

(様式第5号)

## X線吸収分光法によるマルテンサイト鋼中固溶炭素の 電子状態解析

Chemical state analysis of martensitic steels by X-ray absorption spectroscopy

西堀麻衣子・二宮翔

Maiko Nishibori・Kakeru Ninomiya

- ※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（トライアル利用を除く）。
- ※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）

炭素の拡散により bcc-bct 転移が生じるマルテンサイト鋼に対して C-K NEXAFS スペクトルを計測し、得られたスペクトルに対し Natoli's rule を適用して C-Fe 結合長解析を試みた。その結果、今回の測定に用いた試料の表面はコロイダルシリカによる腐食を受けており、解析には適さないことがわかった。

#### (English)

C-K NEXAFS spectra were measured for martensitic steel in which the bcc/bct phase transition occurred due to the carbon diffusion, and the C-Fe bond length analysis was attempted by applying Natoli's rule to the obtained spectra. As a result, it was found that the surface of the martensitic steel used in this measurement was corroded by colloidal silica used as a polishing material and was not suitable for analysis.

### 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、優れた機械特性を具備した鋼板の開発が鍵となる。鉄合金マルテンサイト組織は、マルテンサイト変態によって形成される最も強い組織であり、自動車や巨大建造物に用いられている。マルテンサイトの高い強度はマルテンサイト変態時に過飽和に固溶する炭素と多数導入される欠陥に起因することが知られている。その一方で、マルテンサイト変態時およびマルテンサイト鋼中の炭素挙動は明らかとなっておらず、炭素濃化領域の形成機構や炭素の最安定配列などは未だ不明である[1-3]。

これまで我々は、炭素含有量0.21 at%である低炭素鋼中の低温時効熱処理における炭素クラスタ形成メカニズムの解明を目的として、C-K吸収端 軟X線吸収分光（NEXAFS）測定により、時効にともなう鋼中固溶炭素の化学状態変化の観測に取り組んできた[4]。得られたNEXAFSスペクトル解析に Natoli's rule[5]を適用した結果、z軸方向のC-Fe結合とx,y方向のC-Fe結合との比が熱処理時間8時間付近から変化することがわかった（図1）。このことは炭素クラスタ形成に伴いC-Fe結合長が変化したことを示唆する。炭素濃度が約0.6 wt%以上になると結晶格子がbctへと相転移することが知られている[6]。このことから、炭素クラスタが形成されることで局所的に炭素濃度が高くなり、bctへ相転移することでC-Fe結合長が変化したことが示唆される。

一方で、機械特性との相関を検討するためには、局所的な構造の歪みと格子全体の歪みを合わせて考察する必要がある。格子全体の歪みの議論には、鋼中で炭素が濃化することで生じた長周期構造の計測が必須であるが、炭素含有量0.21 at%である低炭素鋼では炭素濃化領域の割合が極めて少なく計測が困難である。そこで本課題では、炭素の拡散によりbcc-bct転移が生じることが知られているマルテンサイト鋼に対してC-K NEXAFSスペクトルを計測し、得られたスペクトルに対しNatoli's ruleを適用することで炭素クラスタの形成にともなう鋼中固溶炭素のC-Fe結合長変化の追跡を試みた。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

実験に用いた炭素鋼の組成をTable 1に示す。この炭素鋼を真空封止し、780 ~ 880 °Cから氷水に焼入れした。作製した試料表面を走査型電子顕微鏡（ZEISS FE-SEM ULTRA55）により観察、SAGA-LS BL12においてNEXAFSスペクトルを収集した。

Table 1 炭素鋼 SK-5M の組成

SK-5M	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
wt%	0.86	0.19	0.43	0.014	0.002	0.01	0.18	0.01

### 4. 実験結果と考察

全電子収量法によって得られたC K, O K, Fe L NEXAFS スペクトルをFig.1に示す。図中のQ780°Cは、焼入れ温度が780°Cであることを示す。また、rawは熱処理を施していないSK-5M材である。本測定で用いたraw以外の試料は、明瞭なSEM観察像を得るためにコロイダルシリカを用いた試料表面の研磨を実施した。

C K NEXAFS スペクトル (Fig.1(a)) 中の288.3 eVの鋭いピークは、C-O  $\pi^*$  bondに起因する。このピークを中心として左肩と右肩にショルダーピークが存在するため、C-Fe bondに起因する成分も含まれていることが示唆される。また、285 eV付近のピークはC-C  $\pi^*$ に、290 eV以降は $\sigma^*$ に帰属される。今回の測定で得られたスペクトルは、C-O  $\pi^*$ と $\sigma^*$ のピーク強度が相対的に強く、表面がかなり腐食していることが示唆される。一方、Fe L NEXAFS スペクトル (Fig.5(c)) からは、raw以外の試料からのスペクトルにおいてL<sub>3</sub>のe<sub>g</sub>ピーク強度が明らかに強くなることがわかった。このようなスペクトル形状は、強い結晶場分裂に起因すると考えられる。強い結晶場分裂をしたFe<sup>2+</sup>の場合、t<sub>2g</sub>軌道に電子がすべて占有しているため空軌道が存在しない。そのため、t<sub>2g</sub>のピークは非常に小さくなると思われる。一方、Fe<sup>3+</sup>の場合は空軌道が一つ存在するため、Fe<sup>2+</sup>の場合と比較してピーク強度が強くなると予想される。今回の測定結果はt<sub>2g</sub>ピークが見えているため、Fe<sup>3+</sup>の状態に近いと考えられる。

