



# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1809077F

BL番号：BL12

(様式第5号)

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

西堀 麻衣子, 二宮 翔, 赤嶺 大志, 宮野 陽, 城野 真輝  
M. Nishibori, K. Ninomiya, T. Akamine, A. Miyano, M. jono

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

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 L 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、今回得られたスペクトルは結晶場分裂が比較的小さい Mn  $3d^5$  to  $2p^5 3d^6$  の遷移に帰属されることがわかった。スペクトル形状の熱処理時間依存性は、今回の結果からは判断できなかった。

### (English)

In order to clarify the interaction between manganese and carbon in low carbon steel, the time dependence of heat treatment time for XAFS spectra of Mn L-edge was investigated. The measured Mn L-edge spectrum could be attributed by the transition of Mn  $3d^5$  to  $2p^5 3d^6$  where the crystal field division is comparatively small. On the other hand, it was difficult to understand the dependence of the spectral shape on the heat 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[1,2]。この優れた機械特性を示す炭素クラスタの形成には、鋼中に固溶したマンガンの存在が重要な役割を果たすことが指摘されている。しかしながら、マンガンと炭素の相互作用は未だ明らかになっておらず、炭素クラスタの形成機構を理解するには至っていない。

これまでに申請者らは、SPring-8 BL27SU において、50 °C オイルバス中で熱処理時間を制御した低炭素鋼に対し C-K NEXAFS 測定を実施した（課題番号：2015B1434、2016A1428）。生スペクトルでは変化を比較することが困難であったためスペクトル形状の類似性を示す相関係数を求めた結果、相関係数はビッカース硬度と連動して変化することが明らかとなった。そこで差分スペクトル解析を行ったところ、炭素クラスタ形成前において、吸収端近傍での特異的な吸収強度の変化を見出した。第一原理計算に基づくスペクトルシミュレーションの結果、この吸収強度変化は炭素が空孔にトラップされた状態を示すことが示唆された。

以上のことから、申請者らは炭素クラスタの形成を引き起こす要因として、空孔近傍で炭素の拡散が鈍化することによる拡散速度の空間的不均一性を考察している。拡散速度の空間的不均一性を生じ

るためには、トラップサイトを考える必要がある。第一原理計算により 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ことが報告されており[3]、トラップサイトの候補となりうることが示唆される。すなわち、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。

本課題では、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、Mn-L XAS測定を実施する。特に、熱処理にともなうマンガンの化学状態および局所構造変化を追跡し、炭素クラスタの形成に与えるマンガンの効果を理解することを目指す。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

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。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、50°Cで最大16日間時効処理を施した。

時効処理を施した試料は、測定直前に試料表面を鏡面研磨することで清浄化した。なお、試料厚は1mmt、大きさは7mm角程度とした。

#### 【実験・解析方法】

作製した試料に対し、BL12備え付けのNEXAFS測定装置を用いてMn-L NEXAFSスペクトルを収集した。なお、測定は全電子収量法と全蛍光収量法の同時測定により実施した。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。

### 4. 実験結果と考察

図1に、50°Cオイルバス中で種々の時間熱処理した際の、全電子収量法によるMn-L NEXAFSスペクトルを示す。鋼中固溶マンガンは置換型元素であり、そのサイトは $O_h$ 点群に分類される。原子多重項に $O_h$ 結晶場を加味して遷移金属の $L_{II, III}$ 端X線吸収スペクトルを計算したGrootらの結果と比較すると、今回得られたスペクトルは結晶場分裂が比較的小さいMn  $3d^5$  to  $2p^5$   $3d^6$ の遷移に帰属されることがわかった[4]。

これまでに申請者らは、今回と同じ組成の低炭素鋼を作製し、SAGA-LS BL10 および BL12 において深さ分解光電子分光測定およびC-K NEXAFS 測定を実施している(課題番号: 1411110G、1601149S、1705026Pi、1707068F)。その結果、表面に自然酸化および汚染層が3nm程度の厚みで存在すること

