

鉄鋼材料を対象としたSR利用その場測定取り組み

株式会社神戸製鋼所 稲葉雅之(コベルコ科研)

当社グループの主要事業である鉄鋼材料の開発や品質向上を効率的に進めるためには、製造プロセスや実際の使用条件における現象をより正確に把握し、メカニズムを理解することがこれまでも増して重要になってきている。我々の求める実際の条件とは、高温・制御雰囲気・溶液反応・変形・微量成分・時間変化といった幅広くダイナミックなものであるが、それらの現象を捉える観察ツールとしてSPring-8が有用である。我々はサンビームにおいて、個々の対象に応じて、雰囲気制御や反応セルなどの独自の実験環境を整備して、「その場」実験を行っている。ここでは、鉄鋼材料を対象に、我々がこれまでに取り組んできた「その場」評価技術について紹介する。

【人工さびのin-situ XAFS】 表面さび緻密化による耐候性鋼の性能向上を目指す。反応セル内部で人工さびを生成しながら時分割でXAFS測定を行うことで、さび生成メカニズムや微量添加元素の作用について調査している。(要素：反応セル、溶液反応、Quick scan XAFS、高感度検出器)

【TRIP鋼中 γ 相のin-situ XRD】 材料強度に影響を及ぼす、鋼中 γ 相の定量評価を行った。変形・引っ張り状態でのXRD測定を行うことで、残留 γ 量と予歪の間の関係を検討している。(高エネルギーX線、試料変形、2次元検出器)

【熱延スケールのin-situ XRD】 鋼板製造時の熱間圧延過程において生成するスケールの制御を目指す。加熱炉を用いた制御雰囲気・高温保持状態における鋼板表面に対して時分割XRD測定を行うことで、スケール生成挙動を調べている。(高エネルギーX線、加熱炉、制御雰囲気、2次元検出器)

鉄鋼材料を対象とした SR利用その場測定の 取り組み

(株)神戸製鋼所

稲葉雅之 (コベルコ科研)

SPring-8を使えば、従来見えなかった金属組織の構造・反応・現象を捉えることが可能

⇒新しい材料コンセプトの創出、既存材料の品質向上のためのメカニズム解明

SPring-8（放射光）の特長

- ・極めて明るい
- ・細く絞られ拡がりにくい
- ・エネルギーが可変
- ・指向性が強い
- ・測定レイアウトの自由度が高い



活用メリット

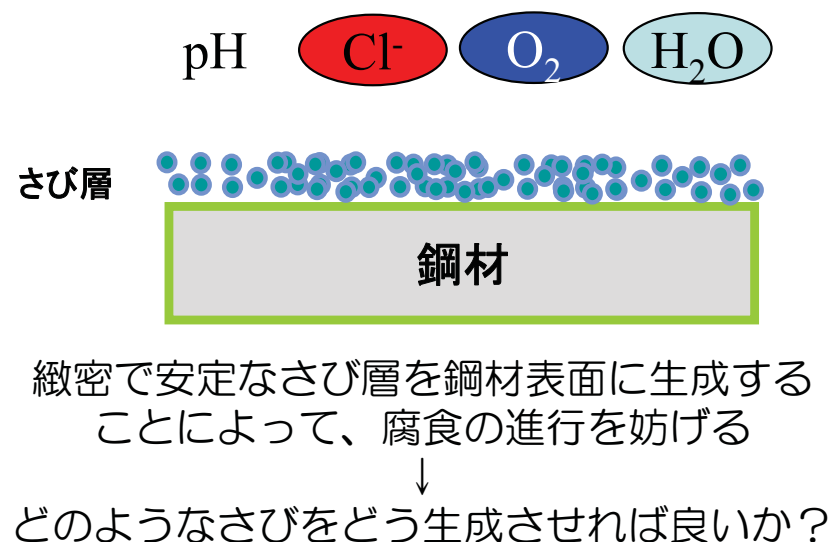
- ★短時間で多くの良質なデータを取得
- ★評価対象の幅が広い
 - 厚い試料から極薄膜まで
- ★その場観察（in-situ測定）の実現
 - 連続的な挙動解明が可能
- ★特徴的な評価手法
 - 原子レベルの局所構造（XAFS）
 - 広い範囲の粒度分布を高精度評価（SAXS）
 - 高速・高精度結晶構造解析（XRDなど）

