

# XAFSとTEMを用いた 鋼中ナノ炭化物の数密度評価

JFEスチール株式会社

スチール研究所

田中裕二, 山田克美, 名越正泰,  
城代哲史, 船川義正, 佐藤馨

# 析出物を活用した鉄鋼材料

## 自動車部品の加工例

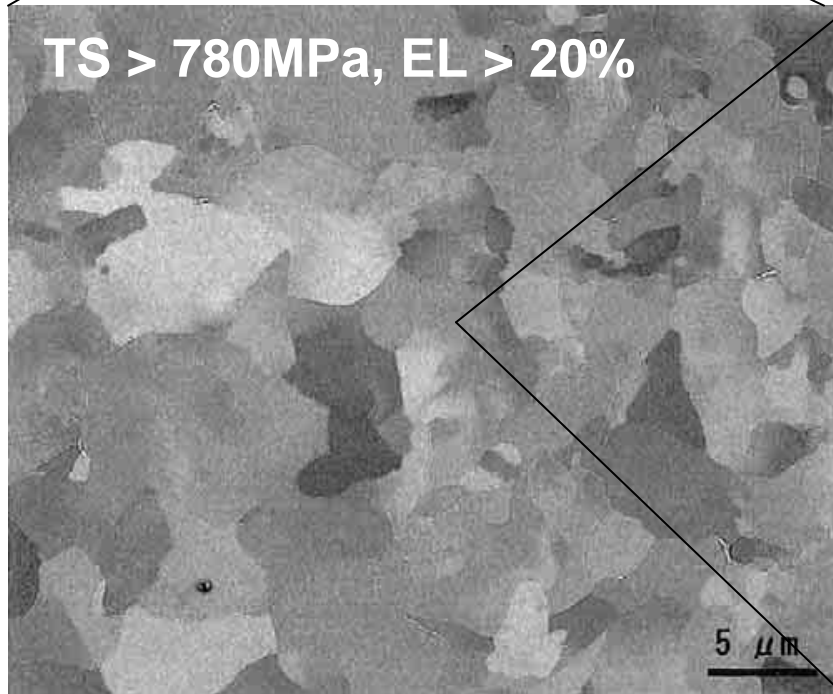


## 強度と加工性の両立

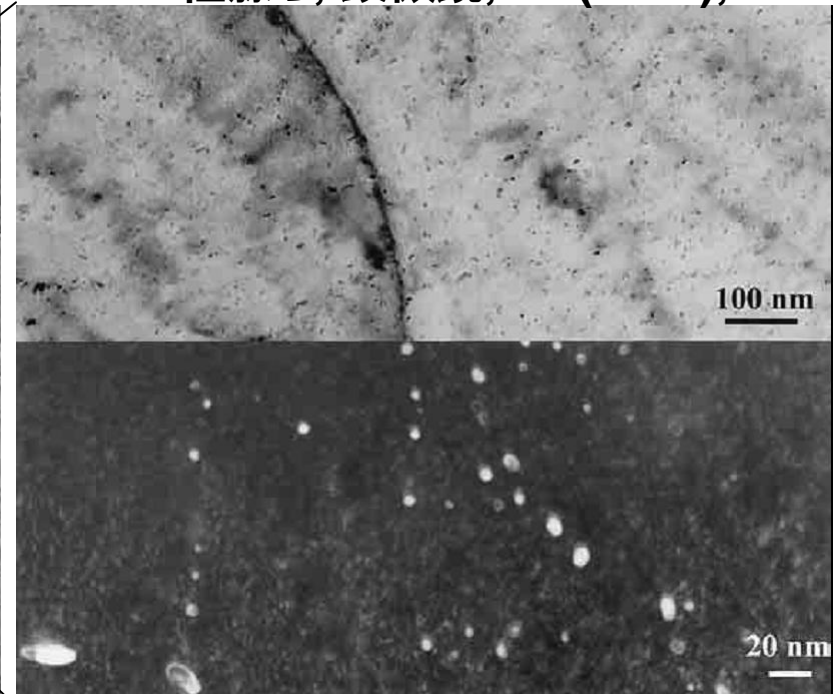
→鉄鋼組織制御による材料設計

例：軟質相(フェライト)+微細硬質粒子(析出物)分散組織

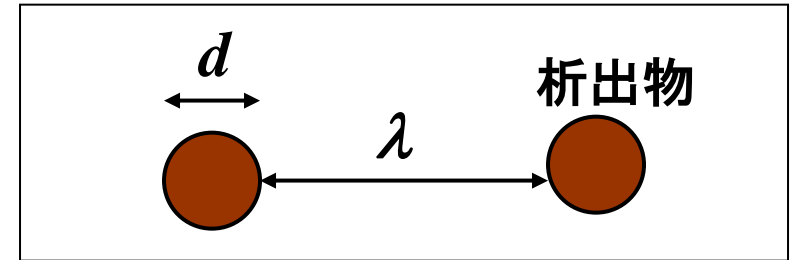
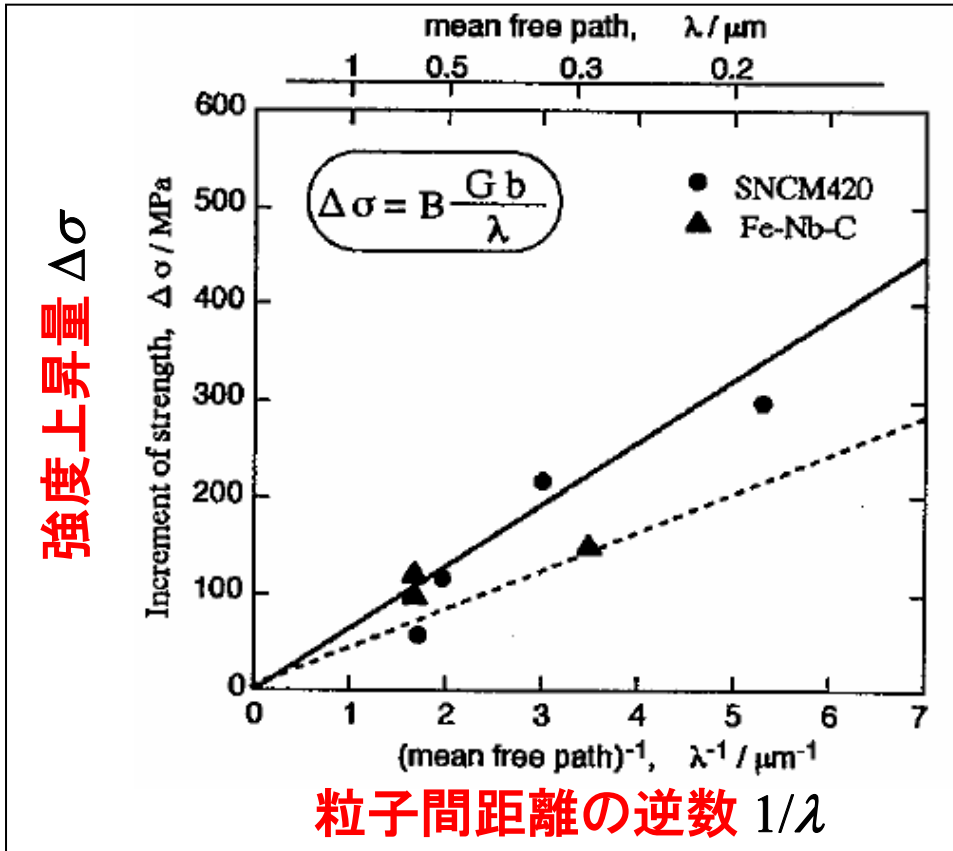
佐藤ら, 顕微鏡, 40 (2005), 183.



