

# 3次元アトムプローブによる球状セメンタイトの 元素定量解析

高橋 淳\*・川上 和人\*・杉山 昌章\*・樽井 敏三\*<sup>2</sup>

Quantitative Composition Analysis of Spherical Cementite by Three-dimensional Atom Probe

Jun TAKAHASHI, Kazuto KAWAKAMI, Masaaki SUGIYAMA and Toshimi TARUI

**Synopsis :** To examine the quantitative performance of three-dimensional atom probe (3D-AP) in steel materials, composition analysis of spherical cementite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) formed in an annealed pearlitic steel wire was conducted. It was visualized in three dimensions that manganese and chromium atoms were concentrated in cementite, while silicon atoms were concentrated in ferrite. Phosphor atoms were segregated at the cementite-ferrite interface. By taking all carbon molecular ions into consideration, the carbon concentration in cementite was in the range of 25–27 at%, which approximately coincided with the stoichiometric composition of 25 at%. On the other hand, the iron concentration in cementite was in the range of 70–73 at%, which was a few atomic % lower than 75 at%. The reduction of the iron concentration is caused by the substitution of manganese, chromium and silicon atoms for iron atoms in cementite. It was shown that the 3D-AP enables the quantitative composition analysis with high accuracy. Inhomogeneous distribution of manganese and chromium in cementite was observed, and it was explained by the change in the partition coefficient depending on the interface mobility of spherical cementite growth.

**Key words :** atom probe; ferrite; cementite; partition; segregation; interface; quantitative analysis.

## 1. 緒言

エネルギー補償型3次元アトムプローブ(3D-AP)は、原子レベルの空間分解能で構成元素を3次元可視化できる装置である<sup>1-3)</sup>。Fig. 1にその概略図を示す。鋭い針形状に加工した試料に高電圧を印加し、針先端部に生じた強電界によって表面原子を電界イオン化させ、表面の電界によって加速し検出器に飛行させる。DC電圧に正のパルス電圧を重ねさせるか、または針試料の少し先に配置した電極リングに負のパルス電圧を印加することによって、タイミング良く電界蒸発を引き起こし、検出器までの飛行時間を計測し元素種を調べる。同時に検出器上のイオン到達位置から試料表面の蒸発位置を求め、構成原子の存在位置と元素種を決定する。飛行時間型質量分析のため、鉄鋼材料において重要とされるB, C, Nなどの軽元素から重元素までの元素の分析が可能である。またエネルギー補償器によって質量分解能を向上させているため、全同位体の区別が可能となり、たとえば $\text{Fe}^{2+}$  (質量電荷比: 27, 28, 28.5, 29) と $\text{Mn}^{2+}$  (27.5)も明確に分離できる。原理的には元素イオンの検出率に元素依存性はないため、元素定量性が確保されるはずである。しかし、鉄鋼材料への適用に際し、装置パラメータを含めたシステム全体の有する元素定量性及びその精度を、実試料にて確認する必要がある。そこで今

回、鉄鋼材料において最も重要な元素である炭素の定量評価をセメンタイト( $\text{Fe}_3\text{C}$ )の組成分析実験によって行った。さらに、この定量性及びその精度を認識した上で、微量添加した合金元素の存在位置を原子レベルで観察した結果について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料作製

真歪 $\epsilon=4.16$ の伸線加工を施した線径0.2 mmの伸線パライト鋼線を試料に用いた。化学組成は質量% (mass%)でFe-0.9C-0.2Si-0.3Mn-0.2Cr, 原子% (at%)では

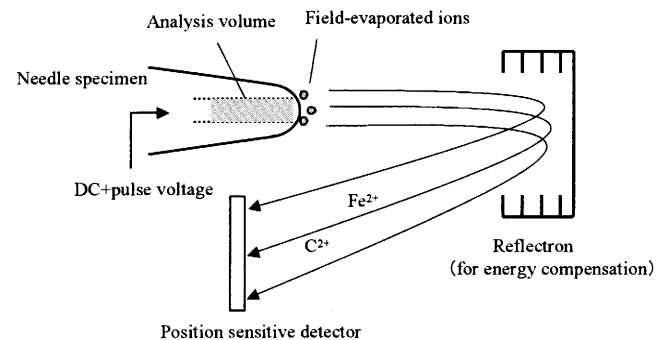


Fig. 1. Schematic drawing of 3D-AP.

