

# SANSとSAXSを併用した鉄鋼中の 微細組織の定量評価

NIMS: 大場 洋次郎、大沼正人、Suresh Koppoju

## ● 共同研究者と謝辞

物材機構: Suresh Koppoju、大沼正人

神戸製鋼所 村上俊夫、畑野等(析出強化鋼)

JAEA 鈴木 淳市、山口 大輔、小泉 智

JASRI 佐藤 真直、橋本保

JFE条鋼 白神 哲夫(快削鋼)

茨大 金城 有紀、友田 陽

極小角X線散乱(USAXS)実験は、高輝度光科学研究センターが実施する重点産業利用課題としてSPring-8 BL19B2において実施しました。

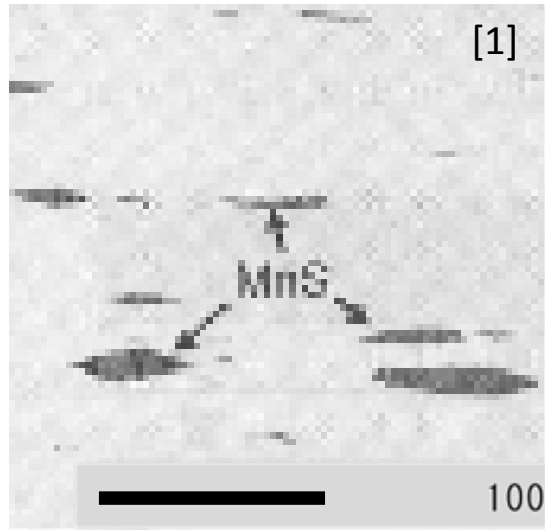
本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの助成事業により実施する「鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発研究体」の研究成果であることを記し、謝辞を表す。

# 1. Introduction

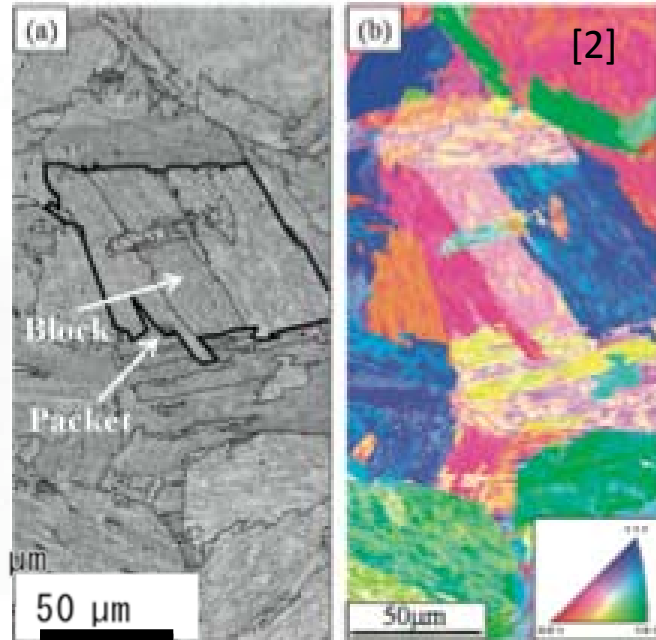
## ● 鉄鋼材料

介在物、グレイン、析出物等、様々な微細組織が形成され、特性に影響

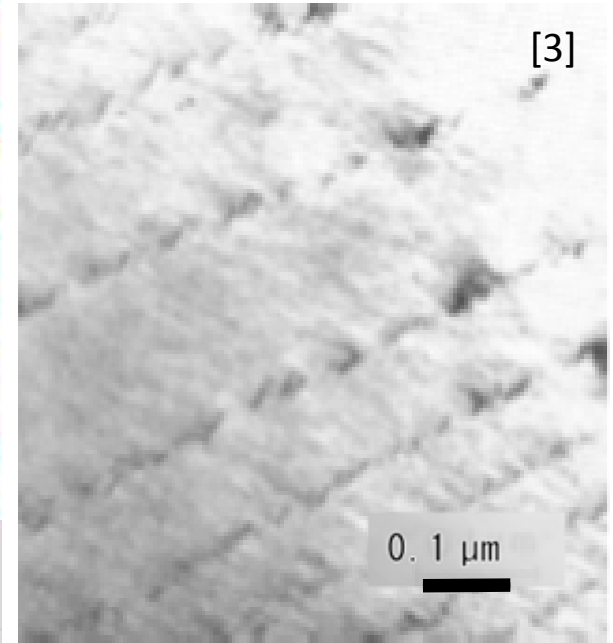
介在物の光学顕微鏡象



結晶粒のSEM-EBSD解析



ナノ析出物のTEM像



高い特性を得るためには微細組織の評価・制御が重要

従来は光学顕微鏡やSEM, TEMで観察

新材料開発では統計精度が重要→小角散乱法で解析

[1] 松井直樹, et.al. までりあ **50** (2011) 73.

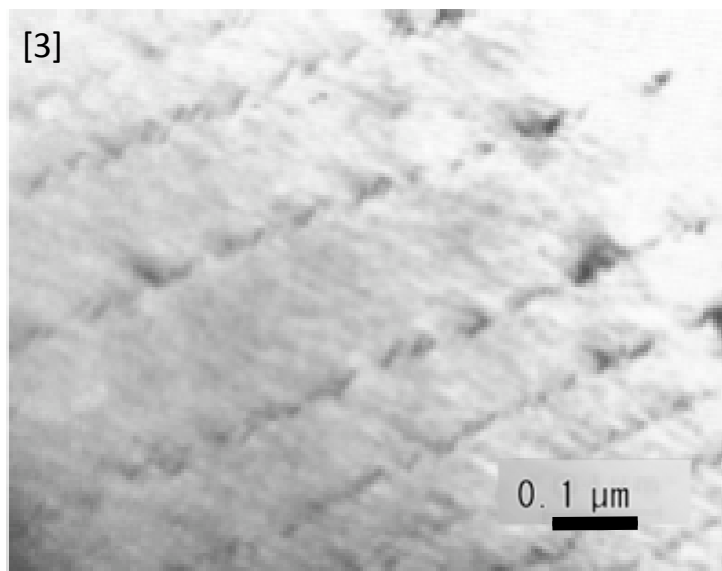
[2] 諸岡聡, et.al. 鉄と鋼 **94** (2008) 43.

[3] T.N.Baker, Mater. Sci. Technol. **25** (2009) 1083.

# 1. Introduction

## ● 析出強化鋼

2~3 nmのナノ析出物(炭化物や窒化物等)を分散させて高強度化



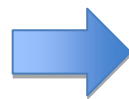
析出強化量:

$$\text{Orowan stress: } \Delta\tau \propto \sqrt{d_N D}$$

$d_N$ : 析出物の数密度

$D$ : 粒径

- 熱処理条件に強く依存
- Vなど高価な元素が必要



最適な熱処理条件  
合金元素の効率的な使用

析出物の定量評価が必要

# 1. Introduction

## ● 析出強化鋼

構造材料や自動車等に利用  
比較的大きなスケール (cm~km、kg~t)



## ● 中性子小角散乱(SANS) & X線小角散乱(SAXS)

析出物の**形状、サイズ、数密度**を高い統計精度で評価

SANSとSAXSを併用した合金コントラスト変調(ACV)法

ナノ析出物の**組成**も解析できる

析出物の**サイズ、数密度、組成の定量的評価**

熱処理条件と析出状態の関係

## 2. Experiment

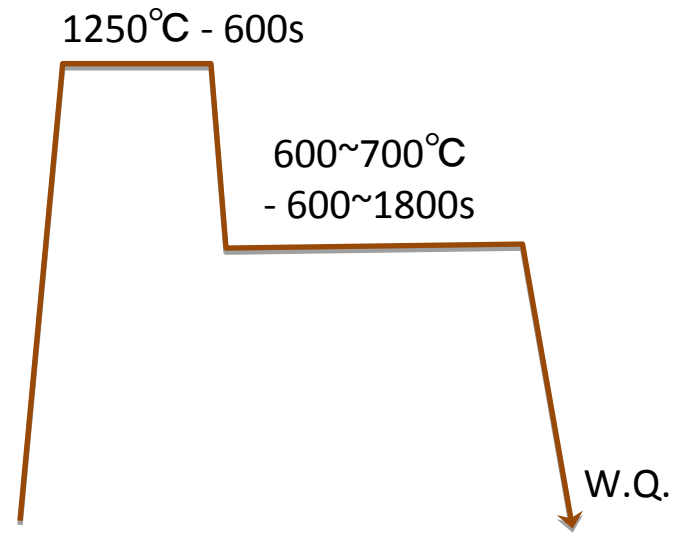
### ● 試料

● 組成 (wt.%) S45Cベース 0.3wt.%V添加材とV無添加材

material	C	Si	Mn	P	S	Al	V	N
V添加材	0.46	0.2 5	0.8 5	0.01 5	0.01 7	0.03 1	0.3 0	0.004 2
V無添加材(比較材)	0.44	0.2 5	0.8 5	0.01 6	0.01 5	0.03 1	0 0	0.003 6

● 熱処理条件 保持温度5種類

sample	material	熱処理条件	組織
600	V添加材	1250° C → 600° C 600s 1800s	フェライト+パーライ ト
625		1250° C → 625° C 600s 1800s	フェライト+パーライ ト
650		1250° C → 650° C 600s 600s	フェライト+パーライ ト
675		1250° C → 675° C 600s 1800s	フェライト+パーライ ト
		1250° C → 700° C 600s 1800s	フェライト+パーライ ト



## 2. Experiment

### ● 小角散乱測定

透過配置  
ピンホール型

### ● SAXS測定

NIMS ラボSAXS装置

Mo-SAXS装置→高 $q$ 測定用( $0.2-8 \text{ nm}^{-1}$ )

Cr-SAXS装置→低 $q$ 測定用( $0.07-1 \text{ nm}^{-1}$ )

試料厚さ:~ $30 \mu\text{m}$

### ● SANS測定

原子力機構 SANS-J-II

中性子波長: $0.65 \text{ nm}$

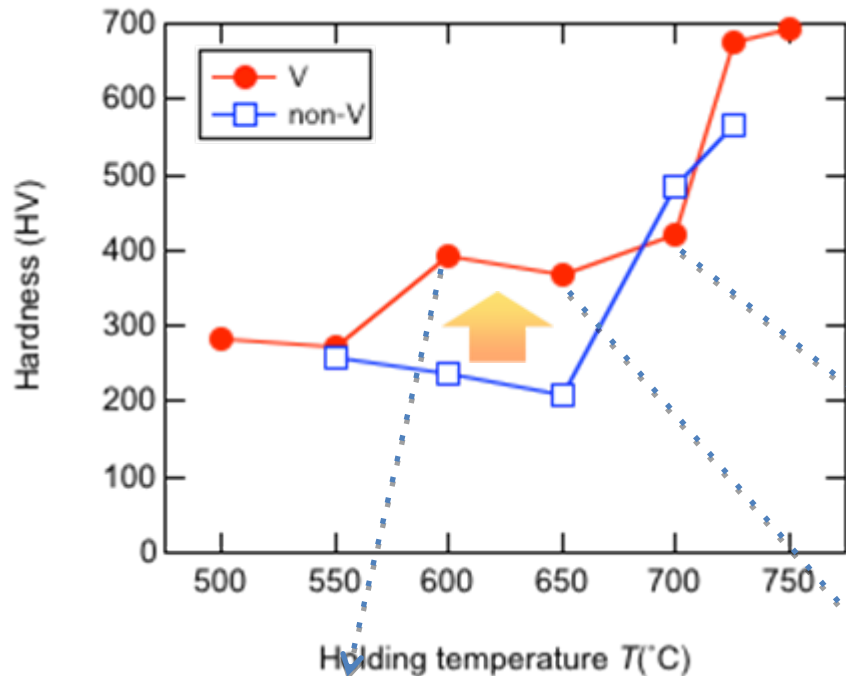
試料厚さ: $2 \text{ mm}$

核散乱と磁気散乱分離のため、  
磁場印加(1T)

