

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. 概要

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、低炭素鋼中に存在する Mn の L 吸収端 NEXAFS 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 $3d^5$ から $2p^5 3d^6$ への遷移に帰属されることがわかった。しかしながら、今回の測定結果からスペクトル形状の熱処理時間依存性を判断するには至らなかった。

(English)

In order to clarify the interaction between manganese and carbon in low carbon steel, the time dependence of heat treatment time for NEXAFS 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

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]。これまでに我々は、 50°C に設定したオイルバス中で所定時間の熱処理を施した低炭素鋼に対し C-K NEXAFS 測定を実施し、熱処理時間にもなうスペクトル変化を詳細に検討してきた。その結果から、我々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要因の一つに、トラップサイトが考えられる。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^[2]、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。そこで本課題では、Mn-L NEXAFS 測定により、低炭素鋼中の Mn-炭素間の相互作用を明らかにすることを試みた。特に、熱処理にもなう Mn 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 Mn の効果を検討した。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

本研究では、フェライト鋼中の固溶炭素量を $0.045\text{mass}\%$ とし、添加元素とし

てMn、Si、P、Alを含む低炭素鋼を準備した (Table 1)。準備した低炭素鋼をオイルバス中50°Cで所定時間熱処理を施した後、測定実施日まで液体窒素中で保持し、測定直前にアルミナ研磨紙を用いて表面酸化被膜を除去した。なお、試料厚は1 mm、大きさは7 mm角程度とした。

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により実施した。

測定した NEXAFS スペクトルが示す局所構造を解釈するため、結晶場理論に基づく NEXAFS スペクトルシミュレーション (CTM4XAS) を実施した^[3]。

Table 1. Chemical composition of the studied low-carbon steel

	C	Si	Mn	P	S	Al	N
0.045C (mass%)	0.045	0.015	0.34	0.020	0.0170	0.038	0.0060

4. 実験結果と考察

所定時間熱処理を施した試料の Mn-L_{II,III} NEXAFS スペクトルを Fig.1 に示す。なお、これらのスペクトルは SN 比が悪いため判断が難しいものの、わずかではあるがスペクトル形状が変化していることがわかった。L_{III} (637–645 eV) と L_{II} (648–653 eV) 吸収端のスペクトル形状は連動して変化しているが、ここでは変化が確認しやすい L_{II} 吸収端に着目する。熱処理時間の経過にともない、L_{II} 吸収端のスペクトルに見られる 2 つのピーク (650 eV, 652 eV 付近) の分裂幅が狭くなり、652 eV のピーク強度が強くなっていることが確認できた。したがって、熱処理時間の経過にともなう低炭素鋼中固溶 Mn の電子状態変化が生じたと考えられる。

Mn-L_{II, III} シミュレーションスペクトルを Fig.2 に示す。bcc-Fe に Mn が置換した場合、Mn の点群は O_h に帰属されるため、ここでは O_h 点群を仮定し計算を行った。なお、電子配置として Mn^+ ([Ar] 3d⁶), Mn^{2+} ([Ar] 3d⁵), Mn^{3+} ([Ar] 3d⁴) を考慮し、結晶場分裂パラメータ 10 Dq は 0–2.0 eV の範囲で変更した。

測定したスペクトルとシミュレーションスペクトルを比較すると、全体的に Mn^{2+} (3d⁵ から 2p⁵ 3d⁶ への遷移) のスペクトルと類似していることがわかった。測定した 16d のスペクトルは、652 eV 付近のピーク強度の方が 650 eV のピーク強度よりも強くなっていた。この特徴は、結晶場分裂エネルギーが小さい (0–0.5 eV) 場合のピークと類似している。一方、測定した sol のスペクトルは、650 eV と 652 eV のピーク強度がほぼ等しくなっており、16d と比較してこれらのピークの分裂幅が大きくなっていた。この特徴は、結晶場分裂エネルギーが 1.0 eV のピークと類似している。以上のことから、Mn の d 電子数 (3d⁵) は変化しないものの、熱処理時間の経過にともない結晶場分裂エネルギーが小さくなることが示唆された。言い換えれば、Mn の d 電子状態は低温時効に伴い変化した可能性が考えられる。

これまでの報告から、Mn-C ダイポールの存在が炭素クラスター形成に影響する可能性が示唆されていたが、本研究からは確証を得るには至らなかった。本研究で測定した NEXAFS スペクトルは、Mn-C ダイポールの状態変化を捉えられた可能性が示唆されるものの、現段階では Mn-C ダイポールの存在を支持することも否定することもできず、別のアプローチが必要であると考えている。

