

# 鋼中Cu析出物の構造 変化のXAFS測定

コベルコ科研  
家口

## Fe-Cu 状態図

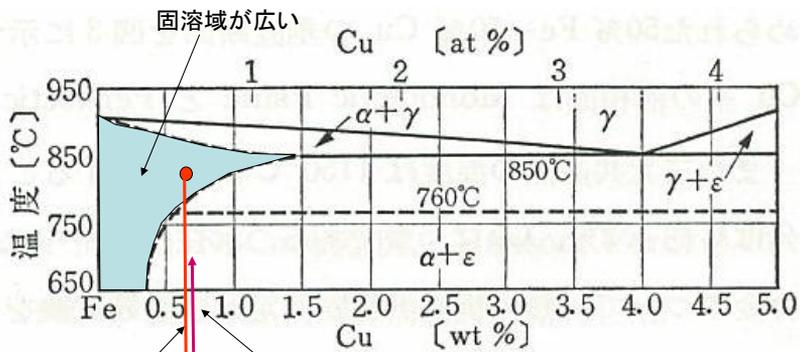
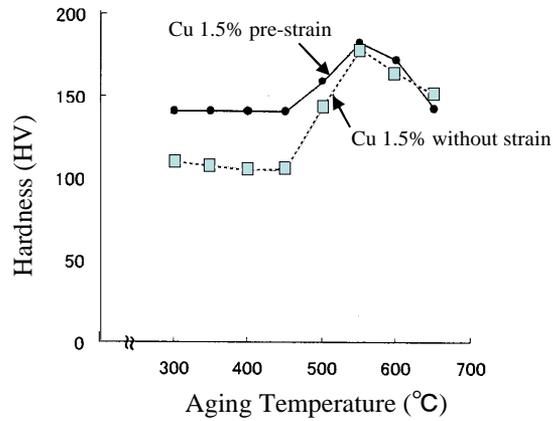


図1 Fe-Cu 系状態図

急冷することで室温では過飽和に固溶することが可能

再加熱(時効処理)でCuが析する

## 時効硬化の例



## 鋼中Cuの析出挙動 (従来の研究より)

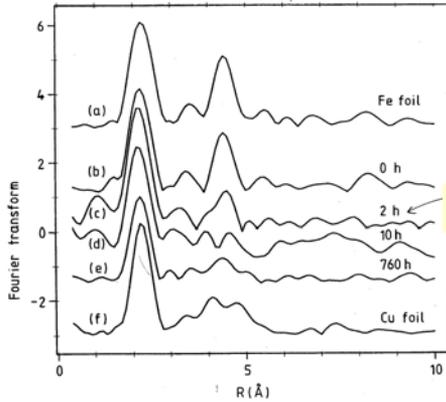
(時効処理により次のように変化する)

固溶 → bcc Cu → 中間段階 → fcc Cu

ピーク強度

過時効

# EXAFS



S. Pizzini et al., Philo. Mag. Letters, 1990 Vol. 61 223-229.

ピーク強度

ピーク強度のプロファイルはBCCのマトリックスと基本的に類似も、若干の違いもあり

Fourier transforms (arbitrary units) of  $k^3$ -weighted Cu K edge fluorescence EXAFS spectra of the Fe-Cu alloy thermally aged for 0 h (b), 2 h (c), 10 h (d) and 760 h (e); these are compared with the FTs of the transmission EXAFS spectra of  $\alpha$ -Fe (a) and Cu (f) foils.

# FIM

ピーク強度

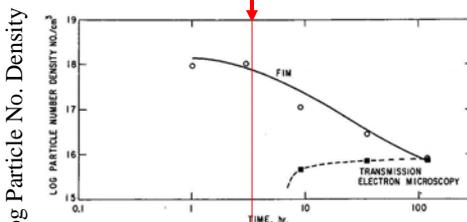


Fig. 9—Number density of precipitates as a function of an annealing time at 500°C.