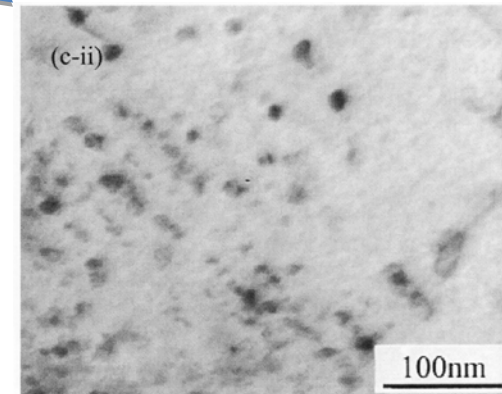
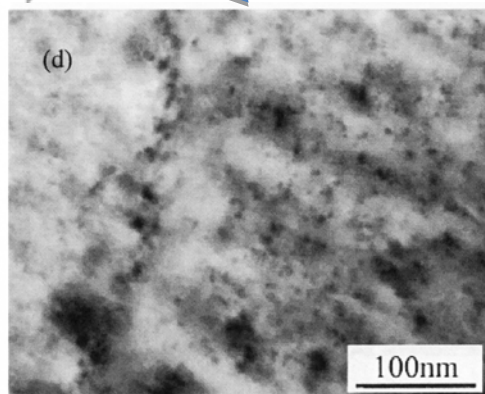
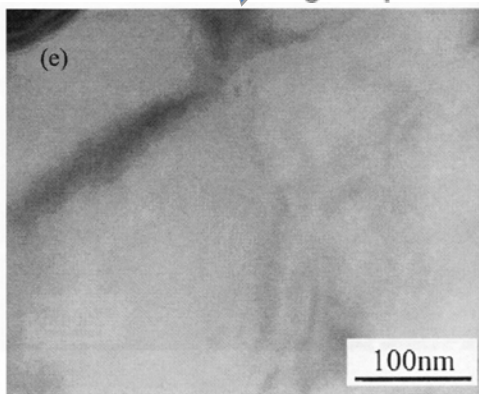


### 3. Results & Discussion

#### ● 硬さ測定結果



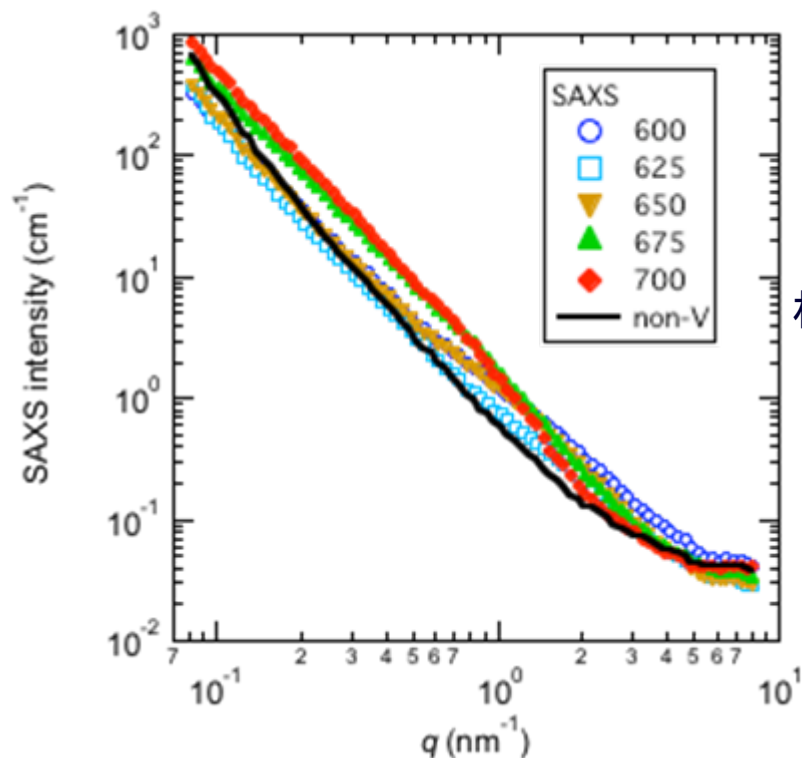
- 600、650°CでV添加材に顕著な硬さ増大→析出強化
- 700°C以上ではV添加材、無添加材ともに硬さ増大→マルテンサイトによる強化
- 600°Cでは析出物は不明瞭



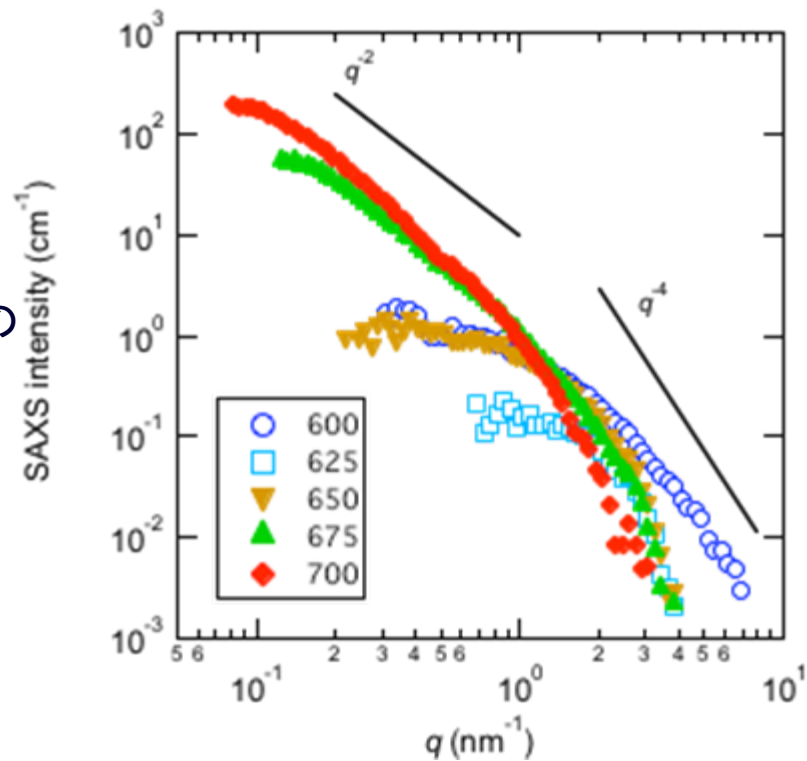


### 3. Results & Discussion

#### SAXSプロファイル



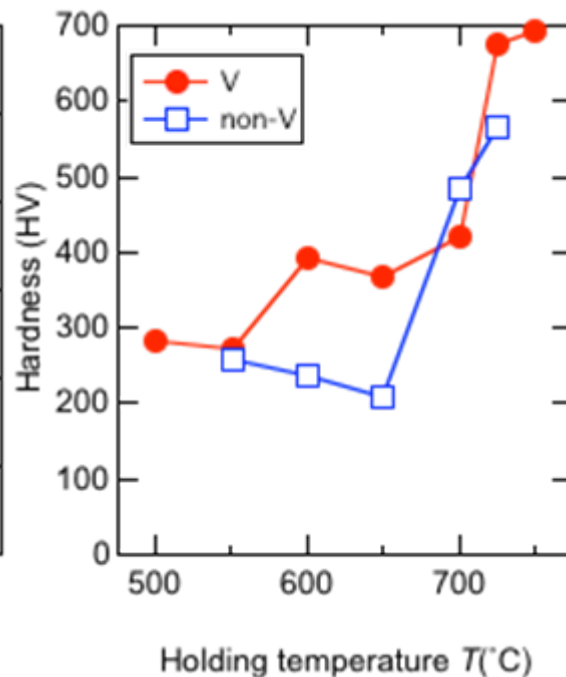
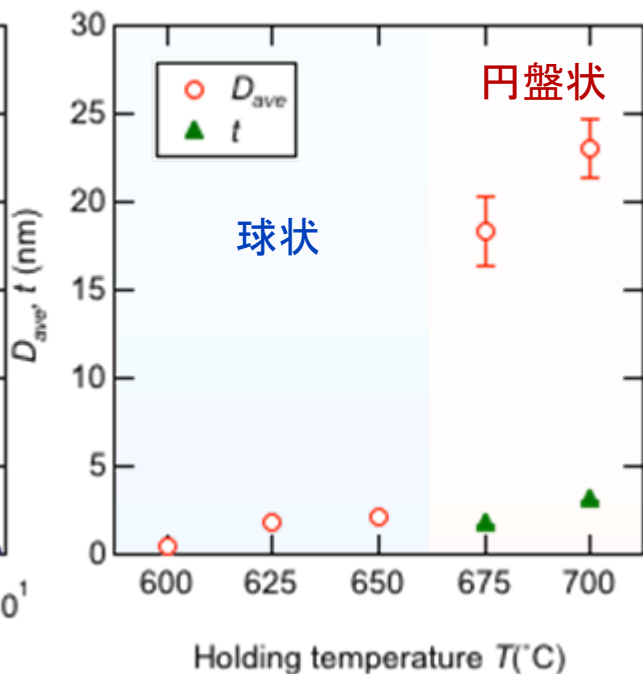
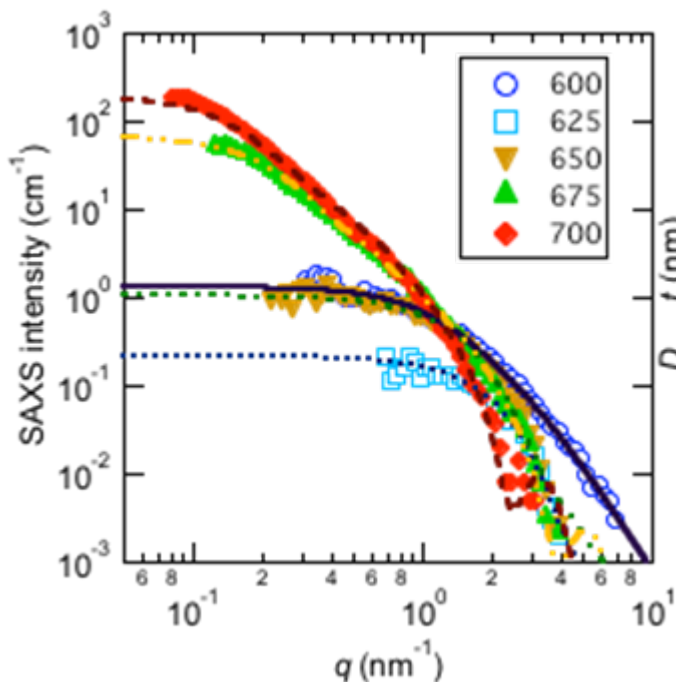
析出物の  
散乱



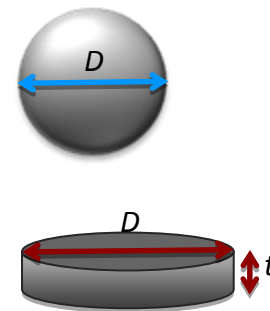
- V無添加材のプロファイルを差し引くことで、ナノ析出物以外の粗大組織の散乱を除去
- 低温試料(600、625、650°C)では散乱プロファイルは球状粒子の特徴
- 高温試料(675、700°C)では散乱プロファイルは円盤状粒子の特徴

### 3. Results & Discussion

#### SAXSプロファイル

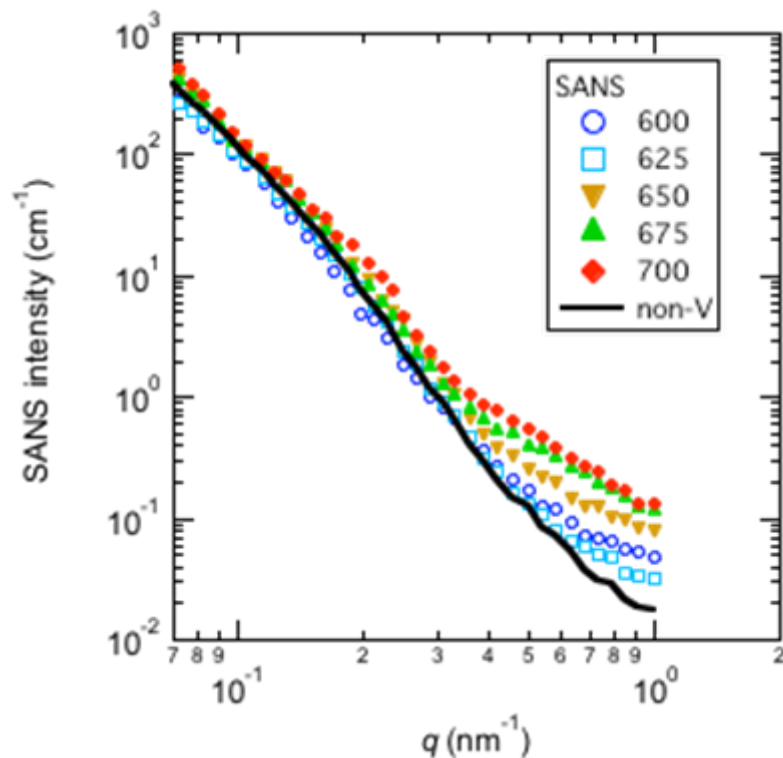


- 低温試料600、625、650については球状粒子モデルで解析
- 高温試料675、700については円盤状粒子モデルで解析
- 保持温度が高い程サイズが増大
- 初期段階 (~2nm) の微細な析出物も強化に寄与

