

© 1987 ISIJ

9%Ni 鋳鋼の内部われと S の粒界偏析

論文

村山順一郎*・大谷 泰夫*²・大森 靖也*²

The Relationship between Internal Cracking and the Austenite Grain Boundary Segregation of Sulfur Atoms in 9%Ni Cast Steels

Junichiro MURAYAMA, Hiroo OHTANI and Yasuya OHMORI

Synopsis:

The effect of austenite grain boundary segregation of S atoms on internal cracking in 9%Ni cast steels has been studied mainly by means of Ion Microprobe Mass Analyzer (IMMA).

Internal cracks originate at the austenite grain boundaries which are also primary dendrite interfaces. Internal cracking, however, is not due to the formation of the grain boundary layers of low melting point substance, but arises from the decrease in grain boundary cohesion by S segregation. The segregation of S atoms is largely reduced by Mo addition and such an effect of Mo addition has also been discussed.

1. 緒 言

S原子は他の不純物元素と同様に極めて結晶粒界に偏析しやすく、しかも、結晶粒界の結合力を著しく低下させることが知られている。このような粒界脆化は最終製品の機械的性質ばかりでなく、鋼の凝固過程やそれにつづく高温での加工工程における割れ発生等も支配するので実用上大きな問題である^{1)~10)}。

高温におけるSによる粒界割れ促進効果には次のような要因が考えられる。

(1) S原子が高濃度に富化された最終凝固位置の融点が下がり凝固過程の熱歪みにより粒界が開口する^{1)~3)7)}。(2) 結晶粒界に偏析したS原子が粒界の原子結合力を低下させ冷却過程の熱応力によつて粒界面が剥離する^{8)~10)}。(3) 樹枝状晶間に濃縮したS原子がそこで

MnSなどの硫化物を多量に生成する結果、熱応力によつて硫化物界面に微小ボイドが形成され、それらの合体によつてき裂が進展する^{4)~10)}。

このような過程は、凝固とそれにつづく熱・加工履歴ばかりでなく材料の化学組成によつても大きな影響を受けるはずで、例えば、高Ni鋼やNi基合金ではSによる高温割れがしばしば報告されている¹¹⁾。

そこで、本研究においては、9%Ni鋼を用いその溶湯からの凝固過程における割れ発生に及ぼす微量Moの効果をもととしてSの柱状晶界面への偏析に着目し検討することにした。

2. 実験方法

実験に供した鋼の化学成分をTable 1に示す。鋼A~Dは微量Mo添加による鋳塊内部われやSの界面偏

Table 1. Chemical composition of materials used and mould shape.

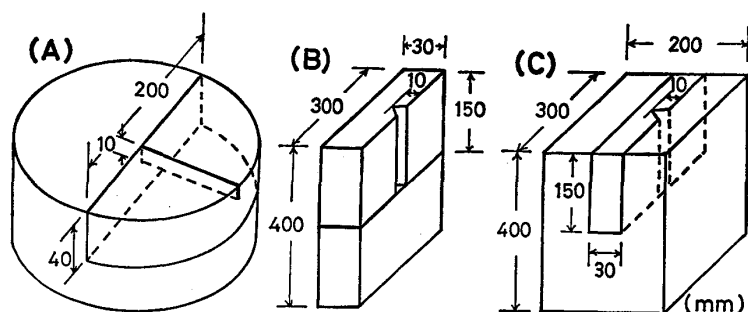
Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Al	N	Mould shape*
A	0.05	0.14	0.80	0.005	0.015	9.53	0.01	0.005	0.005	200d×230h (mm)
B	0.06	0.14	0.78	0.006	0.015	9.53	0.09	0.016	0.007	
C	0.06	0.15	0.71	0.006	0.016	9.68	0.21	0.021	0.007	
D	0.05	0.14	0.73	0.008	0.014	9.75	0.52	0.025	0.004	
E	0.04	0.10	0.59	0.012	0.009	9.40	0.03	0.014	0.006	200t×300w×400h (mm)
F	0.04	0.10	0.59	0.012	0.009	9.40	0.03	0.014	0.006	30t×300w×400h (mm)
G	0.04	0.10	0.53	0.014	0.012	9.40	0.26	0.015	0.008	200t×300w×400h (mm)
H	0.04	0.10	0.53	0.014	0.012	9.40	0.26	0.015	0.008	30t×300w×400h (mm)

* t: thickness, w: width, h: height, d: diameter

昭和 56 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 12 月 3 日受付 (Received Dec. 3, 1985)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)総合技術研究所 工博 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)



A : Steel A-D, B, C : Steel E-H

Fig. 1. The schematic illustration of the preparation of 3 point bending test specimen.

