

2016A1543

BL28B2

## 白色マイクロビーム波長分散型 X 線回折を用いた水素吸収・放出の材料組織構造に及ぼす影響その場分析技術の検討

### Investigation of In-situ Observation Thechnique of Structural Changes with Hydrogen Absorption and Desorption in Steels using White X-ray Microbeam

土井 教史<sup>a</sup>, 佐藤 眞直<sup>b</sup>  
Takashi Doi<sup>a</sup>, Masugu Sato<sup>b</sup>

<sup>a</sup>新日鐵住金(株), <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>NSSMC, <sup>b</sup>JASRI

鉄鋼材料にとって、腐食環境下で進行する水素脆性は重要な問題である。水素脆性は、水素が鋼材中に侵入することで進行する。その侵入挙動は鋼材内部応力の分配状況により影響をうけると考えられている。XRD 法では、鋼材内部の応力分配状況と、水素侵入による構造変化のいずれも計測可能であることから、鉄鋼材料への水素侵入状況下での局所構造変化計測技術を検討した。結果、数 10  $\mu\text{m}$  の結晶組織を有する材料中の 10  $\mu\text{m}$  程度の領域から、水素侵入による構造変化の検出に成功した。

キーワード： 水素脆性、構造材料、白色 X 線回折

#### 背景と研究目的：

省資源、環境保護の観点から輸送用機器や社会インフラ分野において、高強度鉄鋼材料の利用が切望されている。高強度鉄鋼材料の普及のためには、環境からの侵入水素による脆性破壊を克服する必要がある。この水素脆化に至る過程には不明な点が多く、現状は、荷重と使用環境からの侵入水素量の関係から適用可否を判断し、使用制限をかけている。高強度鋼の普及のためにも、水素脆性に優れた鋼材の開発が切望されている。

水素脆性の進行は、水素が鋼材中に侵入することで進行する。その侵入挙動には、鋼材の内部応力分配状況が大きく影響をおよぼすと考えられている。一方、水素は、材料中に侵入することで、すくなくとも結晶格子を膨張させることが知られている。XRD 法では、鋼材内部の応力状況、水素侵入による構造変化のいずれも計測可能であると考えら、材料組織中での内部応力状況と侵入水素による構造変化状況を詳細に調べることで、鉄鋼材料の水素脆性感受性を引き下げる材料開発が期待される。

そのため、鋼材への水素侵入状況を再現、制御したうえで、組織中の各部の XRD 測定技術について検討した。材料組織中局所の結晶構造解析は、白色マイクロビーム X 線を用いることで可能である。電気化学セルを作製し、電気化学的水素チャージ条件のもとで、白色 X 線回折法を用い、構造変化を追跡した。

#### 実験：

試料には、Fe(99.99%,ニラコ)および、Ni-40Cr 材を用意した。Fe 試料の結晶粒サイズは 300  $\mu\text{m}$  程度、Ni-40Cr 材は 30  $\mu\text{m}$  程度である。それぞれ、結晶粒程度の厚さに調整した。

測定には BL28B2 の回折計を用い、電気化学的水素チャージできる電気化学セルを設置し、pH8.6 のホウ酸緩衝溶液を用い、電気化学的に水素チャージしながら XRD 変化を測定した。水素チャージは、定電位電解により行った。その際の測定手順は以下である。試料を、光学顕微鏡を併用してビーム照射位置を制御する試料位置制御システムを用い、電気化学セル中に入れた試料を、ステージ上に透過配置で設置した。入射ビームは 4 象限スリットを用いて 10  $\mu\text{m}$  サイズに成形した白色 X 線を使用した。検出器には 2 次元検出器フラットパネルセンサー (FPS) と半導体検出器 (SSD) を併用した。

試料からの回折 X 線はそのラウエパターンを FPS を用いて画像データとして測定し、そのパ

ターンから検出された回折線の回折角を導出した。その後、SSD を導出された回折角の位置に移動させて回折線のエネルギーを分析し、得られたエネルギーと回折角から回折格子面の面間隔 ( $d$  値) を精密化した。こうして導出した各結晶粒の  $d$  値を、水素チャージ下および、解放下で測定し、水素侵入環境したでの微細組織の構造を評価した。

結果：

Fe, Ni-40Cr 材を用い、水素チャージ前、チャージ中、チャージ後での測定を実施した。水素チャージ中の試料位置変動が想定以上に大きく、測定場所にずれが生じた。また、Fe 試料は、試料厚さの影響であるのか、本質的に水素侵入量が少ないためか、有効な XRD 変化が計測されなかったため、Ni-40Cr 材のみの結果を示す。

Fig.1 にはグレインマップを、Fig.2 には、Ni-40Cr 材のチャージ前後で測定した XRD から算出された各測定点での  $d$  値の変化量をチャージ後からの差として示した。水素チャージ前後で位置ずれが生じたため、チャージ前の測定位置との対比がうまくできていないため、チャージ中の状態を基準として、チャージ終了後の格子定数との差として示した。結果、測定全点での構造変化の追跡には成功していないが、多くの点で、チャージ中から、チャージ終了することで、0.1%程度の格子定数減少が検出された。

次回以降で、水素チャージ前の状態との対比を示したい。また、Fe 試料では水素チャージによる構造変化が検出されなかった理由として、Ni-40Cr 試料に比較して厚い試料が災いした可能性もあり、次回以降、30  $\mu\text{m}$  程度に調整した試料での計測をこころみ、確認したい。

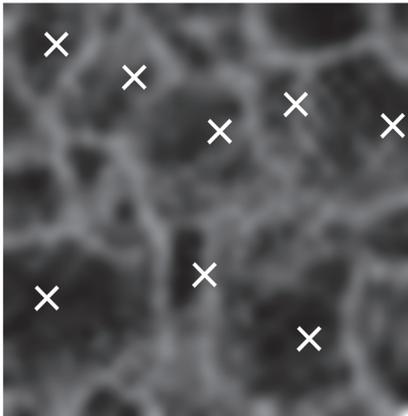
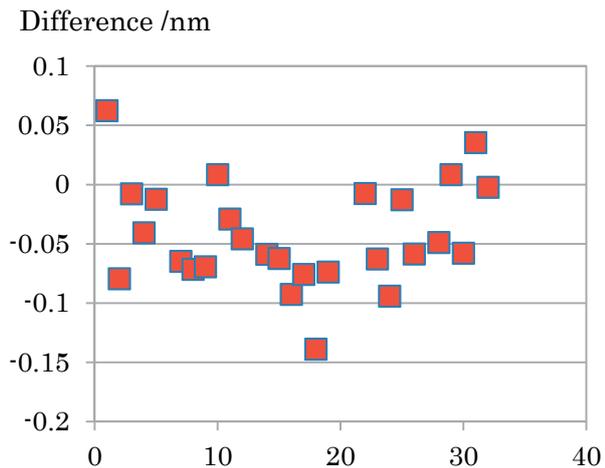


Fig.1 Ni-Cr 合金から得られたグレインマップ。



各測定点で抽出された XRD スペクトル  
Fig.2 測定各点での水素チャージ前後での格子定数差。

まとめ：

水素チャージによる材料中の局所構造変化の追跡を行った。水素の格子内への侵入による構造変化が XRD 変化として検出された。一方、試料全体の位置変動も大きく、今のところ精密な解析にはいたっていない。今後、解析を継続するとともに、測定上の対策を検討したい。また、有効な差が見いだせなかった Fe 試料についても、試料再調整の上、次回以降で再度計測を行う。