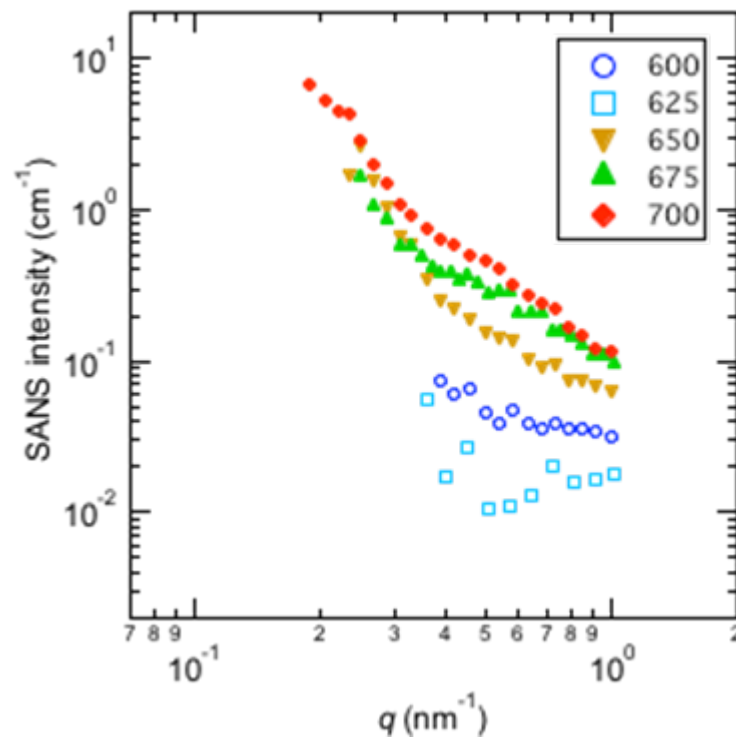


### 3. Results & Discussion

#### SANSプロファイル



precipitate



- SAXSと同様に、V無添加材のプロファイルを差し引くことでナノ析出物以外の粗大組織の散乱を除去
- 高 $q$ 側は $1\text{nm}^{-1}$ まで。完全にフリーパラメータでのフィッティングにはやや不十分。

# 3. Results & Discussion

## ● 中性子とX線を併用した合金コントラスト変調(ACV)法

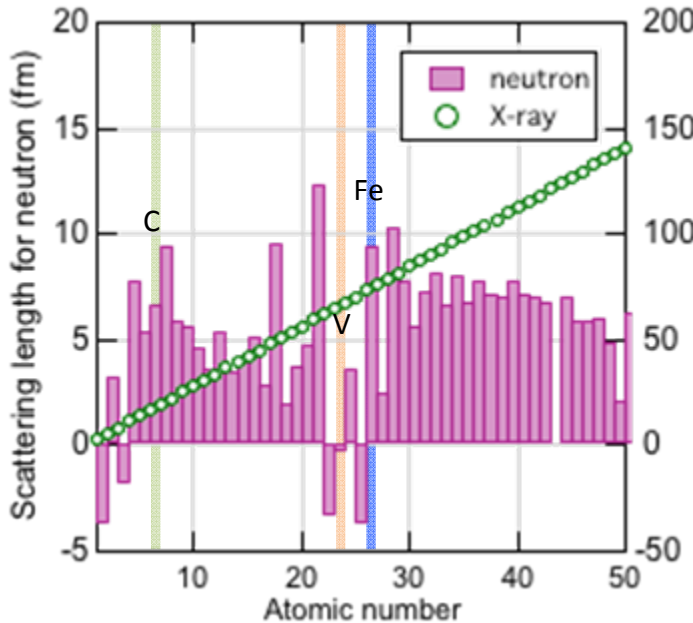
小角散乱強度  $I(q) = \sum_i \Delta\rho_i^2 d_{Ni} \int_0^\infty [V_i(r)F_i(q,r)]^2 N_i(r) dr$

$= \Delta\rho_i^2 \times$  析出物数密度  $\times$  体積  $\times$  形状因子

散乱長密度差  
(組成の情報)

$q$ 依存性(構造の情報)

$\rho_x$ は原子番号に比例  
 $\rho_n$ は原子番号に比例しない



$\Delta\rho$ コントラスト  $\frac{\Delta\rho_x^2}{\Delta\rho_n^2}$

共通項

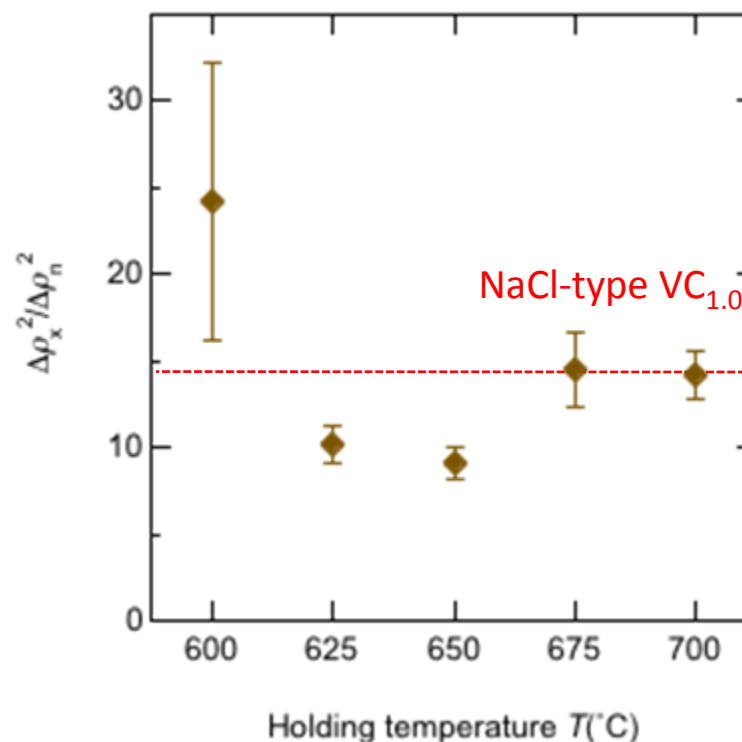
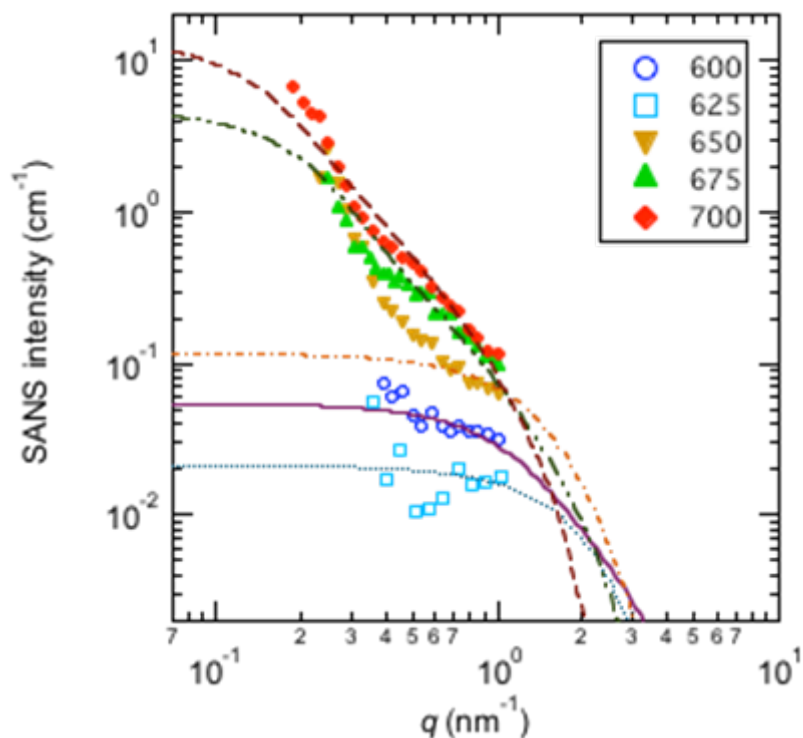
組成によって決まった比  
実験値と計算値を比較して  
組成を同定

フィッティングで解析  
粒子形状とサイズ

析出物の数密度  $d_N$

### 3. Results & Discussion

#### SAXS/SANSコントラスト



- $q$ 領域が狭く、プロフィール形状が不明瞭  
→SAXSと同じプロフィール形状を仮定して $\Delta\rho_x^2/\Delta\rho_n^2$ を見積もった
- 保持温度の上昇に伴ってコントラストが変化→析出物の組成が変化

### 3. Results & Discussion

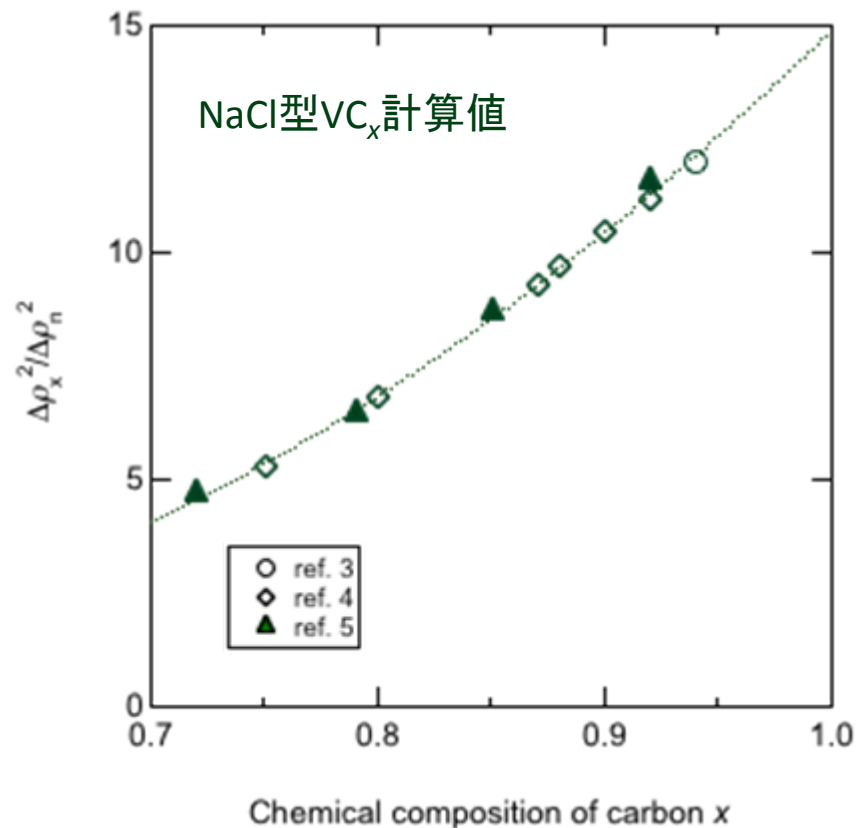
#### SAXS/SANSコントラスト

- 析出物として可能性が高いものはNaCl型VC<sub>x</sub>.  
VC<sub>x</sub>単体の結晶構造を基に  
 $\Delta\rho_x^2/\Delta\rho_n^2$ を計算

