純鉄の結晶粒界に沿った錫とクロムの拡散の粒界構造依存性

斉 藤 秀 雄* 石 田 洋 一*

Hideo Saito and Yoichi Ishida : The Effect of Boundary Structure on the Diffusion of Tin and Chromium along the Grain Boundaries of Pure Iron. Grain boundary diffusion of ^{119m}Sn and ^{51}Cr in pure iron was investigated by micro-autoradiography. The grain boundary diffusion coefficient of ^{119m}Sn was $2.0 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ at 473 K and the apparent activation energy was $4.2 \times 10^4 \text{ J/mol}$ at temperatures between 473~873 K. The boundary diffusion of ^{51}Cr was detected at temperatures above 873 K. The diffusion coefficient was $8.0 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ at 873 K.

The boundary diffusion of tin is pronounced in some boundaries in agreement with the microprobe-AES results. The investigation using electron channeling pattern showed the distribution of the boundaries in the specimen is not very heterogeneous except with small angle and twin boundaries. It is found that the ordinary enhanced boundary diffusion of tin is decreased not only with coincidence boundaries of small Σ values but also with certain co-axial boundaries.

(Received September 10, 1979)

I. 緒 言

マイクロプローブオージェ分析(μ -AES)⁽¹⁾, メスバウア効果⁽²⁾などあたらしい手段による粒界拡散の測定は, これまでの標準的測定手法であったラジオグラフ法を無用にしたわけではない. むしろ反対に従来, ミクロオートラジオグラフィーの難点とされてきた放射線の飛程のもたらす分解能の低さが μ -AESの併用によって重要な問題ではなくなってしまうと言える. 粒界のオージェ分析は破面率のように粒界に沿って破断してやらねばならないことに由来する諸問題が不可避なだけでなく, 比較的高濃度でないと測定にかからないという難点もあるため, それだけで独立した解析手段とするには未だ不十分なところがある. メスバウア効果の測定による熱飛躍頻度の評価も同様で測定しようとする元素が粒界偏析していることが, 他手法により証明されていなければならない. いずれの手法も現状ではオートラジオグラフィーのような検出感度のよい, 確立された手法による結果と比較することが不可欠である. 電子チャンネリングパターン法(ECF)⁽³⁾で直径10 μm 程度の結晶方位を比較的容易かつ精度よく測定できるようになった⁽³⁾から, この方法と併用して, 粒界拡散の粒界構造依存性を調べる途もひらけた.

今回調べた元素は, それぞれ鉄鋼の粒界に偏析し, これを脆化する元素, およびそれ自身は脆化させないが粒界偏析し脆化を敏感にさせる第3元素として知られており, すでに μ -AES⁽¹⁾⁽⁴⁾やメスバウア効果⁽²⁾による解析が行なわれた合金元素である. 特に錫は粒界拡散係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⁾, クロムのそれは逆に純鉄のそれより小さく⁽⁴⁾, 優先拡散度に対する粒界構造の影響にも対照的なものが予想された合金元素であ

る. 粒界拡散の粒界構造依存性は, 例えば集合組織をもつ材料にすることが粒界拡散滲出にどの程度影響があり, したがって滲出による試料表面の汚染を防止する手段として, 集合組織が, どの程度有効であるかというような材料設計上の知見を得るために有用である.

II. 試料と実験方法

Johnson-Matthay 社の高純度鉄(純度 99.99%)丸棒(直径 5 mm)を冷間圧延し厚さ 1.5~3.0 mm の板にしてから, アセトン, アルコール液中で超音波洗浄し, 乾燥後, 石英管中に真空封入し($1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$), 1173 K で 18 ks 焼鈍, 平均粒径約 200 μm の試料を得た.

焼鈍後, この試料の表面を軽くエメリー紙(1500 番)で研磨して表面層を活性化してから($37 \sim 56$) $\times 10^{12} \text{ Bq/m}^3$ の $^{119m}\text{SnCl}_2 \cdot 0.5 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{HCl}$ 溶液, あるいは($19 \sim 37$) $\times 10^{12} \text{ Bq/m}^3$ の $\text{Na}^{51}\text{CrO}_4 \cdot 0.9\% \text{ NaCl}$ 溶液を滴下し, 赤外線ランプで乾燥した後, 乾水素気流中 473~973 K で焼鈍し, ^{119m}Sn あるいは ^{51}Cr を試料表面から拡散侵入させた.