SEM反射電子像



TEM明視野及び暗視野像



$$\lambda \propto \frac{d}{\sqrt{f}} \propto \frac{1}{\sqrt{nd}}$$

$\lambda$  : 平均粒子間距離

$d$  : 粒子径

$f$  : 粒子の体積率

$n$  : 粒子の数密度

高木, 鉄鋼の析出制御メタラジー最前線, 日本鉄鋼協会 (2010), p70.

析出物の量・サイズが機械特性に大きく影響

析出物サイズ小さいほど影響大きい

→ 微細な析出物を正しく定量評価可能な分析技術が重要

- ・析出物総量と個々の析出物サイズの分析

総量：化学抽出分析

母相のみ溶解し，残渣をフィルター上に捕集

析出物サイズ：SEM / TEM

- ・数密度の直接計測

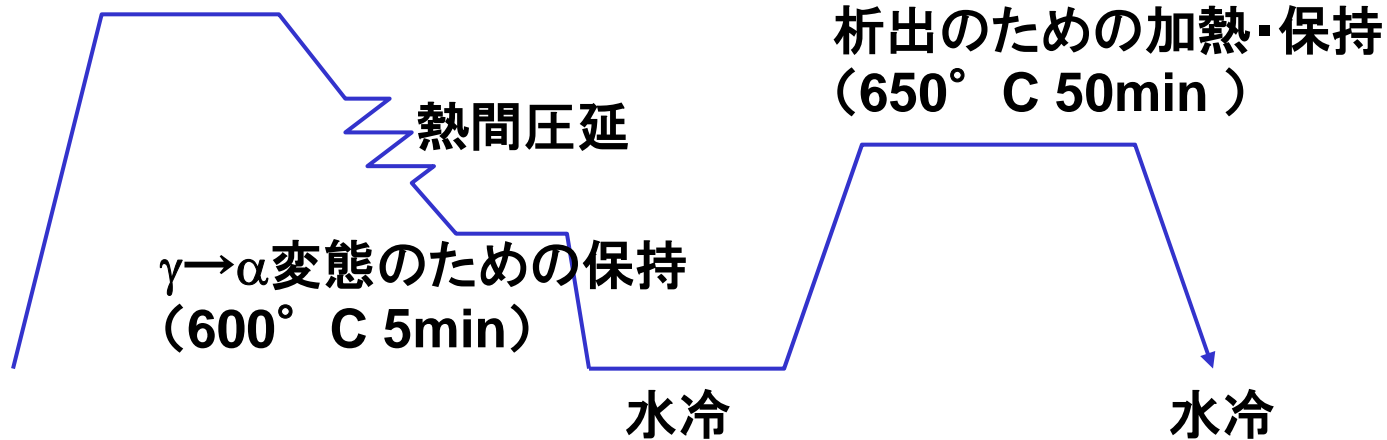
試料の3次元的分析(トモグラフィ)：X線，TEM，FIB，FIM 等

粒子がnmサイズの場合，直接適用は困難

目的: nmサイズの析出物数密度を評価する

供試材: **Ti**及び**Mo**を等原子量含む粒子分散強化鋼†)

溶体化処理(1250° C 1hr)



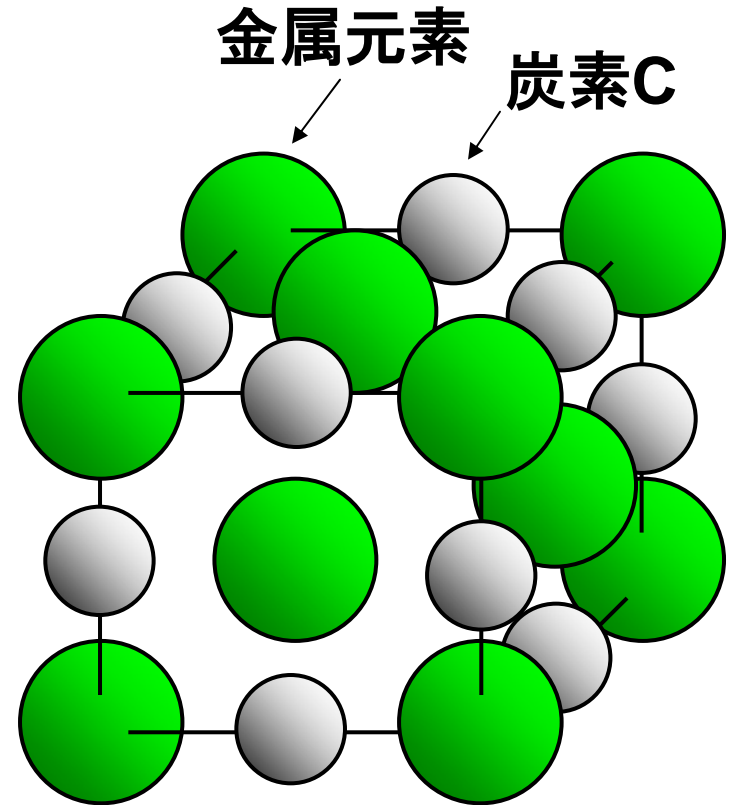
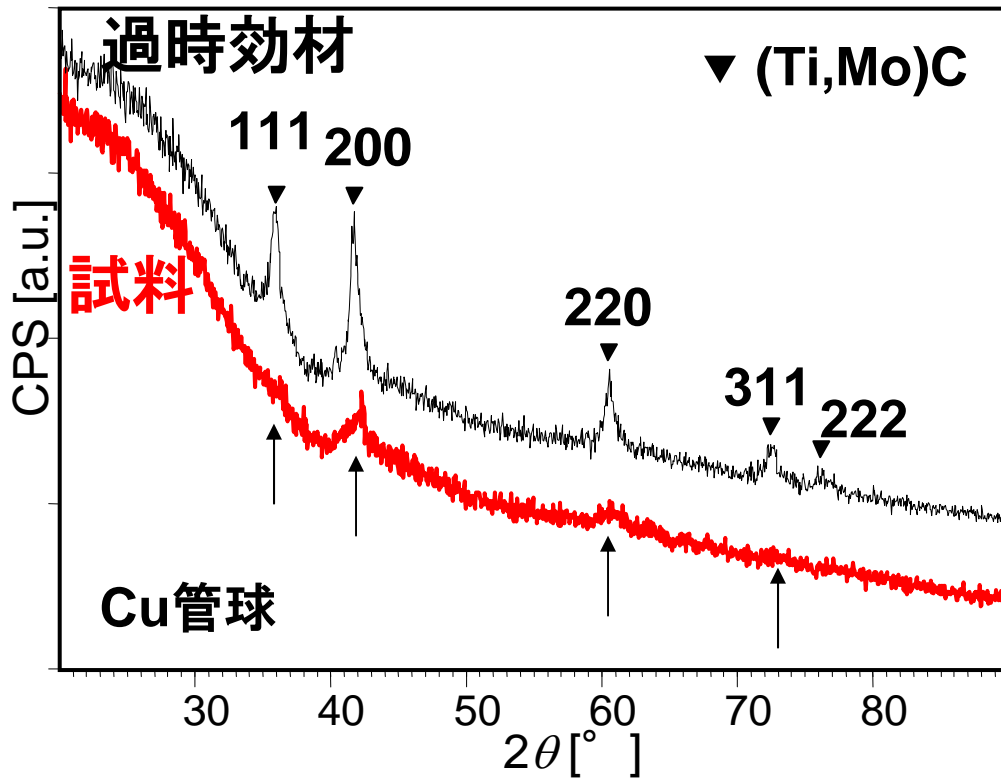
†) Funakawa, ISIJ Int., 44 (2004) 1945.

