

XAFS によるマイクロアロイの非破壊状態解析

Non-Destructive Chemical State Analysis of Micro-Alloy Elements in Steel

名越 正泰 NAGOSHI Masayasu JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(副部長)・理博
河野 崇史 KAWANO Takashi JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(副課長)・工博
佐藤 馨 SATO Kaoru JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部長・Ph.D.

要旨

鋼中の微量添加元素(マイクロアロイ)の結合状態を非破壊で解析する新しい手法として、蛍光X線収量によるX線吸収微細構造(XAFS)法を検討した。TiとMoを添加した高強度鋼において、熱処理にともないTiとMoが置換固溶状態から炭化物として析出していく様子を、XAFSスペクトルの変化として捉えた。XAFSスペクトルからマイクロアロイの析出率を評価する手法を提案した。本手法により、既存技術では対応が困難であったナノメートルレベルの析出物に対しても、マイクロアロイの析出率を精度良く評価することが可能となった。

Abstract:

X-ray absorption fine structure (XAFS) technique with X-ray fluorescence yield mode has been applied to micro-alloy elements in steel in order to investigate their chemical states non-destructively. Ti-K and Mo-K edge XAFS spectra of Ti-Mo added high-strength steel clearly show the transition of the chemical states of Ti and Mo from the solution in α -Fe matrix to carbides with heat treatments. XAFS analysis for estimating fraction of precipitation of micro-alloy elements is proposed. This technique is applicable even if the size of the precipitates is in the order of nanometer that makes the estimation of the fraction by existing analysis techniques difficult.

1. はじめに

自動車ボディの衝突安全性向上や省エネルギーのための軽量化を始めとする技術動向にともない、より高強度化した鋼板のニーズが年々高まっている。これに対応して、鉄鋼メーカーでは、鋼の組織や析出物を制御する技術を駆使した高強度鋼板の開発が精力的に行われている。当社が開発した「NANO ハイテン」は、フェライト組織中にナノメートルサイズのTi-Mo複合炭化物を析出させることにより高い強度と加工性の両立を実現した、新しいタイプの高強度鋼である^{1,2)}。この例のような微量添加元素(マイクロアロイ)による高度な析出強化技術を駆使して高強度鋼開発を効率よく進めるためには、マイクロアロイの鋼中での析出状態を明らかにし、機械特性に直結するナノメートルオーダー以下の析出物のサイズおよび析出量を明らかにすることが不可欠である。

鋼中微細析出物の解析には、分析電子顕微鏡(AEM)技術および抽出残渣分析技術が常套手段として用いられている。AEMでは微細な析出物の特定が可能で、析出物を直接観察することによりその形状やサイズを評価することが

できる。しかし、AEMでは観察視野が局所領域に限られることから平均的な情報を得るには不利で、観察結果から析出量を精度良く評価することは難しい。マイクロアロイの析出量は、マトリックスの鉄を電解して残渣を定量する抽出残渣法により評価される。しかし、評価対象が直径数ナノメートル以下の析出物となると、析出物の一部が電解液中で溶解する、あるいは、捕集時にろ過漏れすることにより、析出率を過少評価してしまう可能性が高くなる。

著者らは、マイクロアロイの鋼中での存在状態、特にナノメートルサイズの析出物の析出率を評価する手法として、X線吸収微細構造(XAFS: X-ray absorption fine structure)法に着目している^{3~6)}。XAFSは、元素の状態判別や局所構造解析の能力に優れることから、触媒、非晶質材料、微細粒子材料などの局所構造解析に広く用いられている^{7,8)}。しかし、鉄鋼材料のような結晶質の材料への応用例は少なかった。本論文では、多結晶体である鋼マトリックス中に原子レベル~ナノレベルのサイズで存在するマイクロアロイの非破壊状態解析法として、XAFS法を検討した結果を報告する。TiとMoを添加した高強度鋼を例として、XAFS測定法および析出率の評価法を述べ、得られた結果を示す。

