

**X線と中性子小角散乱法を併用した合金コントラスト変調法による
自動車用鉄鋼材料における微細組織の定量的解析**
**Quantitative Analysis of Fine Structures in Automotive Steels using Alloy
Contrast Variation Method by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering**

大場 洋次郎^a, Suresh Koppoju^a, 大沼 正人^a, 佐藤 眞直^b
Yojiro Oba^a, Suresh Koppoju^a, Masato Ohnuma^a, Masugu Sato^b

^a(独)物質・材料研究機構, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aNIMS, ^bJASRI

極小角 X 線散乱法(USAXS)により、自動車用鉄鋼材料中の析出物の評価を行った。ビームストッパーの改良によりバックグラウンド散乱が減少し、鉄鋼材料の測定範囲は $0.005 < q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ へと広がった。USAXS プロファイルから、試料中に 100 nm 以上、数 10 nm 程度、数 nm 程度の 3 種類のサイズの微細組織が存在することが明らかになった。合金コントラスト変調法による解析から、数 10 nm 程度の組織は M_{23}C_6 析出物であることが示唆された。100 nm 以上の組織と数 nm 程度の組織については、MC や Mn-S 等の可能性が考えられる。

キーワード： 鉄鋼材料、X線小角散乱、中性子小角散乱、合金コントラスト変調法

背景と研究目的：

自動車には安全性の向上や低燃費、CO₂ 削減が強く求められており、これらを達成するためにはより軽量で高強度な自動車用鉄鋼材料の開発が不可欠である。ナノメートルサイズの微細な析出物を用いた析出強化は、高強度化に必須の技術であるが、実用材料への応用に際しては、熱処理プロセスの最適化や合金元素の添加量削減等、多くの課題がある。これらの課題を解決するためには、析出物のサイズ、組成、数密度等を定量的に評価し、作製条件と照らし合わせて検討を進める必要がある。従来、析出物の観察には透過型電子顕微鏡(TEM)が広く用いられてきたが、定量的評価に対しては小角散乱法が有効である。さらに、X線小角散乱法(SAXS)と中性子小角散乱法(SANS)の両方を測定し、合金コントラスト変調(ACV)法と呼ばれる手法を用いることで、微細組織の組成の情報が得られることが見出され、小角散乱法の利点が認識されつつある[1, 2]。

これまで本研究では、SANS により自動車用として作成された合金鋼の微細組織評価がなされた。その結果、当初予想した数 nm 程度の析出物は明瞭には観察されず、これとは別に数 10 nm 程度の比較的大きな粒子が存在することが分かった。この微細組織は高強度材の強化メカニズムに深く関与していると考えられるが、SANS 測定結果からはその組成や体積分率等が評価できず、詳細は不明のままであった。このような場合、ACV 法を用いてナノ組織の組成の情報を加えることにより詳細な解析が可能となる。しかしながら、ラボ SAXS 装置では測定領域が限られており、数 10nm 以上の組織については解析が困難であった。そこで本課題では、数 10 nm 以上のサイズを持つ微細組織の SAXS プロファイルを得ることを目的として、SPring-8 BL19B2 ビームラインにおいて極小角領域の SAXS(USAXS)測定を行った。

実験：

試料として、SCM440 相当の鉄鋼材料 (0.38%C-1.0%Cr-1.0%Mo 系の焼戻し鋼) に合金元素を添加し、析出物を形成させたものを用いた。約 20 μm の厚さに研磨した試料片を USAXS 測定用試料とした。USAXS 測定は、SPring-8 BL19B2 に設置された USAXS 装置を利用して行われた。この装置では、放射光の高い指向性と長大なビームパスを活かして、ピンホール型コリメーションで極小角領域の測定が可能である。