評価項目

- ・析出形態: X線回折(XRD), 透過電子顕微鏡(TEM)
- ・析出率: X線吸収微細構造(XAFS)

→上記を基に析出物数密度を計算

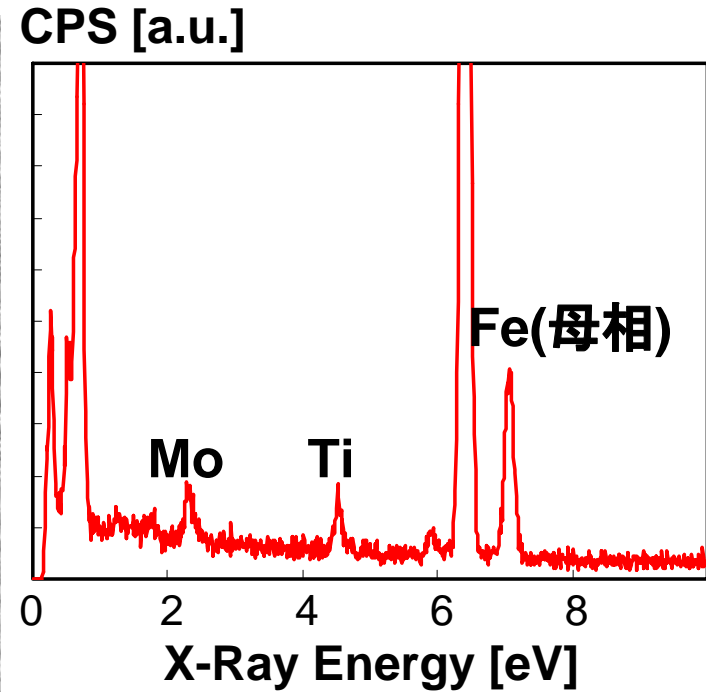
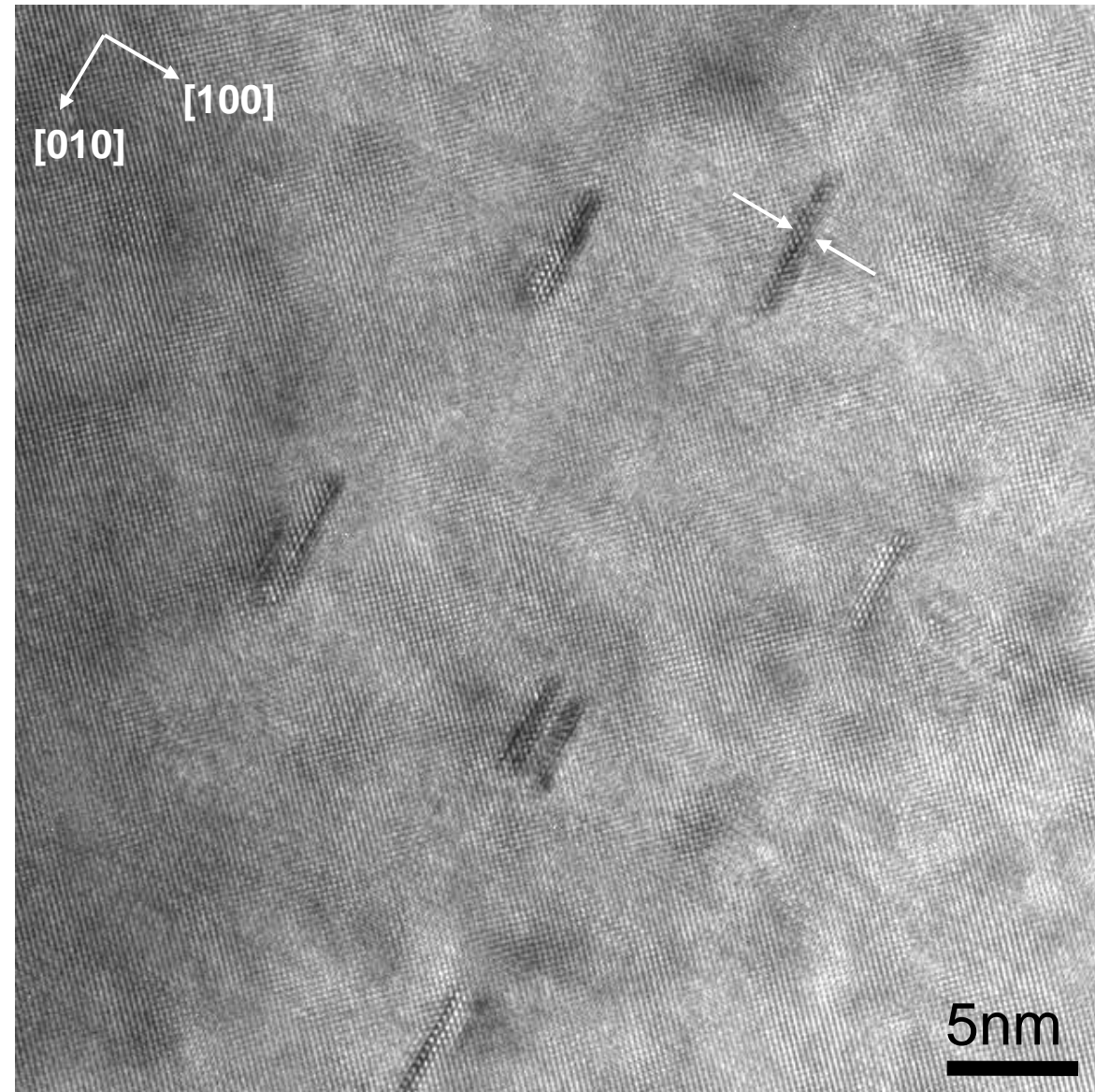
# 析出形態評価



電解抽出でフィルター上に捕集した析出物のX線回折チャート

NaCl 構造を持つ析出物の模式図

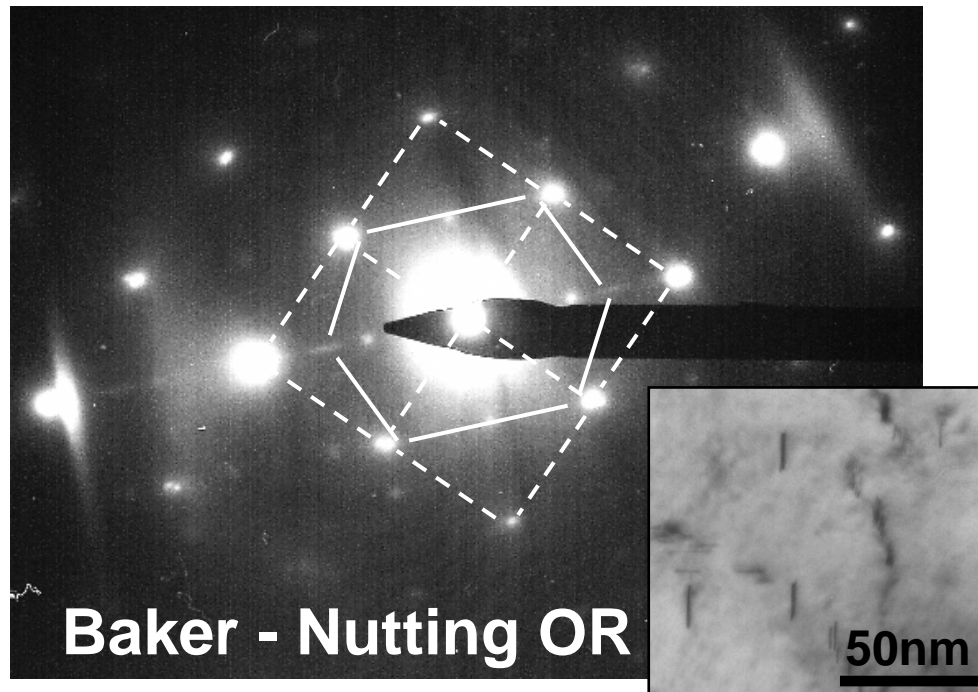
析出物: MC型炭化物, 代表的な鋼中Mo炭化物である $\text{Mo}_2\text{C}$  (hcp)は含まれない



