

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21246103

研究課題名（和文） 小角散乱法による鉄鋼中水素のナノスケール分析

研究課題名（英文） Small-angle scattering for characterizing nano-scale heterogeneities of light elements in steels

研究代表者

大沼 正人 (OHNUMA MASATO)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームユニット・主席研究員

研究者番号：90354208

研究成果の概要（和文）：

環境負荷の低い高強度鋼の水素脆化機構の解明に向けて水素のナノスケールの偏在状態を検討する目的中性子小角散乱法の利用技術確立をめざし、ボルト材等の小型試料に関する定量化レベルの向上を行った。また、添加元素を抑えながら鉄鋼材料の高強度化を行うために軽元素が形成するナノスケールのヘテロ構造の詳細を中性子小角散乱法と X 線小角散乱法を併用することで組成情報まで含めた情報を取得する手法を確立した。

研究成果の概要（英文）：

For suppressing hydrogen embrittlement, small-angle neutron scattering (SANS) measurements system has been optimized to get accurate and keep high reproducibility for relatively small samples for bolts. Furthermore, combined use of SANS and small-angle X-ray scattering (SAXS) has been established for getting compositional information of the embryo or clusters of carbide, oxide, nitride or other hetero-structure with light elements.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	19,400,000	5,820,000	25,220,000
2010 年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2011 年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
年度			
年度			
総計	31,000,000	9,300,000	40,300,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：インテリジェント・安全・安心材料・量子ビーム

1. 研究開始当初の背景

鉄鋼材料は自動車や大型構造物に使用される基盤材料であり、その高強度化はこれらの軽量化および省資源化につながる。ナノ炭化物分散や結晶粒微細化による高強度鋼が開発されているが高強度な材料ほど、微量な水素による遅れ破壊、すなわち水素脆性に対する感受性が高くなる。水素脆性の克服には水素の偏在状態をナノスケールで解明する

必要がある。しかしながら重い元素である鉄を主成分とする鉄鋼材料で水素を始め、炭素や窒素等の軽元素の偏在状態をナノスケールで十分な統計代表制をもって評価する技術は確立していない。本研究では鉄鋼中の水素を始めとする軽元素の偏在状態を評価する方法として中性子小角散乱法に着目し、水素の偏在状態の検出を狙うとともに、X 線小角散乱法と併用することで軽元素の偏在状

態をサイズのみならず、組成情報まで得る技術の確立を狙った。

2. 研究の目的

上記背景をもとに、

(1) 中性子小角散乱法による水素偏在状態の観測技術の確立

(2) 中性子と X 線小角散乱の併用による軽元素偏在状態のサイズおよび組成情報の抽出技術の確立

の2つを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 中性子小角散乱法を用いた微量水素の偏在状態の検出については Pd 系での報告 (Maxelon et al, Acta Mater., 49(2001), 2625-2634) および鉄系については代表者らの論文 (Ohnuma et al., Scripta Mater., 58 (2008), 142-145) があるが、これらは微量水素の偏在状態を観測しやすいシステムを選択している。本研究ではより広範囲の組成範囲での水素偏在状態の検出を目指し、測定システムの検討を行う。

(2) 中性子と X 線小角散乱技術を併用し、ナノスケールの不均質構造からの組成情報の抽出は 1970 年代に Al 合金に対し、試みられている (Gerold et al., J. Appl. Crst., 10(1997), 28-31) がその後ほとんど応用例は無い。軽元素の偏在域と母相との散乱長密度の差のみを利用するため、観測精度は分析対象とする不均質性のサイズに依存しない。それゆえ、鉄鋼研究における軽元素の偏在状態や、析出先駆物の検出に極めて有力である。そこで、ラボラトリ X 線小角システムのプロファイル測定精度を向上させ、鉄鋼研究に利用可能なレベルに引き上げる。あわせて、ナノスケールの不均質、およびミクロナスケール付近での利用検討を行う。

4. 研究成果

(1) 我々のグループでは 2008 年度までビーム径に対し、十分に大きな試料サイズを対象に水素チャージの有無によるプロファイル差を検討してきた。しかしながら、水素脆化の問題が顕在化しているボルト材を検討する必要があると判断し、2009 年度にボルト材として使用される 8mm 直径の試料について中性子小角散乱プロファイルの強度変化を検討した。この結果、図 1(a) に示した通り、測定ごとの観測プロファイルの再現性に問題があることが判明した。09 年度は約半年ほどの中性子源の停止があり、再開後、試料ホルダーおよび試料直前のコリメータを見直し、十分な強度再現性を確保することに成功した