次に試料板をアイソトープが付着している側を下側にして樹脂に埋め込み, 乾燥固化後, エメリー紙とバフで 8~187 μm 研磨し平滑な断面を得た. 研磨の深さは重量法で求めた. この断面に厚さ 0.1 μm 程度のコロジオン分離膜(コロジオン: エチルアルコール: エチルエーテル = 1:4:4)をかぶせ, その上に純水中で膨潤させたストリップ式原子核乾板(富士 G-OS, 厚さ 15 μm)をかぶせ, 冷風により約 60 分乾燥後, 露光用缶の中に入れ, 274 K, 湿度 70% の冷暗室で 4~10 日間露光させた. ^{119m}Sn および ^{51}Cr より放出される放射線とその飛程は Table 1 に示した. 黒

* 東京大学生産技術研究所(Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo)

Table 1 Principal output radiations from ^{119m}Sn and ^{51}Cr .

	Decay fraction (%)	Energy (keV)	Range in emulsion (μm)
^{119m}Sn			
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
Auger electron	3.2	24.3	3.15
	1.1	26.0	3.55
^{51}Cr			
Auger electron	56.1	4.4	0.17
	12.4	4.9	0.2
X-ray(k line)	19.4	4.9	5.0*

* The range of X-ray is half value thickness.

化に主として寄与するのは、 ^{119m}Sn では内部転換電子、 ^{51}Cr では K-X 線と考えられる。 ^{51}Cr のオージェ電子は飛程が乳剤中で約 $0.2\mu\text{m}$ と小さすぎるので感光しないと考えられる。

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するが粒界トレースに沿って幅 $7.8\mu\text{m}$ 、長さ $25.6\sim 29.2\mu\text{m}$ の長方形領域を設定し、この中に含まれる黒化銀粒子の数を光学顕微鏡で数えて求めた。

一方、電子チャネリングパターンでそれぞれの結晶粒の方位を求め、方位関係を計算してそれぞれ粒界構造を判定した。使用したのは日本電子 JEM-50A/SDS である。

III. 実験結果と考察

1. ^{119m}Sn と ^{51}Cr のマイクロオートラジオグラフィー

Photo.1, 2 はそれぞれ ^{119m}Sn と ^{51}Cr を表面から拡散侵入させ表面層を $15\sim 30\mu\text{m}$ 除去して撮ったマイクロオートラジオグラフである。いずれも粒界に沿って優先拡散が著しく生じていることがわかる。

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見え、他の粒子はボケて見える。その付近でも銀粒子は粒界に沿って幅 $10\sim 20\mu\text{m}$ の帯域

Photo.1 Microautoradiograph of ^{119m}Sn doped in pure iron at 773 K for 864 ks. Exposure time: 767 ks.

Photo.2 Microautoradiograph of ^{51}Cr doped in pure iron at 873 K for 918 ks. Exposure time: 500 ks.

に分布している。 ^{119m}Sn は Table 1 に示されているように内部転換電子に飛程が大きいため、 ^{65}Zn の場合のように鋭い線とはならないのは当然であるが、 ^{51}Cr の場合にもオージェ電子の飛程である $0.2\mu\text{m}$ と比べ、銀粒子の分布がはるかに太い帯域を示しているのは K-X 線による黒化が中心となっているためであろう。クロムの場合、鉄に対する固溶度が大きいから粒界への偏析度が比較的小さく、母相に拡散した原子による黒化の可能性が考えられるが、この拡散条件では体拡散距離 $\delta \equiv \sqrt{D_g t}$ は $0.3\mu\text{m}$ 程度でしかなく⁽⁶⁾、黒化の広がりの原因は体拡散ではない。そこで黒化銀粒子の密度は測定方法の項で述べたように粒界に沿って幅 $7\mu\text{m}$ の帯状領域で膜面下端部の粒子だけを数えて平均した。