2. 実験

2.1 試料

質量百分率で 0.04C-1.3Mn をベース成分とし、マイクロアロイとして 0.1 Ti と 0.2 Mo を添加した熱間圧延鋼板を用いた。XAFS 測定に供したのは、実機にて加熱および圧延後に 530°C、575°C、および 675°C で巻き取られた鋼である。同じ成分の鋼を、実験室の装置にて 1250°C で加熱、圧延した後、900°C から水冷したものを作製し、これを Ti と Mo の固溶状態の参照試料とした。析出物状態の参照試料として、675°C で巻き取られた鋼から、電解抽出により得られた残渣 ((Ti,Mo)炭化物^{1,2,9)}) を準備した。また、高温巻取時における析出挙動を調べる目的で、実験室の装置にて、上記と同等の組成の鋼を 1250°C で加熱後 900°C にて仕上圧延した後 625°C まで空冷し、625°C で 0 min ~ 60 min 保持した後に急冷した試料も準備した。

2.2 XAFS 測定

XAFS は、X 線を、そのエネルギーを着目する元素の吸収端近傍で連続的に変化させながら試料に照射し、各エネルギーにおける試料の X 線吸収率を測定することで得られる X 線吸収スペクトルの吸収端近傍に現れる微細構造である^{7,8)}。その微細構造を解析することで、対象元素の化学結合状態や原子の周囲の局所構造を評価することができる。X 線吸収スペクトルの測定方法は、厚さの薄い試料を透過する前後の X 線の強度から求める方法 (透過法) が基本であるが、低濃度の試料に対しては、X 線の吸収にともなって発生する蛍光 X 線の強度を測定する方法 (蛍光 X 線収量法) の方が検出感度の点で有利である。用いた鋼の Ti と Mo の添加量が微量であることから、本研究では蛍光 X 線収量法を採用した。XAFS 測定は鏡面研磨した断面について実施した。抽出残渣試料については、採取した析出物そのものが微量であったことから、同じく蛍光 X 線収量法を用いた。

高エネルギー加速器研究機構 放射光研究施設フォトンファクトリー (KEK-PF) のビームライン BL27B にて XAFS 測定を実施した。Si(111) 二結晶モノクロメータを通して単色化した X 線を、試料法線に対して 45° の角度で試料に入射し、X 線の入射方向に対して 90° の方向 (X 線の偏光面内) に置かれた X 線検出器 (ライトル型検出器、多素子半導体検出器) により、試料から放出される蛍光 X 線の強度を測定した。XAFS 測定は、Mo-K および Ti-K 吸収端について行った。試料表面におけるビームの照射面積を幅 6 ~ 10 mm、高さ 1 mm に設定したため、得られる結果はこの領域の平均情報となる。

3. 結果および考察

3.1 XAFS スペクトルの変化

Fig. 1 に、巻取温度を 530°C、575°C、および、675°C とした Ti-Mo 添加鋼の Mo-K 吸収端の XAFS スペクトルを示す。図には、固溶状態の参照試料および抽出残渣から得られたスペクトルも示してある。XAFS スペクトルは、吸収端から数 10 eV の領域の微細構造 (Fig. 1 では、およそ 20 020 eV ~ 20 080 eV の範囲) と、それより高エネルギー側の広い範囲にわたって見られる振動構造 (Fig. 1 では、およそ 20 080 eV より高エネルギー側) に大別される。前者の X 線吸収端構造 (XANES: X-ray absorption near edge structure) は、参照物質のスペクトルと指紋的に比較することにより、元素の化学結合状態を推定するのに用いられる。後者の振動構造は、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS: extended X-ray absorption fine structure) と呼ばれ、原子レベルの局所構造 (結合距離や配位数) の解析に使用される。