析出物のEDSスペクトル

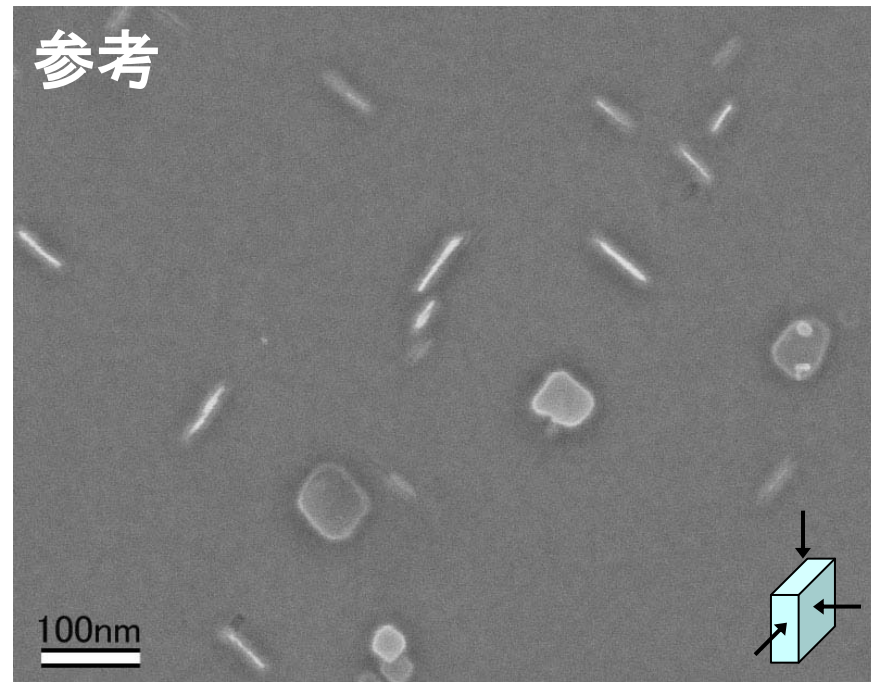
・アスペクト比の大きなTi, Mo含有微細析出物が鋼中に分散





**Baker - Nutting OR**

析出物を含む領域の制限視野電子回折図形



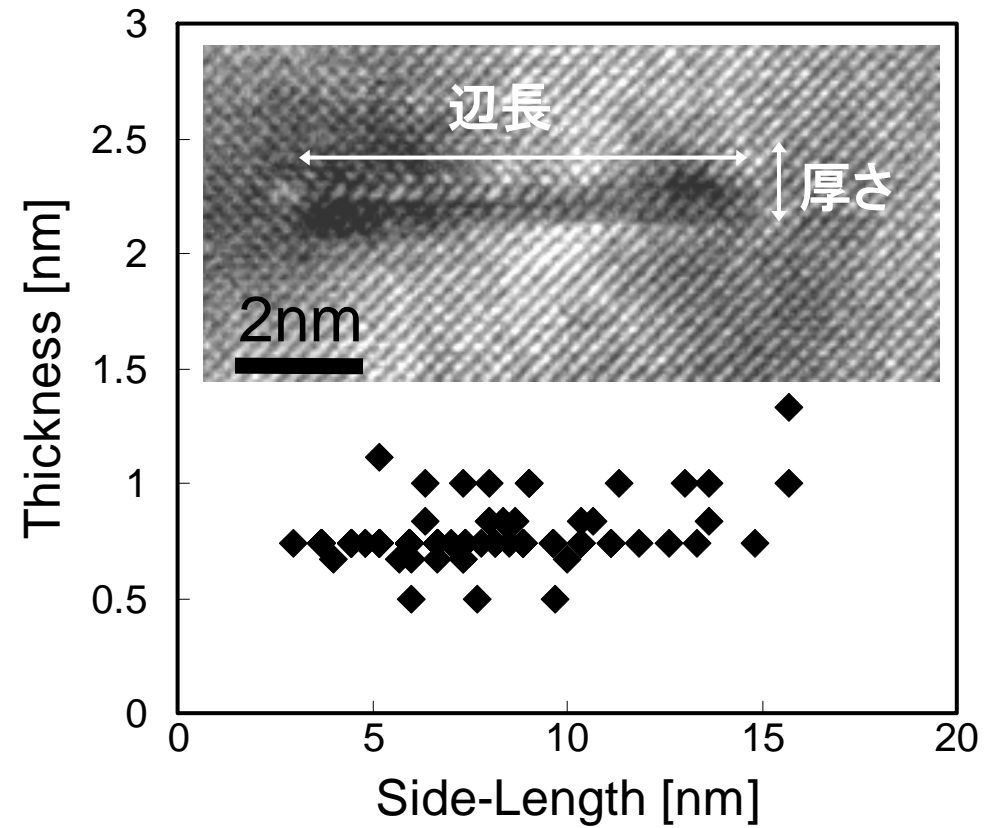
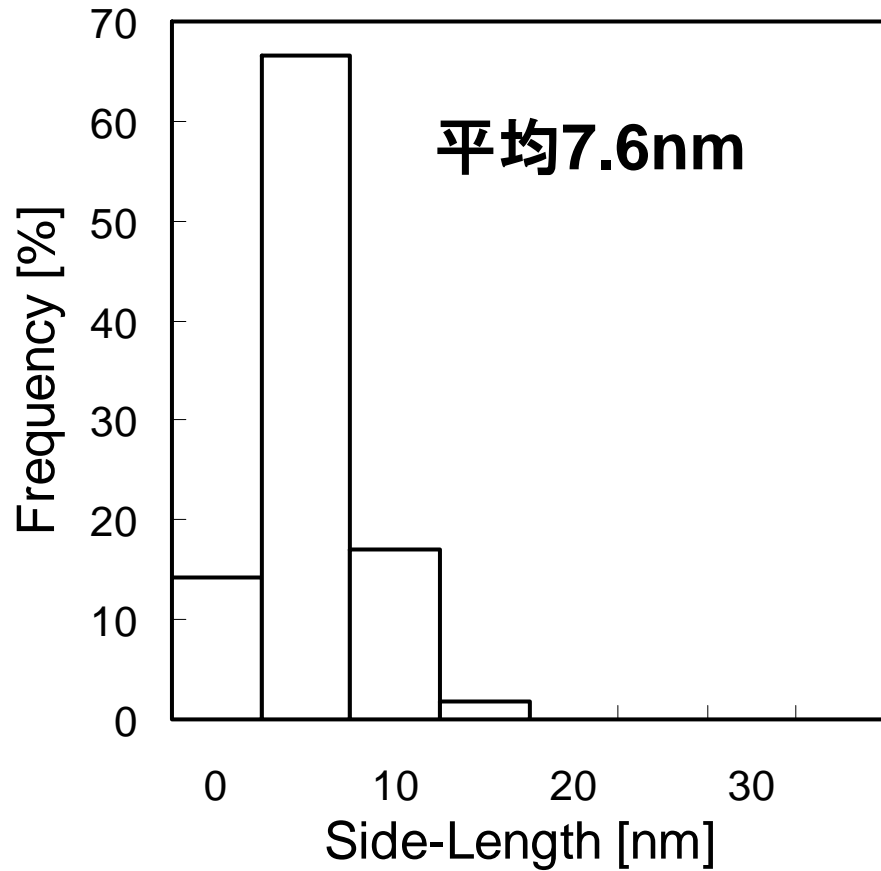
参考

耐熱鋼中の $\delta$ フェライトに析出した、BN-ORを有する(V, Cr)NのSEM像。  
山田ら, 材料開発のための顕微鏡と応用写真集, 日本金属学会, (2006) 111.

