囲(熱的)障害物の克服を伴う転位運動

一般に Fig. 11 のような模式図で表されるとおり, 短範囲障害物が分散したすべり面上を運動する場合, 転位は外力と原子の熱振動, 双方の助けを借りて障害物を乗り越える [52]. Fig. 11(c)からも明らかのように, この際熱振動によって供給されるべきエネルギー ΔG は, 転位線に作用しているせん断応力 τ^* の関数として, 以下のように記述される.

$$\Delta G = \Delta G_0 - \tau^*V \tag{7}$$

ここで, ΔG_0 は $\tau^* = 0$ における障害物固有の活性化エネルギー, V は活性化体積であり, 熱活性化の過程で転位が掃いた面積(活性化面積 A : 個々の障害物の幅 $d \times$ 平均分散間隔 L) と Burgers ベクトル b の積 $V = bdL$ (Fig. 11) で定義される [92]. また, τ^* は有効応力とも呼ばれ, 材料に負荷されている流動応力 τ から, 温度・ひずみ速度に依存しない内部応力成分 τ_μ を差し引いたものである ($\tau = \tau^* + \tau_\mu$). 式(7)より, 以下の関係性が自明であろう.

$$V = - \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial \tau^*} \right|_T \tag{8}$$

一方, 有効応力 τ^* , 熱振動エネルギー ΔG の下での結晶のせん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ は, 転位の振動数, 障害物の分散間隔 L および可動転位密度 ρ_m からなる定数を $\dot{\gamma}_0$ として, Arrhenius の速度論式に従う [36,52].

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \tag{9}$$

式(9)両辺の対数をとって ΔG について整理し, 式(8)右辺に従って有効応力について微分すれば,

$$\frac{kT}{V} = \frac{\partial \tau^*}{\partial \ln \dot{\gamma}} = \frac{\partial \tau}{\partial \ln \dot{\gamma}} \tag{10}$$

となり, 式(10)右辺は, 3.1.2 節(2)で示したひずみ速度感受性指数 $S = \partial \tau / \partial \ln \dot{\epsilon}$ と等価である. このことから, V と S は

互いに逆比例関係にあるという重要な理論式が導かれる. なお, 式(10)中で τ^* が τ へと置き換わっているのは, 内部応力 τ_μ のひずみ速度微分がゼロとなるためである.

3.2.2 水素による活性化体積の減少

短範囲障害物の性質を理解するには, 障害物のサイズと分散状態に関する情報を与える V の測定が有効であり, そのための応力緩和試験やクリープ試験など, 塑性変形の過渡特性を利用した熱活性化解析が頻繁に用いられてきた [52,93]. Fig. 12 には, 著者らが ~ 7600 at ppm の水素を添加した 310S 鋼に対して行った応力緩和試験における応力-ひずみ線図の一例と, 緩和挙動の理論式フィッティングによる活性化体積 V の測定結果を示す [39] (V の具体的算出方法については他の文献 [94,95] を参照). 水素添加材の特徴としてまず挙げるべきは, 一定時間内(ここでは 30 s)の応力緩和量が, 未添加材と比べて明らかに大きくなっている点である. また FCC 材料の一般的挙動として, V はひずみの増加とともに減少するが, 水素添加材では水素濃度が増加するにつれて V のひずみ依存性が弱まり, 変形過程全体を通して V の低下が著しい. 式(10)に従えば, Fig. 12(b)の傾向はひずみ速度感受性指数 S が水素によって上昇したことに相当する. これは, Fig. 9(b)に示した水素による S 値の全体的上昇の再現に他ならない.

V の具体的数値としては, 障害物が Peierls ポテンシャルなどの格子摩擦の場合に $100 b^3$ 以下, 溶質原子の場合には数 10 -数 $100 b^3$, 林転位との交切の場合には数 100 -数 $1000 b^3$ が報告されている [85,96]. FCC 材料では Peierls ポテンシャルが無視できるほど小さいことを考えると, Fig. 12(b)で測定された 100 - $200 b^3$ の値は, 水素および他の合金元素を含む溶質原子, さらには林転位が, 変形の律速因子であることを示す.

3.2.3 短範囲障害物としての水素の影響の抽出

3.2.1 項では障害物が 1 種類のケースを対象に転位の熱活性化運動を議論したが, 実材料では障害物が複数種含まれる場合が多いことに加え, 林転位など変形中にも新たな障害物が導入される (Fig. 13(a)). そのような複雑な系の中で水素の役割を明らかにするためには, 活性化体積に影響を与える他因子の寄与を適切に取り除いた上で, 水素による変形特性変化を抽出しなければならない.

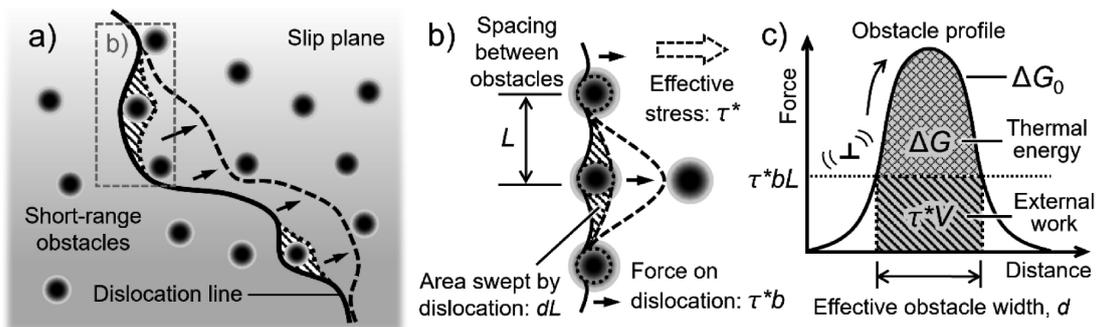


Fig. 11 (a) Schematic drawing of the movement of a dislocation line through the field of short-range obstacles on its slip plane. (b) magnifies the process overcoming single obstacle via thermal activation, while (c) denotes the side view of (b) and the physical sense of activation parameters.

Kocks [97]と Mulford [98]は, Haasen [99]の文献にある有効応力成分の整理方法に着眼し, 複数種の障害物が混在する中で, 各障害物の寄与を分離する方法を提案した. 短範囲障害物が2種類の場合, 彼らはまず, 各々の障害物種による流動応力への寄与 τ_1 と τ_2 が, 互いに線形加算則にあることを仮定した.

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \tag{11}$$

このような線形加算則が成立するのは特定のケースに限られるが, 比較的高濃度の固溶元素と林転位の組み合わせ (Fig. 13 (a))は, その典型例である[92,97,100]. 以下, 固溶元素による寄与を τ_f , 林転位の寄与を τ_d と表記する. τ が τ_f と τ_d の線形加算である場合, その微分値であるはずみ速度感受性指数 S にも, 各成分の加算則が成り立つ.

$$S = \frac{\partial \tau}{\partial \ln \dot{\gamma}} = \frac{\partial \tau_f}{\partial \ln \dot{\gamma}} + \frac{\partial \tau_d}{\partial \ln \dot{\gamma}} = \frac{\partial \tau_f}{\partial \ln \dot{\gamma}} + \frac{\partial \ln \tau_d}{\partial \ln \dot{\gamma}} \tau_d \tag{12}$$

式(12)右辺第2項の変換において, $\partial \ln \tau_d / \partial \ln \dot{\gamma} = (\partial \ln \tau_d / \partial \tau_d) (\partial \tau_d / \partial \ln \dot{\gamma})$ であることに留意されたい. また,

τ_d は加工硬化による流動応力増分に相当するため, 材料の降伏応力を τ_y とすると,

$$S = \frac{\partial \tau_f}{\partial \ln \dot{\gamma}} + \frac{\partial \ln \tau_d}{\partial \ln \dot{\gamma}} (\tau - \tau_y) \tag{13}$$

と書ける. さらに式(10)において $S \propto 1/V$ であることを考慮すると, 固溶元素と林転位それぞれに由来する V の各成分を V_f および V_d として, 式(13)は以下のように変換される.

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_f} + \frac{1}{\tau_d V_d} (\tau - \tau_y) \tag{14}$$

したがって, 引張試験の過程で測定された V の逆数, またはその比例関係にある S 値を $\tau - \tau_y$ に対してプロットすれば, 縦軸切片は V に対する固溶元素の影響を, 傾きは林転位の寄与を反映する. この整理方法は *Haasen plot* (Fig. 13 (b)) と呼ばれ, 固溶強化合金, 析出強化合金など, 広範な材料の強化機構分離に応用されている[98,101-105].

降伏応力が非常に小さく林転位以外の短範囲障害物を含まない, すなわち式(13), 式(14)の右辺第1項 ≈ 0 の Ni や Ag など FCC 純金属の場合, *Haasen plot* は原点付近を通過する

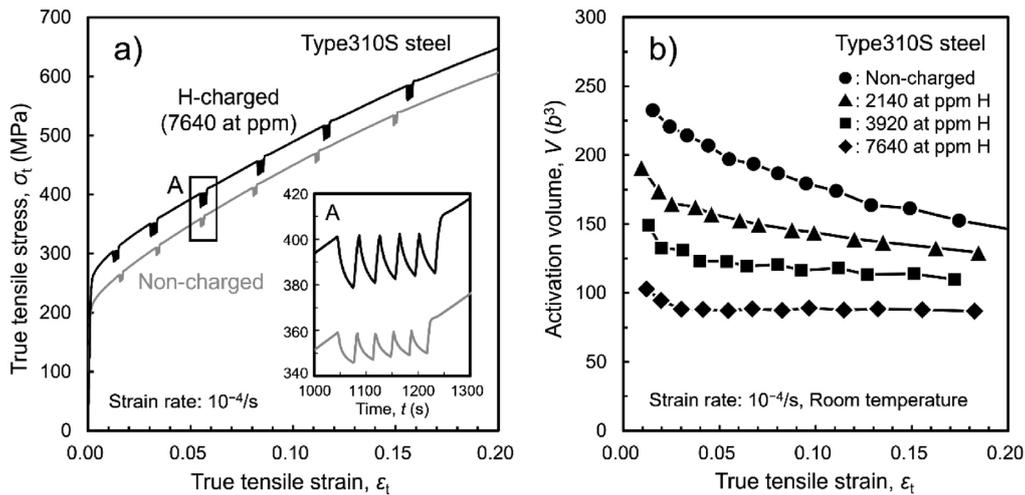


Fig. 12 (a) True stress-strain curves during the stress-relaxation tests of Type310S steel at room temperature and (b) the measured activation volume under various hydrogen concentrations [39].