巻取温度 530°C の鋼のスペクトル (b) は、固溶標準のスペクトル (a) とほぼ同じ形状を有している。このことは、巻取温度 530°C では鋼中 Mo の大部分が固溶状態で存在していることを示している。これより高い巻取温度の試料のスペクトルでは 20 030 eV 付近の強度が増加している。このエネルギーが抽出残渣試料のスペクトル (e) に見られるピーク位置と一致することから、スペクトルの変化は Mo が炭化物として析出していることに対応していると考えられる。

Fig. 1 の EXAFS 領域では、スペクトルの大きな振動構造 (20 120 eV、20 190 eV、および、20 270 eV 付近に明確なピークが存在する) の強度が巻取温度の高い試料で減少している。Fig. 1 のスペクトルから EXAFS の振動成分を抽出

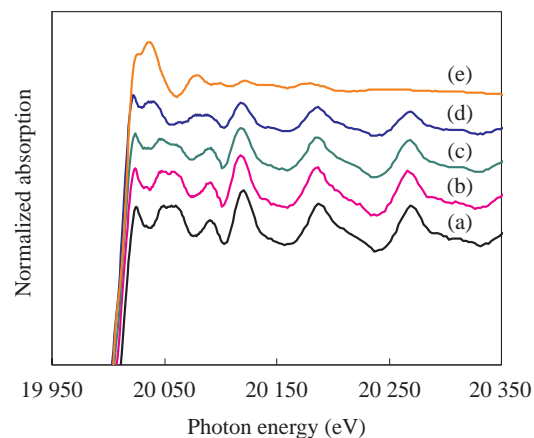


Fig.1 Mo-K edge XAFS spectra for Ti-Mo bearing steel (900°C-quenched (a), coiled at 530°C(b), 575°C(c), 675°C(d), and carbides electrically extracted from the steel(e). The spectrum for the steel gradually changes with increasing the coiling temperature (b)-(d).)

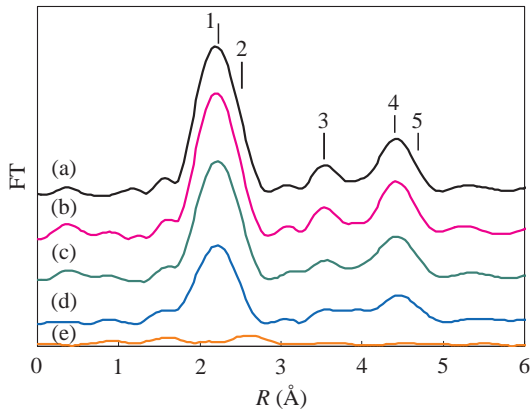


Fig. 2 Fourier Transformation (FT) of Mo-K EXAFS for Ti-Mo bearing steel (900°C-quenched(a), coiled at 530°C(b), 575°C(c), 675°C(d), and carbides electrically extracted from the steel (e). FT of (a)–(d) show typical patterns of bcc structure, which shows Mo is in solution in bcc-Fe matrix. The positions of the 1st–5th nearest neighbor Fe atoms are marked by numbers.)

し、フーリエ変換を行った結果を Fig. 2 に示す。フーリエ変換は、Mo 原子の周りに存在する原子の動径分布に関係するので、EXAFS 振動成分をフーリエ変換したものを本論文では XAFS 動径分布関数と記す。固溶の標準とした試料の XAFS 動径分布関数は、フーリエ変換を行った波数領域が狭いためにピークがブロードであり、第 1 近接と第 2 近接、および、第 4 近接と第 5 近接のピークが分離できていないが（第 1 近接～第 5 近接のおおよその位置を Fig. 2 中の数字で示す）、典型的な bcc 構造のパターンを示している。このことから、Mo 原子は bcc-Fe 中に置換型で固溶をしていることが分かる。巻取温度が高い試料の XAFS 動径分布関数は、固溶標準とした試料のものと同じパターンを有しているが、強度が相対的に低い。巻取温度の高い試料では Mo の炭化物が析出していることから、この強度低下は、置換固溶している Mo 原子の数が減少することに対応していると考えられる。

