



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン研究成果公報

(様式第 6 号)

課題番号 : 1806046F

B L 番号 : BL11

X 線吸収分光による低炭素鋼固溶元素の化学状態評価 Chemical state analysis of solid solution element in low-carbon steel by X-ray absorption spectroscopy

西堀 麻衣子・二宮 翔
Maiko Nishibori・Kakeru Ninomiya

九州大学大学院総合理工学府
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu
University

1. 概要

低炭素鋼中のマンガン-炭素間の相互作用を明らかにするために、低炭素鋼中 Mn の K 吸収端 XAFS スペクトル形状の熱処理時間依存性を検討した。その結果、熱処理時間に依存した Mn-K XAFS スペクトル形状変化は確認されず、そのスペクトルは bcc-Fe に Mn を置換した系でよく再現できることがわかった。このことから、熱処理により Mn-C ダイポールの量は変化しないことが示唆された。

(English)

In order to clarify the interaction between manganese and carbon in low carbon steel, the heat treatment time dependence of K absorption edge XAFS spectral shape of Mn in low carbon steel was investigated. As a result, Mn-K XAFS spectra have not changed with aging time. Furthermore, the spectral shape was simulated by the solution Mn in bcc-Fe model. Therefore, it was suggested that the amount of Mn-C dipole is constant through the aging treatment.

2. 背景と目的

材料やエネルギーの高効率利用は、自動車産業における重要な課題である。特に、自動車の燃費向上に直結する車体の軽量化には、易加工性と強度が両立した鋼板の開発が鍵となる。加工性に優れた低炭素鋼は、80°C 以下での時効熱処理により炭素濃化領域（炭素クラスタ）が生じ、著しく硬化することが報告されている^[1]。

我々は炭素クラスタの形成を引き起こす要因として、固溶炭素の拡散速度の空間的不均一性に注目している。拡散速度の空間的不均一性を生じる機構の一つとして、トラップサイトと固溶炭素との引力的相互作用による拡散速度鈍化が考えられる。第一原理計算から、Mn は合金元素の中で唯一 C と引力的な相互作用を有すると報告されている^[2]。つまり、トラップサイトの候補として Mn を考えると、Mn 周囲で炭素の拡散が鈍化することで炭素クラスタの形成が生じる可能性がある。そこで、低炭素鋼中のマンガン-炭素間の相互作用を検討するために、Mn-K XAS 測定を実施するとともにシミュレーションスペクトルとの比較を行った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

本研究では、フェライト鋼中の固溶炭素量を0.045 mass%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（Table 1）。準備した低炭素鋼をオイルバス中50°Cで所定時間熱処理を施した後、測定実施日まで液体窒素中で保持し、測定直前にアルミナ研磨紙を用いて表面酸化被膜を除去した。

過飽和固溶炭素を含むフェライト鋼は室温で時効が進行するため、測定中は試料温度をペルチェ冷却ステージにより-20 °C程度に保持した（Fig.1）。

Mn-K 吸収端（6539 eV）XAFS スペクトルは SDD 検出器を用いた部分蛍光収量法で測定し、得られたスペクトルは Athena によりバックグラウンド処理を施した。

測定した XAFS スペクトルが示す局所構造を解釈するため、第一原理計算による XANES スペクトルシミュレーションを実施した。本研究では、密度汎関数理論（DFT）に基づく構造最適化計算を行った後、全多重散乱理論に基づく XANES スペクトルシミュレーションを実施した。構造最適化計算には第一原理擬ポテンシャル法に基づく Quantum Espresso コードを使用した^[3]。交換相関汎関数には一般化密度勾配近似（PBE-GGA）を、擬ポテンシャルは Vanderbilt のウルトラソフト型を使用した^[4,5]。

XANES スペクトルシミュレーションは、全多重散乱理論に基づく FEFF コードを使用した^[6]。本研究では、ポテンシャルをマフィンティン近似として取り扱った。励起状態は乱雑位相近似（RPA）により記述し^[7]、交換ポテンシャルは Hedin-Lundqvist 近似を採用した^[8]。SCF 計算に用いたクラスタ半径は基本的には 5.0 Å、溶質原子間・クラスタ間相互作用を検討する際は 8.0 Å とした。全多重散乱計算に用いるクラスタ半径は 8.0 Å とし、X 線と電子との相互作用は双極子近似の範囲で取り扱った。