析挙動の変化を調べることが目的としたもので、100 kg の大気中 高周波炉で溶解し、直径 200 mm、高さ 230 mm の砂型に上注した。鋼 E～H は凝固過程の冷却速度の影響を調査するために、Mo 無添加鋼と 0.26% Mo 鋼を大型電気炉で溶解し、厚さが 30 mm と 200 mm に変化した幅 300 mm、高さ 400 mm (押湯部を除く) の砂型に下注した。鋼 A～D の鋳塊はまずその高さの 1/2 断面において浸透探傷法により疵の有無を調査したのち、鋼塊の高さの 1/2 位置から下方向に中心線に沿って厚さ 40 mm の円板を切り出し、それを半円形に 2 等分したのちさらにそれを 2 等分するように深さ 10 mm の鋸切欠きをつけた。さらに、鋼 E～H については厚さ 30 mm、高さ 150 mm、鋳型幅方向に長さ 300 mm の試験片を切り出し、鋳型の厚さ方向に平行に深さ 10 mm の V 切欠きをつけた。その採取の要領と試験片の形状を Fig. 1 に示す。これらの試験片はいずれも常温において 3 点曲げ試験を実施し破断させた。この破面上において、1 次樹枝状晶界面で剝離した場所をエレクトロン・プローブ・マイクロアナライザー (EPMA) で調査するとともにイオン・マイクロプローブ・マス・アナライザー (IMMA) で深さ方向に分析した。なお、使用した IMMA は質量分解能 ($M/\Delta M$) が 300 であり、質量 $M=32$ となる 2 次イオン、すなわち、 $^{32}\text{O}_2^-$ と $^{32}\text{S}^-$ の分離が困難である。そこで、 $^{32}\text{S}^-$ の検出を容易にするため 1 次イオンに $^{28}\text{N}_2^+$ を用いた。イオン束径は 2 μm 、イオン電流は $1 \times 10^{-9}\text{A}$ で、縦 80 μm 、横 100 μm の領域を走査しその領域からの 2 次イオンを 0.5 s ごとに計数した。1 次イオンの照射時間は 128 s とした。しかしながら、 $^{28}\text{N}_2^+$ 1 次イオンを用いた場合でも、分析雰囲気中の含酸素分子によるコンタミネーションや試料表面における酸化層や吸着酸素が同時にイオン化されるため、 $^{32}\text{S}^-$ イオンばかりでなく他元素の分析にも不確かさを生じる。この不確かさの要因は前述の $^{32}\text{O}_2^-$ と $^{32}\text{S}^-$ の分離の問題と分析領域における酸素の共存による検出イオン強度の増大効果に分類できる。後者の効果は複雑な現象が重畳したもので理論的な解析は困難である。しかし、経験的

には検出される酸素以外の元素 M のイオン強度 $I(\text{M ion})$ は含有される真の濃度 $C(\text{M})$ と同時に検出される酸素イオン強度の積に比例することが知られている¹²⁾¹³⁾。

$$\text{すなわち, } C(\text{M}) = K \cdot I(\text{M ion}) / I(\text{O ion}) \dots\dots (1)$$

ここで K は比例定数である。一方、前者の効果は、同じ一次イオン照射条件で酸素がイオン化される場合、 $^{16}\text{O}^-$ 、 $^{16}\text{O}^+$ 、 $^{32}\text{O}_2^-$ 、 $^{32}\text{O}_2^+$ の形でイオン化される相互の比、すなわち、割合がほぼ一定であると仮定して解析する。そこで、S の影響が無視できる 0.001 wt% S の 9% Ni 鋼に $^{28}\text{N}_2^+$ イオンを照射した場合に発生する $^{32}\text{O}_2^-$ 及び $^{16}\text{O}^-$ イオンの強度化 $I(^{32}\text{O}_2^-) / I(^{16}\text{O}^-)$ を予備的に検討した結果、この値は常に 0.01 近傍となつた。質量数が 32 で観測される 2 次イオンの強度は $^{32}\text{S}^-$ と $^{32}\text{O}_2^-$ のそれが重畳した値 $I(^{32}\text{S}^- + ^{32}\text{O}_2^-)$ となり、しかも $I(^{32}\text{S}^- + ^{32}\text{O}_2^-) / I(^{16}\text{O}^-)$ が約 0.1 と $I(^{32}\text{O}_2^-) / I(^{16}\text{O}^-)$ と比べて 1 桁大きいのでその差をとれば大きな誤差を生じることなく $^{32}\text{O}_2^-$ の影響が消去でき、偏析部に濃化した過剰 S 濃度 $C(\text{S})$ に比例した値が求まるはずである。

$$C(\text{S}) K_1 \left[\frac{I(^{32}\text{S}^- + ^{32}\text{O}_2^-)}{I(^{16}\text{O}^-)} - \left\{ \frac{I(^{32}\text{S}^- + ^{32}\text{O}_2^-)}{I(^{16}\text{O}^-)} \right\}_{\min} \right] \dots\dots (2)$$

ここで、 K_1 は比例係数、 $\{I(^{32}\text{S}^- + ^{32}\text{O}_2^-) / I(^{16}\text{O}^-)\}_{\min}$ は S の偏析がない場合の酸素の影響を加えて鋼中に含まれる微量 S の影響をも考慮するもので、ここでは表面から 3.2 nm 深さまで分析した値の最小値を採用した。なお、分析深さについては、便宜上 9% Ni 鋼で得られたスパッター速度が S の偏析部でも同じであると仮定して表した。Ni や Mo の濃度も同様に次式で補正した。

$$C(\text{Ni or Mo}) = K_2 \cdot I(^{60}\text{Ni}^+ \text{ or } ^{92}\text{Mo}^+) / I(^{16}\text{O}^+) \dots\dots (3)$$

ここで、 K_2 は比例係数である。なお、酸素の負イオンと正イオンを、それぞれ、S と他の元素の補正に用いたのは、S を負イオン、Ni と Mo を正イオンで計測した実験上の都合によるためである。従つて、これらの比例