S. R. Goodman et al., Met. Trans., Vol. 4 1973, 2363.

ピーク強度ではTEMでは観察不可もFIMでは観察可能。平均粒径は2.4nmでBCC構造と考えられる(下図の点線は推測)

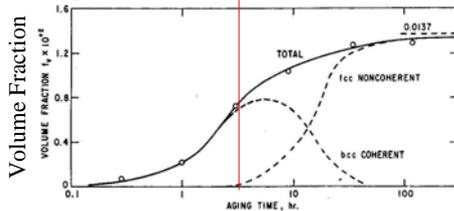
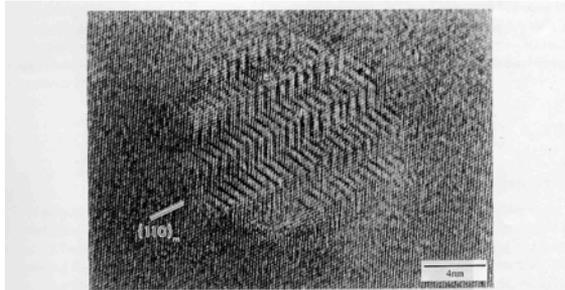


Fig. 10—Volume fraction of precipitate determined from measured number density and mean sizes as a function of annealing time at 500°C. The relative amounts of coherent and noncoherent precipitate are shown schematically by the dashed curves.

TEMで観察されない = 整合歪が小さい

# TEM



High-resolution electron micrograph of a Cu precipitate in Fe-Cu taken along  $\langle 111 \rangle_{\alpha\text{-Fe}}$ . Lattice fringes from three sets of matrix  $\{110\}$  planes are resolved. The herring-bone fringe pattern is clearly visible within the precipitate. The positions of a cubic- and hexagonal-type stacking fault within the precipitate (see § 4.5) are indicated by c and h respectively.

P. J. Othen et al., Philo. Mag. A, 1994 Vol. 70 1-24.

BCC → Twinned 9R → 3R → FCC  
4nm以上      17nm以上

中間段階ではshort rangeではFCC構造も含む

## 鋼中Cuの析出挙動 (従来の研究より)

(時効処理により次のように変化する)

固溶 → bcc Cu → 中間段階 → fcc Cu

ピーク強度

過時効

## 疑問点

○ 中間段階の準安定状態で加工を加えると、相変態が促進されないか？

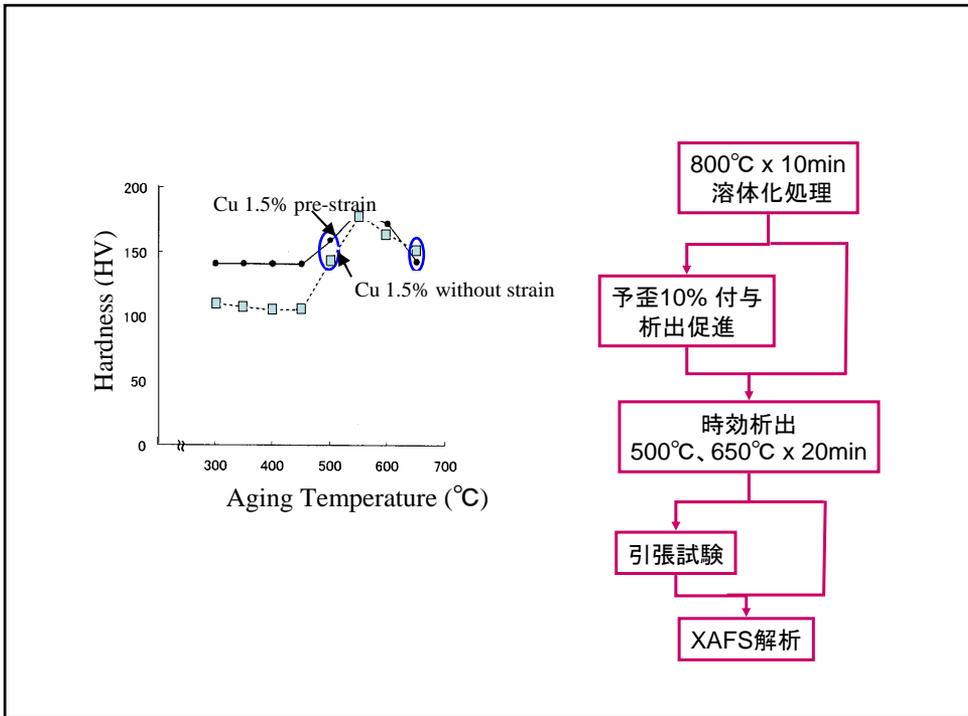
⇒ 分子動力学による提案

⇒ 強化機構の一つであるとの提案

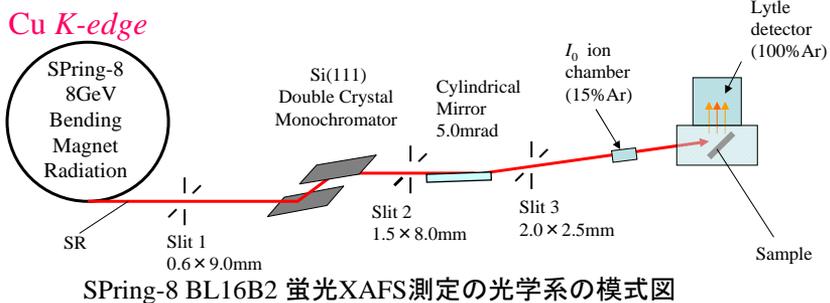
○ 相変態は、析出物界面を変化させることで、水素トラップ挙動に影響を及ぼさないのか？