以上のように、Ti-Mo 添加鋼中の Mo の存在状態が、巻取温度の上昇にともなって置換型固溶状態から炭化物へと移行する様子を、XAFS スペクトルの変化として捉えることができた。

3.2 マイクロアロイ析出率の評価方法

Mo の置換固溶状態と炭化物の XAFS スペクトルが異なることを利用して鋼中の Mo を状態別に定量評価する方法を検討した。我々は、XANES と EXAFS の両方から析出率を評価する手法を試みているが⁴⁾、本論文では EXAFS を用いた方法について述べる。

Fig. 1 および Fig. 2 の (a) と (e) を比較することにより、置換固溶した Mo の EXAFS 信号は、析出物（抽出残渣：(Ti,Mo)炭化物）中の Mo の EXAFS 信号と比較して振幅が大きく、両方の状態が存在する場合でも前者が支配的であ

Table 1 Fraction of precipitated Mo estimated by EXAFS analysis for Ti-Mo bearing steel coiled at 530°C, 575°C, and 675°C (The results by typical electrically extraction method (Res.) and the difference from the XAFS (▲) are also presented.)

T (°C)	Fraction of segregation (%)		
	EXAFS	Res.	▲ (%)
530	4	—	—
575	18	5	70
675	49	41	15

ることが分かる。そこで、置換固溶 Mo の EXAFS 信号強度の低下から置換固溶量の減少率を評価することにより、析出率を求めることにした。900°C から急冷した鋼を全固溶の基準とし、Mo 原子の第 1 近接と第 2 近接の Fe (Fig. 2 で約 2.2 Å のピーク) における信号強度の減衰率を評価した。析出物からの EXAFS 信号が弱いとはいえ、析出する割合が大きくなると析出物中の原子からの寄与が無視できなくなる。特に添加元素の大部分が析出している場合には、上記の手順だけでは析出率を評価することは困難になる。その際には、抽出残渣試料のスペクトル解析から導出した析出物中の原子のパラメータを加えて、解析を行った。

以上のようにして求めた Ti-Mo 添加鋼の Mo の析出率を Table 1 に示した。巻取温度 575°C と 675°C の試料については抽出残渣法から求めた Mo の析出率も示してある。EXAFS で評価した Mo の析出率は、抽出残渣法で求めた値よりも高くなっており、巻取温度 575°C の試料ではその差が 70% に及ぶ。この鋼に存在する炭化物の粒子径は巻取温度 675°C の試料よりも小さいことから、抽出残渣法の析出率がより低めに評価されたことは、小さい炭化物ほど抽出・捕集時に溶解やろ過漏れした可能性が高いことで説明できる。この結果から、XAFS 法は、析出物のサイズが数ナノメートルサイズの場合でも、マイクロアロイの析出率を正しく評価できている可能性が高いといえる。本研究で提案した EXAFS による析出率の評価は固溶元素の減少率の評価に基づくことから、通常の TEM 観察では存在を確認できないようなマイクロアロイの変化、たとえば析出初期状態も捉えることができる可能性がある。

3.3 Ti と Mo を添加した鋼の炭化物析出挙動

熱間圧延後の巻取時における Ti と Mo の析出挙動を推定するために、実験室における装置により圧延後一定温度で保持した上で急冷した試料について Ti と Mo の K 吸収端 XAFS スペクトルを測定した。625°C で保持した試料について、前節で述べた方法に従って評価した Ti と Mo の析出率を保持温度に対してプロットした結果を Fig. 3 に示す。Ti は保持開始後速やかに大部分が析出し 10 min 後には析出率がほぼ飽和している。一方で、Mo の析出率は Ti の析出が飽和した後も緩やかに上昇している。このように

