

討33 鉄合金中のP, Sの粒界偏析

東北大学金属材料研究所 安彦兼次、鈴木 茂、木村 宏

1、緒言 近年、電子線やX線を用いた表面分析技術の進歩によって、表面科学の分野はめざましく発展しつつある。鉄鋼材料の分野においても焼戻し脆性の研究などでオージェ電子分光分析(AES)が用いられ、多くの成果があげられてきている。これはAES分析が表面に非常に敏感であるという特徴によるものである。たとえば、AES分析の場合分析深さは約 10\AA であるから入射電子ビームの径が $5\mu\text{m}$ のとき分析体積は約 10^{-14}cm^3 となる。これは 1000\AA の厚さの薄膜を 10000 倍で電子顕微鏡で観察した場合の約 $1/1000$ の体積にあたり、AES分析での分析体積がいかに小さいかわかる。したがって、実際に精度や再現性の良い定量分析や状態分析を行うには細心の注意が必要となる。そして、AES分析によって表面からの情報を得るためには、できるだけ分析の条件や試料表面の状態を把握しておかなければならない。ここでは我々が行った特に重要な予備実験の結果をいくつか示し、AES分析の鉄鋼材料への応用した場合の注意点等について述べる。

2、結果 2-1 イオンスパッタリング

Fig.1 は日本鉄鋼協会、蛍光X線分析用の標準試料FXS301(C 0.010, Si 0.21, Mn 0.011, P 0.004, S 0.005%)をエメリー紙、バフ研磨で鏡面仕上げたものをエチルアルコールで超音波洗浄した試料の表面のオージェスペクトルである。図からわかるように、S, Cl, C, Ag, O, Feなどが検出された。S, Clは試料を加工した際に使用した潤滑剤からのものであり、Agは隣の試料ステージのAg-Au-Cu合金をスパッターしたために検出された。C, Oのピークは試料が大気にさらされている間に付着したC, Oによるもので、Feのピークよりも大きい。このように、AES分析においては従来の金属学の常識では考えられないほど分析深さが浅く、試料の作製や分析方法に十分な注意を払わなければならない。Fig.2 はFig.1の試料をArイオンでスパッタリングしたもののスペクトルである。スパッタリングは加速電圧2kV, エミッション電流40mA, Arガス圧 1×10^{-5} Torrで30min行った。真空度を 7×10^{-11} Torrまで上げて後Fig.1と同じ条件で測定した。S, Cl, Agのピークは検出されなかった。一方、Feの47, 703eVのピークはシャープになっており、C, Oのピークは依然として存在している。Fig.3はこの試料をArイオンスパッタリングしていったときのスパッタリングの時間とC, Oのピークの大