## 塑性変形に伴うFe中Cu析出 粒子構造変化のXAFS観察

鉄と鋼 Vol. 94 (2008) pp. 86-90  
家口、野村、渡部



## 実験方法



### <実験条件>

**装置:** SPring-8 BL16B2 XAFS実験装置

**光源:** 8GeV、ベンディングマグネット(偏向電磁石)

**分光器:** Si(111) 2結晶分光器

**高調波除去:** シリンドリカルミラー Rh/Cr/SiO<sub>2</sub>

**ビーム径:** 試料位置で約1mmφ

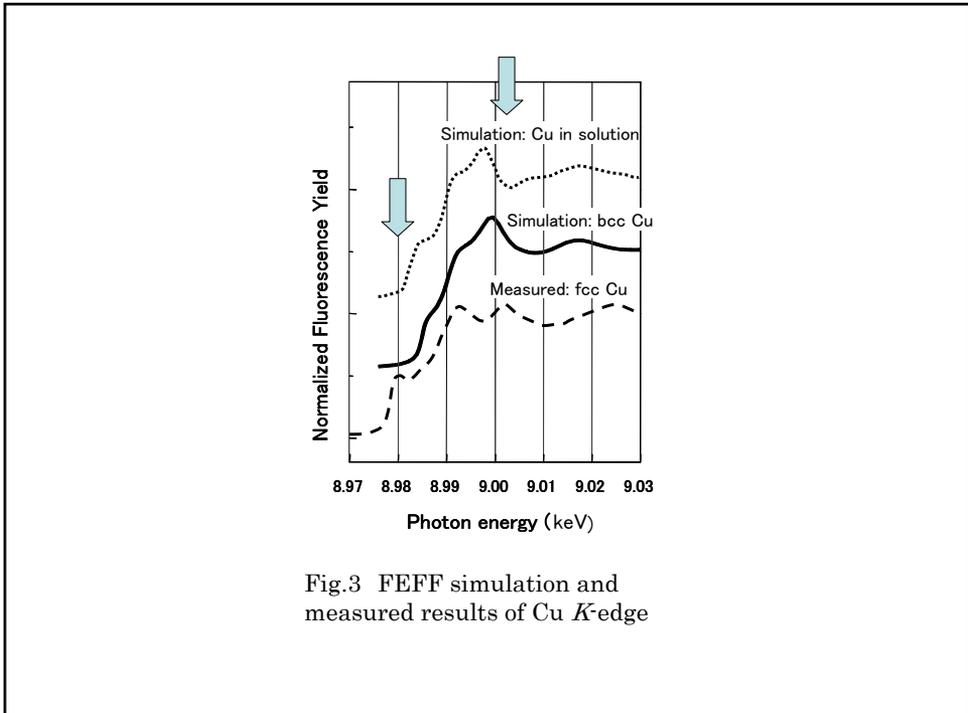
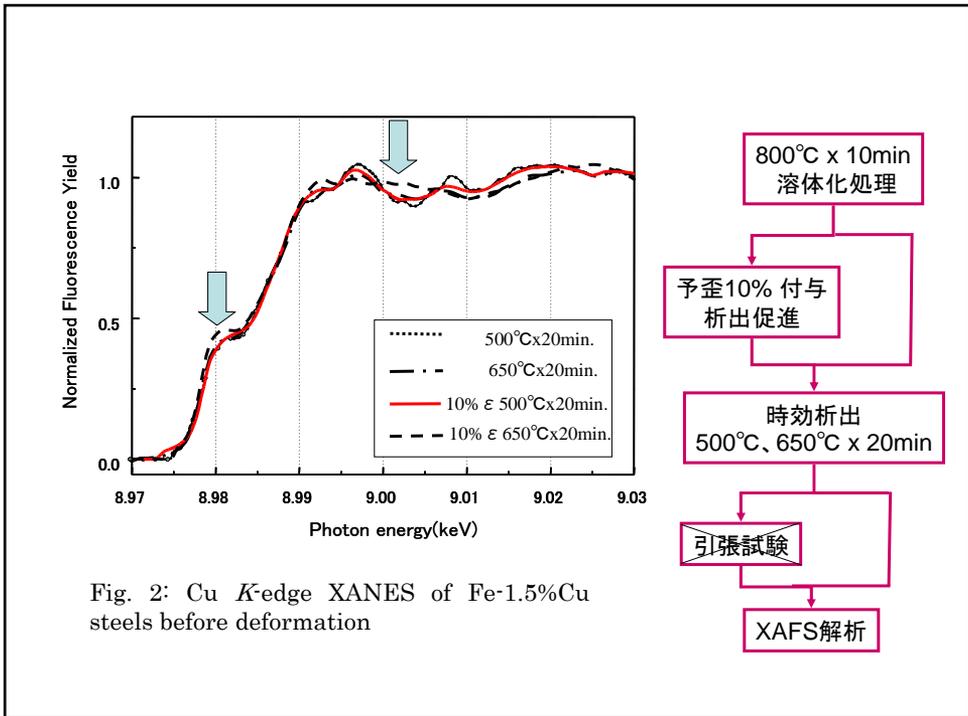
**測定方法:** 蛍光法XAFS測定