SPring-8を活用した開発材料

部門	品種	製品・技術
鉄鋼	線条	懸架ばね用鋼
	厚板	Ni系高耐候性鋼板
	薄板	自動車用ハイテン(TBF)
		Cu添加高強度化技術 表面品質(スケール)改善技術
アルミ銅	アルミ板	自動車用パネル材
	銅板	自動車端子・コネクタ用銅板
その他		Si半導体デバイス向けCu配線膜 発泡アルミニウム

近年特に重点的に取り組んだその場測定の
取り組みについて紹介する

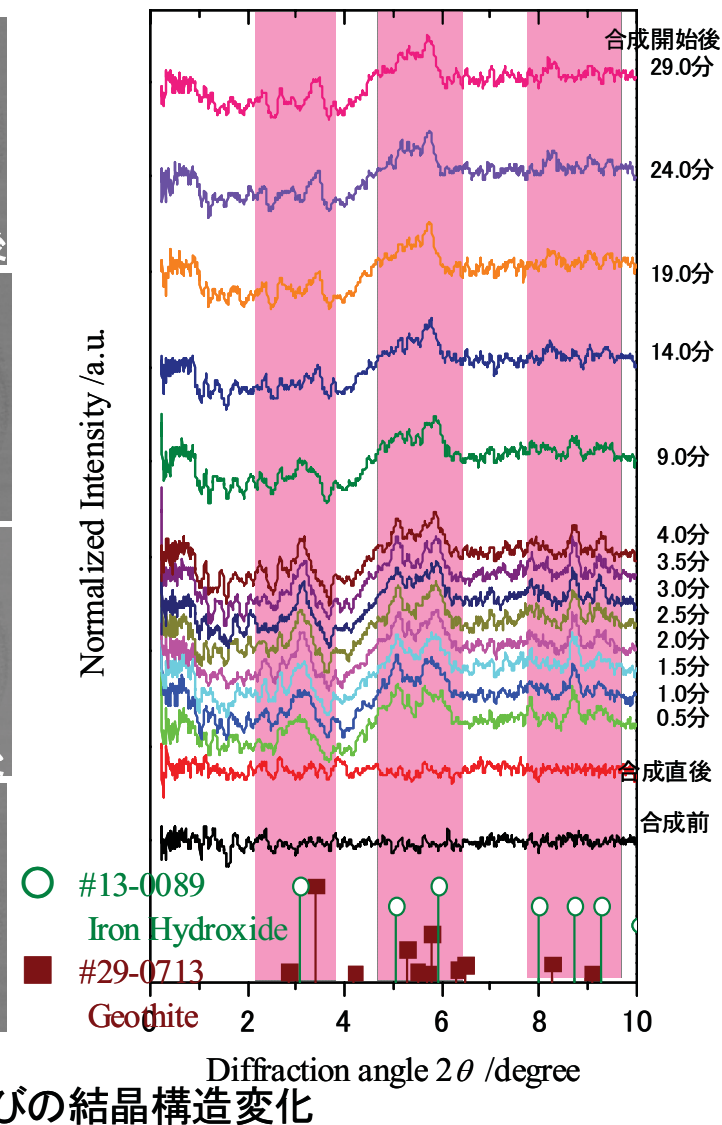
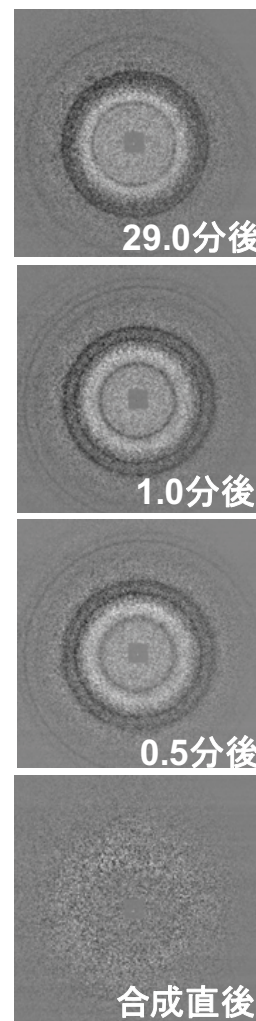
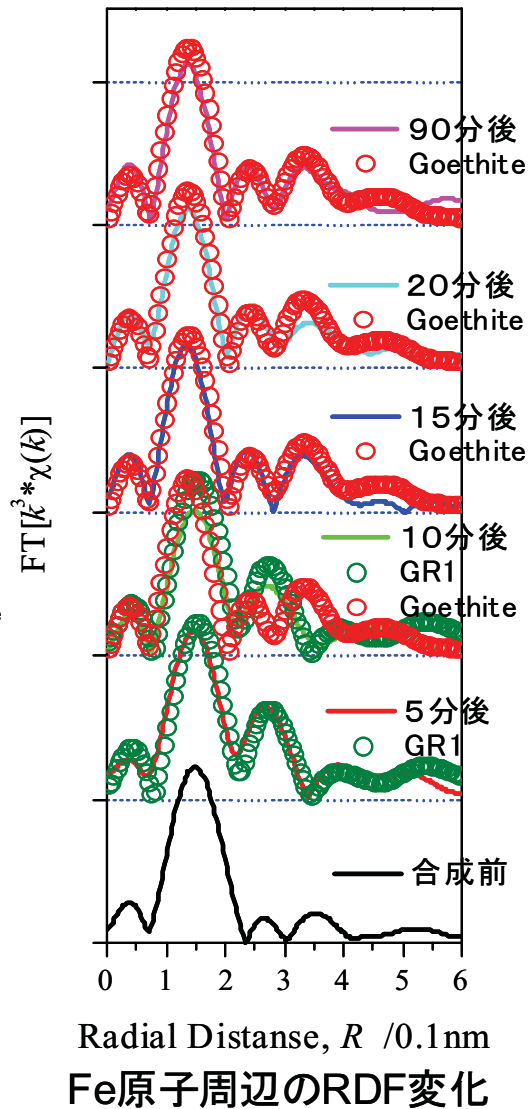
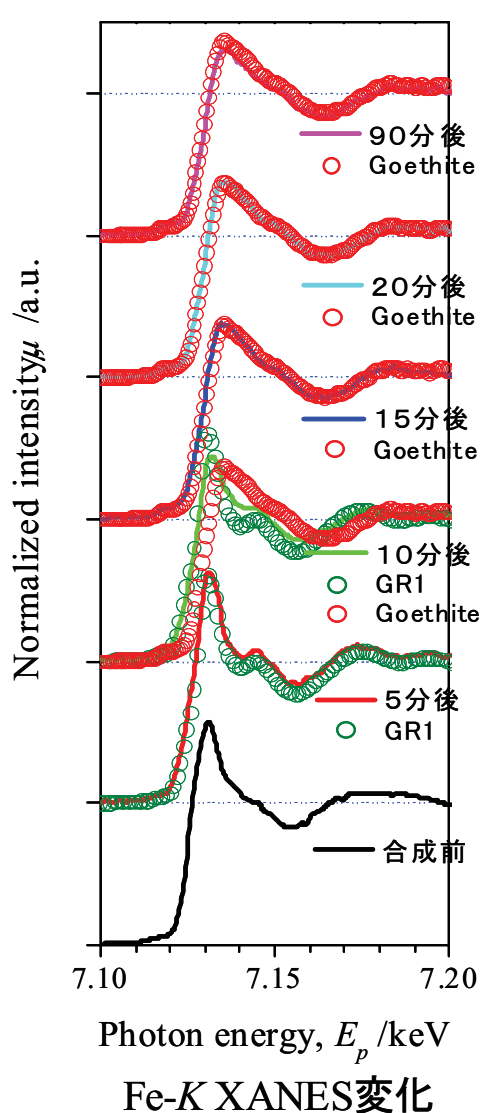
人工さびの生成過程観察⇒耐候性鋼の機能向上