2. 粒界拡散係数の測定

拡散焼鈍後、試料は樹脂に埋込み試料面に垂直に切っておこなった場合のオートラジオグラフの例を **Photo.3** に示す。873 K で 864 ks の焼鈍により約 $200\mu\text{m}$ 程度 ^{119m}Sn が侵入したことがわかる。前項で述べた方法で黒化銀粒子の密度を測定し濃度勾配を示した例が **Fig.1** である。873 K でも試料表面からの距離の 2 乗に対しプロットして直線が得られたのは鉄の粒界における錫の拡散が体拡散と比べて非常に早く、また粒界層と母相との間の平衡組成比、すなわち偏析度が大きいから粒界から母相への錫原子の流れが量的に小さく、あたかも粒界という数原子層の板状領域だけを拡散しているように近似できるためであると考えられる。このような 2 次元的構造を微量不純物が拡散する式は拡散理論の基礎式である酔歩の式と同じになり、粒界厚さの項が消失する。

$$D_{gb} = x^2 / 4t \ln(C_0/C) \quad (1)$$

ただし、ここでは x^2 は粒界に沿った距離、 t は拡散時間、 C は拡散している不純物元素の濃度である。黒化銀粒子密度 ρ として測定される量は内部転換電子の飛程が関与した相対値であるが、粒界濃度に比例するから $\ln(C_0/C)$ は **Fig.1** の勾配 $\ln(\rho_0/\rho)$ と一致し、 D_{gb} を計算できる。

Photo.3 Microautoradiograph of ^{119m}Sn in a plane perpendicular to the sheet surface after annealing the specimen at 873 K for 864 ks. Exposure time : 605 ks.

Fig.1 Density of silver grains, ρ , at the boundary of Photo.3 vs distance, X , from the specimen surface.

3. 粒界拡散係数の温度依存性

Fig.2 は前項の方法で測定した粒界拡散係数を種々の温度で比較したものである。μ-AES⁽¹⁾法やメスパワー効果⁽²⁾から得られた値も比較のため入れてある。この勾配から見かけの活性化エネルギー Q_{gb} を求めると 473~873 K の範囲で $Q_{gb}=4.2 \times 10^4 \text{ J/mol}$ が得られる。この値はメスパワー効果で求められた錫原子の粒界における熱飛躍頻度のそれ ($9.6 \times 10^4 \text{ J/mol}$)⁽²⁾ と比べて小さい。メスパワー効果で測定できる粒界拡散係数は、しかし、その温度範囲が 611~676 K という狭い範囲に限られ、その測定精度も無反跳分率の小さい領域だけにあまり高くないからオートラジオグラフィによる測定値との差が有意かどうか、判定できない。1回の熱飛躍に基づく拡散距離 λ を格

Fig.2 Grain boundary diffusion coefficients, D_{gb} , of tin vs temperature T . The broken line represents those of self-diffusion in iron⁽⁹⁾.

子定数の程度と仮定すると、1次元の拡散式 $D=\lambda^2/2\tau$ より拡散係数が概算でき、これが Fig.2 に示されている。これはオートラジオグラフィによるものより約1ケタ高い。このような結果はコロイド結晶の粒界において観察⁽⁷⁾されている粒界における飛躍距離は格子定数より小さいという結果を支持するようにみえる。この拡散係数は鉄自身のそれ^{(8)~(10)}と比べて活性化エネルギーにして0.38倍と小さく、473 K に外挿した D の値で比較すると 10^6 のちがいがあることになる (Fig.2 の破線参照)。純鉄の粒界自己拡散をこのような低温で測った報告はないので直接の比較はできないが、粒界拡散は拡散する不純物元素の種類により何ケタも異なることがこれから予想される。これにくらべクロムの場合、粒界拡散係数は鉄の粒界自己拡散のそれとほぼ同程度であることが測定されている⁽¹¹⁾。本試料においては 873 K で測定した ^{51}Cr の粒界拡散係数は $8 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ で、これに一致している。

