



C K端 X線吸収分光を用いた 鋼中固溶炭素と炭化鉄中炭素の結合状態測定

米村 光治¹, 吉本 有輝¹, 高倉 将一², 仲武 昌史²

1 新日鐵住金株式会社先端技術研究所, 2 あいちシンクロトロン光センター

キーワード：鉄鋼，固溶炭素，炭化鉄，X 線吸収分光

1. 測定実施日

2018 年 9 月 26 日-9 月 27 日 BL7U (4 シフト)

2018 年 11 月 21 日-11 月 22 日 BL7U (4 シフト)

2. 概要

Fe-0.79mass%C マルテンサイト鋼とパーライト鋼の炭素の結合特性と局所構造を C K 端 X 線吸収分光法 (XAS) とフルポテンシャル実空間多重散乱計算により調査した。計算の結果、288-290 eV のサブピークは、 θ -Fe₃C、 η -Fe₂C、 ε -Fe₃C、 χ -Fe₅C₂ などの炭化物の析出に由来する。また、実験と計算を比較すると、マルテンサイト鋼およびパーライト鋼は、それぞれ 283 および 288 eV に特徴的なピークを有する。これらの結果から、マルテンサイト鋼の 283 eV のピークは固溶炭素特有であることが分かった。現在、 θ -Fe₃C や固溶炭素については高精度の C K 端 XAS スペクトルデータは無いため、本研究で見出した測定手法により鋼の微細構造形成メカニズムの解明を図りたい。

3. 背景と研究目的

鉄鋼材料は、特に焼入れと焼戻しの熱処理プロセスにより、組織形成に重要な炭素の固溶、析出が制御され、所望の強度特性が付与される。特に焼戻しプロセスで、炭素は face-centered cubic (FCC) もしくは body-centered cubic (BCC) の鉄格子中に固溶した状態から、セメンタイト (θ -Fe₃C) として析出する。この析出過程は、電気抵抗測定[1]、メスバウアー分光[2]、X 線回折[3]、電子線回折[4]、3 次元原子プローブ[5]の測定手法や、第一原理計算[6,7]により多くの知見が蓄積されてきた。しかしながら、鋼全体に均一に分散した炭素を測定する場合、表面に付着した有機物のコンタミネーション由来の信号が強く、空間平均で鋼中炭素由来の化学結合の情報のみの抽出が困難であった。そのため、第 1 原理計算などで得られた固溶炭素の存在状態と直接比較した実験研究は今まで実施することは困難であった。そこで、焼戻しプロセスのメカニズムの解明を最終目的として、本研究では、まずは鉄鋼材料の組織形成に極めて重要な固溶炭素の化学状態を実験的に直接観測するために C K 端 X 線吸収分光 (XAS) により Fe-C の 2 元系の焼入れ鋼中の固溶炭素と炭素が完全に析出したパーライト鋼中のセメンタイトを測定・評価した。また、フルポテンシャル実空間多重散乱計算 (FP-RSMS) で計算スペクトルと実験スペクトルと比較して鋼中炭素の結合状態を検証した。

4. 実験内容

サンプルは共析鋼 (Fe-0.79mass%C) を熱処理して作製した。マッフル炉にて 900°C x 30 min で熱処理した後、炉冷 (室温までの冷却速度 ~ 1 °C/min) することで粗いパーライト組織のサンプルを得た (Pearlitic steel)。また、Pearlitic steel の一部から 2 mm 厚の板を切り出し、マッフル炉にて、900°C x 30 min からの水冷 (室温までの冷却速度 > 1000 °C/sec) で焼入れ処理し、その後即座に液体窒素に浸漬させ、77K x 30 min の条件でサブゼロ処理することで残留オーステナイト量を軽減したマルテンサイト組織のサンプルを得た (Martensitic steel)。熱処理後のサンプルは X 線回折と走査型電子顕微鏡 (SEM) による組織観察により、

セメントタイトの析出の有無と、狙い組織が得られたことを確認した。XAS・XPS 用のサンプルは、5 mm x 5 mm x 1.5 mm の形状で採取後、機械研磨・琢磨で平滑面を取得し、コロイダルシリカ研磨で表面の加工歪を除去した。