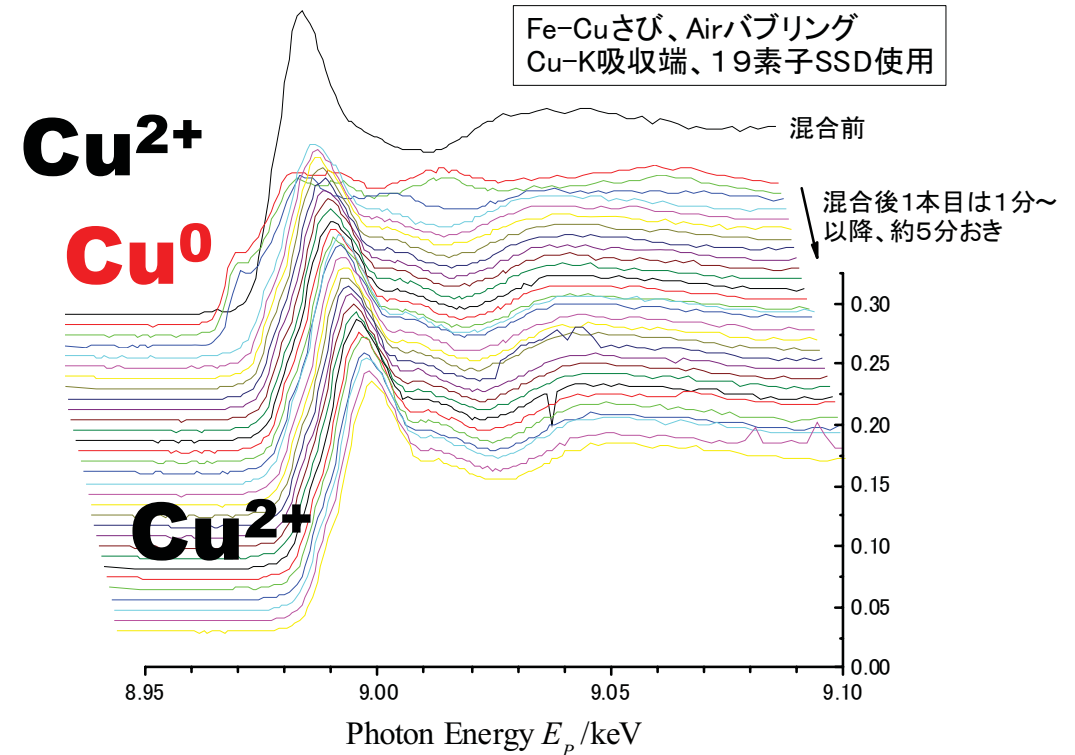
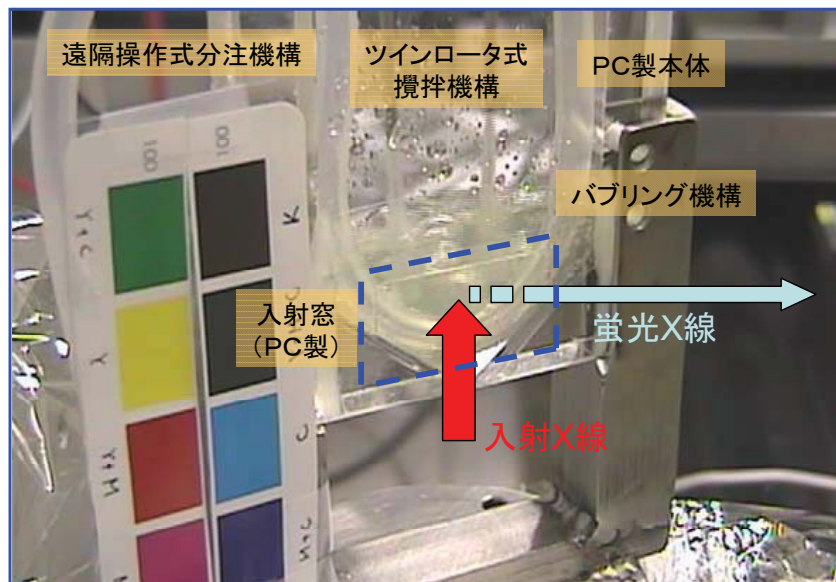
XAFSは対象原子の吸収端近傍でエネルギーを掃引し詳細な吸収スペクトルを取得する。化学状態(価数)や局所構造を解析することができ、非晶質や微量元素にも適応できる。耐候性鋼の機能向上に寄与すべく、さび生成挙動と実用レベルの添加量における合金元素の作用機構の解明を目指して、人工さびを生成しながらの*in situ* XAFS測定を行った。