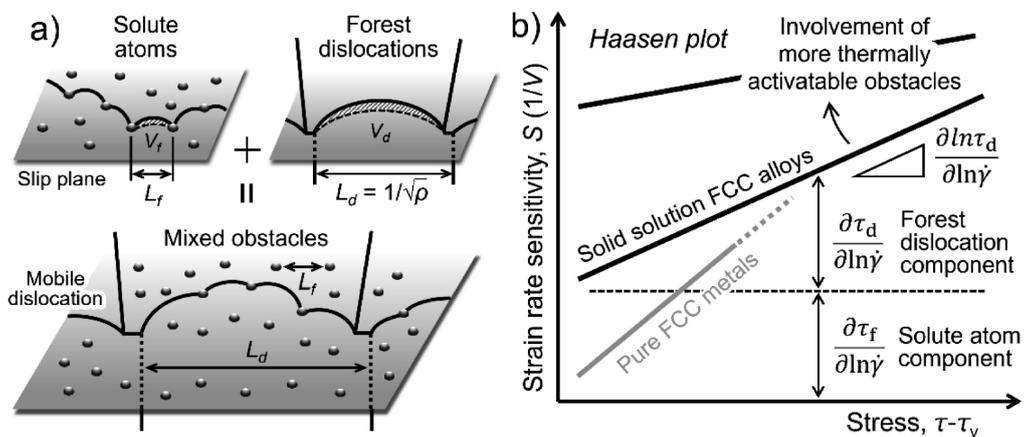


Fig. 13 Schematic drawings of (a) the movement of dislocations through the field of two different types of obstacles (e.g., solute atoms and forest dislocations) and (b) corresponding *Haasen plot*, where strain rate sensitivity (or inverse activation volume) is plotted against stress.

直線となる [98,106]. この直線性を, Cottrell-Stokes の法則 [106,107] と呼ぶ. *Haasen plot* の直線性は式 (14) 中で τ_d と V_d の積が定数であることを意味するが, これは加工硬化量を示す τ_d が Bailey-Hirsch の式に従って $\rho^{1/2}$ と比例関係にあるのに対し, 活性化体積の林転位成分 V_d は林転位同士の平均間隔 $\rho^{-1/2}$ に比例するためである (Fig. 13(a) 参照).

Fig. 14 には, Fig. 12 の応力緩和試験で測定された活性化体積を式 (10) によって S 値に変換することで得られた, 310S 鋼における *Haasen plot* の一例 [39] を示す. 水素未添加の場合, *Haasen plot* は正の縦軸切片をもつ直線となり, Cottrell-Stokes 則を満足する. この正の縦軸切片, つまり式 (13), 式 (14) の右辺第 1 項は, 合金中に元より含まれる Cr, Ni, Si, C などの固溶元素が協働して担っているものと見てよい. 一方の水素添加材では, *Haasen plot* の直線性は維持されているものの, 水素濃度の増加に伴って次の 2 つの特徴が現れる: (i) 縦軸切片の増加; (ii) 傾きの減少. これらのうち (i) 切片の増加は, 材料本来の正の切片に, 短範囲障害物としての水素の影響が上乗せされた結果である. 水素未添加状態からの切片の変化と, その水素濃度依存性を指標とすることで, 他の合金元素や林転位の影響を除外した上で, 水素固有の影響を議論することができる.

Haasen plot における切片の増加は, 個々の転位の熱活性化運動に係る V_f が減少したことに相当する (式 (14)). これは物理的には, 障害物のサイズ d と分散間隔 L (Fig. 11) の両方, またはいずれかが減少したことを意味し, 塑性変形を律速する転位の熱活性化過程が, 水素の導入に伴って, より局所的な領域で生じるようになったことを示す. また, (ii) 傾き減少の要因については現時点で明確ではないが, 変形の熱活性化過程に対する林転位の寄与が小さくなった, つまりは変形の律速過程が, 水素という新たに導入された障害物を転位が乗り越えるプロセスへと変化した結果と, 著者らは考えている.

3.2.4 水素固溶強化と活性化体積の *Stress equivalence*

Fig. 14 (b) に示すように, *Haasen plot* の縦軸切片は, 降伏応

力と水素濃度に線形比例して増加する. 一方, これに加えて著者らが見出した興味深い現象は, この切片の S 値に対応する活性化体積 V_f の値と, 降伏応力との相関である [39]. Fig. 14 (c) には, Fig. 14 (a) の縦軸切片を式 (10) によって活性化体積へと変換し, 水素濃度と降伏応力に対してプロットしたグラフを示す. Fig. 14 (c) 中に記すように, 降伏時に対応する V_f は降伏応力とべき乗則の関係にあり, 水素添加の有無に関わらず, 全ての試料のデータ点が 1 つの統一されたべき乗則の曲線状へと収束する.

Basinski らは様々な種類と濃度の置換型固溶元素を加えた Cu 合金に対して降伏応力と活性化体積の関係を調べ, 添加した元素の種類や濃度が違っていても, 同じ活性化体積をもつ材料同士では降伏応力も同一となることを報告した [108]. 彼らはこれを *Stress equivalence* と名付け, 変形温度が一定であれば, 全ての合金の降伏応力と活性化体積は, Fig. 14 (c) のようなべき乗則で結ばれることを併せて明らかにしている. Fig. 14 (c) の実験結果はこの *Stress equivalence* が, オーステナイト鋼への水素添加による降伏応力変化に対して現れたものと捉えてよい. 活性化体積が固溶元素の濃度とは独立して降伏応力のみ依存する事象は, Fig. 11 の模式図のように転位が個々の障害物を熱活性化で 1 つずつ克服しながら運動するモデルに, 幾分の修正を迫る. これについて Basinski らは, 実測される活性化体積が固溶元素の平均分散間隔から想定される値よりも常に大きいことから, 1 つの熱活性化過程に対して複数の溶質原子が同時に関与するとの見解を述べている [108]. 実際, 著者らが調査対象としたオーステナイト鋼においても, 現状の濃度範囲 (~7600 at ppm) で想定される水素原子の平均分散間隔 ($\approx 10b$ [39]) から想定される値に対して, 実測される V 値は 100 b^3 前後と遙かに大きい. 3.2.1-3.2.4 項で述べた巨視的特徴をもつ熱活性化変形の潜在的機構を, 以降 3.2.5-3.2.6 項で議論する.

なお, Fig. 14 (b), Fig. 14 (c) で横軸にとった降伏応力の値には *Solute drag* の影響が含まれているが, 3.1.1 項で述べたように, その影響の大きさは平均水素濃度に比例する. したがっ

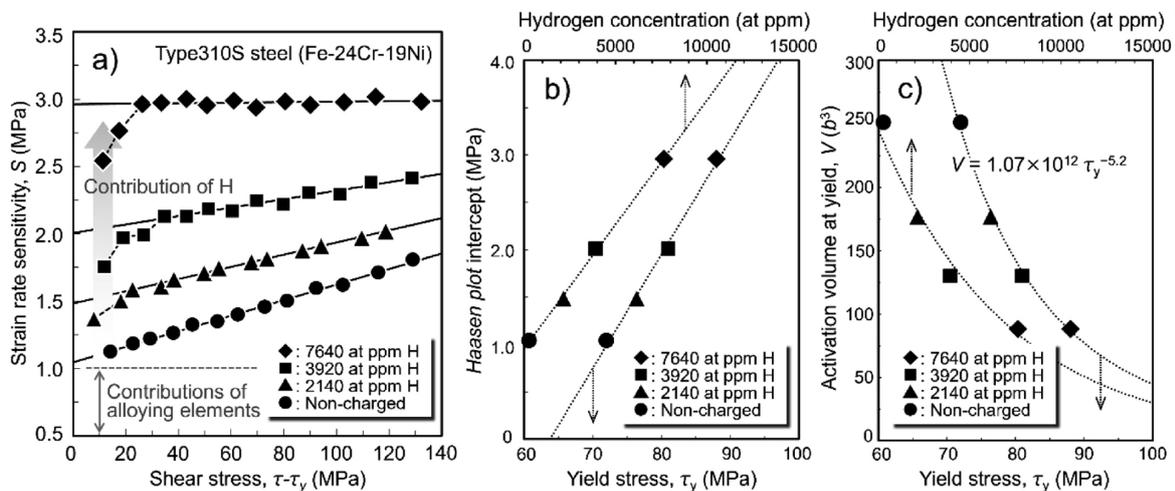


Fig. 14 *Haasen plot* of non-charged and hydrogen-charged Type310S steel at room temperature. The plotted strain rate sensitivity, S , were obtained by converting the activation volume in Fig. 12 (b) via eq. (10) [39]. (b) indicates the ordinate intercept of *Haasen plot* in (a). The plot points in (b) were converted into activation volume via eq. (10) and reproduced in (c).

て、仮に *Solute drag* の影響を降伏応力から差し引いた場合であっても、Fig. 14(b), Fig. 14(c) が示す実験傾向そのものに変化はないことを、ここで述べておく。

3.2.5 水素固溶強化の熱活性化モデル: *Trough* モデルの適用

固溶強化の代表的な理論は Mott と Nabarro の格子摩擦モデル [109] に始まり、Friedel-Fleischer による点分散障害物モデル [110,111]、さらには Labusch による複数障害物との同時相互作用モデル [112] を経て発展してきた。これらは固溶元素の濃度や転位との相互作用力の大小次第では一部の合金の固溶強化に上手く適合するものの、残念ながら *Stress equivalence* を合理的に説明し得るものではない。後に Kocks は、偏析した溶質原子列からの転位線の離脱をモデル化した Fisher の理論 [113] を応用し、分散した溶質原子と結合して安定化した転位線の一部が熱活性化で張り出す過程 (Fig. 15(a)) を考えることで、*Stress equivalence* の物理的解釈を試みた [54]。彼はこの安定位置を三角形ポテンシャルで近似し、張り出す前の転位線がポテンシャルの谷底 (*Trough*) に横たわっているようにみなせる (Fig. 15(b)) ことから、自身のモデルを *Trough* モデルと呼んでいる。この際、*Trough* の深さを決定する支配因子は、単位長さの転位線と溶質原子との相互作用エネルギー、およびそれに伴う転位線の自己エネルギーと線張力の減少量である。これらは、固溶元素 1 個あたりの転位との結合力 (固溶元素の種類)、および転位線に沿った固溶元素の存在頻度 (固溶元素濃度) によって決まる。一方、異種かつ濃度が異なる元素同士であっても、最終的な自己エネルギーの低下量が同じであれば、ある応力下での転位線の張り出しプロセスは互いに等価となり、結果として同一の活性化体積を与えることとなる。

Trough モデルの適用には、運動する転位線が頻繁に溶質原子と相互作用して安定位置をとるような比較的高濃度の合金であることが必要と思われるが、多量の置換型合金元素を含むオーステナイト鋼は、その条件を満たしている。また、水素が偏析した転位の線張力と自己エネルギーが低下することについては理論計算による報告例があり [114,115]、その水素が転位線とともに材料中を移動する室温・低ひずみ速度の変形条件は、*Trough* モデルの適用に都合が良い。著者らが見出した *Stress equivalence* 現象 (Fig. 14(c)) は、そのような *Trough* モデルの水素固溶強化への適用可能性を示唆する。すなわ

ち、Fig. 11 で示すような一般的な熱活性化モデルは高濃度合金かつ水素の固溶下では成立せず、代わりに Fig. 15 のような *Trough* からの転位張り出し過程が熱活性化パラメータの支配因子であるというのが、著者らの立場である。

