

(様式第 5 号)

放射光 X 線光電子分光による低炭素鋼の表面化学状態評価 Investigation of chemical state on the surface of low-carbon steel using synchrotron radiation X-ray photoelectron spectroscopy

西堀 麻衣子¹・二宮 翔¹・神谷 和孝²

Maiko Nishibori¹・Kakeru Ninomiya¹・Kazutaka Kamitani²

九州大学大学院総合理工学府 1・九州大学先導物質化学研究所 2
Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアルユースを除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

表面状態を制御した低炭素鋼に対し光電子スペクトルの波長依存性を測定し、得られたスペクトルから低炭素鋼表面に存在する酸化層等の厚さを評価することを試みた。特に、表面露出時間にもなう表面酸化膜の厚さ変化や時効処理時間による酸化状態変化を検討した。その結果、最表面には水酸化鉄と炭素が存在しており下層に酸化鉄が存在すること、および、分析深さが深くなるに従い炭素以外の結合が生じることが明らかとなった。

Thickness of oxide layer on the surface of low-carbon steel was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. In particular, thickness change of the surface oxide film depending on surface exposure time and the oxidation state which changed by aging treatment time were considered. As a result, it was found that ferric hydroxide and carbon exist in uppermost surface and iron oxide exists in lower layer. Moreover, it was suggested that the chemical bond which is not carbon occurs with the analysis depth.

2. 背景と目的

炭素を過飽和に固溶したフェライト鋼（低炭素鋼）は、室温時効により炭素の再分配が生じるため著しい加工硬化が見られることが Abe により報告されている[1]。この原因として、 ϵ -carbide にも cementite にも帰属されない low-temperature carbide の析出が指摘されており、電子線回折の結果から low-temperature carbide は Fe_{32}C_4 の構造を持つと推測されている。一方で、Kobayashi らは最近、フェライト鋼の室温時効硬化は、炭素が濃化した領域（カーボンクラスタ）を形成することに起因すると報告している[2]。このように、室温時効硬化時におけるフェライト鋼中固溶炭素の析出形態は未だ明らかになっておらず、強化機構を直接議論する結果は得られていない。本研究では、時効によるフェライト鋼中固溶炭素の局所構造変化を明らかにすることで、時効硬化機構を本質的に理解することを目指している。

フェライト鋼中炭素の析出挙動を明らかにするためには、従来の顕微鏡法では捉えられない化学状態の動的変化を追跡する必要がある。そこで我々は、NEXAFS 測定により時効にもなう炭素の化学状態を動的に追跡することを試みている。これまでの測定から、C-K NEXAFS スペクトルから対象とするフェライト鋼中固溶炭素に起因する変化のみを抽出できること、また、C-K NEXAFS スペクトル

ルシミュレーション結果を用いて炭素の具体的な局所構造を定性的に解析できることを明らかにしている。しかしながら、これまでの測定で得られたスペクトルには表面酸化や試料に付着した不純物の影響を含んでおり、結果を正しく評価するためには、これらの影響を把握する必要がある。

本課題では、表面状態を制御した低炭素鋼に対し光電子スペクトルの波長依存性を測定し、得られたスペクトルから低炭素鋼表面に存在する酸化層等の厚さを評価することを目的とする。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

【測定試料】

本研究では、フェライト鋼中の固溶炭素量を0.045wt.%とし、添加元素としてMn、Si、P、Alを含む低炭素鋼を準備した。準備した低炭素鋼を50°Cで16時間あるいは16日間時効処理した後、表1に示す処理を施した。

表1 処理工程の概要

ラベル	処理工程
①16 日時効-研磨後 1 日	16 日時効材を鏡面研磨し 1 日間保持
②16 日時効-研磨後 14 日	16 日時効材を鏡面研磨し 14 日間保持
③16 時間時効-研磨後 1 日	16 時間時効材を鏡面研磨し 1 日間保持

上記処理を施した試料は、測定実施日までディープフリーザーで保持した。なお、試料厚は1mmt、大きさは7mm角程度とした。

【実験方法】

表1の処理を施した試料に対し、実験室光源（Al-K α 線）を用いたXPS、および、BL10に備え付けのARPES測定装置を用いたSR-PES測定を実施した。入射X線のエネルギーは、350eV、600eV、900eVおよび1486.7 eVとした（1486.7 eVは実験室光源Al-K α 線でのエネルギー）。測定はC1sおよびO1s結合を対象とした。

4. 実験結果と考察

図1に16日時効-研磨後1日試料に対するXPSおよびSR-PES測定で得られたC1sおよびO1sスペクトルを示す。

O1sスペクトルでは、文献[3]で報告されている自然酸化膜が生成しているものと考えられる。具体的には、530 eV付近がFeO*OH+Fe₂O₃に、532eV付近がFeOO*Hに帰属されることが示唆される。文献[3]では、オキシ水酸化鉄FeOO*Hが最表面に形成し、その下層に酸化鉄相FeO*OH+Fe₂O₃相が形成することが報告されている。この報告に従うと、分析深さの浅い測定条件では532eVのオキシ水酸化鉄に起因するピークが強く現れ、分析深さが深い測定条件では530eVの酸化鉄相に起因するピークが強く現れることが予想される。本測定結果はこの予想を支持するものであり、研磨後に生じる自然酸化膜の最表面には水酸化鉄相が存在し、その下層には酸化鉄相が存在することが明らかとなった。