**検出器:** イオンチャンバー I<sub>0</sub>---15%Ar+85%N<sub>2</sub>

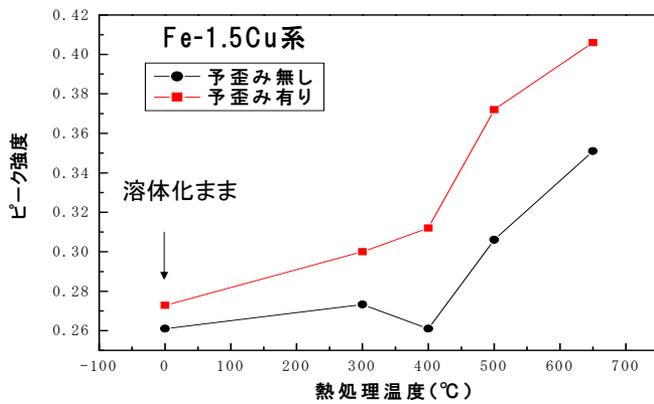
印加電圧0.5kV

ライトルディテクター F---100%Ar

印加電圧0.51kV



# 時効に伴う8.98keVピーク強度変化



8.98keVのピーク強度を比較することで、bcc → fcc の変換程度を推測可能

# 動径分布関数

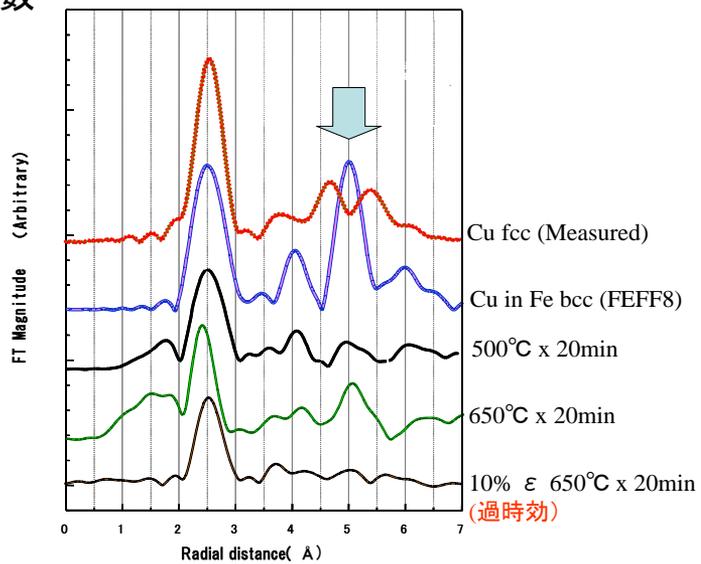
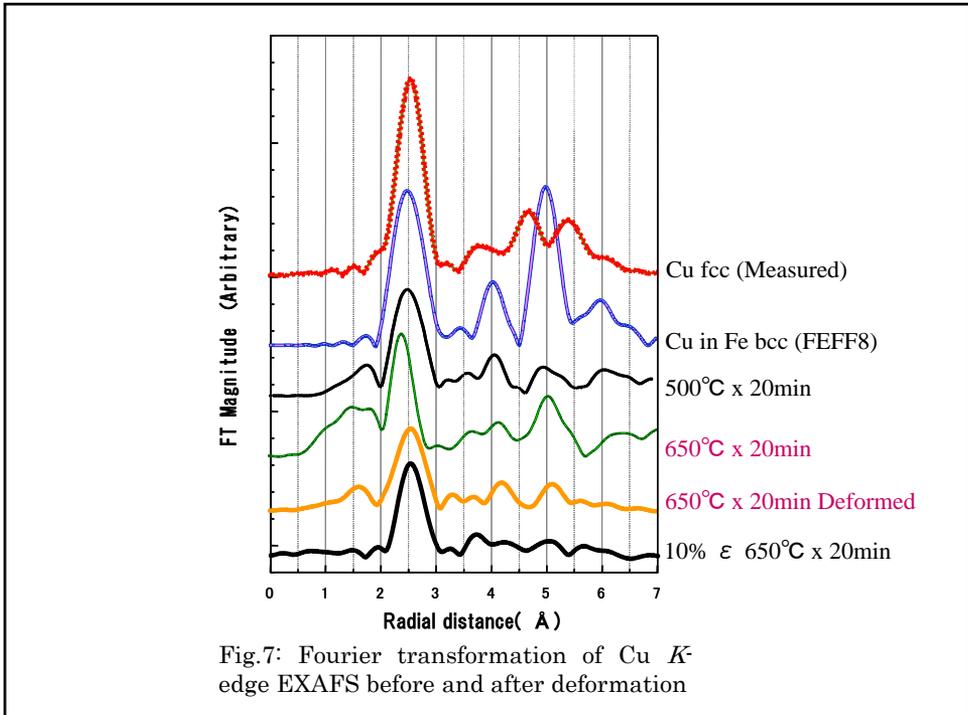
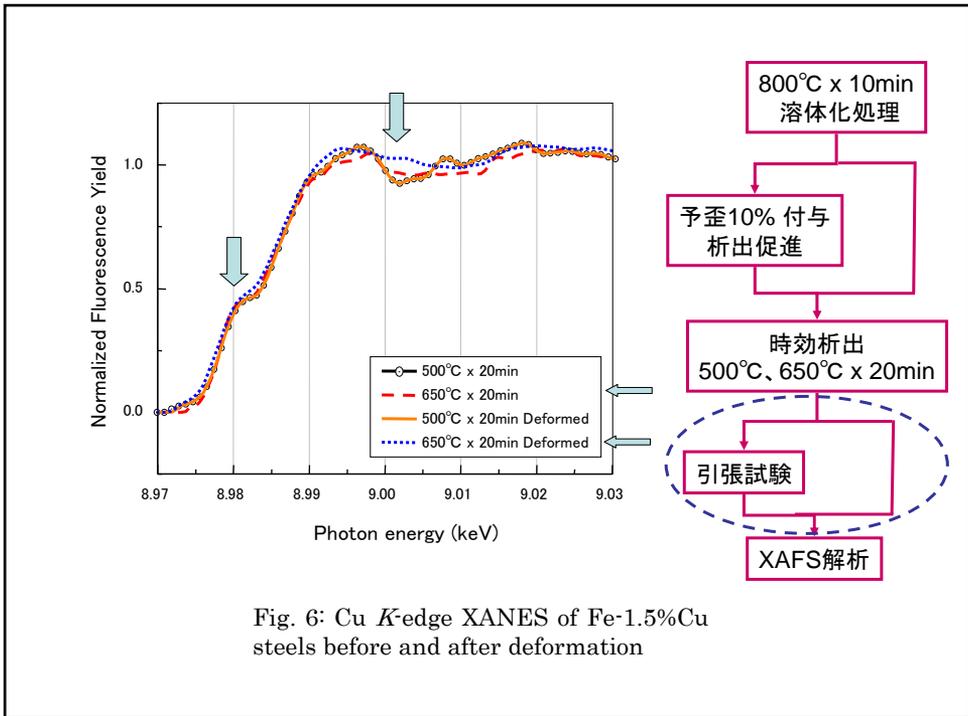