係数を省略した値を用いても相対比較は可能である。

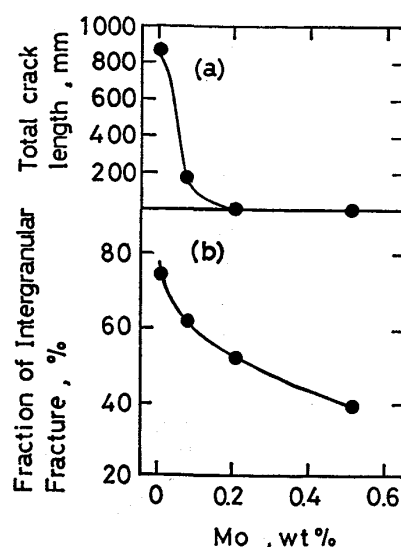
また、合金元素の偏析と凝固挙動の関連を明らかにするため硝酸アルコール腐食により樹枝状晶を現出させ、それを光学顕微鏡観察および EPMA 分析するとともに、鋼 A~D を用い 1600°C の溶湯の冷却過程における熱分析を実施した。冷却速度は $0.13^{\circ}\text{C s}^{-1}$ で砂型鋼塊のそれに比べ 1 桁以上速いが、凝固の進行に及ぼす Mo 量の影響などの相対比較は可能であろう。

3. 実験結果

3.1 内部われ長さとは 3 点曲げ破面に及ぼす Mo の影響

まず、内部われ発生に及ぼす Mo 添加の影響を検討するため、鋼 A~D の鋳塊の高さの 1/2 断面を切出し切削の後、浸透探傷法により直径 200 mm の全断面に現れた内部われの総長さを測定した。その結果を Fig. 2(a) に示すが、これらの割れは走査電子顕微鏡を用い 5000~10000 倍で観察した結果、主として 1 次樹枝状晶界面における剝離破面であつた。これよりき裂全長さは Mo の微量添加により著しく減少し、S 量が 0.015 % 程度では 0.2% の Mo により、ほぼ、完全に内部われが抑制されることがわかる。さらに、これらの試料から採取した 3 点曲げ試験片の常温での破面を Photo. 1 に示す。Mo の増量により粒界破面率（写真で黒く見えている所）が減少し、Fig. 2(b) に示す変化を示す。したがって、Mo は 9%Ni 鋼の内部われの抑制と同時にベイナイト変態した後の常温でも旧オーステナイト粒界を強化するといえる。

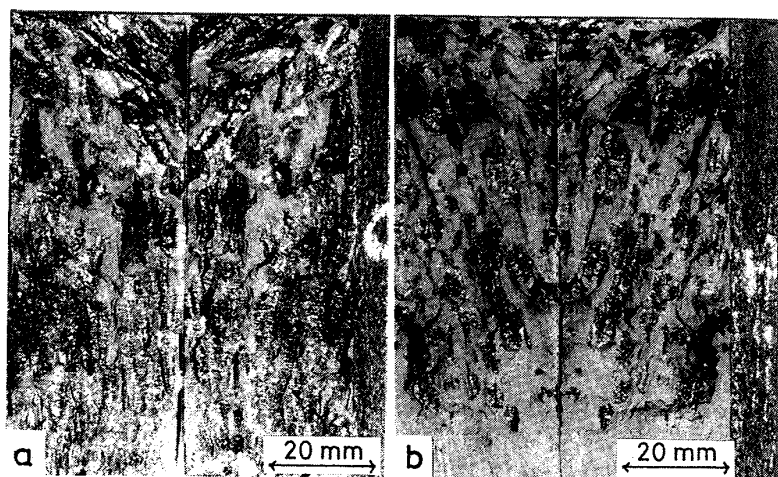
次に、3 点曲げ試験における粒界破面を走査電子顕微鏡で見ると Photo. 2(a)~(d) に示すように完全な剝離破面であり、その上に非金属介在物またはその剝離した跡と考えられる凹凸が多数存在する。ここで注目すべきは介在物粒子の大きさが 0.09% という極めて微量



(a) Total crack length in ingot
Crack lengths were measured on the transverse cross section at half height of the ingot of 200 mm diameter
(b) Brittle fracture in 3 point bending test

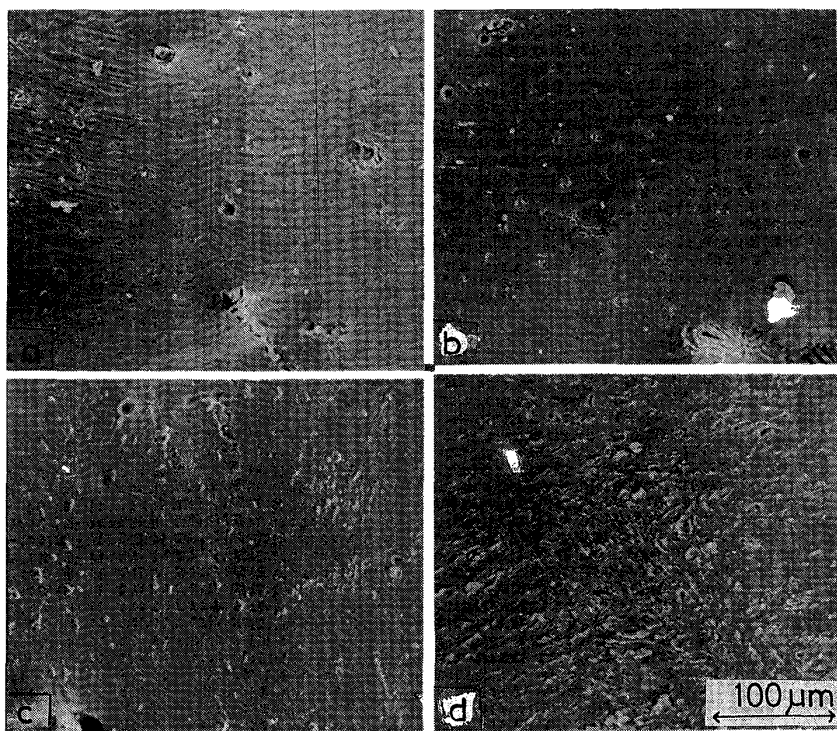
Fig. 2. The relationship between total crack length and Mo content.

