

X線小角散乱・回折同時測定による鉄鋼の相界面析出のその場観測 Characterization of Interphase Precipitation in Steel using Simultaneous SAXS and XRD Measurements

大場 洋次郎^a, 宮澤 知孝^b, 小金澤 智之^c, 諸岡 聡^d, 杉山 正明^a

Yojiro Oba^a, Tomotaka Miyazawa^b, Tomoyuki Koganezawa^c, Satoshi Morooka^d, Masaaki Sugiyama^a

^a京都大学, ^b東京工業大学, ^c高輝度光科学研究センター, ^d日本原子力研究開発機構

^aKyoto University, ^bTokyo Institute of Technology, ^cJapan Synchrotron Radiation Research Institute, ^dJapan Atomic Energy Agency

相界面析出は、鉄鋼材料の高強度化に有効であり、注目を集めている。本研究では、相界面析出中のマイクロ組織の変化をその場観測するため、X線回折とX線小角散乱の同時測定を行った。実験の結果、回折プロファイルを用いて加熱による母相の結晶粒の変化を観測することができた。小角散乱プロファイルでは、1200°Cへの加熱による粗大炭化物の固溶を確認し、600°C保持中に炭化物粒子の析出によるものと考えられる散乱強度の増大を観測した。

キーワード： 相界面析出、鉄鋼、X線回折、X線小角散乱

背景と研究目的：

鉄鋼材料には更なる高強度化が求められている。相界面析出は、オーステナイトからフェライトへの変態時に相界面で炭化物粒子等が析出する現象であり、微細な炭化物を均一に分散させることから、析出強化を高度に制御できる手法として注目されている[1]。しかしながら、相界面析出中のマイクロ組織に関する情報が不足していることから、そのメカニズムには未解明の部分が残っている。従来のマイクロ組織観察は、熱処理中に急冷した試料に対してなされることが多く、熱処理中の組織そのものを見ていないという問題があった。また、観察手法や倍率等の違いから、オーステナイト-フェライト間の変態と、炭化物の析出過程のどちらか一方にのみ着目した研究が多かった。

相界面析出の研究を格段に進展させるためには、放射光を利用したその場観測が有効である[2]。放射光は鉄鋼に対して高い透過能を持つことから、その場測定に適しており、高いX線強度によって高速な測定が可能である。X線回折法(XRD)を用いれば、オーステナイト-フェライト間の変態について情報を得ることができる。また、X線小角散乱法(SAXS)を用いれば、炭化物粒子の生成や変化等を評価できる[3]。そこで本研究では、相界面析出中のマイクロ組織観察を目的として、XRD・SAXSの同時その場測定を行った。

実験：

試料は、Vを0.5%添加した中炭素鋼を用いた。透過配置でXRD・SAXS測定を行うため、試料を研磨して厚さ30 μm程度の板状にした。

XRD・SAXS同時測定はBL46XUを利用して行った。実験装置のレイアウトを図1に示す。X線エネルギーは18 keVとした。入射X線は四象限スリットで成形し、垂直・水平とも約0.2 mmとした。試料直前には寄生散乱除去用に直径1 mmのピンホールを置いた。測定には多軸回折計を使用し、XRD用検出器として1次元検出器(6連装MYTHEN)を設置した。また、試料の下流にSAXS用真空パスとSAXS用2次元検出器(PILATUS 2M)を設置した。SAXSの試料-検出器間距離は、ベヘン酸銀のピーク位置で校正され、2.3 mであった。30秒毎に測定を行い、1回の露光時間はXRDが20秒、SAXSが30秒であった。

試料位置に加熱ステージ(INSTEC HS1300G)を設置し、試料の加熱を行った。加熱条件は過去の実験と文献に基づいて決定した。600°Cで保持して相界面析出を生じさせた場合の試料温度の時間変化を図2に示す。