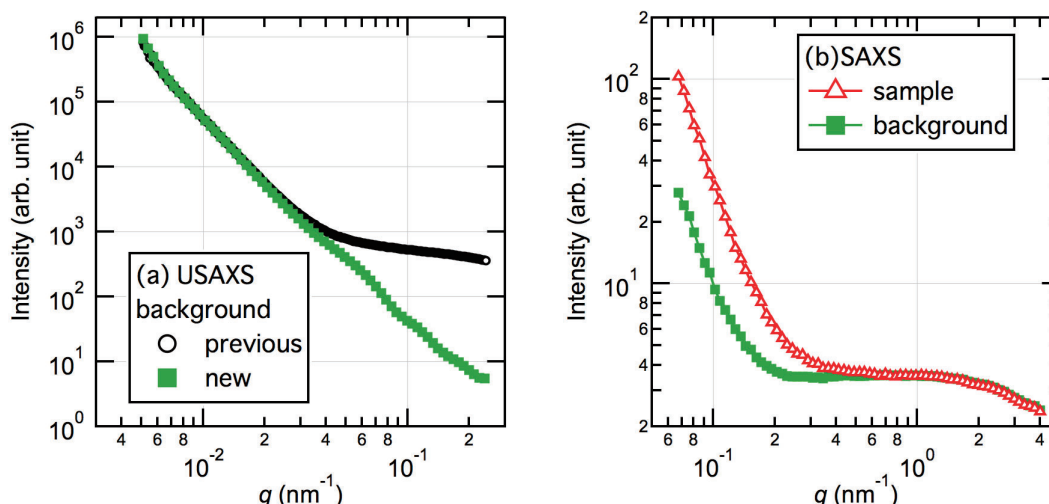


図 1. (a) $L=39.4$ m の USAXS 測定により得られたバックグラウンド散乱プロファイル。
 (b) $L=2.7$ m の SAXS 測定により得られた試料の散乱とバックグラウンド散乱。

試料-検出器間距離 L は、試料を第 2 実験ハッチ、検出器を第 3 実験ハッチに置くことで 39.4 m とした。また、ラボ SAXS による高 q 領域のデータとの接続のため、試料と検出器を共に第 3 実験ハッチに設置し、 $L=2.7$ m に変えて測定を行った。入射 X 線として、鉄鋼材料に対する透過率を確保するため、比較的高エネルギーの 18 keV を選択した。検出器は大面積の 2 次元位置敏感型検出器(PILATUS-2M)を使用した。バックグラウンド散乱を減少させるため、ビームストッパーを上流に移し、真空パス窓材へのダイレクトビームの入射を防いだ。散乱強度の絶対値を見積もるため、標準試料として Advanced Photon Source の Jan Ilavsky より提供されたグラッシーカーボンを用いた[3]。

結果および考察：

図 1(a)に USAXS 測定で得られた前回と今回のバックグラウンド散乱を示す。今回の測定ではビームストッパーの改良によりバックグラウンド散乱が高 q 側で顕著に減少し、 $q \sim 0.2 \text{ nm}^{-1}$ において前回の 1/600 程度にまで下がった。この結果、高 q 領域の測定限界が改善され、 $0.005 < q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の領域で解析に十分な精度の散乱プロファイルが得られた。一方、 $L=2.7$ m の SAXS 測定では試料からの散乱が弱く、バックグラウンド散乱が相対的に高いため、高 q 側では十分な測定精度が得られず、解析可能な範囲は $0.068 < q < 0.4 \text{ nm}^{-1}$ となった(図 1 (b))。今回は、USAXS 測定の改善によりラボ SAXS の測定データ($0.07 < q < 10 \text{ nm}^{-1}$)との接続が可能となったため、USAXS プロファイルとラボ SAXS プロファイルを合わせて一つのプロファイルとした(図 2)。

図 2 の SAXS プロファイルから、 $q < 0.04 \text{ nm}^{-1}$ の領域に Guinier 領域が観測された。これは 100 nm 以上の比較的大きな組織による散乱に相当する。 $0.1 \text{ nm}^{-1} < q$ の高 q 領域では、プロファイルの傾きが q^{-4} よりも緩やかとなった。これは数 nm 程度の組織による散乱であり、広い粒径分布によって Guinier 領域が不明瞭になっていると考えられる。同じ試料の SANS プロファイルでは、両者の振舞いは見られず、 $q \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 近傍に別の Guinier 領域が観測された。これは、SAXS プロファイルに観測された 2 種類とは別の数 10 nm 程度の微細組織による散乱と考えられる。したがって、試料中に 3 種類のサイズの異なる微細組織が存在することが分かった。

SANS プロファイルに対する SAXS プロファイルの比を図 3 に示す。ACV 法によると、この比は微細組織の結晶構造(密度)と組成にのみ依存して決まり、比の差異は結晶構造もしくは組成が異なることを示す。比の値は、低 q 側と高 q 側では約 10、中間の $q \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 近傍では約 4 となった。したがって、数 10 nm 程度の微細組織は他と異なる組成を持つと考えられる。過去の報告によると、この値は $M_{23}C_6$ 析出物のものと近い値である[1]。これに対して、低 q 側と高 q 側の比

