

(論文)

SPring-8 SR-XAFSを用いた鋼中Cu析出物の構造変化の解析技術

Technology to Observe Structural Change of Cu Precipitates in Steel Using SPring-8 SR-XAFS



家口 浩*(Ph. D)
Dr. Hiroshi YAGUCHI



渡部 孝*(理博)
Dr. Takashi WATANABE



野村正裕***(工博)
Dr. Masahiro NOMURA

Change in the crystal structure of Cu precipitates in steel during aging was investigated in Fe-1.5% Cu alloy by SPring-8 SR-XAFS. Cu precipitates have basically bcc structure except for over aged samples. However, 8.98keV peak, pertinent to fcc structure, was also observed. The observation that the 8.98keV peak height correlates with the age-hardening suggests that not only pure bcc precipitates but also intermediate type, having some imperfection, contribute to strengthening. This result clearly indicates the usefulness of SR-XAFS analysis in characterizing precipitations in steel.

まえがき = 鋼材中の析出物制御は、高強度化手法の一つとして広く使用されている。この析出物による強化を最大化するには、析出の形態やサイズ分布を制御する必要があり、そのためにはまず析出状態の解析が不可欠である。透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) は析出物を直接観察することが可能な非常に有効な手段であり、広く使われてきた。しかし、小さい箇所からの観察に限定され、代表性に劣る欠点がある。

一方、X線などの回折手法は、より大きな体積からの解析が可能なので、代表的な情報が得られるメリットがある。さらに、シンクロトロン放射光源は、実験室のX線発生装置と比較して数倍以上の高いX線輝度を得られるので、鋼中の微量析出物の解析にも良好なデータが得られることが期待できる。

鋼中析出物の中では、Cuは複雑な挙動を示すことが知られている。Fe-Cuフェライト系二元合金でのCu析出機構については、多くの文献で報告されており、時効状態によってCu析出物の結晶構造が変化することが知られている。ピーク時効までのCu析出物は、ヤング率の変化、メスバウアー分光¹⁾およびX線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)²⁾⁻⁴⁾の結果によりbcc構造を有していると報告されている。また、電界イオン顕微鏡(FIM: Field Ion Microscope)では観察できるが、TEMでは観察できないことより、析出物とマトリックスの界面で非常に良好な整合性が得られていることもCu析出物がbcc構造であることを裏付けている⁵⁾。ピーク時効での平均析出物粒径はFIMで2.4nm⁵⁾、中性子の小角散乱測定では2.8nm⁶⁾と報告されている。過時効では最終的にfcc構造に変化するが、途中段階では中間的な結晶構造に変化することが報告されてい

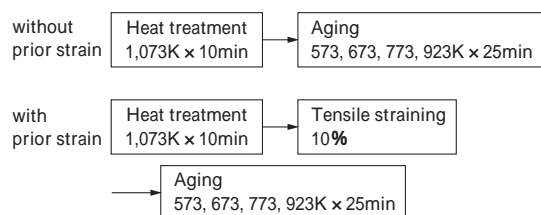
る^{7),8)}。高分解能TEMでは、ピーク時効後で、析出物サイズが4nm以上、17nm以上になるとそれぞれ、9R、3Rといわれるbccとfccの中間的な結晶構造に変化することが観察されている^{7),8)}。Cu析出物の結晶構造変化は、機械的特性に大きな影響を及ぼすことから、構造変化が起こる条件の把握は非常に重要になる。

XAFSは析出物の構造解析が可能な評価法の一つである。したがって、Cu析出物の時効中のbccからfccへの構造変化挙動の評価に有効な方法である。文献²⁾⁻⁴⁾では、ピーク時効において基本的にはbccの結晶構造を有していることが報告されているが、プロファイルの一部に乱れがあり、完全なbccではない可能性がある。本研究では、より詳細な解析手法の検討と、それによる時効中のCu析出物の結晶構造の変化挙動の解析を目的に、シンクロトロン放射光を用いたXAFSによるCu析出物の構造変化観察を、フェライト系Fe-1.5mass%Cuで行った。

1. 実験手法

実験に用いた試料として(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構の研究開発事業であるナノメタルプロジェ