測定は、スパッタリングの後、X 線光電子分光(XPS)、XAS を実施した。大気下からサンプルを Preparation Chamber に導入した後、Ar⁺イオンを加速電圧 3 kV、入射角度を 45° の条件で、サンプル全体に照射した。スパッタリング後、真空を維持したまま、サンプルを真空度 $<1.0 \times 10^{-8}$ Pa の測定チャンバーに移送した。まず、XPS で表面のコンタミと酸化物の除去を評価した。まず $h\nu=650$ eV の X 線を入射角 45° でサンプルに照射し、ワイドスキャンを 0.5 eV ステップで実施し、表面の元素量の定量を実施した。その後、 $h\nu=400$ eV の X 線源を入射角 45° でサンプルに照射し、C 1s スペクトルを 0.05 eV ステップで取得して、表面の炭素の化学状態を分析した。次に C K 端 XAS を測定した。一般に C K 端は軟 X 線領域の励起過程であり、緩和過程での蛍光収率が 1/300 程度と低いため[8]、全電子収量(TEY)でスペクトルを取得するのが一般的である。一方で、スパッタによる表面変質の影響があるため、TEY では検出深さが浅く、サンプルのバルク情報を得ることができない。そのため、検出感度が低下するが、全蛍光収量 XAS(TFY-XAS)で測定を実施した。X 線は鉛直方向からサンプルに照射した。280-295 eV の範囲で 0.1 eV ステップ、295-310 eV の範囲で 0.5 eV、310-350 eV の範囲で 1 eV でエネルギー走査した。蛍光はマイクロチャネルプレート (MCP) 検出器でサンプルから 45° の角度で取得した。

FP-RSMS 計算は、モデル構造の構造最適化の後実施した。鉄炭化物と固溶した炭素のモデルを対象とした。鉄炭化物は斜方晶の θ -Fe₃C・六方晶の ϵ -Fe₃C・斜方晶の χ -Fe₅C₂・斜方晶 η -Fe₂C を計算した。固溶した炭素は 4x4x4BCC 鉄超格子中の固溶炭素(八面体位置、四面体位置)を計算した。DFT 計算は vienna ab-initio simulation program(VASP)を用いた、the projector-augmented wave(PAW)法で実施した[9,10]。交換-相関ポテンシャルは Perdew, Burke, Ernzerhof により得られた the generalized gradient approximation (GGA-PBE)ポテンシャルを用いた[11]。波動関数のカットオフエネルギーは、550 eV とした。逆格子点は、炭化物の系では 10x10x10、固溶炭素系は 2x2x2 のメッシュとした。構造最適化の閾値は各原子に働く力が、0.01 eV/Åを下回った時とし、圧力一定の束縛条件で構造最適化した。フルポテンシャル-実空間多重散乱理論(FP-RSMS)を用いた。FP-RSMS は、FPMS パッケージ[12]を用いた。散乱サイトの半径は Fe を 1.4 Å、C と EC を 1.0 Åとした。各散乱サイトで考慮した散乱波は、軌道角運動量 $l \leq 4$ までの部分波成分まで考慮し、計算に用いたクラスターは直径 8 Å(300~350 原子)とした。これらパラメーターはスペクトル形状の収束を確認し決定した。

5. 結果および考察

・ XPS

ワイドスキャンの結果、スパッタリング後のサンプルには酸素の残存(25-30 mol%)と、炭素の濃化(15-25 mol%)が確認された。これはサンプル表面の自然酸化層中の酸素がリスパッタにより付着したためと考えられる。炭素はリスパッタと、スパッタによる表面偏析の発生の双方が影響したと推察される。これより、XPS 測定領域では、スパッタによるアーティファクトの生成が判明した。このアーティファクトを含んだ表層の C の化学状態を C 1s XPS で取得したものを Fig.1 に示す。Fe-C 結合由来のピーク[13,14]が優位に存在し、大気中有機物のコンタミ(C-C(sp³)や C-O 結合)や、リスパッタにより付着するコンタミ(C-C(sp²))の軽減が確認された。284.2 eV のピークは、電荷移動 C-Fe*結合か C-C の sp² 結合のいずれかからの寄与である。また、通常の C-Fe ピークより低エネルギー側にも、C-Fe ピークと同程度の積分強度を持ったピークが観測された。Lewin らは、遷移金属炭化物をスパッタした場合、数 kV といったような比較的強い加速電圧でスパッタリングすると通常より低エネルギー側に C-Fe ピークがシフトし、これがアモルファス構造の炭化物によると報告しており[14]、今回の結果も Lewin らの結果と同様にアモルファス炭化物中の C-Fe 結合の影響と考えられる。