の Mo 添加によっても著しく微細化されると同時に、その個数が増加するので破面上での平均粒子間隔が小さくなることである。このような非金属介在物の組成を EPMA により分析した。供試材は砂型の厚さが 200 mm の鋼 E と G で、常温で破断することによつて露出した 1 次樹枝状晶界面である。その結果、いずれも Mn と S を含有するが Mo は富化されていない MnS であることが明らかとなった。Mo を含有する鋼 G の MnS 近傍を線分析した結果の一例を Fig. 3 に示す。Mn の鋭い極大が存在する領域は MnS の存在を示している。Mo の L_{β} 線は MnS の存在する領域で著しい低下を示しており、ほぼ、0 に近く MnS が Mo をほとんど固溶しないことがわかる。



a: 0.01% Mo b: 0.21% Mo

Photo. 1. Change in fracture appearance with Mo content in 3 point bending test specimen (Dark portion: Intergranular fracture).



(a) : Steel A : (0.01% Mo)
 (b) : Steel B : (0.09% Mo)
 (c) : Steel C : (0.21% Mo)
 (d) : Steel D : (0.52% Mo)
 Photo. 2. Change in intergranular fracture surface with Mo content in 3 point bending test specimen.

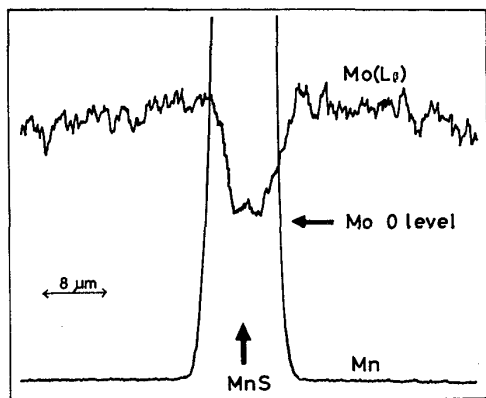


Fig. 3. An example of EPMA line analysis of Mn and Mo across a MnS particle in steel G (0.26% Mo, 200 mm thick sand mould).

3.2 破面の IMMA による深さ方向分析

Fig. 4 は 3 点曲げ 試験片破面に 現れた 1 次樹枝状晶界面の IMMA による 深さ方向分析の結果の一例を示す。供試材は 200 mm 厚の鋼 E である。(a) から明らかなように、1 次樹枝状晶界面は酸化あるいは酸素を吸着しているため表面から 2 nm 程度の深さまでは $^{16}\text{O}^-$ 強度が著しく高い。したがって、表面に濃化しているかのように見える (b) や (c) における S や Ni イオンの強度は表面近傍の酸素から発生する O イオンの共存の影響を受けているはずであり、以下の解析にはすべて前記 (2) 式および (3) 式の補正を施した。なお、最表面で構成元素のイオン強度が低いのは次の理由によると考え

られる。すなわち、IMMA 分析ではイオン化、すなわち、スパッターされながら分析するのでそれが定常状態に落ちつくまでの効果であろう。Fig. 5 は鋼 A~D を用いて $^{32}\text{S}^-$ イオン強度の深さ方向プロファイルに及ぼす Mo の影響を検討した結果である。S 原子は 1 次樹枝状晶界面から約 1 nm と極めて薄い層に偏析するが、0.09 % の微量 Mo 添加によつてその偏析が著しく抑制されることがわかる。Fig. 6 は鋼 E~H における S の 1 次樹枝状晶界面偏析に 及ぼす Mo 添加及び鋳塊の冷却速度の影響を示す。冷却速度は鋳型の厚さ 30 mm 及び 200 mm に対応して変化している。この場合も S の 1 次樹枝状晶界面への偏析は鋼 A~D と同様に Mo 添加によつて著しく減少するが鋳塊の厚みの影響も大きく冷却速度が小さくなると S の界面偏析が顕著になる。 $^{60}\text{Ni}^+$ 及び $^{92}\text{Mo}^+$ 強度の深さ方向測定結果を Fig. 7 の (a) 及び (b) に示す。(a) から明らかなように、Ni も 1 次樹枝状晶界面に偏析し、しかも冷却速度が小さくなるとその程度は大きくなる。ただし、冷却速度の影響は S の場合ほどには著しくない。この場合にも Mo 添加の効果は認められ、冷却速度の小さい場合に Ni の 1 次樹枝状晶界面偏析を抑制している。これに対して Mo は、Fig. 7 の (b) に示すように、1 次樹枝状晶界面から 0.7 nm の範囲への偏析が認められるが、冷却速度が小さくなるとそれがわずかに減少する傾向となり S や N と逆の傾向を示した。もちろん、Mo を意識的に添加し