表1 熱処理加工条件
Table 1 Heat treatment and process conditions



* 鋼コベルコ科研 材料評価事業部 ** 鋼コベルコ科研 エレクトロニクス事業部 *** 技術開発本部 材料研究所

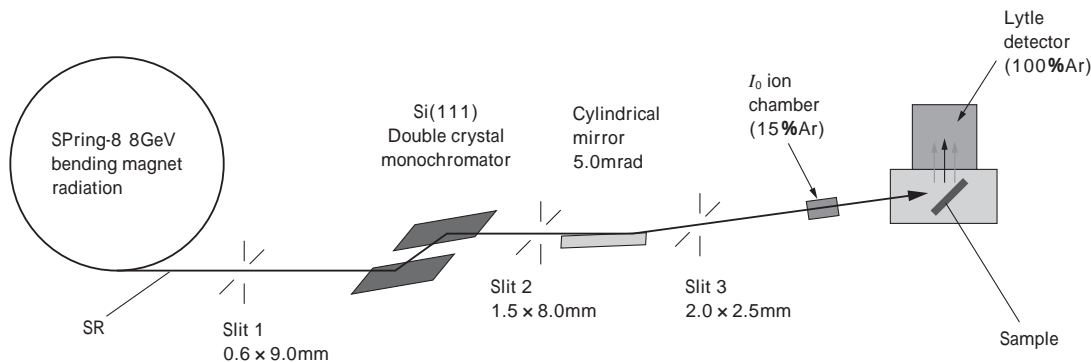


図1 BL16B2 設備での蛍光 X 線収量法 XAFS 測定法の概要
 Fig. 1 Schematic illustration of XAFS experimental system at BL16B2
 (Fluorescence detection method)

クトで作製された共通試料である、フェライト系 Fe-1.5mass%Cu の板状試験片を使用した⁹⁾。XAFS 測定を行った試料の加工熱処理条件を表1に示す。一部のサンプルにおいては、析出を促進させる目的で予歪を付与してから時効熱処理を行った。

XAFS 測定実験には、(財)高輝度光科学研究センター保有の、大型放射光実験施設 SPring-8・BL16B2(神戸製鋼所を含めた民間13社で構成される「産業用専用ビームライン建設利用共同体」が使用するビームライン)の XAFS 実験装置(図1参照)を用いた。10×10×1mmの板材をサンプルとして使用したが、集光ミラによりビーム径は約1mmに整形されるので、直径約1mmの円筒状の体積からの情報が得られる。実験試料中のCuは1.5mass%と微量のため、蛍光 X 線収量法による XAFS 測定を採用した。測定は常温でCuのK吸収端測定を行い、CuのK線の検出にはライトル検出器を用いた。解析にはIXS(International XAFS Society)で奨励されている光電子多重散乱理論による XAFS シミュレーションソフト FEFF8.2^{10)~16)}と構造パラメータから原子座標を計算するソフト ATOMS3¹⁷⁾およびこれら二つのソフトをリンクして、原子座標を考慮して XAFS 解析が可能なソフト WinXAS3.0を用いた。

2. 実験結果および考察

実験結果との比較のために仮想的な bcc 構造の Cu と bcc-Fe 中の固溶 Cu 原子の K 吸収端近傍のプロファイル(XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure)のシミュレーションを行った。シミュレーションの条件として、仮想 bcc-Cu では格子定数を 0.290nm¹⁸⁾にして原子数65個の析出物として計算を行った。一方、bcc-Fe 中の固溶 Cu の計算では、bcc-Fe の格子定数である 0.2867nm で原子数65個の析出物の中心原子一つを Cu に置換して計算を行った。図2にシミュレーションで求めた Fe 中の仮想的な bcc-Cu と、bcc-Fe中の固溶 Cu 原子の K 吸収端近傍のプロファイル、および fcc-Cu の実測結果を示す。仮想的な bcc-Cu と bcc-Fe 中の固溶 Cu 原子のシミュレーションプロファイルには明瞭な差異がみられなかった。fcc-Cu の実測プロファイルは bcc-Cu あるいは固溶 Cu のシミュレーションプロファイルとは形状が異なり、特に 8.98keV および 9.00keV 近傍に特徴的なピークが見

