

(様式第5号)

軟 X 線吸収分光による低炭素鋼の時効挙動観察 Investigation of aging behavior in low-carbon steel by soft X-ray absorption 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）

フェライト鋼中固溶炭素の析出挙動と時効硬化の相関を明らかにするために、NEXAFS測定により時効にともなう炭素の局所構造変化を追跡することを試みた。特に、スペクトルに対する表面酸化や試料に付着した不純物の影響を詳細に調べるとともに、時効によるスペクトルの変化を検討した。その結果、鏡面研磨試料のC-K NEXAFSスペクトルは露出したバルクの表面を観察していること、および、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が明らかとなった。

The local structure change of interstitial solid solution of carbon in low-carbon steels has been discussed by C-K near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra in order to clarify the relationship between the precipitation process and the age hardening. We investigated the effect of oxidation layer on the surface of sample and observed the NEXAFS spectra change with heat treatment. The NEXAFS spectra of the polish sample was reflecting the surface of the bulk sample. And it suggests that the C-K NEXAFS spectra can observe the change of the target solid solution of carbon in ferric steel.

2. 背景と目的

マルテンサイト化された工業用低炭素鋼は、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の析出が推測されている。一方で、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も考えられている[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。そこで我々は、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を試みている。

本課題では、時効にともなう炭素の化学状態・局所構造変化をNEXAFSにより追跡する。特に、得られた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するために、研磨処理による表面酸化の影響を詳細に検討する。この結果とC-K NEXAFSスペクト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明らかにすることを目指す。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

【測定試料】

表1 本研究で用いた試料の組成 (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Al	N
実用鋼(文献模擬)	0.045	0.015	0.34	0.020	0.0170	0.038	0.0060

表1に本課題で用いた試料組成を示す。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を含むものとした。

測定試料は以下の手順で作製した。Cを含むFeを真空溶解、熱間圧延し、所定の温度で溶体化処理を行った後、水冷によってCが固溶したフェライトを得た(0.045C材)。得られた合金インゴットは、測定箇所に応じて切り出した後、鏡面研磨を行って測定試料(溶体化まま)とした。なお、溶体化まま試料は測定実施日まで液体窒素中で保持し、測定直前に試料表面の清浄化を実施した。なお、試料厚は1mm、大きさは7mm角程度とした。

【実験方法】

測定はBL10に備え付けの分析システムを用いて実施し、C-K吸収端のNEXAFSスペクトルを電子収量法によって測定した。試料の表面酸化の影響を除去するために、測定直前に試料表面を研磨し清浄化処理を施した。また、過飽和固溶炭素を含むフェライト鋼は室温での時効効果が報告されているため、測定中は試料温度を200K程度に冷却した。

【解析方法】

取得データは、Athenaソフトウェアを用いてバックグラウンド処理を実施した[3]。また、非経験的自己無撞着実空間多重散乱計算コードであるFEFFを用いてNEXAFSスペクトルのシミュレーションを行い、測定スペクトルとの比較を行った。

4. 実験結果と考察

図1に、(1)エミリー紙による研磨(研磨傷有り)、(2)鏡面研磨、(3)表面腐食を模擬し表面酸化処理を施した溶体化まま0.045C材に対するC-K吸収端NEXAFSスペクトルを示す。なお、284~287eVのエネルギー領域については、光学系に由来する汚染炭素の影響を除去することができなかったため、本測定では議論しない。これより、表面研磨の状態により289eVおよび294eV付近のスペクトル変調が変化することがわかった。酸化処理を施した試料と研磨試料では289eVに見られるピーク位置が異なっており、研磨試料では高エネルギー側にシフトすることがわかった。また、研磨紙料では、294eV付近のC-C(σ^*)結合に起因するブロードなピークの強度が減少した。さらに、鏡面研磨試料では、289eV付近のピークがよりシャープになった。このことは、鏡面処理を施すことで試料の比表面積が小さくなり、酸化層の影響が相対的に小さくなったことが考えられる。

これらの結果から、鏡面研磨試料のC-K NEXAFSスペクトルは、少なくとも腐食層の影響を除去できており、露出したバルクの表面を観察していると考えられる。

図2にオイルバス中において80°Cで熱処理した0.045C材のC-K吸収端NEXAFSスペクトルを示す。なお、これらの試料は

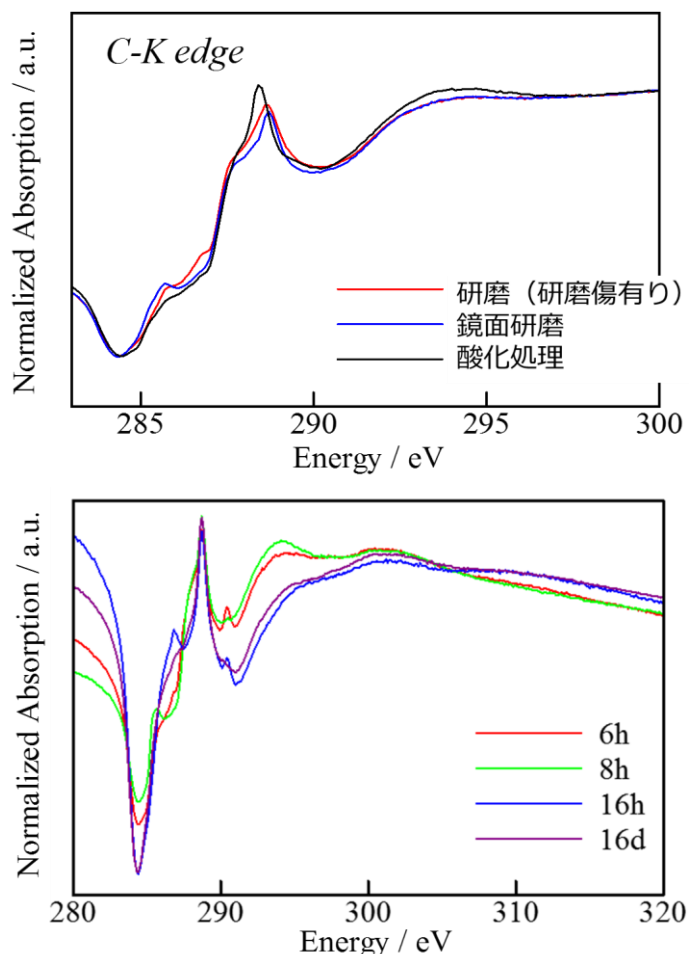


図2 オイルバス中で80°Cで熱処理した0.045C材のC-K吸収端NEXAFSスペクトル。測定中の試料温度は200Kとした。

すべて鏡面研磨を行っており、バルクが露出した状態での表面を観察していると考えられる。そのため、このスペクトルは、自然酸化膜中に存在する炭素に関する情報とバルク中の固溶炭素に関する情報を含んでいることに注意が必要である。測定中における鋼中炭素の拡散を止めるために、試料温度は 200K に冷却した。この結果から、熱処理にともなう C-K NEXAFS スペクトル変化は、熱処理時間に応じて(1)6h、(2)8h、(3)16h 以上の 3 つの領域に分けられる傾向があることが示唆される。また、これらのスペクトルは表面酸化処理によって顕著な変化が見られた 289eV 付近のピークが大きく変化しており、この領域の変化がフェライト鋼中に固溶した炭素の変化に対応している可能性が示唆される。

5. 今後の課題

本結果から、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が明らかとなった。しかしながら、本測定で得られる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。今後は、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定量的に評価し、NEXAFS スペクトル処理へフィードバックする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] B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Rad., 12, 537 (2005).

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)

無し

8. キーワード

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