一方、ここでは *Solute drag* とは独立した機構として *Trough* モデルの適用を議論している訳であるが、水素を対象とする場合、*Trough* からの離脱を律速している原子レベルの機構が一体どのようなものか、という点については疑問が残る。一見すると、水素雰囲気全体が平衡分布のまま転位に追従するような変形条件下では、*Trough* そのものも無抵抗のまま転位とともに移動してしまうのではないか、と思われるかも知れないが、実際の状況はそうではない。

3.2.6 転位芯における *Diffusion-controlled glide*

溶質原子雰囲気の転位への追従は、転位がもつ応力・ひずみ場内における転位-溶質原子間結合エネルギーの分布と化学ポテンシャル勾配を駆動力とした溶質原子の対流 (Drift flow) に後押しされた現象である [37,52]。これに対して転位線の中心部分では、転位芯と溶質原子の直接的な相互作用が、雰囲気全体の追従性とは異なる形で重要性をもつ [37,52]。Fig. 16 にはその様子を、Friedel が描いた図 [116] に則って示した。雰囲気全体と同様、転位芯の内部で拡散可能な温度にある溶質原子は移動する転位芯に追従するが、その際に転位の運動方向に向かった拡散ジャンプを必要とする。この拡散ジャンプのための活性化エネルギーを W とすれば、有効応力 τ^* の下での転位運動速度 v_d は、式 (9) と同型の Arrhenius の速度論式から次のように書ける [52]。

$$v_d = \frac{1}{2} v_D \frac{b^2}{\lambda} \left\{ \exp \left(-\frac{W - \tau^* b^2 \lambda}{kT} \right) \right\} \quad (15)$$

ここで、 v_D は Debye 振動数、 λ は転位芯に沿って並んだ固溶元素の平均分散間隔であり、 $W - \tau^* b^2 \lambda$ の項が熱振動による供給エネルギー ΔG に相当する。Anderson, Hirth, Lothe [37] および Caillard と Martin [52] の著書では、この拡散ジャンプ障壁 W が転位運動の抵抗として特に重要となる条件を、転位の運動速度が溶質原子雰囲気による Drag force の最大値に対応する速度 (式 (5) において $Q = 1$) よりも小さい場合、かつ転位芯と溶質原子との結合エネルギー E_B が結晶の平均熱振動エネルギー kT よりも大きい場合 (Fig. 16) であると述べている。オーステナイト鋼では $E_B = 10 \sim 15$ kJ/mol (0.1~0.16 eV) である

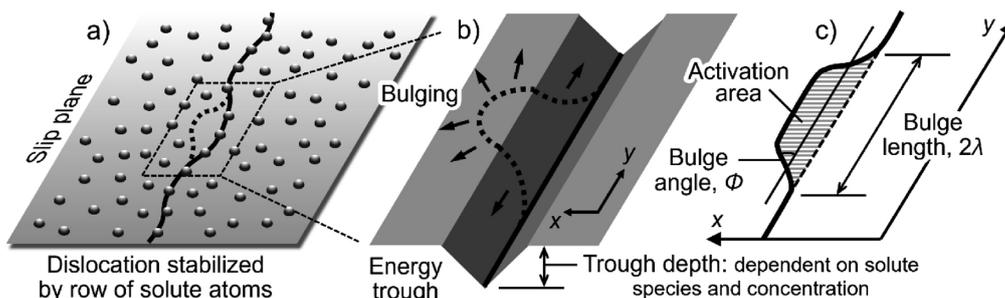


Fig. 15 Schematic drawings of the *trough* model for solid solution-hardening proposed by Kocks [54]. (a) Dislocation line, stabilized by row of solute atoms on the slip plane, tries to move via (b) bulging a small segment. The initial stabilized state is assumed as (b) the bottom of energy trough. The parameters characterizing the bulge are shown in (c).

[49,117,118]ことを踏まえれば、著者らが現在議論している変形条件(室温: $kT = 0.026$ eV)は、まさにそのケースに当てはまる。

Fig. 17には、著者らが考える、水素原子列(Trough)からの転位線張り出しモデル[39]を示す。Fig. 16と同様、水素が偏析した転位線は、芯に追従した水素の拡散ジャンプを伴って図中の Bulge 部分を形成しながら前進し、この際の拡散障壁と Bulge のサイズが、転位運動の熱活性化過程と活性化体積を支配する。Friedel モデルからの修正点は式(15)における λ の定義であり、個々の Bulge の形成に複数個の水素原子の同時ジャンプを仮定している。この仮定は、3.2.4 項でも述べたとおり、対象とする濃度範囲から予測される水素原子の平均分散間隔よりも実測される活性化体積 V の値が大きいこと、さらには転位芯への偏析を考えた場合に芯に沿った水素原子同士の間隔はさらに狭まることに由来する。式(15)に基づけば、転位線に作用する有効応力 τ^* は、 $W - \tau^* b^2 \lambda$ のエネルギー項を通じて水素の拡散ジャンプを補助する。与えられた変形時間内にジャンプを起こす水素原子の数が統計的に一定とするならば、水素濃度が増して転位芯に沿った水素原子数が増えれば、そのような水素の集団的ジャンプが確率的に起こる領域は、より短い転位セグメント部分に限定されるようにな

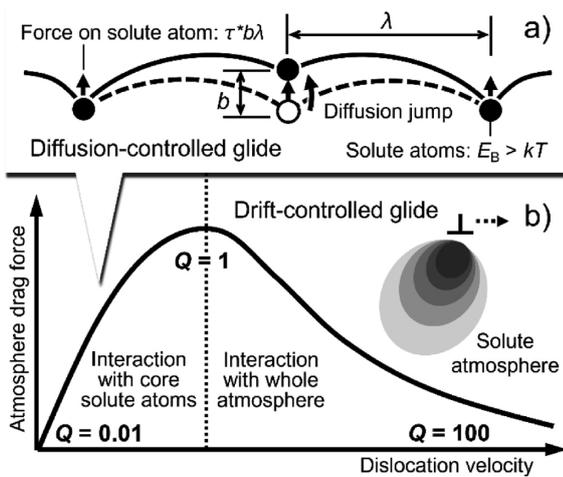


Fig. 16 Description of diffusion- and drift-controlled glide mechanisms and their correspondence with dislocation velocity [37,116]. The two mechanisms switch each other around the $Q \approx 1$ limit.

るであろう。これは、式(15)中の λ が小さくなる(転位線が個々の水素原子に及ぼす力(Fig. 16(a))が小さくなる)ことに相当する。すなわち、印加されたひずみ速度に見合うように $W - \tau^* b^2 \lambda$ を一定に保って転位を運動させるためには、 τ^* を大きくする必要があり、有効応力成分を通じた固溶強化が起こる。以上の仮説は簡素ではあるものの、水素固溶強化への熱活性化過程の関与と活性化体積の減少(S 値の上昇)、その水素濃度への依存性の実験結果に定性的には矛盾しない。

固溶強化量と活性化体積の水素濃度依存性を Fig. 17 のモデルと紐付けるため、ここでは巨視的な平均水素濃度と転位芯近傍の局所水素濃度との定量的な対応にも言及しておこう。一般に転位のような偏析サイトと格子間サイト(Fig. 2)が混在する場合、平均水素濃度 C_0 の下での偏析サイトの熱平衡水素濃度 C_T は、Fermi-Dirac 統計の式に従う[119]。

$$\frac{C_T}{1 - C_T} = \frac{C_0}{1 - C_0} \exp\left(\frac{E_B}{RT}\right) \quad (16)$$

Fig. 18 は、Atrens ら[117]が内部摩擦法により得たオーステナイト鋼中の転位-水素間の結合エネルギー $E_B \approx 13$ kJ/mol と式(16)を用い、 C_0 と C_T の変化を温度の関数として表したものである。 C_T は温度の低下とともに急上昇した後に飽和傾向へと向かうが、室温付近は C_T に対する C_0 の影響が大きく現れる温度域となる。Fig. 18 中の挿図は、室温(300 K)における C_0 と C_T の関係を抽出したグラフだが、ここで注目されたいのは、著者らが研究対象とした 2000-8000 at ppm の水素濃度範囲において、 C_0 と C_T が挿図中の破線のように、近似的な比例関係で結ばれるという計算結果である。

Fig. 17 のモデルに従うならば、Bulge 部分の中に含まれる(一定時間内にジャンプできる)水素原子の数が統計的に一定の場合、Bulge の長さ λ は転位芯に沿った水素濃度 C_T に逆比例することになる。したがって、熱活性化中に Bulge 部分の前進する距離が λ よりも十分に小さいと仮定すれば、活性化体積 V は C_T と C_0 の双方に逆比例することになる。このことは Fig. 14(b)で実験的にも確かめられたように、 S 値が C_0 に比例することに他ならない。同様にして、式(15)中で $\lambda \propto 1/C_0$ とした場合、与えられた変形速度 ($W - \tau^* b^2 \lambda = \text{const.}$) 下での有効応力 τ^* は、 C_0 に比例(V に逆比例)することになる。以上は簡単な近似だが、Drag force の水素濃度依存性と併せて、平均水素濃度と固溶強化量が互いに比例関係にあるという水素固溶強化の特徴(Fig. 1)を極めて合理的に説明する。なお、式(15)

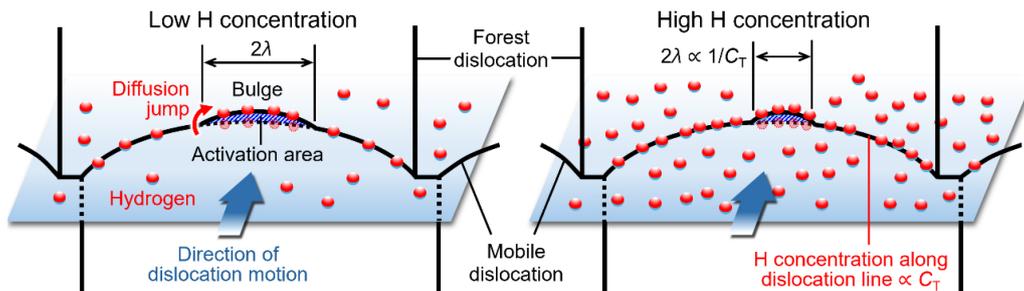


Fig. 17 Schematic drawings of dislocation motion via short bulge nucleation by collective thermally activated diffusion jump of multiple hydrogen atoms segregated along the dislocation core: Low hydrogen concentration (left); and high hydrogen concentration (right) [39]. (online color)

では熱振動エネルギー $W = \tau^* b^2 \lambda$ が応力の一次関数として低下することを仮定しているが、これを式(7) ($\Delta G = \Delta G_0 - \tau^* V$) に当てはめれば、ある λ の下では $V = \text{const.}$ となり、転位運動障壁は矩形のポテンシャルをもつ。一方、実際の障害物プロファイルは Fig. 11 (c) のように有限の勾配をもつのが通常であり、 V もまた応力依存のパラメータとなる。その際の熱振動エネルギーの応力依存性は、2つの定数 $0 < p < 1$, $1 < q < 2$ および $T = 0$ K での有効応力 $\hat{\tau}$ (Fig. 11 (c) 中の山の頂点) を用いて以下のように一般化される [52,92].