コロイダルシリカによる表面研磨を施していない試料rawのFe L<sub>3</sub> NEXAFS スペクトル (Fig.5(c)) は、コロイダルシリカで表面研磨した場合と比較して明らかに酸化されていない。つまり、コロイダルシリカによる表面研磨は試料表面を腐食させ、NEXAFS測定には不適切であることが明らかとなった。

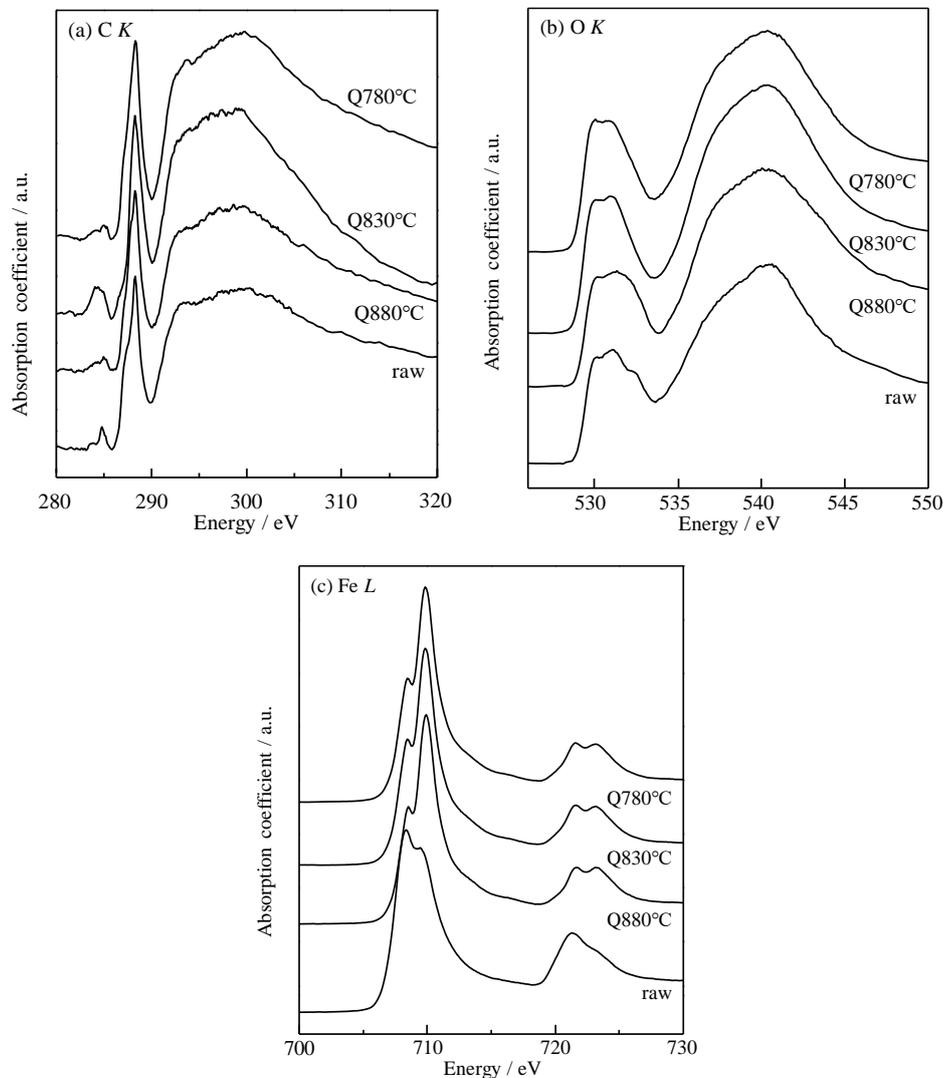


Fig. 1 780 ~ 880 °Cから焼入れした試料の NEXAFS 測定結果。(a) C K (b) O K (c) Fe L

## 5. 今後の課題

アルミナ研磨材を用いて試料表面を研磨し、NEXAFS 測定を実施する。得られたスペクトルに対しピークフィッティングを行い、Natoli の法則に基づく解析を行う。

## 6. 参考文献

- [1] B. Kim, J. Sietsma, M.J. Santofimia, *Metall. Mater. Trans.A*, 50, 1175 (2019).
- [2] C. Zener, *Phys. Rev.*, 74, 639 (1948).
- [3] Y. Chen, et al., *Phys. Rev. Mater.*, 2, 050601(R) (2018).
- [4] K. Ninomiya, et al., *ISIJ int.*, in press.
- [5] J. Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin (1992).
- [6] O. D. Sherby, J. Wadsworth, D. R. Lesuer, C. K. Syn, *Mater. Trans.*, 49, 9 (2008).

## 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, 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, vol.104, No.11 (2018).
- 2) 二宮翔, 神谷和孝, 西堀麻衣子, 「光電子分光および軟 X 線吸収分光による鋼中炭素の深さ分解状態解析」九州大学中央分析センター報告, vol.35, pp.16-23 (2017).

## 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)

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告                      （報告時期： 2021年 3月）