

純鉄の結晶粒界にそった錫とクロムの 拡散の粒界構造依存性

—マイクロオートラジオグラフィによる解析—

The Effect of Grain Boundary Structure on the Diffusion of Tin and

Chromium Atoms Along the Boundaries of Pure Iron

An Analysis by Micro-Autoradiography

石田 洋一*, 斎藤 秀雄*, 森 実*, 山本 敏行**

Yoichi ISHIDA, Hideo SAITO, Minoru MORI and Toshiyuki YAMAMOTO

1. 緒 言

マイクロプローブオージェ分析 (EMAS)¹⁾ やメスバウアー効果²⁾ による粒界拡散の研究は、これまでの標準的測定手段であったマイクロオートラジオグラフィの有用性を見直すものであった。従来、オートラジオグラフィの難点は放射線の飛程がもたらす分解能の低さにあったが、EMASとの併用はこの欠点をもはや重大なものではなくしてしまったからである。EMASはなんといっても破壊的手法で粒界にそって破断したという保証がないと危ないという欠点があるし、メスバウアー効果は粒界偏析が前提となる。いずれもオートラジオグラフィのようなできあがった手法と比較することが重要である。電子チャンネルングパターンで直径10 μm 程度の結晶の方位を比較的容易に測定できるようになった³⁾ ことも、この方法で粒界拡散の粒界構造依存性を調べる途をひらいた点で意義深い。

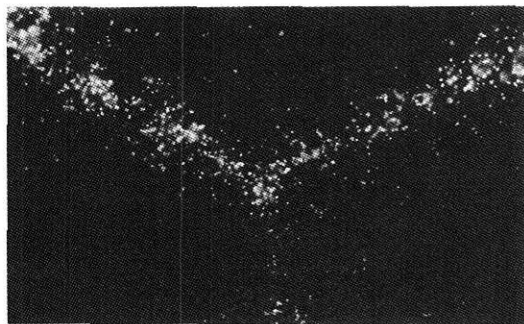
今回調べた錫とクロムはそれぞれ鉄鋼の粒界を脆化す

る元素、脆化に敏感にさせる第三元素として知られており、すでにEMAS^{1,4)} やメスバウアー効果²⁾ による解析がおこなわれた系である。前者は粒界拡散定数が鉄の自己粒界拡散のそれと比較して何ケタも大きく¹⁾ 後者のそれは逆に鉄のそれより小さく^{4,5)} く、対照的な挙動が予想される。

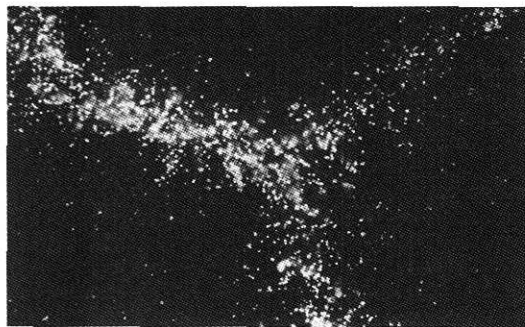
このような研究から、たとえば強い集合組織を作って小角粒界ばかり含む材料や、表面近くの粒界を適当な元素の粒界拡散侵入、あるいは滲出で処理した材料がどの程度有効であるか評価でき、将来の材料設計に対する指針を見出すことができると期待される。

2. 試料と実験方法

Johnson-Matthey社の高純度鉄(99.99%)を圧延し厚さ1.5~3.0mmの板にしてから900 $^{\circ}\text{C}$ で5時間焼鈍し、粒径約200 μm の試片を得た。この試片の表面に約20~30 μCi の $^{119\text{m}}\text{SnCl}_2$ 、0.5N $\cdot\text{HCl}$ 溶液あるいは10~20 μCi 程度の $\text{Na}^{51}\text{CrO}_4$ 、0.9%NaCl溶液を滴下し、



(a) Fe- $^{119\text{m}}\text{Sn}$, doped at 500 $^{\circ}\text{C}$, 240 hrs



(b) Fe- ^{51}Cr , doped at 600 $^{\circ}\text{C}$, 255 hrs

Photo 1 Autoradiographs of grain boundary triple points for $^{119\text{m}}\text{Sn}$ and ^{51}Cr .