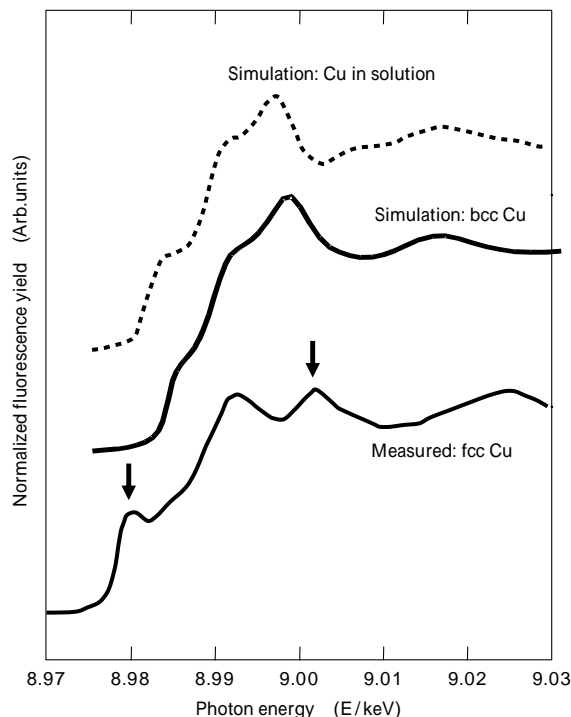


図2 Cu-K 端の FEFF シミュレーションと実測結果
 Fig. 2 FEFF simulation and measured results of Cu K-edge

られる。このことから、8.98keVでのピーク高さおよび9.00keV近傍のプロファイル形状で、時効挙動の解析ができる可能性が示された。

Fe-1.5mass%Cuの予ひずみ材および予ひずみなし材に各種温度条件で時効処理を行ったサンプルの XAFS 測定の代表的な結果を図3に示す。8.98keV近傍のプロファイル形状が条件により異なることが確認された。各温度で20分間時効処理したときの硬さ変化を図4に示す¹⁹⁾。500以上の時効処理で硬さが上昇することがわかる。時効温度と8.98keVのピーク強度の関係を図5に示すが、これも500以上でピーク強度が大きく上昇しており、図4の硬さ変化の挙動と似た傾向が認められた。この結果から、溶体化後時効処理前の試料からの硬さ上昇Hvと8.98keVのピーク強度をプロットしたところ、図6に示すように、過時効材を除き、時効硬さ挙動と8.98keVピーク高さに比較的よい相関が認められた。このことから、XAFSで測定された8.98keVピークでCuによる時効硬化挙動が解析できる可能性が判明し