**Quick scan XAFS + 反応セル + 19素子Ge-SSD で
主成分および合金元素の*in situ* XAFS測定を実現！**

主成分Fe: (初期) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$



微量添加Cu: (初期) $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$

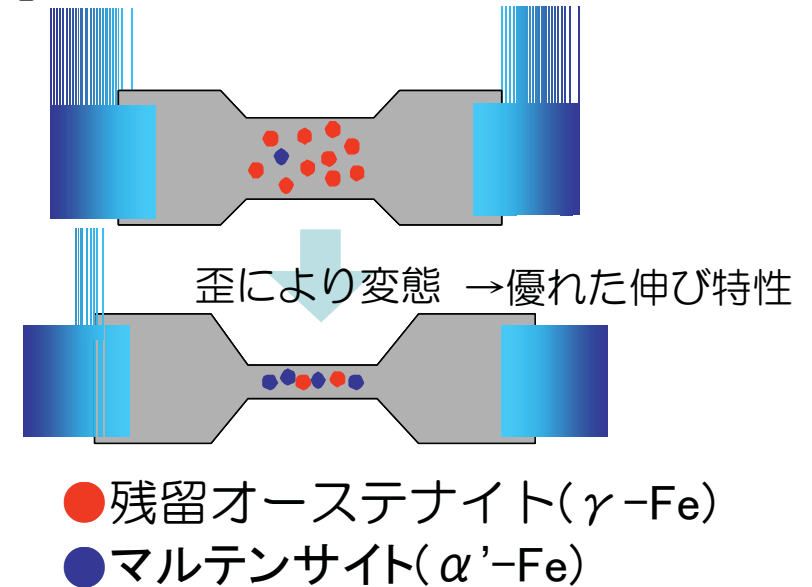


人工さび中微量Cuの*in situ* XAFS
測定結果 (Cu/Fe=0.01)

実用濃度 (Cu/Fe=0.002)
まで測定可能
⇒耐候性鋼開発にフィードバック

変形・時分割...*in situ* XRD

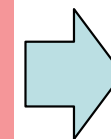
TRIP鋼中残留 γ 分析⇒高強度ハイテンの開発



XRDは結晶構造解析(定量・定性)や残留応力・局所歪の解析ができる。高エネルギー利用*in situ* XRD測定により、変形下での薄板鋼板中残留 γ の定量をBL16B2で行った。