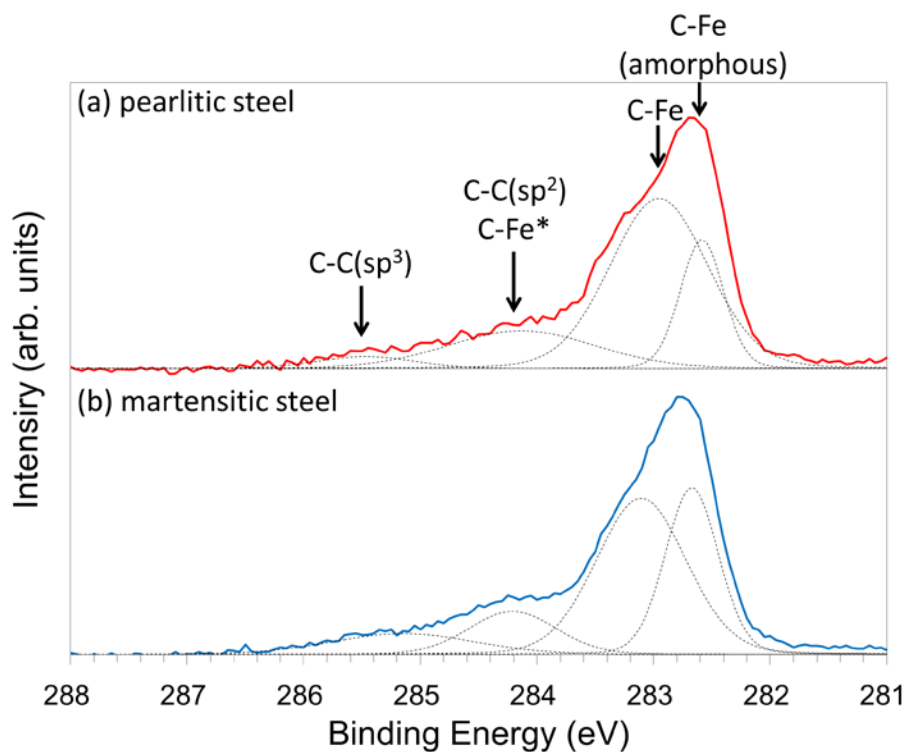


Fig.1 : Pearlitic steel(a)と Martensitic steel(b)の C1s XPS。破線はサンプル中 C-Fe 結合と free-carbon 中の C-C 結合を示す

・ XAS

Fig.2 に Martensitic steel と Pearlitic steel の C K 端 TFY-XAS スペクトルを示す。2 サンプル共通で、1eV 程度の範囲内で図中破線部に示した 286 eV, 291-293 eV のエネルギー位置でピークを持つ。これはセメンタイトの EELS スペクトル[15]とも同様の傾向である。また、MC 組成の遷移金属炭化物でも、低エネルギー側のピークがより鋭いという傾向は共通している[16]。これら既存の研究を踏まえれば、測定されたスペクトルは金属-C 炭化物で共通した結合形態を反映したものと考えられる。スペクトルを比較すると、Martensitic steel では、283 eV で、Pearlitic steel では 288 eV でそれぞれ強度が高いと確認できる。また、全電子収量 XAS でも、わずかではあるが TFY と同様の各サンプルのピークの変化が確認できた。そのため、XPS で確認されたスパッタ荒れの影響は、測定深さより十分浅く、TFY のスペクトルではほとんど無視できると考えられる。

・ FP-RSMS

Fig. 3 に FP-RSMS と実験値を比較した差分スペクトルを示す。遷移炭化物(η , ϵ , χ)の差分スペクトルでは 283 eV のピーク差分値が、286 eV や 288 eV のピーク差分値に比べて小さい一方で、比較して固溶炭素の差分スペクトルでは 283 eV でのピーク差分値が最も大きい。この結果から、283 eV のピークが固溶炭素、288 eV のピークが θ -Fe₃C の特有のピークだと考えられ、Martensitic steel 中の炭素の多く

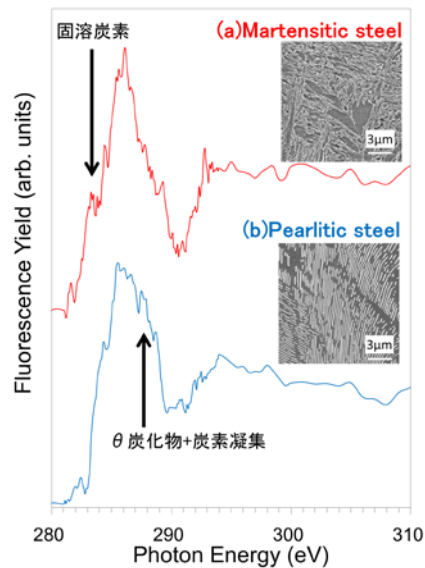


Fig.2 : Martensitic steel(a)と Pearlitic steel(b)の C K-edge TFY-XAS

は固溶体として存在すると推察される。286 eV のピーク差分値が再現できなかったのは、マルテンサイト鋼中での少量の遷移炭化物の存在、固溶炭素の分布の不均一性、コアホールシフトの再現性が原因と推察される。