4. 粒界拡散係数の粒界によるちがい

Fig.2 には同じ Johnson-Matthay 純鉄に対する μ-AES による解析の結果も示してある⁽¹⁾。この値はオートラジオグラフィやメスパワー効果から求められた粒界拡散値よりかなり大きく、かつバラついている。バラツキが大きいのはオージェ分析法で測定しているのが破断した特定の粒界における粒界拡散係数であり、これが粒界毎に大幅に異なるためと思われる。実際 Photo.1 にすでに示したように ^{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、折り曲った粒界が実は粒界3重点であったりする。同じオートラジオグラフでも ^{51}Cr の場合はそれほど差がない。ただし両者の δ 値は ^{119m}Sn の場合、 $97.5 \mu\text{m}$ 、 ^{51}Cr の場合、 $85.7 \mu\text{m}$ である。表面除去の深さはそれぞれ 12 および $15 \mu\text{m}$ である。

これをもっと定量的に示すために 150~200 個の粒界に対し黒化銀粒子密度 ρ の頻度分布を調べたのが Fig.3 (a), (b) である。横軸は平均密度を単位としてあるが、 ^{51}Cr と比べて ^{119m}Sn のそれが広い分布を示している。頻

Fig.3 Distribution in the concentration of (a) ^{119m}Sn and (b) ^{51}Cr in the doped boundaries of pure iron. The isotopes were diffused from the surfaces of the specimens both at 873 K for 864 ks and 918 ks, respectively, and then the surface layers were removed by $12\mu\text{m}$ (a) and $15\mu\text{m}$ (b), respectively. The concentration was less homogeneous with ^{119m}Sn than with ^{51}Cr .

Fig.4 The effect of diffusion temperature on the distribution of ^{51}Cr concentrations in the boundaries of pure iron doped at (a) 873 K, for 918 ks and the surface layer removed by $15\mu\text{m}$ and (b) 973 K for 864 ks and the surface layer removed by $10\mu\text{m}$.

度分布は拡散温度によって変化する。Fig.4(a), (b)に ^{51}Cr の場合を示したが、873 K とくらべ 973 K では粒界による黒化度の差が小さくなっていることがわかる。

では ^{119m}Sn の場合、どのような粒界がたかい拡散係数を示し、どの粒界が優先拡散しにくいか、この問いに答えるには、まずこの材料における小角粒界、双晶、規則粒界などの頻度分布が示されねばならない。Table 2 は Photo.1 の試料面において 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 $\Sigma \leq 25$ 以下の対応方位関係に由来する規則構造に粒界転位網が重畳した構造で記述されるものを選び出したものである。各対応方位関係の範囲としては Brandon の仮定⁽¹²⁾ $40 = \pi/12 (\Sigma)^{-1/2}$ を採用した。第 3 列目はこの試料における各対応粒界の頻度を示し、右端(第 4 列)は森⁽¹³⁾の計算したランダム分布の場合の出現頻度値である。両者を比較してみると、この試料は小角粒界と双結晶境界がランダム分布の場合よりそれぞれ 3 倍、2 倍程度多いだけで、他の対応関係は殆んどランダム分布と差がない。すなわち、この試料はきわめて均質な分布を持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

Table 2 Boundaries in the lightly cold-rolled and recrystallized pure iron sheet (grain diameter $\sim 200\mu\text{m}$).

Σ -values	Number	Observed ratio (%)	Expected ratio for random distribution (%)
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

分布はかなり異なっていることが知られている。ランダム分布の場合、対応関係に基づく規則粒界の頻度分布は 10% 程度 ($\Sigma \leq 25$) しかないとされているから⁽¹³⁾、これで Fig. 3 に見られた優先拡散度の正規分布の頻度分布を説明することはむずかしい。本試料にみられた錫の粒界によるちがいは対応関係が主なのではなく、これ以外の粒界でも生じている差と思われる。ではどう粒界で差が生じているのか、Photo.4 はこれを検討するために Photo.1 の一部を拡大して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たものである。粒界上の数字はそれぞれ Σ 値を示したものである。数字の前に波線があるのは Brandon の方位範囲 40 から 0.03 rad 以内におさまった場合を示している。まず気付くのは対応方向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 $\Sigma 5$ の対応方位関係からのずれが Brandon の方位範囲 40 より大きくても通常の粒界にみられる優先拡散をさまたげる効果がみられることで、 Σ 値の小さい対応関係については Brandon のそれより範囲を広げて考える必要があることが示唆される。対応粒界では粒界面の方位の影響もある。

