

その場中性子回折を用いた SUS310S ステンレス鋼の水素添加による強さ・伸び向上メカニズムの解明

伊東 達矢¹, 小川 祐平², ゴン ウー¹, マオ ウェンチ^{1,3}, 川崎 卓郎¹,
岡田 和歩², 柴田 暁伸², ハルヨ ステファヌス¹
(日本原子力研究開発機構¹, 物質・材料研究機構², 東北大学³)

In situ Neutron Diffraction Study on the Strength and Ductility Enhancement Mechanism of Hydrogen-charged SUS310S Stainless Steel

Tatsuya Ito¹, Yuhei Ogawa², Wu Gong¹, Wenqi Mao^{1,3}, Takuro Kawasaki¹,
Kazuho Okada², Akinobu Shibata² and Stefanus Harjo¹

Japan Atomic Energy Agency¹, National Institute for Materials Science² and Northeastern University³

ABSTRACT

Recent studies have shown that the addition of hydrogen to SUS310S stainless steel (Fe–24Cr–19Ni, mass%) simultaneously enhances both strength and ductility, indicating a phenomenon contrary to the conventional understanding of hydrogen embrittlement. In this study, we investigated the underlying mechanism through *in situ* neutron diffraction experiments during tensile deformation using TAKUMI at the MLF of J-PARC. The results revealed that solid-solution strengthening by hydrogen plays the most significant role in improving the mechanical properties. Solute hydrogen atoms distort the lattice to suppress dislocation motion, thereby increasing the strength. The raised stress in the hydrogen charged sample enables the onset of deformation twinning at a smaller strain compared to the non-hydrogen charged sample. Consequently, the twinning-induced plasticity effect contributes more significantly to work hardening and the improvement of uniform elongation due to the solid-solution strengthening by hydrogen. These findings suggest a new pathway for the effective utilization of hydrogen in austenitic steels.

Keywords: *Hydrogen, Steel, Deformation mechanism, In situ neutron diffraction*

1. はじめに

持続可能な社会の実現に向け、化石燃料に代わるエネルギーキャリアとして水素が注目を集めている。しかし、水素は鉄鋼材料を脆化させることがよく知られており、安全な水素インフラ構築の大きな妨げとなっている。この「水素脆化」と呼ばれる現象を克服するため、これまで多くの研究が行われてきた。しかし、水素が変形メカニズムに及ぼす影響の全貌は未だ解明されていない。安心・安全な水素インフラを構築するためにも、水素環境下でも強さと延性に優れた鉄鋼材料の開発が強く求められている。

このような背景の中、近年、小川らは、耐熱用途で用いられる SUS310S(Fe–24Cr–19Ni, mass%) ステンレス鋼に均一に水素を添加することで、強さと伸びが共に向上することを報告した[1]。このことは、これまで“悪者”とされてきた水素を有効利用する新たな手法として注目を集めている。この現象は、水素による固溶強化と変形双晶の促進に起因すると考えられている[1]が、水素が変形双晶の形成を促進するメカニズムや、格子欠陥に及

ぼす影響は明らかとなっていない。そこで著者らは、J-PARC MLF の工学材料回折装置「匠」を用いて、水素が変形メカニズムに与える影響を調査した[2,3]。本稿ではその内容を紹介する。

2. 実験方法

Fig. 1 に本研究の実験方法の概要図を示す。SUS310S (Fe–24.2Cr–19.2Ni–1.1Mn–0.37Si–0.02C, mass%)市販材から、平行部直径 6 mm, 長さ 30 mm の丸棒試験片を作製した。試験片内部に水素を均一に添加するため、270°C, 100 MPa の水素ガス下に 200 時間曝露した。昇温脱離試験により水素濃度を測定したところ、水素添加材は 139(1) mass ppm (約 7600 atom ppm), 未添加材は 4.5(5) mass ppm (約 250 atom ppm)であった。