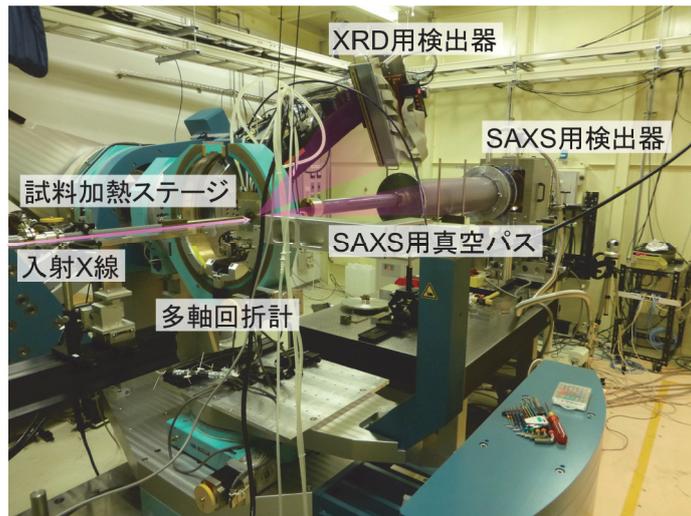


図 1. SAXS・XRD 同時測定のリAYOUT。

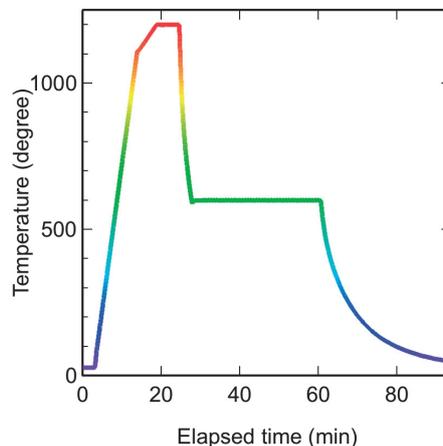


図 2. 保持温度 600°C の場合の試料温度の時間変化。

結果および考察：

図 3 に、保持温度 600°C の場合の加熱前と加熱中の代表的な XRD プロファイルを示す。加熱前にはフェライトとセメントタイトの回折ピークが観測された。1200°C ではこれらのピークは消失し、オーステナイトへの逆変態が生じたものと考えられる。1200°C では、フェライトとは異なりシャープなオーステナイトの回折ピークは観測されず、オーステナイトの回折が生じる位置に線幅の広いピークが観測された。線幅の増大は、一般的には結晶子サイズの減少や転位密度の増加に起因するが、詳細については更なる検討が必要である。温度を下げても 600°C で保持すると、再びフェライトの回折ピークが観測された。600°C 保持中の回折ピークは、加熱前と比較してブロードであった。これは、フェライトへの変態直後で結晶子サイズがまだ小さいためであると考えられる。以上のことから、オーステナイト-フェライト間の変態が生じていることを確認した。

図 4 に図 3 の XRD と同時に測定した SAXS パターンの一例を示す。観測された SAXS パターンは等方的であり、炭化物粒子等の散乱体は等方的に生じていることが分かった。一部の SAXS パターンには、鋭いストリーク状の散乱が観測された。これは、多重回折に起因するものと考えられるため、ストリークを除いて解析を行った。図 5 は 2 次元パターンをデータ処理して得られた I - q プロファイルである。ここで、 q は散乱ベクトルの絶対値である。加熱前の I - q プロファイルにはショルダーが観測され、粗大な析出物が存在していると考えられる。1200°C の I - q プロファイルではショルダーが消失し、 q^4 に近い傾きの単調な減少のみが観測された。これは、粗大な析出物が固溶したためであると考えられる。温度を下げても 600°C で保持すると、主に、 $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ の高 q 領域で散乱強度の増大が観測された。これは、析出初期のサイズの小さい炭化物粒子の散

