

令和 2 年 7 月 9 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06852

研究課題名(和文) 結晶配向制御を用いた耐水素脆化超高強度鋼の開発とそのメカニズムの解明

研究課題名(英文) Hydrogen embrittlement-resistant upgradation and its mechanism of ultrahigh strength steel through texture control

研究代表者

徐 平光 (XU, Pingguang)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究副主幹

研究者番号：80554667

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：水素含有有り及び無しの高強度鋼板を用いて、引張変形の中性子回折実験を行った。引張結晶配向の形成が確認でき、更に水素含有有りの場合は無しの場合に比べて、上記の形成過程が加速していることが初めて観察された。水素含有有りの場合には、異なる配向を有する結晶粒の間の変形調和能力が一定程度に制限され、格子欠陥形成が促進されることで一部の結晶粒の変形が早くなり、他の結晶粒との調和変形が難しくなることで、均一伸び率が低くなることが解明された。また、鋼板の圧延方向では鋼板の横方向に比べて、良い耐水素脆化特性が示された。よって、集合組織を制御することで、水素脆化の方向性を改善することが可能であったと判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自動車などの軽量化のために超高強度鋼が急速開発されている一方、微量な水素による危険な延性低下現象が生じるメカニズムの解明が必要である。これまで多くの水素脆化学説があったが、その統合的な解明には、バルク材料を負荷しながら水素脆化破断に至る結晶配向を含むその場組織変形挙動が不可欠だった。本研究では、水素含有有無の条件は集合組織がある高強度鋼板の単軸変形挙動とその異方向特性に影響すること、また、集合組織制御によって、水素脆化の異方向特性が一定程度に改善される可能性があることを解明した。この研究が今後の超高強度鋼板の開発に応用され、将来的には地球温暖化問題の解決にも貢献していくと期待できる。

研究成果の概要(英文)：The hydrogen-charged and non-charged high strength steel plates were investigated using the neutron diffraction experiments of tensile deformation. The formation of tensile textures during the uniform deformation were both observed for two cases, however, the formation of fiber texture in the hydrogen-charged case was found much rapid than that in the non-charged case. Hydrogen reduces the cohesive strength of iron cubic cell atoms along crystallographic planes, which results into the lower cooperative deformation capability among various oriented grains and the rapid formation of crystal defects. Accordingly, the heterogeneous deformation occurs in some grains than the others, finally leads to a reduced uniform elongation rate. Moreover, the rolling direction of steel plate shows better hydrogen embrittlement resistance than the transverse direction, so that the texture optimization is found possible to improve the directionality of hydrogen embrittlement of steel plate.

研究分野：集合組織、鉄鋼材料、中性子回折

キーワード：集合組織 鉄鋼材料 水素脆化 中性子回折

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

近年、建設機械や産業車両の軽量化のために、超高強度中厚鋼板の研究開発は注目されている。部分的な原因は環境から製品内部への拡散水素による延性低下への対策が不可欠である (Takagi *et al.*, *Int. J. Automotive Eng.*, 2(2010): 7)。また、水素劣化機構の解明には、バルク材料を負荷しながら破断に至る結晶配向を含む延性低下の進行過程のその場観察が重要である (Takai, *Sanyo Tech. Rep.*, 22(2015): 14)。さらに、一般の棒鋼・線材 (Nie *et al.*, *Metal. Mater. Trans.*, 43A(2012):1670; Xu *et al.*, *Acta Metall. Sinica*, 51(2015):1297) に比べて、ほとんどの高強度鋼板は複雑な集合組織を有しているため、その拡散水素による延性低下の解明には集合組織の影響を考慮することが必要である (Onishi, *J. Japan Inst. Metals*, 34(1970):215; Zhang & Li, *Acta Metall. Sinica*, 18(1982): 402)。しかし、今までの拡散水素による延性低下の関連研究においては、高統計性を有するバルク集合組織に基づいた研究例はまだ不十分だった (Masoumi *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42(2017): 1318; Beres *et al.* *Int. J. Hydrogen Energy*, 42(2017): 14786)。