平成18年5月30日受付 平成18年7月4日受理 (Received on May 30, 2006; Accepted on July 4, 2006)

\* 新日本製鐵(株) 先端技術研究所 (Advanced Technology Research Labs., Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

\* 2 新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所 (Steel Research Labs., Nippon Steel Corporation)

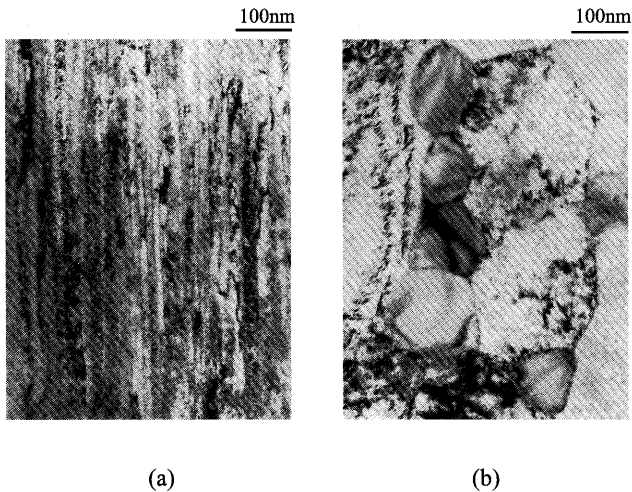


Fig. 2. TEM bright-field images observed in the direction perpendicular to the drawing axis; (a) before annealing, (b) after annealing (500°C×5 h).

Fe-4.2C-0.4Si-0.29Mn-0.22Crである。この試料を大気中500°Cにおいて5時間の熱処理を行い、セメンタイトを球状化させた。500°Cでの熱処理は遷移炭化物の生成混在を避け、組成の安定したセメンタイトを得るためである<sup>4)</sup>。また、微細なセメンタイトの場合、セメンタイト領域を測定しているにもかかわらず、フェライト領域からの元素の混入の可能性があるので、少し長めの熱処理としより大型化したセメンタイトを得た。Fig. 2に、伸線方向に垂直な方向から観察した熱処理前の伸線パーライト鋼線と熱処理後の測定試料のTEM明視野像を示す。図中縦方向が伸線方向に相当する。約20 nmの伸線パーライトラメラからなる微細組織が、熱処理によって回復再結晶し、ポリゴナルフェライト組織に変化している。100~200 nmの球状セメンタイトが、フェライト粒間に単独にまたは連なって形成されており、これを3D-APによって測定する。3D-AP用針状試料作製はマイクロ電解研磨法によって行なった<sup>2)</sup>。特に試料の場所を特定しない任意領域のサンプリングを行なった。本鋼線は線径が0.2 mmと細いため、電解研磨のみによって最終針試料までの作製が可能であった。

## 2.2 測定条件

本研究で使用した装置は遅延線型位置検出器を搭載したOxford nanoScience社製の3D-APである。本装置による測定は、試料温度60~70K、印加電圧7~12 kV、パルス比率20%で行った。最初にネオン(Ne)ガスを導入し電界イオン顕微鏡(FIM)像を観察しながら、DC電圧を上げフェライト領域を電界蒸発除去した。球状セメンタイトが試料先端表面に現れたことをFIMで確認した後、Neガスを排気し、高真空下( $<1 \times 10^{-10}$  Torr)にて原子プローブ(3D-AP測定)を始め、50万~100万原子の複数のデータを得た。100万原子の測定には通常10~20 hの時間を要した。Fig. 3には印加電圧7 kV、試料温度70KにおけるFIMの観察例を示す。図中矢印で示したフェライトセメンタイト界面を境に、左

