

UDC 548.526:546.811
539.184.56
669.15'74.017.3-179

粒界拡散のマイクロオージェ解析

Analysis of Grain Boundary Diffusion by Micro-Auger Spectroscopy

石田 洋一*・飯田 文雄**・古山 直行**・清水 肇***

Yoichi ISHIDA, Fumio IIDA, Naoyuki KOYAMA and Hajime SHIMIZU

1. はじめに

粒界拡散定数の測定は、これまで専らアイソトープトレーサー法でなされてきた¹⁾。この方法には、いくつかの根本的難点がある。まず、測定されるのは粒界近傍の溶質濃度分布で、これをFisher, Whipple等の解で解析するのだから体拡散がおこる温度に限られている。粒界拡散現象が重要なのは、一般にこれよりひくい温度であるが体拡散とちがってArrhenius式がなりたつという保証がないから高温からの外挿は危険である。第二に、トレーサー法で求まる値は粒界拡散定数そのものではない。粒界の有効巾 δ と粒界偏析係数 C_{gb}/C_e が含まれている。両者ともに温度依存性があるし、溶質濃度も影響する。粒界拡散機構を原子的尺度で理解するためには、これら因子を別々に測定できる新しい手法の開発が急務である。マイクロオージェ法は²⁾はこれに応えるものとして期待される。粒界拡散定数を直接測定できるだけでなく、アルゴンスパッタリングにより表面を薄くはぎとって δ や C_{gb}/C_e 比を測定できる。本報告はこの手法の有効さを試した第一報である。実験に用いた合金は鉄-3%マンガン合金、500°C附近で焼戻すと著しく粒界脆化する鋼種である³⁾。この合金の表面から脆化元素のひとつとされている錫を拡散侵入させ、液体窒素温度で破断し、粒界にそった濃度勾配を測定した。錫のオージェ電子検出感度は高く、空気中で割った面でも測定できるばかりでなく錫のイオン剝離効果が鉄のそれと近く、いわゆる選択スパッタリング効果も少ないので、深さ方向分布を測定するうえでも有利である⁴⁾。

2. マイクロオージェ分析法

オージェ電子は試料に電子線やX線を照射した際に発生する二次電子のひとつである。量的には少ないが、各原子の電子構造に固有のエネルギーをもっているから分析に使える。錫原子の場合、核外電子軌道M準位の空孔をN準位の電子が埋め、その際N準位の電子がオージェ電子として放出されるものが重要で

$E_{MNN} \approx 420\text{eV}$ 低エネルギー電子であるから表面から2~5原子層の濃度を測定できる⁵⁾。入射電子線径は従来0.1mmの程度であったが、最近、走査電顕の銃を用い1 μ 程度に絞れるようになった⁶⁾。

3. 試料

実験に用いたのは高マンガン鋼で表1の組成をもつ。

表1.. 試料の組成

C	Si	Mn	P	S	その他
0.10	0.44	3.39	0.009	0.015	<0.05 (%)

この合金は非脆化材でも旧オーステナイト粒界にそって破壊することが知られており⁴⁾ 錫拡散の有無が影響しないので都合がよい。この合金の旧オーステナイト粒界へのP, Sb, Sn, As, 等の偏析が焼戻し脆化の主原因とされ、最近オージェ分析法による研究が盛んにおこなわれた⁷⁾。

試料は高周波溶解し、圧延して12mm厚の板材とし、1,200°C、で30分焼鈍し、粒径約100 μ の粗粒組織にした。これを水冷し、620°Cで60分焼戻した後500°Cで120分脆化処理した。これから10mm×10mm×55mm, 2mmV, ツチシャルピー試験所を作成した。硫酸系のメッキ浴⁷⁾中で表面に錫電着した後図1に示した応

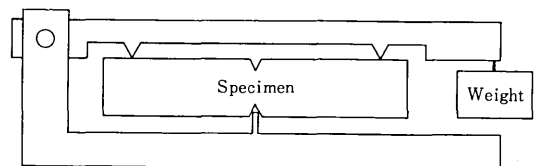


図1 応力印加装置

力印加装置にセットし、真空あるいはアルゴンガス中で200~400°Cに、10分~10日間放置し、試料表面から錫を拡散侵入させた。印加応力はノッチ底の一端で30g/mm²の引張り、他端で30g/mm²の圧縮である。拡散焼鈍後試料を液体窒素中で割り、直ちにアルコールに浸し加熱した。試料温度70°Cになったところで取出し支持台にとりつけ直ちに排気した。

* 東京大学生産技術研究所 第4部

** 東京大学大学院生

*** 工業技術院、電子技術総合研究所

研究速報

4. 実験方法

用いたオージェ分析装置はシリンドリカルミラー型²⁾分析に先立ち5~10時間、装置を150°Cに加熱し、10⁻⁹Torrの真空にして測定した。電子銃の印加電圧は10KV、ビーム径は1μ、試料電流は1~3×10⁻⁷Aであった。オージェスペクトルの1例を図2に示す。同一

