

塑性変形に伴う Fe 中 Cu 析出粒子構造変化の XAFS 観察

家口 浩*・野村 正裕*²・渡部 孝*³

XAFS Observation to Investigate Possible Change in Crystal Structure of Cu Precipitates in Iron during Plastic Deformation

Hiroshi YAGUCHI, Masahiro NOMURA and Takashi WATANABE

Synopsis : It is well known that Cu particles precipitate during aging from super-saturated ferrite Fe initially as bcc structure, then transform to stable fcc structure as aging progresses to over-aging. It is also well known that the structure transformation goes through intermediate structures such as 3R and 9R. Several previous investigations have suggested that plastic deformation enhances structure transformation of meta-stable precipitates. However, no direct experimental evidence to show this hypothesis has been observed. SR-X-ray absorption fine structure (XAFS) is a useful method to analyze crystal structure of Cu precipitates in Fe. XAFS profiles were compared before and after plastic deformation. A possibility of transformation in crystal structure was observed when Cu precipitates were most likely meta-stable condition.

Key words: copper precipitates; X-ray absorption fine structure (XAFS); crystal structure.

1. 緒言

Fe-Cu フェライト系2元合金でのCuクラスターの時効中の析出機構については、多くの文献で報告されている。ピーク時効までのCuクラスターは、FIMでは観察できるが、TEMでは観察できないことにより非常に良好な整合性が得られていること¹⁾、ヤング率の変化、メスバウアー²⁾とXAFS³⁻⁵⁾の結果によりbcc構造を有していると報告されている。ピーク強度での平均析出物粒径は、FIMで2.4 nm¹⁾、中性子の小角散乱測定では2.8 nm⁶⁾と報告されている。析出物サイズが小さいときは、界面エネルギーが相対的に重要であり、界面の整合性を保つために、マトリックスと同じbcc構造を持つ。過時効により析出物が粗大化すると、最終的には熱力学的に安定なfcc構造に変化するが、途中段階では中間的な結晶構造である3Rや9Rに変化することが報告されている。高分解能TEMで、ピーク強度後で、析出物サイズが4 nm以上になると9R構造になり、17 nm以上では3R構造に変化することが観察されている^{7,8)}。

ピーク時効でのCu析出物は基本的にbcc構造であるが¹⁻⁵⁾、このようなbcc構造、あるいは中間段階を含む若干の過時効段階においては、転位はCu粒子をcuttingすると言われている⁹⁻¹¹⁾。TEMでは観察されない整合析出物においては、転位のピンニングが外れるときの張出し角の測定で、cuttingすると推測されている。転位がcuttingすると、

準安定bcc-Cuはfccに近い構造に変化する可能性が分子動力学によって提案されている^{1,12)}。また、この構造変化が強化機構の一つであるとも提案されている¹³⁾。転位cuttingにより界面の整合性が局所的に失われて界面エネルギーが高くなると、全体として熱力学的に安定な結晶構造に進む傾向を有する。しかし、塑性変形に伴うCu粒子の構造変化の実験的検証は、TEMでは整合析出物の観察が出来ないこともあり、行われていなかった。XAFSではXANESプロファイルを比較解析することや動径分布解析により構造変化を捉えることができるので^{3,5,14-16)}、SR-XAFSを活用し、時効材の引張試験前後のXAFSプロファイル変化を調査した。SR光は、TEM観察などと比較すると大きな体積から平均的な情報が得られるので、試料の代表的な特性が得られるメリットがある。このメリットを活用し、例えば、鋼中Cu析出物の時効に伴う構造変化が、水素トラップ挙動に及ぼす影響も観察することが出来ている¹⁵⁾。

2. 実験方法

フェライト系Fe-1.5%Cuを供試材として使用した。時効析出を促進させる予歪を付与したサンプルと比較のための無付加サンプルを用いた。予歪は転位上へのCuの非平衡析出促進と、過剰空孔による拡散の促進により時効析出を促進させることが示されている¹⁷⁾。鋼中のbcc-Cuは平衡析出することが知られているが、若干の格子定数に差がある

平成19年5月30日受付 平成19年11月26日受理 (Received on May 30, 2007; Accepted on Nov. 26, 2007)

* (株) 神戸製鋼所 材料研究所 (現: (株) コベルコ科研) (Materials Research Labs., Kobe Steel, Ltd., now Kobelco Research Institute Inc., Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-2271)

* 2 (株) 神戸製鋼所 材料研究所 (Materials Research Labs., Kobe Steel, Ltd.)