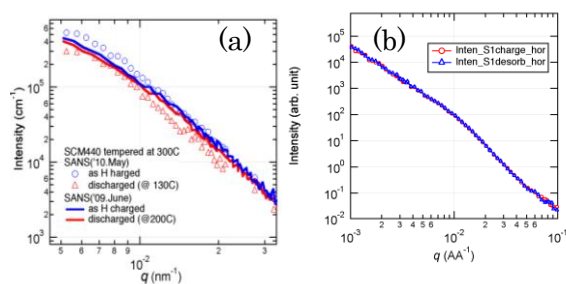


図 1 (a) 8mm 直径の小型試料における SANS 測定結果。赤：水素無し、青：水素有り。曲線とマーカーは複数回の測定を行ったもの。再現性が不十分であることがわかる。(b) 小型試料用に試料ホルダーと光学系を見直した結果。複数回の測定での再現性が担保された。結果、水素の有無によるソプロファイルはこの q 領域では観測されなかった

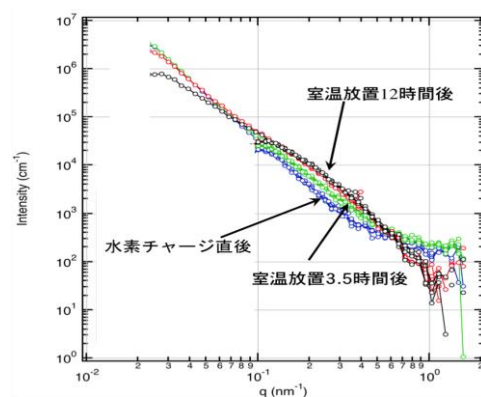


図 2 強ひずみ加工を行った純鉄に水素を電解チャージし、液体窒素から取出してから測定を行った SANS プロファイル。水素が最も多く含まれているチャージ直後 (青) で強度が弱く、3.5 時間後、12 時間後と強度が上昇する。

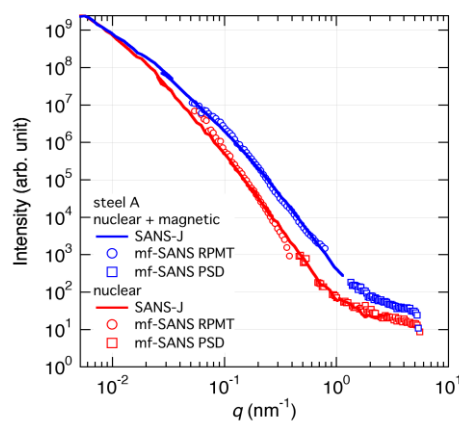


図 3 mfSANS を利用して測定した鉄鋼試料 SANS プロファイル (赤および青のマーカー、赤は核散乱、青は核散乱と磁気散乱の両方を含む)。曲線は SANS-J のデータ。mfSANS により 1nm^{-1} 異常の領域を簡便に測定できるようになった。

(図 1-b)。この光学系を用いて、散乱長パラメータから水素偏在状態の検出が 2008 年論文の NbC と鉄界面における偏析よりも観測が難しい VC 周りの偏在状態を測定したが観測される q (運動量変化、本報告では $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ と定義) 領域でははっきりした変化が観測できなかった。一方で、強ひずみ加工を行った純鉄試料については水素チャージによる顕著な強度変化が観測された (図 2)。その後の X 線も含めた検討で、この強度変化は 1 T の強磁場下でも残存するナノスケールの磁区構造が水素の吸脱により変化するものと考えられる。

前述の VC 周りの水素偏在状態の観測が出来なかった原因としては偏在度が感度限界を下回った可能性とともに、観測 q 領域が不十分であることも考えられる。特に、ナノスケール析出物界面への偏在状態や転位への偏在状態を検証するためには high- q 領域の充実が欠かせない。この目的で、通常の小角散乱測定装置 (原子力機構 SANS-J を使用) に加えて、high- q 領域の測定に適した小型中性子小角散乱装置 (mfSANS) の利用を北大と共同で進め、図 3 に示した通り、high- q 側の測定範囲の大幅な拡大に成功した。2011 年度はこれら、新規に整備した光学系、SANS 装置を用い、また、大強度パルス中性子源 J-PARC に設置され、同年度より稼働予定であった中小角散乱装置 (大観) を使用して、水素の有無によるプロファイル形状を検討予定であったが、定常炉中性子源、パルス中性子源とも 2011 年 3 月の震災により停止し、2011 年度は水素関連実験が行えなかった。