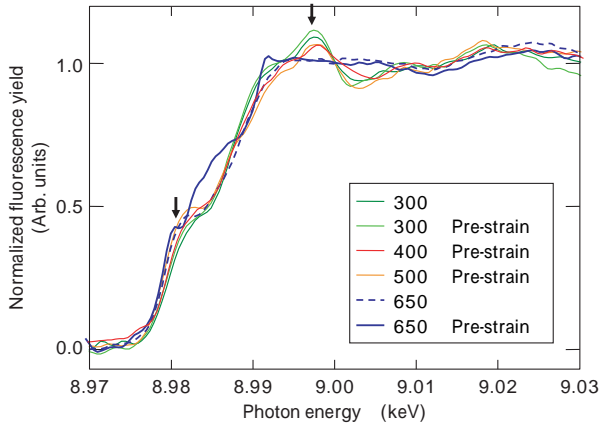


図3 Fe-1.5%Cu 合金の Cu K 端の XANES 測定結果
Fig. 3 Cu K-edge XANES of Fe-1.5%Cu

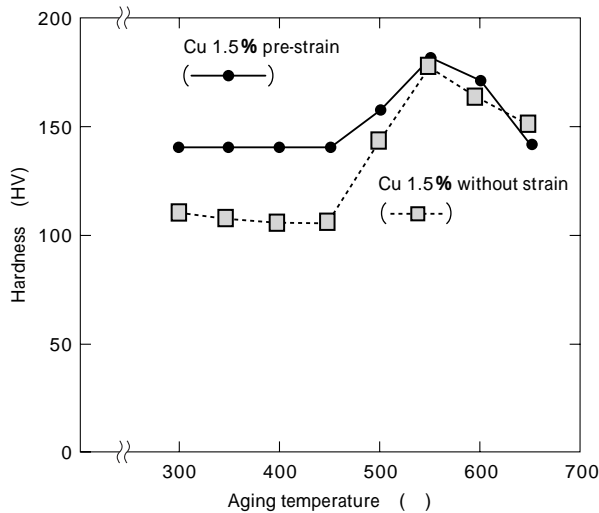


図4 ビッカース硬さに及ぼす時効温度の影響¹⁸⁾
Fig. 4 Relationship between Vickers hardness and aging temperature¹⁸⁾

た。なお、過時効材が他のデータの傾向と異なるのは、8.98keV ピーク高さは析出物の生成・成長挙動を示すものの、硬さは過時効材になると析出物が粗大に成長し、その結果マトリクスとの整合性を失って硬さが下がったためと考えられる。

一方、図3において、8.99~9.01keV 辺りのプロファイルは、ほとんどが熱処理温度条件によらず同様の形状であったが、650 で時効処理された過時効材だけは平坦なプロファイルが得られた。過時効材でなぜこのような平坦なプロファイルが得られたのかを以下で考察する。過時効材は先に述べたように Cu 析出物のほとんどが fcc 構造になっているが、固溶限以下の固溶 Cu も共存していると考えられる¹⁹⁾。図2で8.99~9.01keVの固溶 Cu と fcc-Cu のプロファイルの凹凸がほぼ逆の傾向を呈していることがわかる。XAFS 測定をする際に、試料中に固溶 Cu、fcc-Cu の二つの状態が共存すればそれぞれの状態の Cu 原子から信号が得られるため、XAFS プロファイルは固溶 Cu、fcc-Cu のプロファイルをある割合で合成した形状となる。過時効材で8.99~9.01keV 辺りに平坦なプロファイルが見られたのは、共存する固溶 Cu と fcc-Cu のプロファイル凹凸がほぼ逆であるため、ピークがそれぞれ打ち消しあい平坦になったものと考えられ

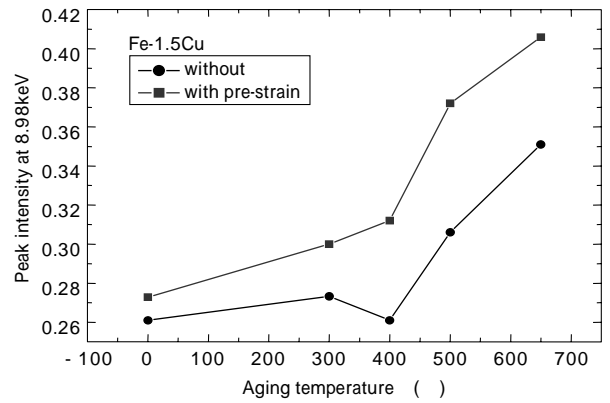


図5 8.98keV ピーク高さに及ぼす時効温度の影響
Fig. 5 Relationship between intensity of 8.98keV peak and aging temperature

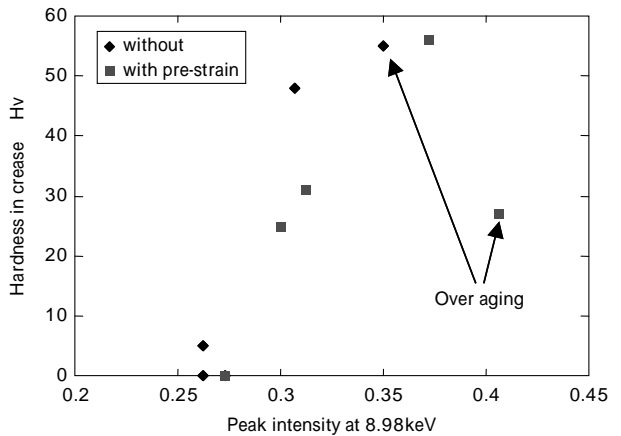


図6 時効に伴うビッカース硬さの増加と8.98keVピーク高さの相関
Fig. 6 Relationship between increment in Vickers hardness resulting from aging and intensity of 8.98keV peak