Fig.4: Fourier transformation of Cu *K*-edge EXAFS before deformation



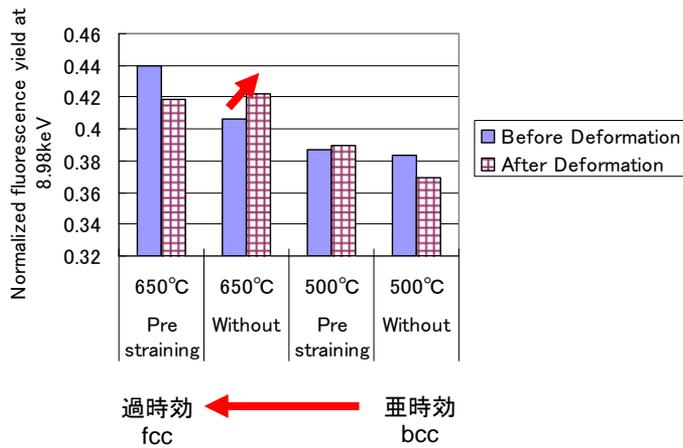


Fig. 8: Comparison of 8.98keV normalized fluorescence yield before and after deformation

時効温度	予歪	状態	引張後の変化
500°C	無	亜時効	変化なし(bcc)
	有	亜時効	変化なし(bcc)?
650°C	無	過時効も不完全fcc	fccの割合アップ
	有	過時効	変化なし(fcc)

準安定な状態であれば、塑性変形を負荷することでfcc化が促進か？

Cuttingと矛盾しない

## 構造変化のまとめ

- 鋼中 Cu 析出物は、当初マトリックスの結晶構造である bcc として析出し、時効に伴って、中間段階を経て Cu 固有の fcc 構造に変化する
- SR-XAFS 観察により、準安定な中間段階で塑性変形を付与すると、構造変化を促進させる可能性が示唆された

## 鋼中Cu析出物の水素トラップ 挙動

日本金属学会誌 Vol. 71 (2007) pp. 781-785  
家口、高知、野村、渡部

論文賞受賞

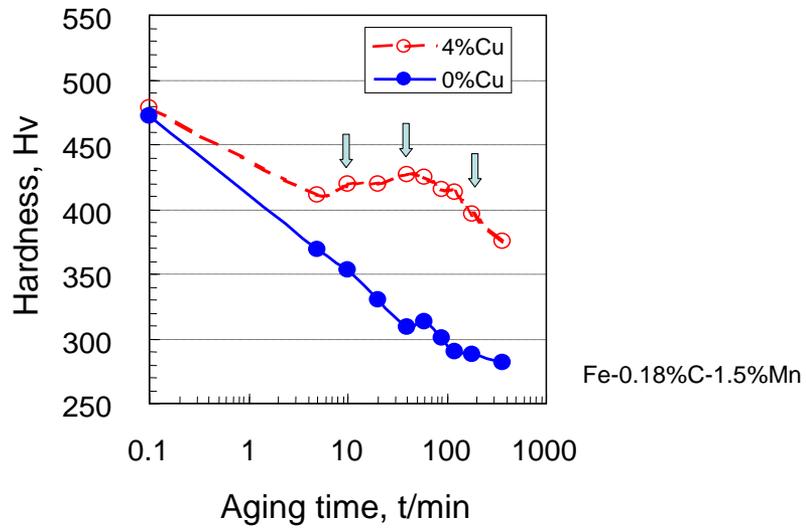


Fig. 1: Hardness as a function of aging time at 450°C.

時効処理 → SR-XAFS

↓  
水素チャージ

pH 3 の  $H_2SO_4$  水溶液 + 0.02mol/L KSCN  
電流密度: 10mA/cm<sup>2</sup> 24h

↓  
水素昇温分析

大気圧イオン化質量分析 (API-MS)

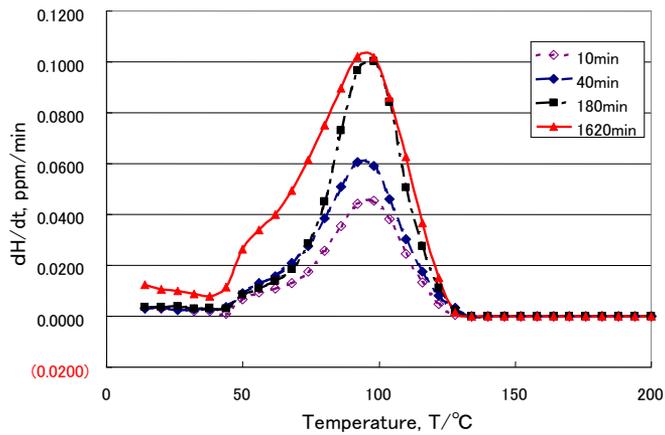


Fig. 2: Typical examples of hydrogen desorption curves of 4.0% Cu bearing steel at various aging times.

