

© 1983 ISIJ

論 文

鉄の粒界に偏析したリンの化学結合状態

安彦 兼次*・鈴木 茂*・木村 宏*

Chemical State of Phosphorus Segregated at Grain Boundaries of Iron

Kenji ABIKO, Shigeru SUZUKI, and Hiroshi KIMURA

Synopsis :

Determination of the chemical state of phosphorus segregated at grain boundaries of iron is important to discuss mechanisms of the grain boundary decohesion by phosphorus. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis and the scanning Auger electron spectroscopy (AES) analysis were performed to determine the chemical state of segregated phosphorus.

Specimens of iron containing various amount of phosphorus (0.05 to 15.6 wt%) were fractured under a vacuum better than 6×10^{-11} Torr. The clean ultra-high vacuum allows a prolonged XPS analysis (~10 h) which is necessary for a small amount of phosphorus segregated at grain boundaries. The spectra were compared with those from an Fe_3P specimen, and the chemical state of the segregated phosphorus was determined to be the same as phosphorus in Fe_3P . This result supports the grain boundary decohesion mechanism proposed by Losch, who considers the segregated phosphorus atoms to form a strong binding with surrounding iron atoms and the iron-iron binding neighboring the phosphorus to be weakened.

The shape of AES of phosphorus in solid solution varies with the concentration of phosphorus, but that of phosphorus at grain boundaries is independent of the phosphorus concentration and same as that of phosphorus in Fe_3P . Importance of the variation of the shape in the AES quantitative analysis of segregated phosphorus is discussed.

1. 結 言

Pの粒界偏析が鉄鋼の粒界脆性の原因となることは、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼などの焼もどし脆性にその例を見るように、よく知られた事実である。また、電解鉄程度の純鉄でも炭素量の少ない時はPによる粒界脆化がおこる¹⁾。しかし、Pに代表されるような不純物の偏析による粒界結合力の低下の機構については、原子論的、電子論的な試論がいくつか提案されているが、いまだ理論的、実験的に確立された考え方はない。SEAH²⁾は、粒界に偏析した不純物は粒内に固溶しているときと同じ結合様式でFe原子と結びついており、また破壊はFe原子と不純物原子の間の結合がきれることでおこると仮定して、種々の不純物による粒界脆化の程度を議論している。その議論においては、粒界偏析した不純物に対して稀薄正則溶液の近似を用いるなど現実的でない点があり、かならずしも事実をよく説明しているとは言えない³⁾。一方、LOSCH⁴⁾は、粒界偏析した不純物原子は周囲のFe原子と共有結合的な強い結合をし、そのため不純物原子となり合っているFe原子とさらにそのまわりのFe原子との間の結合が弱められていると考えている。この場合、

破壊は不純物原子とFe原子との間ではなく、不純物原子のまわりのFe原子同志の結合をきつて伝播することとなる。同様の考え方は石田ら⁵⁾、MESSMERら⁶⁾によっても提唱されており、これに対する実験的な支持は、鉄の粒界に偏析したSnのメスバウワー効果の測定⁵⁾、ニッケルの表面に偏析したSの電子状態の研究⁷⁾によつてあたえられているが、鉄鋼中でもつとも問題とされているPが粒界偏析した時の化学結合状態については、いまだ実験結果は報告されていない。

原子の化学結合状態の研究に適した手段としてX線光電子分光法(XPS)があるが、これは感度が低いため、粒界偏析のように測定にかかる不純物量が少ない(粒界面での不純物濃度はかなり高いが、偏析層の厚さが数原子層ときわめて薄いため、分析される不純物量は少ない)場合には、長時間にわたつてデータを集積しなければならぬ。ところが、分析器の真空度が十分でないとき、真空槽中で試料を破断して粒界面を露出させた時、真空槽中の残留ガスで短時間のうちに汚染され、長時間にわたつて清浄な破面で分析することが難しい。したがつて、XPSによる偏析不純物の状態分析は従来全く行われていなかった。また、表面(粒界)分析手段としてはオー

昭和 57 年 6 月 14 日受付 (Received June 14, 1982)

* 東北大学金属材料研究所 工博 (The Research Institute for Iron, Steel, and Other Metals, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

ジェ電子分光法 (AES) があり, これは感度が高く測定は短時間ですむが, オージェ電子エネルギー分布は原子の化学結合状態に敏感でないとしており, このために AES を状態分析に積極的に利用しようという試みはほとんどなされていない. われわれは, AES および XPS を, 同一分析器中で, 残留ガスによる破面汚染のほとんどおこらない超高真空中で行うことに成功し, 鉄の粒界に偏析した P の化学結合状態についていくつかの情報を得ることができたので報告する.