3. E. Rudy, F. Benesovsky and E. Rudy :  
*Monatsh. Chem.*, 93(1962), 693.

4. G. Brauer and W.-D. Schnell : *J.*  
*Less Common Met.*, 7(1964), 23.

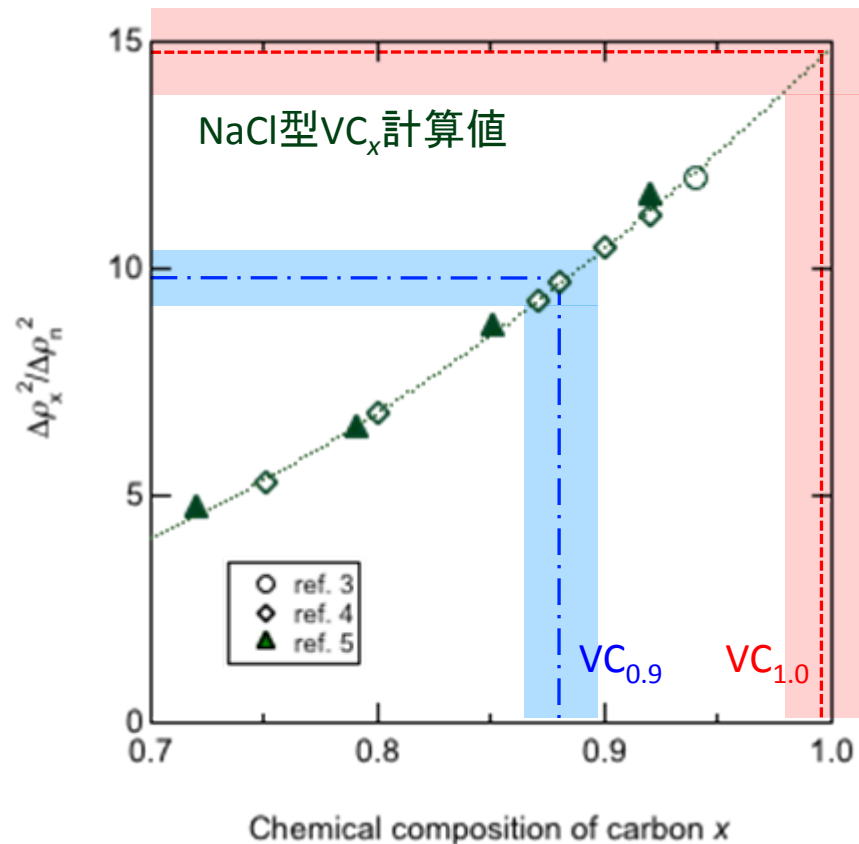
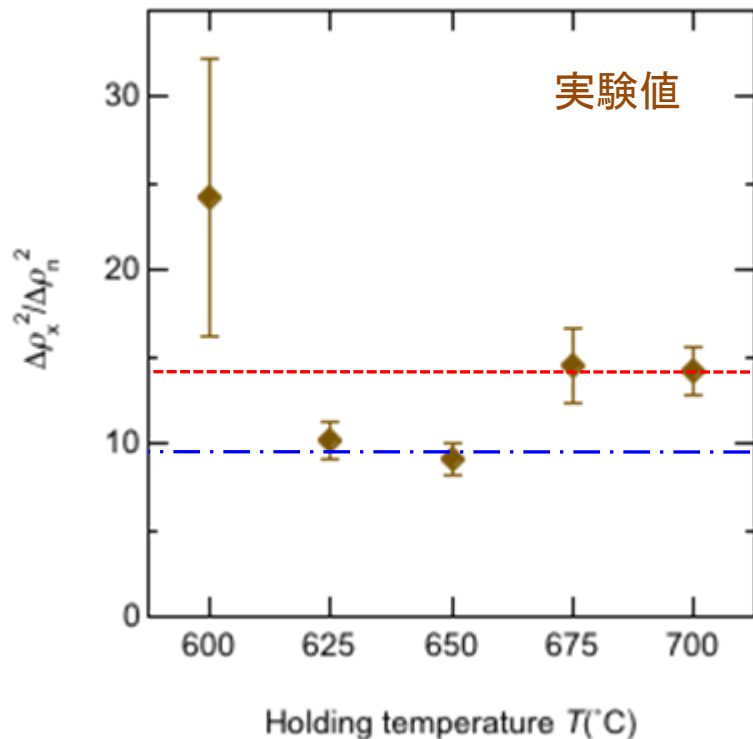
5. O. N. Carlson, A. H. Ghaneya and J.  
F. Smith : *Phase Diagrams of Binary*  
*Vanadium Alloys*, ed. by J. F. Smith,  
ASM International, Ohio, (1989), 33.



- $\Delta\rho_x^2/\Delta\rho_n^2$ 実験値を $\Delta\rho_x^2/\Delta\rho_n^2$ 計算値と比較。NaCl型VC<sub>x</sub>系について計算
- 675-700°Cでは円盤状  
625-650°Cでは球状  
600°Cでは、球状

# 3. Results & Discussion

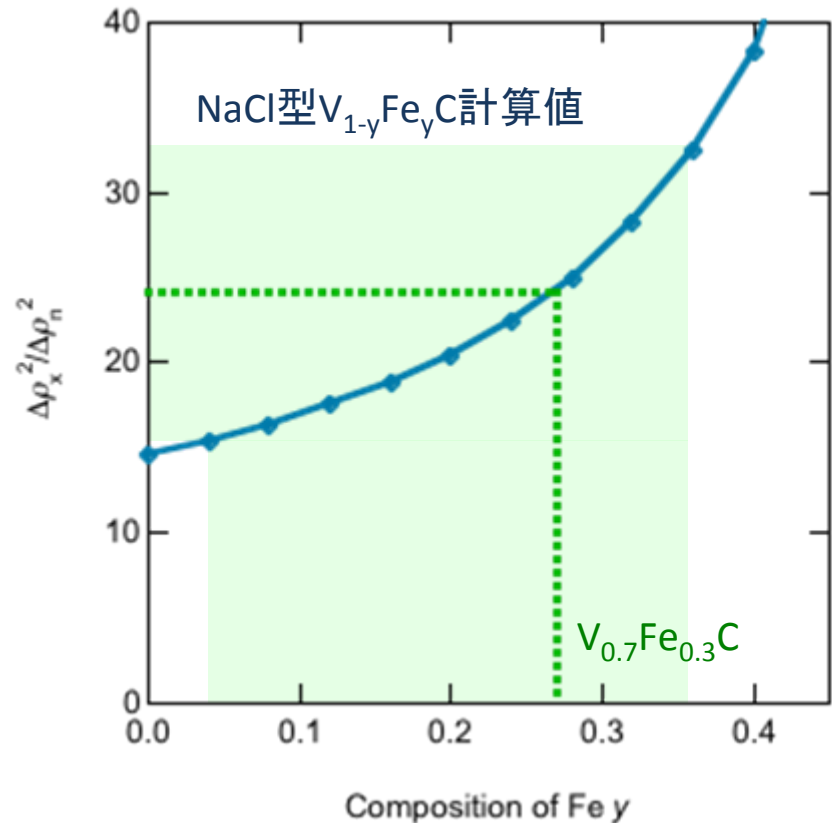
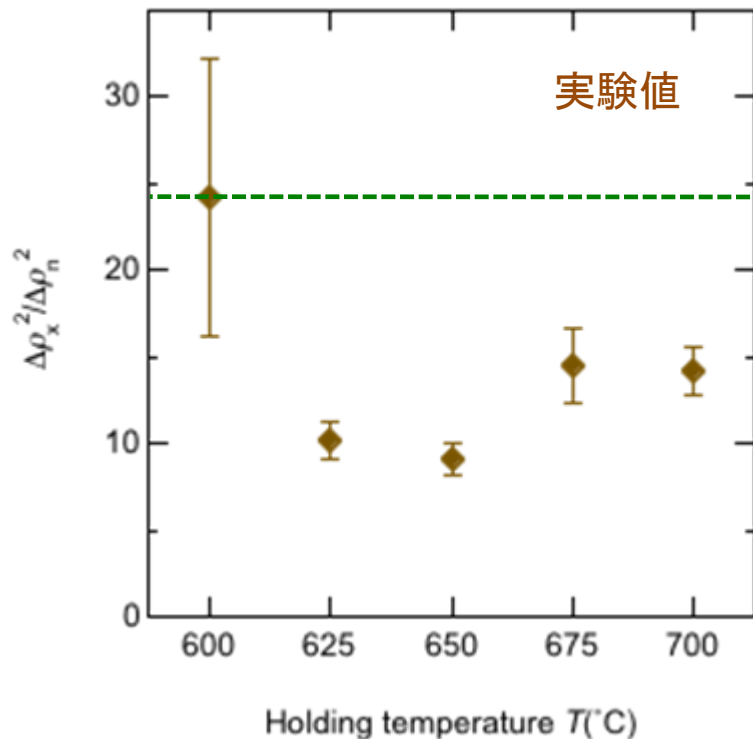
## SAXS/SANSコントラスト



- $\Delta\rho_x^2/\Delta\rho_n^2$  実験値を  $\Delta\rho_x^2/\Delta\rho_n^2$  計算値と比較。NaCl型VC<sub>x</sub>系について計算
- 675-700°Cでは円盤状 → VC<sub>1.0</sub>
- 625-650°Cでは球状 → VC<sub>0.9</sub>
- 600°Cでは、球状 → VC<sub>x</sub>ではない → 前駆現象？

### 3. Results & Discussion

#### SAXS/SANSコントラスト



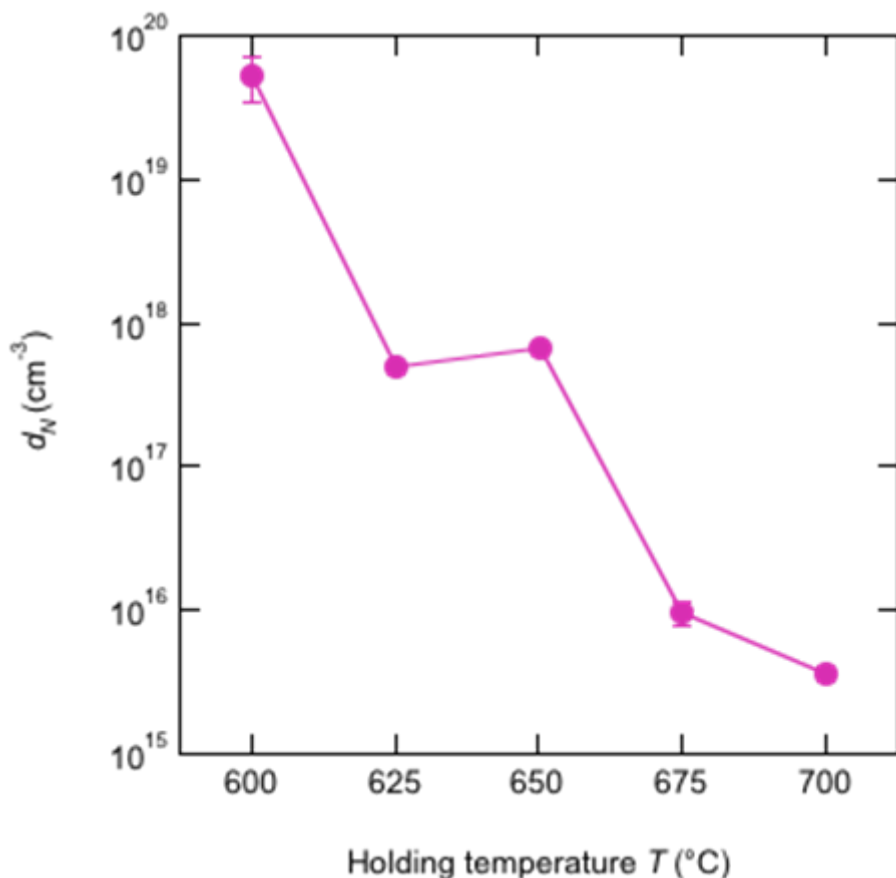
- $\Delta\rho_x^2/\Delta\rho_n^2$  実験値を  $\Delta\rho_x^2/\Delta\rho_n^2$  計算値と比較。NaCl型 $\text{V}_{1-y}\text{Fe}_y\text{C}$ 系について計算
- 675-700 $^{\circ}\text{C}$ では円盤状 →  $\text{VC}_{1.0}$
- 625-650 $^{\circ}\text{C}$ では球状 →  $\text{VC}_{0.9}$
- 600 $^{\circ}\text{C}$ では、球状 →  $\text{V}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{C}$



### 3. Results & Discussion

- Number density  $d_N$  of precipitates

- 得られた組成を基に粒子数密度  $d_N$  と体積分率  $V_f$  を算出



- 600°Cでもかなりの数密度で析出物が生成  
→強度の増加に寄与
- 保持温度が高いほど  $d_N$  減少  
→析出物の粗大化

## 4. Conclusion (precipitate)

- SAXSとSANSを併用したACV法によりV添加鋼のナノ組織を検討
- 675-700°Cでは円盤状析出物  
600-650°Cでは球状析出物
- 析出物の組成は  
675-700°Cでは $VC_{1.0}$   
625-650°Cでは $VC_{0.9}$   
600°Cでは  $V_{0.7}Fe_{0.3}C$   
**析出強化に寄与**
- 保持温度の上昇に伴って析出物のサイズは増大し、  
数密度は減少  
→温度が上がる程成長が早まる

# 1. Introduction

[4] 金城有紀, 修士論文 (茨城大, 2009年度).