Table 1. Chemical composition of the studied low-carbon steel

	C	Si	Mn	P	S	Al	N
0.045C (mass%)	0.045	0.015	0.34	0.020	0.0170	0.038	0.0060

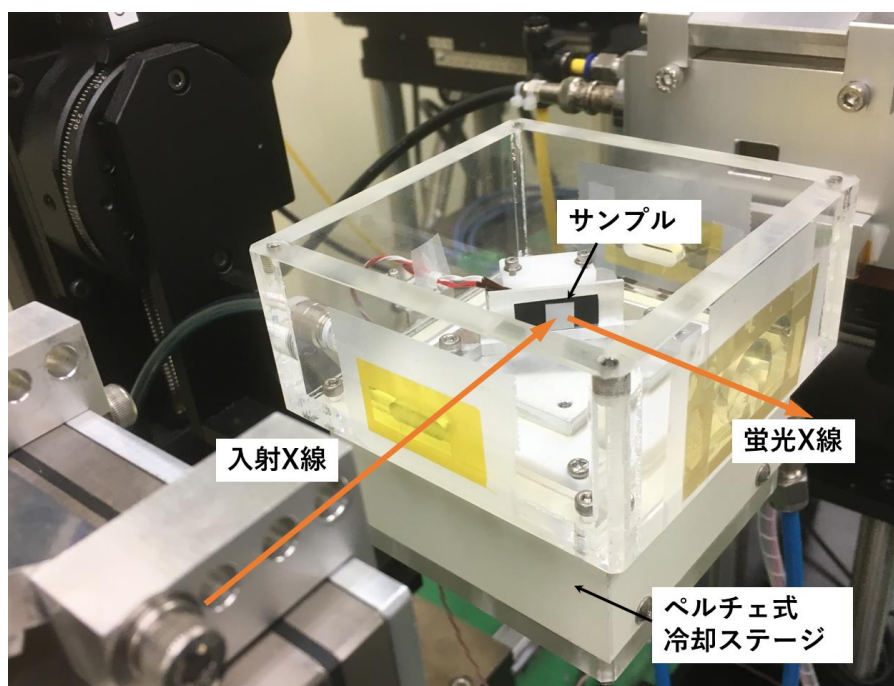


Fig.1 Measurement setup with cooling stage

4. 実験結果と考察

本研究に用いた低炭素鋼には、様々な合金元素が含まれており (Table 1)、これらの存在により、生成される炭化物や組織形態は大きく変化する。炭素クラスタの形成に際し、Mn-C ダイポールが関与しているという説がある。Abe は、低炭素鋼の焼入れ直後に Mn-C ダイポールが多数導入され、時効とともに Mn-C ダイポールが分解し、そこから放出された炭素が炭素クラスタを形成することを述べている [1]。本研究で用いた供試材に含まれる Mn 含有量は 0.34 mass% であり、個数密度は 0.3 個/nm³ と見積もることができる。これは炭素クラスタの個数密度よりも 10⁵ 倍多く存在していることとなり、Mn-C ダイポールを起点とした核形成により炭素クラスタが形成される可能性は十分にありえると考えられる。第一原理計算より、Mn は遷移金属元素の中で唯一炭素と引力的相互作用を有することが報告されている [2]。このことも、Mn-C ダイポール形成の可能性を支持するものである。