$$\Delta G = \Delta G_0 \left\{ 1 - \left(\frac{\tau^*}{\hat{\tau}} \right)^p \right\}^q \quad (17)$$

式(17)における p と q の具体的数値の導出、ならびに活性化体積の有効応力依存性の測定は、転位に追従した水素の拡散ジャンプ過程の詳細を探る上で、今後著者らが率先して取り組むべき課題の1つである。

水素未添加の場合、著者らが用いた合金は市販の材料であるために多少の水素 (~300 at ppm) を含むとはいえ、その濃度は Fig. 18 挿図中の線形近似直線にフィットする領域よりも遥かに小さい。この場合、転位線上の低濃度水素は λ の決定因子ではなく、結果として材料中に含まれる Cr や Ni などより密な合金元素が、活性化体積の *Stress equivalence* (Fig. 14 (c)) を支配するものと思われる。これに対して Fig. 18 からも読み取れるように、 C_0 が 10000 at ppm を超えて水素が材料全体に高濃度化すると、 C_T は室温でも飽和値に近くなる。Fig. 18 は高水素濃度域において水素固溶強化と水素濃度の比例関係が損なわれてしまうことを予見させるが、Abraham と Altstetter が行った実験(2.1 節参照) [33] においては、実際にそのような傾向が明確に現れている。

3.3 ランダム分散水素および水素-Cr 複合体の役割

水素が転位に追従可能な変形条件下では、平均濃度に対して転位周辺の水素濃度の方が圧倒的に大きい (Fig. 18) ことから、転位への偏析とは別に結晶格子中にランダム固溶した分散水素の変形抵抗としての重要性は高くないように思われる。しかしながら、比較的速いひずみ速度条件や、水素の拡散が困難となる低温領域においては、分散水素も有意な役割を果たす。Fig. 3 や Fig. 8 では、Fig. 7 中で $Q > 100$ に該当するような変形温度・ひずみ速度においても十分量の固溶強化が現れており、このことは格子間サイトの水素原子近傍を転位が通過する際に、何らかの抵抗を受けていることを示す。水素単体による格子ひずみが固溶強化を説明し得ないことは 2.1 節で先に述べたが、その代替要因として著者らは、Fig. 6 に示した水素-Cr 原子間の電気化学的親和性に着眼してきた。これは炭素や窒素に関しても然りであるが、水素を含む侵入型固溶元素と Cr との間には引力相互作用があり、炭素については 0.1 eV 程度、窒素に関しては 0.2 eV 程度の結合エネルギーが報告されている [120]。Fig. 6 において、鉄原子のみで囲まれた O サイトから Cr 置換による水素溶解エネルギーの低下分を水素-Cr 間の結合エネルギー (例えば Cr 原子 1-2 個の場合、0.05-0.10 eV) とするならば、その大きさは炭素や窒素に引けを取らない。

侵入型-置換型固溶元素がすべり面上で複合体 (*i-s*

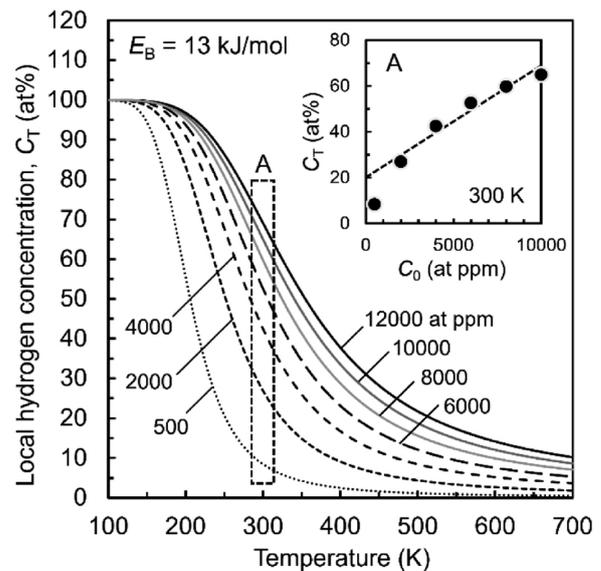


Fig. 18 Temperature-dependence of the local hydrogen concentration along dislocation lines, C_T , in austenitic steel estimated from eq. (16). The inset shows the relationship between average hydrogen concentration in the material, C_0 , and C_T at room temperature.

complex) を形成する場合、転位の通過にはそれら *i-s complex* の分解を伴うことから余分なエネルギーが必要となり、転位はその運動に際して抵抗を受けることになる。Shibata らは Fe-20Cr-15Ni および Fe-15Cr-15Ni を基本成分とするオーステナイト鋼に、~0.3 mass% の炭素を添加してひずみ制御低サイクル疲労試験中の変形応力変動を測定し、炭素によって繰返し軟化が促進されることと、転位群の様相がセル組織からプラナー組織へと変化することを示した [45]。彼らはこの事実を、転位の繰返し運動に伴う *i-s complex* の消失と、それによるすべり面軟化の影響と考えている。類似の報告は窒素に対してもなされており [46]、これらは *i-s complex* が強化に寄与することを裏付ける有力な実験証拠である。

水素の場合、低温では拡散が遅れるとはいえ、200 K までの温度でも 100 s 程度の比較的短い時間スケールでジャンプを起こす (Fig. 4 (b)) という点は、炭素・窒素とは大きく異なる。すなわち、水素の場合には仮に変形中 *i-s complex* が転位によって分解されたとしても、水素の拡散ジャンプを経て容易に再形成することが想定される。これらのプロセスの繰返しは、特に変形後期において、炭素・窒素よりも強化に対して大きな役割を演じると推測できる。水素原子単体による格子ひずみが固溶強化を説明し得ないことは先にも述べたが、内部摩擦測定で見出された Snoek ピーク [68,70] が示唆するとおり、*i-s complex* の存在は非等方的な正方ひずみの発生にも結びつく。刃状転位としか相互作用をもたない等方的な格子膨張場とは異なり、正方ひずみ場はらせん転位とも強固な相互作用を生じる [37] ことから、固溶強化を担う一因となっている可能性がある。また、水素-Cr 間の引力相互作用は、Fig. 17 の *Diffusion-controlled glide* モデルを高度化・定量化する上でも興味深い。仮に転位芯部分で水素-Cr のペアリングが起これば、Cr と結合した水素を応力の下で拡散させるためにはより大きなエネルギーが必要となり、これは Cr 量と水素固溶強

化が強い相関にある (Fig. 5) 理由の 1 つかもしれない。転位線への偏析水素およびランダム分散水素双方による強化を司る素因子として、水素-Cr 間相互作用の今後のさらなる調査と解明に期待が高まる。

一方、ここで改めて Fig. 3(c) を見ると、水素の拡散が概ね不可能となる 200 K 以下の領域では室温と異なり、水素固溶強化の量がひずみ速度に全く依存していないことが目に付く。この事実は、水素が単純な原子単体や、水素-Cr ペアとして材料中に存在していることだけを考えても説明がつかない。この問題解決のためには、Cr が偶発的に濃化した領域で水素-Cr の短範囲規則格子が形成されるなど、固溶強化を非熱的現象へと変化させる長範囲障害物の寄与を視野に入れなければならない、そのための系統的な実験データの蓄積が急がれる。

4. 水素下における熱活性化変形の巨視的描像と律速過程

4.1 バネ + ダンパー系を用いた変形挙動のモデル化

本節では水素がもつ熱的障害物としての性質を基に、固溶強化に付随して現れる応力緩和量の増加 (Fig. 12(a)) や、関連する諸現象について、巨視的な視点から考察を深めたい。変形応力が時間依存の成分を含む材料の塑性変形は、Fig. 19 に示すような直列したバネとダンパーからなる粘弾性体の系としてモデル化できよう。すなわち、バネとダンパー部分の

変位はそれぞれ材料の弾性変形 $E_{elastic}$ と塑性変形 $E_{plastic}$ を模擬し、変形速度に依存したダンパー内の摩擦抵抗は、転位の熱活性化運動に必要な有効応力に相当する。応力緩和試験では、一定量の変形を与えた後に試験機のクロスヘッドを停止して、応力低下の時間応答を測定する。これは Fig. 19(a-1) で表される操作に該当し、変位量全体 E_{total} (全ひずみ) 一定の下で、バネ部分の収縮 (弾性ひずみの減少) がダンパー部分の変位 (塑性ひずみの増加) へと徐々に置き換わる様子を捉えていることになる (Fig. 19(a-1) ②-③)。

短範囲 (熱的) 障害物としての水素の導入は、ダンパー内の摩擦係数 (摩擦抵抗力と変形速度を結ぶ比例定数。摩擦抵抗の高低をグラデーションで図の右に示している。) の増加として取り扱うことができる (Fig. 19(a-2))。この摩擦係数変化があるため、同一ひずみ速度で同量の全ひずみ E_{total} を与えた場合、変形直後の水素添加材では未添加材よりもバネの変形量 $E_{elastic}$ が大きく、ダンパーの変形量 $E_{plastic}$ が小さい (Fig. 19(a) ②)。バネの変形量が大きいのことは、水素添加材の方がより大きな荷重の下に置かれていること、すなわち固溶強化が起こっていることを指す (Fig. 19(a) ②)。ここで要点となるのが、水素添加材ではひずみ速度感受性指数 S が大きいという実験事実 (Fig. 14) である。これは上述したダンパーの摩擦係数増加と等価であり、変形速度を変化させた際の摩擦抵抗の変動率が、水素添加材の方が大きいことを指す。したがって、水素添加材ではクロスヘッド停止後の変形速度の減少に伴ってダンパーの摩擦抵抗も急減し、バネから作用する