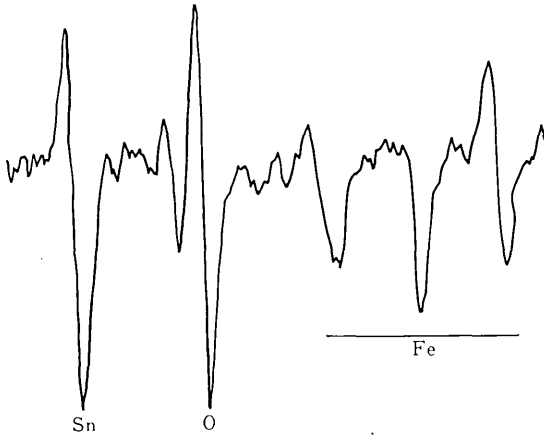


図2 オージェスペクトルの1例

の粒界につき試料表面と垂直にスペクトルを調べ錫の濃度勾配を測定した。

5. オージェスペクトルの解析

他元素のスペクトルが重なっていたり、電子状態に大巾な変化がないかぎり、オージェピーク強度Iと濃度Cとは比例する。錫の破断面における濃度を次式で

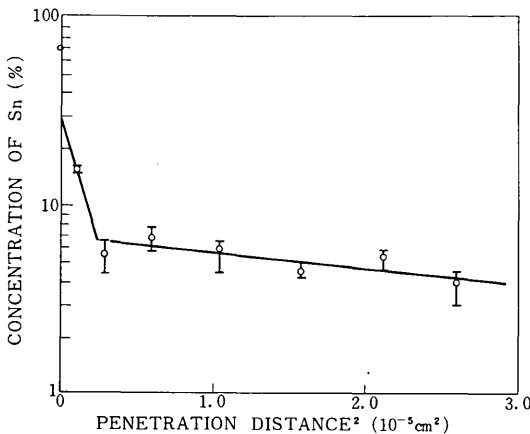


図3 スズ濃度の深さ方向分布

求めた。この式は錫濃度がひくい場合に成立つ。

$$C_{sn} = \alpha I_{sn} / (\alpha I_{sn} + I_{fe}) \dots\dots\dots(1)$$

ただし定数α(=0.43)は電着錫と試料中央部で錫濃度零の位置の鉄のスペクトルより求めた。錫は420eVにあるMNNの最大のピーク。鉄はLMMの3ピークのうち右端のもの(700eV)を用いた。低エネルギー側の2ピークはマンガンのピークと重なるためである。各スペクトルで得たC_{sn}を試料表面からの距離の二乗の関数として表示した。図3はその1例である。

$$\ln C_{sn} = K - x^2 / 4 D_{gb} \cdot t \dots\dots\dots(2)$$

この式は下記の粒界拡散式で粒内への拡散流失を記述する第二項が第一項に対して無視できるときに成立つ。

$$\partial c / \partial t = D_{gb} (\partial^2 c / \partial x^2) + D_e / \delta (\partial c / \partial y)_{x=0} \dots\dots(3)$$

鉄中の錫の体拡散は300°Cに外挿すると10⁻²¹cm²/sec³⁾したがって1時間の拡散焼鈍では√D_et ≈ 0.2Åにすぎず、この温度範囲では体拡散項は無視できると考えられる。

6. 実験結果

図3にみられるように錫濃度は20%以下の範囲で(2)式の直線近似が成立つことがわかる。そこでD_{gb}を勾配から求め、自己拡散定数⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾と比較したのが図4で

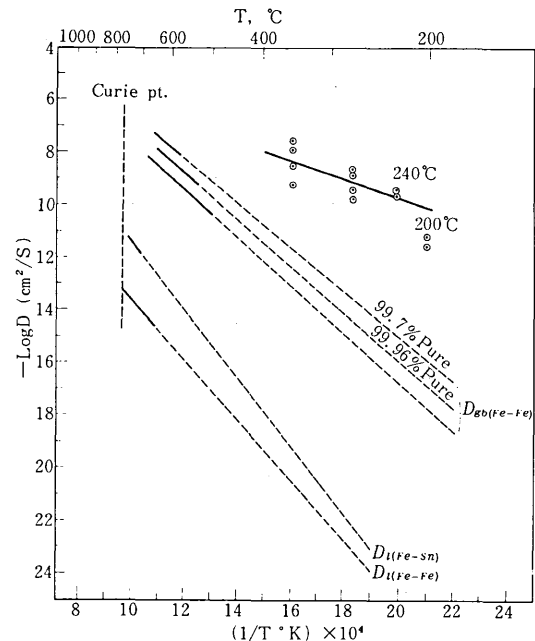


図4 拡散定数の温度依存性

ある。破線で示したのは外挿しているからで実測値は真線部分に限られる。ただし鉄の粒界自己拡散定数は粒界巾を5Åと仮定している。D_{gb}は同一試料でも粒界によって差があることがわかる。印加応力の影響はみ