<放射光を活用するメリット>

1. 鋼板(数mm厚)のバルク構造評価 (残留 γ 量定量)
2. 多形状(板材以外)の鋼板を評価
3. 動的・連続的なデータ取得

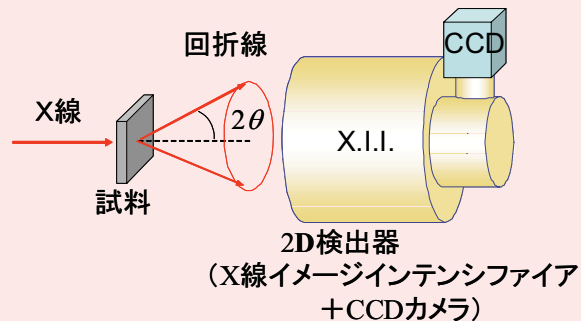


高エネルギー
X線回折
(2次元検出器
利用透過法)

ハイテンの残留 γ 量評価

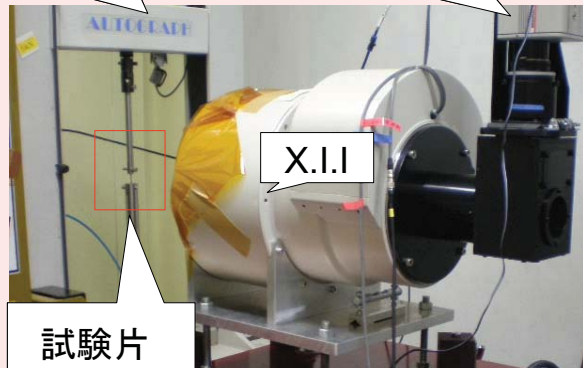
実験手法

産業利用専用ビームラインBL16B2
エネルギー：50~60 keV
1mm厚の鋼板の透過率：約20~40%



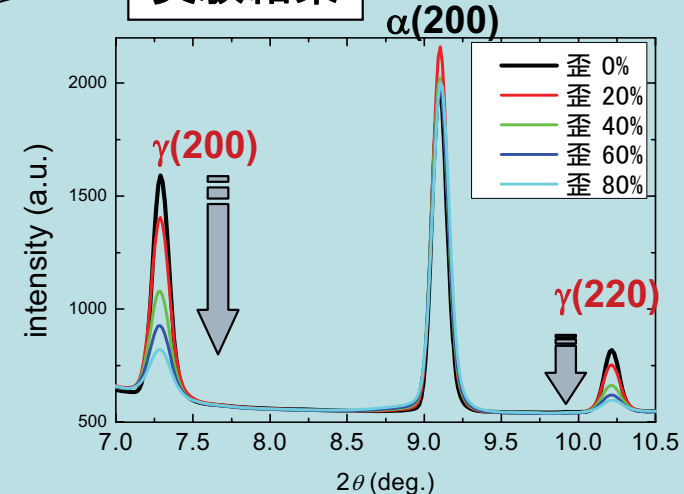
引張試験機