2. 実験方法

2.1 試料

電解鉄 (マイロン) を高周波真空溶解し, 白鉄を添加して脱酸したのち, Fe-25%P 母合金を添加して金型に鑄造し Fe-P 合金インゴットを作った. これに, 1000°C から 800°C の間で熱間加工を加えて, 直径 4 mm の丸棒としたのち, 機械加工によつて直径 3.6 mm, 長さ 32 mm の試験片とした. さらにこれに 800°C で 12 h の湿水素処理, 800°C で 12 h の乾水素処理を行つて, C 量を 10 ないし 20 wt ppm とした. これらの試験片はすべて 900°C に 30 min 保持してから油焼入された. したがつて, 組織は α 相単相である. 光学顕微鏡および 50 000 倍程度の透過電子顕微鏡観察によれば, 粒内, 粒界のいずれにも炭化物もしくはリン化合物の析出は見られなかつた. なお, 溶製した合金の組成は, P を 0.05 から 2.8 wt % まで 7 種類とつてあり, Si, Mn, Al, S はそれぞれ, 0.005, 0.005, 0.003, 0.003 wt % の程度であり, O は 50 wt ppm 以下である.

試験片には V ノッチをつけ, 超高真空の分析器中で約 170K 以下に冷却してからノッチ部で破断し, そのまま走査オージェ電子分光 (SAM) または XPS 分析を行つた. XPS 用試験片は, V ノッチをつけたのち, 表面全体に 10 μ 程度の厚さに Au を蒸着した. これには 2 つの目的がある. 第 1 に, XPS 法においては X 線ビームの直径が約 5 mm と太いため, 試験片の破面のみならずノッチ部および側面まで分析領域に入つてしまう. Au を蒸着することでこれらの領域からの不必要かつ有害な情報を遮断できる. 第 2 に, この Au の 4f_{7/2} の結合エネルギーを光電子エネルギー測定基準として用いることでエネルギー分析の精度を向上させる得る.

2.2 SAM および XPS 分析

SAM は PHI 社 590 型, XPS は同社 550 型を用い, 次の条件で測定した.

SAM 分析:

試験片破断時の真空度 4~6 $\times 10^{-11}$ Torr

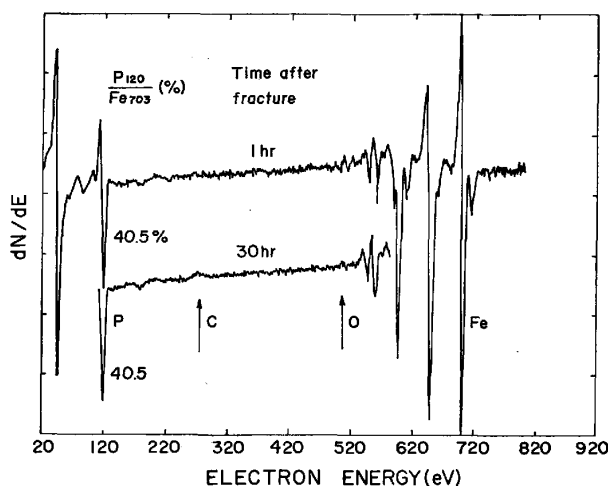


Fig. 1. AES from a grain boundary fracture surface taken 1h and 30h after breaking the specimen under ultra high vacuum better than 8×10^{-11} Torr.

SAM 分析中の真空度 4~8 $\times 10^{-11}$ Torr

電子線加速電圧 3 kV

モジュレーション 3 eV (または 1 eV)

試料電流 100 nA

電子線径 約 5 μ

SAM 分析時間 破断後 1 h 以内, 残留ガスによる破面の汚染の有無を調べる目的の場合は破断後 48 h まで分析した.

ここで試料電流に注意されたい. これは通常マイクロビームオージェ電子分光装置で用いられているものの約 1/100 であり, 試料電流密度は 5 mA/mm² である. このため, 時々心配されるような電子線照射による分析場所での局部的温度上昇は問題にならない.

