

鋼材中 Mo 炭化物の高エネルギー分解能 XAFS 分析 High Energy Resolution XAFS Analysis for Mo Carbides in Steel Materials

宮澤 徹也, 村田 祐也
Tetsuya Miyazawa, Yuya Murata

株式会社神戸製鋼所
Kobe Steel, Ltd.

鉄鋼材料の水素による遅れ破壊を抑制ため、水素トラップサイトとして Mo 炭化物を利用することが提案されている。Mo 炭化物は MoC、Mo₂C の異なる状態が存在し、また、鉄鋼中には固溶 Mo が存在するため、これらを区別して定量することが必要である。著者らは、高エネルギー分解能 XAFS のスペクトル形状から、Mo 炭化物の区別を試みた。固溶 Mo は他とは顕著に異なるスペクトル形状を示し、MoC、Mo₂C はプリエッジピークに差があることを見出した。

キーワード：鉄鋼、Mo 炭化物、水素、高エネルギー分解能 XAFS、HERFD-XAS

背景と研究目的：

ボルト鋼などの引張応力が負荷される鉄鋼材料の高強度化を行うためには、強度を下げる原因の一つである水素による遅れ破壊を抑制することが必要である。これは水素による粒界結合の減少あるいは転位移動や空孔生成の促進によって引き起こされると考えられている。これを防ぐために水素をトラップさせる方法があり、水素トラップサイトとして Mo 炭化物の析出を利用することが提案されている。鋼材中の Mo は固溶 Mo と Mo 炭化物の状態が存在している。Mo 炭化物は MoC と Mo₂C の異なる二つの構造が存在する。このうち水素トラップとして機能するのは MoC だと考察されてはいるが決定的な実証には至っていない。鋼材中の Mo 炭化物の定量、半定量を行うことで水素トラップ機能を明らかにし、遅れ破壊を抑制するような材料開発へのフィードバックを行うことができる[1]。

一方、Mo 炭化物の評価は、これまで TEM、XRD、XAFS などの手法によって行われてきたが、局所的な評価であるため平均情報が得られない、炭化物のサイズが小さいため十分な回折ピークが得られない、スペクトル形状に明瞭な差が見られない、といった課題があった。

著者らは MoC と Mo₂C の XANES スペクトルを計算したところ、プリエッジのピークに差があることを見出した。汎用 XAFS よりも高いエネルギー分解能で XANES スペクトルを取得できれば、プリエッジピークの差からは鋼材中の Mo₂C の半定量評価ができると考え、BL39XU にて高エネルギー分解能 XAFS (HERFD-XAS) を行った。

実験：

測定に用いた試料は以下の四つである。①Mo₂C 標準粉末試料、②Mo 炭化物がないと期待される鉄鋼試料（固溶 Mo、熱処理：1250°C、90 分）、③Mo₂C が主に析出すると期待される鉄鋼試料（Mo₂C+固溶 Mo、熱処理：650°C、90 分）、④MoC が主に析出すると期待される鉄鋼試料（MoC+固溶 Mo、熱処理：600°C、90 分）。鉄鋼試料の組成は、0.40 wt%C、0.97 wt%Mo、0.26 wt%Si、0.70 wt%Mn、0.007 wt%P、0.01 wt%S、1.01 wt%Cr、0.036 wt%Al、0.006 wt%N、残部 Fe である。

測定条件は以下のとおりである。二結晶分光器 Si(220) (ID 3rd 利用) を使用した。Wolter ミラーを入れ、ビームサイズは試料において~40 (幅) × 20 (高さ) μm とした。初期電圧は-0.20 V @ 105 V/A (N₂ gas, 2 kV) とした。アナライザー結晶は Ge(999) × 5、検出器は PiXirad-2 (CdTe) を使用した。入射 X 線エネルギーは 20.1 keV の状態で XES 測定を測定の都度行った。最も強度が高くなるエネルギー（おおよそ 17.49keV あたり）で HERFD-XAS 測定を行った。カウンティングタイムは、吸収強度に応じて 10 sec から 90 sec の範囲で調整した。測定領域は Z = 196 + 90、X = 744 + 60 の条件とした。