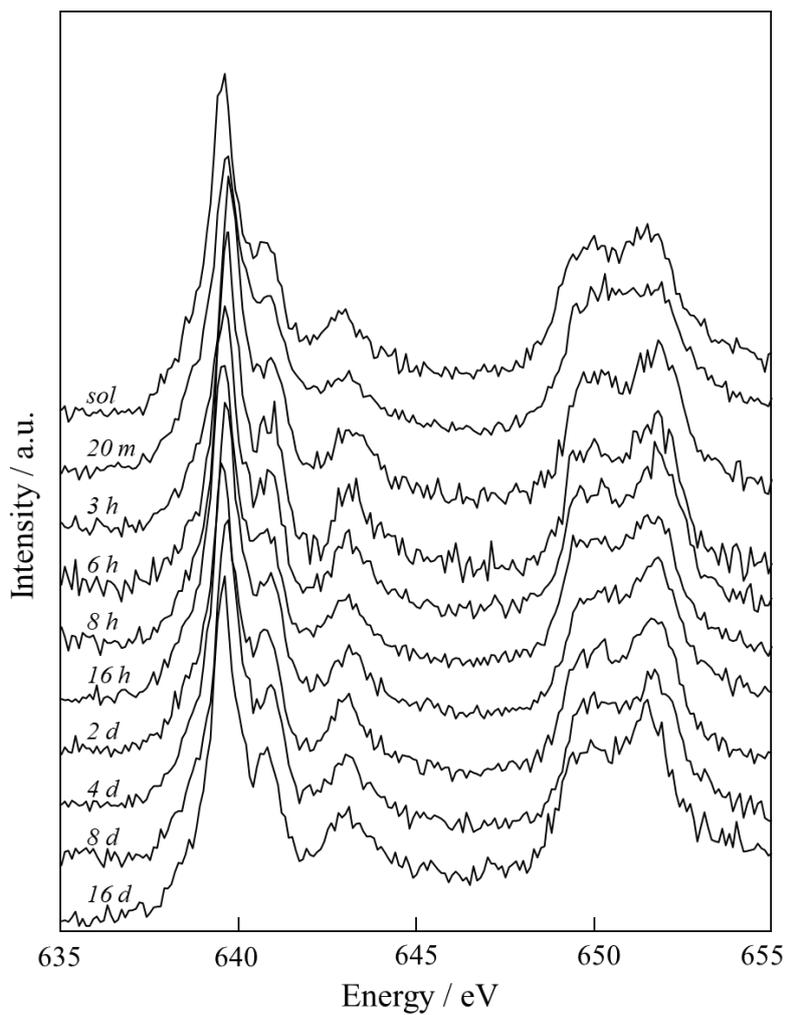
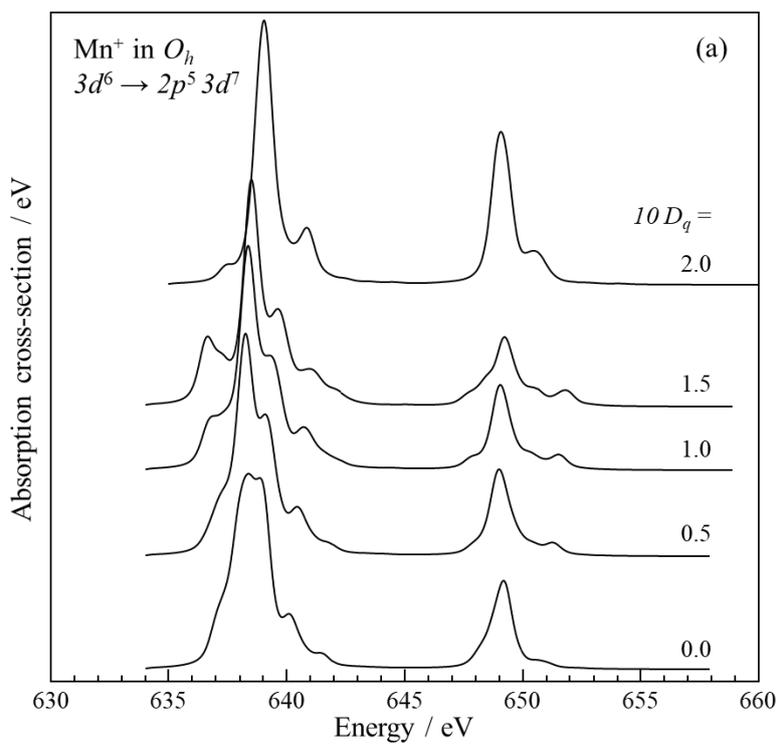


Fig. 1 Mn-L_{2,3} NEXAFS spectra of low-carbon steel by PFY method.



