

極小角 X 線散乱法を用いた合金鋼の高靱性化に寄与する 微細組織変化の定量解析

Quantitative Analysis of Microstructures Contributing to High Toughness in Alloy Steel using Ultra-Small-Angle X-ray Scattering

大場 洋次郎^a, Pawel Kozikowski^a, 大沼 正人^a, 片岡 公太^b, 佐藤 眞直^c
Yojiro Oba^a, Pawel Kozikowski^a, Masato Ohnuma^a, Kouta Kataoka^b, Masugu Sato^c

^a(独)物質・材料研究機構, ^b日立金属(株), ^c(財)高輝度光科学研究センター
^aNIMS, ^bHitachi Metals, Ltd., ^cJASRI

MC 型炭化物の析出状態制御による工具鋼の靱性向上を目的として、極小角 X 線散乱法(USAXS)を用いて MC 型炭化物の評価を試みた。焼なまし・焼入れによる析出状態制御の変化が明瞭に観測された。860°C3 時間の焼もどしにより MC 型炭化物粒子は大幅に成長し、1030°Cの焼入れによつてはわずかに成長し、粒子数が減少することが見積もられた。この結果、USAXS が MC 型炭化物の形態評価に有用であることが分かった。

キーワード： 熱間工具鋼、微細組織、SAXS、USAXS

背景と研究目的：

熱間工具鋼は、金属等の熱間加工用治具・工具等として使用される鉄鋼材料であり、高い高温強度と靱性を必要とする。最先端の熱間工具鋼では、従来の特性に加え、省エネルギーや省資源、CO₂削減等の環境対策が強く要求されている。このため、製造面ではレアメタルをはじめとする合金元素の効率的な使用、製造エネルギーの低減、スクラップ利用率の向上が求められ、使用上ではユーザーの生産性向上のために、より高温・高負荷での使用に耐えられる特性への改良が急務の課題となっている。これを達成するためには、熱処理条件等の製造プロセスを制御し、最適な微細組織を高い精度で作成する技術が必要とされる。鉄鋼材料の強度や靱性等の特性は微細組織に強く依存することが知られており、これまでも微細組織の変化と特性に対する影響が盛んに研究されてきた。しかし、熱間工具鋼はミクロンサイズの結晶組織からサブミクロン・ナノサイズの析出・分散粒子まで広範囲なサイズの組織から成り立っているため、TEM や SEM 等の単一の手法による組織観察では組織の変化を定量的に評価することが困難であり、熱処理条件と微細組織・特性の関係は明らかではなかった。一方、小角散乱法は微細組織の定量評価に優れた手法であり、組織の変化を定量化するために最適であると考えられる[1,2]。そこで本課題では、靱性にも大きな影響をおよぼす微細組織に対する熱処理条件の効果を定量的に見積もることを目的として、SPring-8 BL19B2 ビームラインにおいて X 線小角散乱(SAXS)測定を行った。

実験：

試料は汎用の熱間工具鋼 SKD61(Fe-0.4C-1Si-0.4Mn-5Cr-1.2Mo-1V)を用い、厚さ約 20 マイクロメートルの薄板を SAXS 測定試料とした。熱処理条件の影響を調べるため、焼なましされた試料とされていない試料を測定し、比較を行った。また、焼入加熱保持時間の異なる試料を測定し、同様に比較を行った。すべての試料について 600~650°Cで 1 時間の焼戻しを数回繰り返し、ロックウェル硬さで 45 HRC に調整した。各試料の熱処理条件を表 1 に示す。

極小角領域の SAXS 測定(USAXS)は SPring-8 BL19B2 ビームラインに設置された USAXS 装置を利用して行った。高 q 領域の SAXS 測定はラボ SAXS 装置により行った。入射 X 線のエネルギーとして 18 keV を選択し、検出器は 2 次元位置敏感型検出器(PILATUS-2M)を用いた。試料—検出器間距離は 43 m とした。散乱強度の絶対値を得るため、Advanced Photon Source の Jan Ilavsky より提供されたグラッシーカーボン(グラッシーカーボン)を標準試料として測定した[3]。

表 1 各試料の熱処理条件.

