中性子小角散乱法による鉄鋼中ナノ析出物のサイズ評価

安原 久雄*・佐藤 馨*・田路 勇樹*・大沼 正人*²・鈴木 淳市*³・友田 陽*⁴

Size Analysis of Nanometer Titanium Carbide in Steel by Using Small-Angle Neutron Scattering

Hisao YASUHARA, Kaoru SATO, Yuki TOJI, Masato OHNUMA, Jun-ichi SUZUKI and Yo TOMOTA

Synopsis : Utilization of nanometer size precipitates in steel is a promising technology for the developing high tensile strength steels, and it is important to analyze the size of the precipitates. Electron microscopy is a powerful method in directly determining the precipitates size, but the area observed is limited and statistical procedure is tedious. Therefore, size analysis of precipitates in steel was conducted by using small-angle neutron scattering method (SANS). Sample (0.045%C–1.8%Mn–0.2%Ti–0.004%N) with different heat treatment was used for the experiments. Size of nanometer size TiC calculated by SANS profiles agreed with that obtained by direct observation of precipitates by transmission electron microscope (TEM). We have succeeded in macroscopic and non-destructive determination of the size of nanometer-sized TiC.

Key words: tensile strength steels; small-angle neutron scattering; size analysis; precipitate; titanium carbide.

1. 緒言

自動車の軽量化などを目的とした鉄鋼材料の高強度化は、環境負荷低減にとって重要な課題である。その手段として、微細析出物の分散による鉄鋼材料の強化は多くの構造材料で利用されている基盤技術である。材料の強化に寄与する析出物はあるサイズ以下の析出物であるため、幅広いサイズ分布の数密度、体積分率を把握することはプロセスの改良や省資源化を進めるうえで極めて重要な要素である。強度との相関を知るためには材料の代表的な鋼中析出物のサイズ情報が不可欠だが、析出物のサイズを高い統計精度で評価することは電子顕微鏡をはじめとする直接観察手法では観察視野数に限界があり、統計精度に課題がある。化学抽出法により析出物を残さとして回収し、解析する手法も利用されるが、ナノレベルの微細粒では化学的溶解による回収率低下、ろ過もれや粒子の凝集による誤差により定量的評価は難しい。

X線小角散乱法¹⁾はバルク中微細粒子のマクロな評価法として有効であるが、鉄鋼試料の場合、X線透過能の点から試料の薄膜化が必要となるため、試料作製時の人為的に生成する構造や多重回折の影響が問題となる場合がある。

これに対し、今回用いた中性子小角散乱法¹⁻³⁾は鉄鋼材料に対する透過能が高く、薄膜化が不要であり、試料作成に伴う問題が生じない。また、ブラッグカットオフ以上の波長を使用するため、多重回折の影響を受けない。このた

め、cm程度のマクロな測定領域で、実空間スケールでnmからサブミクロンにわたる広い範囲のサイズ分布評価が期待できる。すでに鉄鋼材料の解析例として、高窒素マルテンサイト鋼^{4,5)}やCu析出物⁶⁾、Cr–Mo鋼中炭化物⁷⁾での検討例が報告されているが、今回は鉄鋼材料の析出強化の一例であるTiCを析出させた炭素鋼を用いてnmレベルの析出物サイズ評価を試みたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

試料にはTi添加炭素鋼(0.045% C–1.8% Mn–0.2% Ti–0.004% N–0.003% S)を用い、熱処理温度および時間で析出物(TiC)のnmレベルの粒径を変えて評価した。熱処理条件をFig. 1およびTable 1に示す。圧延出側温度は1050°C、冷却速度は毎秒400~500°Cである。試料Zは溶体化処理を施

Fig. 1. Heat treatment of the samples.

