

討24

粒界偏析の形態と状態の解析

東京大学生産技術研究所 石田 洋一

I. 緒言.

オージェ分析法により飛躍的に発展した粒界偏析・脆化の研究はオミ元素の存在下で脆化元素の濃度と脆化度との関係が必ずしも一義的でないという報告⁽¹⁾⁽²⁾があらわれるにおよんで曲り角にさしかかった感がある。一般に脆化元素が粒界脆化をひきおこす機構として次のようなものが挙げられている。

周囲との結合力が弱い元素の偏析濃度が増えた分だけ平均の結合力が低下する。(偏析濃度説)

偏析元素が粒界に沿って均等に分布しているか断続的かで脆化度が変化する。(偏析形態説)

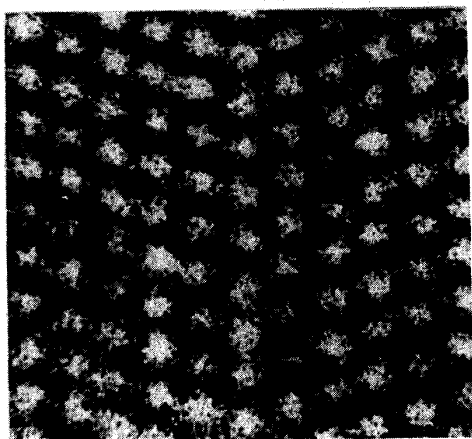
偏析元素の周囲との結合の性格や結合力がオミ元素の偏析の有無で変化する。(結合状態説)

固相自身の力学的性質が合金化や熱処理により変化したためのみかけの脆化。(双相強化説)

粒界脆化が平均の偏析濃度で記述できるのは、やはり限られた条件の範囲内であり、一般にこれを理解するためには今後、偏析元素の粒界面に沿った分布形態や周囲との結合状態が解析されなければならぬ。ここでは粒界偏析形態のあたらしい解析法として期待される重頭格子像、および電子計算機や模型を用いた理論的解析法を紹介し、ついで粒界結合状態の解析例としてメスバウアー効果を用いた研究を解説する。

2. 偏析構造の直接観察

結晶粒界における原子配列を観察する方法は近年急速な発展をとげた。高分解能電子顕微鏡による格子像の観察がこれである。これまで金属結晶の個々の原子を観察する方法としては電界イオン顕微鏡が知られており、質量分析法を組合せて粒界偏析した元素の定量がすすんでいる。⁽³⁾しかしこの方法は針状試料の表面に露出した原子のうち15%程度、特に突出したもののだけが像になっているため数原子層という狭い原子配列構造を観察することには成功していない。写真1は金の $[110]$ 傾角粒界の重頭格子

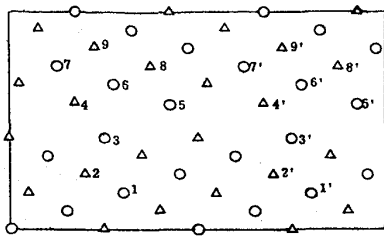


格子像の一例⁽⁴⁾であるが粒界に異種原子が偏析すると像の明るさの変化となってみえることが像計算により予想されている。偏析量がふたつ半原子層の程度にもなると格子像の消失した領域が粒界に沿って生ずることがセウミックスの粒界で報告されている。⁽⁵⁾このような場合格子像は二破のものでも十分解析ができるので応用範囲がひろい。偏析した粒界はB₂偏析した銅の粒界にファセットが多い⁽⁶⁾という報告にも示されるように必ずしも規則構造ができにくいわけではなく、偏析配列自体が規則的になっている場合があると考えられ、このようなとき回折パターンにも影響があると期待されているが⁽⁷⁾未だ報告はない。

写真1. 金の双晶境界の多破格子像⁽⁴⁾

3. 電算機や模型によるシミュレーション

電子計算機による結晶粒界構造の解析は最近非常に盛んである。使用するポテンシャル曲線にも次第に改良が加えられてきており、適当な偏析原子のポテンシャルを用いた偏析構造の計算がおこなわれている。⁽⁸⁾⁽⁹⁾図1は Weins と Weins が金の $\Sigma 5$ コインシデンス粒界 ($[100]$ 軸のまわりに 36.9° 回転した直線) に銅原子を偏析させたときのエネルギー変化を Lennard-Jones ポテンシャルを用いて