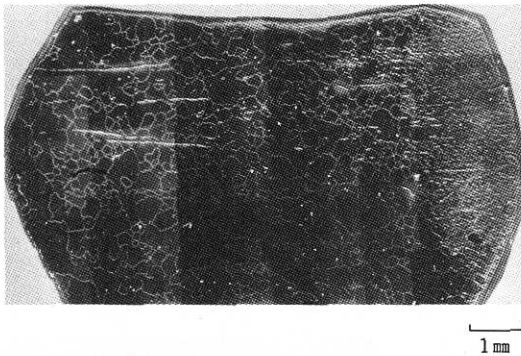
* 日本電子株式会社

** 東京大学生産技術研究所 第4部

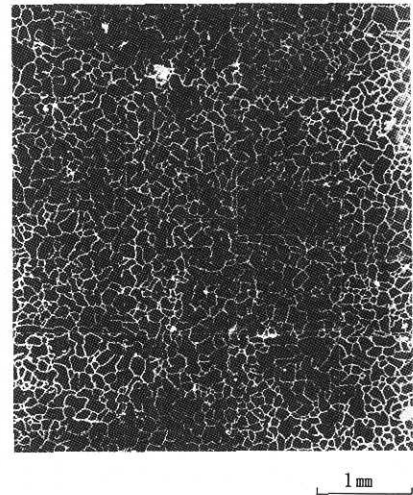
Table I Principal Outout Radiations

^{119m}Sn	decay fraction (%)	energy (KeV)	range in emulsion (μm) *
I. C. electron	84.0	19.6	2.1
	29.6	36.1	5.5
	58.0	60.9	13.5
	12.4	64.0	17.6
	3.2	24.3	3.15
Auger electron	1.1	26.0	3.55
	14.0	25.2	180.0
KX-ray	7.0	25.0	170.0
	3.5	28.5	100.0
	0.9	29.1	110.0
	16.0	24.0	157.0
γ -ray			

^{51}Cr	decay fraction (%)	energy (KeV)	range in emulsion (μm) *
Auger electron	56.1	4.4	0.17
	12.4	4.9	0.2
KX-ray	19.4	4.9	5.0
	2.2	5.4	6.4
γ -ray	9.0	320.0	7.2×10^4

* The ranges of X and γ -rays are half values

(a) Fe- ^{119m}Sn , doped at 500°C for 120 hrs.
Surface layer is removed by about 30 μm .
Exposure time, 213 hours.



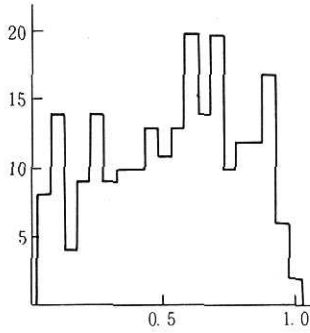
(b) Fe- ^{51}Cr , doped at 600°C for 255 hrs.
Surface layer is removed by about 15 μm .
Exposure time 139 hours.

Photo 2 Autoradiographs using ^{119m}Sn and ^{51}Cr that show the behavior of grain boundary diffusion of tin and chromium into pure iron.

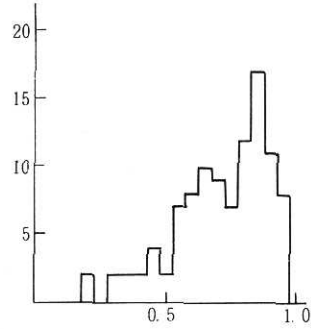
乾燥後、乾水素気流中 300~600°C で拡散焼鈍させた。表面をエメリー紙、バフの順で 10~15 μm 研磨し、その上に厚さ約 0.1 μm のコロジオン分離膜をつけストリップ式原子核乾板 (Fuji G-OS, 厚さ 15 μm) をかぶせ 1°C、温度 70% の冷暗室で 6~10 日露光させた。 ^{119m}Sn および ^{51}Cr より放出される放射線とその飛程は Table I. に示されている。黒化に主として寄与するのは ^{119m}Sn で、内部転換電子で飛程が大きいものが多いため ^{65}Zn ⁶⁾

などとくらべて、ひろがってみえる。一方 ^{51}Cr ではオージェ電子の飛程が 0.2 μm 程度で良好な像が可能であるが、結果は Photo 1(b) にみられるように 15~17 μm 程度の黒化領域のひろがりが見られる。この温度、拡散時間では $(t \text{ Dg})^{1/2} \approx 0.3 \mu\text{m}$ であり体拡散によるひろがりは無視できるので X 線による黒化が観察されていると考えられる。黒化銀粒子密度 ρ は試料表面からの距離によって著しく変化し、このため試料の両端で黒化度が異なる。

研究速報



(a) Fe-^{119m}Sn doped, 500°C × 240hr, surface removed by 20 μm.