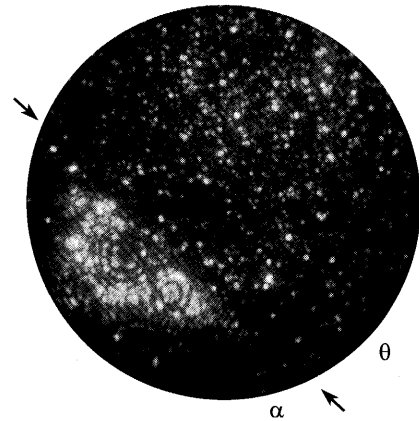


Fig. 3. FIM image of a ferrite-cementite interface at 7 kV in neon at 70K.

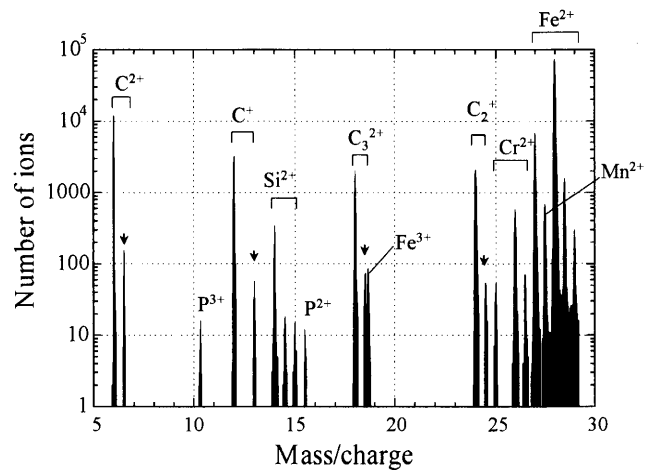


Fig. 4. Mass spectrum of one million atomic data containing ferrite and cementite regions. The arrows indicate molecular ions involving  $^{13}\text{C}$  isotope.

下が002のポールを有するフェライト領域( $\alpha$ )、右上はセメンタイト領域( $\theta$ )に相当する。セメンタイトはフェライトよりも暗い均一なコントラストを示す。このように、FIMによって相の違いが明瞭に区別できるため、目的の測定領域を試料回転によって選択した。

## 3. 実験結果

### 3.1 質量電荷比スペクトル

Fig. 4に、セメンタイト領域とフェライト領域を共に含む100万原子データの質量電荷比スペクトルを示す。横軸は質量電荷比(5~30)、縦軸は検出イオン数を対数表示で表した。電界蒸発によって構成原子がイオン化の際、元素の多くは単独でイオン化するが、元素によっては同種元素または異種元素からなる複合イオンを形成する<sup>5)</sup>。炭素Cは複数の原子から構成された複合イオンを形成するため、定量化にはすべての複合イオンの質量電荷比を考慮する必要がある。C単独イオンは質量電荷比6の $\text{C}^{2+}$ 、12の $\text{C}^+$ 、複合イオンは質量電荷比18の $\text{C}_3^{2+}$ 、24の $\text{C}_2^+$ 、36の $\text{C}_3^+$ 、

48の $C_4^+$ を設定した。複合イオンの場合、たとえば、質量電荷比18は $C_3^{2+}$ を表すことから、1カウント当り炭素3個とみなされる。また質量電荷比24について $C_2^{2+}$ 以外に $C_4^{2+}$ の寄与があることが報告されているが<sup>5)</sup>、本実験では $C_2^{2+}$ のみを考え炭素2個と換算した。それ以外にも1.1%含まれるCの同位体 $^{13}C$ の存在も考慮し( $^{13}C$ に關与するピークは図中に矢印で表示)、炭素に關連したピークを全て同定した。合金添加元素であるSi, Mn, Cr, 及び不純物元素のPについても、同位体を含め各ピークを全て同定した。本装置はリフレクトロンを用いエネルギー補償を行っているため十分な質量分解能を有し、たとえば、質量電荷比18.65の $Fe^{3+}$ と19.00の $^{13}C_3^{2+}$ の分離も可能であった。

