

# X線吸収分光法による鋼中固溶炭素の局所構造解析

西堀麻衣子, 二宮翔

九州大学

## 1. はじめに

鉄鋼材料の時効現象は、耐デント性の向上に有効な焼付硬化などに利用されている。炭素を過飽和に固溶したフェライト鋼（低炭素鋼）は、80 °C以下での低温熱処理により著しい硬度上昇（時効）が生じることが報告されている<sup>[1]</sup>。これは、フェライト鋼中で均一に分散している炭素が拡散し、炭素濃化領域（炭素クラスタ）を形成することに起因すると考えられている。近年、3次元アトムプローブによる炭素クラスタの直接観察が試みられ、炭素濃化領域を捉えることに成功している<sup>[2,3]</sup>。しかしながら、得られる情報は炭素分布に限られており、その形成・成長機構を議論するには至っていない。

本研究では、低炭素鋼の低温時効挙動を炭素原子に着目したダイナミクスで理解することを目的とし、時効にともなう低炭素鋼中の炭素の化学状態変化を軟X線吸収分光測定により追跡した。さらに、得られたC-K吸収端NEXAFSスペクトルから局所構造情報を抽出することを試みた。

## 2. 実験

### 2-1 試料

低炭素鋼はAbeらの組成（表1、C含有量は0.045 wt.%、0.21 at.%）に基づいて作製した<sup>[4]</sup>。冷延板を973 K（フェライト-セメンタイト二相域に該当）のソルトバス中で20分間保持して溶体化処理を行った後、水焼入れした。その後、323 Kに設定したオイルバス中において、20分から16日間の熱処理（時効熱処理）を施し測定試料とした。なお、時効の進行を防ぐため、時効熱処理後の試料は測定まで-40 °Cの冷凍庫にて保管した。

表 1 試料組成 (wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Al	N
0.045	0.015	0.34	0.020	0.017	0.038	0.006

### 2-2 実験方法

放射光X線を用いた光電子分光測定は、SAGA-LS BL10により実施した。入射X線のエネルギーを変えながら測定することで、同一視野での深さ分解測定を行った。C-K吸収端（284.2 eV）NEXAFSスペクトルは、SAGA-LS BL12およびSPring-8 BL27SUにおいて、全電子収量法および部分蛍光収量法により収集した。なお、両測定ともに、測定前に最大粒径15 μmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ラッピングフィルムを用いて表面汚染・酸化層を研磨除去した。

## 3. 結果及び考察

### 3-1 深さ分解光電子分光による試料表面組成の定量評価

試料表面の腐食層は研磨により取り除くことができるが、研磨直後に試料の最表面に生じる自然酸化層および汚染炭素は必ず存在する。そのため、測定したC-K吸収端NEXAFSスペクトルは、バルク中に存在する炭素とこれらが混合した情報になることが予想される。そこで、物質中の光電子の平均自由行程を利用し、入射X線のエネルギーを変えながら同一箇所からのスペクトルを測定することで、研磨後の表面状態の深さ分解分析を試みた。

図1、2および3はそれぞれ、十分に表面研磨を施した試料に対して測定したFe<sub>2p3/2</sub>、O<sub>1s</sub>およびC<sub>1s</sub>狭域スキャンスペクトルを示す。これにより、表面酸化層の厚さは1.78 nm以上2.90 nm未満であること、表面には相当量の汚染炭素が存在することが明らかとなった。つまり、十分に研磨を施し腐食層を取り除いた試料表面は、炭素による汚染層、オキシ水酸化鉄層、酸化鉄層、バルク鉄の4層で構成されることが明らかとなった<sup>[4,5]</sup>。

炭素原子はオキシ水酸化鉄層と酸化鉄相層にも存在するため、表面から数nm程度の領域でのC-K吸収端NEXAFS測定ではバルク中に存在する炭素の状態を正しく理解することが困難であることが予想される。また、表面から数10 nmより深い領域での測定では、表面のオキシ水酸化鉄層や酸化鉄相層中に存在する炭素とバルク中に存在する炭素の状態が混合した情報が得られることに注意が必要となる。