結果および考察：

図1はHERFD-XAS測定スペクトルである。Savitzky-Golay法を用いて平滑化した。また、スペクトルの最大値が一致するように強度を規格化した。固溶Moのスペクトルは、20025 eVにプリエッジピークがあり、20043 eVにメインピークがあるような形状であった。Mo₂C粉末のスペクトルは、同じく20025 eVにプリエッジピークがあるが、メインピークは20039 eVと20058 eVにあるような形状であった。Mo₂Cが主に析出すると期待される鉄鋼試料 (Mo₂C+固溶Mo) のスペクトルは、上記二つの中間的な形状をしており、線形結合によって再現できることから、固溶MoとMo₂Cを定量的に見分けることが可能であると考えられる。なお、Mo₂C粉末のプリエッジピークの強度が高いのは、自己吸収の影響に依るものと考えられる。MoCが主に析出すると期待される鉄鋼試料 (MoC+固溶Mo) のスペクトルも、固溶MoとMo₂C粉末の中間的な形状であったが、プリエッジピークの強度が他よりも小さいことから、定性的な区別ができる可能性を見出した。

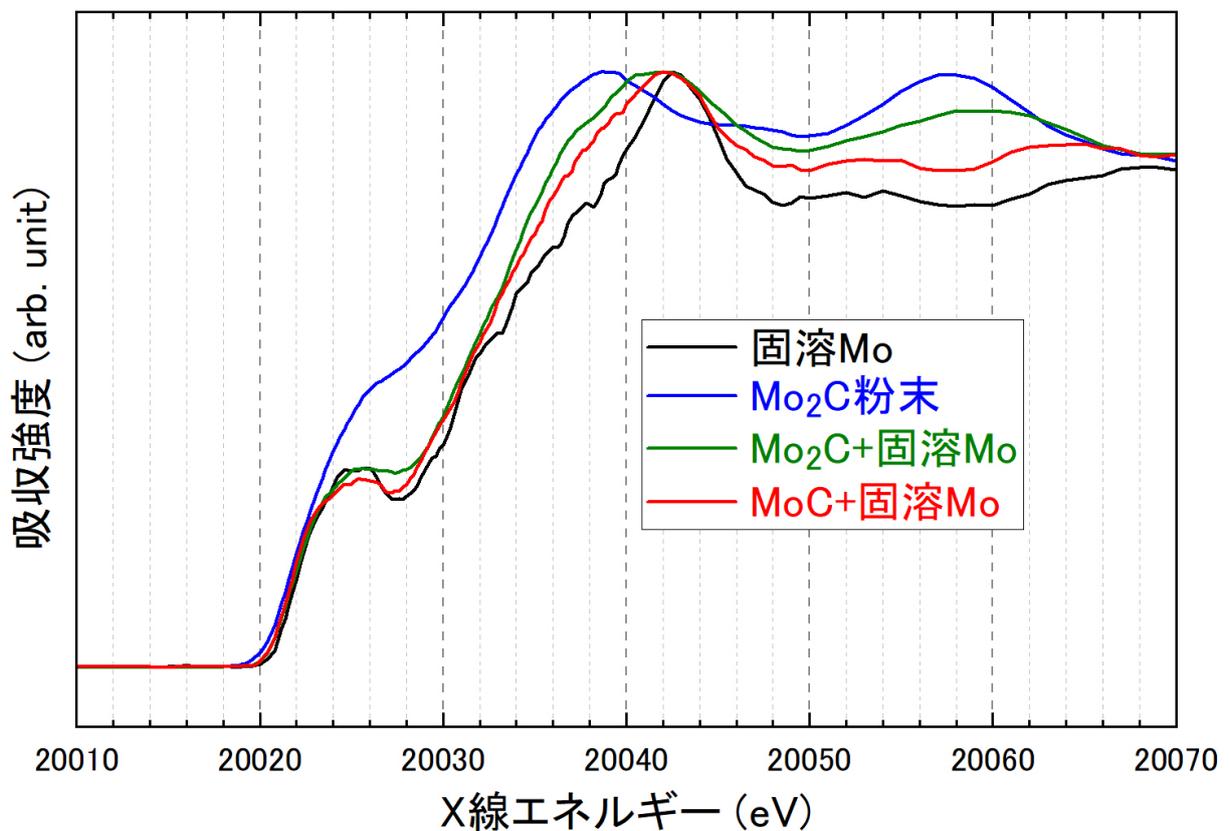


図1. 各Mo鋼およびMo₂C粉末のHERFD-XAS測定スペクトル

参考文献：

[1] 谷口俊介、他、鉄と鋼、**109** (5), 438 (2023).