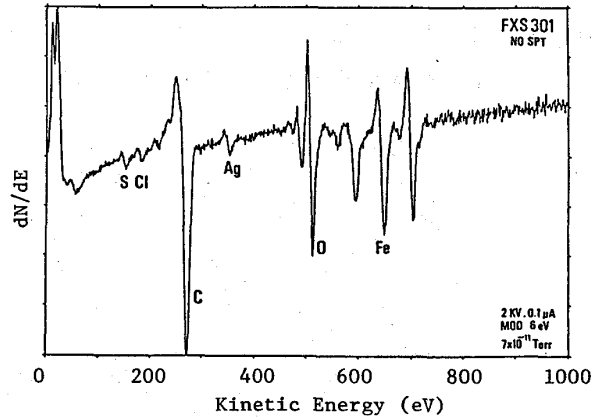


Fig.1 Auger electron spectrum of a surface of a buffed FXS301

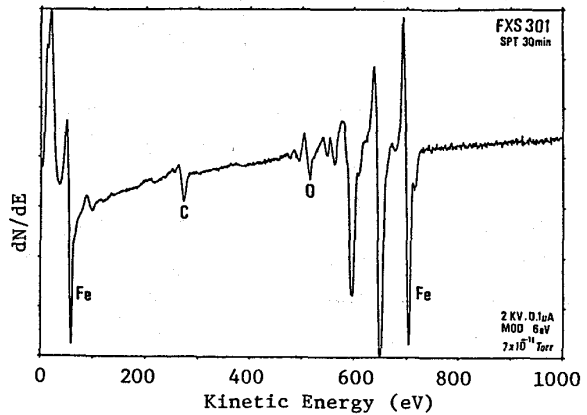


Fig.2 Auger electron spectrum of a surface of a sputtered FXS301

きさの関係をプロットしたものである。イオンスパッタリングによって C, O の量は Fe とのオージェピーク高さ比でそれぞれ約 10%、15% までしか減少せず、それらを完全に除去することはできない。この残留した C, O は汚染によるものである。以上の結果から、空气中や低真空でうける金属表面の汚染は著しく、そうした試料を AES 分析等で表面分析するには十分吟味しなければならないこと、また清浄な試料でも取扱に注意を要することがわかる。

2-2 真空度

我々は上記のような理由により、超高真空中で試料を破断し、その破断面の AES 分析を行ってきた。これによってスパッタリングを用いた場合よりもはるかに優れたデータが得られるが、分光器内の真空度が十分でないとき試料表面は残留ガスによって容易に汚染される。Fig.4, Fig.5 は Fe-1%P 合金を分光器内で破断後、AES 分析で得られる破断面での P, C, O のオージェピーク高さ比の経時変化を示したものである。Fig.4 は真空度が 6.8×10^{-10} Torr 場合の結果であり、Fig.5 は 1.8×10^{-10} Torr での結果である。Fig.4(a), Fig.5(a) および Fig.4(b), Fig.5(b) はそれぞれ粒界破面、へき開破面についての結果である。真空度が低いほど、そして保持時間が長くなるにつれて、破断面において残留ガス成分の C, O による汚染が進行することがわかる。特にへき開面は活性であるため、粒界破面の場合より汚染が速い。したがって汚染の影響なしに P, C 等の粒界偏析量やへき開面での濃度を正確に調べるには十分な真空度が必要である。我々の実験では 7×10^{-11} Torr 程度の超高真空中では約 1 日間 C, O の汚染がなしに測定できることがわかった。(1) その他、測定においては加速電圧、試料電流、モジュレーション電圧等の測定因子を把握した上で、再現性の良いデータを得ることが大切である。以上の点に注意して行った結果をいくつか次に示す。

