

## 放射光を用いた X 線小角散乱法による 鋼中介在物・析出物の粒径分布測定

### Size distribution measurement of inclusions and precipitates in carbon steel by synchrotron radiation small angle X-ray scattering

谷山 明<sup>a</sup>, 佐藤 眞直<sup>b</sup>  
Akira Taniyama<sup>a</sup>, Masugu Sato<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 住友金属工業株式会社 総合技術研究所, <sup>b</sup>(財) 高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup> Corporate R&D Labs., Sumitomo Metal Industries, Ltd., <sup>b</sup> JASRI

鉄鋼バルク中の数十 nm からミクロンスケールの鋼中介在物・析出物の粒度分布を明らかにする手法として、放射光を用いた X 線超小角散乱 (U-SAXS) の測定を試みた。鋼組織がフェライト・パーライト組織の場合、ある特定の方向に強い散乱強度を示したが、これはパーライト組織が鉄と鉄炭化物の層状 (ラメラ) 組織を有するためと考えられた。一方、マルテンサイト組織の場合は、同心円状の小角散乱スペクトルを得ることができた。また、鋼中に Mg 酸化物を介在物として含む鋼について測定を行ったところ、鋼中の Mg 酸化物量を反映した小角散乱スペクトルの変化が捉えられた。

キーワード： 鋼中介在物, 鋼中析出物, X 線超小角散乱, 粒径分布測定

#### 背景と研究目的：

鉄鋼材料中の微細析出物・介在物は鋼の組織制御に有効であり、その粒径や量によりその効果に違いが見られるため、その粒径分布と鋼の強度・靱性との相関を把握することが重要である。数ミクロン径から数ナノメートル径の粒子の粒径分布を評価することが可能な小角散乱法は、SEM・TEM を用いた直接観察や、電解により抽出された残渣を観察する方法を従来手法として用いてきた、「鉄鋼バルク」中の微細析出物・介在物の粒径分布の新しい解析手法としての利用が期待されている[1], [2]。

本実験では、Spring-8 産業利用ビームライン (BL19B2) の実験ハッチレイアウトを利用して、実験室系の X 線小角散乱測定装置では実現できないような非常に長いカメラ長を用いた X 線超小角散乱測定を行うことにより、数十ナノ～ミクロン粒径の鋼中微細析出物・介在物の評価を試みた。また、高輝度、高エネルギー X 線を利用することで、実験室系の装置を用いて評価する場合よりも 10 倍程度厚い試料を用いた測定を行い、鋼材バルク中の鋼中微細析出物・介在物の状態を反映したデータを得ることを目的とした。

## 実験方法：

測定は産業利用ビームライン(BL19B2)の実験ハッチの特徴を利用した光学レイアウト構成で行った。入射X線には28keVの単色X線を用い、ビーム形状は0.3mm×0.3mmとした。試料と検出器の距離(カメラ長)は40mおよび3mに設定し、測定できる散乱ベクトル( $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ : 散乱角 $2\theta$ )範囲を変化させた。カメラ長を40mとする場合は、測定試料をビームラインの第2実験ハッチに設置された8軸ゴニオメーター上に配置し、そこからさらに下流側に位置する第3実験ハッチに2次元検出器を配置した。また、カメラ長を3mとする場合には、試料と2次元検出器を第3実験ハッチ内に配置した。図1には、カメラ長を3mとしたときの第3実験ハッチ内の様子を示した。2次元検出器には高い量子効率と優れたS/N比を有するPILATUS100Kを用い、高q側に散乱される微弱な散乱X線を検出できるようにした。

供試材にはMg酸化物を鋼中介在物として含有する0.05mass%C鋼(Sample A および Sample B)を用いた。なお、Sample A よりも Sample B の方がMgをより多量に含有していることが化学分析により明らかになっている。試料を1100°Cで2時間加熱した後に徐冷、および1100°Cで2時間加熱した後に水急冷することにより、フェライト・パーライト組織およびマルテンサイト組織としたものを作製し、Sample A および Sample B のそれぞれについて、小角散乱スペクトルに対する内部組織の影響も調査できるようにした。各試料の厚さは、28keVのX線が透過できるようにするために、機械研磨により0.2mmとした。