### 3・2 3次元元素マップ

次に、位置検出器から得られた2次元座標(X, Y)と測定順から求まる座標(Z)を、全検出イオンに割り当て求められた各元素の3次元マップをFig. 5に示す。各元素の原子位置はボックス内の点として表した。イオン検出率を50%と仮定しFeの格子間隔及び原子個数密度から、測定領域のサイズ(Fig. 5のボックスサイズ)は14nm×14nm×266nmと見積られた。本測定は、球状セメンタイトの端(図中左端)からセメンタイト/フェライト界面を経てフェライト領域に至っていることがC分布から示される。150nm深さ位置からC濃度が減少しており、この近辺がセメンタイト/フェライト界面に相当する。この界面は斜めに傾いた球形状を示しており、図中に矢印で示した。合金元素の分布を見ると、Mn及びCrは、C分布が高い領域、すなわちセメンタイト領域において濃度が高く、フェライト領域では低くなっている。Siは反対に、セメンタイト領域では濃度が低く、フェライト領域において高くなっている。これらの分布は、各元素のフェライト及びセメンタイトへの分配係数の大小関係と良い対応を示している。一方、Pはセメンタイト/フェライト界面において濃化を示している。

以上の結果は、熱平衡系では当然予測される結果であるが、従来の観察技術ではこのような原子スケールでの可視

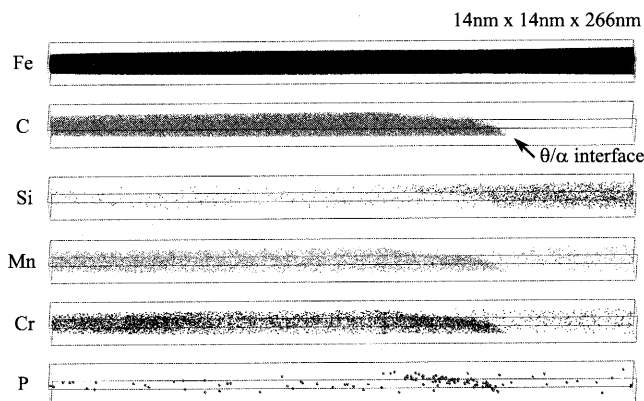


Fig. 5. Three-dimensional elemental maps of an analysis volume from cementite to ferrite.

化はできず、本装置の優れた特徴を示している。また、フェライト領域中において、Feの(110)格子面が明瞭に観察されており、測定深さ方向(z方向)の空間分配能は格子間隔以下と非常に高いことを示していた。

## 4. 考察

### 4・1 セメンタイト元素組成比について

Fig. 6(a)に、全原子に占めるFeとCの元素比率をz方向(深さ方向)に求めた濃度プロファイル(at%)を示す。Fig. 6(b)には、各合金元素の濃度プロファイル(at%)を示す。0~150nmの領域がセメンタイト100%であり、この領域でC濃度は25~27at%の範囲にあり、 $Fe_3C$ の化学量論組成であるC比率(25at%)に対しわずかながら高めに現れた。同様の結果はエネルギー補償器のない3D-APパーライト中のセメンタイトラメラの分析からも得られている<sup>6)</sup>。この増加分はバックグラウンドノイズの影響だけでは説明できないため、他の元素に由来したピークの重複を検討する必要がある。しかしながら、25at%からのずれは1割にも満たないため、本装置はセメンタイト中のC組成比をほぼ正確に表示していると言える。多種の複合イオンを形成するために定量分析が難しい炭素においても、分析精度誤差は1割以内に抑えられており、本装置の高い定量精度が確認