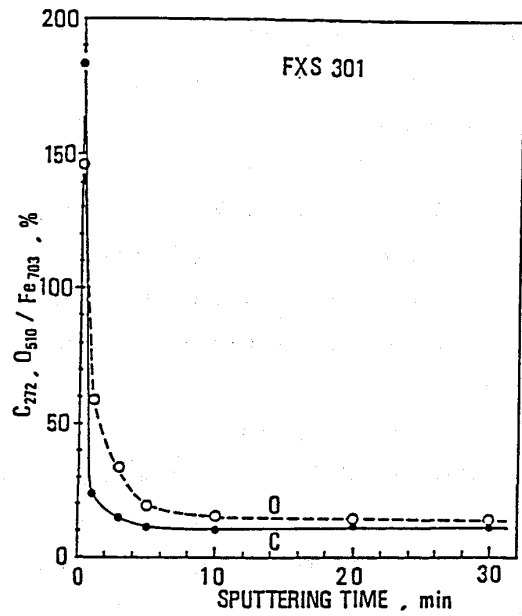


Fig.3 Variation of Auger peak height ratios with argon ion sputtering

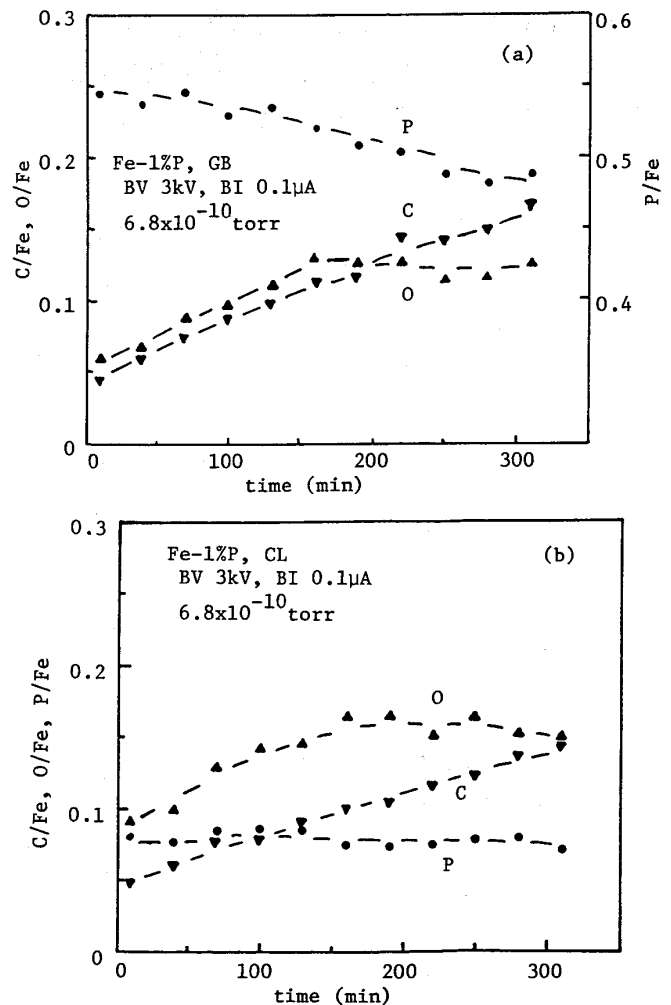


Fig.4 Variation of Auger peak height ratios of a grain boundary facet (a) and a cleaved plane (b) with time

3、応用例 (1) Fig.6 はFe-1%P合金の粒界破面の18ヶのファセットを分析した結果である。偏析したPの量は各破断面によって大きく異なっている。(ピーク高さ比で平均値 55.0%, 標準偏差 8.3%) これらのばらつきは、制限電子線回折の実験結果 (Fig.7) から粒界破面の結晶学的な面方位と関係しているものと考えられる。すなわち、低指数に近い面方位ではPの偏析量が少ない傾向がある。(2)

(2) Fig.8 はFe-0.5%P合金のAES分析の結果である。Cの量が0.0021%の合金で粒界偏析したCのピークが検出される。この偏析したCはPによって弱められた粒界を強化することが明らかにされてきた。(3)(4) Fig.9はFe-0.5%P-0.0008%C合金の脆性、硬度、P、Cの粒界偏析に及ぼす時効の効果を示したものである。時効によってPの偏析量や硬度は変化しないが、Cの偏析量は増加し延性が増している。これは偏析したCが粒界の強度を高めていることを示している。

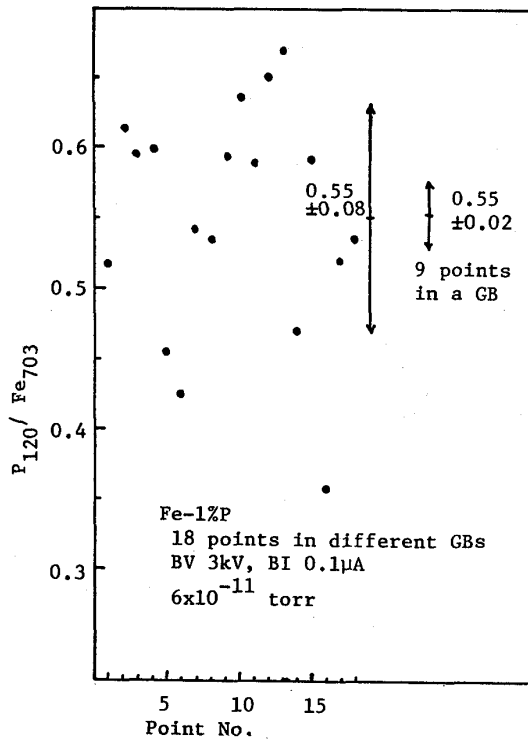


Fig.6 Auger peak height ratios of various grain boundary facets.