## ● 快削鋼

$\mu\text{m}$ サイズの介在物粒子による高い被削性  
(工具寿命、切り屑処理性、切削精度)

従来の材料では被削性向上のためには  
Pbが必要→環境負荷が高い

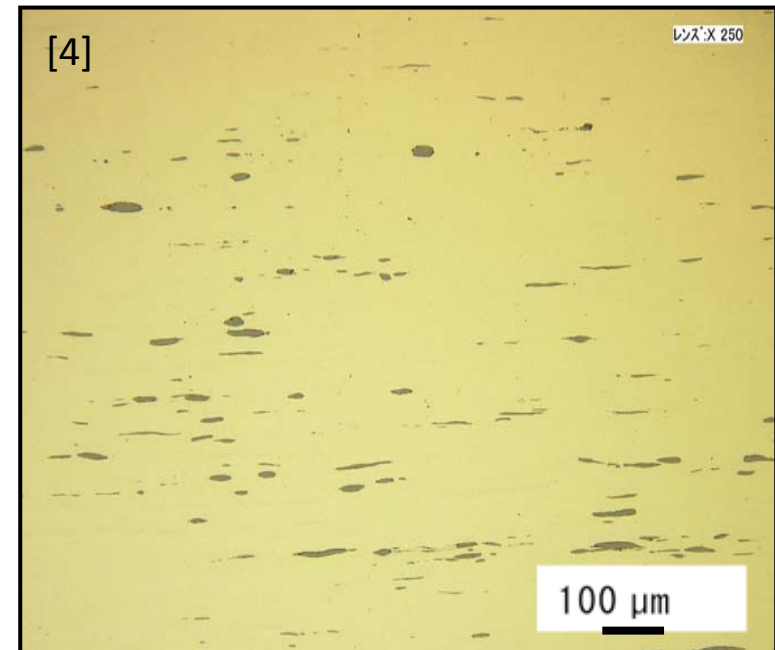
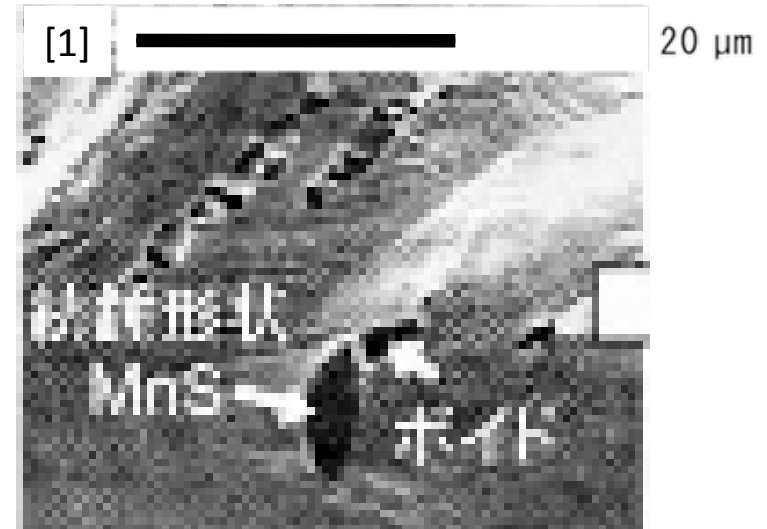
## ● 低炭素硫黄快削鋼SUM23K

Mn-S介在物粒子を用いた標準的な快削鋼

Pb不使用

圧延によって異方的な介在物

製造条件や添加元素による介在物の  
形態制御が研究されている



# 1. Introduction

被削性を決める因子  
→ 介在物の形状、アスペクト比  
サイズ  
組成

従来の介在物の評価は  
光学顕微鏡とSEMが中心

→ 小角散乱法で評価

## ● 試料

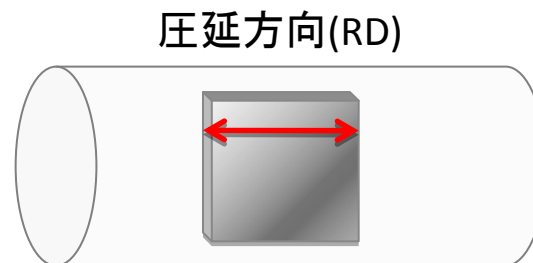
	C	Si	Mn	P	S	Al	Pb	O
SUM23K	0.06	<0.001	0.94	0.08	0.3	-	<0.01	0.0169

(wt.%)

SEM-EDS組成分析ではMn-S、Mn-Si-O介在物を観測

光学顕微鏡では介在物の面積率は1.23%

丸鋼から切り出した試料片を  
小角散乱測定



## 2. Experiment

### ● SAXS測定

NIMS ラボSAXS装置

Mo-SAXS装置→高 $q$ 測定用( $0.2-8 \text{ nm}^{-1}$ )

Cr-SAXS装置→低 $q$ 測定用( $0.07-1 \text{ nm}^{-1}$ )

試料厚さ:~ $30 \mu\text{m}$

### ● SANS測定

原子力機構 SANS-J-II

中性子波長: $0.65 \text{ nm}$

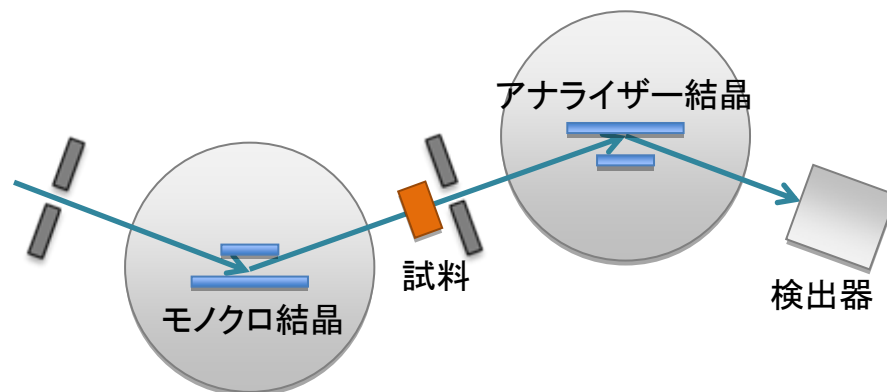
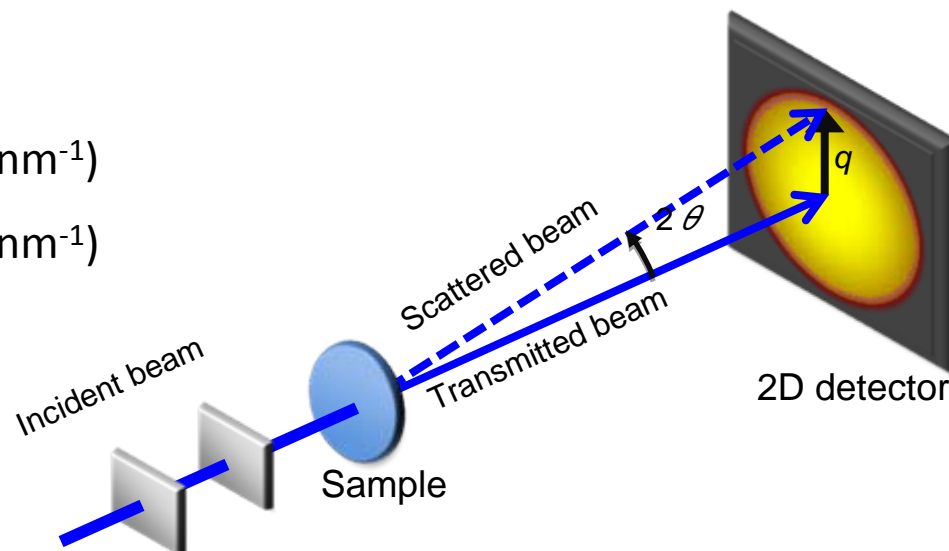
試料厚さ: $2 \text{ mm}$