Position of Cu-Atom	Change in energy associated with introducing the copper impurity in the indicated position (k cal/g-atom)
1	2.25
2	3.70
3	2.22
4	3.72
5	3.72
6	1.91
7	2.46
8	2.47
9	2.21
At great distance from boundary	4.1

図1. 金のΣ5コインシデンス粒界の原子配列。
数字はこの位置の原子を銅原子で置換したとき右表で示すエネルギー増加がおきること示したもの。
(Weins & Weins⁽⁸⁾)

計算したもので⁽⁸⁾右側の表に図1のそれぞれの番号の金原子を銅原子で置換した場合のエネルギー値が記されている。最下段に示された固溶のエネルギー値とくらべていずれもひくく銅原子がこの結晶粒界に偏析しやすいことが示されている。一番偏析し易い位置は図1のオ6番目の原子位置で0.1 eV/atom程度のエネルギー差がある。同様な相互作用エネルギーの計算をGuyot & Simon⁽⁹⁾はアルミニウムのΣ5傾角粒界について報告している。彼等は不純物元素としてはアルミニウムより電荷が1、ひくりちの選ポテンシャルとしてはOPW法で求めた擬ポテンシャルを用いている。これらの計算は偏析濃度がひくりち場合に成立つもので、偏析濃度がたかり場合には別種の取扱が必要である。最近注目されている稠密多面体構造⁽¹⁰⁾の構成要素として偏析元素をとり入れ解析する方法が有望であろう。このような静的な計算方法でなく、個々の原子の運動をニュートン力学で解いて追跡し粒界偏析配列の発達をシミュレートする動的計算法も有望であるがまだ偏析まで扱ったものはないようである。

動的な解析法としては模型も有用である。写真2は金コロイド結晶の粒界を⁽¹¹⁾反射型金属顕微鏡で観察したものであるが粒界に径の異なる粒子が偏析している。コロイド粒子は水中でブラウン運動しているため粒子の拡散運動も盛んで、とくに粒界では配列の変化がひんげんに生じている。写真の場合には偏析粒子の径がいくらなんでも大きすぎるが適当な大きさのものを選んで粒界の片側から拡散を入れこやることができるとこの模型により不純物原子の粒界への偏析形態を見きわげることができると思われる。

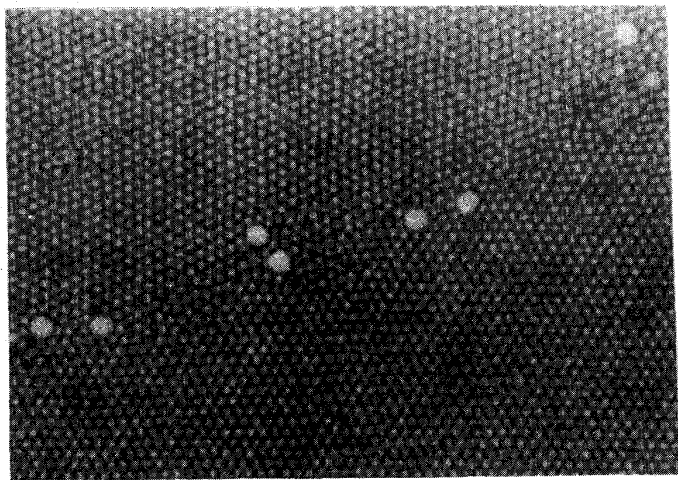


写真2. 金コロイド結晶粒界の光学顕微鏡観察。
異径粒子が粒界に偏析している。⁽¹¹⁾(×1,500)

4. メスバウア効果による粒界偏析元素状態分析.

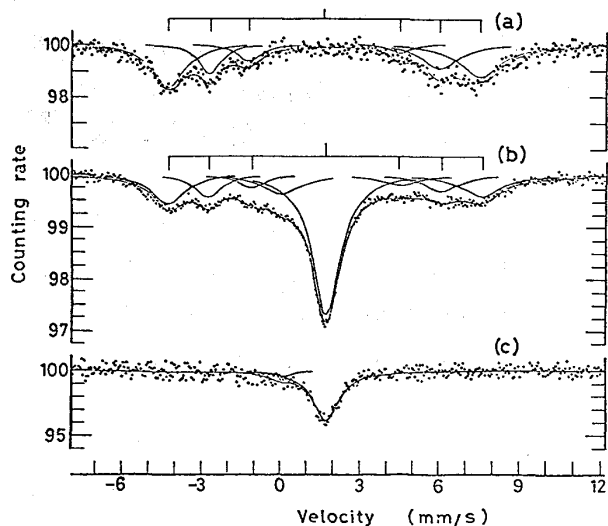
メスバウア効果は金属結晶中の原子の電子状態、熱振動状態、熱拡散能跳頻度など原子尺度の知見を与える有力な状態分析手段である。表1にメスバウアスペクトルから得ることのできる情報を列挙して