* 3 (株) コベルコ科研 (Kobelco Research Institute Inc.)

Table 1. Heat treatment conditions.

Without prior strain	1073K (800°C) × 10min heat treatment → 773K (500°C)、923K (650°C) × 20min aging
With prior strain	1073K (800°C) × 10min heat treatment → 10% tensile straining → 773K (500°C)、923K (650°C) × 20min aging

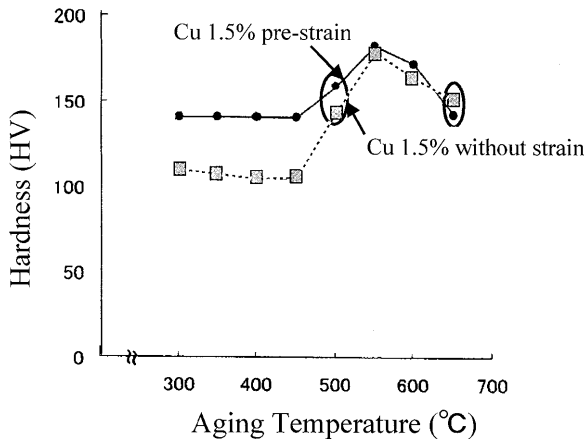


Fig. 1. Hardness as a function of aging temperature of 1.5% Cu bearing Fe alloy after 20 min aging. Data shown in the circles indicate the conditions investigated in this study.

ために、転位上などに非平衡析出も平衡析出に先立って起こる¹⁷⁾。XAFS測定を行った試料の加工熱処理条件をTable 1に示す。Fig. 1に示すように、時効時間20 minでは、時効前の予歪の有無に関わらず550°Cの時効でピーク時効となり、今回の実験に供した500°Cでは亜時効、650°Cでは過時効になる。ただし、予歪は時効を促進させるので、650°C時効においてはより過時効になっている。XAFS測定は、これらを引張試験前、および破断後の均一変形部から採取したサンプルで実施した。引張試験材の歪量はサンプル間で必ずしも一定ではないが、10%程度であった。必要に応じて、 $n=2$ で実験した。

XAFS測定実験には、(財)高輝度光科学研究センター、大型シンクロトン放射光(SR)実験施設SPring-8 BL16B2 (民間13社が参加している産業用専用ビームライン建設利用共同体のサンビーム)を用いて行った。10×10×1 mmの板材をサンプルとして使用した。集光ミラーによりビーム径が ϕ 約1 mmになるので、情報は直径約1 mmの円柱状の体積から得られる。供試材中のCuは1.5%と微量の為、蛍光X線収量法によるXAFS測定を採用した。測定は常温でCuのK吸収端測定を行い、CuのK α 線の検出にはライトル検出器を用いた。解析にはIXS (International XAFS Society)で奨励されている光電子多重散乱理論によるXAFSシミュレーションソフトFEFF8.2¹⁸⁻²⁴⁾と構造パラメータから