なお、大型施設のうち J-PARC については 2012 年 3 月より運転再開となり、現在、当初低の実験の一部を進行中である。また、今後の長期停止による中性子実験の停止という事象に対応するため、海外施設との連携および小型パルス中性子源の利用を進めており、今後は非常事態においてもある程度の実験を支障無く進め得る研究環境を構築中である。

(2) 各元素の見えやすさに相当する散乱長は X 線が原子番号に比例するのに対し、中性子では原子番号に対し、ランダムな値となる。このため、マトリクス中の第 2 相の散乱長密度は結晶構造と組成とに依存し、中性子と X 線で大きく異なる値となる。X 線および中性子小角散乱強度はこの散乱長密度の 2 乗に比例するため、両者の強度を比較することで観測しているスケール領域の第 2 相が出現しうるいくつかの相のうちどの相に相当しているのかやその相が平衡組成か否かを検討可能である。これを利用して炭化物や窒素化物など軽元素と関わる第 2 相粒子について、形成の極初期段階の存在状態を検討し

た。図 4 には 600°C および 700°C で焼き戻した V 添加鋼の SAXS および SANS プロファイルを示した。図に示したように 700°C の焼き戻しでは SAXS と SANS の散乱強度比は平衡組成の VC に相当する値 (~ 14) となったのに対し、焼き戻しにより明瞭な硬度上昇が認められるものの、電子顕微鏡観察では炭化物の形成が不明瞭な 600°C の焼き戻し材では直径が約 1 nm の極めて微細な析出物からの散乱プロファイルが観測され、かつ散乱強度比が平衡組成の VC に相当する値から逸脱した値となる。これは VC に多量の鉄が固溶したと解釈でき、サイズも考慮すると、VC 形成の前駆体形成に相当すると考えられる。

この散乱強度比を用いた検討は水素、酸素、炭素、窒素などの軽元素のナノスケールの偏在状態をバルク形状のまま検討できる強力なツールである。X 線で問題となっていた検出ガスによる smearing に起因する high- q 側プロファイルのゆがみも本研究において導入した位置敏感型半導体検出器により克服できた。この結果、基本ツールと解析手法の両者をほぼ確立した。(発表論文 1, 9, 14, 15, 19 に対応)

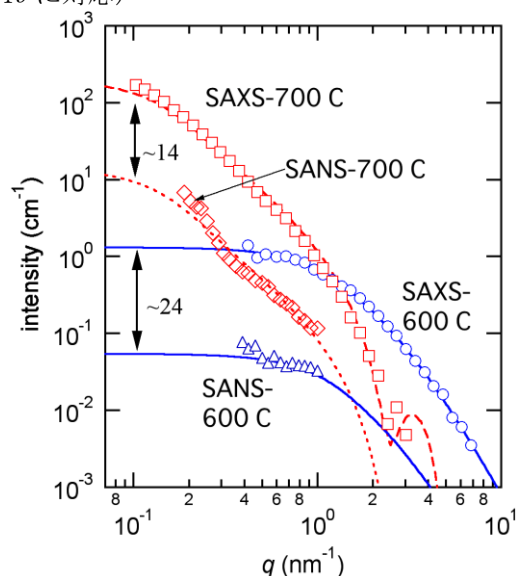


図 4 600°C および 700°C で焼き戻しを行った V 添加鋼の SANS および SAXS プロファイル。ともに絶対強度かを行っているため、散乱強度比が組成の情報を含んでいる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 19 件)

1. 大沼正人、「小角散乱法によるナノサイズ不均質の評価」, 表面科学, 33(2012), 278-283. (解説), 査読有
2. M. Koyama, E. Akiyama, T. Sawaguchi, D.