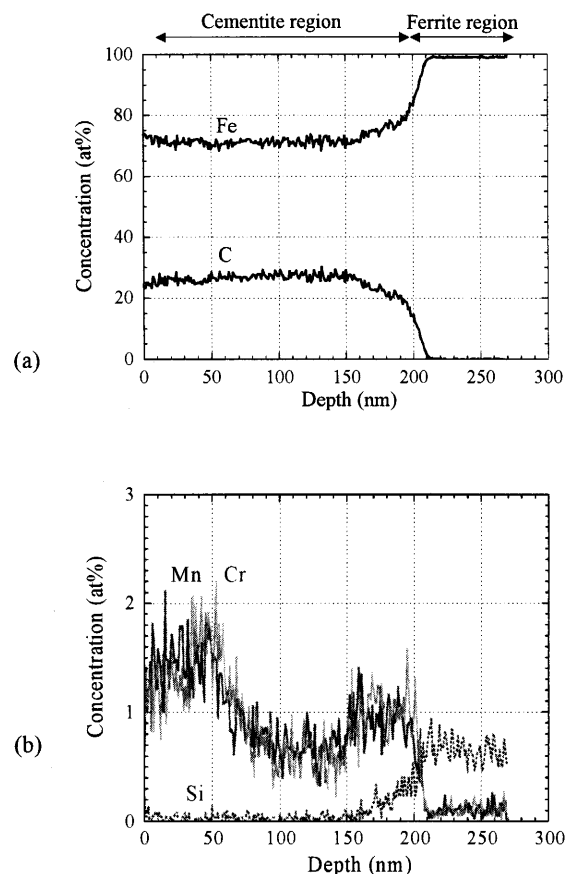


Fig. 6. Composition depth profiles of (a) carbon and iron, (b) manganese, chromium and silicon.

された。

150~210 nm領域では深さ方向に界面が傾斜しているため、値が連続的に変化している。一方、Feは70~73 at%の範囲となり、化学量論組成であるFe比率(75 at%)よりも数at%低い値を示している。Fig. 6(b)に示されるように、MnとCrの濃度はセメンタイト領域で共に1~2 at%に達している。MnとCr、及びSiはフェライト中ではFe置換型原子であることから、セメンタイトにおいてもFe位置を置換することが推測され、この分セメンタイト中のFeの比率が低下したものと考えられる。セメンタイト中のMn, Cr, Siの総固溶量は2~4 at%に相当するため、Feの減少分とほぼ一致する。

#### 4.2 合金元素の濃度分布について

焼き戻しマルテンサイト鋼におけるセメンタイトへの合金元素の濃化挙動すなわち分配挙動については多数の報告例がある<sup>7-9)</sup>。しかし、セメンタイト中の元素濃度分布について観察した事例は見受けられない。

Fig. 6(b)を見ると、セメンタイト内のMnとCr濃度が場所によって大きく異なっている。本測定は球状セメンタイトを斜めに横断しているため、セメンタイトの表面側でMnとCrの濃度が高く、中心部では濃度が低いことを示している。以下にセメンタイト成長速度すなわち界面移動速度と元素分配挙動の関係から合金元素の分布について考察する。

伸線歪の大きなパーライト鋼線においては、伸線加工によってセメンタイトが分解し、Cがフェライト中に高濃度に固溶していることが近年明らかにされている<sup>6,10-12)</sup>。また、ラメラセメンタイト位置には微細セメンタイトが残存していることも報告されている<sup>10)</sup>。これらのことは、Fig. 2(a)に示した熱処理前の伸線パーライト鋼線の初期組織は、析出の駆動力となるフェライト中の炭素の過飽和度が非常に高いこと、またセメンタイトの析出核はすでに与えられていることを意味する。この初期組織には転位、粒界などの欠陥密度が非常に高いため、元素の拡散は文献値から予想される値よりも大きいことが推測される。これらのことより、500°C熱処理の初期段階でのセメンタイト成長は非常に高速で起こり、時間の経過と共にフェライト中の炭素の過飽和度が低下し、熱処理の後期段階ではオストワルド成長へ移行するものと考えられる。一方、伸線パーライト組織の回復再結晶も熱処理によって同時に進行し、最終的に、Fig. 2(b)に見られたような、再結晶粒の間に球状セメンタイトが位置する組織が形成されたとみなせる。

セメンタイトは球形であるため、同じ過飽和度を仮定すれば、セメンタイト/フェライト界面の移動速度は球状セメンタイトの半径に反比例して小さくなる。さらに、熱処理初期はセメンタイト成長が高速で起こるため界面の移動速度は非常に大きく、時間の経過と共に界面移動速度は低下することが予想される。高過飽和の条件下で界面移動が