・炭化物は母相と方位関係  $[001]_{\alpha\text{-Fe}} // [011]_{\text{MC}}, \{020\}_{\alpha\text{-Fe}} // \{200\}_{\text{MC}}$  を有する (Baker-Nutting 方位関係)

・析出物は厚さ1nm未満の板状形態

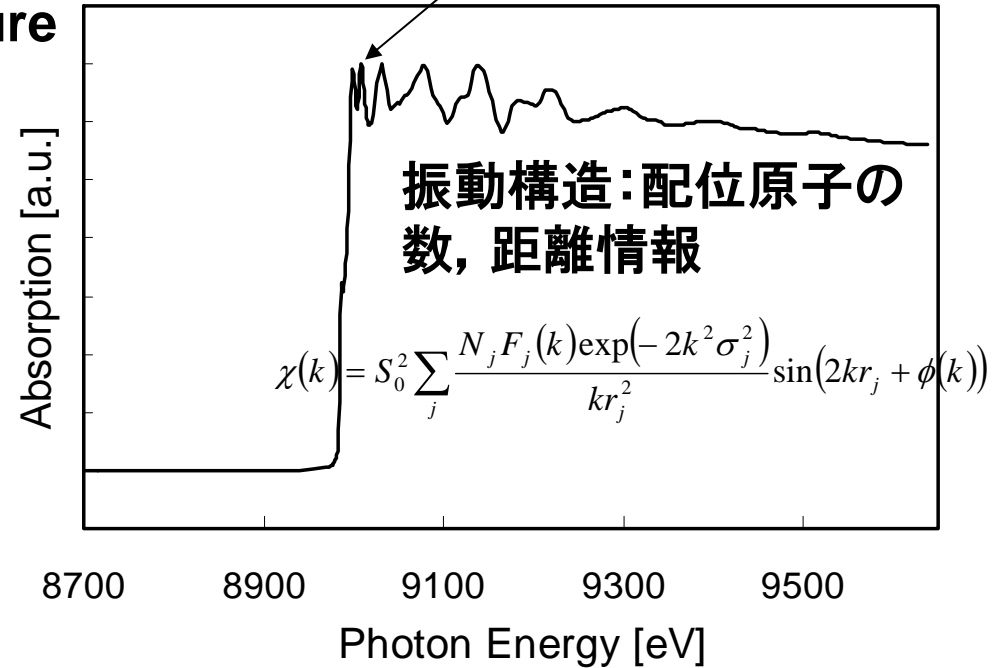
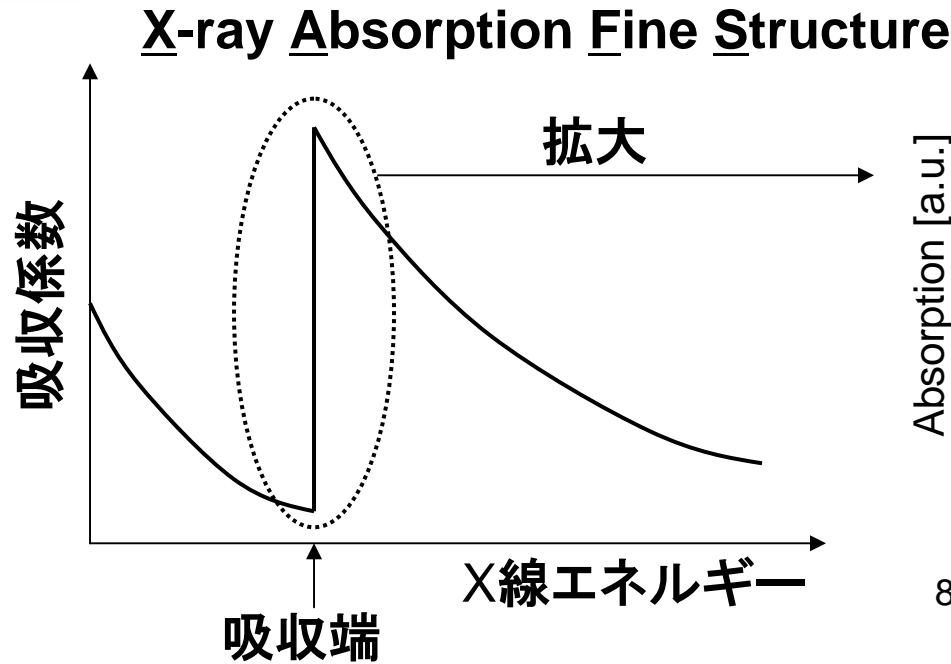
# 析出物のサイズ