### ● USANS測定

原子力機構 PNO

二結晶型

永久磁石で磁場 $0.5 \text{ T}$ 印加



## 2. Experiment

### ● USAXS測定

SPring-8 BL19B2 産業利用ビームライン

金属材料の測定も多い

波長: 0.0689 nm (18 keV) → 金属を透過し易い

ピンホールコリメーション → 異方性を検討し易い

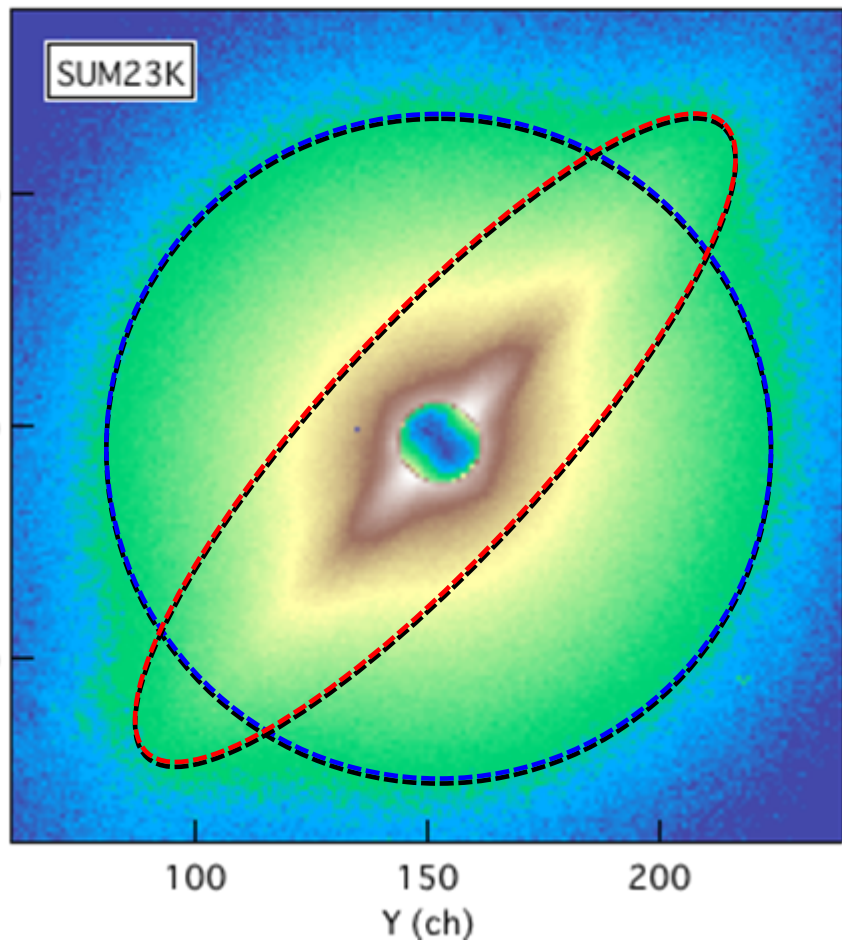
試料-検出器間距離: 39.6 m

2次元検出器 PILATUS-2M

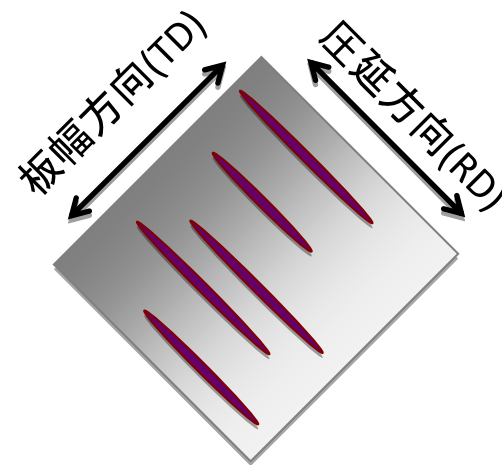


### 3. Results & Discussion

#### ● USAXS 2Dプロファイル



※中央はダイレクトビームストップャーの陰



板幅方向に広がった散乱成分

+

等方的な散乱成分



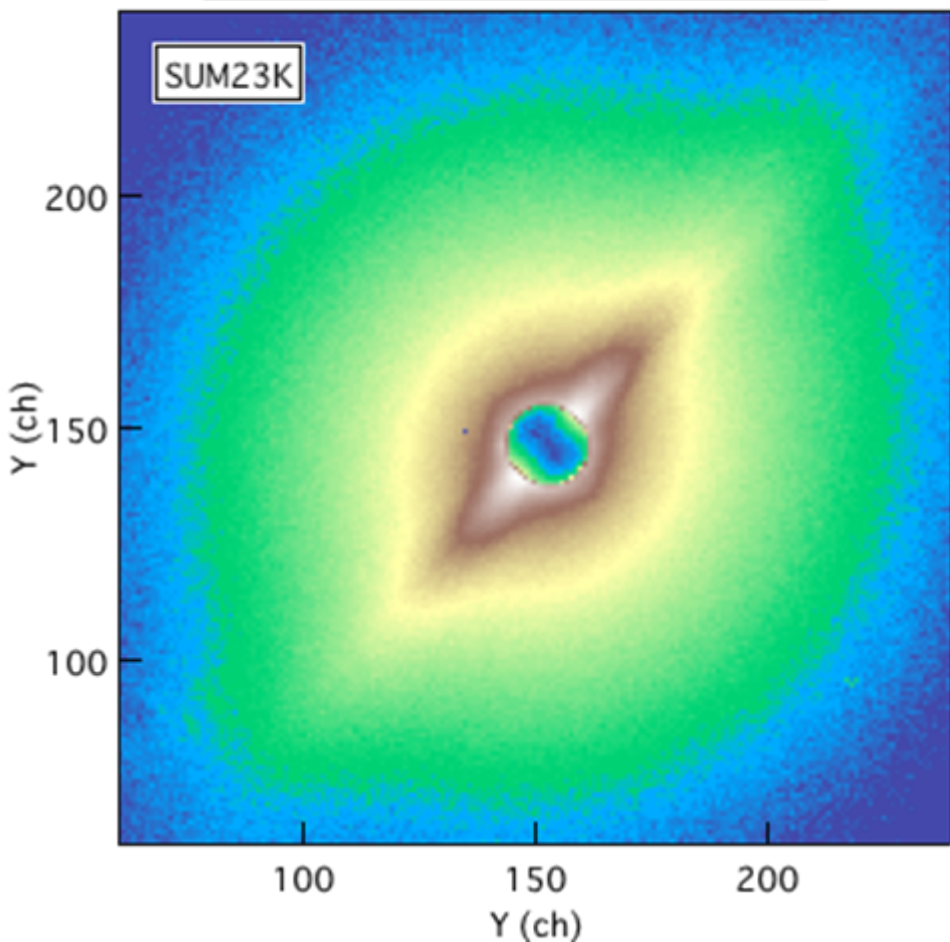
圧延方向に伸びて配向した粒子

+

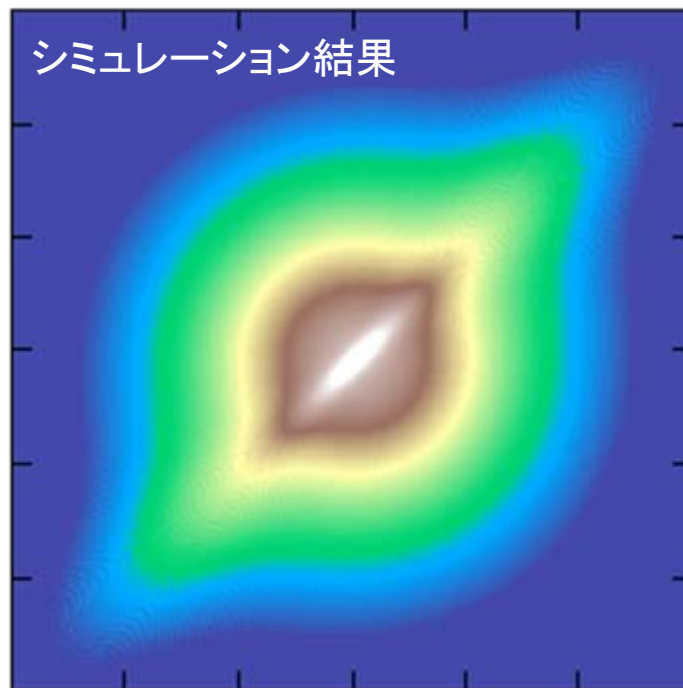
等方的な粒子

### 3. Results & Discussion

#### ● USAXS 2Dプロファイル



※中央はダイレクトビームストッパーの陰



配向した縦長の回転楕円体

+

球状粒子

モデル

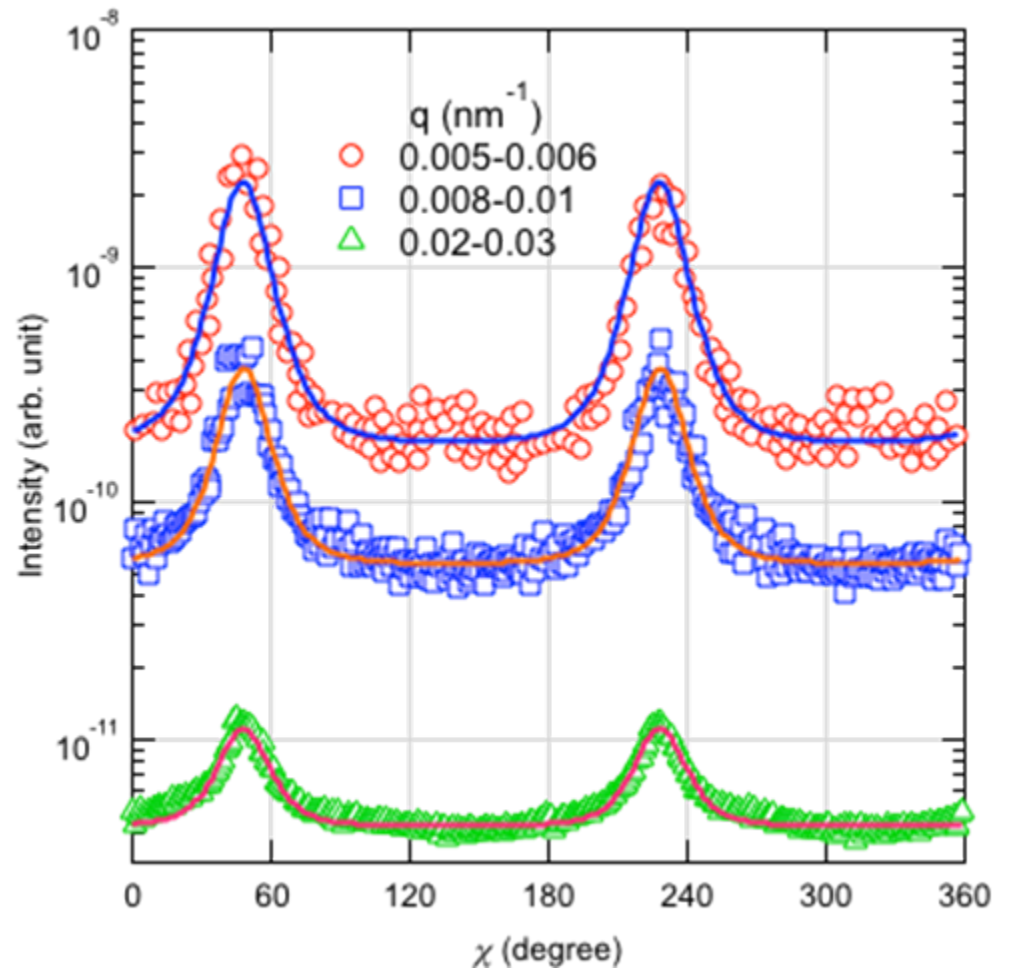
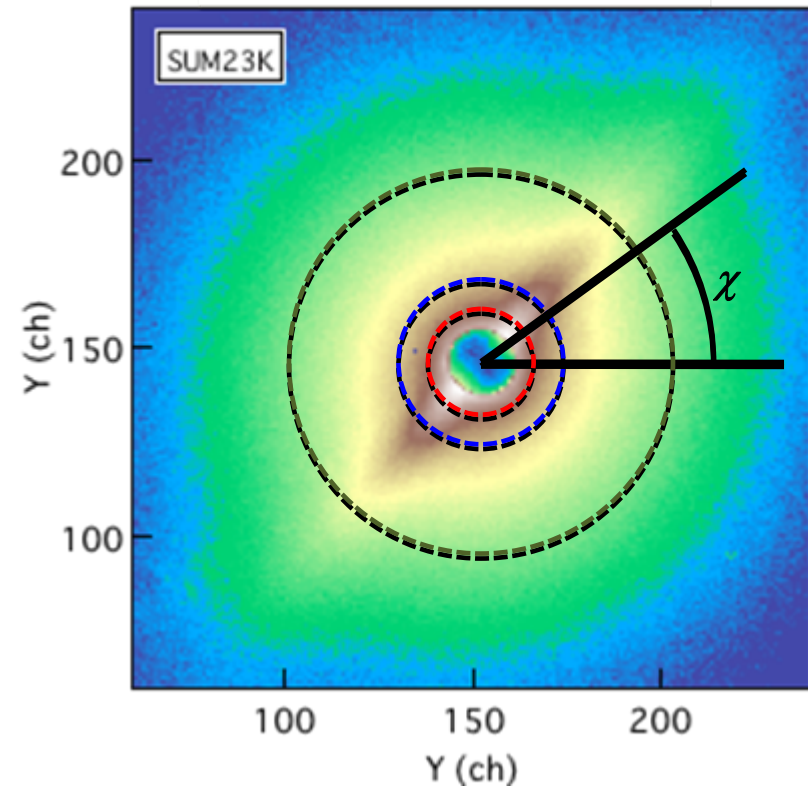
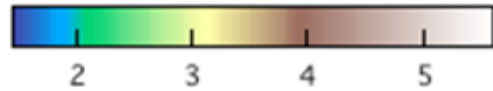