水素添加材と未添加材の引張試験中その場中性子回折実験を、J-PARC MLF の BL19 工学材料回折装置「匠」を利用して行った。-90° (North) 側の検出器では、散乱ベクトルが引張方向 (LD) と平行な結晶面からの回折が検出され、+90° (South) 側の検出器では、LD に対して垂直な結

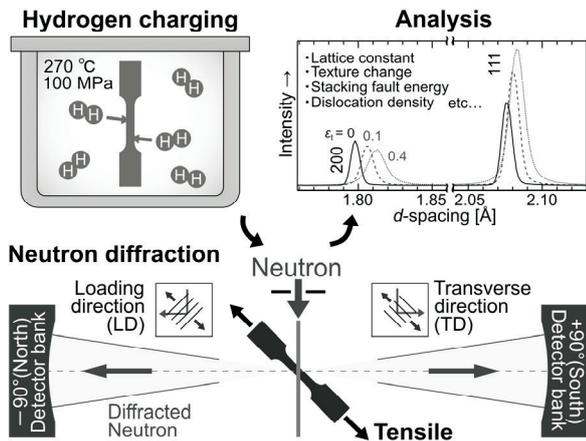


Fig. 1. Schematic illustration of the experimental setup [2].

晶面からの反射が検出される (Fig. 1). 本研究では, North 検出器で得られた結果を解析した. 弾性変形領域では段階的に外力を荷重させながら測定を行い, 塑性変形領域ではクロスヘッド速度を 0.05 mm/min に設定して変位を連続的に付加しながら測定を行った. 試験片のマクロひずみ測定には, 画像相関法を使用した[4]. 得られた回折パターンを解析し, 荷重した外力およびマクロひずみに対して整理し, 変形メカニズムに対する水素の影響を調査した. 変形後の微細組織については, 走査型電子顕微鏡 (SEM) による電子後方散乱回折 (EBSD) 法によって観察を行った.

3. 実験結果

3.1. 水素添加による単位格子体積膨張

Fig. 2(a)に, 変形前の中性子回折パターンを示す. 水素添加の有無に関わらず, 両試料は典型的な FCC 単相を示している. 水素添加によって, 全ての回折ピークが面間隔の大きい方向へシフトしていることが確認できた. この結果は, 格子間に固溶した水素によって体積膨張が生じたことを示している. Pawley 法[5]により格子定数を求めたところ, 水素添加材は 3.59383(1) Å, 未添加材は 3.59211(1) Å であった. この格子定数の差から, 水素一原子あたりの単位格子体積膨張量は 2.27(2) Å³ と見積もられた. この値は, 先行研究において FCC 構造を有する材料で得られた実験結果と一致している[6].

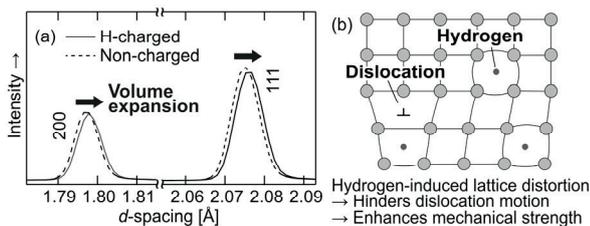


Fig. 2. (a) Neutron diffraction patterns before deformation. Volume expansion due to solute hydrogen was confirmed. (b) Schematic illustration of hydrogen-induced lattice distortion, leading to the solid-solution strengthening [2].

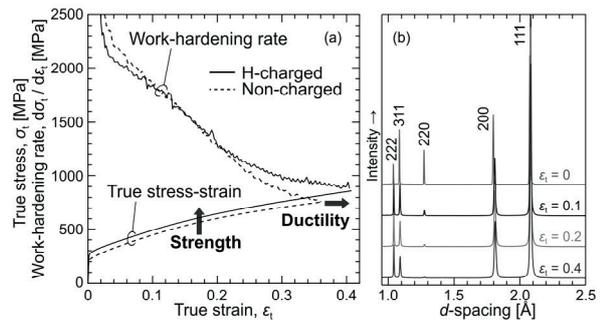


Fig. 3. (a) True stress-strain curves and work-hardening rate curves for SUS310S steel. Hydrogen charging improved both strength and ductility. (b) Typical *in situ* neutron diffraction patterns obtained during tensile deformation, recorded at the North detector bank [2].