一方、C1sスペクトルでは、全ての入射X線エネルギーにおいて約284.5~285 eVにcarbonのピーク、および288eV付近に小さなピークが確認できた。これらは、分析深さが浅い（エネルギーが低い）ほどcarbonのピーク強度が高くなる一方で、分析深さが深い（エネルギーが高い）ほど288eV付近のピーク強度が強くなる特徴を示した。このことから、carbonは最表面に存在しているものを捉えていることが明確であり、つまり最表面には汚染による炭素が付着していることを示している。288eVのピークは比較的内部に存在する炭素に起因していると考えられるが、現在のところピークアサインには至っていない。また、最も分析深さが深い測定で得られたスペクトルにおいて、炭素のピークのショルダー（286.5 eV付近）に強度上昇が見られた。このピークは最も分析深さが深い測定でしか観察できておらず、固溶炭素を捉えている可能性が考えられる。現状では解析には至っておらず、今後検討を進める。

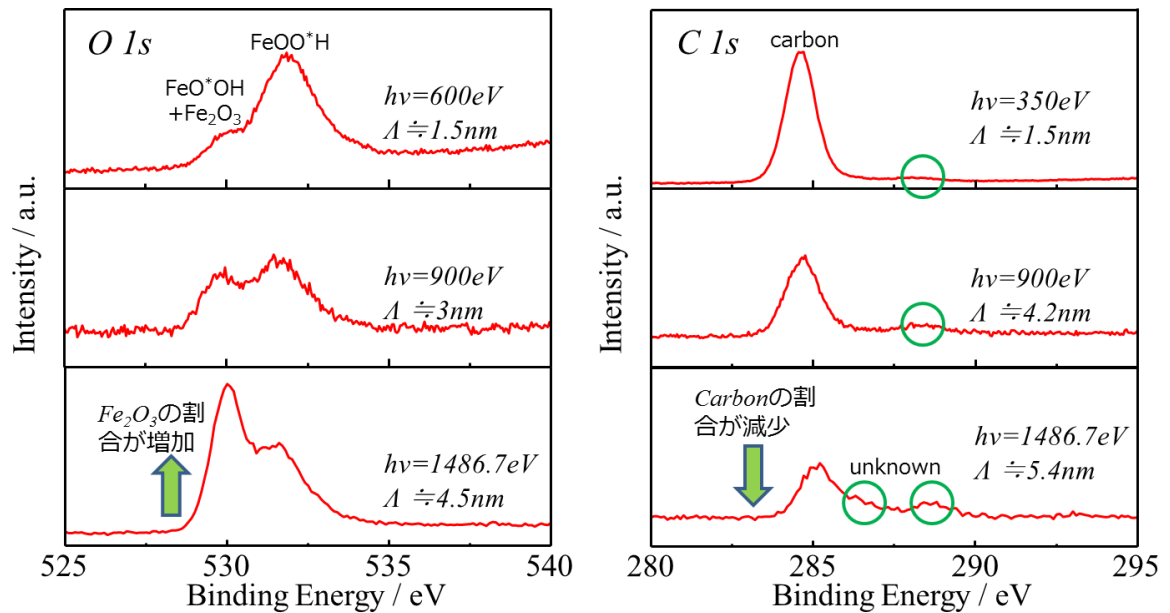


図1 16日時効-研磨後1日試料に対するXPSおよびSR-PES測定で得られたC1sおよびO1sスペクトル

5. 今後の課題

本測定から、表面酸化や試料に付着した不純物の影響を定性的に捉えるだけでなく、自然酸化膜の厚さやその時間変化を定量的に見積もることができた。今後はこれらの結果をNEXAFSスペクトル処理へフィードバックし、スペクトルシミュレーションへ定量的な値を盛り込むことで、バルク炭素の真の変化のみを抽出することを目指す。

6. 参考文献

- [1] H. Abe, Scand. J. Metall., 13, 226 (1984).
- [2] Y. Kobayashi, J. Takahashi, K. Kawakami, CAMP-ISIJ, 28, 307 (2015)
- [3] S. Suzuki, et al., Surf. Interface. Anal., 30, 372 (2000).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- 1) 二宮翔, 為則雄介, 岡島敏浩, 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の時効硬化過程の観察」, 日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部合同学術講演会, 熊本 (2017年6月)
- 2) 二宮翔, 西堀麻衣子, 「軟X線吸収分光法によるFe₃Cの局所構造解析」, 一般社団法人日本鉄鋼協会第173回春季講演大会, 東京 (2017年3月)
- 3) 二宮翔, 岡島敏浩, 為則雄介, 西堀麻衣子, 「吸収端近傍X線吸収微細構造による遷移金属炭化物の局所構造解析」, 第30回日本放射光学会, 兵庫 (2017年1月)

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

フェライト系耐熱鋼、軟X線XAFS、固溶窒素、固溶炭素、化学状態評価

9. 研究成果公開について

- ① 論文 (査読付) 発表の報告 (報告時期: 2019年10月)