## 結果および考察：

2次元検出器に記録されたX線小角散乱スペクトルの2次元プロファイルを図2に示す。試料にはSample Aを用いた。また、カメラ長は40mとした。フェライト・パーライト組織の試料では、図2(a)に示すように強い異方性散乱強度を示した。一方、マルテンサイト組織の試料では異方性散乱は見られず、図2(b)に示すように同心円上の小角散乱スペクトルが得られた。フェライト・パーライト組織の中でパーライト組織は、板状の鉄炭化物(セメンタイト,  $Fe_3C$ )が100nm程度の間隔で層状(ラメラ)構造を呈しており、フェライト組織やマルテンサイト組織にはそのような微細かつ規則的な構造は見られない。したがって、図2(a)で見られた強い異方性散乱には、パーライト組織の組織形態が大きく関与していると考えられる。

内部組織に起因する異方性散乱を含む小角散乱プロファイルでは、散乱スペクトル形状に及ぼす試料内部の組織形態の影響と、介在物や析出物などの粒子による散乱成分を分離して考える必要があるが、組織形態は測定位置により変化するため、その影響を考慮した実験結果の解釈は難しい。そこで、図2(b)のように異方性散乱を示さないマルテンサイト組織を有する試料について介在物や析出物の粒度分布解析を試みた。図3に、マルテンサイト組織を有する試料を用いて得られた一次元小角散乱プロファイルを示す。 $q=0.7nm^{-1}$ のところに小さなピークが見られるが、これは透過ビームを遮断するためのビームストッパーを固定しているポリイミドフィルムに因るものである。 $q=0.004\sim 0.02nm^{-1}$ の範囲では散乱強度は散乱ベクトル $q$ の-4乗に比例して減少したが、 $q=0.05\sim 0.08nm^{-1}$ 近傍でプロファイルの傾きが変化しており、これは、試料中には数百nm直径の粒子が存在していることによると考えられる。また、Sample A と Sample B でプロファイルの形状を比較すると、Mgをより多量に含有しているSample Bの方がより大きなプロファイル形状の

変化を示している。両試料の鋼組織のマイクロ観察からも数百 nm 径の Mg 酸化物粒子が鋼中に存在していることが明らかになっており、図3の結果は、Sample A よりも多く数の Mg 酸化物粒子が Sample B 内に存在していることを示唆していると考えられる。



ビーム上流から見た様子



検出器側から見た様子

図1 実験ハッチ内の様子(カメラ長 3m のときのセッティング, 青い箱は2次元検出器)