一方、中性子は鉄鋼材料に対し高い透過能を持つため、バルク材料の引張り変形挙動へのその場追跡 (Tomota *et al.*, *Acta Mater.* 52(2004): 5737) や、バルク材料の集合組織定量測定 (Xu *et al.*, *Mater. Trans.* 53(2012): 1831; Onuki *et al.*, *J. Appl. Crystal.*, 49(2016): 1579) に対して有効な分析技術として期待されている。原子力機構はこれらの分析技術を高度化開発しながら、金属材料の研究開発と応用評価にも貢献しようとしている。海外には中性子回折によるステンレス材中の結晶構造に及ぼす水素含有の影響に関する文献 (Hoelzel *et al.*, *Mater. Sci. Eng. A* 384(2004): 255) があるが、高強度鋼の水素劣化現象のその場実験例、特に集合組織を有する中厚鋼板に関する実験例はまだ見られなかった。

## 2. 研究の目的

そこで、本研究の目的は、1. 高強度中厚鋼板の拡散水素による延性低下の方向性特徴を評価し、その場中性子回折実験を通じて引張り変形中の結晶配向の変化挙動を解明する；2. 中性子回折による集合組織測定技術を高度化し、均一引張変形の前後のバルク集合組織を定量評価し、鋼板の拡散水素による延性低下に及ぼす集合組織の影響を解明する；3. 従来の電子顕微鏡技術などを通じて局所の結晶情報を採集し、中性子回折の実験結果と合わせて集合組織と水素チャージの影響を考察して、結晶弾塑性変形の観点から水素劣化機構を検討する。

## 3. 研究の方法

本研究では、0.13C-1.45Mn-0.21Si-0.56Mo (mass%) の成分を有する厚さ 12mm の高強度鋼板を使った。まず、図 1a のように鋼板の試料方位を定義することで、dog-bone 形状の引張試料と  $\phi 6\text{mm} \times 30\text{mm}$  の水素チャージ参考試料を切り出した。そして圧延方向 (RD)、斜め方向 (DD) と横断方向 (TD) に沿い、切り出した引張試料の両側端面に厚さ方向の線を刻み、引張実験中の試料方位を確認できるようにした。また、電子顕微鏡と電子後方散乱技術 (EBSD) を使い、鋼板のマイクロ組織の形態と結晶方位マッピング特徴を調べた。その結果として、焼き戻したラス・マルテンサイト (図 1b) の主な結晶方位は、結晶方位マッピング中の紫色が対応する  $\langle 111 \rangle // \text{ND}$  であることが確認された。

3% NaCl+50g/L  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液を使って水素チャージ実験を行った後、拡散水素を亜鉛メッキ手法でバルク材料に閉じ込めた。その後大強度陽子加速器施設 物質・生命科学実験施設 (J-PARC MLF) の工学材料回折装置「匠」で引張変形のその場中性子実験を行った。箔ひずみゲージを使って弾性ひずみを測りながら、弾性範囲には荷重制御 (Loading control) 方式で、塑性範囲には変位制御 (Displacement control) 方式でその場 step-by-step 単軸引張実験を行い、試料の引張方向 (軸

向：RD 試料の場合は RD を指す or TD 試料の場合は TD を指す)と厚さ方向(ND 方向)の中性子回折パターンを採集した。また、原子力機構が最近開発した「匠」飛行時間型中性子回折法による高立体角分解能な集合組織測定技術を高度化し、実験鋼板の変形無し状態の集合組織と引張破断した各試料の均一変形部分の集合組織を定量測定した。そのほか、理化学研究所の小型加速器中性子源 RANS に基づいて開発してきた中性子回折法による集合組織測定技術は、将来のものづくり現場で本研究の中性子回折実験の実現可能性を検討した。