CCDカメラ

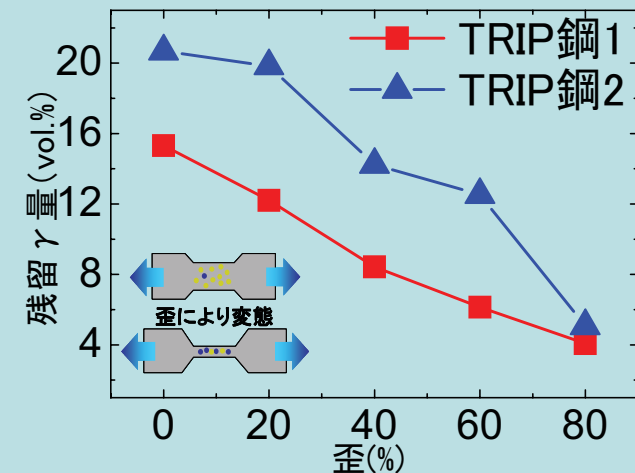


試験片

実験結果



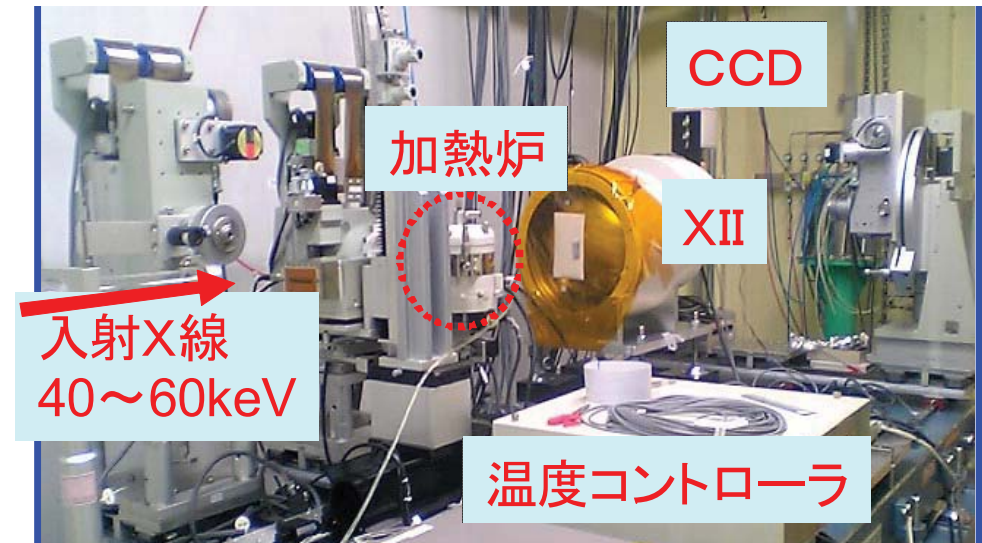
引張試験中のTRIP鋼のXRD測定結果



引張試験によるTRIP鋼の残留 γ 量

材料の強度と組織（残留 γ 量）の相関を定量的に把握することに成功
⇒材料開発にフィードバック

鋼板表面スケールの生成挙動観察⇒鋼板の表面品質改善



XRDは結晶構造解析(定量・定性)や残留応力・局所歪の解析ができる。
高エネルギー利用*in situ* XRD測定により、高温雰囲気中でのスケール生成挙動の観察をBL16B2で行った。