合金元素の拡散に比べ十分に大きい場合は、その温度の平衡分配係数に従った分配は起こりえず、セメンタイト成長領域の合金元素濃度はフェライト中の固溶量に近い値を示すことが予想される(パラ平衡)。時間が経過し界面移動速度が低下し合金元素の拡散と同程度になると、分配係数に従った原子の取り込みまたは排出が十分に間に合うため、平衡分配係数に近い合金元素の分配が可能となると考えられる(オルソ平衡)。

MnとCrのセメンタイトへの500°Cの平衡分配係数はそれぞれ45, 145と非常に大きいことが報告されている<sup>8)</sup>。従って、熱処理初期のセメンタイト成長においては成長領域でのCr, Mn濃度が固溶濃度に近い値を示し、熱処理後期ではMn, Cr濃度は平衡分配係数に近づき非常に高い値となると考えられる。このような分配係数の界面移動速度の依存性から、Mn及びCr濃度は球状セメンタイトの中心部では低く、表面部では高くなる現象を説明できる。但しこれにはセメンタイト中のMn, Crの拡散も強く関与する。界面移動に比べセメンタイト中でのCr, Mnの拡散が著しく大きいと、セメンタイト中の濃度勾配はなくなる。反対にセメンタイト中でのCr, Mnの拡散が著しく小さい場合は、界面の分配だけでセメンタイトの濃度分布が決まることになる。熱処理時間を長くした試料の球状セメンタイトの分析において、セメンタイト内部のMn, Cr濃度が上昇していることが観察されたことから<sup>13)</sup>、セメンタイト中の拡散はフェライト中のMn, Crの拡散と同等か、わずかに小さい程度と推察される。この仮定の下では、界面移動速度の大きなセメンタイト中央部では濃度が低く、界面移動速度の小さい表面部では濃度が高くなった観察結果を説明できる<sup>13)</sup>。

Siは平衡分配係数が1より小さくセメンタイトに固溶しにくいことから、界面移動によってフェライト側へ排出される。しかし界面のフェライト側にはSiの濃化は観察されるものの界面近くに明確な濃度ピークは観察されない。このことは、Siのフェライト中の拡散に対し界面移動速度が十分に小さいことから生じた結果と考えられる。一方、PについてはSi同様、セメンタイト成長によってセメンタイトから排出されるとすれば、フェライト中の拡散が界面移動に比べ小さい場合に界面に濃化することになる。しかし、文献<sup>14)</sup>から求められるPの拡散係数は500°Cにおいて $7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ と、Siの値 $8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ に比べ特に小さいことはないため、分配とは異なる機構によってPのセメンタイト/フェライト界面への濃化を考える必要がある。Pは古くより粒界偏析する元素として知られており、セメンタイト/フェライト界面は一般粒界と同じ非整合界面と考えられるため、粒界偏析と同様に、固溶状態よりも粒界に偏析した状態がエネルギー的に安定となると考えることが妥当であろう。

Fig. 7にはセメンタイト領域からフェライト領域を測定

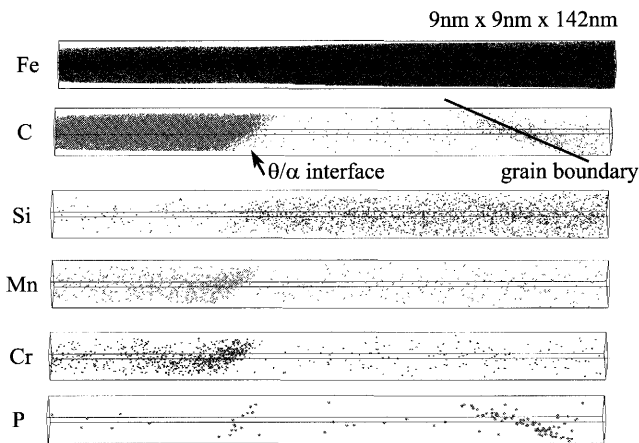


Fig. 7. Three-dimensional elemental maps of an analysis volume containing both a cementite-ferrite interface and a ferrite grain boundary.