平成22年2月3日受付 平成22年4月26日受理 (Received Feb. 3, 2010; Accepted Apr. 26, 2010)

* JFEスチール(株)スチール研究所(Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210-0855)

* 2 (独)物質・材料研究機構(National Institute for Materials Science)

* 3 (独)日本原子力研究開発機構(Japan Atomic Energy Agency)

* 4 茨城大学(Ibaraki University)

した試料でTiCの析出が極めて少ない基準試料である。
測定に用いた試料の大きさは20 mm×20 mmで、熱処理後2 mm厚に研削し、アセトンで脱脂した。

各試料について電解研磨により薄膜試料を作製し、透過電子顕微鏡(TEM)観察した。組織は試料Aがベイナイト組織、試料B～Eがフェライト組織、試料Zがマルテンサイト組織であった。TiCが確認できた試料B～EについてTEM観察結果をFig. 2に示す。この結果をふまえ、熱処理条件を変えた試料について熱処理条件、引張強度(TS)TEM観察による析出物の平均粒径(10個観察)をまとめてTable 1に示す。

2・2 中性子小角散乱装置

中性子小角散乱測定には日本原子力研究開発機構（茨城県東海村）の3号炉に設置されている中性子小角散乱装置(SANS-J-II)を使用した。

中性子の照射領域は10 mmφであり、試料厚さは2 mmとした。測定は透過配置で行い、厚さ2 mmの試料で中性子透過率は90%以上である。

本検討で用いた鉄鋼材料はフェライト組織主体の強磁性体であり、このような試料を中性子小角散乱法で計測する際は、析出物情報を包含する核散乱の他に磁性体である鉄の磁気散乱の影響を受ける。この影響を排除して核散乱の

Table 1. Heat treatment conditions, and tensile strength and average particle size of the samples determined using TEM.

Sample	Heat treatment	Tensile strength (MPa)	Average size of particle
A	450℃×1h	747	-
B	550℃×1h	848	1.7nm
C	600℃×1h	845	2.6nm
D	650℃×1h	752	4.5nm
E	650℃×5h	707	6.7nm
Z	A→1250℃×1h →Water quenching

Fig. 2. TEM images of the precipitates in the samples.

みを抽出するため、試料に磁場(1T)を印加し、試料を磁氣的に飽和させることで単一磁区組織とし、核散乱と磁気散乱を分離して解析した。この条件下では磁場印加方向と散乱ベクトルとのなす角をαとすると以下の関係が成立する。

$$I(q)=I_{\text{nuclear}}(q)+\sin^2\alpha I_{\text{magnetic}}(q) \cdots \cdots \cdots (1)$$

ここでq値は後述する散乱ベクトルの大きさ、 $I_{\text{nuclear}}(q)$ は核散乱成分、 $I_{\text{magnetic}}(q)$ は磁気散乱成分である。

したがって、磁場に対し平行な成分(α=0°)では核散乱成分のみが、垂直成分(α=90°)には磁気散乱と核散乱の両方が含まれる。α=0°と90°の両プロファイルの差を磁気散乱プロファイルとして求めた。

今回の測定では高q領域の制約からサイズ分布を織り込んだプロファイルフィッティングは困難であったため、以下に示すGuinier近似^{8,9)}により慣性半径 R_g を求めた。

$$I(q)=I(0)\exp\left(-\frac{q^2R_g^2}{3}\right) \cdots \cdots \cdots (2)$$

慣性半径 R_g は球状粒子の場合、実際の粒子半径Rとは以下のように関係づけられる。

$$R_g^2=\frac{5}{3}R^2 \cdots \cdots \cdots (3)$$

一方、本試料において析出するTiC粒子はNaCl型の結晶構造を有し、bccFe中に析出する場合は母相と整合状態を保ち、ディスク形状で観測される¹⁰⁾。ディスク形状の場合は、ディスクの半径を R_{disc} 、厚さをtとすると慣性半径 R_g と以下の式で関係づけられる⁸⁻⁹⁾。

$$R_g^2=\frac{R_{\text{disc}}^2}{2}+\frac{t^2}{12} \cdots \cdots \cdots (4)$$

ディスク形状の粒子のサイズ決定にあたってはさらに厚さ G と厚さ t の関係式から最終的なサイズ決定を行った。

$$\ln [q^2 I(q)] = \text{constant} + Gq^2$$

$$t = \sqrt{12G} \quad \dots\dots\dots (5)$$

得られた t と (4) 式から R_{disc} を決定した。本来、球状粒子やディスク状粒子ではそれらの形状因子を使ったプロファイルフィッティングを行うことでサイズ分布を考慮した解析を行うことが可能であるが、今回の測定では q 領域の制約から上述の解析法により単一サイズ分布を仮定した取り扱いとした。(2) 式の $I(0)$ は絶対強度化した測定においては個々の粒子の体積 V_{particle} と粒子の母相との散乱長コントラスト $\Delta\rho$ および数密度 N_d との間に以下の関係式がある^{8,9)}。

$$I(0) = N_d (\Delta\rho V)^2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