Raabe, K. Tsuzaki, "Hydrogen-induced cracking at grain and twin boundaries in an Fe-Mn-C austenitic steel", *Scripta Mater*, 66 (2012) 459-462, 査読有

3. Y. Nie, Y. Kimura, T. Inoue, F. Yin, E. Akiyama, K. Tsuzaki, "Hydrogen Embrittlement of a 1500-MPa Tensile Strength Level Steel with an Ultrafine Elongated Grain Structure", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43A (2012) 1670-1687, 査読有

4. E. Akiyama, "Evaluation of delayed fracture property of high strength bolt steels", *ISIJ International*, 52 (2012), 307-315, 査読有

5. Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, Y. Kinjo, S. Morooka, Y. Tomota, J. Suzuki, D. Yamaguchi, S. Koizumi, M. Sato, T. Shiraga, "Quantitative Analysis of inclusions in low carbon steel using small-angle X-ray and neutron scattering", *ISIJ International*, 52(2012), 457-463, 査読有

6. 大沼正人, 「金属組織研究への小角散乱の利用」、非破壊検査、60(2011), 86-92 (解説), 査読有

7. E. Akiyama, "Delayed Fracture of High Strength Steels under Atmospheric Corrosion", *Zairyo-to- Kankyo*, 60 (2011) 184-189. (解説), 査読有

8. E. Akiyama, "Delayed Fracture of High Strength Steels under Atmospheric Corrosion", *Corrosion Engineering*, 60 (2011) 148-155. (解説), 査読有

9. E. Akiyama, K. Matsukado, S. Li, K. Tsuzaki, "Constant-load delayed fracture test of atmospherically corroded high strength steels", *Applied Surface Science*, 257 (2011) 8725-8281, 査読有

10. E. Akiyama, S. Li, T. Shinohara, Z. Zhang, K. Tsuzaki, "Hydrogen entry into Fe and high strength steels under simulated atmospheric corrosion", *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 1799-1805, 査読有

11. Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, T. Murakami, H. Hatano, K. Sasakawa, A. Kitahara, J. Suzuki, "Quantitative Analysis of Precipitates in Vanadium-microalloyed Medium Carbon Steels Using Small-angle X-ray and Neutron Scattering Methods", *ISIJ International*, 51(2011), 1852-1858, 査読有

12. Y. Su, Y. Tomota, J. Suzuki, M. Ohnuma,

"Hydrogen behavior in an Ultrafine-Grained Electrodeposited Pure Iron", *ISIJ international*, 51(2011), 1534-1538, 査読有

13. E. Akiyama, K. Matsukado, M. Wang, K. Tsuzaki, "Evaluation of hydrogen entry into high strength steel under atmospheric corrosion", *Corros. Sci.*, 52 (2010), 2758-2765, 査読有

14. S. Li, E. Akiyama, Y. Kimura, K. Tsuzaki, N. Uno, B. Zhang, "Hydrogen embrittlement property of a 1700 MPa class ultra-high strength tempered martensitic steel", *Science and Technology of Advanced Materials*, 11 (2010) 025005, 査読有

15. S. Li, E. Akiyama, N. Uno, K. Hirai, K. Tsuzaki, B. Zhang, "Evaluation of delayed fracture property of outdoor-exposed high strength AISI 4135 steels", *Corros. Sci.*, 52 (2010) 3198-3204, 査読有

16. S. Li, Z. Zhang, E. Akiyama, K. Tsuzaki, B. Zhang, "Evaluation of susceptibility of high strength steels to delayed fracture by using Cyclic Corrosion Test and SSRT", *Corros. Sci.*, 52 (2010) 1660-1667, 査読有

17. 安原 久雄, 佐藤 馨, 田路 勇樹, 大沼 正人, 鈴木 淳市, 友田 陽, 「中性子小角散乱法による鉄鋼中ナノ析出物のサイズ評価」, 鉄と鋼, **96**, B15-19, (2010), 査読有

18. K. Suresh, M. Ohnuma, Y. Oba, N. Kishimoto, P. Das, T.K. Chini, "Probing Ar ion induced nanocavities/bubbles in silicon by small-angle x-ray scattering", *J. Applied Physics*, **107**, art#073504(2010), 査読有

19. M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S-W. Kim, T. Kaito, M. Inoue, H. Kitazawa, "A new method for quantitative analysis of the scale and composition of nanosized oxide in 9C-ODS steel", *Acta materialia*, **57**, 5571-5581(2009), 査読有

[学会発表] (計 14 件)

