

(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 局所構造解析

Local structure analysis of high-carbon martensitic steels by X-ray absorption spectroscopy

西堀麻衣子・二宮翔・茶田順文・中川剛志・河面 敦也

Maiko Nishibori・Kakeru Ninomiya・Nobufumi Chaen・Takeshi Nakagawa・
Atsushi Kawatsura

- ※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 スペクトル計測を実施し、得られたスペクトルに Natoli の法則を適用して C-Fe 結合長解析を試みた。その結果、焼き戻し温度に依存して σ^* ピーク位置が変化することがわかった。このことは、Natoli の法則を適用することで C-Fe 結合長比が解析可能である可能性を示唆する。

(English)

C-K NEXAFS spectrum measurement was performed on martensitic steel in which bcc-bct transition occurs due to carbon diffusion. Moreover, C-Fe bond length analysis was attempted by applying Natoli's law to the measured spectrum. As a result, it was found that the σ^* peak position changes depending on the tempering temperature. This suggests that the C-Fe bond length ratio may be analyzed by applying Natoli's law.

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度の高い組織であり、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、炭素含有量が0.21 at%と極めて低い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スペクトルを Natoli's rule[5]を適用して解析した結果、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に応じて変化することがわかった。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

示唆しており、bcc-Fe中に局所的に固溶炭素濃度が高い領域が存在することを捉えたと言える。

鋼中固溶炭素の局所構造に関する情報は、鉄鋼材料の主流な解析手法である電子顕微鏡法やアトムプローブ法では観測することは困難であるため、X線回折法による炭素濃度と格子定数比 (c/a) の関係に限られている。bcc-Feは、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が、近年ではより低濃度で相転移が生じるとの報告があり、基礎的な機構から検証が必要となっている。このようなbcc/bct転移が生じる炭素濃度の不確かさは、X線回折法では鋼中固溶炭素の構造をFe格子のゆがみから間接的に求めていることに起因する。そこで本課題では、マルテンサイト鋼に対してC-K NEXAFSスペクトル計測を実施し、得られたスペクトルをNatoli's ruleを適用して結合長のに関する情報を抽出することを試みた。

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。この試料に対し、100 ~ 400 °C、1時間の焼戻しを行った。なお、200 °C以下はオイルバスを用いて、それ以上の温度は焼入れた試料を真空封止した後、環状炉を用いて所定の温度で焼戻しし

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

た。

作製した試料は、表面を20 μm程度研磨した後、洗浄を行った、NEXAFSスペクトルは全電子収量法により収集した。

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、また、A100 °C 1h は、100 °C で1時間熱処理したことを示す。

Fe L₃ 端 NEXAFS スペクトル (Fig. 1(右)) は、708 eV と 709 eV にピークが分裂しており、各々t_{2g}, e_g 軌道への遷移に帰属できる。したがって、これらのピーク強度から試料表面の酸化の程度を推察することができる。Fig. 2 に、酸化処理を施した場合の試料から得た Fe L NEXAFS スペクトルを示す。酸化処理を施した試料では、e_g ピークのほうが強度が強くなっている。一方で、今回測定した試料の場合、すべての試料において t_{2g} のピークの方が強度が強くなっていた。したがって、今回測定した試料は表面が自然酸化しているものの、その程度は大きくないと推察される。

C K NEXAFS スペクトル (Fig.1(左)) に見られる 288.3 eV 付近の鋭いピークは、C-O π* bond に起因する。これは、表面に存在する自然酸化層中の炭素-酸素結合に起因すると考えられる。このピークの左肩にはショルダーピークが存在しており、これは C-Fe bond に起因すると考えられる。ここで、285 eV 付近のピークは 1s → π* に、290 eV 以降は 1s → σ* に帰属することができる。285 eV のピークは、典型的には C-C π* 軌道への遷移に帰属されるが、このピークの左肩 (284.2 eV 付近) にショルダーピークが存在しており、このピークは C-Fe 系に固有のピークであることが示唆される。また、780 °C で焼き入れした後に焼戻した試料では、292 eV 付近の σ* ピークのエネルギー位置と 292 ~ 300 eV 程度までのブロードなピークの幅が、熱処理温度に依存して変化することがわかった。このことは、Natoli の法則を適用することで C-Fe 結合長比を解析できる可能性を示しており、今後詳細な検討を実施する所存である。

5. 今後の課題

残留オーステナイトと炭化物の影響を考慮し、C-Fe 結合長比の解析を行う。

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).

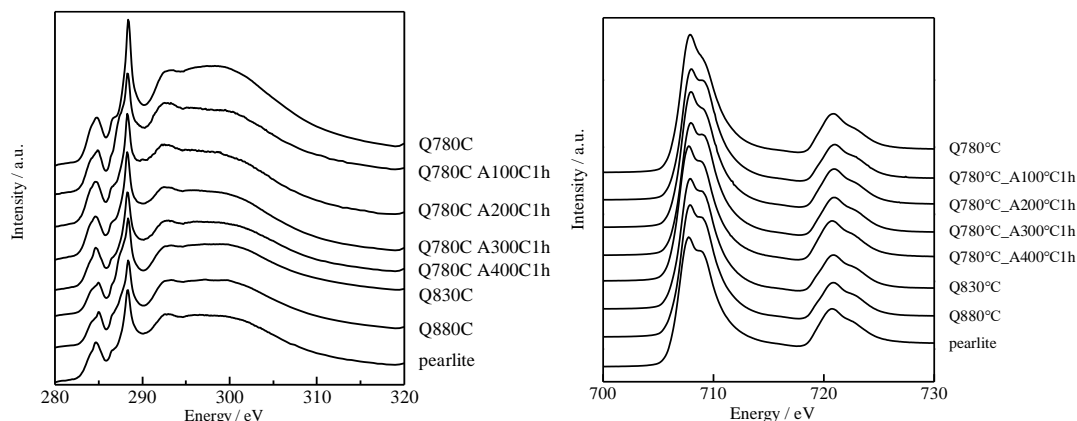


Fig. 1 種々の条件で熱処理した試料の NEXAFS 測定結果。(左) C K (右) Fe L

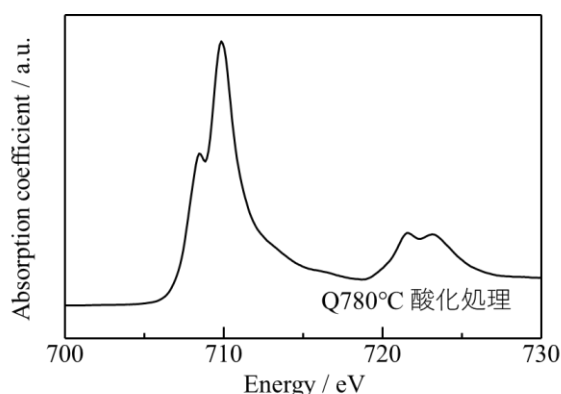


Fig. 2 酸化処理を施した試料の Fe L NEXAFS 測定結果

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)

低炭素鋼、固溶炭素、軟 X 線吸収分光

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)