V_{particle} は粒子サイズから決定できるため、散乱長コントラストが既知であれば数密度 N_d が決定できる。

以上のような解析フローでTiC析出物の各熱処理条件における平均サイズおよび数密度を評価した。

3. 実験結果

3.1 散乱プロファイルからの析出物粒径評価

中性子小角散乱法による各試料の核散乱プロファイル測定結果を Fig. 3(a) に示す。横軸の q 値は以下の式で求められる散乱ベクトルの大きさを、その値は析出物粒径の逆数と関係づけられる。

$$q = 4\pi \sin\theta / \lambda$$

ここで λ は中性子の波長、 θ は散乱角の半分の角度を表

す。

Fig. 3(a) のプロファイルは q 値が 0.1 nm^{-1} より小さい領域の散乱とそれより大きい領域の散乱の2つに大別される。前者の領域では溶体化処理材および 450°C 材の散乱プロファイルがそれ以外の試料の散乱プロファイルと異なっており、焼入れ組織に起因する散乱と考えられる。核散乱成分と同様に Fig. 3(b) に示した磁気散乱成分も溶体化処理材および 450°C 材においてそれ以外の熱処理条件と大きく異なり、 q 値が 0.1 nm^{-1} 以下の領域に明瞭な散乱強度の差異が観測される。したがって、この領域の散乱がマトリクスと強い磁気散乱コントラストを有する常磁性もしくは非磁性相に起因する可能性が高いが、詳細は不明であり、今後、焼入れ組織を再現するモデル合金などを使用した検討が必要である。

一方、熱処理温度が 550°C 以上の試料では q 値が 0.1 nm^{-1} より小さい領域の核散乱はほとんど変化せず、また、磁気散乱成分は極めて弱く、観測できない。この領域の核散乱は図示したように q^{-4} 、Porod 則に従って減衰している。逆空間情報である小角散乱では通常、粒子半径 R と q の積が小さい領域 ($qR < 3$ 程度) に (2) 式で示した Guinier 近似可能な領域、サイズと q の積が大きな領域 ($qR \gg 3$) に Porod 則に従った減衰がみられる。したがって、low- q 側に見られる核散乱強度は 100 nm 以上の介在物や粗大炭化物などに起因し、それらは溶体化急冷材、 450°C 戻し材も含め全ての試料に存在すると考えられる。一方、Fig. 3 に見られるように q 値が 0.1 nm^{-1} より大きな領域でも溶体化処理材、 450°C 熱処理材では散乱強度は q^{-4} に従うのに対し、 550°C 以上の熱処理温度では q^{-4} からの強度の立ち上がりが見られる。Fig. 2 に示した TEM 観察の結果も併せるとこれはナノサイズの TiC 析出物からの散乱に対応することがわかる。Fig. 4 に $550 \sim 650^\circ\text{C}$ で熱処理を行った試料の Guinier プロット ($q^2 - \ln(I(q))$ プロット) を示す。本近似を適用した領域は q 値が 0.1 nm^{-1} より小さい領域から q^{-4}

Fig. 3. Small angle neutron scattering profiles of the samples treated at different temperatures and time. (a) Nuclear scattering, (b) magnetic scattering. The line in (a) is the eye guide of q^{-4} dependence.

Fig. 4. q^2 - $\ln(I(q))$ plot (Guinier plot) of nuclear scattering of the samples treated at 550, 600, and 650°C (markers). The radius of gyration R_g are proportional to the absolute value of the gradients of the fitted lines.

Fig. 5. q^2 - $\ln(q^2 I(q))$ plot (thickness plot) of nuclear scattering of the samples treated at 550, 600, and 650°C (markers). Thickness of the disc in the sample treated at 650°C are proportional to the absolute value of the gradients of the fitted lines. In contrast, because the straight areas are unclear in 550 and 600°C, t is calculated from R_g under the assumption of the constant t/D with 650°C. The corresponding straight lines are shown as dotted lines in the region that the approximation can be applied.