実験結果の特徴と一致



# Results (1) 快削鋼SUM23K

● USAXS 周方向プロファイル

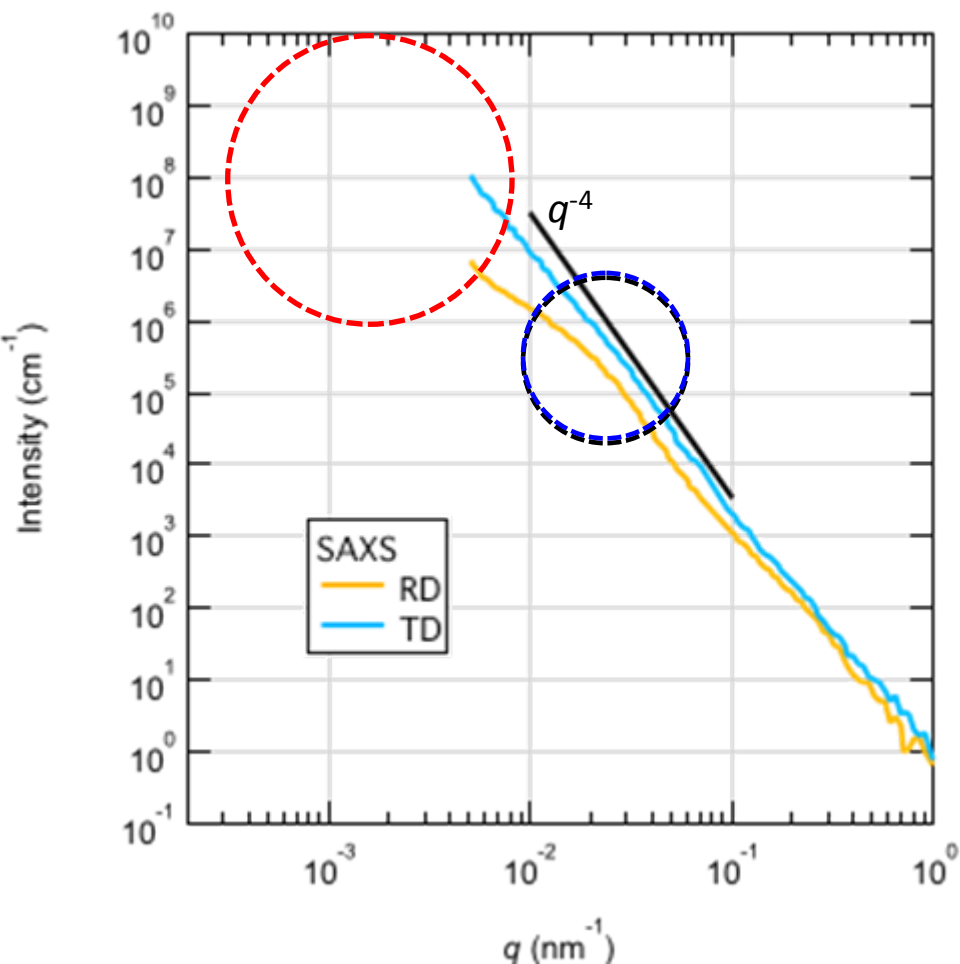


RDに完全に配向していると考えてプロファイルの幅の広がり  
をフィッティング

→ 回転楕円体粒子のアスペクト比3.5~3.9

### 3. Results & Discussion

#### ● USAXS+SAXS $I$ - $q$ プロファイル



高 $q$ 側、RDとTDでほぼ同じ位置に  
Guinier領域

→ 等方的な小粒子

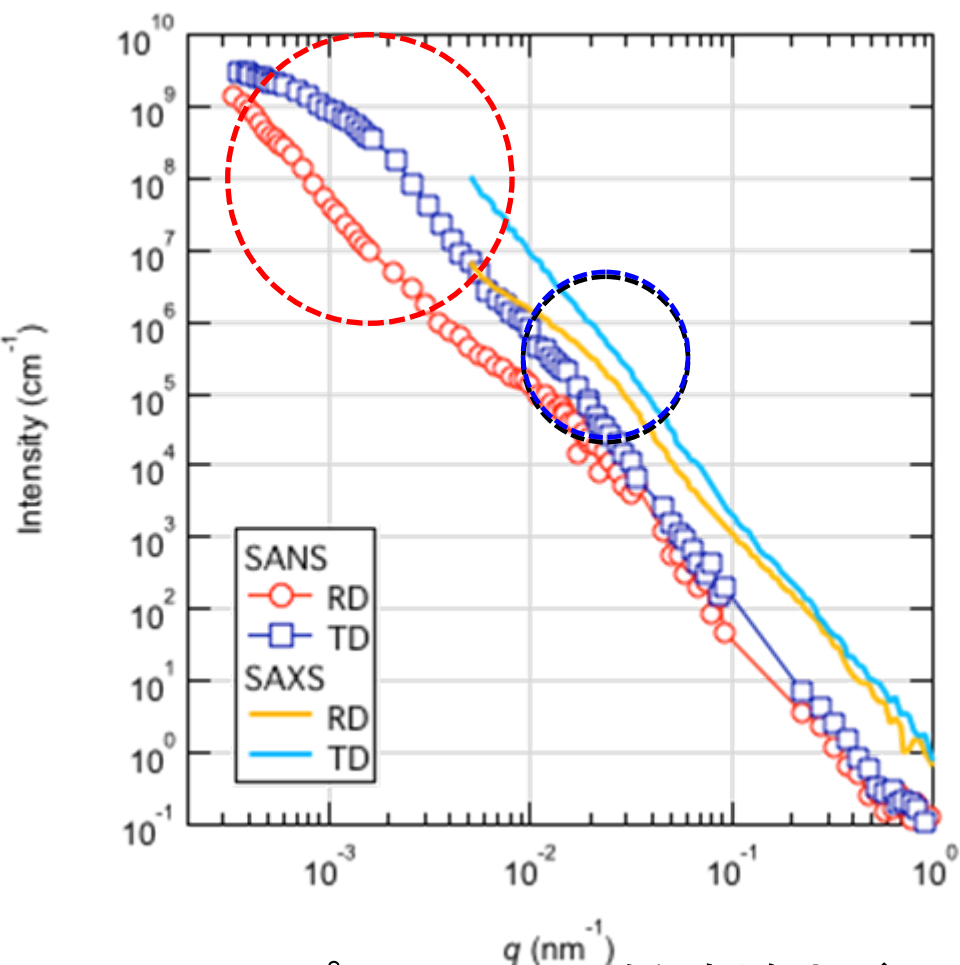
低 $q$ 側でRDとTDの間に明瞭な差

→ 回転楕円体の大粒子

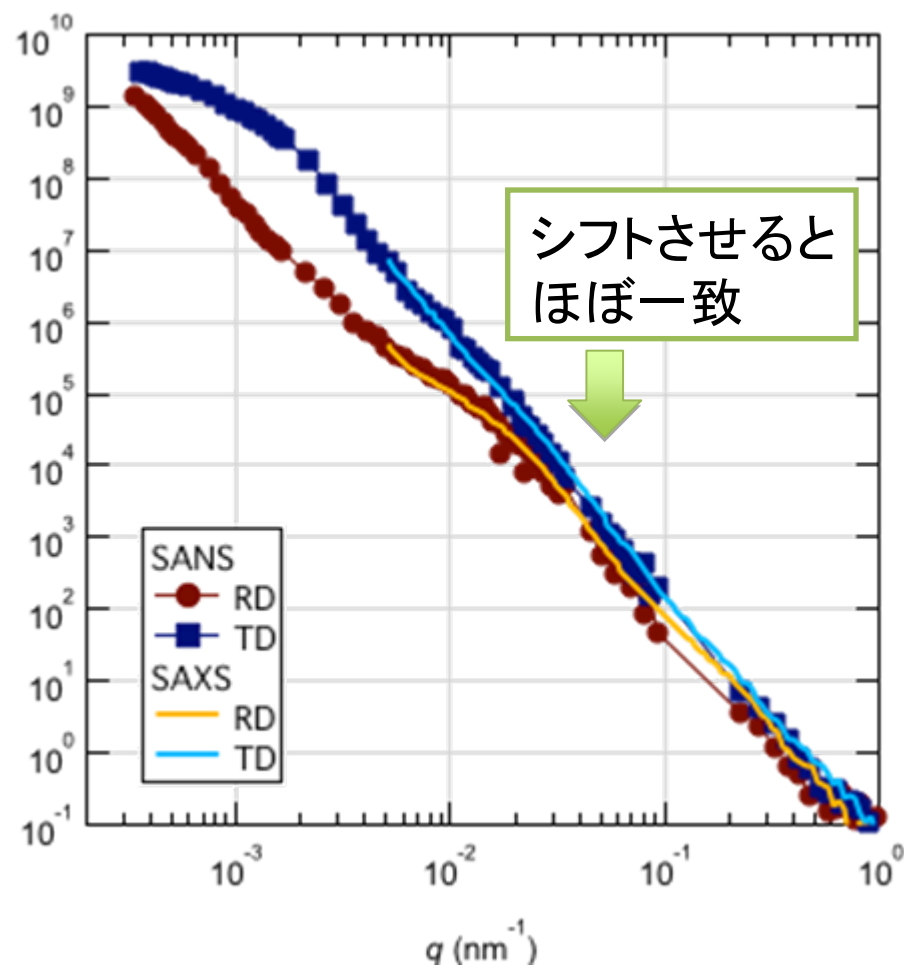
低 $q$ 側粒子のGuinier領域は  
見えず、解析困難

### 3. Results & Discussion

#### ● USANS+SANS $I$ - $q$ プロファイル



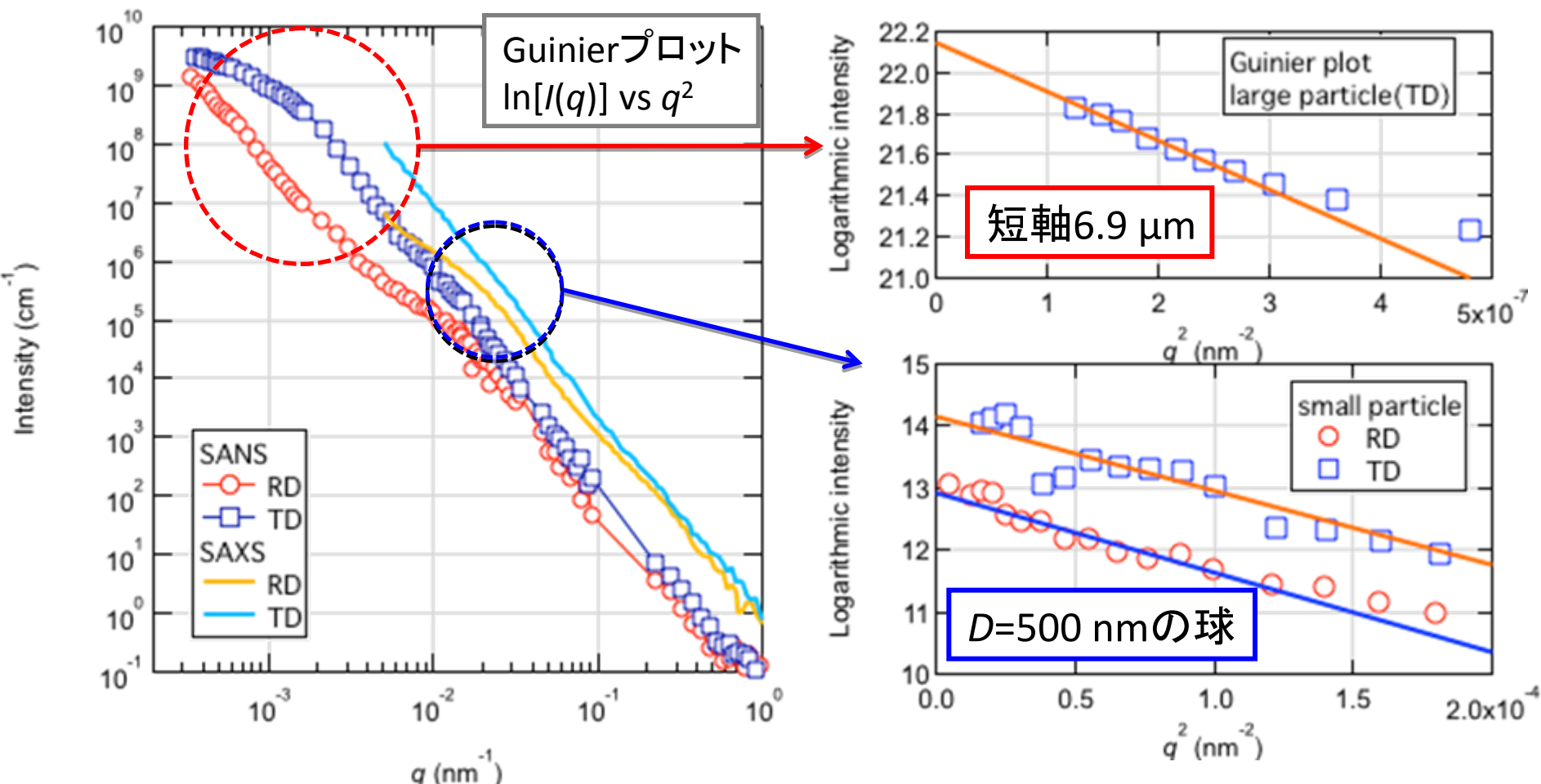
SANSプロファイルで低 $q$ 側をカバー  
TDにGuinier領域→**回転楕円体粒子**