原子座標を計算するソフトATOMS3²⁵⁾、これら2つのソフトとリンクして一連のXAFS解析が可能なソフトWinXAS3.0の組合せを採用した。

3. 結果と考察

Fig. 2に時効直後のサンプルのK吸収端近傍のプロファイル(XANES)を示す。8.99~9.01 keV近傍において、時効条件によって違いが見られ、500°C時効の亜時効材では、Fig. 3に示すように9.00 keV近辺をピークとしたbcc構造に特有の大きな屈曲が見られた。しかし、過時効の予歪材の650°C時効では、平坦なプロファイルが観察された。平坦なプロファイルが得られた結果は、かなりの量のCuがfcc構造になっていることを示している^{14,16)}。過時効材はCu析出物のほとんどがfcc構造になっていると考えられるが、固溶限以下の固溶Cuも共存していると報告されている²⁶⁾。Fig. 3にbcc Fe中の固溶Cuと仮想的なbcc Cuの計算結果と、実測のfcc Cuで得られるプロファイルを示している。bcc-Fe中の固溶Cuの計算は、bcc-Feの格子定数である2.867 Åで原子65個のクラスターの中心原子一つをCuに置換してFEFF8計算を行った。仮想bcc-Cuでは格子定数を2.90 Å²⁷⁾にして65個の原子のクラスターで計算を行った。Fig. 3で観察されるように、8.99~9.01 keVで固溶Cuとfcc Cuのプロファイルの凹凸がほぼ逆の傾向を呈している。なお、分かりやすくするために、縦軸は任意にずらして表示している。XAFS測定をする際に、試料中に固溶、fccの二つの状態が共存すればそれぞれの状態のCu原子から信号が得られるため、得られるXAFSプロファイルは固溶、fccのプロファイルをある割合で合成した形状となる。従って、Fig. 2の過時効材で8.99~9.01 keV辺りに平坦なプロファイルが見られたのは、共存する固溶Cuとfcc Cuのプロファイル凹凸がほぼ逆であるため、ピークがそれぞれ打ち消しあい平坦になったものと考えられる。

Fig. 2で650°Cの予歪なし材は、予歪あり材と比較するとbccに近い傾向も残されており、完全にはfccになっていないことが示唆された。この結果はCu原子を中心として、ある距離に隣接する原子が存在する確率を示す動径分布関数(Fig. 4)の解析結果でも確かめられた。この図においても、縦軸は分かりやすくするために任意にずらして表示している。bcc Cuのシミュレーション結果では4 Åと5 Å近辺をピークとした大きな屈曲が観察される。それに対して、実測のfcc Cuでは、3.7 Å近傍と5 Åをはさんで対称的な屈曲が観察される。予歪材の650°C時効だけが、Fig. 3の実測fccに近い結果である3.7 Å近傍屈曲が得られ、この条件においては析出物のかなりの量がfccになっていることが推測された。予歪無しの650°C時効も含めて、その他は、4 Åと5 Å近辺をピークとした大きな屈曲が見られるbccにより近い結果であった。

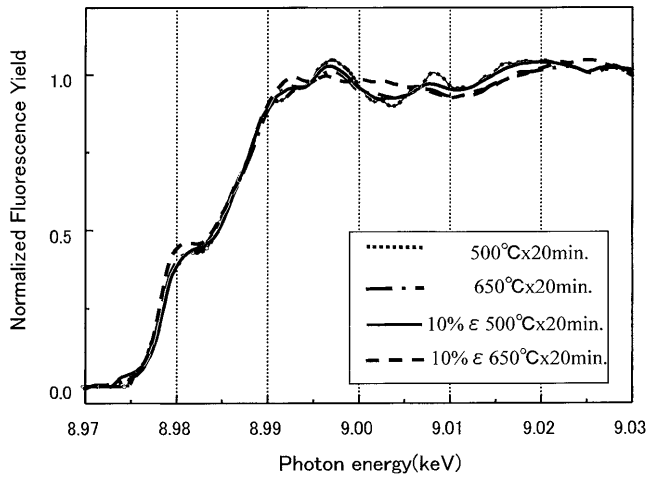


Fig. 2. Cu K-edge XANES of Fe-1.5%Cu steels before deformation.