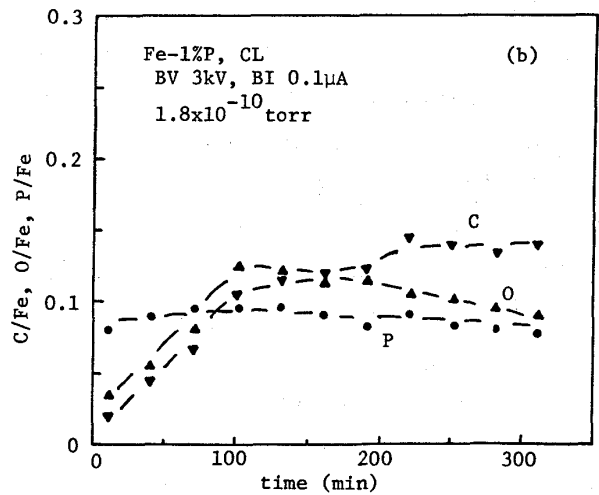
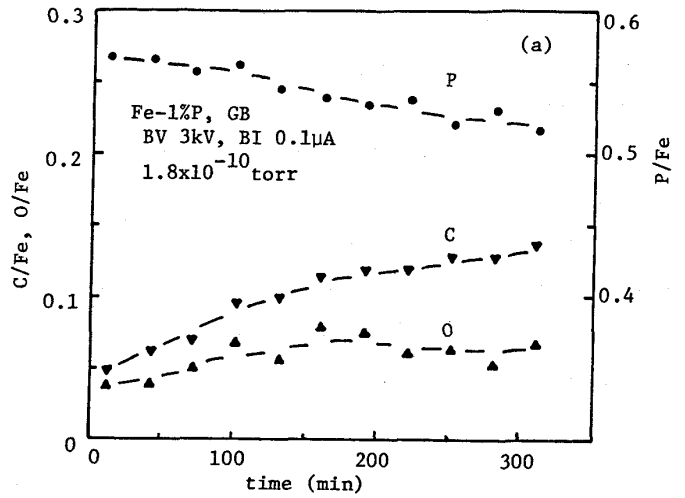


Fig.5 Variation of Auger peak height ratios of a grain boundary facet (a) and a cleaved plane (b) with time.

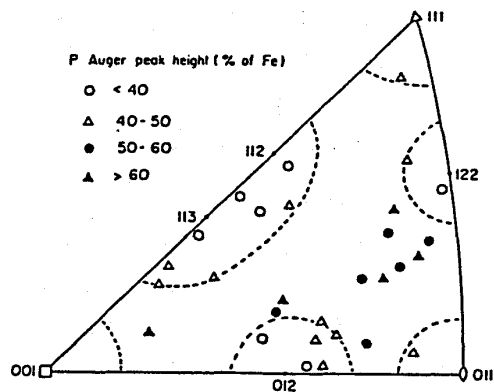


Fig.7 Relation between Auger peak height ratio and the crystallographic orientation of grain boundary planes.