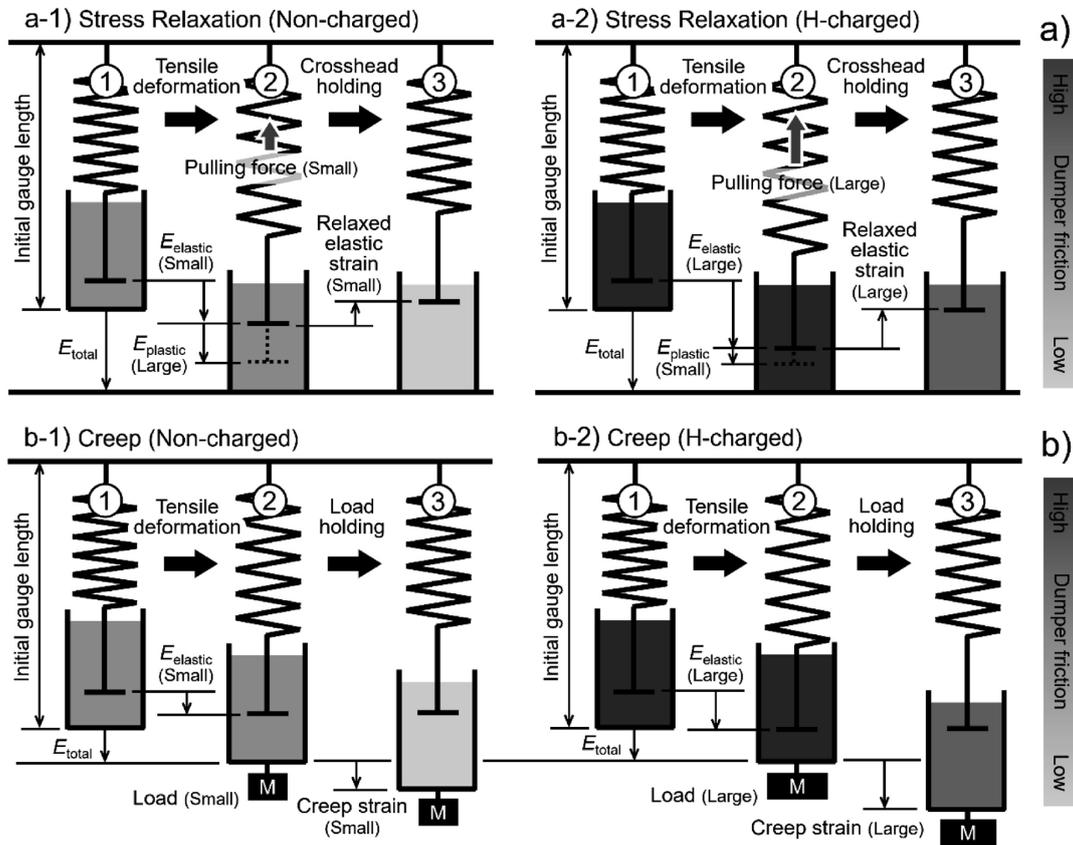


Fig. 19 Spring-dumper representations of (a) stress relaxation (constant strain) and (b) creep (constant stress) deformation in elasto-plastic solids. (a-1) and (b-1) represent non-charged state where frictional coefficient of dumper is small, while (a-2) and (b-2) denote H-charged condition with large dumper friction owing to solute hydrogen atoms working as thermal obstacles.

大きな反力を駆動力として、より大きなバネの収縮が起こる (Fig. 19(a)③). Fig. 12(a)における応力緩和量の増加は、このような事象を捉えたものである。

類似の描像を、著者らは水素添加 310S 鋼に対する室温クリープ実験でも再現した[91]. 全ひずみ一定の応力緩和試験とは異なり、クリープ試験では荷重一定の下で塑性変形が進行する. 特定の全ひずみを与えた後に荷重を保持したとすれば、これは Fig. 19(b-1)の操作に相当し、保持中はバネの変形量一定のまま、ダンパー部のみが時間とともに変形を継続する様子が描かれる. 水素添加材の場合、未添加材と同一の全ひずみを付与する過程 (Fig. 19(b)②)までは Fig. 19(a)と変わらないが、応力緩和の際と同様にして、荷重保持直後のバネの変形量(負荷荷重)とダンパーの摩擦抵抗減少率は未添加材よりも大きい. したがって、より大きな荷重と小さな摩擦抵抗を原因として、時間あたりのクリープ変形量は未添加材よりも大きくなるはずである.

Fig. 20(a), Fig. 20(b)には、一定の引張速度で目標ひずみまで変形を加えた後に荷重を保持する実験によって得られた、応力-ひずみ線図とクリープ曲線を示した. Fig. 19(b)から予測されるとおり、同一の全ひずみから荷重保持を開始した場合、保持中のクリープ変形量は水素添加によって明らかに大きくなる様子が見て取れる. 一方で Fig. 20(c), Fig. 20(d)は、水素添加材において目標ひずみまで到達後、直ちに未添加材の変形応力と同レベルまで除荷した後に荷重を保持した際の

クリープ挙動である. これは Fig. 19(b)でいうと、②-③の間にバネの変形量を未添加材と同水準まで戻す操作を挟むことに相当するが、未添加材で顕著なクリープ変形が認められる応力であっても、水素添加材ではクリープ変形量が劇的に減少する. 同一荷重下でのクリープ変形の抑制は、Fig. 19で仮定したダンパー部の摩擦係数の増加を意味する.

4.2 変形律速因子の応力依存性

応力緩和やクリープ変形に対する一連の水素の影響を、Fig. 17のモデル図に沿って描いたらどうなるであろうか. Fig. 21に示すのは、Fig. 17のモデルをすべり面の真上から見た図である. 一般に林転位との交切部は短範囲障害物の中でも広がりが大きく強固である[92,96,121]ため、転位はより局所的で分散間隔の小さな障害物である水素原子の抵抗を熱活性化で乗り越えながら、林転位による固定点の間を張り出す (Fig. 21(a-1))であろう. ここで今一度、障害物の広がり熱活性化に対して物理的意味について考えてみたい. 林転位と水素原子に同等の力 F_L が転位線から作用している場合、障害物克服のために供給されるべき熱振動エネルギー ΔG は、広がり大きい障害物である林転位の値 ΔG_d の方が、水素の値 ΔG_f よりも当然ながら大きい (Fig. 21(c-1), Fig. 21(c-2)). この理由から、一定応力下で転位が水素を克服する頻度は、林転位を乗り越える頻度よりも圧倒的に大きくなる. 対して、林転位の克服に要する時間を水素と同等まで短縮す

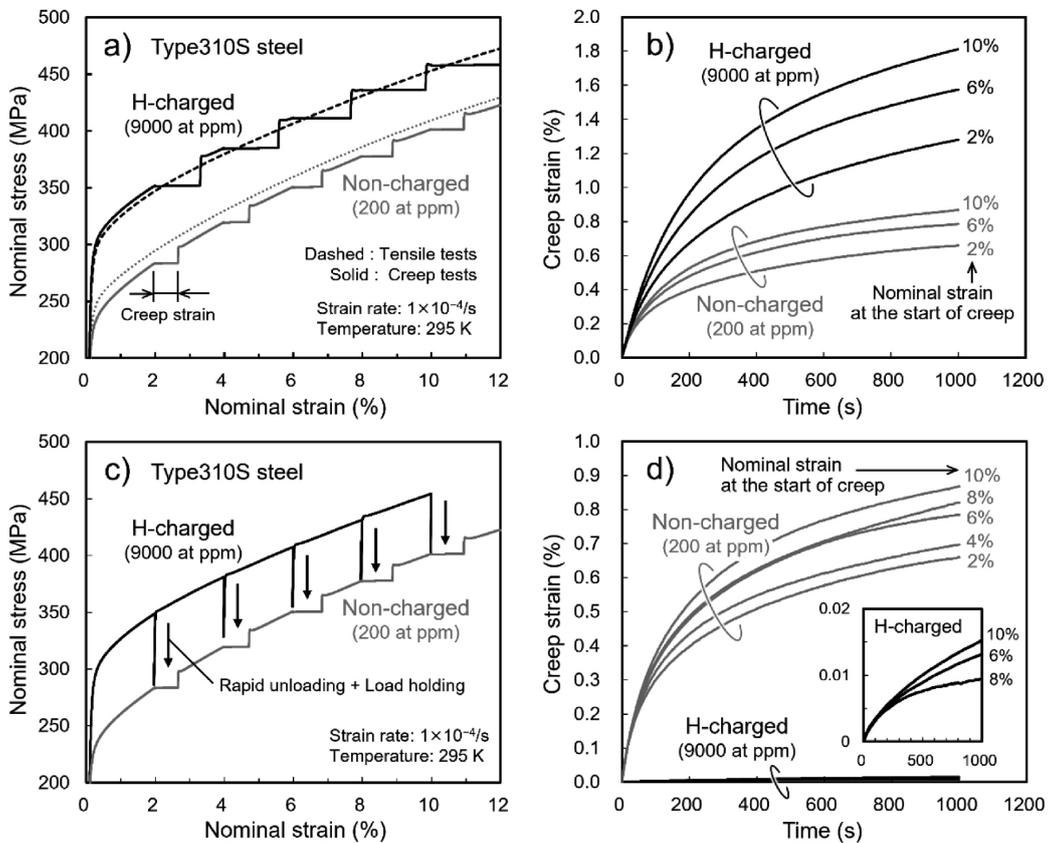


Fig. 20 Room temperature creep behavior of non-charged and hydrogen-charged Type310S austenitic steel [91]. In (a) and (b), 1000 s load holdings were implemented during normal tensile tests, while hydrogen-charged specimen was unloaded to the same flow stress level with the non-charged specimen before load holding in (c) and (d). The inset in (d) magnifies the creep curves in H-charged specimen.

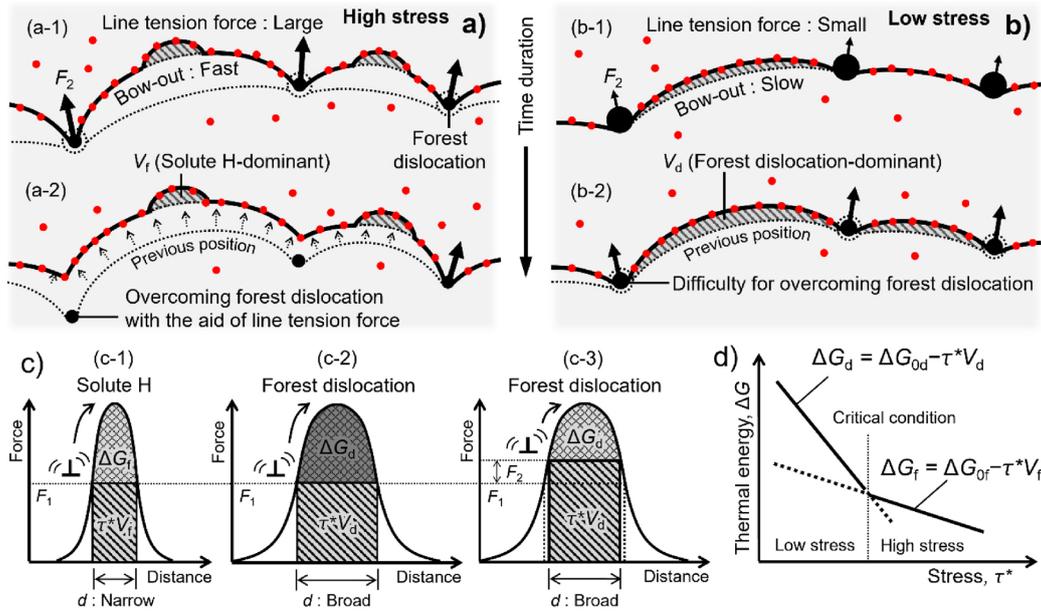


Fig. 21 Schematic illustration of the stress-dependent change of rate-controlled obstacles for thermally activated plastic flow in the presence of solute H [91]. Mobile dislocation can successively overcome H and forest dislocations at (a) high stress, while surmounting the latter obstacle type becomes difficult at (b) low stress due to the glide resistance against dislocation by H. (c) and (d) represent the stress-dependence of ΔG in the obstacle profiles with different width. (online color)