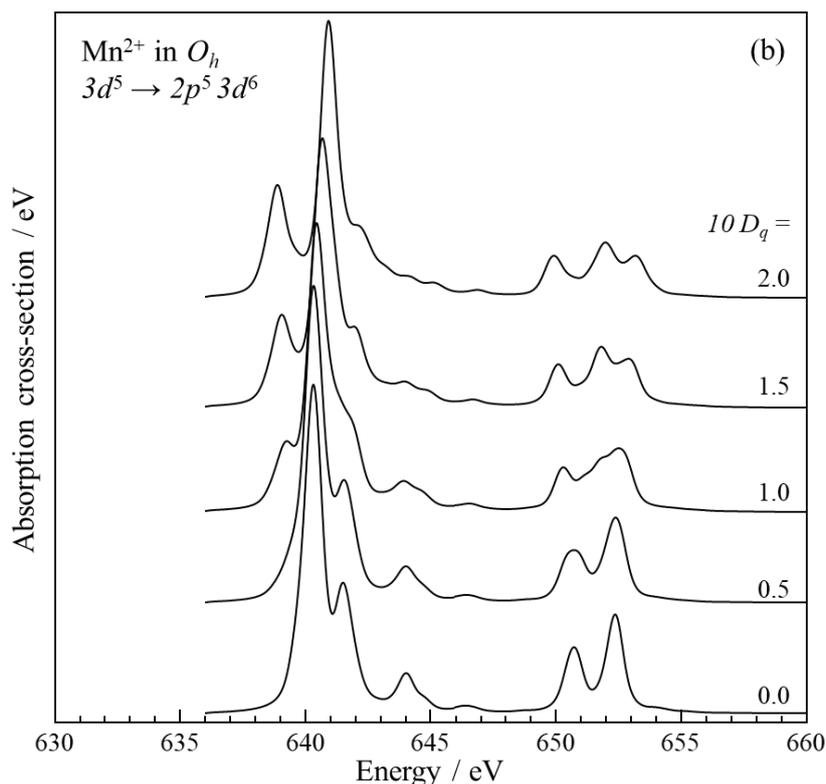


Fig.2 The crystal field multiplet calculations for the (a) $3d^6 \rightarrow 2p^5 3d^7$ transition in Mn^+ and (b) $3d^5 \rightarrow 2p^5 3d^6$ transition in Mn^{2+} with various crystal field splitting parameter $10 Dq$.

5. 今後の課題

第一原理計算から、bcc-Fe 中の固溶 Mn と C との距離に依存して、Mn の磁気モーメントの向きが反転することが予想されている [21]。その結果によれば、Mn-C ダイポールを形成した際は Mn の磁気モーメントは周囲の Fe に対して反転しており、C 原子が Mn の近傍に存在しないときは Mn の磁気モーメントが周囲の Fe と同じ方向を向くと考えられる。したがって仮に第一原理計算の結果を信頼するならば、Mn の磁気モーメントの反転を観測することで、Mn-C ダイポールの形成・分解を捉えることができる。そのためには、Mn-L 吸収端に対する X 線磁気円二色性 (XMCD) を測定することが、有効な検証手段と考えられる

6. 参考文献

- [1] H. Abe, "Carbide Precipitation During Ageing Treatments", *Scand. J. Metall.*, **13**, 226 (1984).
- [2] P. Liu, W. Xing, X. Cheng, D. Li, Y. Li, X. -Q. Chen, "Effects of dilute substitutional solutes on interstitial carbon in α -Fe: Interactions and associated carbon diffusion from first-principles calculations", *Phys. Rev. B*, **90**, 024103 (2014).
- [3] H. Ikeno, F.M.F de Groot, E. Stavitski, I. Tanaka, "Multiplet calculations of $L_{2,3}$ x-ray absorption near-edge structures for 3d transition-metal compounds", *J. Phys.: Condens. Matter.*, **21**, 104208 (2009).

7. 論文発表・特許

- 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*, **104(11)**, 628 (2018).

2) K. Ninomiya, K. Kamitani, Y. Tamenori, K. Tsuruta, T. Okajima, D. Yoshimura, H. Sawada, K. Kinoshita, M. Nishibori, “Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids”, *ISIJ International*, **60(1)**, 114 (2020).

3) K. Ninomiya, K. Kamitani, Y. Tamenori, K. Tsuruta, K. Takata, H. Sawada, K. Kinoshita, M. Nishibori, “Analysis of the dynamic behavior and local structure of solid-solution carbon in age-hardened low-carbon steels by soft X-ray absorption spectroscopy”, *Materialia*, **14**, 100876 (2020).

8. キーワード

低炭素鋼、軟 X 線吸収分光、Mn-L XAFS スペクトル