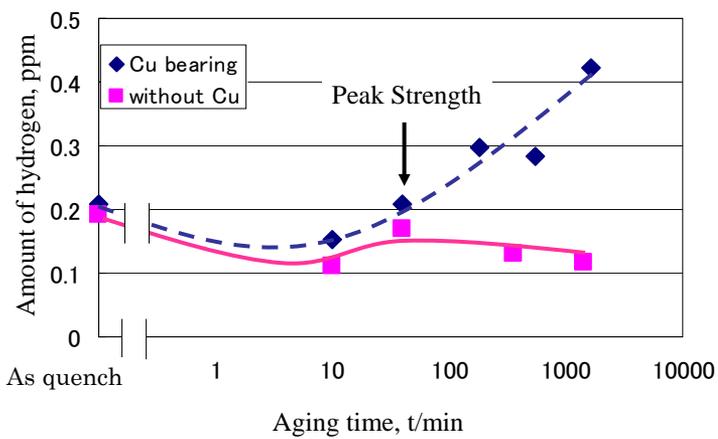
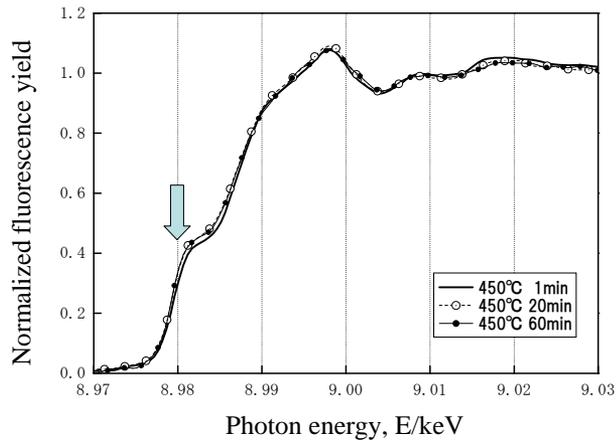


Fig. 3: Amount of desorped hydrogen as a function of aging time at 450°C.



基本的に全て  
bcc構造

Fig. 4: Experimental results of Cu *K*-edge XANES of 4.0% Cu bearing steel after various aging times at 450°C.

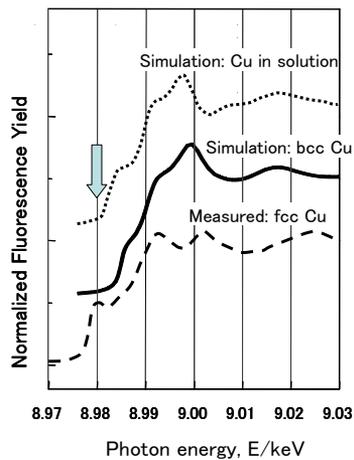


Fig. 5: FEFF simulation results of Cu *K*-edge XANES of Cu in Fe (bcc) and estimated bcc Cu and experimental result of bulk Cu (fcc). Vertical axis is arbitrary. Three curves are shifted one another for easier comparison.

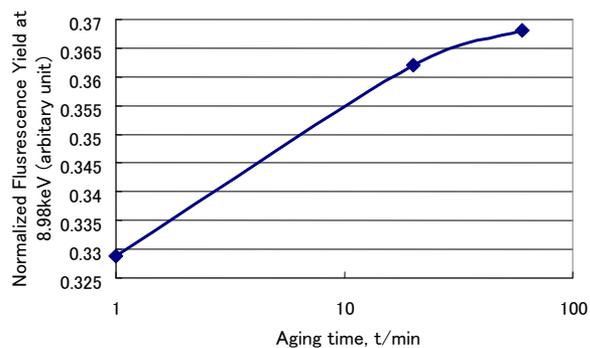
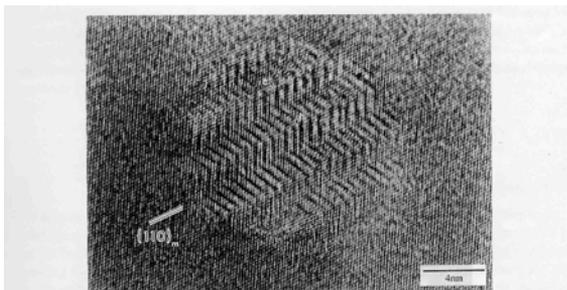


Fig. 7: Normalized XANES intensity at 8.98keV as at various aging periods at 450°C.

基本的に bcc 構造も、fcc 構造も一部含まれ、  
事項時間に伴って増加すると考えられる

## TEM



High-resolution electron micrograph of a Cu precipitate in Fe-Cu taken along  $\langle 111 \rangle_{Fe}$ . Lattice fringes from three sets of matrix  $\{110\}$  planes are resolved. The herring-bone fringe pattern is clearly visible within the precipitate. The positions of a cubic- and hexagonal-type stacking fault within the precipitate (see § 4.5) are indicated by c and h respectively.