乱であると考えられる。しかしながら、ショルダーの形成は不明瞭であり、詳細な解析のためには、より高 q 領域の測定が必要である。

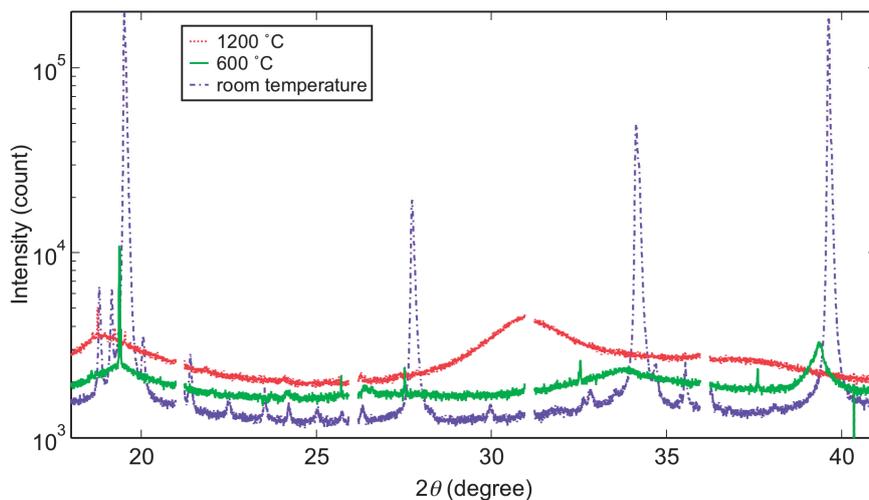


図 3. XRD プロファイル。一点鎖線、点線、実線はそれぞれ室温、1200°C、600°C でのプロファイル。

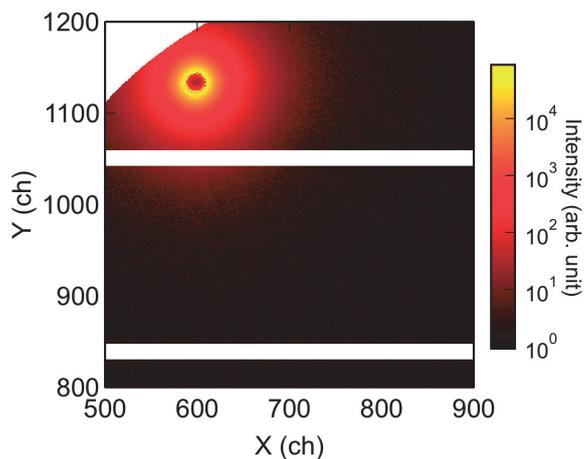


図 4. 600°C 保持中の 2 次元 SAXS パターン。白抜きの領域は検出器の不感領域と真空パス等の陰。ビーム中心は $(X, Y) = (599, 1130)$ 付近であり、検出器へのダイレクトビームの入射を避けるため、ビームストッパーが設置されている。

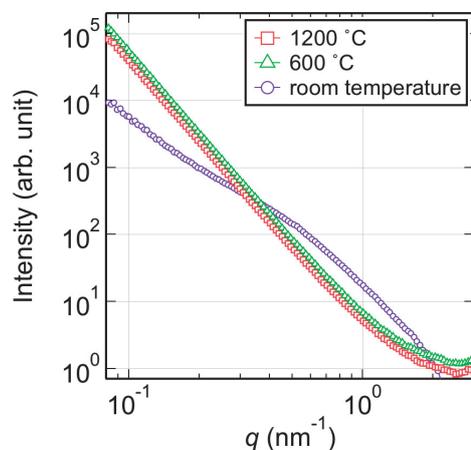


図 5. I - q プロファイル。丸、正方形、三角形のプロットは、それぞれ室温、1200°C、600°C でのプロファイル。

今後の課題：

XRD 測定結果では、オーステナイトでブロードな回折ピークが観測されたが、入射ビームサイズが小さく、観測している結晶子の数が少ないことから、詳細は不明である。そこで、今後通常の XRD 用の光学系で、大きな入射ビームを用いた高温での XRD 測定を行う。SAXS では、炭化物粒子の散乱が不明瞭であった。これを精度よく観測するため、今後測定 q レンジを最適化し、バックグラウンドを下げて測定を行う。また、試料表面の影響を検討するため、よりエネルギーの高い X 線を用いて、より厚い試料の測定も試みる。

参考文献：

- [1] T. N. Baker, *Mater. Sci. Tech.* **25**, 1083 (2009).
- [2] 宮澤知孝、小金澤智之、佐藤眞直、平成 27 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題（産業分野）実施報告書(2015A), 2014B1889.
- [3] Y. Oba, et al., *ISIJ Int.* **51**, 1852 (2011).