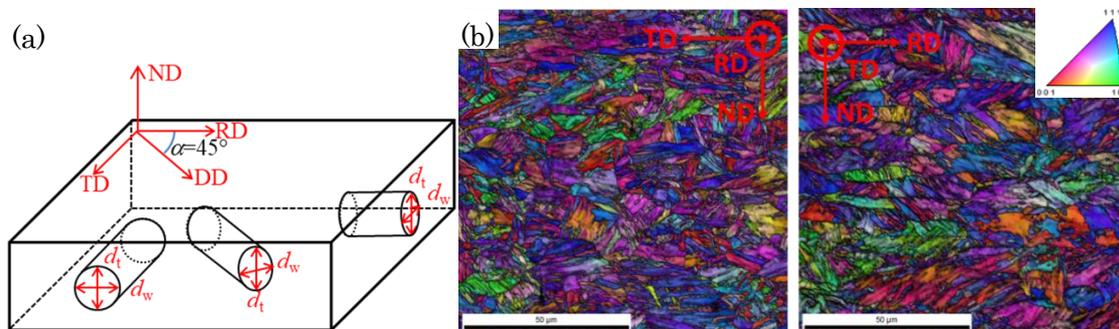


図1 (a)高強度鋼板の試料方位定義と引張試料の切り出し方法と(b)鋼板表面(ND 面)に参照した圧延方向と横断方向のマイクロ組織の結晶方位マッピング

#### 4. 研究成果

##### (1) 高強度鋼板の拡散水素による延性低下の異方向性

図2は、単軸引張変形の場合中性子回折実験で測定したひずみ・応力の関係曲線である。塑性変形段階の一時的な応力低下は、一定変位量に保持中の応力緩和・粘塑性変形現象が生じたためである。水素チャージ無しの場合、RD 試料は TD 試料より高い総伸び率が得られたが、前者のほうが引張強度は少し低かった。この力学特性の方向性は主に高強度鋼板の集合組織に影響されたものである。水素チャージをした場合、RD 試料の均一伸び率とそのチャージ無しの場合に比べて若干低くなったことに対し、TD 試料ではほぼ変わらなかった。一方、RD 試料と TD 試料の総伸び率は水素チャージによって共に低下した。これは、高強度鋼板の拡散水素による延性低下の異方向性を示している。

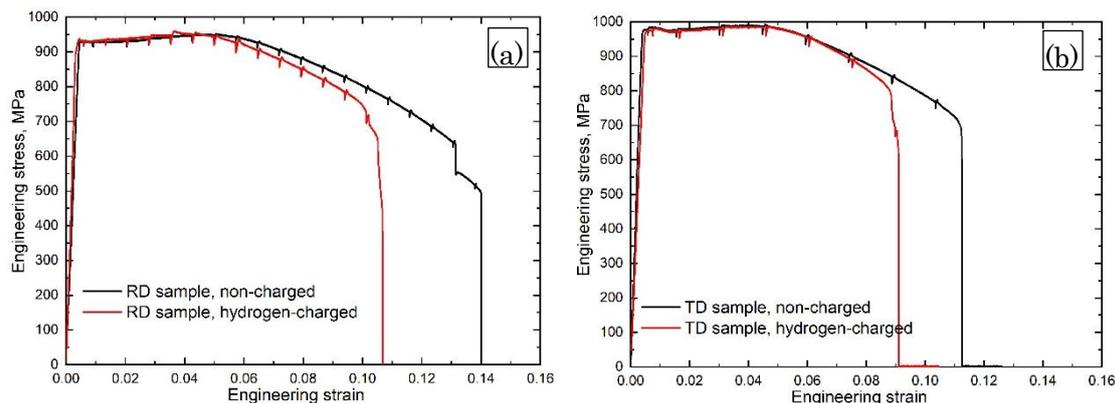


図2 高強度鋼板の単軸引張変形のひずみ・応力関係に及ぼす水素チャージの影響：(a)水素チャージ有り無しの RD 試料の単軸引張変形；(b)水素チャージ有り無しの TD 試料の単軸引張変形。

##### (2) 電子顕微鏡による均一変形した試料の主な結晶方位観察

図3は電子顕微鏡の EBSD 技術を用いて測定した均一引張変形した試料の ND 面を参照した断面マイクロ組織の結晶方位マッピングと KAM(Kernel Average Misorientation)マップである。水素