3.2. 水素添加による強さの向上 (固溶強化)

Fig. 3(a)に, 引張試験中その場中性子回折実験により得られた真応力-真ひずみ(σ_t - ϵ_t)線図 (実線)を示す. この σ_t および ϵ_t は, 変形中の試験片断面積の変化を考慮し, 外力およびマクロひずみに基づいて評価したものである. 水素添加により, 強さと伸びが共に向上することが確認された. 材料の降伏強さを示す 0.2%耐力は水素添加材で 277 MPa, 未添加材で 221 MPa であった. Fig. 3(b)に, 変形中に得られた代表的なその場中性子回折パターンを示す. 変形中も FCC 単相が保たれていた.

この降伏強さの上昇は, 水素の固溶強化によって説明することが出来る[1]. Fig. 2(b)に示すように, 水素が固溶すると局所的な格子のゆがみが生じる. これが変形を担う転位の運動を阻害することで, 材料の変形に必要な応力が増加し, 結果として降伏強さが向上する. この現象は固溶強化と呼ばれる. また, 回折ピーク位置のシフトから評価した格子ひずみの挙動からも, 水素添加により塑性変形の開始に必要な応力が増加していることを確認している[2].

Fig. 3(a)の破線は, 材料を変形させた時にどの程度硬くなるかを表す, 加工硬化率($d\sigma_t/d\epsilon_t$)を示している. 加工硬化率は, 材料の均一伸びと深く関連することが知られている. 試験片に局所的な伸びが生じた場合, 伸びた部分は未変形部分よりも細くなるため, 応力が集中して破断に至りやすくなる. 一方で, 加工硬化率が十分に大きい場合, 変形部分が硬化することでそれ以上の局所変形が抑制され, 代わって未変形部が変形することになる. この過程を繰り返すことで, 材料全体が均一に変形し, 結果として均一伸びが向上する. 均一伸びを高めるためには $d\sigma_t/d\epsilon_t > \sigma_t$ の関係を維持することが重要である[7]. Fig. 3(a)に示すように, 真ひずみ 0.2 以降, 水素添加材の加工硬化率が未添加材よりも大きくなっていることが確認できる. この加工硬化率の上昇が伸びの向上に寄与していると考えられる. この現象には, 後述する変形双晶の形成が深く関与している.

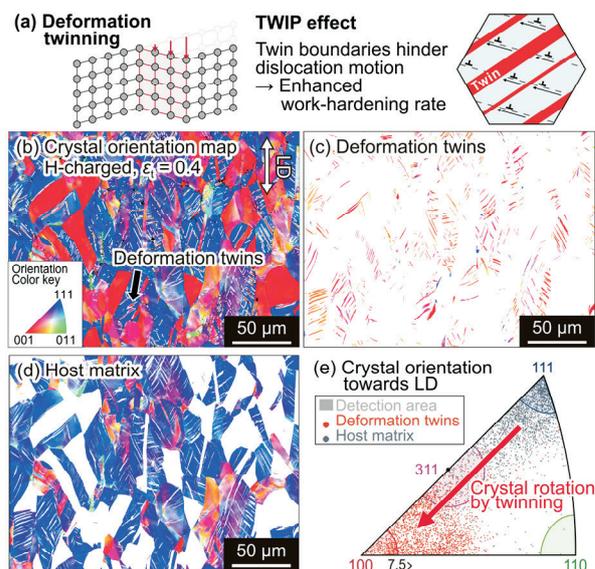


Fig. 4. (a) Schematic illustration of deformation twinning and the TWIP effect. (b) EBSD orientation map of the deformed hydrogen-charged sample. (c, d) Extracted regions corresponding to the deformation twins and their surrounding matrix from (b), shown separately in (c) and (d), respectively. (e) Inverse pole figure showing the crystal orientation along the loading direction (LD) for the deformation twins (orange points) and the host matrix (blue points). The colored areas represent the detection region of each peak at the North detector bank [2].

