

S17003

## X線吸収分光法を用いた 鋼中炭化物生成機構の焼戻し依存性の解明

### Clarification of the tempering dependence of carbide formation mechanism in Steel using X-ray Absorption Spectroscopy

吉本 有輝<sup>a</sup>, 米村 光治<sup>a</sup>, 山中 恵介<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Yuki Yoshimoto<sup>a</sup>, Mitsuharu Yonemura<sup>a</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 新日鐵住金(株)技術開発本部先端技術研究所, <sup>b</sup> 立命館大学 SR センター

<sup>a</sup> Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation

<sup>b</sup> The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail:yoshimoto.qd8.yuuki@jp.nssmc.com

鉄鋼材料は、熱処理により C や合金元素を拡散させることで、炭化物をはじめとした鋼中化合物の析出を制御し、これにより所望の力学特性を発現する。本研究では Fe-C-Mn 焼戻し鋼中炭化物の析出過程と種々の焼戻し条件での C と Mn の拡散に伴う化学状態変化の関係を XAS により調査した。この結果、C K 端 XAS では 100-300°C での焼戻し処理を施した試料で、炭化物の生成に起因したと推察される系統的な変化が確認された。また、Mn L<sub>23</sub> 端 XAS では Mn の炭化物への凝集に起因した L<sub>3</sub> 端の高エネルギー側におけるピーク幅増大が確認された。

Steel material controls the precipitation of carbide and other compounds in steel by diffusing C and alloying elements by heat treatment, thereby performing desired mechanical properties. In this study, the relationship between precipitation process of carbide in Fe-C-Mn tempered steel and chemical state change accompanying diffusion of C and Mn under various tempering conditions was investigated by XAS. As a result, the C K-edge XAS confirmed the systematic change implied to be due to carbide formation in the sample tempered at 100–300°C. Moreover, at the Mn L<sub>23</sub>-edge XAS, it was confirmed that the peak width increased on the high energy side of the L<sub>3</sub>-edge due to Mn aggregation to carbide.

**Keywords:** Mn L-XANES, C K-XANES, iron carbide, Manganese diffusion

#### 背景と研究目的

近年鉄鋼材料の製造プロセスは、複雑化し、今後ますます非平衡状態を利用したプロセスが増加していくことが期待される。系統的な製造プロセス開発の為、速度論を取り入れた解析手法の構築が急務である。その中でも、我々は焼戻しに注目し、焼戻し過程の元素の拡散挙動と結合形態に注目して研究を進めている。鉄鋼材料は、焼入れした鋼材を焼戻すことで鉄炭化物の析出を制御できる。しかし、焼戻し鋼の鉄炭化物の析出を扱った先行研究は析出物のサイズ、結晶構造に関する議論に留まり、炭素が凝集し、炭化物として析出に至るまでの過程を考察したものではなく、また、析出物の合金元素の局所構造変化も考慮されていなかった。

上記の背景から、以下の2点の観測を目的とした。

① X線吸収微細構造(XAFS)を用いた鋼中 C 原子の局所結合状態の観測

② XAFS を用いた鋼中 Mn 原子の局所結合状態の観測

①では低温(100°C-300°C)での焼戻し処理した時の、炭化物の形成・分解挙動と C の拡散の関係を調査した。②では、高温(400-700°C)焼戻し処理をした時の鋼中 Mn の熱処理時間に応じたセメントイトへの濃化現象セメントイト中 Mn の局所結合状態の変化を観測し、Mn のセメントイト中での結合形態を調査した。

## 実験手順

### 1. 鋼中 C K 端 XAS 測定

試料は、組成が Fe-0.1mass%C-2.0%mass%Mn の鋼材薄片(0.5mm)を用いた。これら試料は 900°C で加熱して溶体化処理を行い、その後水冷で焼入れ組織を得ている。その後、冷延(50%圧延)加工の有無・種々の温度での焼戻し処理で条件振りを行い、機械研磨で鏡面処理することで、焼戻し、加工条件の異なる試料を作成した。熱処理条件と対応した試料マークを表 1 に示す。

