



X線吸収分光による鋼中炭素の固溶・析出に関する研究

米村 光治¹, 吉本 有輝¹, 高倉 将一², 仲武 昌史²

1 日本製鉄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

2019年10月23日-10月24日 BL7U (3シフト)

2019年11月27日-11月29日 BL7U (5シフト)

2. 概要

Fe-0.79mass%Cのマルテンサイト鋼を焼戻し処理した際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)を用いて調査した。真空中でサンプルを破断させ、清浄表面の取得に成功し、前年度より高感度な測定結果が得られた。また、焼戻しマルテンサイト鋼のXASスペクトルでは、従来から焼戻し鋼で報告されていた遷移炭化物の析出と推察されるピークが確認された。従来の観察技術では、遷移炭化物の存在は確認されていたものの、遷移炭化物の安定化が添加元素のどの結合の影響によるものか、実験からの知見は無かった。本手法の発展で、遷移炭化物の安定化の原理解明につながると考えられる。従来から、炭化物の安定化には希少元素が利用されている。安定化に必要な結合状態を理解することは、希少元素を普遍元素で代替する技術につながると期待される。

3. 背景と研究目的

鉄鋼材料は、例えば、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、目的に合った強度特性を得る。特に焼戻しプロセスで、炭素は面心立方格子もしくは体心立方格子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次元アトムプローブ[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に由来した信号が強く、空間平均で鋼中炭素由来の化学結合のみを情報抽出することが困難であった。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困難であった。そこで、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)により炭素鋼の焼戻し鋼中の炭素の化学状態を測定した。

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、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し、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)。この焼入れ処理後、焼戻し処理に供した。

測定は、棒状の試験片に切欠を加えたサンプルで実施した。測定チャンバー内で棒端部に撃力を印加し、真空中でサンプルを破断させた。破断を容易にするため、クライオスタットによりサンプルを10Kに冷却し破断した。これにより清浄な測定面を取得した。測定では、まず、XPSで表面のコンタミと酸化物の除去を評価した。h ν =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0.5eV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 ν =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[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ものの、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 0.2 eV、310-350 eV の範囲で 0.5 eV でエネルギー走査した。蛍光はマイクロチャンネルプレート (MCP) 検出器でサンプルから 45° の角度で取得した。

5. 結果および考察

5.1 XPS

ワイドスキャンの結果、サンプル破断面表面で酸素は検出されず、炭素の濃化(10-20mol%)が確認された。破断試験後のサンプルを SEM でを観察した結果、破断面は粒内でへき開破壊されていたことから、炭素が偏析し、破断面表面に炭素が濃化していたと推察される。C の化学状態を C 1s XPS で取得したものを図 1 に示す。焼戻し過程途中の系と焼戻しが完了し、 θ 炭化物が得られた系での比較をしている。焼戻し途中材では、 θ 炭化物由来のピークとは異なり、283.8 eV でのピークが表れなかった。この結果は、XPS でも鋼中炭素の化学状態の分離が可能と示唆している。この 283.8 eV のピークは、アモルファス炭化物でも同様のピークが合現れることから、炭素の凝集に由来したピークと考えられる。[9]

5.2 XAS

図 2 に焼戻し鋼の焼戻し条件に応じた C K 端 TFY-XAS スペクトルの変化を示す。450°C で焼戻したサンプルでは、計算値のセメントイトピーク[10]と概ね同様のピークが得られており、測定手法の妥当性が確認できた。一方で、 θ -Fe₃C の計算スペクトルでは確認される、292 eV のピークが減衰していた。 θ 炭化物では、炭素量の減少に伴い、288 eV および 292 eV のピーク強度が減衰することから[10]、450°C の焼戻し過程では、 θ 炭化物は析出しているものの、炭素濃度が少ない状態か、もしくは従来から知られている位置に炭素が配置されていない可能性が考えられる。焼入れ材では 283 eV のピーク強度が顕著であり、250°C の焼戻し過程で、炭化物の析出に伴い、徐々に消失する。また、250°C、20 分での焼戻し過程では、他のサンプルでは現れなかった、284 eV ピークの増大に加え、291 eV にピークが表れた。これらピークとメインピークの相対位置関係は、遷移炭化物の計算スペクトルでも同様の結果