板状析出物の厚さは辺長によらず一定とみなせる

- Ti, Moを含有するNaCl型結晶構造の炭化物
- 球ではなく板状形態を有し, その厚さはほぼ一定

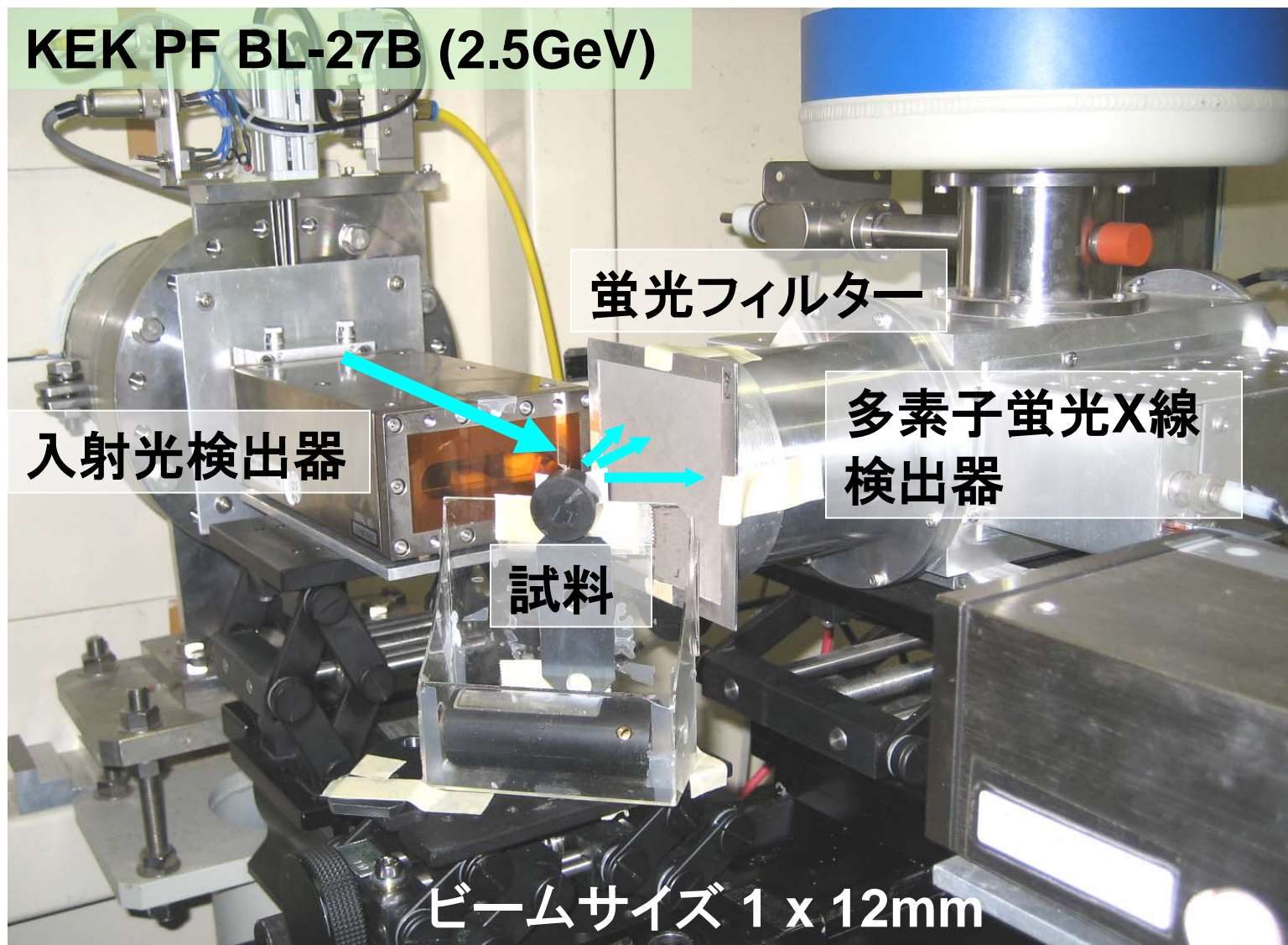
# 析出率評価



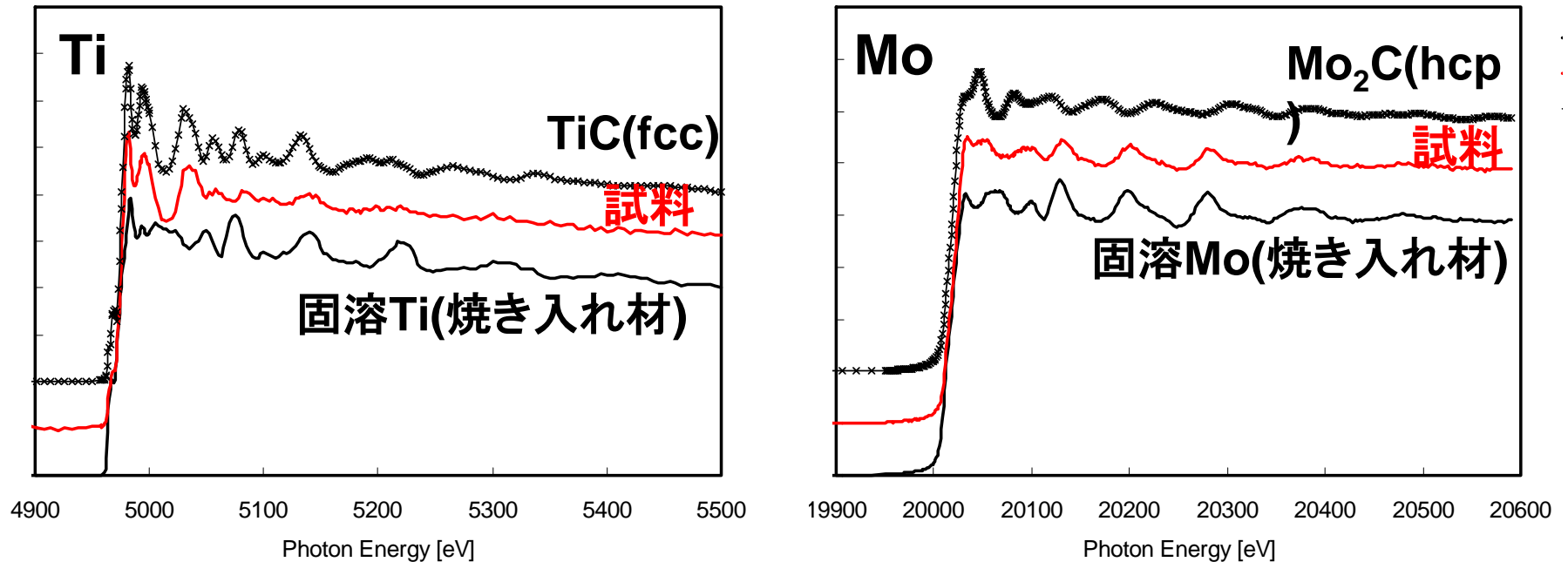
**Cu箔のK吸収端XAFSスペクトル**

スペクトル: 元素の価数, 着目原子周囲の局所構造を反映  
 高輝度放射光の活用により, 微量元素の分析が可能  
 → 鋼中微量元素の固溶/析出解析へ応用

KEK PF BL-27B (2.5GeV)

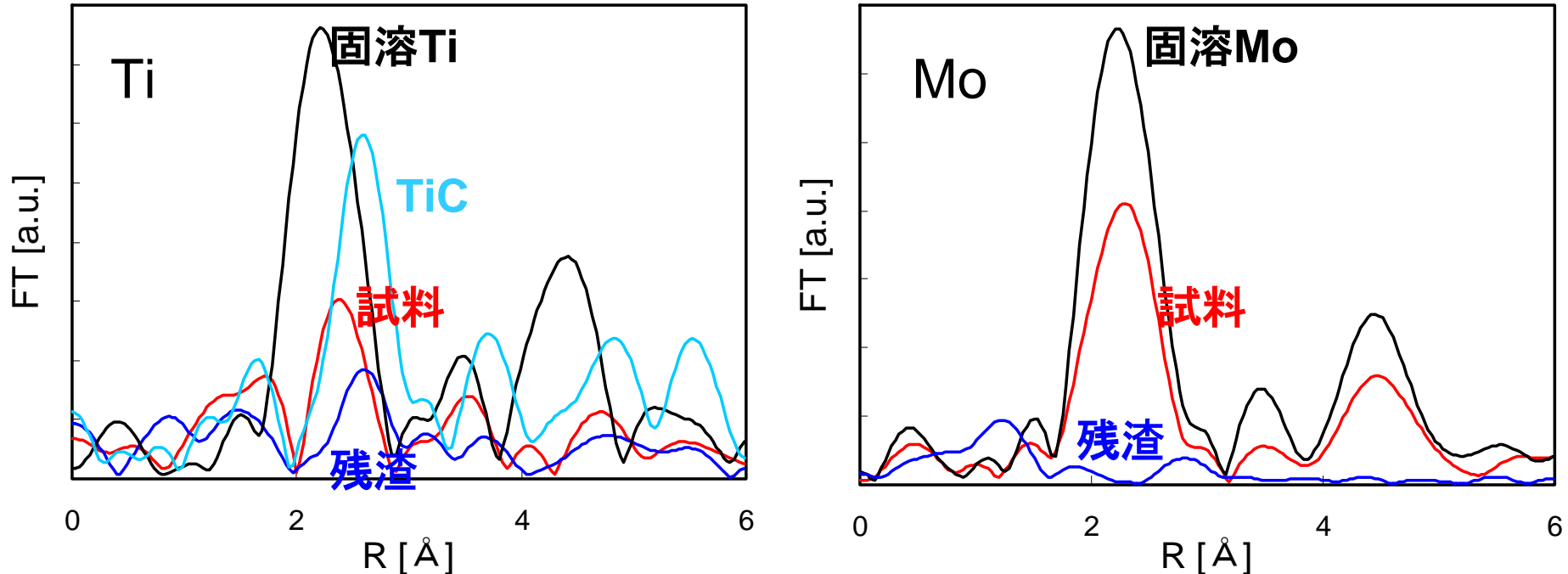


多素子検出器を用いた蛍光法により, Ti-K 及び Mo-K 吸収端のスペクトルを測定



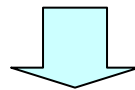
Ti-K 及び Mo-K 吸収端のXAFSスペクトル 試料は赤線

- ・固溶, 炭化物とは異なるスペクトル
- 固溶と析出の重ね合わせ状態



Ti-K 及び Mo-K EXAFSスペクトルのフーリエ変換( $\chi k^3$ )