る。

実際に過時効材で上記のような機構によって平坦なプロファイルが得られることが妥当であるかを検証するため、固溶 Cu、fcc-Cu プロファイルの合成によるシミュレーション計算を行った。図7に計算した結果を示すが、シミュレーションでも過時効材で実測されたような8.99~9.01keV 辺りが平坦となるプロファイルが得られた。なお、このプロファイルは固溶 Cu と fcc-Cu のプロファイルをそれぞれ65対35あるいは70対30で合成したものである。プロファイルの合成割合と Cu 濃度に対しての定量性は厳密には論じられないが、合成割合と Cu 濃度が対応すると仮定すれば固溶 Cu が65~70mass%ということになる。試料中の Cu 含有量が1.5mass%であることをふまえると650 - 20分処理した過時効材の固溶 Cu 濃度はおよそ1mass%ということになる。長滝らは Cu 時効過程の固溶・析出 Cu 濃度を測定しており、550 - 60分処理した Fe-0.19C-1.5Mn-4Cu 材の固溶 Cu 濃度はおよそ1mass%であることを明らかにしている²⁰⁾。今回算出された固溶 Cu 濃度もほぼ1mass%であることから、プロファイル合成割合によりある程度、Cu 濃度の解析ができると推察される。

先に述べたとおり、8.98keVはfcc-Cuに特有なピークである。今回8.98keVのピーク高さと時効硬さに相関がみられたことから、硬さ上昇には fcc-Cu も何らかの効果