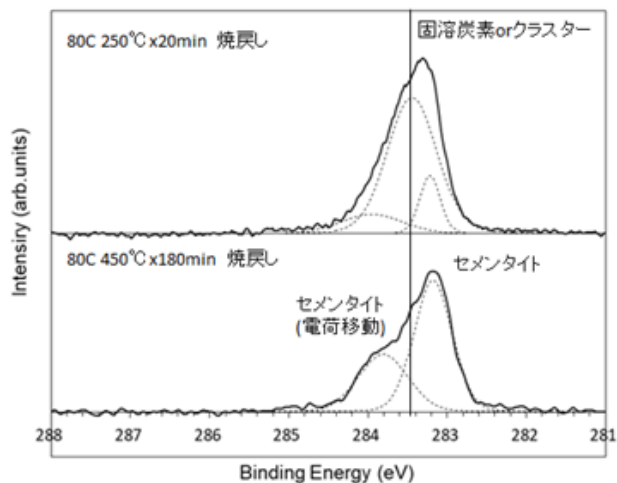


図 1 焼戻し過程途中の系と焼戻しが完了した系での C 1s XPS の比較

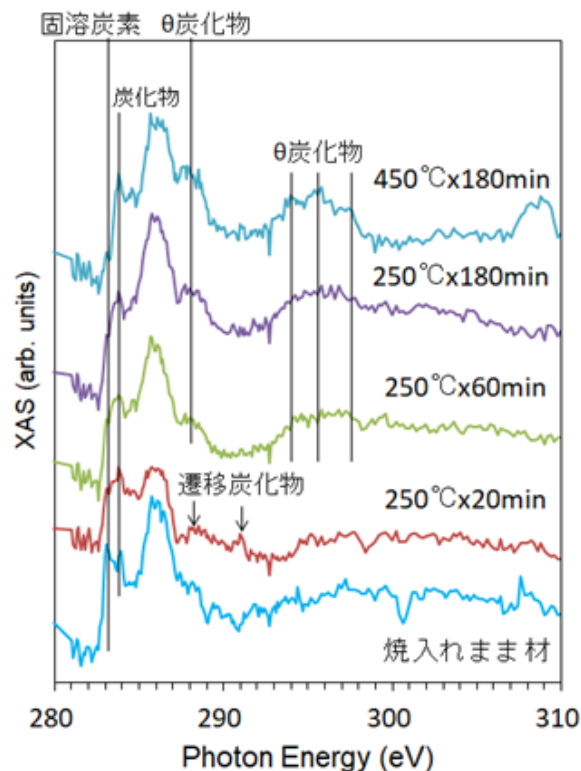


図 2: 焼戻し条件に応じた C K XAS ピークの変化

が得られており [10]、遷移炭化物の析出を捉えた結果と推察する。また、250°Cで長時間(>60 min)焼戻したサンプルでは、450°C焼戻し材と同様のセメンタイト由来のピークが確認されるものの、288 eV のピーク強度低下と、292 eV 以降のピークがブロードになった。これは、450°Cよりもさらに低温・短時間の熱処理条件であったため、セメンタイト構造が形成されるのに十分ではなかったと推察され、結晶性の低下や、炭素濃度の低下、遷移炭化物の混成に由来したものと推察される。

6. 今後の課題

実験では、遷移炭化物構造の添加元素依存性を調査する。計算では、コトト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、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]MO Krause: J. Phys. Chem. Ref. data, 1979;8:307.
- [9]A. Furlan, U. Jansson, J. Lu, L. Hultman, M. Magnuson: J.Phys.:Cond.Mat., 2015;27:045002.
- [10]Y.Yoshimoto, M.Yonemura, S. Takakura, M. Nakatake: Metall. Mater. Trans. A, 2019;50:4435.