表 1 : C K 端 XAS 測定における試料の熱処理条件

マーク	熱処理条件
Initial	熱処理なし(初期材)
100temper	100°C × 10min 保持 → 水冷 (~1000°C/sec)
150temper	150°C × 10min 保持 → 水冷 (~1000°C/sec)
200temper	200°C × 10min 保持 → 水冷 (~1000°C/sec)
250temper	250°C × 10min 保持 → 水冷 (~1000°C/sec)
300temper	300°C × 10min 保持 → 水冷 (~1000°C/sec)
600temper	600°C × 1hour 保持 → 水冷 (~1000°C/sec)

XAS 測定では、C K 端を測定した他、表面の酸化状態を観測するため、O K 端も同様に測定した。C K 端は RITS-SR BL-2 で、O K 端は RITS-SR BL-11 で測定を行った。試料は高真空下 (<1×10<sup>-7</sup>Torr) で測定した。C K 端は全電子収量法、0.1eV ステップ、1 ステップ当たりの照射時間を 3 秒とし、O K 端は蛍光法、全電子収量法、部分電子収量法で測定し、0.1eV ステップ、1 ステップ当たりの照射時間を 2 秒として測定した。

### 2. 鋼中 Mn L 端 XAS 測定

試料は、組成が Fe-0.1mass%C-2.0%mass%Mn の鋼材薄片(0.5mm)を用いた。これら試料は 900°C で加熱して溶体化処理を行い、その後水冷で焼入れ組織を得ている。その後、冷延(50%圧延)加工し、加工マルテンサイト組織を得た。これを初期材とし、650°C で種々の時間焼戻し処理し、セメントタイト中 Mn の濃化量を変化させた。熱処理条件を表 1 に示す。その後各熱処理条件を供した試料を 5mm×5mm×0.5mm に加工し、鏡面研磨処理した。

表 2 : 試料の熱処理条件

マーク	熱処理条件
Initial	熱処理なし(初期材)
651h	650°C × 1hour 保持 → 水冷 (~1000°C/sec)
653h	650°C × 3hour 保持 → 水冷 (~1000°C/sec)
658h	650°C × 8hour 保持 → 水冷 (~1000°C/sec)
651d	650°C × 24hour 保持 → 水冷 (~1000°C/sec)
654d	650°C × 96hour 保持 → 水冷 (~1000°C/sec)

XAS スペクトルは MnL23 端、OK 端を RITS-SR BL-11 で測定した。室温、高真空下 (<1×10<sup>-7</sup>Torr) で、蛍光法、全電子収量法、部分電子収量法を同時測定した。O K 端は、0.1eV ステップ、1 ステップ当たりの照射時間を 2 秒、Mn L 端は、0.1eV ステップ、1 ステップ当たりの照射時間を 10 秒として測定した。

## 結果、および、考察：

### 1. C K 端 XAS

図 1 に表 1 の条件で熱処理に供した試料の C K 端 XAS スペクトルを示す。図 1(a) から明らかなように、全ての試料において、288.7eV の  $\pi^*$ (C-O) 結合由来のピークが確認されていることから、試料表面に吸着した有機物の影響が支配的であると推察される。しかしながら、図 1(b) から確認されるように、焼戻し温度の変化に従い、285.2eV のピーク強度の増減が確認された。有機物由来図 1(b) に示したピークを 284-286eV にかけて積分した強度を比較したものを図 2 に示す。図 2 から、200°C 以下で焼戻した時は積分強度が増大する一方、200-300°C にかけて、初期材と同程度まで積分強度が減少していく挙動が観測された。更に焼戻し温度を上昇させ、600°C で 1 時間焼戻した試料では、再び積分強度が増大した。この温度依存性の傾向は、従来から知られている、炭化物の生成・分解挙動と定性的に良く一致している[1]。また、TEM-EELS を用いた鋼中炭化物[2]や、スパッタリングにより作成されたアモルファス鉄炭化物薄膜の XAS[3]から、285eV に炭化物の Fe-C  $\pi$  結合由来のピークを持つことが知られている。つまり、上

記結果を踏まえると、図 1 で確認された 285.2eV 付近のピークの系統的な変化は鋼中の C が凝集したことで生じた Fe-C 結合の焼戻し温度依存性に由来したものと推察される。今後は試料からの脱炭を考慮しながら、有機物の影響を排除する更なる測定を進めるとともに、第 1 原理計算で鋼中炭素の分散時と凝集時でのスペクトル変化をシミュレーションすることで、今回得られた予想の精査を進める。