鋼板表面スケールの生成挙動観察

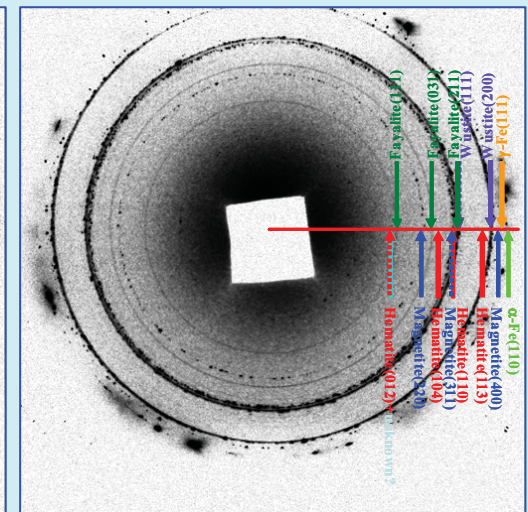
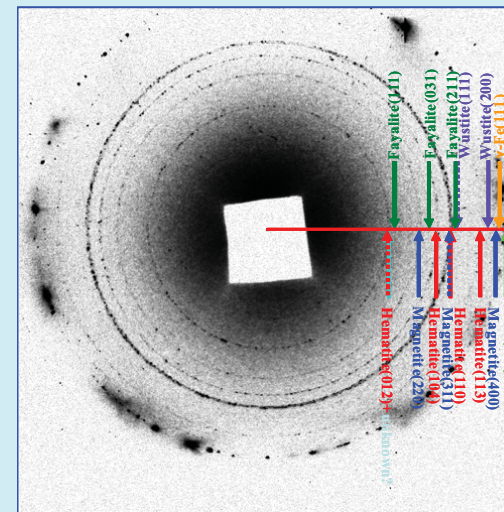
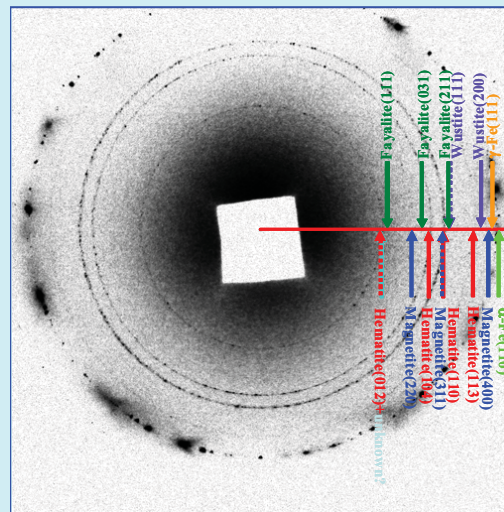
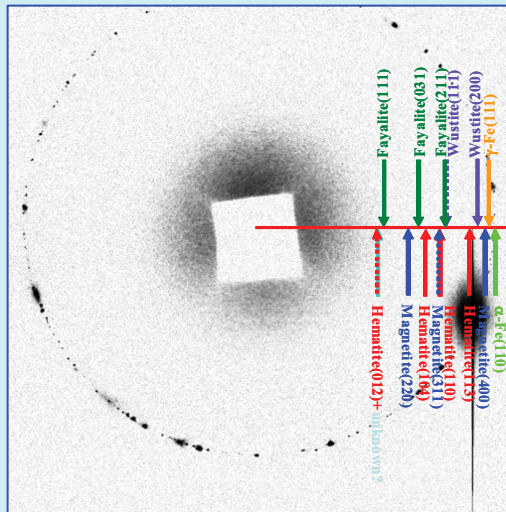
In heating XRD : 1.5%Si添加鋼、900℃保持

大気導入前 (Ar充填)

大気導入後 1分経過

大気導入後 5分経過

大気導入後 30分経過



α -Fe
結晶粒粗大化



Fe_2O_3 (ヘマタイト)
生成



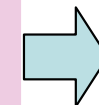
Fe_3O_4 (マグネタイト)
生成



Fe_3O_4 (マグネタイト)
 Fe_2SiO_4 (ファイアライト)
 FeO (ウスタイト)
生成

昇温および高温保持過程での連続的な酸化物生成挙動（物質、生成順序）を確認可能となった。

- 母材組成、熱処理条件（雰囲気、温度）と酸化物生成挙動の相関について確認可能
- 結晶粒粗大化、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変化も同時に確認可能



スケール性状把握・
制御に知見を生かす。

- 人工合成したさび試料の*in situ* XAFS解析により、緻密化作用を解明して、新型耐候性鋼板の開発に活用した。
⇒高速道路橋梁などに採用（20橋以上）
- ハイテンやCu添加鋼などの特徴的な材料について、放射光の特性を活かしたXRDとXAFS解析を行い、特性発現機構の解明と材料開発指針の導出を行った。
⇒1470MPa級ハイテンの実用化
- *in situ*透過モードXRDにより、鋼板表面スケールの生成挙動を直接観察して、表面品質の改善に活用した。
- 今後の活用スタンス
 - 実環境模擬雰囲気（*in situ*測定）
 - 動的観察（時分割測定）
 - 微量、微小、微細への対応（実用材への適用）