XPS 分析:

試験片破断時の真空度 4~6 $\times 10^{-11}$ Torr

XPS 分析中の真空度 < 2 $\times 10^{-10}$ Torr (X 線源の発熱量が大きいので真空度が低下する)

X 線源および加速電圧 MgK α , 10 kV

エミッション 40 mA

パスエネルギー 50 eV

XPS 分析時間 破断後 10 h にわたつてデータを集積

3. 実験結果および考察

3.1 測定中の残留ガスによる破面の汚染

Fig. 1 は Fe-1.0%P 合金の破面における粒界部分についてのオージェスペクトルである. 残留ガスによる汚染は C, O のピークの出現となつて検出されるが, これは破断後 30 h でようやく検出される程度である. ま

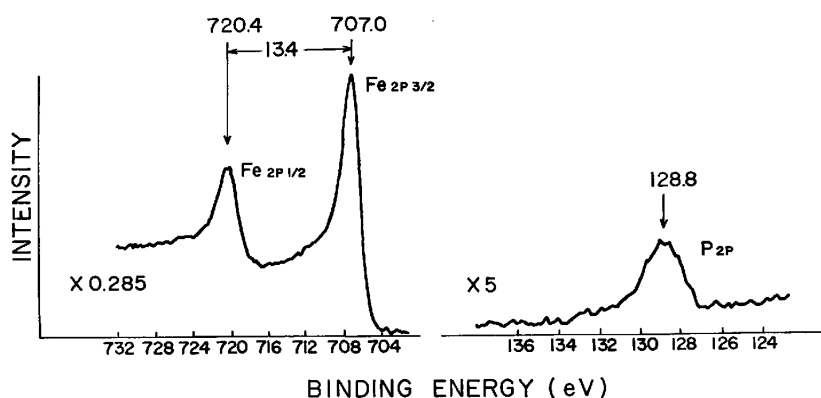


Fig. 2. XPS for iron and phosphorus from the fracture surface of an Fe-1.0 %P alloy specimen. The specimen was fractured in the analyzing chamber.

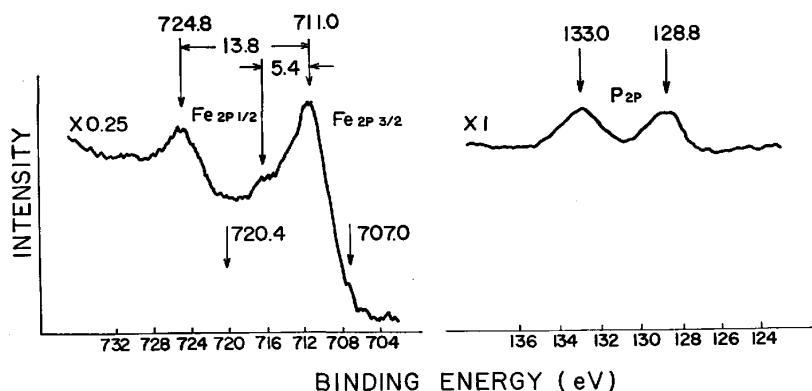


Fig. 3. XPS (for Fe and P) from an Fe_3P specimen exposed to the air.

た、P(120 eV) と Fe(703 eV) のピーク高さ比は 40.5 %で、これも 30 h で変化なかった。図には示してないが、本実験ではへき開面は粒界面よりも汚染されやすく、10 h でわずかながら C, O のピークが認められた。また、へき開面では汚染の進行にともない $\text{P}_{120}/\text{Fe}_{703}$ は若干減少する。これは、へき開面では分析にかかる P 量が少ない上に、P のオージェ電子の方が Fe のオージェ電子よりも低エネルギーのため脱出深さが浅く、表面に吸着した C, O によつてオージェ電子が遮へいされる割合が、P の方が大きいためである。真空の質にもよるので、いちがいに言えないが、 8×10^{-11} Torr よりよい真空中であれば、偏析した C, O を吸着した C, O と混同することなく、必要に応じて十分の時間をかけて、AES 分析を行うことができるといえよう。