6. 今後の課題

実験では、固溶状態の切り分け、遷移炭化物の観測と遷移炭化物構造の添加元素依存性を調査する。計算では、コッテレル雰囲気や界面にトラップされた格子欠陥中の固溶炭素状態やクラスタリングした炭素状態を調査し、孤立した固溶炭素との差異を検証や、Mn-C ダイポールに代表される、添加元素との相互作用も考慮した固溶状態の検証が必要である。

7. 参考文献

- [1] F. E. Fujita, A. C. Damask: *Acta. Metallurgica*, 1964;12:331
- [2] V.A. Shabashov, L.G. Korshunov, A.G. Mukoseev, V.V. Sagaradze, A.V. Makarov, V.P. Pilyugin, S.I. Novikov, N.F. Vildanova: *Mater. Sci. Eng. A*, 2003;346:196.
- [3] Y. Lu, H. Yu, R. D. Sisson Jr.: *Mater. Sci. Eng. A*, 2017;700:592
- [4] Y. Ju, A. Goodall, M. Strangwood, C. Davis: *Mater. Sci. Eng. A* 2018;738:174
- [5] J. Takahashi, K. Kawakami, K. Ushioda, S. Takaki, N. Nakata, T. Tsuchiyama: *Scripta Mater.*, 2012;66:207
- [6] D.H.R. Fors, G. Wahnström: *Phys. Rev. B*, 2008;77: 132102.
- [7] N. Al-Zoubi, N.V. Skorodumova, A. Medvedeva, J. Andersson, G. Nilson, B. Johansson and L. Vitos: *Phys. Rev. B*, 2012;85: 014112.
- [8] M. O. Krause: *J. Phys. Chem. Ref. data*, 1979;8:307.
- [9] G. Kresse and J. Furthmüller: *Comput. Mater. Sci.*, 1996;6:15.
- [10] P. Blochl: *Phys. Rev. B*, 1994;50:17953.
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof: *Phys. Rev. Lett.*, 1996;77:3865.
- [12] K. Hatada, K. Hayakawa, M. Benfatto, C. R. Natoli: *Phys. Rev. B*, 2007;76:060102(R).
- [13] A. Furlan, U. Jansson, J. Lu, L. Hultman, M. Magnuson: *J. Phys.: Cond. Mat.*, 2015;27:045002.
- [14] E. Lewin, M. Gorgoi, F. Shafer, S. Svensson, U. Jansson: *Surf. Coat. Technol.*, 2009;204:455.
- [15] K. He, A. Brown, R. Brydson, D. V. Edmonds: *J. Mater. Sci.*, 2006;41:5235.
- [16] A. J. Scott, R. Brydson: *Phys. Rev. B*, 2001;63:245105.

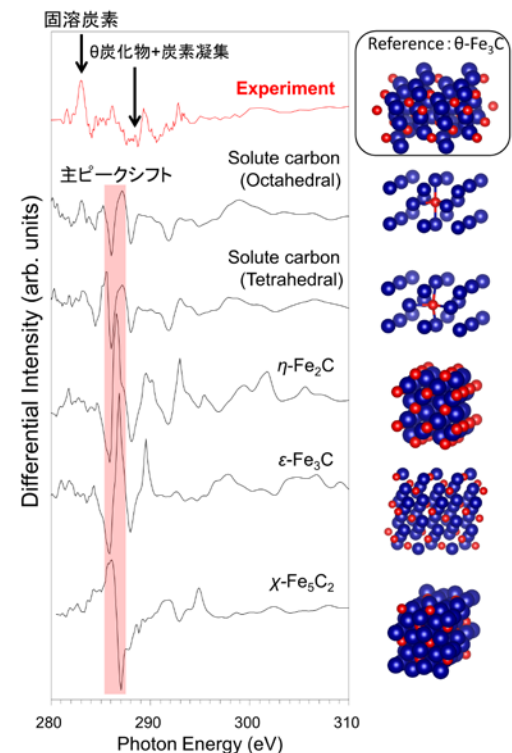


Fig.3: θ -Fe₃C の XAS スペクトルを基準とした遷移炭化物中の炭素及びBCC鉄中に固溶した炭素の差分 XAS スペクトルと、実験値の2ピークの差分値(Martensitic steel-Pearlitic steel)の比較