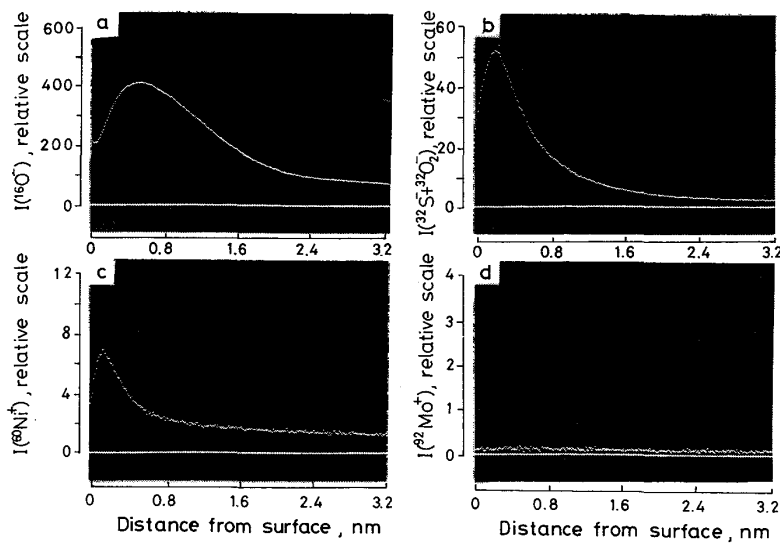


Fig. 4. Examples of in-depth analyses by IMMA on the fracture surfaces (steel E, mould thickness : 200 mm).

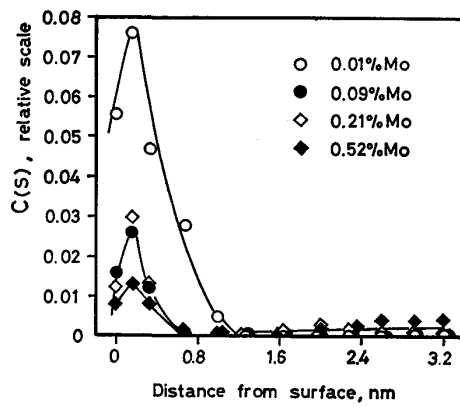


Fig. 5. Effect of Mo content on the depth profile of $^{32}S^-$ intensity.

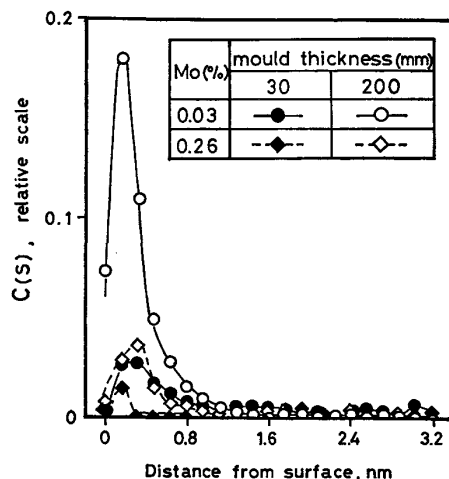


Fig. 6. Effects of Mo content and mould thickness on the depth profile of $^{32}S^-$ intensity.

ていない 0.03% Mo 鋼ではこのような粒界偏析は検出されていない。

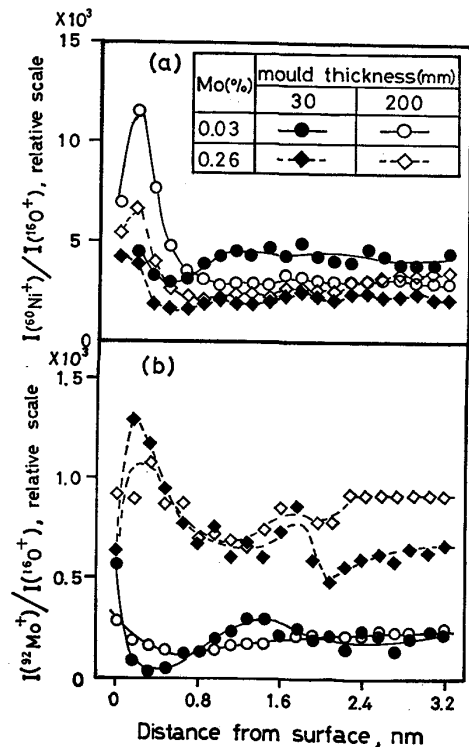
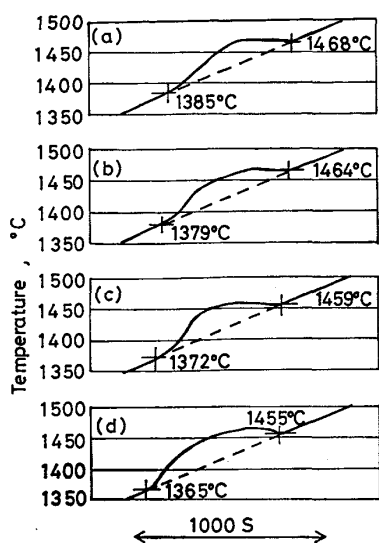


Fig. 7. Effects of Mo content and mould thickness on the depth profile of $^{60}Ni^+$ and $^{92}Mo^+$ intensity.

3.3 凝固過程の熱分析と凝固組織

Fig. 8 に鋼 A～D を $0.13^\circ\text{C/s}^{-1}$ で冷却した場合の凝固過程における熱分析の結果を示す。0.01% Mo の鋼 A は 1468°C まで過冷されたのちオーステナイトへの凝固を開始し、 1385°C で完了する。この凝固開始温度、終了温度とも Mo 量の増加につれて低下し、0.52% Mo の添加により前者は 1455°C 、後者は 1365°C となるが、それらの温度低下はせいぜい 20°C であり凝固組織にそれほど大きな影響を及ぼすとは考えられない。事



(a) 0.01% Mo (b) 0.09% Mo (c) 0.21% Mo (d) 0.52% Mo
Fig. 8. Effect of Mo content on the starting and the finishing temperatures for solidification.