XPS 分析では、 $\text{MgK}\alpha\text{X}$ 線源の温度があがるので測定中の真空度が低下する。本実験では微量の P の分析を行うため 10 h にわたつて測定を行い S/N 比を向上させた。この時の真空度は $2 \sim 3 \times 10^{-10}$ Torr であつた。測定のはじめと終わりで SAM 分析を行つたところ、残留ガスによる汚染 (C, O) が認められた。この汚染によつて P の結合状態が変化すれば、ピークが 2 つ以上現われるか、スペクトルが拡がるはずであるが、得られたピークは 1 つでその拡がりとは他の場合に比べてとくに大きいとは言えない程度であつた(次節)。したがつて、わずかな

C, O の汚染によつては粒界偏析した P の化学結合状態は変化しないと考えられる。

3.2 粒界偏析した P の XPS 分析

Fig. 2 は 5×10^{-11} Torr の真空中で破断し、常に 3×10^{-10} Torr よりもよい真空中で行つた Fe-1.0%P 合金の XPS 分析の結果である。破面は 100% 粒界破面に近く、P に関して得られた情報は粒界偏析した P についてのものである。Fe $2p_{1/2}$ 、Fe $2p_{3/2}$ と P $2p$ のスペクトルだけを示してある。Fe $2p_{1/2}$ 、Fe $2p_{3/2}$ のスペクトルは、それぞれ 720.4 eV、707.0 eV に位置し、これは金属状態の Fe のスペクトルである⁸⁾。P のスペクトルは 128.8 eV に位置している。これらの値は Au $4f_{7/2}$ のピークを 83.3 eV として求めたものである。P のピーク位置は単体の P の P $2p$ ピークの 129.7 eV⁹⁾、 P_2O_5 中の P $2p$ ピークの 135.0 eV¹⁰⁾ のいずれよりもたしかに小さいところにある。この P の位置に相当するリンの化合物はまだ報告されていない。すなわち、粒界偏析した P は XPS 的には未知の化学結合状態にある。しかし、おそらく Fe_3P といった鉄との化合物中のリンの状態に近いと推察されるので、 Fe_3P との比較を行つた。 Fe_3P 中の P $2p$ のスペクトルはまだ測定されていないので、 Fe_3P についての分析を行つた。試料表面は空気中の O, H_2O , CO_2 などで汚染されているが、そのままの状態での分析結果を Fig. 3 に示す。Fe のピークは、この

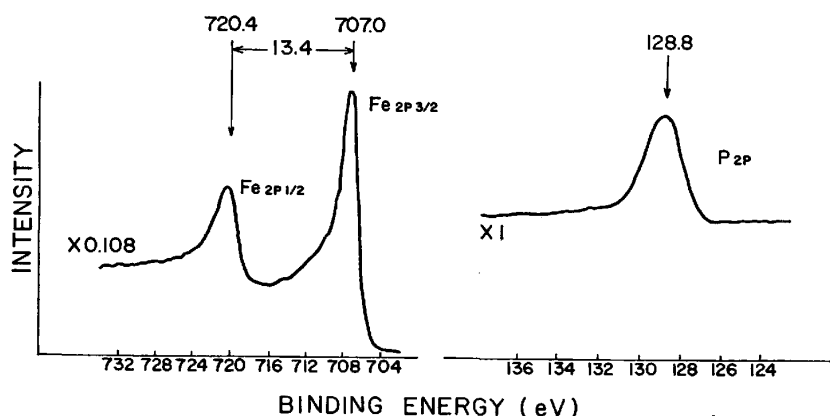


Fig. 4, XPS (for Fe and P) from the same specimen as in Fig. 3, but cleaned by Ar ion sputtering.

Fe がウスタイトのような Fe(II) の状態にあることを示す¹⁾。また、P2pのピークは2つあり、128.8 eV のピークは上述のとおり未知のものであるが、133.0 eV のピークは、現在までに報告されている結果と比べると、たとえば $(C_8H_{17})_3PO$ 中の P2p ピーク 132.6 eV にきわめて近い。これらの結果は、空気中に長時間さらしていちじるしく汚染された表面では Fe_3P 中の P2p スペクトルを正確に求められないことを示している。そこで、 5×10^{-5} Torr の Ar ガス中で 2 kV で加速した Ar イオン・スパッタリングを行つたのち、XPS 分析を行つた。結果を Fig. 4 に示す。Fe2p_{1/2}、Fe2p_{3/2} のピークは金属状の Fe のピークと同じ位置になり、P2p の 133.0 eV のピークは消え、128.8 eV のピークだけとなった。すなわち、128.8 eV のピークは Fe_3P の P2p のピークであると結論できる[†]。したがつて、粒界偏析した P の化学結合状態は Fe_3P 中の P の結合状態と同じものであることが結論される。なお、Fe-0.1%P、および Fe-0.05%P 合金についても、粒界偏析した P について全く同じ結果が得られている。