(b) Fe-⁵¹Cr doped, 600°C × 255hr, surface removed by 8 μm.

Fig. 1 Histogram of $\rho_{\min} / \bar{\rho}$ for ^{119m}Sn (a), and ⁵¹Cr (b) in the boundary of pure iron.

標準化するため粒界三重点近傍で三本の粒界に沿って黒化銀粒子密度を測定し、最小値を平均値で除した値 $\rho_{\min} / \bar{\rho}$ を粒界ごとに生ずる優先拡散度のちがいの指標とした⁶⁾。一方、電子チャンネルングパターンをそれぞれの結晶粒で撮り、方位関係を計算してそれぞれ粒界構造を判定した³⁾。使用したのは日本電子 JEM-50A / SDS-S である。

3. 結果と考察

Photo 2(a),(b)は、それぞれ ^{119m}Sn と ⁵¹Cr を表面から拡散侵入させ、表面層を 8 ~ 20 μm 除去して撮ったオートラジオグラフの写真であり、いずれも粒界に沿って優先拡散が著しいが一見して ⁵¹Cr の方はどの粒界にも同程度に拡散しているのに対し ^{119m}Sn では粒界による差が著しい。優先拡散のある粒界が途中で絶えたり、実は三重点なのに単に折れ曲がってみえたりしている。これをもって定量的に示すために 150 ~ 200 個の粒界三重点につき上記 $\rho_{\min} / \bar{\rho}$ を測定して頻度分布を調べたのが Fig. 1 (a), (b) である。横軸の原点は三重点で会合する三つの粒界のうちの一つで優先拡散が全くみられなかった場合、逆に横軸の 1 は三つの粒界の黒化度が全く等しかった場合に相当する。Photo 1 (a), (b) に示されるようにオートラジオグラフを高倍率の反射顕微鏡で焦点を膜面下端、保護膜との界面近くにして撮影すると焦点深度が浅いため膜面下部の銀粒子だけが鮮明に光ってみえる。粒界に沿って幅 7 μm 範囲の三重点中心部より 15 μm 以上はなれた地域で黒化銀粒子密度を数えた。頻度分布からみて明らかに錫はクロムより粒界ごとの拡散度の差が大きい。錫の拡散が鉄の粒界自己拡散のそれとくらべてずっと早いことにもこれは関係しているであろう。EMASで測定された拡散定数の粒界ごとのバラツキ¹⁾がこれに対応し

Table II Boundaries in a recrystallized pure iron sheet (grain diameter ~ 200 μm)

Σ values	number	ratio(%)	random ratio(%)
1	27	7.0	2.3
3	14	3.6	1.8
5	2	0.5	1.2
7	8	2.1	1.0
9	4	1.0	1.0
11	4	1.0	0.8
13	2	0.5	0.7
15	6	1.5	0.9
17	2	0.5	0.6
19	2	0.5	0.6
21	4	1.0	0.7
23	3	0.8	0.5
25	3	0.8	0.5
others	307	79.1	89.7

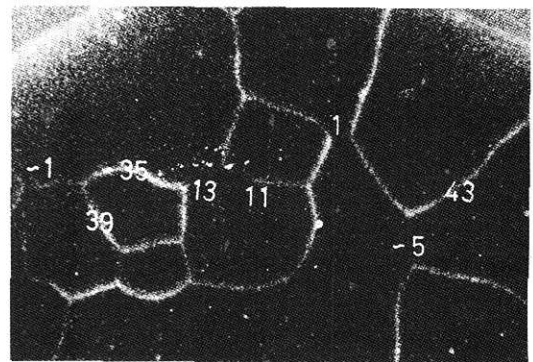


Photo 3 Autoradiography of a specimen doped with ^{119m}Sn at 500°C, for 240 hrs. Surface layer is removed by about 20 μm. Exposure time is 20.5 hours. Numbers are Σ values of the boundaries