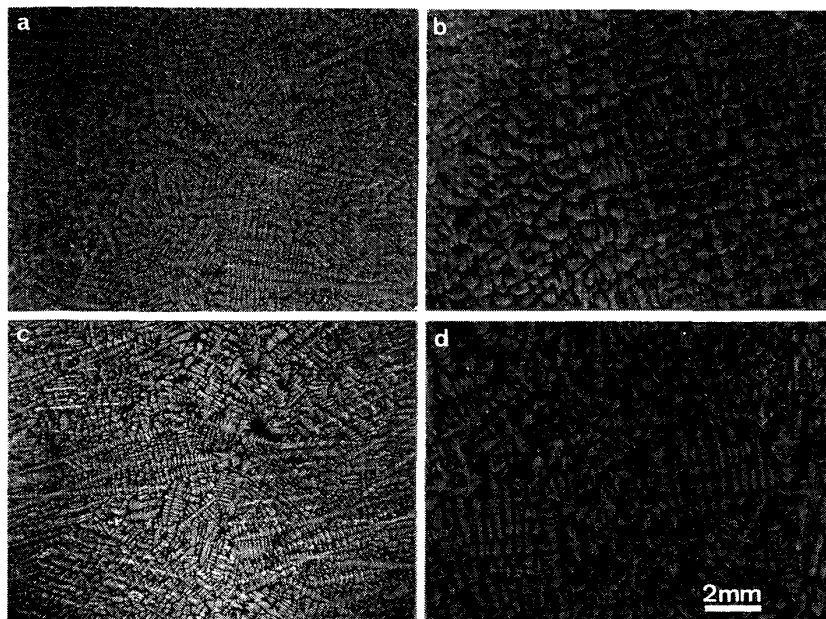
実, Photo. 3 にも認められるように, 同一の冷却条件であれば 0.26% の Mo を添加しても樹枝状晶組織には変化が見られない. しかし Photo. 3 の (a) と (b) あるいは (c) と (d) の比較から明らかなように, 砂型の厚さを 30 mm と 200 mm とすることによって冷却速度を大幅に変化させると樹枝状晶組織が大きく異なり, 冷却速度の増大により著しく微細化することがわかる. このような凝固に伴う 2 次樹枝状晶間のマイクロ偏析は, 当然のことながら数 μm ~ 数 100 μm にわたっていると考えられるので EPMA により線分析を試みた. EPMA では入射電子線束の直径が 1 μm でありしかも特性 X 線

を検出するために IMMA のように深さ方向の極微細構造は決定できないが, より巨視的な合金元素の分布は把握できる. 結果を Fig. 9 に示す. これより明らかなように, Ni のマイクロ偏析は 0.26% Mo の添加によつて大きな影響は受けないが, 冷却速度の影響を強く受け 30 mm 厚の铸塊の偏析 (偏析比: 1.25~1.35) が 200 mm 厚の場合のそれ (偏析比: 1.10~1.20) に比べかなり大きくなつてゐる (Fig. 9(a)~(d)). Mo のマイクロ偏析も Ni と同様に 2 次樹枝状晶間で偏析比が 30 mm 厚铸塊で 1.7~2.2 と高くなつており, 200 mm 厚になつて冷却速度が小さくなると 1.2~1.5 に減少する (Fig. 9(c), (d)).

4. 考 察

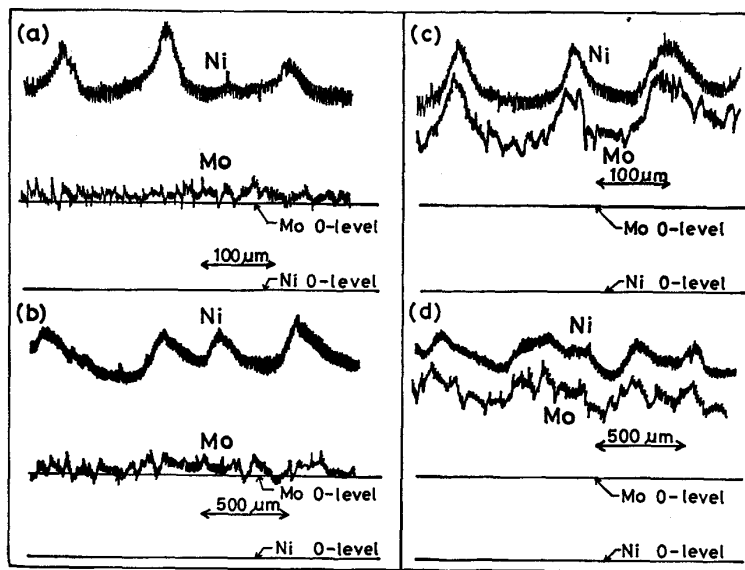
4.1 凝固偏析とオーステナイトにおける合金元素の拡散

マイクロ偏析は凝固時の固相/液相間の合金元素の分配と固相中の原子の拡散によつて決まる. オーステナイトと溶鋼間の元素分配を S, Mo, Ni について考えると, それぞれの平衡分配係数が 0.02, 0.6, 0.95 と報告¹⁴⁾されており, 凝固完了直後は S の 2 次樹枝状晶間の偏析が極めて大きく, 続いて Mo, Ni の順になるであろう. S のマイクロ偏析は EPMA で検出困難であるが, Mo と Ni の同一冷却条件での偏析比 (Fig. 9) は確かにこの順に小さくなつてゐる. また, 凝固時の溶鋼中での原子拡散は極めて速いので, 凝固完了直後の偏析は 2 次樹枝状晶が粗大に発達した 200 mm 厚铸塊の樹枝状晶間隙の偏析比の方が 30 mm 厚のそれより大きいはずであ



(a) : Steel F (0.03% Mo, mould thickness : 30 mm)
(b) : Steel E (0.03% Mo, mould thickness : 200 mm)
(c) : Steel H (0.26% Mo, mould thickness : 30 mm)
(d) : Steel G (0.26% Mo, mould thickness : 200 mm)

Photo. 3. The dendrite structures of steels E-H.



