

(様式第5号)

X線吸収分光による低炭素鋼固溶元素の化学状態評価

Chemical state analysis of solid solution element in low-carbon steel by X-ray absorption spectroscopy

西堀 麻衣子・二宮 翔

Maiko Nishibori・Kakeru Ninomiya

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 K 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、熱処理初期から 16 時間にかけてスペクトル形状が変化するとともに、6 時間以上熱処理を行った試料のスペクトルは bcc-Fe に Mn を置換した系でよく再現できることがわかった。

(English)

In order to clarify the interaction between manganese and carbon in low carbon steel, the heat treatment time dependence of K absorption edge XAFS spectral shape of Mn in low carbon steel was investigated. As a result, it was confirmed that the spectral shape changed with the heat treatment time. Furthermore, it was found that the spectrum of the sample with heat treatment for over 6 h can reproduce well the structure substituting Mn for bcc - Fe.

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（炭素クラスター）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ーの形成には、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、炭素クラスターの形成機構を理解するには至っていない。

申請者らは、炭素クラスター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。トラップサイトの候補として、マンガンが挙げられる。第一原理計算から、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と報告されている[3]。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ー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-K 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、炭素クラスター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)

【測定試料】

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を含む低炭素鋼を準備した。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、表面を研磨した。

【測定条件・方法】

過飽和固溶炭素を含むフェライト鋼は室温で時効が進行するため、測定中は試料温度をペルチェ冷却ステージにより-20°C程度に保持した (図1)。

Mn-K吸収端(6539 eV)XAFSスペクトルは部分蛍光収量法で測定し、得られたスペクトルはAthenaによりバックグラウンド処理を施すとともに、Artemisによりフィッティングを実施した。

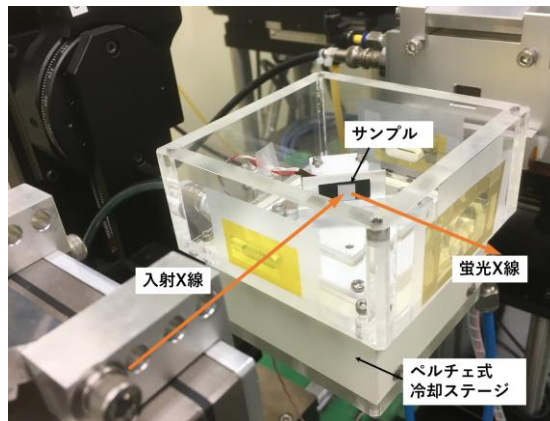


図1 実験時のセットアップ

4. 実験結果と考察

図2左に Mn-K XAFS スペクトル測定結果を、右にその XANES 領域を示す。6h 以降では、XAFS スペクトル形状は概ね変化していない。一方、0m および 3h では 6620 eV 付近のスペクトル形状が変化していることがわかる。さらに 3h では、僅かに 6545 eV 付近のピークが増加し、6h では 6555 eV 付近のピークが増加することがわかった。

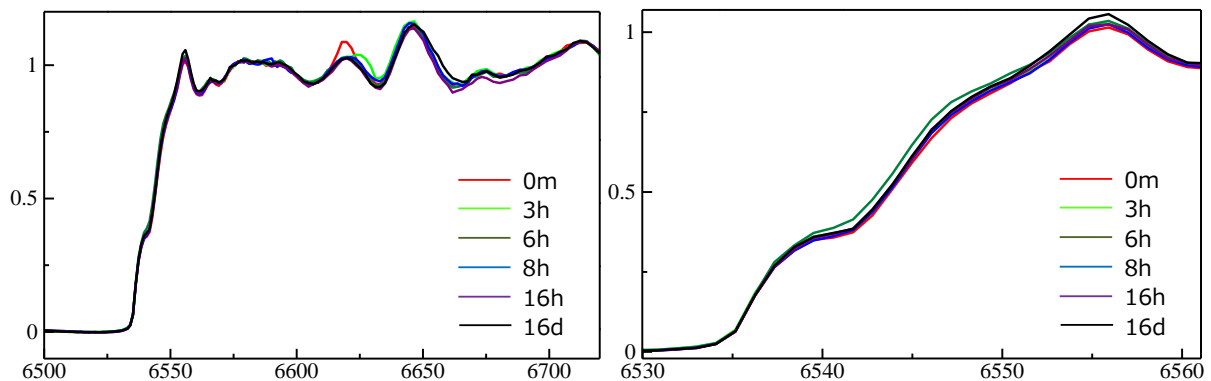


図2 左) Mn-K XAFSスペクトル測定結果、右) そのXANES領域。図中の数字は50°Cでの熱処理時間を示す。

そこでまず、低炭素鋼中に固溶した炭素の拡散にともないマンガンのスペクトルに変化が生じるかを、スペクトルシミュレーションにより検討した。図3に、FEFFにより Mn-K XANES スペクトルを計算した結果を示す。この結果から、FEFFにより計算した fe15mn1 の XANES スペクトル形状と、6h 以上の熱処理を施した試料から得られたスペクトル形状が非常に類似していることがわかった。すなわち、6h 以上の熱処理を施した場合、Mn の周囲には炭素がほとんど存在しておらず、Fe のみが存在する状況が妥当であると考えられる。

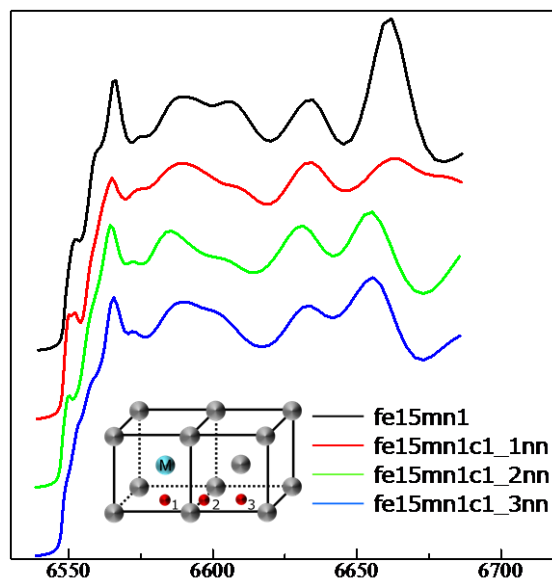


図3 FEFFによりMn-K XANESスペクトルを計算した結果

50℃では侵入型元素のみが拡散により移動できるため、このスペクトル形状変化は炭素と関連することが予想される。したがって、0m および 3h で見られたスペクトル形状変化は、化学状態変化に起因すると考えられる。しかしながら、今回取り扱ったの fe15mn1c1 のモデルでは、実験により得られた 6620 eV 付近のスペクトル変化を説明するには至らなかった。今後、より精密なモデル計算を取り入れた解析を進める。

5. 今後の課題

Mn-K の EXAFS スペクトル解析を行い、熱処理初期で観察された変化がどのような構造に起因するのか明らかにする。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効果を議論する。

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).

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, vol.104, No.11 (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, vol.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)

低炭素鋼、X 線吸収分光、化学状態評価、Mn-C dipole

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)