で減衰した場合の外挿曲線の強度レベルと一桁以上の強度差が生じる 0.3 nm^{-1} 以上の領域で適用し、大粒子の寄与を排除した。このプロットで観測される直線域の傾きは Guinier 近似 (2) 式の $R_g^2/3$ に相当する。したがって、Fig. 4 から明らかな通り、TiC の慣性半径 R_g は熱処理温度の上昇に伴い、増大する。

さらに、650°C 熱処理材においては Fig. 5 に示した Thickness plot に明瞭な直線域が出現する。電子顕微鏡観察結果などこれまでの知見を併せると、この温度以上では粒子形状はディスク状に近いと推定される。一方、600°C 以下の温度では明瞭な直線域が観測されない。この理由としては (1) 球などの等方的な形状である、か (2) ディスクの粒子径が小さくなり、Thickness plot に直線域が出現する領域が Fig. 5 の右側に移動し、十分な統計精度で観測できない、場合が考えられる。一般に粒子径が小さいほど母相との整合状態を保ちやすいことを考慮すると 600°C 以下の熱処理温度でもディスク状であると考えられる¹⁰⁾。そこで本研究では 550°C および 600°C の粒子はディスク形状であり、Thickness plot で厚さ t を決定できた 650°C-1h の熱処理試料

Fig. 6. Relationship between treated conditions and particle size, D (diameter of disc) and t (thickness). The number density, N_d and $I(0)$ ratio is also plotted as a function of heat treatment temperature. Open markers: treated for 1h. Full markers: treated for 5h. The markers for 650°C-5h are shifted to higher temperature for easier look.

と相似形 ($D/t=4.96$) であると仮定することで、ディスク直径 D と厚さ t を Fig. 3 で決定した慣性半径 R_g より (4) 式を使って決定した。なお、この仮定のもとで決定した 550°C および 600°C の t に相当する直線域と傾きを Thickness plot 中にそれぞれ Fig. 4 の点線で示しており、上述 (2) の仮定が適切であることがわかる。

(2) 式中の $I(0)$ は Guinier プロットの強度軸切片に相当する。上述の通り、各熱処理条件での粒子サイズ、すなわち粒子体積が決定できるので $\Delta\rho$ が既知であれば (6) 式より析出物の数密度 N_d が決定できる。ナノ TiC 粒子がバルクと同様の格子定数 (NaCl 型: $a=0.4328 \text{ nm}$) を有するとすれば、マトリクスを試料の平均組成として TiC とマトリクスの散乱長差 $\Delta\rho$ が決定できる。この値 ($\Delta\rho=6.15 \cdot 10^{10} / \text{cm}^2$) を使って計算した数密度を、各粒子サイズとともに Fig. 6 に示す。図中のエラーバーは計算上の統計誤差を示す。1 時間の焼戻しでは粒子サイズは熱処理温度の上昇とともに増加する。一方、数密度は減少傾向を示し、特に 650°C-5 時間の熱処理では明らかに析出物の粗大化が生じていると考えられる。この数密度と熱処理温度の関係は Table 1 に示した引張り強度の変化と良く対応しており、TiC の数密度が機械特性の支配因子の一つであることがわかる。

3・2 透過電子顕微鏡観察結果との比較

中性子小角散乱測定を鉄鋼材料の微細組織評価法として利用していくにあたっては既存の手法との整合性の検討が不可欠である。このため、Fig. 6 には TEM による観察結果から得た 10 個の TiC の平均粒径を球状として併せて示し

た。650°Cの条件でTEMによる観察結果が中性子小角散乱法で求めた直径と厚みの間に相当している。一方、550°Cおよび600°Cの粒子サイズについても650°Cと相似形を保っているとの前提を考えると、650°Cと同様にTEM決定値が本法で求めた値の中間に相当することがわかる。以上のことから、中性子小角散乱法の解析結果はTEMによる観察結果とよく整合することがわかった。

3・3 TiC析出物の磁気散乱と核散乱の強度比

前述までの解析では析出物と母相との濃度差に起因する $\Delta\rho$ の2乗に比例する核散乱プロファイルを使って解析を行った。一方で、強磁性であるbccFeマトリクスに非磁性TiC相が出現する本系では両者の局所磁化の差を反映する $\Delta\rho_{\text{mag}}$ の2乗に比例する磁気散乱も利用可能である。本系では磁気散乱の $\Delta\rho$ はFe原子の濃度分布を反映するため、 $\Delta\rho_{\text{mag}}$ と $\Delta\rho$ の比は平衡状態では一定値となる。核散乱と磁気散乱とも同一組織を観測しているため、 $\Delta\rho_{\text{mag}}/\Delta\rho$ はGuinier近似の $I(0)$ 値を比較することで評価が可能である。Fig. 6には両者の強度比も示してある。図から明らかな通り、今回の測定精度の範囲では $I(0)_{\text{mag}}/I(0)_{\text{nuc}}$ はほぼ一定値を保っており、熱処理による組成の変化は生じていないと考えられる。