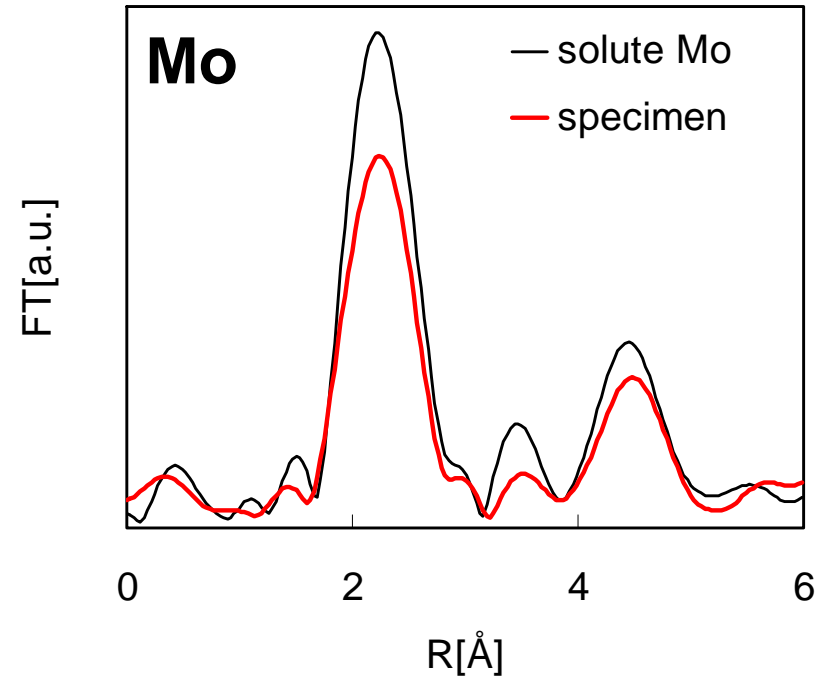
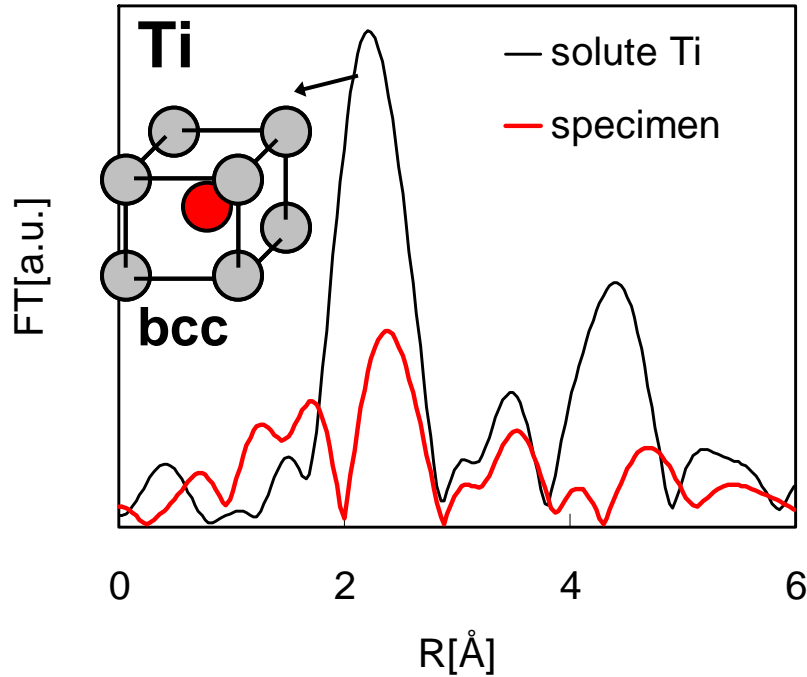
- 固溶試料: bcc構造 → 平均Fe配位数=8
- 抽出析出物: 明瞭なピークを示さない
  - M-Ti, M-Mo, M-C結合がスペクトルに与える影響小さい



未知試料: 固溶からの平均Fe配位数の減少を大きく反映



# 析出率の解析

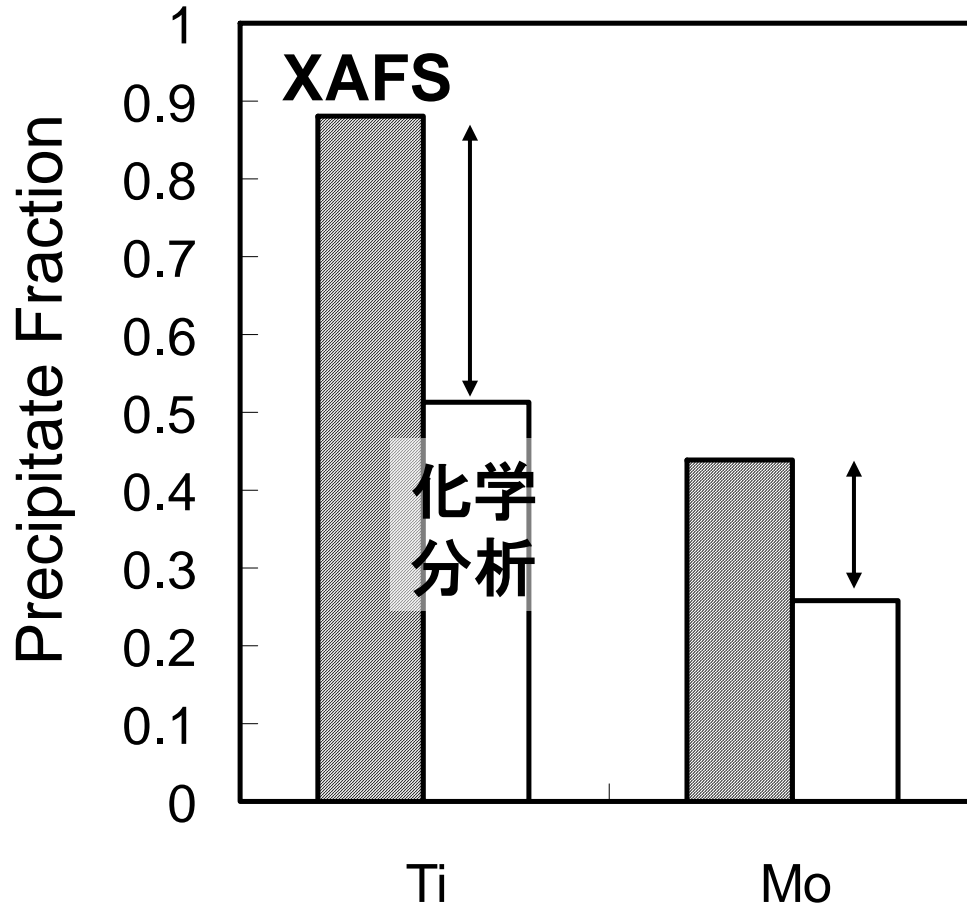


- ・ 仮定：平均Fe配位数が固溶率に比例
- ・ 固溶参照試料(Fe配位数=8)からのFe配位数変化を解析

M. Nagoshi *et al*, Physica Scripta, T115 (2005), 480.

	Ti	Mo
固溶率	11%	58%
析出率	89%	42%

# 比較:XAFS vs 化学分析



## 化学分析方法

母相を電解し、フィルターで捕集した残渣を定量

電解液: 10%アセチルアセトン-1%TMAC-メタノール(10%AA)