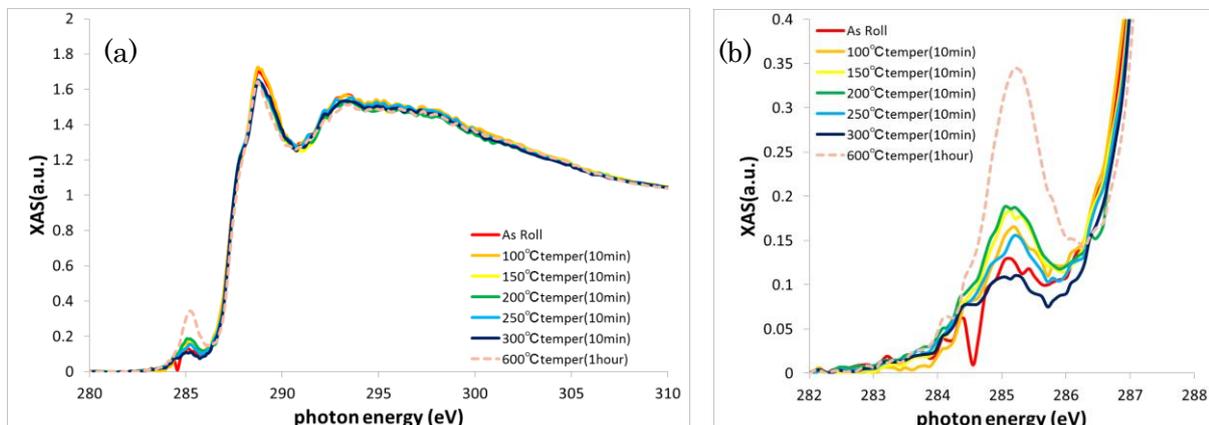


図 1 : 表 1 に示した各焼戻し処理に供した試料の C K 端 XAS スペクトルの変化。

## 2. Mn L<sub>23</sub> 端 XAS

図 3 に表 2 の条件で熱処理に供した試料の、部分蛍光収量法により取得した Mn L<sub>23</sub> 端 XAS スペクトルを示す。全て試料で、L<sub>2</sub>,L<sub>3</sub> 端それぞれで、金属結合由来のピークと推察されるブロードなピークが 1 つずつ確認された。これらの焼戻し時間依存性調査のため、L<sub>3</sub> 端に注目し、635-640eV の領域と、640eV-645eV の領域で各試料の Mn L<sub>3</sub> 端スペクトルを積分し、積分値の比をとることで、メインピークのシフト及びピーク形状の変化を定量的に評価した。積分スペクトル比を図 4 に示す。図 4 から、焼戻し時間が長時間になるにつれ、L<sub>3</sub> 端ピークの高エネルギー側の積分値が増大する様子が確認された。また長時間の焼戻しになるに従い、スペクトル形状の変化が緩やかになる様子も確認された。このスペクトル形状の変化は、試料中 Mn が熱処理時間に応じて炭化物に濃化することで、C と結合している Mn 原子の割合が増大したためと推察される。鉄鋼材料 700°Cにおける炭化物中 Mn 濃度<Mn>と BccFe 中 Mn 濃度[Mn]の質量濃度比<Mn>/[Mn]は 10.5 と知られており[4]、焼戻し処理により Mn は炭化物へと濃化することは妥当な結果といえる。遷移金属 L<sub>3</sub> 端 XAS は金属結合を主とした系ならば、金属結合により d 電子が系を遍歴し、多重項効果が小さくなると考えられ、1 電子近似に従ったピーク形状になると予想され、1 電子近似下での非占有状態と比較可能と推察される。PBE-PAW 法を用いた第 1 原理計算から得られた、Mn 単体、BccFe に 2at%Mn が固溶した系、Mn 炭化物( $\theta$  Mn<sub>3</sub>C)それぞれでの Mn 3d pdos を図 5 に示す。BccFe 中に固溶した Mn に比べて、 $\theta$  Mn<sub>3</sub>C や Mn 単体では非占有状態が高エネルギー側に多く存在する様子が確認でき、この計算結果から、Mn の凝集がスペクトルの変化の原因と予想され、また、650°C、96 時間での焼戻し処理を施しても、Mn 拡散は平衡状態に至らないことが予想される。