チャージ無しの RD 試料(図 3a)に比べ、水素チャージありの RD 試料(図 3b)と水素チャージ無しの TD 試料(図 3c)は $\langle 110 \rangle // ND$  方位を有する結晶粒の数が増え、水素チャージ有りの TD 試料(図 3d)ではもっとも多いことが判明した。また、KAM 値の場合にも、同じ順位で増加したため(図中の黄緑の部分が増加)、結晶欠陥が増えるであろうと推測できる。一般的に、体心立方体(BCC)構造を有する鋼板は $\langle 110 \rangle // ND$  結晶配合の分布密度が高いほど、均一伸び率が低下するようになる。これらの結晶方位の特徴は高強度鋼板の引張り変形の異方向性にほぼ対応している。

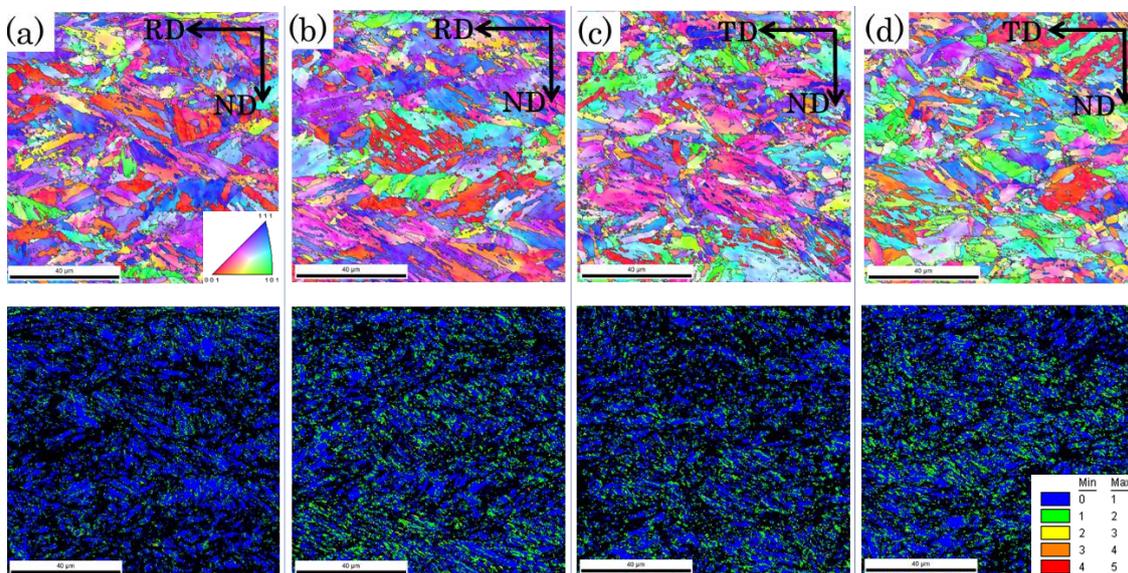


図 3 均一引張変形した試料の ND 面に参照した断面マイクロ組織の結晶方位マッピング(上)と KAM マップ(下) : (a)RD 試料、水素チャージ無し ; (b)RD 試料、水素チャージ有り ; (c) TD 試料、水素チャージ無し ; (d) TD 試料、水素チャージ有り。

### (3) 中性子回折による均一変形した試料の集合組織評価

図 4 は、高強度鋼板の試料方位定義(図 1a)に基づき、中性子回折による集合組織測定技術を用いて、高強度鋼板の初期集合組織と各引張試料の最大均一変形までの引張変形集合組織の(110)と(200)極点図を示した。RD 試料の軸方向に引張すると、 $\langle 110 \rangle // RD$  結晶方位、即ち、(110)極点図の RD 方向、時計の 12 時方向)に結晶が回転し、 $\langle 200 \rangle // TD \sim \langle 200 \rangle // ND$  結晶方位(即ち、(200)極点図の赤道線付近、時計の 3 時方向 $\rightarrow$ 9 時方向に通し)に結晶が分散した。水素チャージ無し(引張ひずみ :  $\epsilon=5\%$ )と水素チャージ有り(引張ひずみ :  $\epsilon=4\%$ )の集合組織(図 4b と図 4c)が近似しているため、水素チャージによって結晶回転が早く進むということが判明した。