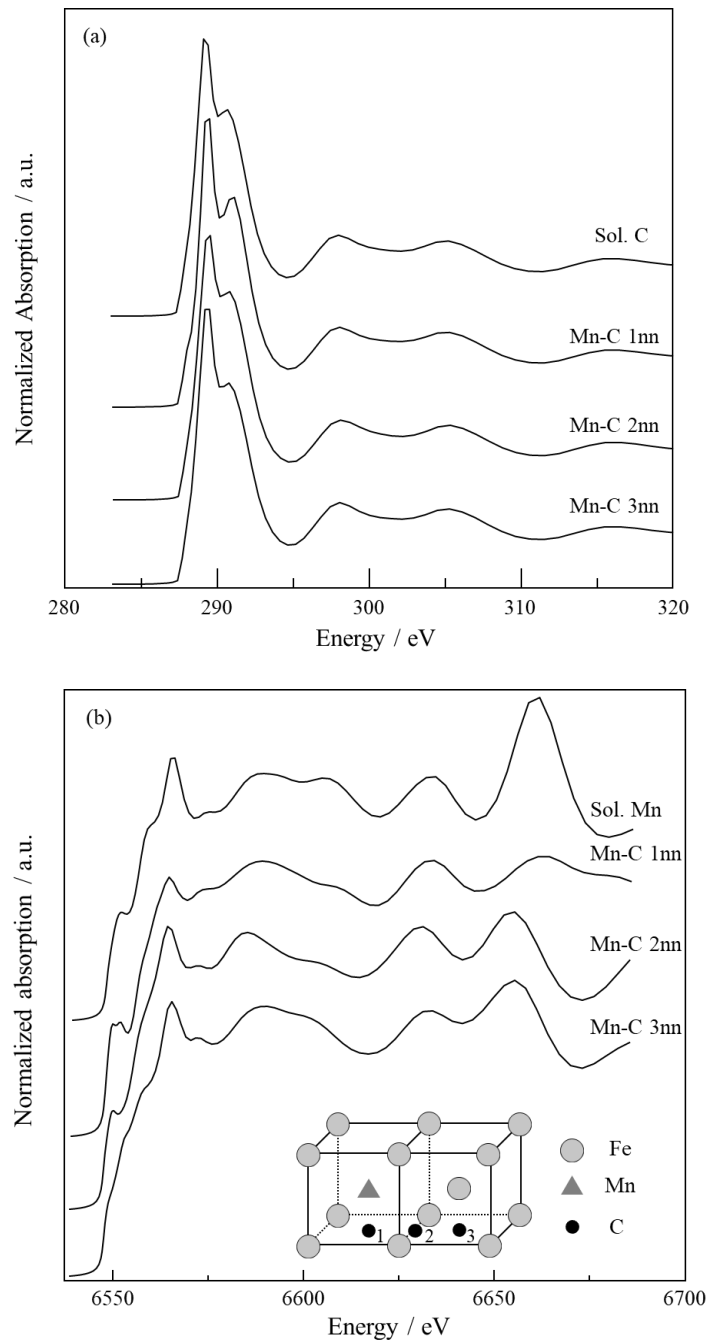


Fig.2 C-K NEXAFS(a) and Mn-K XANES spectra(b) determined through XANES spectral simulation by FEFF.

Mn-C ダイポールを形成している場合、Mn や C の X 線吸収スペクトルに影響を及ぼすことが考えられる。そこでまず、Mn-C ダイポールの影響が Mn-K XAFS スペクトルにどのような影響を与えるかを、スペクトルシミュレーションにより検討した。Fig.2 に Mn-C ダイポールを形成した際の C-K(a)および Mn-K(b) XAFS シミュレーションスペクトルを示す。なお、図中の sol. C と sol. Mn は、bcc-Fe 中でそれらの元素が孤立して固溶した状態を示す。Mn-C 1-3 nn は、Mn と C 間の距離が第一から第三近接位置にある状態を示す。C-K NEXAFS スペクトルシミュレーションにおいては、すべての構造モデルにおいてスペクトル形状に変化がみられなかった。一方で、Mn-K XAFS スペクトルにおいては、Mn-C ダイポールが形成するとスペクトル形状に変化が見られるとともに、Mn-C の位置関係によってもスペクトル形状が変化することがわかった。ここで、Mn-C ダイポールを形成しても C-K NEXAFS スペクトルにおいて変化がほぼ見られなかったのは、Fe と Mn は原子番号が隣であり電子状態の変化が小さいことに加え Mn が Fe 位置に置換しても配位環境がほぼ変化しないためであると考えられる。一方 Mn-K XAFS スペクトルで変化が見られた理由は、Mn を中心に構造を考えると、何も存在しなかった格子間位置に新しく炭素原子が存在することで大きく構造が緩和するためと考えられる。以上より、Mn-C ダイポールが多量に形成される場合、Mn-K XAFS スペクトル形状に何らかの変化が観察されると期待できる。