られない。全体として、粒界自己拡散定数と比較して300°Cで 10^6 程度大きいことがわかる。勾配からみて錫の粒界拡散が鉄のそれより早いのは活性化エネルギーが小さいからで、活性化エントロピー項は鉄のそれよりむしろ小さいことがわかる。

7. 考 察

粒界拡散定数は錫濃度20%以上の領域で、20%以下の領域のそれより約2ケタ近く小さい。この領域では錫濃度がたかいために(1)式の近似がよくないが粒界構造が変化して多層偏析になっている可能性がある。SeahとHondros⁹⁾は錫が多層偏析しやすいことを報告している。粒界厚さ δ の正確な評価は今後の課題である。粒界面をアルゴン銃に対し一定の角度にする必要がある。錫濃度20%以下の領域で(2)式が成立したことは地の転位やサブ粒界に沿った拡散が旧オーステナイト粒界に沿ったそれに対し無視できる程度であることを意味していると思われる。粒界拡散定数 D_{gb} は粒界毎にちがった。同様な傾向をJoshi¹²⁾は480°CにおけるSbの偏析に認めたが、600°Cにおける錫の偏析⁹⁾にはみられなかった。これは測定温度がたかいたためとも考えられる。試料破壊前に電子チャンネルングパターンで方位関係を調べておき、脆性に対する粒界構造の影響を調べる実験が必要である。

粒界拡散定数が溶質の種類によってケタ違いなことは鋼の粒界におけるSb, Ag, Ni, などの拡散でも報告されている。¹³⁾しかしこの原因が δ や C_{gb}/C_e 比に由来するみかけのものでないことを示したのはこれがはじめてであろう。ここに体拡散との本質的なちがいがあ。鉄の粒界自己拡散は錫添加で妨害されることが知られており¹⁴⁾相互作用が著しい。錫粒界拡散定数のみかけの活性化エネルギーが小さいことは粒界にある錫が周囲とゆるく結合して、このため拡散しやすくなっていることを予想させる。アルミニウム合金の粒界につよく偏析した錫原子が孤立原子のそれに近い電子状態・熱振動状態にあることは最近メスバウアー効果でも見出されており¹⁵⁾本合金でもこのような状態になっているかどうか興味もたれる。

8. む す び

以上、高マンガン鋼の旧オーステナイト粒界に沿った錫の拡散をマイクロオージェ法で解析し、この手法

研究速報を粒界拡散定数測定に用いるうえでの問題点を調べてみた。その結果、この手法は0.5 T_m 以下の温度における粒界拡散定数を直接測定できるだけでなく、粒界層の厚さなど粒界構造の変化も区別して解析できることが示された。測定された錫の粒界拡散定数は鉄の自己拡散の外挿値より何ケタも大きく、粒界拡散が溶質の種類と濃度により大巾に異なること、また粒界の種類によっても二ケタ程度異なることが示された。したがって電子チャンネルングパターンを併用すれば、粒界拡散の機構を粒界構造と結びつけて理解できると思われる。現在、高純度鉄—錫系という、より基本的な合金系でこの解析を試みている。次報の課題である。

試料を提供し、研究に協力いただいた日本鋼管、田中淳一、新倉正和両氏に感謝する。

(1976年3月23日受理)

参 考 文 献

- 1) H. Gleiter and B. Chalmers: 「High-Angle Grain Boundaries,」 *Progress in Materials Science* 16 p77. (1972)
- 2) T. Inoue, S. Horiuchi, H. Imai, H. Shimizu and T. Ishida: *Japan J. Appl. Phys. Supplement* 15 63(1976)
- 3) たとえばH. Shimizu, M. Ono, K. Nakayama and M. Yamada: *Japan J. Appl. Phys. Supplement* 2 351 (1974)
- 4) 天明玄之輔, 田中淳一, 山田真: 「鋼中微量元素の偏析と粒界脆化」 *日本鉄鋼協会*, p67 (1976)
- 5) M. P. Seah and E. D. Hondros: *Proc. R. Soc. London A33 S* 191 (1973)
- 6) H. G. Suzuki and M. Ono: *Trans. ISIJ*, 12 251 (1972)
- 7) 小川芳樹: *金属表面処理*, 興学館, 134. (1958)
- 8) D. Treheux, D. Marchive, J. Delagrangé and P. Guiraldenq: *C. R. Acad. Sc. Paris* 274 1260 (1972)
- 9) P. Guiraldenq, and P. Lacombe: *Acta Met.* 13 51 (1965)
- 10) D. W. James and G. M. Leak: *Phil. Mag.* 12 491 (1965)
- 11) C. Leymonie and P. Lacombe: *Rev. Metall.* 57 285 (1960)
- 12) A. Joshi: *Scripta Met.* 9 251 (1975)
- 13) T. J. Renouf: *Phil. Mag.* 22 359 (1970)
- 14) F. Thümmler: *Planseeberichte* 6 2 (1958)
- 15) Y. Ishida and T. Ozawa: *Scripta Met.* 9 1103 (1975)