粒界に偏析した P は Fe_3P 中の P と同じ化学結合状態にあることがわかつたが、このことは、P が粒界に Fe_3P として析出していることを意味するものではない。透過電顕法では粒界に析出物の存在は認められなかつたし、Ar イオン・スパッタリング後の AES 分析では、P の偏析は粒界面から数原子層の間に限定されていることが示された。かりに Fe_3P 結晶と同じ結晶構造を考えるとすれば、きわめて薄い 2 次元的な形というべきである。また、粒界偏析した P 濃度の高い領域の厚さを推定する方法を提案した論文においては¹²⁾、表現の便宜上、粒界面およびその直下の原子層において、P が Fe_3P の組成で

一様に分布しているとして偏析層の厚さを算出したが、P の分布は一様とは限らない。粒界面上で、P 濃度の高い領域が島状に分散している可能性も考えられる。いずれにせよ、本実験の結果は偏析した P の化学結合状態についての情報を与えるのみであつて、P の結晶学的存在形態や分布についての情報を与えるものではないことを注意しておきたい。

以上の結果は、P の偏析による Fe の粒界結合力の低下については、Losch らのモデルを支持している。SEAH のモデルは、すでに述べたようにその仮定や近似に無理があるように思われるが、本実験の結果だけで SEAH のモデルを積極的に否定することはできない。SEAH のモデルのひとつの仮定となつている固溶した P 原子のそのまわりの Fe 原子との結合状態が偏析した場合も変わらないという点について、本研究の XPS 分析では検討することができなかつた。すなわち、この点の検証には Fe 中に固溶した P について XPS 分析を行う必要があるが、そのためにへき開面で XPS 測定を行おうとすると、測定にかかる P の量が非常に少なく測定は事実上不可能である。したがつて、固溶した P と偏析した P について XPS 分析で結合状態を比較することは現在是不可能である。

3.3 P のオージェ電子スペクトルの形状の P 濃度依存性

オージェ電子スペクトルの形状およびピーク位置などは、対象となつている原子の結合状態にはほとんど影響されないとされているが、スペクトルの微分曲線の形が結合状態に依存するという報告もある¹³⁾。AES は XPS に比べるとはるかに感度がよいので、へき開面について、すなわち固溶状態の P について分析することが可能である。そこで、へき開面と粒界面とで P のオージェスペクトルの形(微分形)がどう変わるかを調べて、結合状態についての情報が得られるか否かを検討した。

Fig. 5 は、0.05, 0.11, 0.53, 1.0, 1.7, 2.0, 2.8,

† 用いた Fe_3P 試料は柱状晶であり、柱状晶間に若干の不純物、特に O、の存在することが考えられる。本実験での結果にはそれら不純物の影響が全くないとは言いきれないので、このピークは純粋な Fe_3P のものとは断定できないが、不純物量は少ないので Fe_3P のものとしてよい。

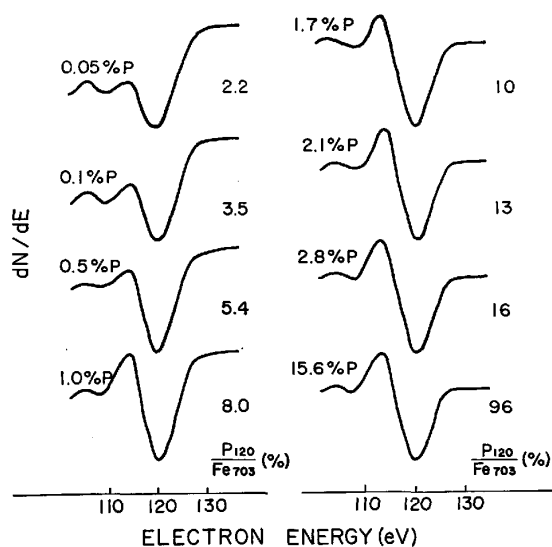


Fig. 5. AES of phosphorus taken from the cleavage fracture surface of Fe-P alloys. The P concentration is shown in the figure. The number on the right of each spectrum is the actual peak-to-peak height ratio (P_{120}/P_{703}).