表1 メスバウアスペクトルから得られる情報

パラメーター	名 称	情 報
共鳴吸収位置	アイソマーシフト	核位置におけるs電子密度
	二次ドップラーシフト	核の熱振動平均二乗速度
吸収断面積	無反跳分率	核の熱振動平均二乗変位
スペクトル幅	拡散による幅がり	核の熱飛跳頻度
スペクトル分裂	四重極子分裂	電荷分布の非対称性
	磁気分裂	核位置における内部磁場

ある。粒界偏析元素の状態分析にこの解析手法を用いるのにはいくつかの問題がある。第1に偏析元素とメスバウア枝にせねばならない。メスバウア効果が観測された元素の数は全体の4割近くあるとはいえその多くは希土類元素であり脆化に関係の深い軽元素が含まれていない。現在開発の進められているシンクロトロン励起光の応用がすすればPなどを励起してメスバウア効果と観測できる可能性があるが現状ではPとSのメスバウア解析はできない。しかし三番目に問題な脆化元素の ^{119}Sn がメスバウア効果を示すので鉄鋼の粒界に錫も偏析させて測定することができるといえる。

第2の問題は偏析量である。粒界に偏析した錫からのメスバウアスペクトルが母相のそれの1/10以下になると解析はかたまり困難になる。例えばCranshawはFe-Ni- ^{119}Sn 合金を焼失して脆化状態にしたとき磁気分裂の小さな粒界偏析した ^{119}Sn のものとみられるスペクトルを見出している⁽¹²⁾。しかしこのスペクトルは母相に固溶した ^{119}Sn のスペクトルに重なっているため定量性がよくない。粒界偏析量をふやすためには錫原子と比較的低い温度で試料表面より拡散させてやり粒界に沿った優先拡散の効果を利用する方法と⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、2枚の単結晶の間に単原子層以下の錫原子を蒸着させ高真空のもとで圧着させて双結晶を作成する方法とが期待される。錫の量が単原子層以上あると複雑になるので細粒試料にして粒界の単位試料体積あたりの面積をふやす。 ^{119}Sn を偏析させて試料と線源として実験し、検出器の負極と減らすことにより測定精度をあげる。などの工夫も必要である。図2は細粒電解鉄の表面から ^{119}Sn をドーピングした試料のメスバウアスペクトルである。試料は厚さ0.2mmの薄板にしてから水中で通電加熱し急熱・急冷して α - γ 変態のくり返しにより粒径3 μm 程度の細粒試料にしてある。図2(a)にみられる磁気分裂は錫に固溶した錫のそれと一致している。これに対し673Kでドーピングした試料(b)ではほかに中央部にふよい吸収スペクトルが重なっている。この試料の表面を約15 μm 電解鉄を除去したのが(c)で固溶のスペクトルが消失し、中央部の吸収だけになった。このドーピング条件では体積拡散距離は \sqrt{Dt} に0.1mm程度で消失したのは試料表面から体積拡散で入った錫のスペクトルと推定される。このスペクトルは液体ヘリウム温度で測定しても磁気分裂を示さず、金属間化合物になっていないことがわかる。吸収位置は固溶錫のそれより0.1mm/s。高温側で核位置におけるs電子の密度は固溶錫のそれよりわずかにたかいだけで其有結合性のつよい状態にあることがわかる。このスペクトルが脆化の第3元素とよばれるMn, Cr, Niの存在下でどうシフトするかは第3元素の脆化にはたして役割を担うと理解するうえで重要である。表2



(a) doped at 973 K for 40h.
 (b) doped at 673 K
 (c) after removing the surface layer of the specimen (b) by about 15 μm .