るためには、Fig. 21(c-3)に示すように新たな力 F_2 を上乗せし、 $\Delta G_d = \Delta G_f$ となるまで ΔG_d を減少させなければならない。この力 F_2 は、張り出した転位線から林転位に作用する線張力によって担われ(Fig. 21(a-1))、時間経過とともに張り出し部分の曲率半径が減少して臨界値に達した段階で、可動転位は林転位を乗り越えて長距離運動を起こす。Fig. 21(d)は、これら障害物の競合の様子を、 ΔG の応力依存性として描いたグラフである。林転位と水素の $\tau^* = 0$ での活性化エネルギーをそれぞれ ΔG_{0d} および ΔG_{0f} と置いて $\Delta G_d > \Delta G_f$ 、 $V_d > V_f$ とすれば(ここでは簡単のため、いずれの障害物も矩形のポテンシャルをもつと仮定した)、 ΔG_d と ΔG_f の応力依存性は図中の2本の直線となり、これらの交点が $\Delta G_d = \Delta G_f$ の条件を与える。Fig. 21のような模式図は初め Schoeck [122]によって描かれ、その後 Curtin らが行った固溶体合金に対する計算機シミュレーションでも同様のモデルが導かれている[121]。

Fig. 21(d)からも明らかなように、高応力状態(Fig. 21(d)中の Critical condition 以上)での変形の Kinetics を支配するのは ΔG_f であり、それよりもエネルギーの小さな ΔG_d は、変形の律速因子とはならない。したがって、実験的に測定される熱活性化パラメータもまた、 ΔG_f 支配となる。 ΔG_f の支配領域は V_d と V_f の差分が大きいほど、つまり水素濃度が増加するほど大きくなる。このことは、Fig. 14(a)の Haasen plot において、水素濃度の増加とともに S 値への林転位成分の影響が現れにくくなる(傾きが減少する)ことを合理的に説明できるものである。他方、応力が低下して ΔG_f が大きくなる(Fig. 21(c-1))と、水素を克服しながら転位線が張り出して前進する速度は急激に低下する。このことは林転位間に挟まれた転位セグメントの運動に影響を与えるだけでなく、林転位との交切部に作用する線張力の低下を通じて、林転位の克服速度をも大きく低下させるであろう。すなわち、低応力域では水素を引き

連れた転位が林転位を克服する過程へと変形の律速因子が変化し、Fig. 20(c), Fig. 20(d)中の水素添加材において、低い応力の下で水素がクリープ変形を抑制する実験事実は、この理由によって説明される。

5. 総括および今後に向けて

Fe-Cr-Ni 系オーステナイト鋼では、侵入型元素である水素の添加によって、炭素や窒素の添加時に匹敵する固溶強化が発現する。本論文ではこの水素固溶強化を取り上げ、固溶強化量が特定の温度・ひずみ速度の下でピークを示すこと、水素濃度と線形比例の関係にあること、合金中の Cr 量に強く依存することなど、これまでに明らかとされてきた主要な実験事実を概説した。その上で、材料内部における水素の存在状態や拡散性を踏まえ、

- 1). 転位周囲の水素雰囲気による *Solute drag* (3.1 節)
- 2). 転位芯における *Diffusion-controlled glide* (3.2 節)
- 3). ランダム分散水素 / *i-s complex* による抵抗 (3.3 節)

という3つの素因子に基づき、水素固溶強化を支配する潜在機構について著者らの見解を述べた。定性的議論に留まった箇所はあるものの、1)-3)の選択と組み合わせが、水素固溶強化の現象論的特徴、および水素添加に伴って現れる変形の熱活性化挙動の変化と *Stress equivalence* などの性質を一通り説明し得ることが、理解されたのではないかと思う。

Fig. 22 は、因子 1)-3)の固溶強化に対する寄与を、降伏点近傍に相当する可動転位密度 ($\rho_m \sim 10^{12}/m^2$) を想定して、温度とひずみ速度を軸としたマップ上に整理したものである。マップ中でグラデーションを付したのは、強化の素因子が転位線への偏析水素に関連する場合、高温では転位周囲の局所水素濃度が低下(Fig. 18)して強化能が失われること、ならび

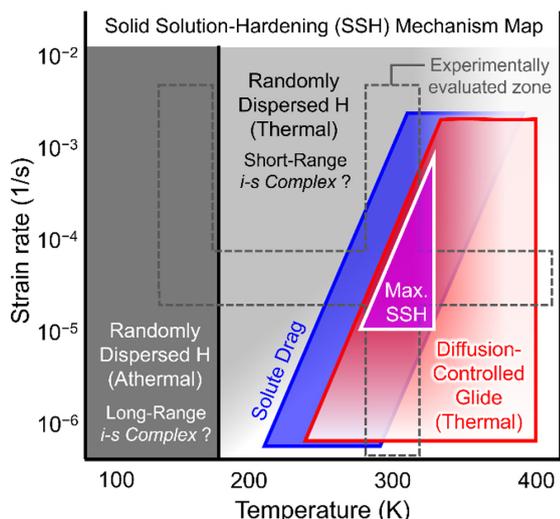


Fig. 22 Temperature- and strain rate-dependent changes and synergies of the mechanisms responsible for hydrogen-induced solid solution-hardening in Fe-Cr-Ni austenitic steels at their yield stress. The fade-out of filling color denotes the weakening contribution of each mechanism. (online color)

に障害物が熱活性化型の場合には、高温・低ひずみ速度の下において転位が障害物を熱振動の補助で克服し易くなることによる。水素固溶強化は、1)–3)による強化量の足し合わせが最大となる場合に最も効果的に発現する。この最適条件は、著者らの検証に基づく限り、変形温度が 300 K 付近、ひずみ速度が 10^{-5} – 10^{-4} /s の場合であった。

Fig. 22 中の破線は、著者らが既の実験的な検証を行った温度・ひずみ速度範囲を示したものであるが、これら既知のデータはマップ全体の僅か一部を占めるに過ぎない。残されたデータ領域の補完は、本論文で議論した水素固溶強化の全体像を補強・修正する上で、急ぎ取り組まれるべき課題である。特に、水素の拡散能が急速に低下する 200 K 以下の温度域における包括的データの蓄積は、現状最も不透明なまま残された *i-s complex* の役割について、その解明への重要な糸口を与えてくれるものと考えている。また、可動転位密度が急増し、Fig. 22 中の *Solute drag* 領域が高ひずみ速度側へと遷移する降伏後の室温変形では、固溶強化に対して *Diffusion-controlled glide* の寄与が最も大きくなると想定されるが、この *Diffusion-controlled glide* の機構についても、理論的モデリングに一定の成功を得た一方で、転位芯内部での水素の振舞いや合金元素の役割について鮮明な描像が固まっている訳ではない。転位運動・水素拡散の熱活性化パラメータ、水素-合金元素間の相互作用エネルギー、水素がもつ短範囲障害物としてのポテンシャル形状などを定量的に紐付ける実験的アプローチに加え、分子動力学法などの計算科学を援用した転位運動モデルの裏付けが、この先不可欠となってくるであろう。また、FCC 合金に特有の転位線拡張の影響や、変形に伴って導入される他の格子欠陥(例えば原子空孔)の寄与を視野に入れることも、理解の深化に向けた一助になるに違いない。著者ら自身の将来的取り組みを含め、今後の研究に期待する。

本論文に含まれる研究成果は、JSPS 科研費 21K14045 および 24K17180、(公財)JFE21 世紀財団 鉄鋼技術研究助成、(公財)岩谷直治記念財団 岩谷科学技術研究助成、(公財)吉田学術教育振興会 学術奨励金の支援を受けて得られたものです。3.2 節の議論において多大なるご助言をいただいた、九州大学 田中将己 教授、東田賢二 名誉教授に、心より感謝を申し上げます。

オープンアクセス

本論文は、CC BY-NC-ND ライセンス (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed>) の下でライセンスされています。ライセンス条件(帰属表示、非営利利用、改変禁止)に従う限り、共有または利用することができます。

文 献

- [1] R.P. Gangloff and B.P. Somerday(eds.): *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: The Problem, its Characterisation and Effects on Particular Alloy Classes*, (Woodhead Publishing, Cambridge, 2012).
- [2] M. Nagumo: *Fundamentals of Hydrogen Embrittlement*, Second Edition, (Springer, Berlin, 2023).
- [3] L. Zhang, M. Wen, M. Imade, S. Fukuyama and K. Yokogawa: Effect of nickel equivalent on hydrogen gas embrittlement of austenitic stainless steels based on type 316 at low temperatures, *Acta Mater.* **56** (2008) 3414-3421.
- [4] G. Han, J. He, S. Fukuyama and K. Yokogawa: Effect of strain-induced martensite on hydrogen environment embrittlement of sensitized austenitic stainless steels at low temperatures, *Acta Mater.* **46** (1998) 4559-4570.
- [5] M. Koyama, T. Ogawa, D. Yan, Y. Matsumoto, C.C. Tasan, K. Takai and K. Tsuzaki: Hydrogen desorption and cracking associated with martensitic transformation in Fe-Cr-Ni-Based austenitic steels with different carbon contents, *Int. J. Hydrogen Energy* **42** (2017) 26423-26435.
- [6] T. Kanezaki, C. Narazaki, Y. Mine, S. Matsuoka and Y. Murakami: Effects of hydrogen on fatigue crack growth behavior of austenitic stainless steels, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 2604-2619.
- [7] M. Koyama, S. Okazaki, T. Sawaguchi and K. Tsuzaki: Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Fe-Mn Binary Alloys with High Mn Content: Effects of Stable and Metastable ϵ -Martensite, and Mn Concentration, *Metall. Mater. Trans. A* **47** (2016) 2656-2673.
- [8] J. Yamabe, O. Takakuwa, H. Matsunaga, H. Itoga and S. Matsuoka: Hydrogen diffusivity and tensile-ductility loss of solution-treated austenitic stainless steels with external and internal hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy* **42** (2017) 13289-13299.
- [9] T. Omura, H. Hirata, M. Miyahara and T. Kudo: Effect of Chemical Compositions on Embrittlement Properties of Stainless Steels in Highly Pressurized Gaseous Hydrogen Environments, *Zairyo-to-Kankyo* **57** (2008) 30-36.
- [10] S. Takaki, S. Nanba, K. Imakawa, A. Macadre, J. Yamabe, H. Matsunaga and S. Matsuoka: Determination of hydrogen compatibility for solution-treated austenitic stainless steels based on a newly proposed nickel-equivalent equation, *Int. J. Hydrogen Energy* **41** (2016) 15095-15100.
- [11] B.-H. Chi, T. Nakazawa and K. Shibata: Effects of Alloying Elements on Hardening and Restoration Behavior of 15Cr-15Ni High Hardness Non-magnetic Stainless Steel, *ISIJ Int.* **30** (1990) 615-624.
- [12] K. Oda, N. Kondo and K. Shibata: X-ray Absorption Fine Structure Analysis of Interstitial (C, N)-Substitutional (Cr) Complexes in Austenitic Stainless Steels, *ISIJ Int.* **30** (1990) 625-631.
- [13] N. Ohkubo, K. Miyakusu, Y. Uematsu and H. Kimura: Effect of Alloying Elements on the Mechanical Properties of the Stable Austenitic Stainless Steel, *ISIJ Int.* **34** (1994) 764-772.
- [14] M.L.G. Byrnes, M. Grujicic and W.S. Owen: Nitrogen strengthening of a stable austenitic stainless steel, *Acta Metall.* **35** (1987) 1853-1862.
- [15] E. Werner: Solid solution and grain size hardening of nitrogen-alloyed austenitic steels, *Mater. Sci. Eng. A* **101** (1988) 93-98.