(a) Steel F (0.03% Mo, mould thickness : 30 mm)
 (b) Steel E (0.03% Mo, mould thickness : 200 mm)
 (c) Steel H (0.26% Mo, mould thickness : 20 mm)
 (d) Steel G (0.26% Mo, mould thickness : 200 mm)
 Fig. 9. Micro-segregation of Ni and Mo in ingots (EPMA).

る。しかしながら、最終的なマイクロ偏析比は 200 mm 厚鋳塊のそれが逆に小さくなっている。そこで、極めて粗い近似であるが、200 mm 厚鋳塊の 1500~900°C の平均冷却速度が $100^{\circ}\text{C h}^{-1}$ であることを利用してオーステナイト域での拡散を 1350°C で 40 min の等温保持中のそれでおきかえてみると、平均拡散距離 $x = \sqrt{Dt}$ (D は拡散係数, t は時間) は Ni で約 $10\mu\text{m}^{15)}$, Mo で約 $5\mu\text{m}^{16)}$ となり、鋭い偏析ピークがある程度なだらかなる値が得られる。S の場合はオーステナイト中での拡散係数が大きい¹⁷⁾ので、同じ条件で x を求めると $200\mu\text{m}$ にも達しマイクロ偏析は大幅に減少すると考えられる。

4.2 粒界偏析と粒界破壊

このようなマイクロ偏析に対し最終的にオーステナイト粒界となる 1 次樹枝状晶界面の近傍約 1 nm の幅の中には S や Ni が高濃度に偏析し、しかも、マイクロ偏析とは逆に冷却速度の小さい場合にその傾向が顕著になることが IMMA 分析で確かめられた (Fig. 6, 7(a))。この現象は McLEAN の結晶粒界への平衡偏析説¹⁸⁾とも矛盾せず、オーステナイト中でも拡散係数が十分に大きい S 原子¹⁷⁾が徐冷過程において温度の低下とともに偏析が増大したものと考えられる (IMMA で検出した S の粒界偏析は固溶状態にあるものと考えられる。(Fe, Mn)・S としての S はその粒子径から考えて深さ方向分布が著しく大きいはずであり、ここではマトリックスのレベルに含まれる)。ここで興味ある現象は、徐冷することによってマイクロ偏析の場合と同様に、Fig. 7(a) のように Mo の偏析が緩和されることで、Mo が結晶粒界へ偏析する傾向の小さい元素であることを示唆している。

一方、微量の Mo 添加は S の結晶粒界への偏析を著しく抑制した。このように微量の Mo がオーステナイ

ト中での S の拡散を抑制したり、固溶度を減少したりすることは考え難い。残された可能性は (1) 粒界において S 原子が安定となり得る位置を凝固時に Mo が先に占めてしまう、いわゆる Site competition 機構か (2) MnS など硫化物の析出反応を通じての寄与であろう。まず、(1) の Site competition をみると、S の平衡分配係数は Mo のそれより 1 桁以上小さく、その含有量が Mo の数分の 1 程度の場合でも Mo の効果が十分に現れる事実、S のオーステナイト中の拡散係数が Mo のそれより著しく大きいことからその可能性は小さいように思われる。もつとも徐冷すると Mo 含有鋼で S の粒界偏析量が大幅に増す事実 (Fig. 6) はこの模型でも説明するものである。これに対し (2) の硫化物析出を通じての寄与の可能性は実験事実による支持が多い¹⁹⁾。すなわち、凝固過程で S 原子のかなりの部分が MnS として析出するがそれは Fig. 3 のように Mo をほとんど固溶しない。したがって、MnS を析出するためには Mo 原子の拡散を必要とし、しかも MnS の周囲には排出された Mo 原子が蓄積されるので MnS 粒子の成長は Mo の拡散に律速されることになる。その結果、Photo. 2 のように、Mo 添加鋼では微細な MnS が多量に分散することになり、その粒子間隔が著しく減少し低温オーステナイト域で S 原子が粒界に拡散していくまでにそれらの MnS 粒子に捕捉される確率が高く、粒界偏析が遅延するのではなからうかと考えられる。

次に、粒界での S の富化による粒界破面率の増加について検討する。前述のとおり S は最終的に結晶粒界として残存した 1 次樹枝状晶界面上に MnS 粒子として分散すると同時に、界面から 1 nm 以内の範囲に著しい偏析を示した。このような界面において常温で破壊が進展す