3.3. 水素添加による伸びの向上（変形双晶）

Fig. 4(a)に変形双晶の模式図を示す。双晶とは、結晶が鏡像関係にある組織のことであり、FCC構造を有する材料では変形中にしばしば形成される。双晶の界面も転位の運動を妨げるため、加工硬化率を高める効果を有する。この現象は Twinning-induced plasticity (TWIP)効果と呼ばれ、近年では構造材料の強化機構として注目されている[8]。

本研究では、中性子回折パターンを利用して結晶方位の変化を追跡することで、変形双晶の形成開始ひずみ(ϵ_{TWIN})および形成開始応力(σ_{TWIN})を実験的に決定することを試みた。Fig. 4(b)に、SEM-EBSD法により得られた変形後の試験片の結晶方位マップを示す。この図では、Color keyに対応する色分けにより、引張方向に対する結晶方位が示されている。例えば、赤色は[100]//LD、青色は[111]//LDの方位を表す。変形後の試料には[111]結晶粒内部に細長い組織が観察され、変形双晶が形成されていることが分かる。Fig. 4(b)から形成された変形双晶部および変形双晶が確認されたマトリックス部分を抽出し (Fig. 4(c, d)), それぞれの結晶方位を逆極点図にプロットした結果を (Fig. 4(e)) に示す。これらの図より、変形双晶の形成に伴い、結晶方位が[111]//LD近傍から[100]//LD近傍へと回転していることが確認された。特定方位の結晶粒の体積分率は、回折ピークの積分強度比に比例する。したがって、111反射と200反射のピーク

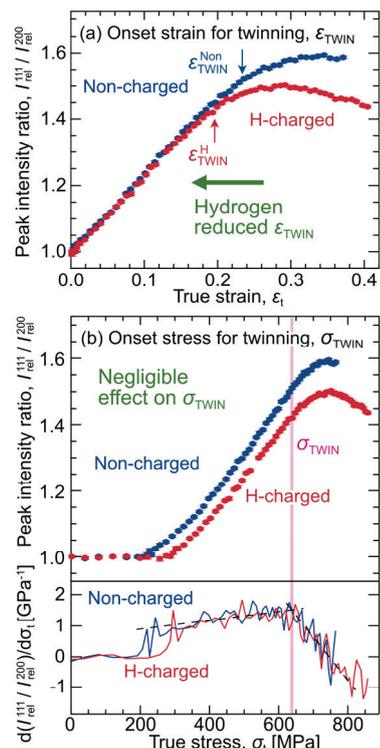


Fig. 5. (a, b) Peak intensity ratio ($I_{rel}^{111}/I_{rel}^{200}$) plotted against (a) true strain and (b) true stress. In (b), the differential of the intensity ratio is also shown to compare the H-charged and non-charged samples. Hydrogen reduced the onset strain for twinning (ϵ_{TWIN}), while its effect on the onset stress (σ_{TWIN}) was minimal [2].