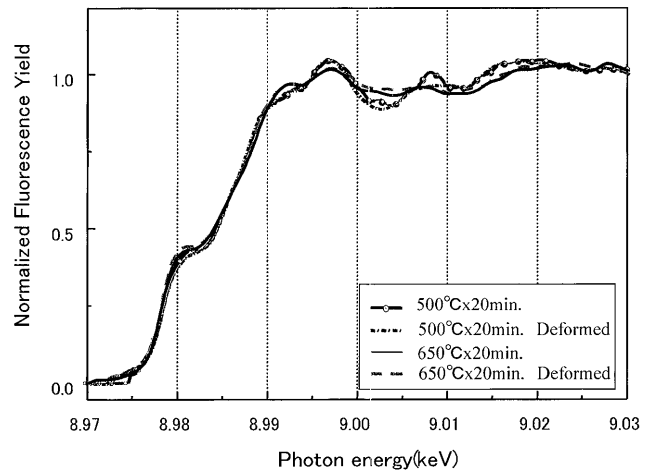


Fig. 5(a). Cu K-edge XANES of Fe-1.5%Cu steels before and after deformation.

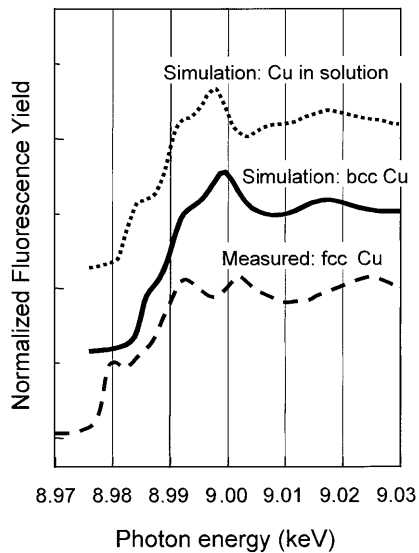


Fig. 3. FEFF simulation and measured results of Cu K-edge.

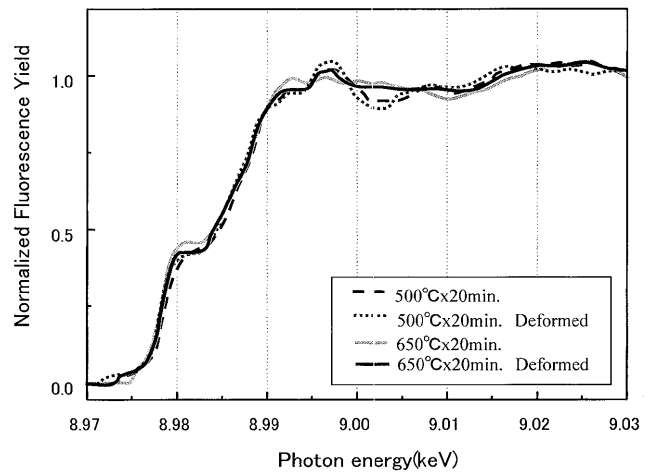


Fig. 5(b). Cu K-edge XANES of Fe-1.5%Cu pre-strained steels before and after deformation.

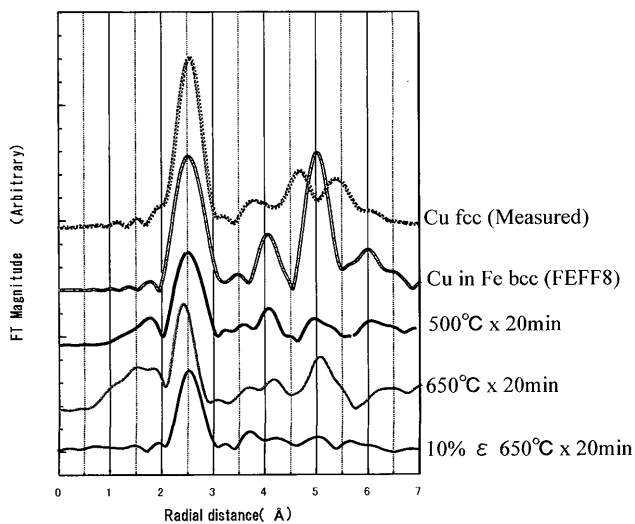


Fig. 4. Fourier transformation of Cu K-edge EXAFS before deformation.