した別のデータを示す。Fig. 5の結果同様、Mn、Crはセメンタイトに濃化し、セメンタイト表面領域で濃度が高くなっている様子が示される。PもFig. 5の結果同様、セメンタイト/フェライト界面に偏析を示している。さらに、本データにおいてはフェライト粒界部（実線で表示）も測定に含まれておりC及びPはこの粒界位置に偏析を示している。この結果より求めたセメンタイト/フェライト界面の単位面積当りのPの偏析原子面密度(Gibbsian interfacial excess<sup>15)</sup>)は0.36 atoms/nm<sup>2</sup>であるのに対し、フェライト粒界の偏析原子面密度は0.56 atoms/nm<sup>2</sup>となり明らかに高い。この結果は、セメンタイト界面よりもフェライト粒界の方がPのトラップサイトが多い、またはトラップエネルギーが大きいことを示すものと考えられる。

## 5. 結言

3次元アトムプローブ装置の元素定量性は、球状セメンタイト中のFeとCの元素濃度比を調べることによって確認された。また、実験ではフェライト(110)格子面も明瞭

に観察されたことから、Z方向の空間分解能は、格子面間隔以下であることが示された。Mn、Crはセメンタイト中、Siはフェライト中に濃化し、Pは界面に偏析した様子が原子スケールレベルで3次元可視化された。Mn及びCrはセメンタイト内の中心部と表面部において濃度差が観察され、これはセメンタイト成長に基づく界面移動速度に依存した分配係数の変化により説明できた。さらに、セメンタイト/フェライト界面とフェライト粒界においてP偏析量の違いが観察された。これらの実験結果より、本装置は鉄鋼材料において元素定量性が求められる粒界偏析、微細析出物、クラスター等の原子レベルでの成分定量解析に活用できるものと考えられる。

## 文 献

- 1) A.Cerezo, T.J.Godfrey, S.J.Sijbrandij, G.D.W.Smith and P.J.Warren: *Rev. Sci. Instrum.*, **69** (1998), 49.
- 2) M.K.Miller, A.Cerezo, M.G.Heatherington and G.D.W.Smith: *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Oxford University Press, New York, (1996).
- 3) K.Hono: *Prog. Mater. Sci.*, **47** (2002), 621.
- 4) W.C.Leslie: *The Physical Metallurgy of Steels*, McGraw-Hill, New York, (1981), 74.
- 5) W.Sha, L.Chang, G.D.W.Smith, Liu Cheng and E.J.Mitteemeijer: *Surf. Sci.*, **266** (1992), 416.
- 6) F.Danoix, D.Julien, X.Sauvage and J.Copreau: *Mater. Sci. Eng.*, **A250** (1998), 8.
- 7) 邦武立郎: *J. Jpn. Inst. Met.*, **30** (1966), 481.
- 8) 高武盛, 佐久間健人, 西沢泰二: *J. Jpn. Inst. Met.*, **40** (1976), 593.
- 9) G.Miyamoto, T.Furuhara, T.Maki, J.C.Oh and K.Hono: *CAMP-ISIJ*, **19** (2006), 489.
- 10) J.Langillaume, G.Kapelski and B.Baudelet: *Acta Mater.*, **45** (1997), 1201.
- 11) M.H.Hong, W.T.Reynolds, T.Tarui and K.Hono: *Metall. Mater. Trans. A*, **30A** (1999), 717.
- 12) N.Maruyama, T.Tarui and H.Tashiro: *Scr. Mater.*, **46** (2002), 599.
- 13) J.Takahashi, T.Tarui, K.Kawakami and M.Sugiyama: *CAMP-ISIJ*, **19** (2006), 495.
- 14) 鉄鋼便覧(第3版)第1巻, 日本鉄鋼協会, 丸善, (1981), 350.
- 15) E.D.Hondros and M.P.Seah: *Physical Metallurgy*, ed. by R.W.Cahn and P.Haasen, North Holland, Amsterdam, (1983), 855.