積分強度を ϵ_t および σ_t に対して整理することで、 ϵ_{TWIN} および σ_{TWIN} を評価できると考えた。

Fig. 5(a)に、111反射と200反射の積分強度比($I_{rel}^{111}/I_{rel}^{200}$)を ϵ_t に対してプロットした結果を示す。 ϵ_t の値が0.2未満の領域では、転位の運動に伴う結晶方位変化によって $I_{rel}^{111}/I_{rel}^{200}$ が増加しており、この領域では水素の影響は認められなかった。ここで、変形双晶が形成すると、[111]//LD近傍を向いていた結晶粒が[100]//LD近傍へと回転するため、 $I_{rel}^{111}/I_{rel}^{200}$ の増加率は低下すると予想される。実際に、 ϵ_t の値が0.2を超えると、水素添加材の $I_{rel}^{111}/I_{rel}^{200}$ は未添加材よりも小さくなっており、これは水素添加によって ϵ_{TWIN} が小さくなったことを示唆している。この結果は、小川らによる組織観察の報告[9]とも一致している。

一方、 σ_t に対してプロットした結果、 σ_{TWIN} に対する水素の影響はほとんど認められなかった。Fig. 5(b)に、 $I_{rel}^{111}/I_{rel}^{200}$ およびその応力微分値を σ_t の値に対してプロットした結果を示す。両者の $I_{rel}^{111}/I_{rel}^{200}$ が一致しないのは、固溶強化によって降伏強さが異なるためである。勾配の変化を表す微分曲線に注目すると、いずれの試料においても、640 MPa付近で $I_{rel}^{111}/I_{rel}^{200}$ の傾きが小さくなるように変化した。これは、変形双晶が形成し始めたことを示唆している。両試料の微分曲線は概ね一致していることから、 σ_{TWIN} に対する水素の影響はほとんどないことが明らかとなった。

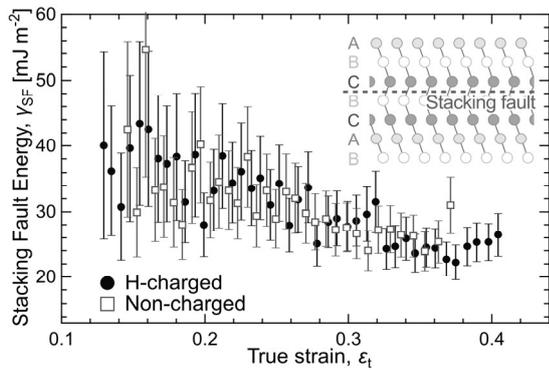


Fig. 6. Stacking fault energy (γ_{SF}) evaluated from neutron diffraction patterns, indicating that the effect of hydrogen was negligible [2].

σ_{TWIN} に変化が見られないという結果は、水素が直接的に変形双晶の形成を促進しているわけではないことを意味している。Fig. 3(a)に示すように、本合金は固溶強化の影響により、水素添加材の方が同じひずみ量に変形させるための応力が高くなる。この影響で、水素添加材ではより小さなひずみで σ_{TWIN} に到達し、結果として ϵ_{TWIN} が小さくなったと考えられる。

3.4. 結晶欠陥（積層欠陥や転位）への水素の影響

続いて、積層欠陥の形成に対する水素の影響を評価した。積層欠陥とは、原子の積層順序が乱れた欠陥のことであり、この欠陥を生成するために必要なエネルギーを積層欠陥エネルギー(γ_{SF})と呼ぶ。FCC構造を有する材料において、 γ_{SF} は転位運動、変形双晶、HCP構造へのマルテンサイト変態など、様々な変形メカニズムに対して重要な影響を与えることが知られている[10]。

これまで、多くの研究において、水素は γ_{SF} を低下させると考えられてきた[11–13]。水素添加による変形双晶の促進も、この影響と関連付けて議論されることが多い[14]。先行研究で報告された値を基にすると、134 mass ppmの水素添加によって、 γ_{SF} が5.7~9.7 mJ m⁻²程度低下すると見積もられる[2,11–13]。

しかし、Fig. 6で示すように、本研究においては水素による γ_{SF} の明確な変化は確認されなかった。この結果は、一部の先行研究と異なるものの、Fig. 5(b)に示した、 σ_{TWIN} に対する水素の影響が見られない結果とは整合している。さらに近年、西田らは動的回復応力に関する実験より、水素が γ_{SF} に影響を与えない可能性を指摘している[15]。このことから、バルク材料の変形挙動を説明する上では、水素が γ_{SF} を低下させないと考える方が、辻褄が合う。