P. J. Othen et al., Philo. Mag. A, 1994 Vol. 70 1-24.

BCC → Twinned 9R → 3R → FCC  
4nm以上            17nm以上

中間段階ではshort rangeではFCC構造も含む

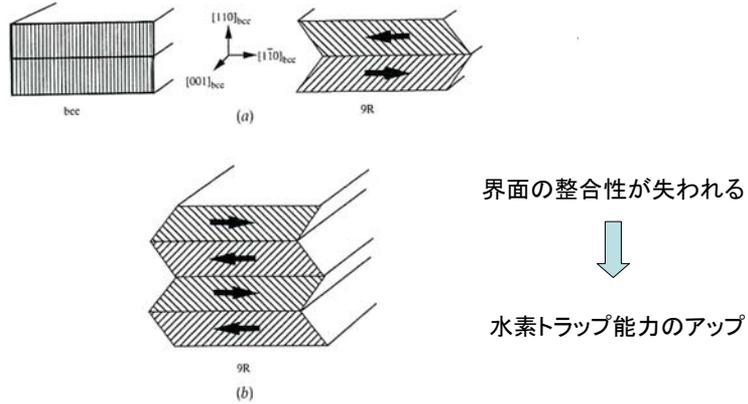


Fig. 6: Schematic illustration of transformation from bcc to 9R from Tas et al<sup>34</sup>. (a) Transformation from a bcc single crystal into two self-accommodating twin-related 9R. The arrows indicate the direction of shear parallel to  $[110]_{\text{bcc}}$  in each variant. (b) Subsequent growth as multiply twinned 9R.

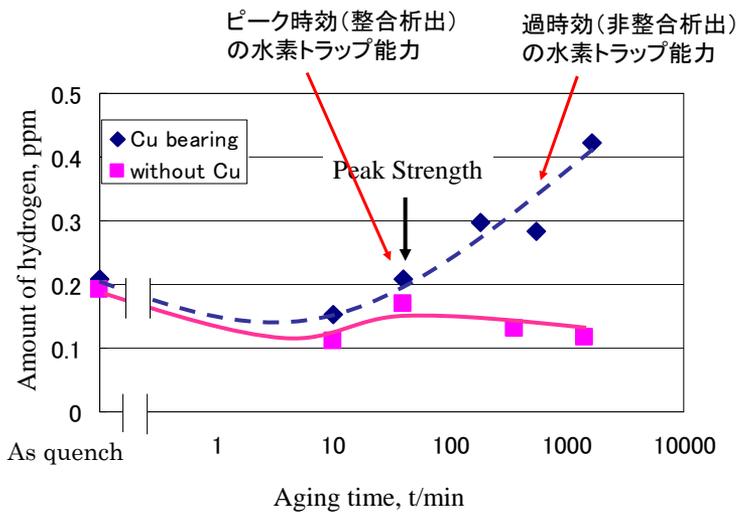


Fig. 3: Amount of desorped hydrogen as a function of aging time at 450°C.

## 水素吸蔵能のTiCとの比較

	Coherent TiC	Cu
Average radius of precipitates	1nm	2nm
Volume fraction	0.22%	2.08%*
Ratio of total interface surface area	1	4.93
Trapped hydrogen	0.42ppm	0.2ppm**
Ratio of trapped hydrogen per unit surface area	1	0.093

TiCのデータ: F-G Wei et al., ISIJ Int., **43** (2003) 539

\* 2.4mass% Cu が析出したとの仮定

\*\* ピーク強度での量

## 水素トラップーまとめ

- Cu添加鋼の水素トラップ量はピーク時効後も増加する
- SR-XAFS解析によりピーク時効ではCu析出物は基本的に bcc 構造であるが、短周期の fcc 構造も存在すると推測される ⇒ 界面の非整合性の増加 ⇒ 過時効材のトラップ水素量が多いことが推測
- ピーク時効時点では、TiCと比較すると、整合歪が小さいので水素トラップ能力も小さい

## まとめ

- 鋼中Cu析出は複雑な挙動を示す。それに伴い特性も影響を受ける
- 構造変化の調査に、SR-XAFS観察は効果を発揮した
- 分子動力学で提案されていた変形に伴う析出物の構造変化をサポートする結果がSR-XAFSで得られた
- 水素トラップ能力測定で、界面の整合性を推測できた