は MC 系析出物や Mn-S 等の値に近い。

今回の試料では 2 次元 SAXS パターンに異方性は認められず、観測された微細組織は等方的であることが分かった。

今後の課題：

本課題では、USAXS 測定でのバックグラウンド散乱の低減によって、金属材料に対する適用範囲が格段に広がった。一方、 $L=2.7$ m の SAXS 測定では、バックグラウンドが比較的高いため、高 q 領域では十分なデータが得られなかった。定常測定ならばラボ SAXS で長時間測定することで高 q 領域をカバーできるが、その場 SAXS 測定等の放射光を必要とする実験を行うためには、SAXS 測定においてもバックグラウンドを下げる必要がある。

得られた SAXS プロファイルについては、今後 ACV 法による解析をさらに進め、各微細組織の組成、サイズ、体積率等の定量的な見積を試みる。

参考文献：

- [1] M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.-W. Kim, T. Kaito, M. Inoue, H. Kitazawa, *Acta Materialia* **57**, 5571 (2009).
- [2] H. Yasuhara, K. Sato, Y. Toji, M. Ohnuma, J. Suzuki, Y. Tomota, *Tetsu-to-Hagané* **96**, 545 (2010).
- [3] F. Zhang, J. Ilavsky, G. Long, J. Quintana, A. Allen, P. Jemian, *Metall. Mater. Trans. A*, **41A**, 1151 (2010).

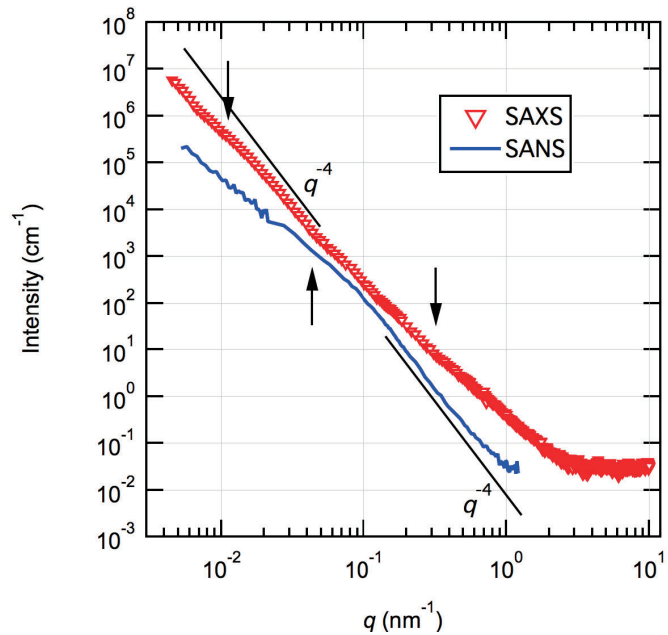


図 2. USAXS とラボ SAXS の結果を接続した SAXS プロファイルと、同じ試料の SANS プロファイル。各矢印は、プロファイルの傾きが q^{-4} よりも緩やかとなり、微細組織の Guinier 領域が現れている箇所を示す。3 箇所の Guinier 領域が観察されたことから、3 種類の微細組織が存在すると考えられる。

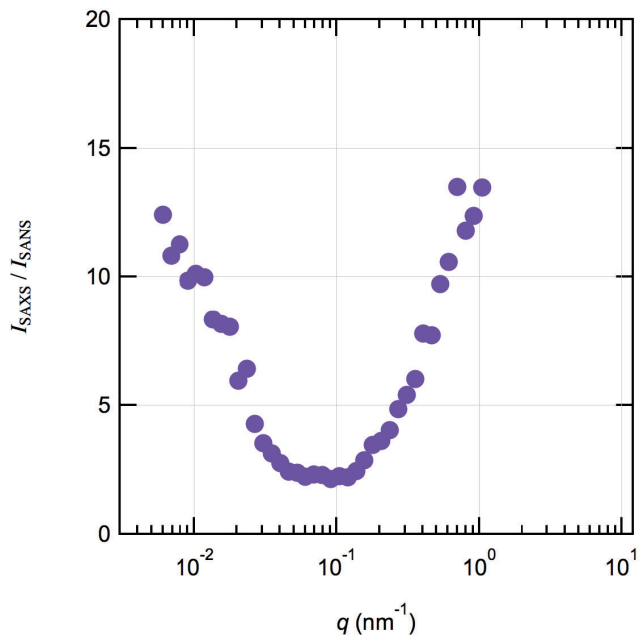


図 3. SANS プロファイルに対する SAXS プロファイルの比。