および 15.6%^{†2} の P を含む試料のへき開面からの P のスペクトルを示す。P の濃度に応じて縦軸のスケールを変えてピーク高さを揃えてある。P 濃度にしたがってスペクトルの形が変化している。Fig. 6 は同じ試料の粒界破面からのスペクトルである。やはり縦軸のスケールを変えている。Fig. 5 に示した Fe_3P に対するものも含めて、曲線はたがいにはびつたり重ね合わせることができる。すなわち、粒界偏析した P も Fe_3P 中の P も同じ形のスペクトルを示す。(今後縦軸のスケールを変えることで曲線を重ねることができる場合、スペクトルの形が同じであるという。) Fig. 7 はモジュレーション 1 eV で測定した Fe-1.0%P 合金の粒界破面からの P のスペクトルである。その形は時間がたつても全く変化しない。もしもオージェ電子スペクトルの形がその元素の化学結合状態を反映するものであれば、Fig. 6 の結果は、粒界偏析した P と Fe_3P 中の P とは同じ結合状態であるという前節の結論と一致し、Fig. 5 の結果と比較すれば、固溶した P の結合状態は P 濃度に依存し、偏析した P の状態とは異なると言えよう。しかし、現在ではここまで結論することはむずかしい。オージェ電子スペクトルの形の変化は、たとえばバックグラウンドをどう差し引くかと言った装置自体の特性によつておこることも考えられるからである。オージェ電子スペクトルの形から結合状態を議論するためには、より一層の理論的、実験的研究が必要である。

^{†2} この Fe-15.6%P 合金 (Fe_3P の組成に相当) は粉末鉄と赤リンを混合反応させて作った。

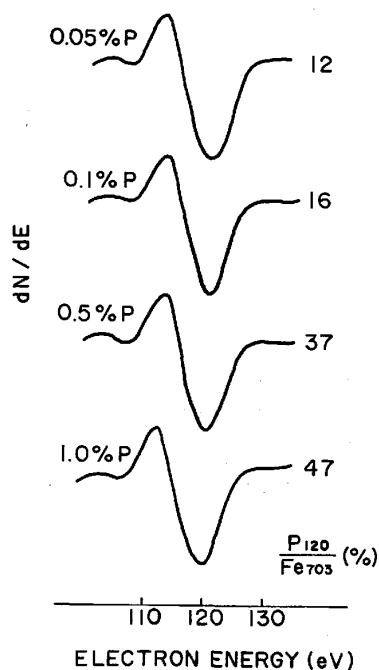


Fig. 6. AES of phosphorus segregated to grain boundaries in Fe-P alloys with various P concentrations. Since fracture mode is not intergranular but cleavage in alloys with more than 1.7%P, their spectra are not shown.

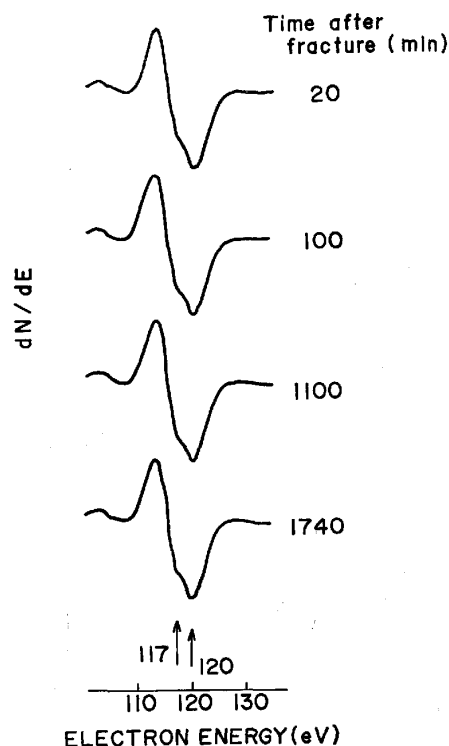


Fig. 7. AES of phosphorus segregated at grain boundaries in an Fe-1.0%P alloy (modulation-1 eV). The shape of the curve does not change with time after fracture.