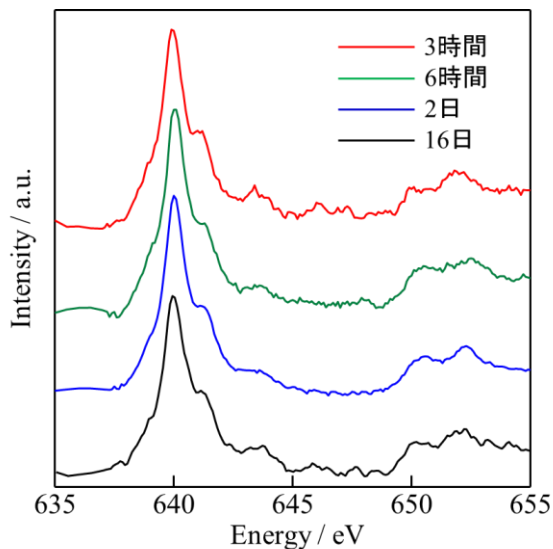


図1 低炭素鋼の熱処理時間を変化した際の Mn-L NEXAFS スペクトル

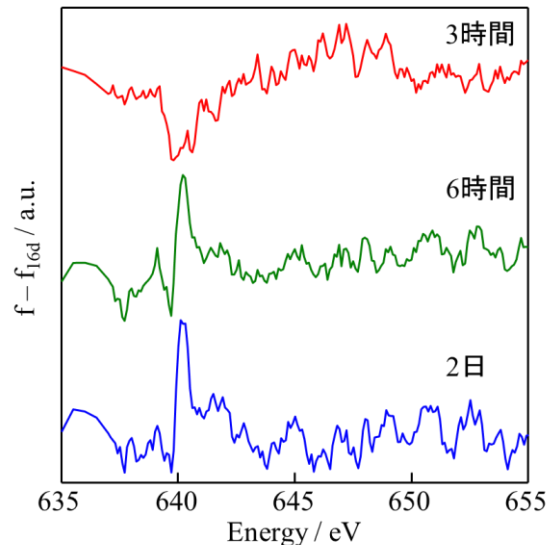


図2 16日時鋼材を基準としたMn-L NEXAFS差分スペクトル

を確認するとともに、全電子収量法と部分蛍光収量法の分析深さの違いを利用することで、低炭素鋼中に固溶した炭素の化学状態を表面とバルクに区別して観測できることを示した。また、基準試料と測定試料の差分スペクトルを算出し、表面に自然酸化・汚染層などのバルクとは異なる状態の炭素が存在する試料においても、バルク中に存在する炭素の化学状態変化を選択的に解析できることを示している[5]。これに基づき、16日時効した試料から得られた Mn-L NEXAFS スペクトルを基準とした差分スペクトルを図2に示す。差分スペクトルは全エネルギー範囲にわたってノイズに起因する成分が見られており、現状の解析方法では今回の結果から変化を抽出することは困難であった。これは、試料中に含まれる Mn 含有量が少ないうえ、炭素と相互作用する量が非常に少ないことを示唆している。また、スペクトル強度が非常に弱く、基準となるスペクトルと測定スペクトル間の SN 比の違いが差分スペクトルに大きく影響しており、計測条件などの再検討が必要であることがわかった。

## 5. 今後の課題

他のスペクトル評価手法を検討することで、時効に伴うスペクトル変化の抽出を進める。その結果を基に、炭素クラスタの形成に与えるマンガンの影響を議論する。

## 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] P. Liu, et. Al., *Phys. Rev. B*, **90**, 024103 (2014).
- [4] F. M.F. De Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B*, **42**, 5459 (1990).
- [5] 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, *鉄と鋼*, **104**, 628 (2018).

## 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*, 査読あり, **104**, pp.628-633 (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*, 査読無し, **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)

軟 X 線吸収分光、Mn-L 吸収端、低炭素鋼

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(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。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: 2020年3月)