- [16] A.W. Thompson and J.A. Brooks: The mechanism of precipitation strengthening in an iron-base superalloy, *Acta Metall.* **30** (1982) 2197-2203.
- [17] T. Hosoda, Y. Ogawa, O. Takakuwa, S. Motomura, H. Hosoi and H. Matsunaga: Effects of Ni Concentration and Aging Heat Treatment on the Hydrogen Embrittlement Behavior of Precipitation-Hardened High-Mn Austenitic Steel, *Tetsu-to-Hagané* **108** (2022) 156-172.
- [18] S. TAKAKI, S. TANIMOTO, K. TOMIMURA and Y. TOKUNAGA: Strengthening of Metastable 16-10 Austenitic Stainless Steel by Ultra Grain Refining, *Tetsu-to-Hagané* **74** (1988) 1058-1064.
- [19] R. Ke, C. Hu, M. Zhong, X. Wan and K. Wu: Grain refinement strengthening mechanism of an austenitic stainless steel: critically analyze the impacts of grain interior and grain boundary, *J. Mater. Res. Technol.* **17** (2022) 2999-3012.
- [20] S. Takaki: Strengthening Mechanisms and Ultimate Strength of Iron, *Materia Japan* **36** (1997) 675-679.
- [21] K. Wada, J. Yamabe, Y. Ogawa, O. Takakuwa, T. Iijima and H. Matsunaga: Comparative study of hydrogen-induced intergranular fracture behavior in Ni and Cu-Ni alloy at ambient and cryogenic temperatures, *Mater. Sci. Eng. A* **766** (2019) 138349.
- [22] K. Ichii, M. Koyama, C.C. Tasan and K. Tsuzaki: Comparative study of hydrogen embrittlement in stable and metastable high-entropy alloys, *Scr. Mater.* **150** (2018) 74-77.
- [23] Y. Ogawa, H. Hosoi, K. Tsuzaki, T. Redarce, O. Takakuwa and H. Matsunaga: Hydrogen, as an alloying element, enables a greater strength-ductility balance in an Fe-Cr-Ni-based, stable austenitic stainless steel, *Acta Mater.* **199** (2020) 181-192.
- [24] H. Nishida, Y. Ogawa and K. Tsuzaki: Chemical composition dependence of the strength and ductility enhancement by solute hydrogen in Fe-Cr-Ni-based austenitic alloys, *Mater. Sci. Eng. A* **836** (2022) 142681.
- [25] Y. Ogawa: Temperature-sensitive ductilization in hydrogen-alloyed Fe-Cr-Ni austenitic steel by enhanced deformation twinning, *Scr. Mater.* **238** (2024) 115760.
- [26] Y. Murakami, T. Kanazaki and Y. Mine: Hydrogen Effect against Hydrogen Embrittlement, *Metall. Mater. Trans. A* **41** (2010) 2548-2562.
- [27] T. Boniszewski and G.C. Smith: The influence of hydrogen on the plastic deformation ductility, and fracture of nickel in tension, *Acta Metall.* **11** (1963) 165-178.
- [28] S.K. Lawrence, Y. Yagodzinskyy, H. Hänninen, E. Korhonen, F. Tuomisto, Z.D. Harris and B.P. Somerday: Effects of grain size and deformation temperature on hydrogen-enhanced vacancy formation in Ni alloys, *Acta Mater.* **128** (2017) 218-226.
- [29] J.S. Blakemore: The Portevin-Le Chatelier Effect in hydrogenated nickel, *Metall. Trans.* **1** (1970) 145-149.
- [30] J.S. Blakemore: The Portevin-Le Chatelier Effect in hydrogenated nickel alloys, *Metall. Mater. Trans.* **1** (1970) 151-156.
- [31] K. Wada and J. Yamabe: The effect of the Ni/Cu ratio on H-induced ductility loss and its mechanism in Cu-Ni binary alloy system, *Int. J. Hydrogen Energy* **46** (2021) 39577-39589.
- [32] O. Takakuwa, Y. Mano and H. Soyama: Increase in the local yield stress near surface of austenitic stainless steel due to invasion by hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy* **39** (2014) 6095-6103.
- [33] D.P. Abraham and C.J. Altstetter: The effect of hydrogen on the yield and flow stress of an austenitic stainless steel, *Metall. Mater. Trans. A* **26** (1995) 2849-2858.
- [34] C. San Marchi, B.P. Somerday, X. Tang and G.H. Schiroky: Effects of alloy composition and strain hardening on tensile fracture of hydrogen-precharged type 316 stainless steels, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 889-904.
- [35] M. Koyama, K. Ichii and K. Tsuzaki: Strain Rate and Temperature Effects on Hydrogen Embrittlement of Stable and Metastable High-Entropy Alloys, *Phys. Mesomech.* **25** (2022) 385-392.
- [36] D. Hull and D.J. Bacon: *Introduction to Dislocations*, 5th ed., (Butterworth-Heinemann, Oxford, 2011).
- [37] P.M. Anderson, J.P. Hirth and J. Lothe: *Theory of Dislocations*, 3rd ed., (Cambridge University Press, Cambridge, 2017).
- [38] Y. Ogawa, O. Takakuwa and K. Tsuzaki: Solid-solution hardening by hydrogen in Fe-Cr-Ni-based austenitic steel: Temperature and strain rate effects, *Mater. Sci. Eng. A* **10** (2023) 145281.
- [39] Y. Ogawa, M. Tanaka, T. Fujita and A. Shibata: Thermally activated dislocation motion in hydrogen-alloyed Fe-Cr-Ni austenitic steel revisited via Haasen plot, *Int. J. Hydrogen Energy* **74** (2024) 170-182.
- [40] Y. Ogawa and T. Fujita: Solid solution-hardening by hydrogen in Fe-Cr-Ni-based austenitic steel studied by strain rate sensitivity measurement: Contributions of effective stress and solute drag, *Mater. Sci. Eng. A* **911** (2024) 146941.
- [41] J. Moriyama, O. Takakuwa, M. Yamaguchi, Y. Ogawa and K. Tsuzaki: The contribution of Cr and Ni to hydrogen absorption energy in Fe-Cr-Ni austenitic systems: A first-principles study, *Comput. Mater. Sci.* **232** (2024) 112650.
- [42] J.C. Slater: Atomic Radii in Crystals, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3199-3204.
- [43] H.M. Ledbetter and M.W. Austin: Dilatation of an fcc Fe-Cr-Ni alloy by interstitial carbon and nitrogen, *Mater. Sci. Technol.* **3** (1987) 101-104.
- [44] P. Marshall: *Austenitic Stainless Steels: Microstructure and mechanical properties*, (Springer Dordrecht, 1984).
- [45] K. SHIBATA, M. KOGITA, C.-S. CHEN and T. FUJITA: Effects of Carbon and Silicon on Softening in Low-cycle Fatigue of Austenitic Stainless Steels, *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* **28** (1988) 406-412.
- [46] K. SHIBATA, N. NAMURA, Y. KISHIMOTO and T. FUJITA: Low Cyclic Fatigue Softening of Austenitic Stainless Steels, *Tetsu-to-Hagané* **69** (1983) 2076-2083.
- [47] T. Ito, Y. Ogawa, W. Gong, W. Mao, T. Kawasaki, K. Okada, A. Shibata and S. Harjo: Role of solute hydrogen on mechanical property enhancement in Fe-24Cr-19Ni austenitic steel: An *in situ* neutron diffraction study, *Acta Mater.* **287**(2025) 120767.
- [48] D.G. Ulmer and C.J. Altstetter: Phase relations in the hydrogen-austenite system, *Acta Metall. Mater.* **41** (1993) 2235-2241.
- [49] X.W. Zhou, C. Nowak, R.S. Skelton, M.E. Foster, J.A. Ronevich, C. San Marchi and R.B. Sills: An Fe-Ni-Cr-H interatomic potential and predictions of hydrogen-affected stacking fault energies in austenitic stainless steels, *Int. J. Hydrogen Energy* **47** (2022) 651-665.
- [50] C. San Marchi, T. Michler, K.A. Nibur and B.P. Somerday: On the physical differences between tensile testing of type 304 and 316 austenitic stainless steels with internal hydrogen and in external hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 9736-9745.
- [51] K.J. Irvine, T. Gladman and F.B. Pickering: The strength of austenitic stainless steels, *J. Iron Steel Inst.* **207** (1969) 1017-1028.
- [52] D. Caillard and J.L. Martin: *Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity*, 1st ed., (Elsevier Science, Amsterdam, 2003).
- [53] A. van den Beukel: Theory of the effect of dynamic strain aging on mechanical properties, *Phys. Status Solidi (a)* **30** (1975) 197-206.
- [54] U.F. Kocks: Kinetics of solution hardening, *Metall. Trans. A* **16** (1985) 2109-2129.
- [55] X. ZHANG, R. TAKAHASHI, T. AKIYAMA and J. YAGI: Carburation Rate into Solid Iron at CO-CO₂ Atmosphere, *Tetsu-to-Hagané* **83** (1997) 299-304.
- [56] P. Thibaux, A. Métenier and C. Xhoffer: Carbon Diffusion Measurement in Austenite in the Temperature Range 500°C to 900°C, *Metall. Mater. Trans. A* **38** (2007) 1169-1176.
- [57] M.I. Ismail, S.S. Iskander and E.B. Saleh: Carburing of steels, *Surface Technology* **12** (1981) 341-349.
- [58] A. Kühl, D. Bergner, H.-J. Ullrich, M. Schlaubitz and P. Karduck: Investigations of nitrogen diffusion in austenitic CrNi steels, *Microchim. Acta* **107** (1992) 295-302.
- [59] R. Hales and A.C. Hill: The diffusion of nitrogen in an austenitic stainless steel, *Met. Sci.* **11** (1977) 241-244.
- [60] J. Hirvonen and A. Anttila: Annealing behavior of implanted nitrogen in AISI 316 stainless steel, *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985) 835-836.
- [61] T.-P. Perng and C.J. Altstetter: Effects of deformation on hydrogen permeation in austenitic stainless steels, *Acta Metall.* **34** (1986) 1771-1781.
- [62] Y. Mine and 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.
- [63] C. San Marchi, B.P. Somerday and S.L. Robinson: Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 100-116.
- [64] O. Takakuwa, J. Yamabe, H. Matsunaga, Y. Furuya and S. Matsuoka: Comprehensive Understanding of Ductility Loss Mechanisms in Various Steels with External and Internal Hydrogen, *Metall. Mater. Trans. A* **48** (2017) 5717-5732.
- [65] J. Moriyama, M. Yamaguchi and O. Takakuwa: Effects of antagonistic interaction between Cr and Ni on hydrogen solubility in a Fe-Cr-Ni ternary austenitic system: A first-principles calculation, *Mater. Today Commun.* **40** (2024) 110059.
- [66] K. Hirata, S. Iikubo and H. Ohtani: First-principles Calculations of the Effects of Mn, Cr, and Ni on Hydrogen Diffusion in BCC, FCC, and HCP Fe, *Tetsu-to-Hagané* **105** (2019) 231-239.