	焼なまし	焼入加熱保持	焼戻し
試料 1	860°C, 3 時間	1030°C, 1 時間	600~650°C 焼戻し
試料 2	なし	1030°C, 1 時間	
試料 3	860°C, 3 時間	1030°C, 1 時間	
試料 4	860°C, 3 時間	1030°C, 5 時間	

結果および考察：

USAXS 測定および SAXS 測定の結果、観測された 2 次元散乱パターンはいずれの試料においても等方的であったことから、微細組織は等方的と考えられる。図 1 に焼なましを行った試料（試料 1）と行っていない試料（試料 2）の I - q プロファイルを示す。図 2 は焼入加熱保持時間 1 時間（試料 3）と 5 時間（試料 4）の I - q プロファイルである。いずれの試料も $0.005 < q < 3 \text{ nm}^{-1}$ の領域で微細組織の散乱が観測された。得られたプロファイルは下記の 3 種類の領域に分けることができる。

- 領域(1) : $q < \text{約 } 0.006 \text{ nm}^{-1}$ に見られる q^{-4} に近い傾きの領域(800 nm 以上の組織に相当)
- 領域(2) : $\text{約 } 0.006 < q < \text{約 } 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の領域(数 10~数 100 nm)
- 領域(3) : $q > 0.2 \text{ nm}^{-1}$ に見られる q^{-4} よりも緩やかな傾きの領域(数 nm)

領域(1)は 1 μm よりも大きな組織の散乱に相当するが、本実験の観測領域にはこの組織に対応する Guinier 領域（プロファイルの傾きが緩やかになり、平らになる領域）が観測されなかったため、詳細なサイズは不明である。散乱強度は、試料 1、2 ではほぼ同じであり、試料 3、4 でもほぼ同じであったが、試料 1、2 と試料 3、4 は異なる強度であった。このため、試料間で差異はあるが、焼なましもしくは焼入れの影響を受けない組織による散乱であると考えられる。

領域(2)には Guinier 領域が観測され、また、焼なましおよび焼入加熱保持による顕著なプロファイルの変化が見られた。電子顕微鏡観察結果と比較すると、試料中で領域(2)に対応するサイズの組織は MC 型炭化物であるため、この変化は MC 型炭化物粒子の変化によるものと考えられる。図 1 を見ると、焼なましを行った試料では Guinier 領域が焼なましを行っていない試料よりも低 q 領域に現れている。Guinier 領域の低 q 側へのシフトはサイズの増大を反映していることから、焼なましによって MC 型炭化物のサイズが増大したと考えられる。焼入加熱保持時間の変化によっても、焼なましの有無と同様に領域(2)に変化が現れた（図 2）。試料 3 と 4 のプロファイルと比較すると、 $0.02 < q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ の領域に違いが見られる。これは、 $0.008 < q < 0.02 \text{ nm}^{-1}$ 付近に見られる Guinier 領域が、試料 4 で低 q 領域にシフトしているため、これより高 q 側でプロファイルに差が生じたと考えられる。したがって、焼入加熱保持時間が長い程 MC 型炭化物粒子が粗大化していると考えられる。

領域(3)は数 nm 程度のサイズに相当し、明瞭な Guinier 領域が見られないことから、サイズ分布の広い析出物粒子の散乱であると考えられる。この領域には試料 1~4 の間で違いが見られないため、数 nm 程度の微細組織に対する焼なましおよび焼入れの影響は小さいと考えられる。また、今回の試料はいずれも熱処理によって等しく 45 HRC に調整されたものであり、数 nm の微細組織にも同様に違いが見られないことから、この数 nm の微細組織が硬さの支配的要因である可能性がある。

以上の結果本課題では、SAXS を用いて焼なましと焼入加熱保持による MC 型炭化物の変化を明瞭に観測することができた。数 nm 程度の MC 型炭化物はこれらの影響をほとんど受けないのに対して、サブミクロンオーダーの MC 型炭化物は焼なましもしくは焼入加熱保持によって粗大化することが分かった。