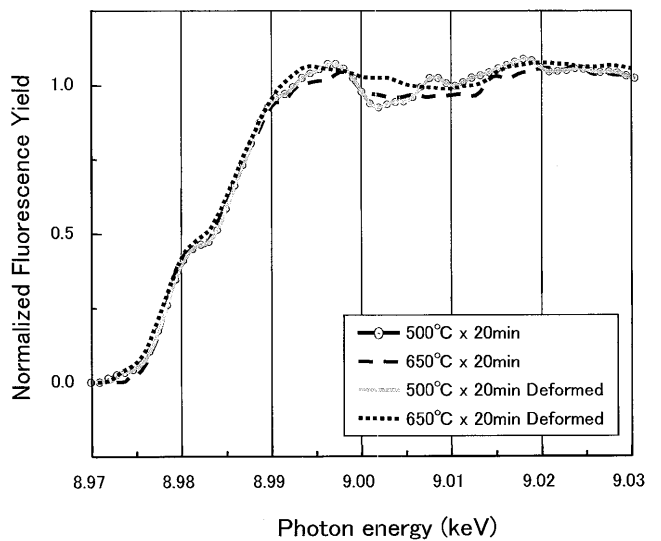


Fig. 6. Cu K-edge XANES of Fe-1.5%Cu steels before and after deformation.

Fig. 5 に時効後に引張変形を付与したサンプルの XANES も合わせて示す。500°C 時効の垂時効材と、650°C の予歪材では引張試験前後で顕著な差は観察されなかったが、650°C の予歪なし材では、より平坦なプロファイルになることが観察された。再現性を確認するため予歪なし材の 500°C と 650°C の引張試験前後の変化を再度確認した。その結果を Fig. 6 に示す。500°C 時効では、プロファイルに全く変化が無いが、650°C では、8.99~9.01 keV 近傍において、引張後の方がより平坦なプロファイルになることが再現された。ただし、Fig. 7 に示すように、動径分布関数においては顕著な差は観察されなかった。8.99~9.01 keV 辺りが平坦なプロファイルになるのは、Fig. 2 の過時効材で示されるように、fcc Cu の量が増加したことを示唆している。fcc Cu のプロファイルと共存する固溶 Cu のプロファイルは、凹凸がほぼ逆であるため、ピークがそれぞれ打ち消しあい平坦になる^{14,16)}。

鋼中 Cu 析出物の結晶構造を推測する別の手段として、Fig. 3 の fcc-Cu に見られる fcc 構造に特有の 8.98 keV のピーク高さを比較する方法を提案した^{14,16)}。時効が進むにつれて、8.98 keV のピークが高くなることが観察されている。なお、XANES は第 1 近接原子の影響が大きく、結晶構造が完全でなくても、第 1 近接原子が fcc 構造に近似していれば fcc に特有の XANES プロファイルが得られることが知られている。従って、fcc 構造を局所的に含む中間段階の 9R や 3R 構造が生成している状態でも 8.98 keV ピークは増加すると考えられる。

引張試験前後での 8.98 keV ピーク高さの変化を Fig. 8 にまとめる。650°C 予歪無し材は、Fig. 5, 6 で 8.99~9.01 keV 近傍において、引張試験前後でプロファイルの顕著な変化が観察されている。Fig. 8 にまとめた 8.98 keV ピークにおいても、予歪無しの 650°C 時効は、引張試験後の顕著な増加が観察され、bcc から fcc に局所的な構造変化が起こっていることを裏付けることができた。650°C 予歪無し材は、Fig. 2 の XANES プロファイルでは、全体的に bcc に近い結果が得られているが、8.98 keV ピークは、変形前においても 500°C 時効材よりも高い。この結果は、完全には fcc には構造変化していないが、fcc 構造を局所的に含む中間段階が増加していることが示唆される。予歪有りの 650°C と予歪なしの 500°C 時効では、逆に下がる結果になった。下がるのは、測定誤差か本質かは断定できないが、cutting による格子の乱れが原因である可能性も考えられる。予歪ありの 500°C 時効でも若干の増加が観察され、いくつかの構造変化が起こっている可能性も示唆された。