4. まとめ

鉄鋼試料中nmサイズの析出物のマクロな粒径評価を目的として、TiCモデル析出鋼を用いて中性子小角散乱法による評価を試みた。種々の熱処理条件で析出物の粒径を変化させた試料を用いて測定・解析した結果、nmサイズTiCのサイズは熱処理温度の上昇とともに増大することが透過電顕観察結果とよい相関を保って確認され、中性子小角散乱法による手法が非破壊で代表性の高いサイズ評価法であることがわかった。また、熱処理温度の増加に伴い、数密度の減少傾向が確認でき、機械特性と対応する定量的なデータが得られた。

今回はTiCを析出させたモデル試料を用いて解析したが、実用鋼では混在する複数の形態の析出物、介在物の影響を考慮する必要があり、中性子小角散乱法による微細析出物評価には今後基礎データの蓄積が不可欠である。

今後は今回の実験に利用したJRR-3の100倍程度の測定性能を有し、パルス中性子を利用する大強度陽子加速器施設(J-PARC)³⁾の小角散乱装置を活用し、強度評価の統計性の向上と測定観測領域の高 q 側への拡大が期待できる。前者は数密度の定量評価精度の向上、後者はプロファイルフィッティングによりサイズ分布も取り込んだnmサイズの析出物評価が可能となる。これとより小さな q 領域の測定性能の高いJRR-3の既存装置と組み合わせることで μm オーダーからサブnmオーダーまでの幅広いサイズ領域で析出物サイズ分布測定が可能になると期待できる。また、X線小角散乱と中性子核散乱および磁気散乱で同じ試料を測定し、プローブ手法依存の散乱長コントラスト差を利用するAlloy Contrast Variation法¹¹⁾により、母相中に埋込まれたままのナノサイズ析出物の組成評価も検討を加えていく予定である。

本研究は鉄鋼協会産発プロジェクト「中性子利用鉄鋼評価技術の基礎検討に関わる研究」により進められた。研究遂行に当たってはプロジェクトメンバーとの検討結果が反映された。ここに謝意を表す。実験にあたっては茨城大学院生諸岡聡（現横浜国立大）、小島真由美（現物材機構）の協力を得た。

また、本研究の一部は科学研究費補助金（基礎基盤A21246103）の助成を得た。

文 献

- 1) M.Ohnuma and J.Suzuki: *Bull. Iron. Steel Inst. Jpn.* **11** (2006), 631.
- 2) Y.Tomota: *Mater. Sci. Technol.*, **78** (2008), 1049.
- 3) Y.Tomota: *Mater. Sci. Technol.*, **78** (2008), 1128.
- 4) M.Ohnuma and J.Suzuki: *Electric Furnace Steel*, **79** (2008), 217.
- 5) M.Ojima, M.Ohnuma, J.Suzuki, S.Ueta, S.Narita, T.Shimizu and Y.Tomota, *Scr. Mater.*, **59** (2008), 313.
- 6) C.S.Pande and M.A.Imam: *Mater. Sci. Eng. A*, **457** (2007), 69.
- 7) M.Bischof, P.Staron, D.Caliskanoglu, H.Leitner, C.Scheu and H.Clemens: *Mater. Sci. Eng. A*, **472** (2008), 148.
- 8) 宝野和博, 弘津禎彦編: 金属ナノ組織解析法, アグネ技術センター (2006), 297.
- 9) 例えばL.A. Feigin, D.I. Svergun: *Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering*, Plenum Press.
- 10) F.G.Wei and K.Tsuzaki: *Metall. Mater. Trans. A*, **37A** (2006), 331.
- 11) M.Ohnuma, J.Suzuki, S.Ohtsuka, T.Kaito, S-W.Kim, M.Inoue and H.Kitazawa: *Acta Mater.*, **57** (2009), 5571.