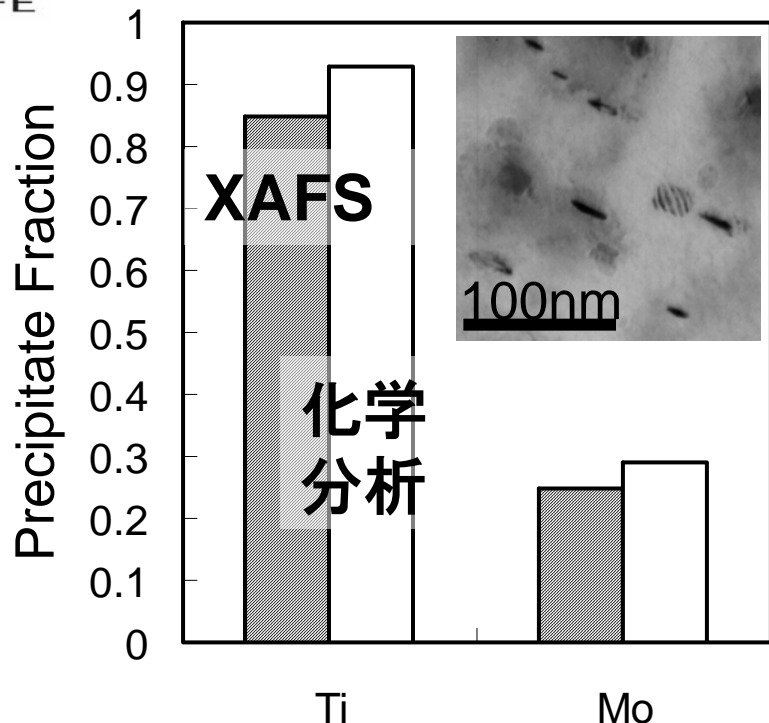
フィルター径: 0.2 $\mu$ m

定量: ICP-AES

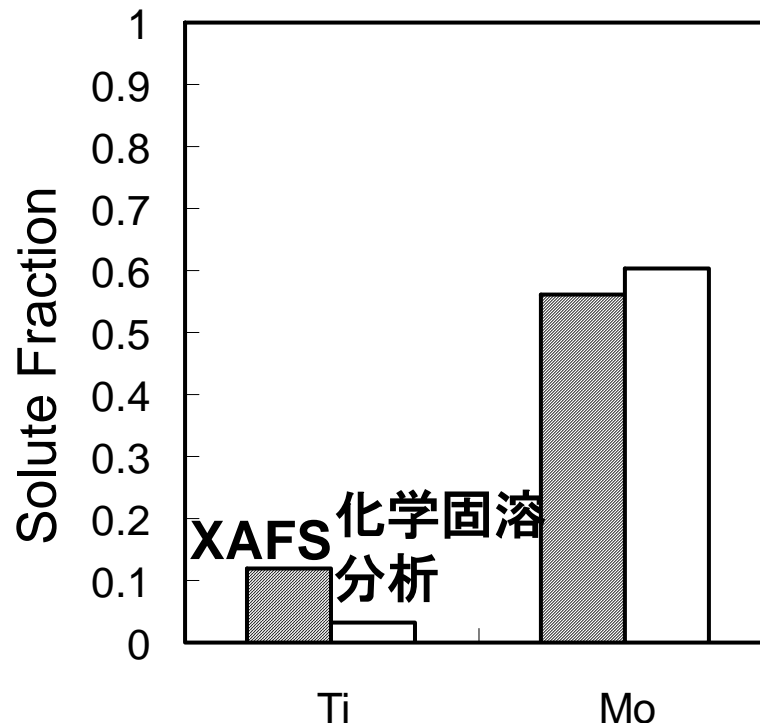
**XAFSで求めた析出率: 化学分析よりも高い値**

**→XAFS分析の妥当性を検証**

# 比較:XAFS vs 化学分析2



**過時効材**(析出物サイズ大)の析出率分析結果



**供試材**の固溶量分析結果  
城代ら, CAMP-ISIJ., 23 (2010), 1348.

- ・10nm以上の析出物の析出率分析:XAFSと化学分析で一致
- ・固溶金属元素定量法:XAFSと化学分析で一致
- XAFSでは微細な析出物を正しく評価
- cf.化学抽出分析:析出物のろ過漏れ, 溶解の可能性

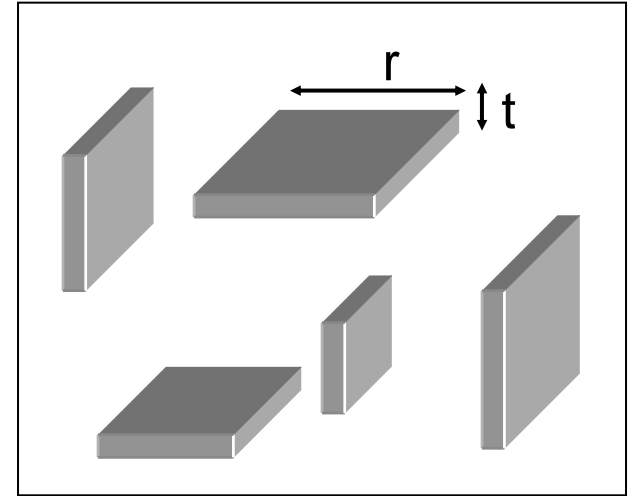
# 数密度評価

数密度

体積率(XAFS)

$$\frac{N}{V} = \frac{f}{\int dr \cdot D(r) v(r)}$$

個々の体積 (TEM)  
サイズ分布(TEM)



$D(r)$ : 厚さ一定, 辺長がサイズ分布を持つ

数密度評価:

- ・個々の体積: TEM観察結果に基づき, 球ではなく直方体で計算
- ・厚さ一定のためサイズ分布を辺長平均値で近似

田中ら, 鉄と鋼, 98 (2012), 84.

析出物の数密度:  $4.8 \times 10^{22}$  個/ $m^3$

類似鋼種での報告値:  $1.7 \times 10^{23}$  個/ $m^3$  佐藤ら, 顕微鏡, 40 (2005), 183.

## その他の代表的な数密度分析方法の例

- ・TEM, 3次元アトムプローブによる直接計数法(局所領域分析)

佐藤ら, 顕微鏡, 40 (2005), 183.

J. Takahashi *et al.*, *Scr. Mater.*, 63 (2010), 261.

- ・中性子小角散乱法(バルク分析)

安原ら, 鉄と鋼, 96 (2010), 545.

### TEMとXAFSの組み合わせ

- ・析出量はバルク分析のため, 数え落としの懸念ない
- ・実用鋼に対する汎用性高い

## 課題

- ・析出物が複相ある場合のXAFSデータ解析
- ・試料の均一性とTEMで評価した視野の試料代表性

## 結言

シングルnmサイズの鋼中析出物について

- ・TEMにより, 形状異方性を考慮してサイズを決定した
- ・XAFSにより, 微細炭化物の析出率を決定した
- ・両結果を基に, 実用鋼中の析出物数密度を求めた

本手法により析出物数密度評価の精度向上が期待される

終了