Photo.4 The upper central area of Photo.1. The orientation relationship of the boundaries were determined by the electron channeling patterns. The numerical figures correspond to Σ -values.

Photo.4 の粒界の左上部で優先拡散が見られず、右方でこれが見られるのはこの効果である可能性がある。Photo.4 に見られる大きな問題はこれらに含まれないが優先拡散度の低い粒界の存在である。Photo.4 のAを付した粒界はこの一例で、この粒界では 0.0175 rad 以内の精度で両側の結晶の $[110]$ 軸が1対平行になっている。即ち $[110]$ を回転軸とする方位関係にあるという特徴がある (回転角は $\Sigma 49$ 以下の対応粒界では記述できない値にある)。このような低指数軸の平行関係は CAD 粒界⁽¹⁴⁾として Warrington と Boon が級別している準規則粒界に固有な性質である。錫の粒界優先拡散が多く、の粒界で異なるのはこのタイプの準規則粒界でも粒界拡散度に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行なわれることが多いが、このタイプ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く、低いもの同志で比較している可能性があることに注意する必要がある。

IV. 結 論

純鉄の粒界結晶に沿った ^{119}mSn の拡散をマイクロオートラジオグラフ法で測定した。錫の粒界拡散係数は 473 K で $2.0 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ 、みかけの活性化エネルギーは $473 \sim 873 \text{ K}$ の範囲で $4.2 \times 10 \text{ J/mol}$ であった。一方、クロムの粒界拡散係数は 873 K 以上で測定でき、 873 K では $8.0 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

^{119}mSn は ^{51}Cr とくらべて粒界拡散が迅速でその粒界による差異もより顕著にみられた。対応粒界の拡散係数への

影響は Σ 値の小さい対応関係に限ぎられ、 Σ 値の大きいものは通常の粒界とあまりかわらない。一方、低指数軸を回転軸とする粒界は対応方位関係に含まれなくとも拡散係数が一般の粒界よりも低いことが示された。

電子チャンネリングパターン撮影に協力した山本敏行氏、結晶方位関係の計算に協力した森 実博士に感謝する。

文 献

- (1) Y. Ishida, F. Iida, N. Koyama and H. Shimizu: Scripta Metall., **10** (1976), 1021.
- (2) T. Ozawa and Y. Ishida: Scripta Metall., **11** (1977), 835.
- (3) Y. Ishida and T. Yamamoto: Trans. JIM, **18** (1977), 221.
- (4) N. Koyama, Y. Ishida and H. Shimizu: (to be published)
- (5) Y. Ishida, T. Inoue, T. Yamamoto and M. Mori: Metal Science, **11** (1976), 424.
- (6) A. Huntz, M. Aucouter and P. Lacombe: C.R. Acad. Sc. Paris, **265** (1967), 554.
- (7) Y. Ishida, S. Okamoto and S. Hachisu: Acta Met., **26** (1978), 651.
- (8) P. Guiraldenq and P. Lacombe: Acta Met., **13** (1965), 51.
- (9) D. W. James and G. M. Leak: Phil. Mag., **12** (1965), 491.
- (10) C. Leymonie and P. Lacombe: Rev. Metall., **57** (1966), 285.
- (11) A. Hunts, M. Auconturier and P. Lacombe: C.R. Acad. Sc. Paris, C., **265** (1967), 554.
- (12) D. G. Brandon: Acta Met., **14** (1966), 1479.
- (13) 森 実: 博士論文 (東京大学 昭和52年3月).
- (14) D. H. Warrington and M. Boon: Acta Met., **23** (1975), 599.