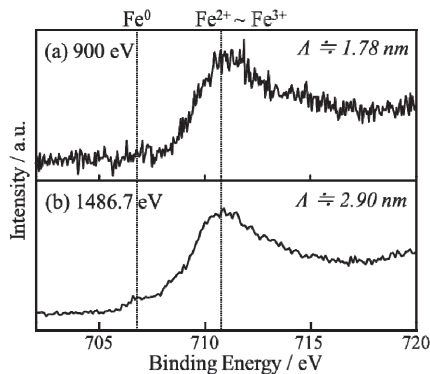


図1 Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>狭域スキンスペクトル

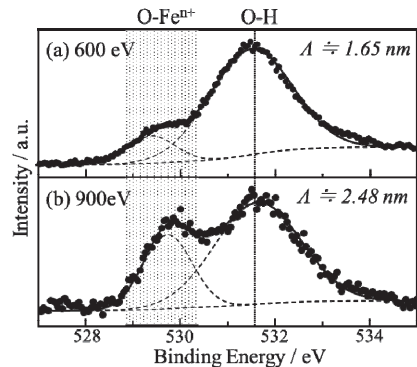


図2 O<sub>1s</sub>狭域スキンスペクトル

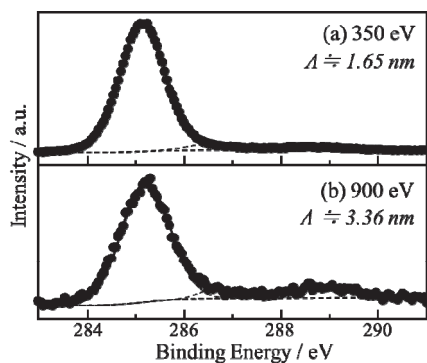


図3 C<sub>1s</sub>狭域スキンスペクトル

### 3-2 C-K吸収端NEXAFS測定による鋼中炭素の状態変化の抽出

深さ分解光電子分光測定から、本研究で計測するC-K吸収端NEXAFSスペクトルには、鋼中の固溶炭素に加え、酸化や汚染層に起因する炭素の化学状態が含まれることが分かった。そこで、目的とする固溶炭素の化学状態のみを抽出するために、本研究では基準となる状態のスペクトルからの変化を評価した。

図4に溶体化直後(0m)のC-K吸収端NEXAFSスペクトルを基準としたスペクトル形状変化(相関係数)と、ビッカース硬度変化の熱処理時間依存性を示す<sup>6)</sup>。相関係数 $r$ は

$$r = \langle f', g' \rangle$$

より求めた。ここで $f'$ および $g'$ は規格化したスペクトル、 $\langle \cdot, \cdot \rangle$ は内積である。相関係数とビッカース硬度変化の傾向に、明瞭な相関関係が認められた。10<sup>4</sup>秒付近で硬度上昇とともに相関係数が不連続に変化しており、ここで炭素クラスタが形成したと考えられる。また、時効硬化中は相関係数の値が変化しておらず、炭素クラスタが秩序ある局所構造を維持することで硬度を保つことが示唆された。10<sup>6</sup>秒付近で硬度低下とともに相関係数が変化したことから、この期間に炭素クラスタがε炭化物へ相転移することが考えられる。一方熱処理初期では、硬度が変化しないにもかかわらず相関係数が変化していた。相関係数の変化は炭素の化学状態が変化していることを意味し、この変化は炭素クラスタの形成に関与した動的な過程を捉えていることが示唆される。

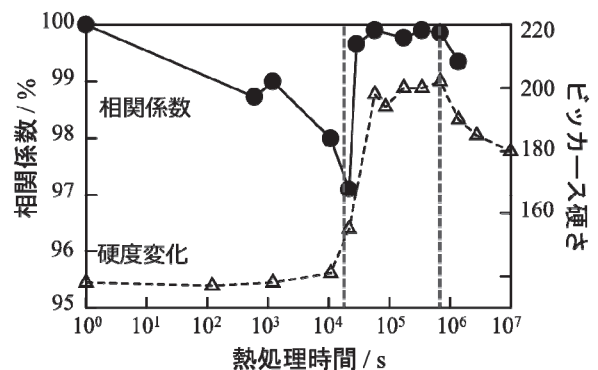


図4 熱処理にともなうスペクトル形状(相関係数)とビッカース硬さの相関

### 3-3 Natoliの法則に基づく鋼中固溶炭素の結合長比の導出

C-K吸収端NEXAFSスペクトルでは、標準化定理に基づくパラメータの制限により、ピークフィッティングによる広域X線吸収微細構造(EXAFS)解析を行うことができない。そこで、Natoliの法則

$$(\delta - V_0)r^2 = const$$

に基づくC-Fe結合長比の解析を検討した。ここで、 $\delta$ はピーク位置、 $V_0$ は分子内ポテンシャルである。固溶炭素は $D_{4h}$ 点群を有しており、 $\langle 110 \rangle$ と $\langle 001 \rangle$ 方向と

のC-Fe結合でピーク位置が分裂することが予想される。<110>, <001>方向の結合をそれぞれ $r_{<110>}$ ,  $r_{<001>}$ , 対応するピーク位置を  $\delta_{<110>}$ ,  $\delta_{<001>}$ とし、定数を消去して整理すると

$$\frac{r_{<110>}}{r_{<001>}} = \sqrt{\frac{\delta_{<001>} - E_0}{\delta_{<110>} - E_0}}$$