Fig. 5 および Fig. 6 の結果では固溶した P の状態についての結論は得られなかつたが、この結果は粒界偏析した P の定量分析に際して注意すべき点を示している。すなわち、Fig. 5 の結果から偏析した P の定量分析のための検量線を作ることにはできないということである。通常 AES 分析によつて定量分析する時には、スペクトルの微分曲線 dN/dE (N はエネルギー E のオーグジュ電子数) のピークからピークまでの距離 (ピーク高さ I_p) をとり、これを濃度既知の試料について求めて検量線を作り、濃度未知の試料からの結果と比較する。しかし、 I_p の比較で分析される原子の量——つまり $N(E)$ の積分値——の比較ができるためには、縦軸のスケールを変えて dN/dE 曲線を重ねることができなければならない。従来の AES 分析による定量分析においてはこの点に対する考慮がなされていない。Fe 中の Cr, Ni, Mo という合金元素については、合金濃度と I_p が比例することを示して、 I_p を用いることの妥当性を主張した研究はあるが¹⁴⁾、曲線の形を検討した例はない。本研究の結果は、固溶した P の濃度とへき開面で測定した I_p の間にはほぼ直線関係が成立するものの、そのことだけではこの結果を外挿して偏析した P の定量分析を行つてよいことにはならないことを示している。粒界偏析した P については、 Fe_3P (粒界での濃度に換算して 25 at. %) の P からの I_p と比較して定量するか、あるいは P を約 3 wt. % 以上固溶した試料のへき開面からの I_p を用いなければならない。低濃度の P を含む試料のへき開面からのスペクトルの I_p を標準にすると、 Fe_3P からのスペクトルの I_p を標準にした場合よりも 30% くらい低く、P 濃度を推定することになる。他の元素を定量分析する場合にも固溶量と I_p との比例関係もさることながら、厳密には常に dN/dE 曲線の形について検討することが必要である。

4. 結 論

種々の量の P を含む Fe-P 合金について、残留ガスによる破面汚染のおこらない超高真空中で試験片を破断

し、XPS ならびに AES 分析を行つた。

粒界に偏析した P の化学結合状態は Fe_3P 中の P のそれと同じである。ただし、このことは P が粒界に Fe_3P として析出していることを意味するものではない。P は粒界面から数原子層のごく薄い領域に偏析している。化学結合状態についてのこの結論は、P による鉄の粒界結合力の低下に対する LOSCH のモデルを支持している。

素材電解鉄マイロンは東邦亜鉛株式会社から提供されたものであり、同社に対して深く謝意を表する。

文 献

- 1) K. ABIKO, S. SUZUKI, and H. KIMURA: Trans. JIM 23 (1982), p. 43
- 2) M. P. SEAH: Acta Metall., 28 (1980), p. 955
- 3) W. G. HARTWECK: Scripta Metall., 15 (1981), p. 453
- 4) W. LOSCH: Acta Metall., 27 (1979), p. 1885
- 5) 小川孝好, 石田洋一: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 1048
- 6) R. P. MESSMER and C. L. BRIANT: Acta Metall., 30 (1982), p. 457
- 7) C. L. BRIANT and R. P. MESSMER: Phil. Mag., 42 (1980), p. 569
- 8) 例えば, K. HIROKAWA, F. HONDA, and M. OKU: J. Electron Spectrosc. Related Phenom., 6(1975), p. 333
- 9) M. PELVIN, D. N. HENDRICKSON, J. M. HOLLANDER, and W. L. JOLLY: J. Phys. Chem., 74 (1970), p. 1116
- 10) V. I. NEFEDOV, D. GATI, B. F. DZHURINSKII, N. P. SERGUSHIN, and Ya. V. SALYN: Zh Neorg. Khim., 20 (1975), p. 2307
- 11) K. HIROKAWA and M. OKU: Talanta, 26 (1979), p. 855
M. OKU and K. HIROKAWA: J. Appl. Phys., 50 (1979), p. 6303
- 12) K. HIROKAWA, S. SUZUKI, K. ABIKO, H. KIMURA, and M. OKU: J. Electron Spectrosc. Related Phenom., 24 (1981), p. 243
- 13) D. F. STEIN, W. G. JOHNSON, and C. L. WHITE: Grain Boundary Structure and Properties, ed. by G. A. CHADWICK and D. A. SMITH (1976), p. 301 [Academic Press]
- 14) 小俣裕保, 小川洋之: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 1200