一方、TD 試料の軸方向(TD 方向)に引張すると、 $\langle 110 \rangle // TD$  結晶方位(即ち、(110)極点図の TD 方向、時計の 3 時と 9 時方向)に結晶が回転し、 $\langle 200 \rangle // ND$  結晶方位(即ち、(200)極点図の円心)から極点図の円周に傾け $\chi=45^\circ$ の同心円(赤い破線に示す)に結晶が分散することが判明した。しかし、水素チャージ有りの場合は結晶回転が速いため、水素チャージ無しの場合と同じの均一変形ひずみでも、チャージ有りの(200)極点図の結晶方位はかなり集中していた。これは、 $\langle 200 \rangle // ND$  集合組織は水素チャージ有り TD 試料が低い総伸び率で破断に至る原因となった。

結論として水素含有有りの場合には、異なる配向を有する結晶粒の間の変形調和能力が一定程度に制限され、格子欠陥形成が促進されることで、一部の結晶粒の変形が早くなって他の結晶粒との調和変形が難しくなり、結果的に均一伸び率が低くなるということが解明された。したがって、集合組織の制御によって、水素劣化の方向性を改善することが可能であることが示された。

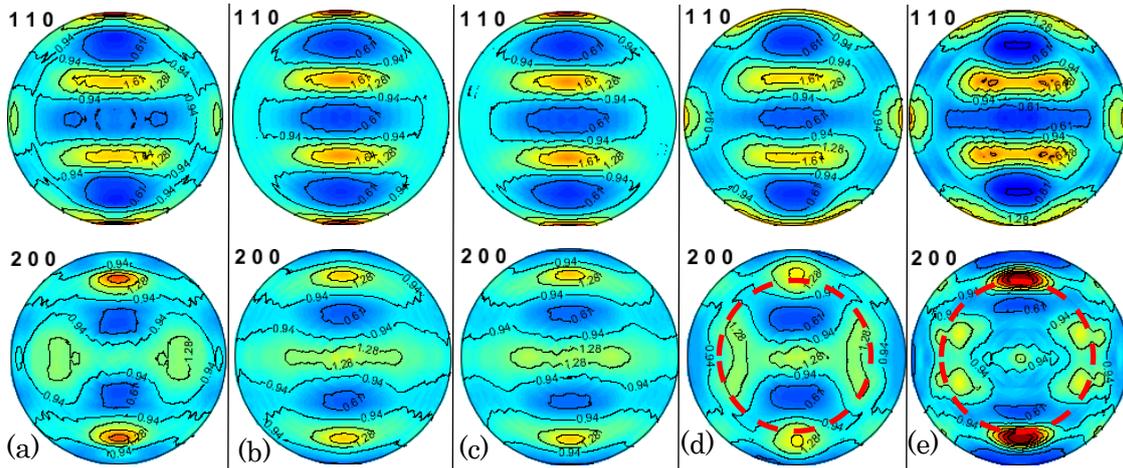


図4 高強度鋼板の初期集合組織と各引張試料の最大均一変形までの引張変形集合組織：(a)高強度鋼板の初期集合組織、 $I_{max}=2.60$ ,  $I_{min}=0.35$ ; (b)水素チャージ無しの RD 試料の変形集合組織、 $I_{max}=2.63$ ,  $I_{min}=0.41$ ; (c)水素チャージ有りの RD 試料の変形集合組織、 $I_{max}=2.73$ ,  $I_{min}=0.38$ ; (d)水素チャージ無しの TD 試料の変形集合組織、 $I_{max}=2.02$ ,  $I_{min}=0.41$ ; (e)水素チャージ有りの TD 試料の変形集合組織、 $I_{max}=3.15$ ,  $I_{min}=0.26$ 。