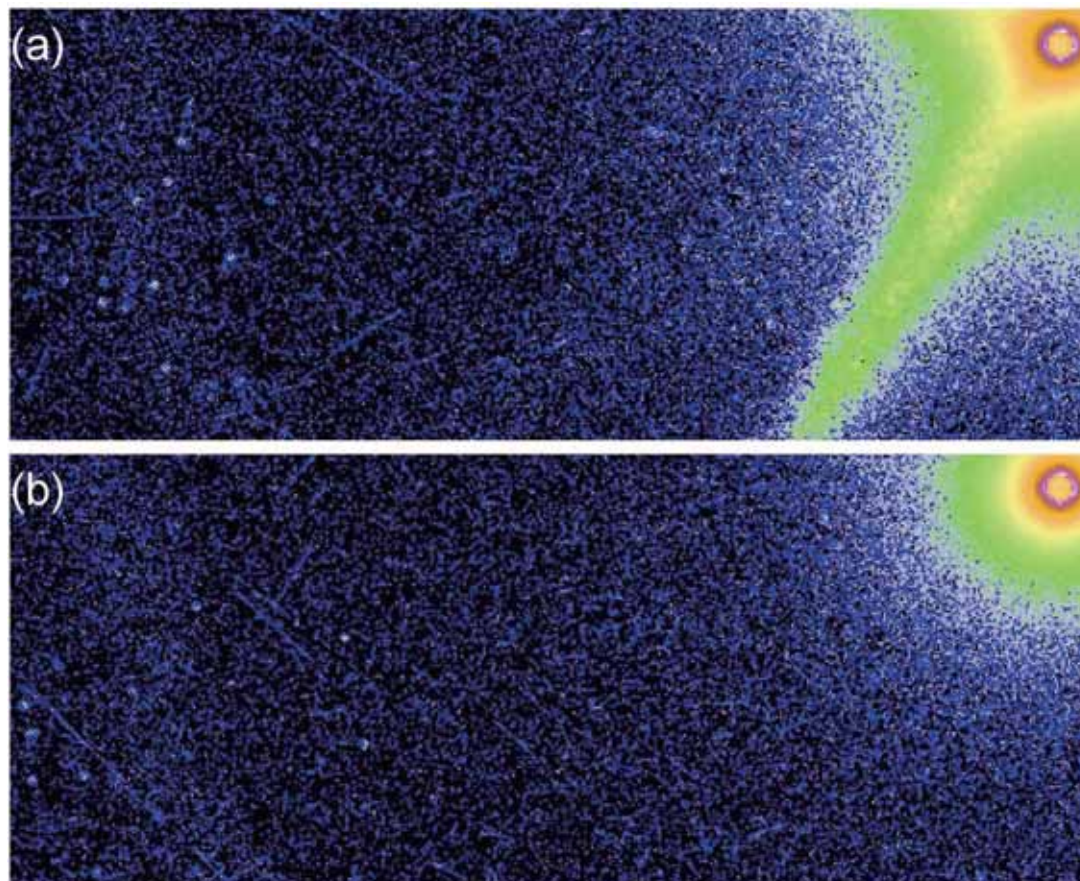


図2 2次元検出器に記録されたX線小角散乱プロファイル(カメラ長: 40m)  
(a) フェライト・パーライト組織, (b) マルテンサイト組織

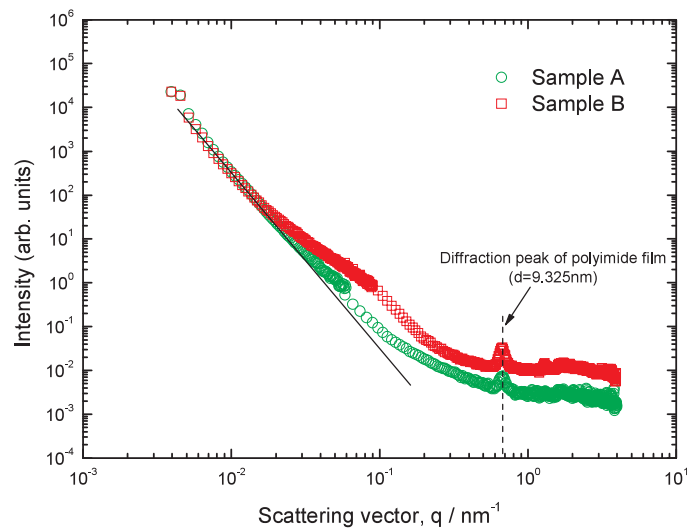


図3 マルテンサイト組織を有する試料を用いて得られた X 線小角散乱プロファイル

#### 今後の課題：

今回の実験では、高感度 2 次元検出器である PILATUS100K を用いたが、 $q=0.5\text{nm}^{-1}$  よりも大きな散乱ベクトル範囲では散乱 X 線強度が非常に小さかったため十分な小角散乱スペクトルの測定ができなかった。 $0.5\text{nm}^{-1}$  以上の  $q$  範囲には、鋼の機械的性質や組織制御に寄与するナノスケール析出物のサイズ分布に関する情報が含まれるため、散乱強度プロファイルの測定が望まれる。今後、試料厚さ、X 線エネルギーや光学系の最適化を行い、 $q=0.5\text{nm}^{-1}$  よりも大きな散乱ベクトル範囲についても X 線小角散乱スペクトルの測定を可能とすることが課題である。また、鉄鋼実用材料では内部組織にパーライト組織が含まれる場合が多いため、X 線小角散乱手法を用いて鋼中粒子の粒径分布測定を行うためには、内部組織に起因する異方性散乱の影響を考慮した解析手法の開発が必要である。

#### 参考文献：

- [1] 大沼正人，鈴木淳市：分析化学，55 (2006) 381-390.
- [2] 日本鉄鋼協会 産発プロジェクト展開鉄鋼研究成果報告概要集「中性子利用鉄鋼評価技術の基礎検討に係る研究」(2009).