今後の課題：

今後は、EDX 等の組成分析法を活用し、MC 型炭化物の組成を決定することで、粒子数密度等の定量的な比較検討を行う。また、中性子小角散乱測定(SANS)を検討する。SANS では、異方的な組織を持つ試料の解析は難しいが、より低 q 領域の測定が可能であり、さらに SAXS と SANS

の結果を比較することで、MC型炭化物の組成の定量的解析が可能である。
以上の得られた値を基に、韌性等の特性との比較を行う。

参考文献：

- [1] M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.-W. Kim, T. Kaito, M. Inoue, and H. Kitazawa, *Acta Mater.* **57**, 5571 (2009).
- [2] Y. Oba, K. Suresh, M. Ohnuma, T. Murakami, H. Hatano, K. Sasakawa, A. Kitahara, and J. Suzuki, *ISIJ Int.* (accepted).
- [3] F. Zhang, J. Ilavsky, G. Long, J. Quintana, A. Allen, P. Jemian, *Metall. Mater. Trans. A*, **41A**, 1151 (2010).

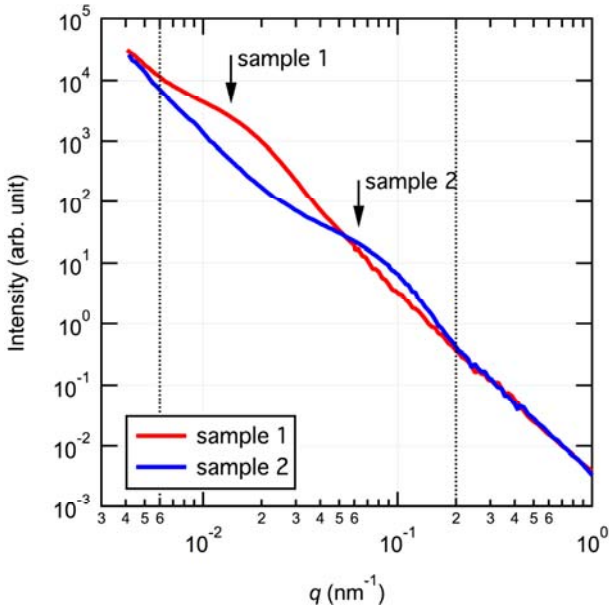


図1 焼なましを行った試料（試料1）と行っていない試料（試料2）の I - q プロファイルの比較。矢印は各試料の領域(2)の Guinier 領域を示す。点線は領域(1)~(3)の境界を示す。

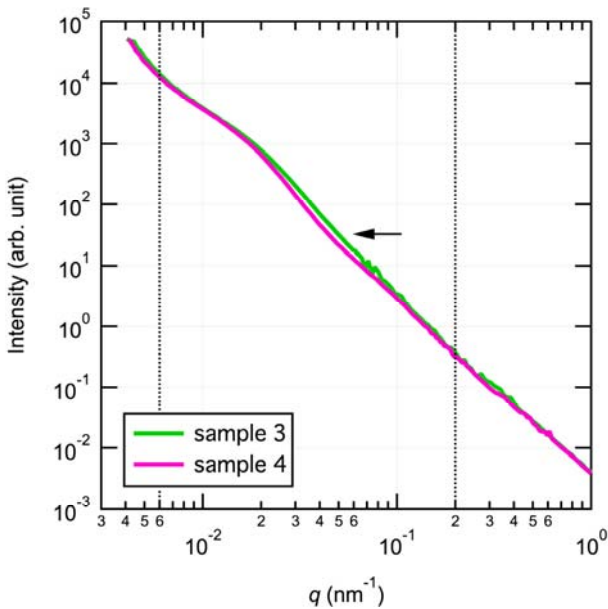


図2 焼入れ保持1時間の試料（試料3）と5時間の試料（試料4）の I - q プロファイルの比較。矢印の箇所でプロファイルの変化が見られる。この変化は領域(2)の Guinier 領域のシフトによるものと考えられる。