図2. 細粒電解鉄の表面から ^{119}Sn をドーピングした試料のメスバウアスペクトル。⁽¹³⁾

表2. 各種鉄二元合金の粒界に偏析した^{119m}Snのメスバウアパラメータ⁽¹⁴⁾

合金系	吸収位置 (mm/s)	デバイ温度 (K)	内部磁場 (kOe)
Pure Fe	1.63	295	0
Fe-1%Ti	1.60	284	0
Fe-1%Cr	1.69		0
Fe-1%Ni	1.79	338	12
Fe-3%Mn	1.64	271	0

はこれを示したもので脆化才三元素と比較してTiの吸収位置だけが純鉄のそれよりも電子密度の低い側にきている。⁽¹⁴⁾差は小さいけれども、Tiが粒界に偏析すると鉄よりd殻が空いているために錫の電子を攫取りするかたちとなって鉄の錫偏析による脆化が生じないようにしている」という説⁽¹⁾を支持しているように見える。これら合金のうちでNiだけが内部磁場を示すことは興味深い。磁場の大きさはCranshaw⁽¹²⁾の焼戻しで得たスペクトルのそれとほぼ一致している。

細粒材料は種々の結晶粒界を含まため平均的な値しか得ることができない。偏析形態は、しかし個々の結晶粒界で異なるので双結晶によるメスバウア解析が必要である。図3は双結晶の作成法を示している。

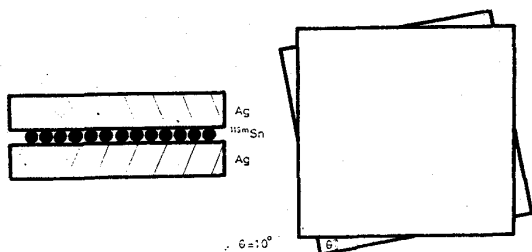
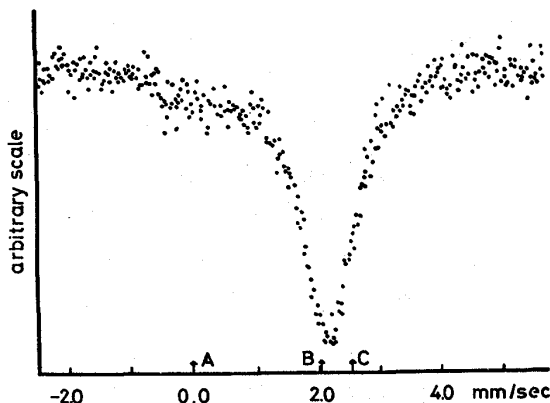


図3. 銀単結晶薄膜の間に^{119m}Snを単原子層程度蒸着しメスバウア効果用双結晶を作成する方法。

図4. スペクトルの一例。Bは固溶錫の位置⁽¹⁵⁾



岩盤のへき開面上にエピタキシャル成長させた銀単結晶膜2枚の間にメスバウア材をばさんで圧着し、線源実験により図4のようなスペクトルを得た。これは10°の傾角粒界存のピーク位置は固溶のそれに近いが熱板動板中は固溶錫よりずっと大きいことが示された。このような結合状態の粒界傾角や偏析量による変化の測定が現在進行中である⁽¹⁵⁾。

文献

(1) C. J. McMahon : Mater. Sci. Eng. 25 (1976) 233, (2) 井上泰, 山本広一: 鉄鋼基質研微量元素偏析部会52年度報告書, (3) Miller et al. : Inst. Metallurgists C19 (1976), (4) Y. Ishida & H. Ichinose : Proc. 5th Int. Conf. HVEEM, Kyoto (1977) 603, (5) G. Thomas : J. Metals 29 (1977) 31, (6) A. Donald : Phil. Mag. 34 (1976) 1185, (7) Grandy et al. : Phil. Mag. 34 423 (1976), (8) M. J. Weins & J. J. Weins : J. de Physique C7-81 (1975), (9) P. Guyot & J. P. Simon : ibid (1975) C4-141, (10) R. C. Pond, D. A. Smith, & V. Vittek : Scripta Metall. 12 (1978) 647, (11) Y. Ishida, S. Okamoto & S. Hachisu : Acta Metall. 26 (1978) 651, (12) B. C. Edwards, B. L. Eyre & T. E. Cranshaw : Nature 262 (1977) 47, (13) T. Ozawa & Y. Ishida : Scripta Metall. 11 (1977) 835, (14) T. Ozawa, S. Ogawa & Y. Ishida : Proc. Int. Conf. Application of Mössbauer Effect. (印刷中), (15) H. Ichinose, M. Hashimoto & Y. Ishida : ibid.