ていることは確かであろう。ではどのような粒界が高い拡散定数を示し、どの粒界が優先拡散しにくいのか。この問いに答えるためには、この試料における粒界の頻度分布が示されねばならない。Table II は 388 個の結晶粒界について両側の結晶の電子チャンネルングパターンを撮り方位関係を解析し、 Σ 25 以下の対応方位関係に所属するものを選びだしたものである。各対応方位関係の範囲としては Brandon の仮定⁷⁾ $\Delta\theta = \pi/12(\Sigma)^{-1/2}$ を採用した。右から 2 列目はこの試料における各対応粒界の頻度を示したもので、右端は森⁸⁾ の計算したランダム分布の値である。比較してみてもこの試料は小角粒界と双晶境界がランダム分布のそれぞれ 3 倍、2 倍程度多いだけで他の対応関係は殆どランダム分布と差がない。きわめて均質な分布をもつ試料であることがわかる。面心立方金属の集合組織の著しい材料などではこの分布はかなり異なることが知られている。⁹⁾ とすると錫の粒界拡散のちがいは対応関係が主なのではなく、これ以外の粒界で生じている差である。これを検討するには個々の粒界につき優先拡散度と方位関係をつきあわせて調べなければならない。Photo 3 は Photo 1 (a) の一部につき拡大して示した 1 例で粒界上の数字はそれぞれ Σ 値を示したものである。数字のまゝに波線があるのは Brandon の方位範囲 $\Delta\theta$ から 2 度以内はみだした場合を示してある。まず気付くのは対応方位関係の範囲にあっても Σ 値が大きいものは優先拡散が十分生じていることで、高次の対応関係は粒界拡散にとっては障害となっていないことがわかる。次に気付くのは小角粒界や Σ 5 方位関係からのずれが Brandon の方位範囲 $\Delta\theta$ より大きくても効果がみられることで、重要な対応関係については範囲をひろげて考える必要があることが示唆される。いうまでもなく $\Delta\theta$ には異方性があるはずで各対応関係についてこれが測定される必要がある。粒界面の方位によるちがいも無視できない。Photo 3 の Σ 11 粒界の左上部で優先拡散がみられないのはこれが原因とも考えられよう。問題はこれらに含まれないが優先拡散の弱い粒界の存在である。Photo 3 の A はこの 1 例で、この粒界では 1° 以下の精度で $\{101\}$ 軸同志が平行

だという特徴がある。このような低指数軸の平行関係は準規則粒界に特有な性質で、錫の粒界優先拡散数が多いの粒界で異なるのはこの程度の粒界で差異を生ずるためであることがこれから推論される。双結晶による粒界拡散実験は特定の低指数軸を回転軸とする双結晶でおこなわれることが多いが¹⁰⁾ この種の粒界では優先拡散が他の一般の粒界のそれより全体として低いことに注意する必要があることがわかる。

6. 結 論

純鉄結晶粒界に沿った錫とクロムの拡散の方位関係依存性をマイクロオトラジオグラフィと電子チャンネルングパターンで調べることにより、粒界拡散の粒界構造依存性が拡散元素により異なること、とくに錫においてマイクロプローブオージェ分析で示されたような粒界毎の拡散定数のちがいが実際に存在することが示された。これらの分析より粒界拡散には対応粒界以外の規則粒界の影響もつよいことが示され、今後この線にそった解析が必要ことが判明した。
(1977年10月6日受理)

参 考 文 献

- 1) Y. Ishida, F. Iida, N. Koyama and H. Shimizu: Scripta Met., 10 1021 (1976)
- 2) 小沢孝好, 石田洋一, : 日本金属学会 秋期講演会 概要集 258 (昭和52年10月)
- 3) M. Mori and Y. Ishida (to be published)
- 4) 古山直行, 石田洋一, : 日本金属学会 秋期講演会 概要集 256 (昭和52年10月)
- 5) A. Huntz, M. Aucouter and P. Lacombe: C. R. Acad. Sc. Paris, 265 554 (1967)
- 6) Y. Ishida, T. Inoue, T. Yamamoto and M. Mori: Metal Science, 11 424 (1976)
- 7) D. G. Brandon: Acta Met., 14 1479 (1966)
- 8) 森 実: 博士論文 (東京大学工学部金属材料工学課程, 昭和52年3月)
- 9) N. Koyama, H. Shimizu, Y. Ishida and T. Yamamoto: (to be published)
- 10) J. Herbeval, M. Biscondi and C. Goux: Mem. Sci. Rev. Met. 70 39 (1973)