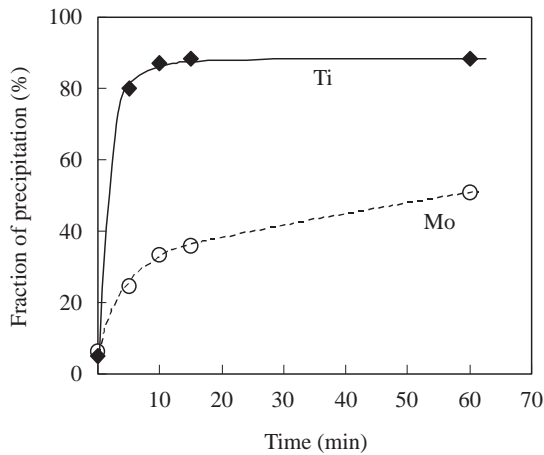


Fig.3 Changes of fraction of precipitation estimated by EXAFS analysis as a function of annealing time at 625°C for Ti and Mo in Ti-Mo bearing steel.

本研究で用いた鋼では、高温での保持開始からの析出率の増加挙動にTiとMoとで明確な差があることが分かった。TiとMoを複合添加した「NANOハイテン」では、直径が数メートルの(Ti,Mo)Cが形成されることで高い強度が実現している^{1,2,9)}。また、MoはTiとともに添加されることで初めて析出できることが分かっている⁶⁾。XAFS解析により明らかとなった加熱保持初期のTiとMoの析出挙動は、このような炭化物の形成メカニズムを考える上で貴重な基礎データになるものと考えられる。

4. まとめ

蛍光X線収量モードでのXAFS法が、マイクロアロイの鋼中での状態解析の強力なツールであることを、Ti-Mo添加鋼の解析例を用いて明らかにした。本手法を用いれば、既存技術では対応が困難なナノメートルレベルの析出物として析出する場合でも、マイクロアロイを結合状態別に定量評価することが可能である。本技術は、析出物を直接観察できるAEMなどの顕微鏡技術と相補的に使用すること

により、析出強化を利用した次世代の高強度鋼の開発に利用できる。

本研究の一部は、高エネルギー加速器研究機構との共同研究として実施されたものであり、同機構ならびに物質構造科学研究所 小林克己助教授および宇佐美徳子助手に感謝の意を表します。また、多素子半導体検出器の利用などに関して、日本原子力研究開発機構 馬場祐二博士他、同機構の方々のご協力を得ました。ここにお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 富田邦和, 船川義正, 塩崎 毅, 前田栄司, 山本徹夫. あたりあ. vol. 42, 2003. p. 70-72.
- 2) Funakawa, Y.; Shiozaki, T.; Tomita, K.; Yamamoto, T.; Maeda, E. ISIJ Inter. vol. 44, 2004, p. 1945-1951.
- 3) 名越正泰, 河野崇史, 佐藤 馨, 船川義正, 塩崎 毅. CAMP-ISIJ. vol. 15, 2002. p. 1368.
- 4) Nagoshi, M.; Kawano, T.; Sato, K.; Funakawa, Y.; Shiozaki, T.; Kobayashi, K. User Experiment Report SPring-8 (2003A). no. 11, 2003, p. 12.
- 5) Nagoshi, M.; Kawano, T.; Sato, K.; Funakawa, Y.; Shiozaki, T.; Kobayashi, K. Physica Scripta. T115, 2005, p. 480-482.
- 6) 河野崇史, 名越正泰, 佐藤 馨, 船川義正, 塩崎 毅. CAMP-ISIJ. vol. 19, 2006. p. 586.
- 7) 宇田川康夫編. X線吸収微細構造. 学会出版センター, 1993.
- 8) 太田敏明編. X線吸収分光法—XAFSとその応用—. アイビーシー, 2002.
- 9) 佐藤馨, 伸道治郎, 山田克美. 顕微鏡. vol. 40, 2005. p. 183.



名越 正泰



河野 崇史



佐藤 馨