〔3〕 Fig.10はFe-0.5%P合金にCを0.002, 0.008 および0.012%添加した合金の粒界破面のAES分析の結果である。おのおのの小さな点は1つの粒界のファセットについての結果である。(5) 1つの試料の結果に注目すると、Pの偏析量の多い粒界破面にはCの偏析量も多い。これはCの偏析の粒界構造依存性がPのものと同様のことを示唆している。また、異なるC濃度の試料の結果を比較すると、Cが多く偏析した試料ではPの偏析量が減少している。このことはPとCの粒界偏析においてサイトコンペティションが起きていることを示している。

その他、Fe-S合金において、AES分析の際に気をつけなければならない点等についても報告する。

3. 結言 以上AES分析において問題となることや正確に測定することによっていろいろな応用的データが得られることを示してきた。さらに精度良く、再現性良く測定することによって、新しい材料や熱処理技術のための基礎的なデータがえられるものと考えられる。

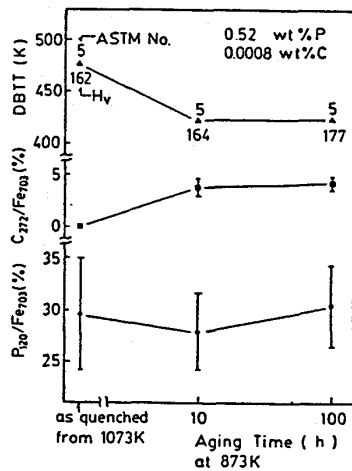


Fig.9 Effect of aging at 873K on DBTT and the degree of segregation.

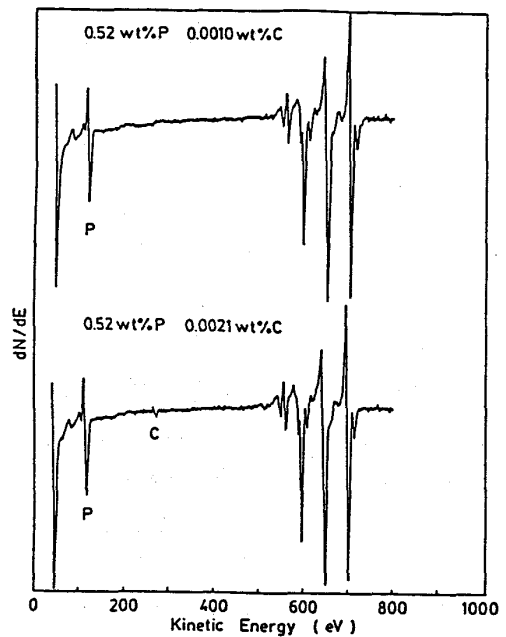


Fig.8 Auger electron spectrum of grain boundary facet revealed by fracture of Fe-0.52%P-C alloys

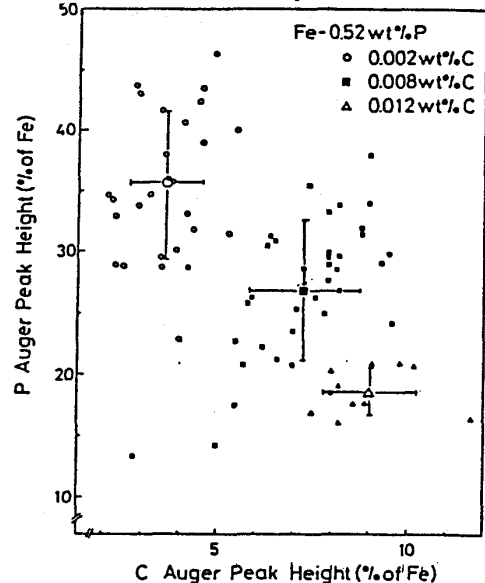


Fig.10 Segregation of phosphorus vs. that of carbon. Each small point was taken at one grain boundary facet.

《参考文献》

- (1) 安彦兼次、鈴木 茂、木村 宏: Trans. Iron Steel Inst. Japan, 23(1983), 476.
- (2) S. Suzuki, K. Abiko and H. Kimura: Scripta Met., 15(1981), 1139.
- (3) K. Abiko, S. Suzuki and H. Kimura: Trans. Japan Inst. Met., 23(1981), 43.
- (4) 鈴木 茂、小畑 稔、安彦兼次、木村 宏: Trans. Iron Steel Inst. Japan, 25(1983), 62.
- (5) S. Suzuki, M. Obata, K. Abiko and H. Kimura: Scripta Met., 17(1983), 1325.