これらの結果は、Table 2 にまとめたように以下のことを示唆している。垂時効状態では Cu 析出物はサイズの bcc が安定である。析出物サイズが小さいときは、界面エネルギーが相対的に重要であり、界面の整合性を保つために、マトリックスと同じ bcc 構造を持つ。このようにサイズが

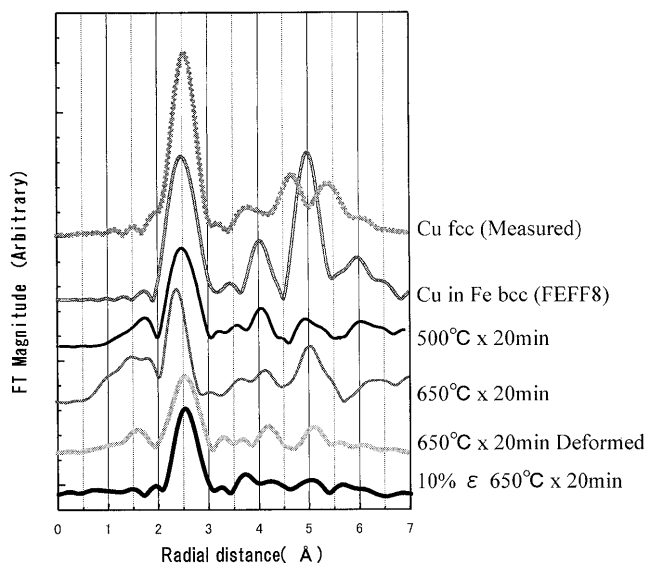


Fig. 7. Fourier transformation of Cu K-edge EXAFS before and after deformation.

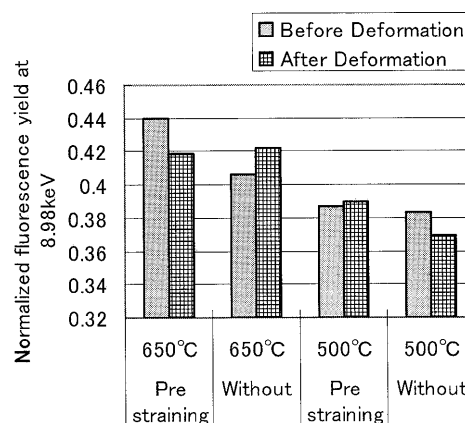


Fig. 8. Comparison of 8.98 keV normalized fluorescence yield before and after deformation.

Table 2. Summary of observation.

Aging temperature(°C)	Pre-strain	Aging condition	Change after deformation
500	None	Pre-peak	No change (bcc)
	Yes	Pre-peak	No change (bcc)?
650	None	Over-aging but not complete fcc	Increase of fcc fraction
	Yes	Over-aging	No change (fcc)

小さいときには、転位により cutting されても基本的に bcc のままと考えられる。650°C の予歪材ではすでにほとんどの析出物が fcc に変化しており、塑性変形が導入されても、それ以上の構造変化は見られない。それに対して、予歪なしの 650°C 時効材は、時効直後は完全には fcc に変化していない中間段階の 9R や 3R を含む準安定状態であると推測された。従って、塑性変形を加えることで、界面の整合性

が失われて界面エネルギーが増加し、fccあるいは中間段階への変態が促進されたと考えられる。この結果は、分子動力学によって提案されている、転位がcuttingすると、準安定bcc-Cuはfccに近い構造に変化する可能性と矛盾しない結果である。なお、この結果だけでは、cuttingが起こっていることを証明することは出来ないとしても、cuttingが起こっている仮説と矛盾しない結果である。

4. まとめ

鋼中のCu析出物は、当初マトリックスの結晶構造であるbccとして析出するが、時効の進展に伴って、中間段階を経て、Cu固有のfccに変化する。塑性変形の付与は、構造変化を促進させることが理論計算で提案されていたが、実証はされていなかった。変形前後をSR-XAFSで観察・比較することで、塑性変形が構造変化を促進させる可能性が観察された。また、本結果は転位がCu析出物をcuttingする説と矛盾しない結果であった。