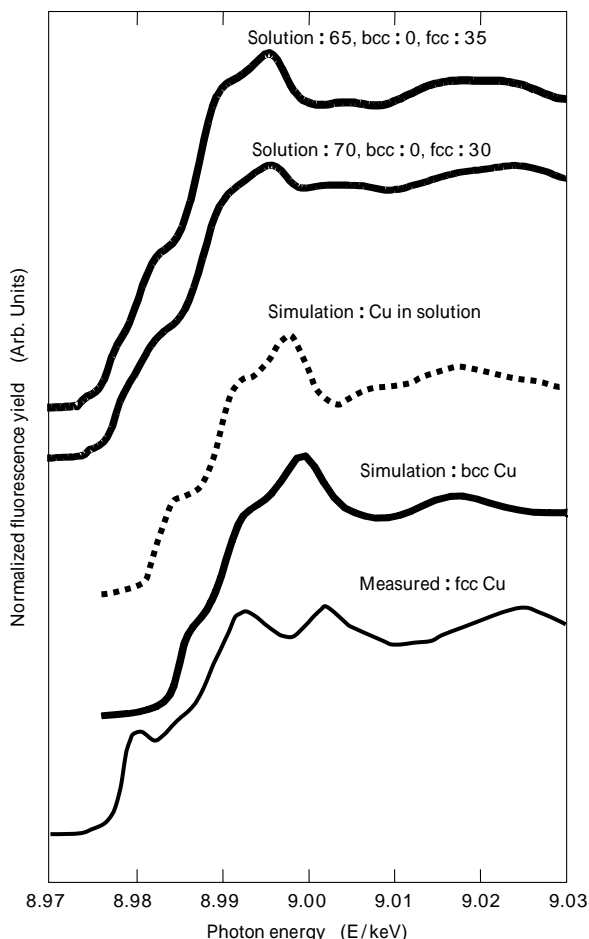


図7 Cu-K 端 XANES の合成結果
Fig. 7 Synthesized K-edge XANES of Cu

を及ぼしている可能性が示唆された。しかし、ピーク時効はfcc-Cuではなく、bcc-Cuの状態では生じると報告されている^{1)~8)}。鉄鋼材料では過飽和に固溶しているCuを時効処理するとbcc-Cuがまず生成し、その析出物が成長するに伴い9R, 3Rと呼ばれるbcc構造からfcc構造への中間段階の構造を経て最終的fcc-Cuに変化していく^{7), 8)}。硬さが低下する過時効状態は成長して粗大になったfcc-Cuで生じるといわれているので^{7), 8)}、ピーク時効前の試料で鋼中のCuが完全にfcc-Cuになっているとは考えにくい。この点は、9.00keV近傍のプロファイルが顕著な過時効材以外は、bccとほぼ同様であることから裏付けられる。XANESのエネルギーの低いデータは第1近接原子の影響が大きく、結晶構造が完全でなくても、第1近接原子がfcc構造に近似していればfcc構造に特有のXANESプロファイルが得られると考えられる。したがって、今回fcc-Cuに起因する8.98keVでピーク時効前の硬さ上昇が整理できたのは、bcc-Cuだけが

強度に寄与するのではなく、bcc-Cuからfcc-Cuに変化する中間段階のCu析出物も硬さ上昇に寄与している可能性を示唆している。

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構の支援によってなされたものであり、研究助成に対して感謝の意を表します。また、本研究プロジェクトの一環としてサンプルを供給いただいたJFEスチール株式会社の山下様に謝意を表します。

むすび=TEMのような限られた視野でなく、原子間の相互作用の挙動が材料内の平均的な挙動として測定できるXAFS解析技術に着目し、SPRING-8での高輝度放射光を用いて、微細析出物の構造変化挙動の解析を試みた。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) Fe-1.5mass%Cuを様々な条件で時効析出処理した試料をCu-K吸収端でXAFS測定し、時効に伴うCu析出物の結晶構造の変化を観察した結果、過時効材を除いては、基本的にbcc構造を有するが、fcc-Cuに固有のXANES領域の8.98keVピークも検出されることがわかった。8.98keVピーク高さ与时効硬さ上昇に良好な相関が見られたことより、純粋なbcc-Cuだけが強度に寄与するのではないことが示唆された。
- 2) 時効硬さは、材料内の微小析出物が構造を変化させた結果変わる特性であるが、この時効硬さがXAFS解析で着目したある結晶構造特有のピークと相関を有したことから、XAFS解析で鋼中のナノレベルの析出物の構造解析ができることが示された。

参考文献

- 1) S. K. Lahiri et al. : Trans. AIME, Vol.245 (1969) p.1865.
- 2) W. J. Phythian et al. : 15th Int. Symp. ASTM STP 1125(1992) p.131.
- 3) S. Pizzini et al. : Phil. Mag. Letters, Vol.61 (1990) p.223.
- 4) F. Maury et al. : J. Phys. Condens. Matter., Vol.6(1994) p.569.
- 5) S. R. Goodman et al. : Jr. Met. Trans., Vol.4 (1973) p.2363.
- 6) K. Osamura et al. : Mater. Trans. JIM, Vol.34 (1993) p.305.
- 7) P. J. Othen et al. : Phil. Mag. Letters, Vol.64 (1991) p.383.
- 8) P. J. Othen et al. : Phil. Mag. A, Vol.70 (1994) p.1.
- 9) 佐野直幸ほか：材料とプロセス, Vol.17 (2004) p.904.
- 10) J. J. Rehr et al. : Phys. Rev., Vol.B41 (1990) , p.8139.
- 11) J. J. Rehr et al. : J. Am. Chem. Soc., Vol.113 (1991) p.5135.
- 12) J. Muster de Leon et al. : Phys. Rev., Vol.B44 (1991) p.4146.
- 13) J. J. Rehr et al. : Phys. Rev. Lett., Vol.69 (1992) p.3397.
- 14) A. L. Ankudinov et al. : Phys. Rev., Vol.B58 (1998) p.7565.
- 15) A. L. Ankudinov et al. : Phys. Rev., Vol.B65 (2002) p.104107.
- 16) A. L. Ankudinov et al. : Phys. Rev. B, Vol.62 (2000) p.2437.
- 17) T. Ressler et al. : J. Phys. Chem. B, Vol.103 (1999) p.6407.
- 18) F. Maury et al. : J. Phys. Condens. Matter., Vol.6(1994) p.569.
- 19) C. Zhang et al. : Met. Mat. Trans. A, Vol.35A (2004) p.1263.
- 20) Y. Nagataki et al. : ICASS2004(2004)