る場合、いわゆる、粒界上のマイクロボイドの発生過程とその合体の過程に分けることができるであろう。マイクロボイドの発生においては、一般に MnS や AlN 粒子などの界面剝離がまずとり上げられる^{20)~22)}、今回の実験でも MnS 界面の剝離の痕跡が多数認められた。もし、このようなマイクロボイドが高張力鋼の AlN や NbC の析出に伴う中間温度脆性^{20)~22)} のように延性破壊で合体するのであれば、その粒子間隔の小さい Mo 添加材の方が粒界破面率が高くなるはずである。しかしながら、事実は逆であり Mo によつて粒界破面率が減少した。これは MnS の位置で発生したマイクロボイドが粒界に沿つて伝播することに対する抵抗力が Mo によつて大きくなったことを示しており、S の粒界偏析の抑制と密接に関連するものといえる。

事実、MESSER ら²³⁾は、粒界に偏析した S 原子はその近傍の Fe 原子から電子を取り込む結果、粒界の結合力を低下させると報告しているし、今回の破面が粒界延性破壊でむく粒界結合力の低下を示唆する粒界剝離破壊である事実もこのモデルの妥当性を示すものといえよう。一方、Fig. 2 に認められた内部われに対する Mo の抑制効果も同じ機構により粒界近傍の低融点相の存在によるものではないと思われる。なぜならば、内部われ破面はすべて 1 次樹枝状晶界面に対応するオーステナイト粒界の剝離破面であり、液膜脆化に特有な樹枝状晶に対応する凹凸が認められないこと、また液膜脆化では大きな影響をもたないと考えられる Mo の効果が顕著であるからである。

5. 結 論

9%Ni 铸鋼の内部われと S の関係に及ぼす Mo の影響を検討し次の結論を得た。

1) 9%Ni 鋼铸塊の内部われは 1 次樹枝状晶界面であるオーステナイト粒界の剝離破壊であり、低融点相の存在によるわれではないと考えられる。

2) オーステナイト粒界のわれは粒界面上の MnS を起点として発生するが、その伝播は S 原子の粒界偏析による粒界結合力の低下に大きく影響される。

3) 凝固による偏析、すなわち、ミクロ偏析は凝固時の合金元素の分配と凝固後の冷却過程における原子の拡散によるので、铸塊を大型化し冷却速度が減少するとミクロ偏析も小さくなる。

4) しかし、S と Ni はオーステナイト中で結晶粒界に偏析しやすく、铸塊の冷却速度が小さいときミクロ偏析とは逆に、粒界から 1 nm 程度の狭い範囲に高濃度に偏析する。

5) 微量 Mo の添加により S の結晶粒界偏析は著しく抑制され、析出する MnS も微細化すると同時にその数が増加する。この原因は MnS に Mo が固溶しないことにあり、MnS が排出した Mo 原子がその周囲に蓄積し MnS 粒子の成長を抑制すると考えられる。その結果、多数の MnS 粒子が分散することになり、低温オーステナイト域において S 原子が粒界に偏析する前にこれらの MnS 粒子に捕捉されるので粒界脆化が遅延するのではないかと考えられる。

文 献

- 1) A. PREECE and J. K. IRVINE: JISI, 157 (1947), p. 336
- 2) A. PREECE, J. NUTTING and A. HARTLEY: JISI, 164 (1950), p. 37
- 3) T. KO and D. HANSON: JISI, 164 (1950), p. 51
- 4) I. S. BRAMMAR: JISI, 201 (1963), p. 752
- 5) T. J. BAKER and R. JOHNSON: JISI, 211 (1973), p. 783
- 6) T. J. BAKER and W. D. HARRISON: Met. Technol., 2 (1975), p. 201
- 7) H. G. SUZUKI, S. NISHIMURA and S. YAMAGUCHI: Trans. ISIJ, 22 (1982), p. 48
- 8) D. J. ALLEN and D. A. WOLSTENHOLME: Met. Technol., 9 (1982), p. 226
- 9) N. P. McLEOD and J. NUTTING: Met. Technol., 9 (1982), p. 399
- 10) K. YASUMOTO, Y. MAEHARA, S. URA and Y. OHMORI: Met. Sci. Technol., 1 (1985), p. 111
- 11) S. R. KEOWN: Hot Working and Forming Processes, ed. by C. M. CELLARS and G. J. PAVIES, The Metals Society, London (1980), p. 140
- 12) J. MURAYAMA, N. USUKI and N. FUJINO: Chemical Physics 36, Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IV, ed. by A. BENNINGHOVEN et al. (1984), p. 95
- 13) 角山浩三: 大阪大学学位論文 (1978)
- 14) J. CHIPMAN: Physical Chemistry of Steelmaking Committee, Iron and Steel Division, Basic Open Hearth Steelmaking, AIME (1952), p. 632
- 15) 立花有功, 山本光政, 三谷裕康: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 1211
- 16) 野原清彦, 平野賢一: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 1053
- 17) M. G. SEIBEL: Rev. Met. Mem. Sci., 61 (1964), p. 431
- 18) D. McLEAN: Grain Boundaries in Metals (1957) [Oxford Univ. Press.]
- 19) E. DOROSCHKEMITSCH, R. KIESSLING and C. WESTMAN: JISI, 208 (1970), p. 698
- 20) H. G. SUZUKI, S. NISHIMURA, J. IMAMURA and Y. NAKAMURA: Trans. ISIJ, 24 (1984), p. 169
- 21) C. OUCHI and K. MATSUMOTO: Trans. ISIJ, 22 (1982), p. 181
- 22) Y. MAEHARA and Y. OHMORI: Mater. Sci. Eng., 62 (1984), p. 109
- 23) R. P. MESSER and C. L. BRIANT: Acta Metall., 30 (1982), p. 457