- [67] E.J. Song, H.K.D.H. Bhadeshia and D.-W. Suh: Interaction of aluminium with hydrogen in twinning-induced plasticity steel, *Scr. Mater.* **87** (2014) 9-12.
- [68] N. Ide, T. Naito and S. Asano: Internal Friction Peak in FCC Fe-Cr-Ni Alloys Hydrogen-Charged by Gas-Equilibration Method, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*: **44** (2005) 8088-8090.
- [69] S. Asano, R. Tsunoda and R. Otsuka: Internal Friction due to Hydrogen in Austenitic Stainless Steels, *J. Japan Inst. Metals* **41** (1977) 338-344.
- [70] V.G. Gavriljuk, H. Hänninen, S.Y. Smouk, A.V. Tarasenko and K. Ullakko: Internal friction in hydrogen-charged CrNi and CrNiMn austenitic stainless steels, *Metall. Mater. Trans. A* **27** (1996) 1815-1821.
- [71] A.H. Cottrell: Dislocations and Plastic Flow in Crystals, (Oxford Univ. Press, New York, 1953).
- [72] H.K. Birnbaum and P. Sofronis: Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture, *Mater. Sci. Eng. A* **176** (1994) 191-202.
- [73] M. Kurkela and R.M. Latanision: The effect of plastic deformation on the transport of hydrogen in nickel, *Scr. Metall.* **13** (1979) 927-932.
- [74] R. Matsumoto, S.T. Oyinbo, M. Vijendran and S. Taketomi: Hydrogen Effect on the Mobility of Edge Dislocation in α -Iron: A Long-Timescale Molecular Dynamics Simulation, *ISIJ Int.* **62** (2022) 2402-2409.
- [75] A.H. Cottrell and M.A. Jaswon: Distribution of solute atoms round a slow dislocation, *Proc. R. Soc. Lond., A* **199** (1949) 104-114.
- [76] R. Fuentes-samaniego, R. Gasca-Neri and J.P. Hirth: Solute drag on moving edge dislocations, *Philos. Mag.* **49** (1984) 31-43.
- [77] H. Yoshinaga and S. Morozumi: The solute atmosphere round a moving dislocation and its dragging stress, *Philos. Mag.* **23** (1971) 1367-1385.
- [78] H. Yoshinaga and S. Morozumi: A Portevin-Le Chatelier effect expected from solute atmosphere dragging, *Philos. Mag.* **23** (1971) 1351-1366.
- [79] R.B. Sills and W. Cai: Solute drag on perfect and extended dislocations, *Philos. Mag.* **96** (2016) 895-921.
- [80] E.N. Epperly and R.B. Sills: Transient solute drag and strain aging of dislocations, *Acta Mater.* **193** (2020) 182-190.
- [81] Y. Estrin and L.P. Kubin: Local strain hardening and nonuniformity of plastic deformation, *Acta Metall.* **34** (1986) 2455-2464.
- [82] T.H. Alden: Theory of mobile dislocation density: Application to the deformation of 304 stainless steel, *Metall. Trans. A* **18** (1987) 51-62.
- [83] T. Zirkle, L. Costello and D.L. McDowell: Crystal Plasticity Modeling of Hydrogen and Hydrogen-Related Defects in Initial Yield and Plastic Flow of Single-Crystal Stainless Steel 316L, *Metall. Mater. Trans. A* **52** (2021) 3961-3977.
- [84] W.G. Johnston and J.J. Gilman: Dislocation Velocities, Dislocation Densities, and Plastic Flow in Lithium Fluoride Crystals, *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 129-144.
- [85] H. Saka: *Classical Theory of Crystal Dislocations: From Iron to Gallium Nitride*, (World Scientific Pub. Co. Inc., 2017).
- [86] R. Horiuchi, H. Yoshinaga and S. Hama: New Yielding Phenomenon in Some Aluminium Alloys at High Temperatures, *Trans. JIM* **6** (1965) 123-130.
- [87] R. Horiuchi and H. Yoshinaga: Mechanism of the High Temperature Yield Point Phenomenon in Some Aluminium Alloys, *Trans. JIM* **6** (1965) 131-138.
- [88] G. Girardin, C. Huvier, D. Delafosse and X. Feaugas: Correlation between dislocation organization and slip bands: TEM and AFM investigations in hydrogen-containing nickel and nickel-chromium, *Acta Mater.* **91** (2015) 141-151.
- [89] S. Wang, A. Nagao, K. Edalati, Z. Horita and I.M. Robertson: Influence of hydrogen on dislocation self-organization in Ni, *Acta Mater.* **135** (2017) 96-102.
- [90] Q. Sun, J. He, A. Nagao, Y. Ni and S. Wang: Hydrogen-prompted heterogeneous development of dislocation structure in Ni, *Acta Mater.* **246** (2023) 118660.
- [91] Y. Ogawa and A. Shibata: Plastic flow in Fe-Cr-Ni austenitic steel under the presence of solute H: A study via room temperature creep, *Acta Mater.* (2025) 120659.
- [92] U.F. Kocks, A.S. Argon and M.F. Ashby: *Thermodynamics and Kinetics of Slip* (Progress in Materials Science S.), (Pergamon Press, Oxford, 1974) pp.1-291.
- [93] J.L. Martin, B. Lo Piccolo, T. Kruml and J. Bonneville: Characterization of thermally activated dislocation mechanisms using transient tests, *Mater. Sci. Eng. A* **322** (2002) 118-125.
- [94] P. Groh and R. Conte: Stress relaxation and creep in α -iron filamentary single crystals at low temperature, *Acta Metall.* **19** (1971) 895-902.
- [95] P. Spätig, J. Bonneville and J.-L. Martin: A new method for activation volume measurements: application to Ni₃(Al,Hf), *Mater. Sci. Eng. A* **167** (1993) 73-79.
- [96] A.G. Evans and R.D. Rawlings: The Thermally Activated Deformation of Crystalline Materials, *Phys. Status Solidi (b)* **34** (1969) 9-31.
- [97] U.F. Kocks: Strength of Metals and Alloys, (Aachen, Federal Republic of Germany, 1979) pp. 1661-1680.
- [98] R.A. Mulford: Analysis of strengthening mechanisms in alloys by means of thermal-activation theory, *Acta Metall.* **27** (1979) 1115-1124.
- [99] P. Haasen: Plastic deformation of nickel single crystals at low temperatures, *Philos. Mag.* **3** (1958) 384-418.
- [100] Y. Dong, T. Nogaret and W.A. Curtin: Scaling of Dislocation Strengthening by Multiple Obstacle Types, *Metall. Mater. Trans. A* **41** (2010) 1954-1960.
- [101] W.A. Curtin: New interpretation of the Haasen plot for solute-strengthened alloys, *Scr. Mater.* **63** (2010) 917-920.
- [102] S. Mishra, V.K. Beura, A. Singh and M. Yadava: Effect of obstacle strength and spacing on the slope of Haasen plot, *Mater. Sci. Technol.* **35** (2019) 403-408.
- [103] S. Saimoto: The Characterization of Materials by Precision Strain Rate Sensitivity, *J. Eng. Mater. Technol.* **109** (1987) 230-235.
- [104] S. Saimoto and B.J. Diak: Advanced method for structure-strength-ductility assessment of dispersion-strengthened FCC metals using activation work, mean slip distance and constitutive relation analyses: Decoding the Haasen plot, *Mater. Sci. Eng. A* **828** (2021) 142119.
- [105] J.A. del Valle, A.C. Picasso and R. Romero: The superposition of flow stress contributions in a precipitate hardened Ni-based alloy studied by strain rate sensitivity measurements, *Acta Mater.* **51** (2003) 6443-6452.
- [106] H. Mecking and U.F. Kocks: Kinetics of flow and strain-hardening, *Acta Metall.* **29** (1981) 1865-1875.
- [107] A.H. Cottrell and R.J. Stokes: Effects of temperature on the plastic properties of aluminium crystals, *Proc. R. Soc. Lond. A* **233** (1955) 17-34.
- [108] Z.S. Basinski, R.A. Foxall and R. Pascual: Stress equivalence of solution hardening, *Scr. Metall.* **6** (1972) 807-814.
- [109] N.F. Mott and F.R.N. Nabarro: Physical Society Bristol Conference Report, (Physical Society, 1948) pp. 1-19.
- [110] R.L. Fleischer: Substitutional solution hardening, *Acta Metall.* **11** (1963) 203-209.
- [111] R.L. Fleischer: Solution hardening, *Acta Metall.* **9** (1961) 996-1000.
- [112] R. Labusch: A Statistical Theory of Solid Solution Hardening, *Phys. Status Solidi (b)* **41** (1970) 659-669.
- [113] J.C. Fisher: Application of Cottrell's theory of yielding to delayed yield in steel, *Trans. ASM* **47** (1955) 451-462.
- [114] R. Kirchheim: Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background, *Acta Mater.* **55** (2007) 5129-5138.
- [115] R. Kirchheim: Revisiting hydrogen embrittlement models and hydrogen-induced homogeneous nucleation of dislocations, *Scr. Mater.* **62** (2010) 67-70.
- [116] J. Friedel: *Dislocations*, 1st ed., (Pergamon Press, Oxford, 1964).
- [117] A. Atrens, N.F. Fiore and K. Miura: Dislocation damping and hydrogen pinning in austenitic stainless steels, *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 4247-4251.
- [118] Y. Yagodzinskyy, M. Ivanchenko and H. Hänninen: Hydrogen-Dislocation Interaction in Austenitic Stainless Steel Studied with Mechanical Loss Spectroscopy, *Solid State Phenomena* **184** (2012) 227-232.
- [119] R.A. Oriani: The diffusion and trapping of hydrogen in steel, *Acta Metall.* **18** (1970) 147-157.
- [120] V.G. Gavriljuk and H. Berns: High Nitrogen Steels Structure, Properties, Manufacture, Applications, (Springer, 1999).
- [121] Y. Dong and W.A. Curtin: Thermally activated plastic flow in the presence of multiple obstacle types, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **20** (2012) 075006.
- [122] G. Schoeck: The superposition of thermal activation in dislocation movement, *Phys. Status Solidi (a)* **87** (1985) 571-581.