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構の支援によってなされたものであり、研究助成に対して感謝の意を表します。また、本研究支援の一環としてサンプルをご提供いただいたJFEスチール株式会社に感謝の意を表します。

文 献

- 1) S.R.Goodman, S.S.Brenner and J.R.Low, Jr.: *Metall. Mater. Trans.*, **4** (1973), 2363.
- 2) S.K.Lahiri, D.Chandra, L.H.Schwartz and M.E.Fine: *Trans. AIME*, **245** (1969), 1865.
- 3) W.J.Phythian, A.J.E.Foreman, C.A.English, J.T.Buswell, M.Hetherington, K.Roberts and S.Pizzini: 15th Int. Symp. ASTM STP 1125, (1992), 131.
- 4) S.Pizzini, K.J.Roberts, W.J.Phythian, C.A.English and G.N.Greaves: *Philos. Mag. Lett.*, **61** (1990), 223.
- 5) F.Maury, N.Lorenzelli, M.H.Mathon, C.H.de Novion and P.Lagarde: *J. Phys. Condens. Matter*, **6** (1994), 569.
- 6) K.Osamura, H.Okuda, M.Takashima, K.Asano and M.Furusaka: *Mater. Trans. JIM*, **34** (1993), 305.
- 7) P.J.Othen, M.L.Jenkins, G.D.W.Smith and W.J.Phythian: *Philos. Mag. Lett.*, **64** (1991), 383.
- 8) P.J.Othen, M.L.Jenkins and G.D.W.Smith: *Philos. Mag. A*, **70** (1994), 1.
- 9) E.Hornbogen and R.C.Glenn: *Trans. AIME*, **218** (1960), 1064.
- 10) E.Hornbogen: *Trans. ASM*, **57** (1964), 120.
- 11) K.Nogiwa, T.Yamamoto, K.Fukumoto, M.Matsui, Y.Nagai, K.Yubuta and M.Hasegawa: *J. Nucl. Matter.*, **307-311** (2002), 946.
- 12) T.Harry and D.J.Bacon: *Acta Mater.*, **50** (2002), 195.
- 13) M.E.Fine and D.Isheim: *Scr. Mater.*, **53** (2005), 115.
- 14) M.Nomura, T.Tsuchida, H.Yaguchi and T.Watanabe: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 493.
- 15) H.Yaguchi, T.Kouchi, M.Nomura and T.Watanabe: *J. Jpn. Inst. Met.*, **71** (2007), 781.
- 16) H.Yaguchi, M.Nomura, T.Watanabe: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **57** (2007), No. 3, 122.
- 17) C.Zhang, M.Enomoto, T.Yamashita and N.Sano: *Metall. Mater. Trans. A*, **35A** (2004), 1263.
- 18) J.J.Rehr and R.C.Albers: *Phys. Rev.*, **B41** (1990), 8139.
- 19) J.J.Rehr, J.Mastre de Leon, S.I.Zabinsky and R.C.Albers: *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991), 5135.
- 20) J.Muster de Leon, J.J.Rehr, S.I.Zabinsky and R.C.Albers: *Phys. Rev.*, **B44** (1991), 4146.
- 21) J.J.Rehr, S.I.Zabinsky and R.C.Albers: *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992), 3397.
- 22) A.L.Ankudinov, B.Ravel, J.J.Rehr and S.D.Conradson: *Phys. Rev.*, **B58** (1998), 7565.
- 23) A.L.Ankudinov, C.Bouldin, J.J.Rehr, J.Sims and H.Hung: *Phys. Rev.*, **B65** (2002), 104.
- 24) A.L.Ankudinov and J.J.Rehr: *Phys. Rev.*, **B62** (2000), 2437.
- 25) T.Ressler, S.L.Brock, J.Wong and S.L.Suib: *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999), 6407.
- 26) Y.Nagataki, T.Hoshi, K.Sato and Y.Hosoya: ICASS2004, (2004).
- 27) F.Maury, N.Lorenzelli, M.H.Mathon, C.H.de Novion and P.Lagarde: *J. Phys. Condens. Matter.*, **6** (1994), 569.