二結晶型でも異方性を  
正しく評価していることを確認

### 3. Results & Discussion

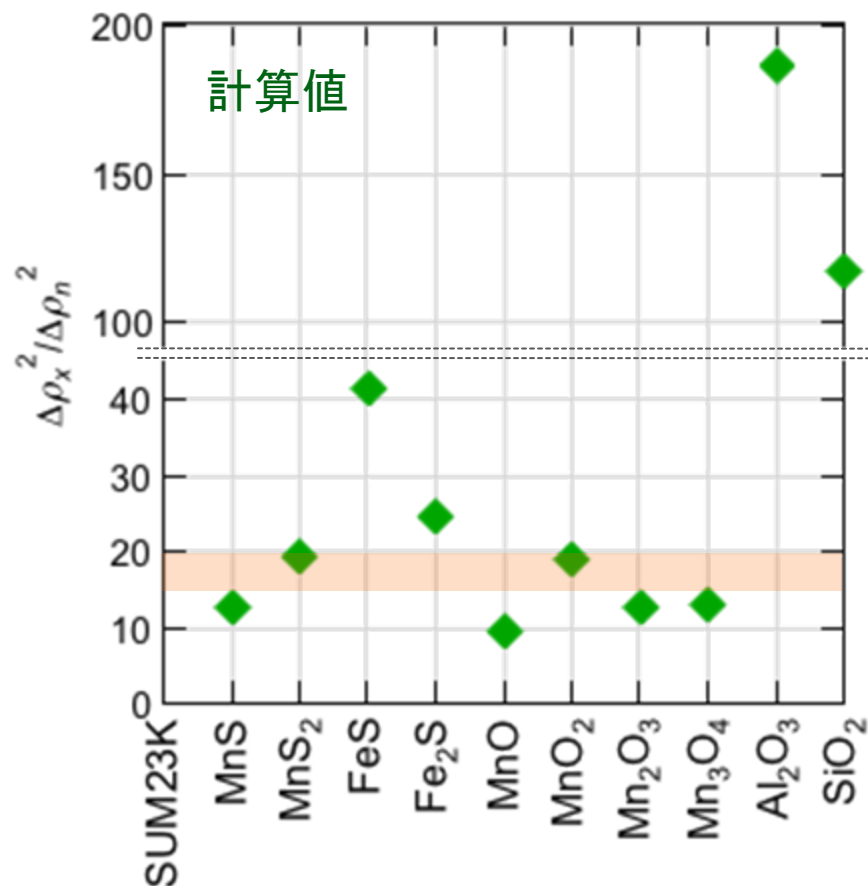
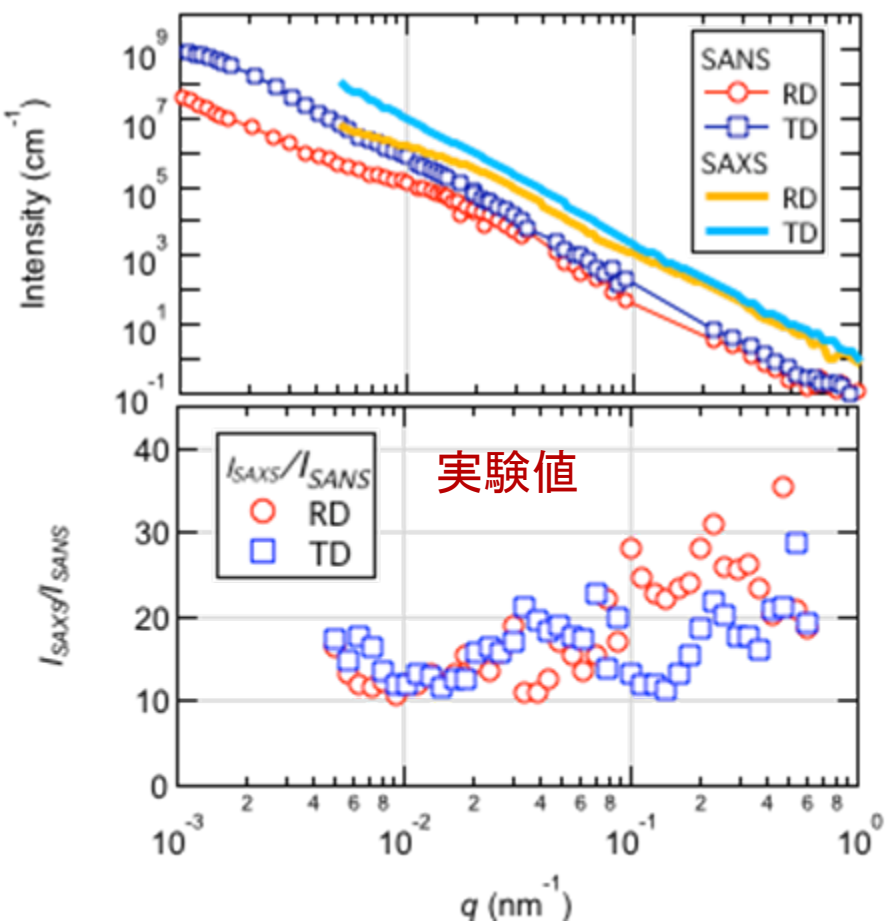
#### ● Guinier領域からサイズの解析



アスペクト比3.5~3.9を考慮すると、

長軸  $25 \mu\text{m}$ , 短軸  $6.9 \mu\text{m}$  の回転楕円体 + 直径  $500 \text{ nm}$  の球状粒子

### 3. Results & Discussion



ほとんどMn-SもしくはMn-O、ただし酸素量は少ないのでMn-S  
SEM-EDSではSi-O介在物も観測されていたが、全体に対する割合は低い  
過去の報告ではFe-Sも示唆されたが、寄与は小さい

### 3. Results & Discussion

#### ● 介在物の数密度と体積率

小角散乱強度 
$$I(q) = \sum_i \Delta\rho_i^2 d_{Ni} \int_0^\infty [V_i(r)F_i(q,r)]^2 N_i(r) dr$$

$\Delta\rho_i^2$  × 析出物数密度 × 体積 × 形状因子



組成が分かると $\Delta\rho$ が決まり、  
数密度を算出できる

	$\Delta\rho_x^2/\Delta\rho_n^2(\text{cm}^{-4})$
MnS	$6.37 \times 10^{21}$
MnS <sub>2</sub>	$5.46 \times 10^{21}$

体積率 = 1粒子の体積 × 数密度

	組成	サイズ	1粒子の体積	数密度	体積率
縦長回転楕円体	MnS	25 x 6.9 $\mu\text{m}$	660 $\mu\text{m}^3$	$2.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$	1.4 %
球状粒子	MnS	500 nm	0.065 $\mu\text{m}^3$	$3.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	0.2 %

組成分析によるS含有量から計算したMnS体積率(1.5%)に一致

## 4. Conclusion (inclusion)

- 配向した回転楕円体介在物粒子  
と球状介在物粒子からの散乱を観測
- 回転楕円体      サイズ： 長軸25  $\mu\text{m}$ 、短軸6.9  $\mu\text{m}$   
アスペクト比： 3.5~3.9  
数密度：  $2.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$   
体積率： 1.4 %
- 球状粒子      サイズ： 直径500 nm  
数密度：  $3.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$   
体積率： 0.2 %
- 組成はMn-Sが支配的

## 4. Conclusion

- SANSとSAXSを併用して鉄鋼材料中の微細組織を評価
  - 析出強化鋼中のVCナノ析出物の解析
  - 快削鋼中のMnS介在物の解析
- SANSとSAXSの両方で極小角からhigh- $q$ まで測定可能に
  - 従来は相補的利用
  - ACV法による解析
  - 例：SANSで低 $q$ 、SAXSで高 $q$ 測定
  - SANSで軽元素測定
- mf-SANSの活用と大観の稼働でさらにSANSデータの充実が期待される



## 5. Future plan

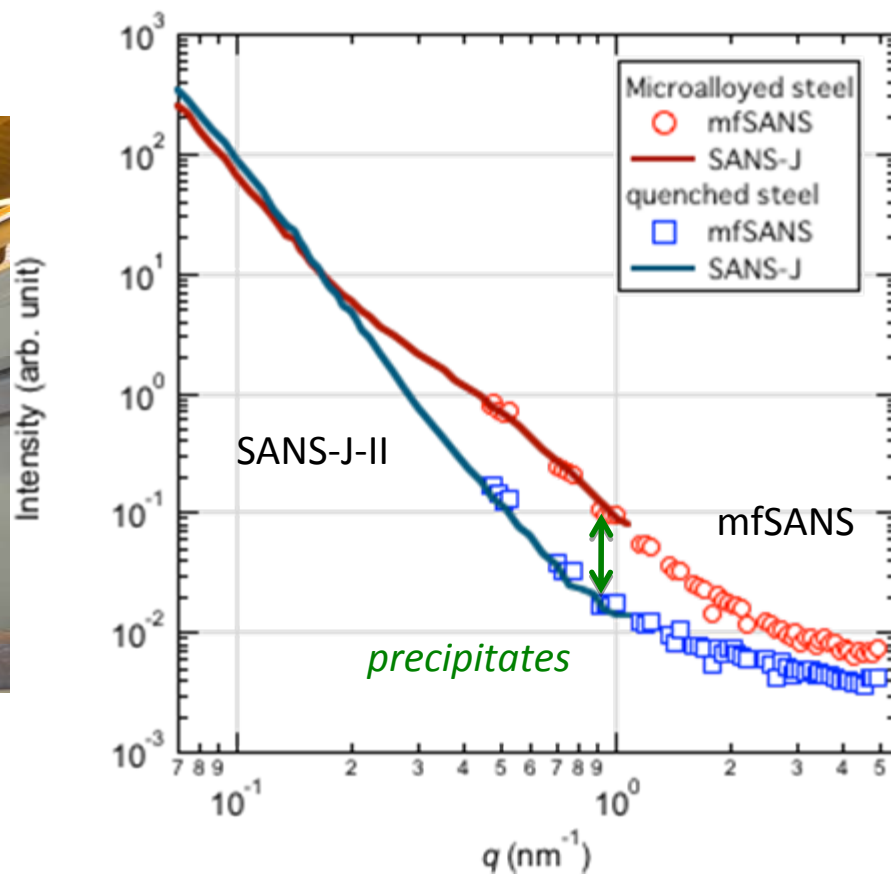
### ● 高 $q$ 領域のSANS測定



total length:  $\sim 5$  m

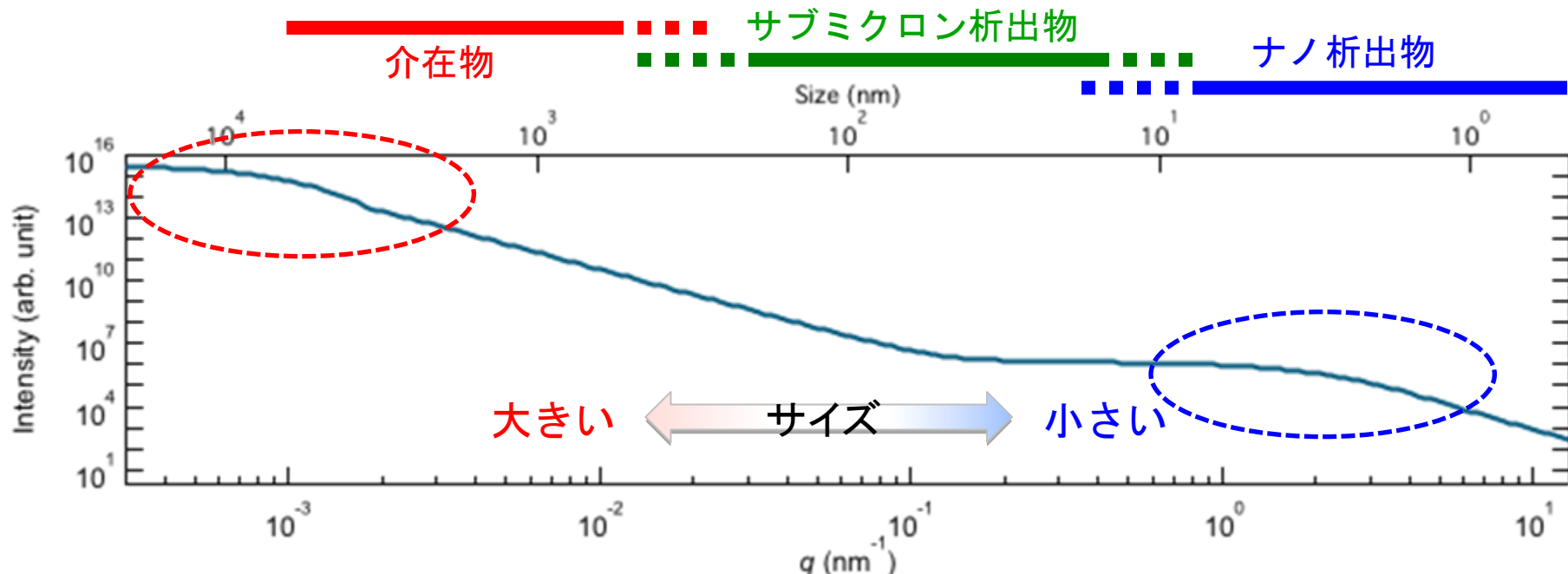
shorter camera length:  $\sim 70$  cm

higher  $q$  region ( $< \sim 5 \text{ nm}^{-1}$ ):  
→ nanomaterials



SANS profiles obtained  
using SANS-J-II and mf-SANS

# Appendix



極小角 (USANS) 装置 (PNO@JAEA)

**SANS**

SANS-J-II@JAEA

建設中 (大観@J-PARC、mf-SANS)

ラボSAXS@NIMS

**SAXS**

極小角SAXS (USAXS) 装置@BL19B2

何故小さい方(析出初期段階)が整合析出でないのか？

TEM-EDX or EXAFSによる $\text{TiC}_{0.84}$ の例示

数十nm程度の比較的大きな $\text{TiC}_x$ と $\text{TiNbC}_x$ 。  
Ti添加量に依存して変わる $\text{TiC}_{0.82\sim 0.89}$ 程度