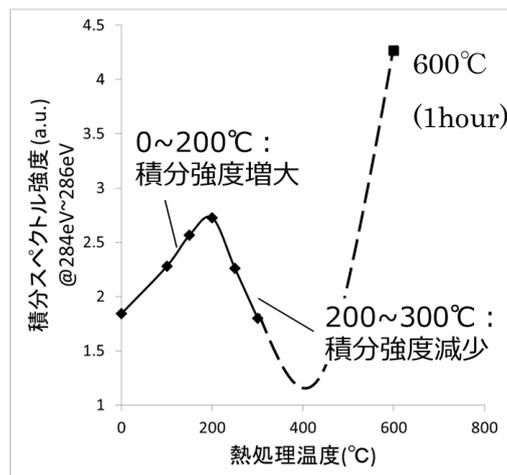


図 2 : 284-286eV での C K 端 XAS スペクトルの積分強度変化。

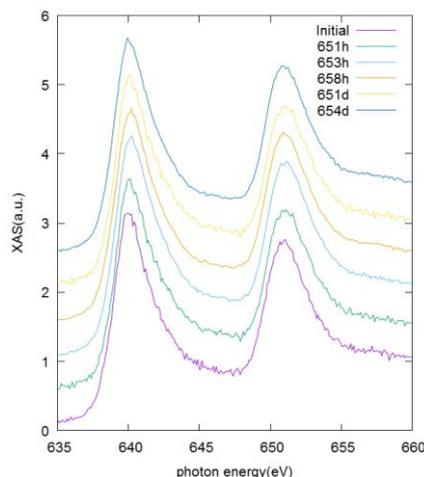


図 3 : 表 2 に示した各焼戻し処理に供した試料の Mn L<sub>23</sub> 端 XAS スペクトルの変化。

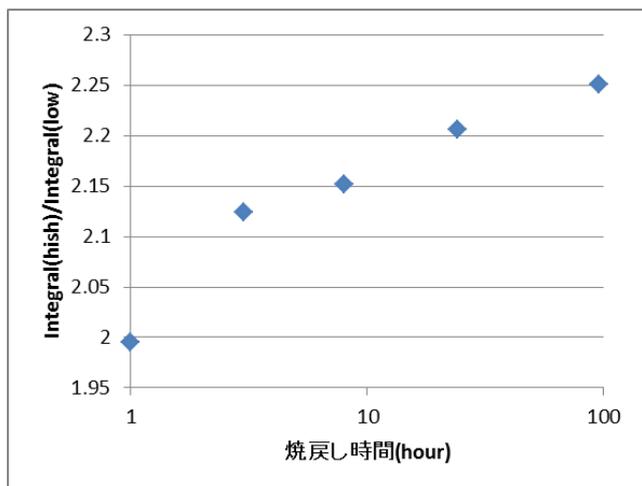


図 4：焼戻し時間に応じた Mn L<sub>3</sub> 端スペクトルの形状変化。

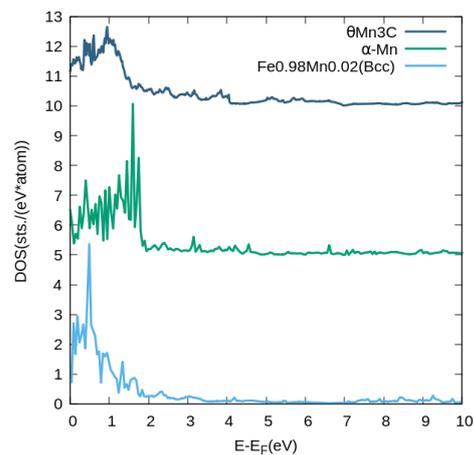


図 5：PBE-PAW 法により計算された、Mn 単体、BccFe 中固溶 Mn、 $\theta$  Mn<sub>3</sub>C の Mn 3d PDOS。

### 参考文献

- [1]D.P. Antia, S.G. Fletcher and M. Cohen, Trans ASM, 32, 290(1944).
- [2]K.He et al., J Mater Sci 41, 5235(2006).
- [3] J.Phys.:Condens.Matter27,045002(2015).
- [4]佐藤知雄, 西沢泰二:日本金属学会誌, 19, 385(1955).

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

今年度 XAFS 討論会にて発表予定。査読付論文の投稿も検討中。