となる。したがって、これらのピークの相対位置の変化を解析すれば、結合長の変化を抽出できる可能性がある。図5に本解析を低炭素鋼のC-K吸収端NEXAFSスペクトルに適用した結果を示す<sup>6)</sup>。なお、結合長比変化 $k$ は溶体化ままの試料から取得したスペクトルより算出した結合長比変化からの相対変化により評価した。

$$k = \frac{(r_{<110>}/r_{<001>})_{heat} - (r_{<110>}/r_{<001>})_{sol}}{(r_{<110>}/r_{<001>})_{sol}} \times 100$$

$10^4$ 秒付近からC-Fe結合長比 $k$ が減少し始めることがわかった。この時間は、炭素クラスタが形成される時間と対応する。つまり、炭素クラスタの形成により局所的に炭素濃度が増加することでC-Fe<001>結合が伸長し、bct構造に変態したと解釈できる。このことが、炭素クラスタによる硬度上昇の一因となりうることが示唆された。

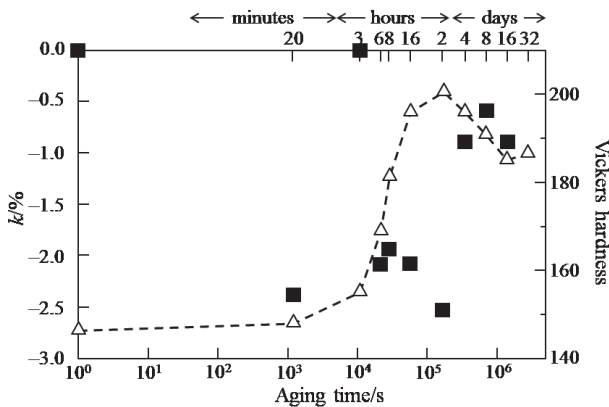


図5 熱処理にもなうC-Fe結合長比の変化

#### 4. まとめ

323Kに設定したオイルバス中で熱処理時間を制御した0.21 at.%炭素を含む低炭素鋼に対し、C-K吸収端NEXAFS測定を実施した。スペクトル形状の類似性を示す相関係数を求めた結果、相関係数はビッカース硬度と連動して変化することが明らかとなった。8時間付近では硬度上昇とともに相関係数が不連続に変化しており、炭素濃化領域の形成が示唆された。一

方、炭素濃化領域形成前では、硬度変化が生じないにも関わらず相関係数が変化しており、炭素濃化領域の形成に関連した動的な過程を捉えていることが示唆された。さらに、NEXAFSスペクトルからC-Fe結合長比を求めたところ、熱処理時間に応じてC-Fe<001>結合が伸長し、bct構造に変態することが明らかとなった。本研究の結果は、C-K吸収端NEXAFS測定が、多成分で構成されたフェライト鋼中に固溶した炭素のダイナミクスや局所構造情報を抽出するのに有用な手法であることを示しており、今後、本手法を用いることで低炭素鋼における時効硬化機構の本質的な解明に繋がると考えられる。

本研究は日本製鉄株式会社 澤田英明博士、木下恵介博士、大同大学 高田健教授と共同で行いました。

#### 参考文献

- [1] H. Abe, "Carbide Precipitation During Ageing Treatment", *Scand. J. Metall.*, **13**, 226 (1984).
- [2] C. Zhu, A. Cerezo, G. D. W. Smith, "Carbide characterization in low-temperature tempered steels", *Ultramicroscopy*, **109**, 545 (2009).
- [3] Y. Kobayashi, J. Takahashi, K. Kawakami, *CAMP-ISIJ*, **28**, 307 (2015).
- [4] 二宮翔, 神谷和孝, 為則雄祐, 鶴田一樹, 岡島敏浩, 吉村大介, 澤田英明, 木下恵介, 西堀麻衣子, "軟X線吸収分光法によるフェライト鋼中微量固溶炭素の化学状態観察", *鉄と鋼*, **104**, 628 (2018).
- [5] K. Ninomiya, K. Kamitani, Y. Tamenori, K. Tsuruta, T. Okajima, D. Yoshimura, H. Sawada, K. Kinoshita, M. Nishibori, "Observation of Chemical State for Interstitial Solid Solution of Carbon in Low-carbon Steel by Soft X-ray Absorption Spectroscopy", *ISIJ International*, **60**, 114 (2020).
- [6] K. Ninomiya, K. Kamitani, Y. Tamenori, K. Tsuruta, K. Takata, H. Sawada, K. Kinoshita, M. Nishibori, "Analysis of the dynamic behavior and local structure of solid-solution carbon in age-hardened low-carbon steels by soft X-ray absorption spectroscopy", *Materialia*, **14**, 100876 (2020).