1. Ohnuma, Oba, Kozikowski, Koppoju, "Combined Use of Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering: SAS in Color (招待講演)", TMS2012(アメリカ材料系 3 学会 1 4 1 回年会)、合衆国 (オランダ), 2012/3/11-15

2. Ohnuma, Oba, Kozikowski, Wakabayashi, Sasakawa, Nakayama, Ishikawa, "Wetting process of β -FeOOH with Ti by Small-angle neutron and X-ray scattering", 21st Academic

Symposium of MRS-Japan 2011, 2011/12/19-21, 横浜情報文化センター

3. 大沼, 「中性子・X線小角散乱による鉄鋼材料の微細組織の観察 (招待講演)」, 2010年日本中性子科学会, 2010/12/09-11, 東北大学

4. 大沼, 「X線および中性子小角散乱による材料中のヘテロ構造の定量評価 (招待講演)」, 日本分析化学会第59年会, 2010/09/14-16, 東北大学

5. 大沼, Koppoju, 大場, 倉本, 古田, 「小角散乱によるゴムメタル組織のナノ不均質構造の解析 / 小角散乱によるゴムメタル組織のナノ不均質構造の解析」, 日本金属学会秋期講演大会, 2010/09/25-27, 北海道大学

6. 鈴木, 高田, 篠原, 奥, 吉良, 中谷, 稲村, 伊藤, 鈴木, 相澤, 新井, 大友, 杉山, 「J-PARC 中性子小中角散乱装置「大観」の開発と鉄鋼材料評価への応用」, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 2010/09/25-27, 北海道大学

7. Su, 友田, 鈴木, 大沼, "Microstructure and deformation behavior of an ultrafine-grained electrodeposited iron", 日本鉄鋼協会 秋季講演大会, 2010/09/25-27, 北海道大学

8. 大沼, 大場, Koppoju, 鈴木, 友田, 「鉄鋼材料研究への中性子小角散乱の利用」, 日本鉄鋼協会 秋季講演大会, 2010/09/25-27, 北海道大学

9. 鈴木, 高田, 篠原, 奥, 吉良, 中谷, 稲村, 伊藤, 鈴木, 相澤, 新井, 大友, 杉山, 「大強度型パルス中性子小中角散乱装置「大観」の開発 III」, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010/9/24, 大阪府立大学.

10. Ohnuma, Oba, Koppoju, "Small-angle scattering as a tool for quantitative microstructure analysis in steel research (招待講演)", The 5th International Symposium on the Characterization of Metal, 韓国金属学会 (Deagu), 2009/10/22

11. Ohnuma, Suzuki, Oba, Koppoju, "Small-angle scattering as a tool for quantitative analysis of precipitates in steels", SAS2009, 2009/09/13-18, オックスフォード大学 (イギリス)

12. Ohnuma, Suzuki, Ohtsuka, "Characterization

of Nano-oxide in ODS steels by alloy contrast variation method", SAS2009, 2009/09/13-18, オックスフォード大学 (イギリス)

13. Ohnuma, Suzuki, Tsuzaki, Wei, "Direct observation of Hydrogen trapped by nano-size carbide in steel", SAS2009, 2009/09/13-18, オックスフォード大学 (イギリス)

14. 鈴木, 高田, 篠原, 奥, 吉良, 鈴木, 相澤, 新井, 大友, 杉山, 「大強度型パルス中性子小中角散乱装置「大観」の開発 II」, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009/9/27, 熊本大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大沼 正人 (OHNUMA MASATO)

物質・材料研究機構・量子ビームユニット・主席研究員

研究者番号: 90354208

(2) 研究分担者

① 鈴木 淳市 (SUZUKI JUN-ICHI)

原子力研究機構・J-PARC センター・主任研究員 (2010 年まで: 2011 年度は出向のため、分担せず)

研究者番号: 40354899

② 津崎 兼彰 (TSUZAKI KANEAKI)

物質・材料研究機構・元素戦略センター・センター長

研究者番号: 40179990

③ 秋山 英二 (AKIYAMA EIJI)

物質・材料研究機構・元素戦略センター・主幹研究員

研究者番号: 70231834

④ 古坂 道弘 (FURUSAKA MICHHIRO)

北海道大学・工学研究院・教授

(2011 年度のみ分担)

研究者番号: 60156966

(3) 連携研究者

なし