γ_{SF} は変形メカニズムを左右する重要なパラメータであり、水素がそれに与える影響については、今後さらに詳細な検討が必要である。著者らが最近行った低温での実験においては、同じマクロひずみ量で比較した場合には、水素による γ_{SF} の低下が示唆された。一方で、同じ外力で比較した場合には、本研究と同様に水素の影響はほとんど認め

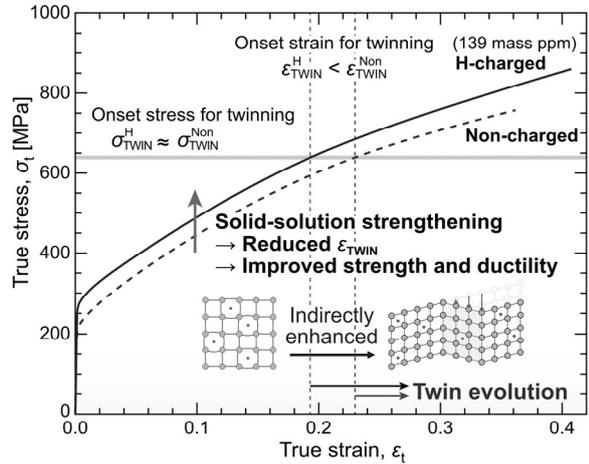


Fig. 7. Overview of the influence of hydrogen on the deformation mechanisms of SUS310S steel [2].

られなかった。この結果から、水素が本合金の γ_{SF} に及ぼす影響は小さいと考えられる。なお、これらの詳細な結果については、現在別途論文執筆を進めている。

さらに、Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP)法[16]を用いて転位密度および転位の性格についても評価を行ったが、水素添加による顕著な変化は認められなかった[2,3]。以上のことから、水素が本合金における欠陥形成に与える影響は小さいと考えられる。

4. 水素が SUS310S の強さと伸びを向上させるメカニズム

Fig. 7 に、本研究で明らかとなった水素が SUS310S の変形メカニズムに与える影響の概略を示す。水素による固溶強化が、強さと伸びの向上に対して最も重要な役割を果たしていることが分かった。水素は格子間に固溶して格子をひずませ、転位の移動を抑制して材料の強さを高める。さらに、固溶強化によって流動応力が上昇し、より小さなひずみで変形双晶の形成に必要な応力に到達するため、変形双晶の形成開始ひずみが小さくなる。これが加工硬化率の上昇をもたらし、結果として均一伸びが向上する。このように、水素による固溶強化を起点とした一連の変形挙動の変化が、SUS310Sにおける機械的特性の向上に大きく寄与していることが明らかとなった。

5. おわりに

本稿では、J-PARC MLF の工学材料回折装置「匠」を用いたその場中性子回折実験により、水素が SUS310S ステンレス鋼の強さと伸びを共に向上させるメカニズムを明らかにした研究成果[2,3]を紹介した。得られた知見は、水素を積極的に活用した合金設計や材料開発のための有効な指針となることを期待している。

今後は、極低温域における変形メカニズムの解明を中心に研究を進めていく予定である。水素を液化することで、体積あたりの輸送・貯蔵効率は

大幅に向上するが、その液化温度は約 20 K と極めて低く、このような極限環境下で使用される構造材料には高い信頼性が求められる。「匠」には 20 K 程度まで冷却可能な極低温チャンバーが備えられており、これを活用した実験も既に実施している。現在、得られたデータの解析を進めており、順次成果を発表していく予定である。