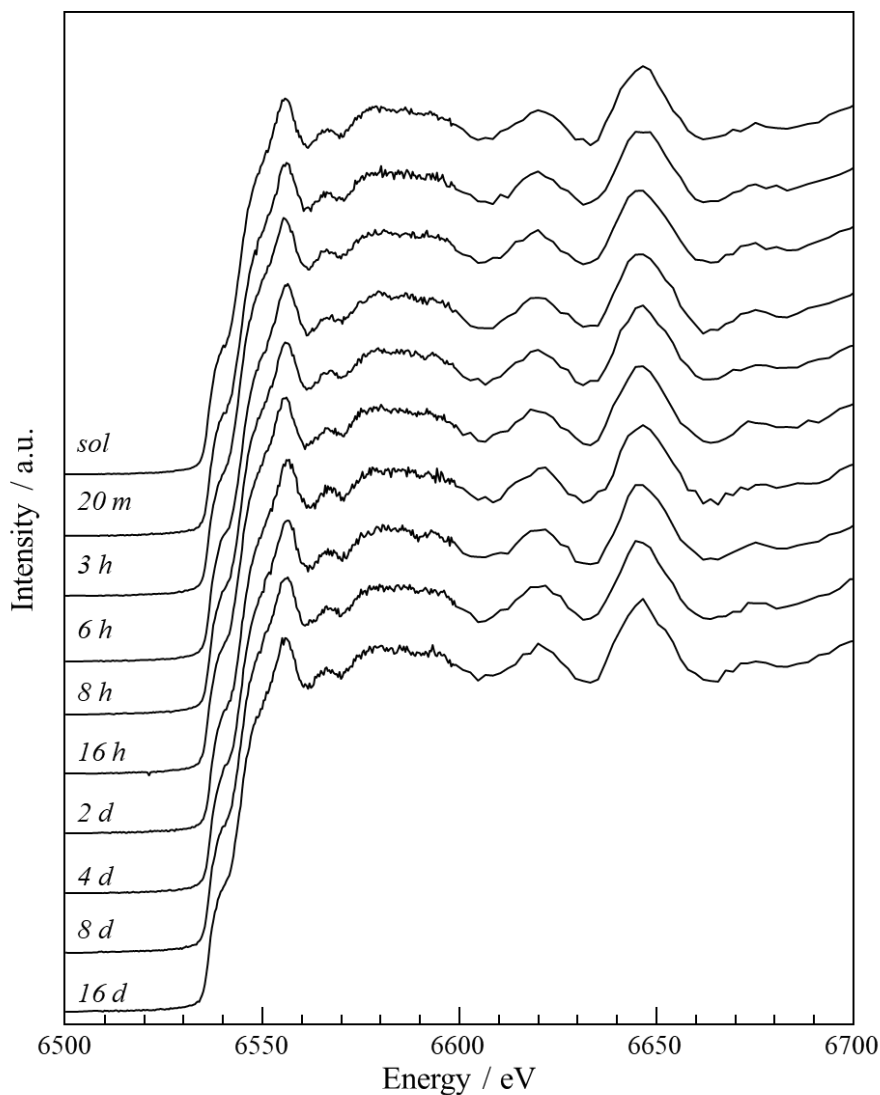


Fig.3 Mn-K XANES spectra of low-carbon steel by PFY method.

一定時間熱処理を施した試料の Mn-K XAFS 測定スペクトルを Fig.3 に示す。測定した XAFS スペクトルからは、熱処理時間に応じた形状の変化を確認することはできなかった。したがって、本研究では大多数の固溶 Mn の局所構造は、熱処理を通して変化しなかったと考えられる。ここで、測定した Mn-K XAFS スペクトルには、6650 eV に特徴的な大きなピークが見られた。Fig. 2(b) に示すシミュレーションで求めた Mn-K XAFS スペクトルと比較すると、Mn が固溶したモデル (sol. Mn) に同様のピークが存在することがわかった。また、スペクトル形状を全体を通じて比較しても、sol. Mn モデルから求めたシミュレーションスペクトルと非常に類似していることが明らかとなった。したがって、低炭素鋼中に存在する Mn の平均情報としては、熱処理を通じて α -Fe 中に単独で固溶した Mn の状態から変化しないことが考えられる。

5. 今後の課題

熱処理を通じて低炭素鋼中固溶 Mn の状態に変化が見られなかったことから、炭素クラスタ形成に対する主たる要因ではない可能性が考えられる。別の微量元素の影響とともに、新たな炭素クラスタ形成機構を考える必要がある。

6. 参考文献

- [1] H. Abe, “Carbide Precipitation During Ageing Treatments”, *Scand. J. Metall.*, **13**, 226 (1984).
- [2] P. Liu, W. Xing, X. Cheng, D. Li, Y. Li, X. -Q. Chen, “Effects of dilute substitutional solutes on interstitial carbon in α -Fe: Interactions and associated carbon diffusion from first-principles calculations”, *Phys. Rev. B*, **90**, 024103 (2014).
- [3] P. Giannozzi, *et al.*, “Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**, 465901 (2017).
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 6671.
- [5] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892 (1990).
- [6] J. J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila, M. P. Prange, K. Jorissen, “Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 5503 (2010).
- [7] D. Bohm, D. Pines, “A Collective Description of Electron Interactions. I. Magnetic Interactions”, *Phys. Rev.*, **82**, 625 (1951).
- [8] L. Hedin, S. Lundqvist, “Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids”, *Solid State Phys.*, **23**, 2 (1969).

7. 論文発表・特許

- 1) 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(11)**, 628 (2018).
- 2) K. Ninomiya, K. Kamitani, Y. Tamenori, K. Tsuruta, T. Okajima, D. Yoshimura, H. Sawada, K. Kinoshita, M. Nishibori, “Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids”, *ISIJ International*, **60(1)**, 114 (2020).
- 3) 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).

8. キーワード

低炭素鋼、X 線吸収分光、Mn-K XAFS スペクトル