#### (4) まとめ

本研究は、高強度鋼板の拡散水素による延性低下の異方向性を確認し、その異方向性と集合組織の関係を解明したものである。水素チャージにより結晶回転が速くなり、また集合組織によってその回転の速度が変わることが初めて判明した。

鋼板の圧延方向は鋼板の横方向に比べて、良い耐水素劣化特性が示された。現在我々は、これらの研究結果に基づいて高強度鋼板の集合組織を上手く制御し、耐水素劣化超高強度鋼の開発とそのメカニズムの解明に関する更なる展開に取り込んでいる。

また、本研究を通して、鉄鋼材料の水素劣化研究のような重要課題に対し中性子回折の有効性を示して中性子回折技術の幅広い利用を開拓し、将来的には地球温暖化問題の解決にも貢献できると期待されている。さらに、原子力機構や理化学研究所において中性子回折による集合組織測定技術が高度化され、高信頼性を有するバルク集合組織測定にも適用する環境が整備されてきた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 P.G. Xu, S. Harjo, M. Ojima, H. Suzuki, T. Ito, W. Gong, S.C. Vogel, J. Inoue, Y. Tomota, K. Aizawa, K. Akita	4. 巻 51
2. 論文標題 High stereographic resolution texture and residual stress evaluation using time-of-flight neutron diffraction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of applied crystallography	6. 最初と最後の頁 746-760
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1107/S1600576718004004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 P.G. Xu, Y. Ikeda, T. Hakoyama, M. Takamura, Y. Otake, H. Suzuki	4. 巻 53
2. 論文標題 In-house texture measurement using a compact neutron source	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of applied crystallography	6. 最初と最後の頁 444-454
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1107/S1600576720002551	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 P.G. Xu, Y. Ishijima, H. Qiu
2. 発表標題 Elastoplastic deformation behavior of textured high strength steel after hydrogen charging studied by neutron diffraction
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第176回秋季講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 徐平光, 石島暖大, 邱海, 諸岡聡, S.ハルヨ
2. 発表標題 中性子回折法を用いた集合組織を有する高張力鋼板の水素脆化挙動評価
3. 学会等名 日本中性子科学会第18回年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 徐平光、S. ハルヨ、鈴木裕士、井上純哉
2. 発表標題 ひずみ・応力 + 集合組織の同時評価技術とその応用研究の最前線
3. 学会等名 日本鉄鋼協会シンポジウム「材料強度特性のミクロ組織メカニクス - X 線・中性子の新しい視点 - 」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 P.G. Xu, J. Inoue, W. Gong, S. Harjo, H. Suzuki, K.Akita
2. 発表標題 High Orientation Resolution Texture and Residual Stress Measurement of Multilayered Steel Using Neutron Diffraction
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第174回秋季講演大会、北海道札幌市
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 徐平光, 井上純哉, S.ハルヨ, 鈴木裕士, 秋田貢一
2. 発表標題 中性子回折を用いた複層鋼板の集合組織と残留応力テンソル測定
3. 学会等名 日本金属学会分科会第1回金属・無機・有機材料の結晶方位解析と応用技術研究会公開講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 P.G. Xu, Y. Ishijima, H. Qiu, S. Morooka, W. Gong, S. Harjo
2. 発表標題 Effect of Hydrogen Charging on Anisotropic Tensile Deformation Behavior of High Strength Steel Plate
3. 学会等名 J-PARC Symposium 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徐平光, 高村正人, 池田義雅, 角田竜之介, 箱山智之, 岩本ちひろ, 大竹淑恵, 鈴木裕士
2. 発表標題 鉄鋼材料の集合組織測定研究に関する大型中性子施設とRIKEN小型中性子源の連携
3. 学会等名 2019年度理研シンポジウム2019: 小型中性子源がインフラ・ものづくり現場の非破壊評価分析を変える(招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	石島 暖大  (Ishijima Yasuhiro)  (70391323)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究副主幹   (82110)	
研究協力者	邱 海  (Qiu Hai)  (50391214)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点 設計・創造分野・主幹研究員   (82108)	
研究協力者	諸岡 聡  (Morooka Satoshi)  (10534422)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究副主幹   (82110)	