中性子回折を活用した本研究の一連の取り組みが、水素インフラのさらなる信頼性向上に貢献することを期待したい。

6. 謝辞

本研究は、日本学術振興会 科研費 (JP23K19189, JP21K14045)、文部科学省 データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト (JPMX-P1122684766)、池谷科学技術振興財団 単年度研究助成 (0361224-A) の助成を受けて実施されました。J-PARC MLF での実験は、課題番号 2023I0019, 2024P0400のもとに実施されました。本研究の実験の一部は、文部科学省 マテリアル先端リサーチインフラ事業 (JPMXP1223NM0178) の支援を受け実施されました。

参考文献

- [1] Y. Ogawa *et al.*, *Acta Mater.* **199**, 181–192 (2020).
- [2] T. Ito *et al.*, *Acta Mater.* **287**, 120767 (2025).
- [3] T. Ito *et al.*, *Proc. of the 7th ISSS*, 237–240 (2024).
- [4] W. Mao *et al.*, *Mater. Sci. Eng. A* **837**, 142758 (2022).
- [5] G.S. Pawley *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **14**, 357–361 (1981).
- [6] Y. Fukai, *The metal-hydrogen system: basic bulk properties*, Springer Science & Business Media (2006).
- [7] A. Considère, *Annales des ponts et chaussées*, 574–775 (1885).
- [8] B.C. De Cooman *et al.*, *Acta Mater.* **142**, 283–362 (2018).
- [9] Y. Ogawa *et al.*, *Mater. Today Commun.* **34**, 105433 (2023).
- [10] G.B. Olson *et al.*, *J. Less-Common Met.* **28**, 107–118 (1972).
- [11] M.B. Whiteman *et al.*, *Phys. Status Solidi B* **7**, K109–K110 (1964).
- [12] A.E. Pontini *et al.*, *Scr. Mater.* **37**, 1831–1837 (1997).
- [13] H.-J. Kim *et al.*, *Met. Mater. Int.* **28**, 2637–2645 (2022).
- [14] E.G. Astafurova *et al.*, *Scr. Mater.* **63**, 1189–1192 (2010).
- [15] H. Nishida *et al.*, *Mater. Sci. Eng. A* **836**, 142681 (2022).
- [16] T. Ungár *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 298–310 (2001).

伊東 達矢 (いとう たつや)

所属：日本原子力研究開発機構 J-PARC センター
博士研究員

e-mail : tatsuya.ito@j-parc.jp

専門：金属材料組織学，形状記憶合金，水素脆化

小川 祐平 (おがわ ゆうへい)

所属：物質・材料研究機構 構造材料研究センター
研究員

e-mail : OGAWA.Yuhei@nims.go.jp

専門：水素脆化，鉄鋼材料，Ni 基超合金

ゴン ウー (ごん うー)

所属：日本原子力研究開発機構 J-PARC センター
研究副主幹

e-mail : wu.gong@j-parc.jp

専門：中性子回折，鉄鋼材料，マグネシウム合金

マオ ウェンチ (まお うえんち)

所属：東北大学 Key Laboratory of Electromagnetic
Processing of Materials 准教授

e-mail : maowenqi@epm.neu.edu.cn

専門：鉄鋼材料，中性子回折

川崎 卓郎 (かわさき たくろう)

所属：日本原子力研究開発機構 J-PARC センター
研究主幹

e-mail : takuro.kawasaki@j-parc.jp

専門：中性子回折，材料物性，結晶構造解析

岡田 和歩 (おかだ かずほ)

所属：物質・材料研究機構 構造材料研究センター
主任研究員

e-mail : OKADA.Kazuho@nims.go.jp

専門：水素脆化，鉄鋼材料

柴田 暁伸 (しばた あきのぶ)

所属：物質・材料研究機構 構造材料研究センター
上席グループリーダー

e-mail : SHIBATA.Akinobu@nims.go.jp

専門：構造材料，水素脆化

ハルヨ ステファヌス (はるよ すてふあぬす)

所属：日本原子力研究開発機構 J-PARC センター
研究主幹

e-mail : stefanus.harjo@j-parc.jp

専門：中性子回折，構造材料