

討23 低合金鋼の焼きもどしにおける粒界、ミクロ界面への偏析挙動の解析

新日本製鐵(株) 第一技研 〇 巽 宏平、植森龍治、山本満治
奥村直樹、谷野 満

1.はじめに 低合金鋼の焼きもどし脆性におけるMn、Mo、等の合金元素の役割については、不純物の粒界偏析の促進あるいは抑制効果として説明がなされる場合が多かった⁽¹⁻⁵⁾が、近年それらの合金元素は、粒界りん量に影響を及ぼさないという報告⁽⁶⁻⁸⁾もなされており、統一的な見解が得られていないのが現状である。そこで本研究においては、低合金鋼における粒界、界面偏析挙動におよぼすMn、Moの役割について、従来は十分考慮されなかった以下の点に着目して検討した。

1.粒界偏析量は、同一試料内でも各粒界の性状の違いにより大きく変動する⁽¹¹⁻¹²⁾ので、その変動の最大値もしくは変動の幅を考慮して、試料間での増減を議論しなければならない。

2. α 鉄では粒界割れ抑制に顕著な効果を示す偏析Cが、低合金鋼の旧オーステナイト粒界割れにも重要な役割を果たしている可能性があり、偏析C量を、粒界析出炭化物と分離定量する必要がある。

3.析出物界面、ラス界面等 ミクロ界面への偏析挙動がほとんど調べられていない。

2. 実験方法

2.1 供試鋼 供試鋼はいずれも真空溶解炉で20kgインゴットを作製し、均熱処理(1150-1200℃ 1h)した後、ただちに熱間圧延を施し15mm(G試料は3mm)板厚に仕上げた。供試鋼の化学成分をTable 1に示す。

Table 1 Chemical compositions (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Al	Ti	B	N
A	0.20	0.055	0.51	0.113	0.0007	0.40	-	0.041	0.028	0.015	0.0010	0.0013
B	0.19	0.054	0.96	0.111	0.0008	0.39	-	0.040	0.026	0.013	0.0010	0.0013
C	0.19	0.053	1.49	0.109	0.0010	0.39	-	0.038	0.025	0.013	0.0009	0.0013
D	0.22	0.049	0.98	0.108	0.0008	0.41	0.005	0.044	0.028	0.014	0.0010	0.0015
E	0.20	0.049	0.98	0.108	0.0010	0.41	0.210	0.044	0.026	0.015	0.0010	0.0015
F	0.19	0.049	0.97	0.111	0.0010	0.41	0.420	0.045	0.026	0.015	0.0011	0.0015
G	0.15	-	0.01	0.10	0.0015	-	1.0	-	-	-	-	-

熱延板を120x15x15(mm)の寸法に切り出し、熱処理(焼き入れ、焼きもどし)を施した。熱処理材の板厚中心部より衝撃試験片(55x10x5mm)、オージェ試験片(3.1φx21mm)を採取した。FIM観察ならびにAP分析の試料は熱処理材の板厚中心部より長さ20mmの棒状試験片を切り出し、リン酸とクロム酸の混合液を電解液としてDC10Vで電解研磨を施し針状とした。この針状試料先端部の曲率半径は約500Åである。

2.3 オージェ電子分光(AES)分析 粒界偏析量の測定には走査型オージェ電子分光分析装置(PHI600型)を使用した。破断温度は約-100℃である。装置のベーキングは試料中のCの拡散を避けるため試料挿入前に行った。分析条件は Beam voltage: 10kV Beam current: 0.1μA or 0.5μA Beam diameter: ca.2μmφ Sweep conditions: 0.5eV/step, 100msec/step Sputtering conditions: 3kV, 25mA, 1x10⁻²Pa(Ar) である。なお、使用した各元素のオージェピークは次の通りである。P:120eV, C:272eV, Mn:542eV, Mo:186eV, Fe:703eV 濃度の算出には、各元素の相対感度係数⁽¹³⁾を用いた。

2.4 アトムプローブ電界イオン顕微鏡(AP-FIM)法⁽⁹⁾ FIM観察用の映像ガスはNeを用いた。また、AP分析の条件は試料温度20k、パルス分率16%、パルス振動数250Hzである。

3. 実験結果

3.1 AES分析

(1) 粒界偏析 Mn量及びMo量の異なる試料の粒界の組成を調べるために、AES分析を行った。AES分析は破断により現出する粒界のみを測定するので、ここでは、十分な粒界破面率が得られるように、AES分析試料の焼きもどし条件を600℃、2hとしP量を0.1%とした。Fig.1に各bulk Mn量に対する粒界のP, Mn濃度の変化を示す。各plotは個々の粒界ファセットから得られた値を表している。同一試料内でも粒界ファセットの違いにより大きく変動するが、bulk Mn量の増加にともない粒界のP, Mn量も増加する傾向にあることが分かる。Mnの定量は、Mnオージェピークが、Feのピークと重なり分離が困難であったが、ここではMn542eVピークを用いsweep数を増やしてbackgroundを下げることににより、明瞭にピークが検出できた。

Fig.2にスパッター前後の542eV Mnオージェピークの変化を示すが、スパッター(0.5min, 約30Å)によりMnピーク高さは顕著に減少しており粒界にMnが偏析していることが確認された。

Fig.3に各bulk Mo量に対する粒界のP, Mn, Mo濃度の変化を示す。Mnの効果とは反対に、Mo量増加にともない粒界P量はわずかに減少する傾向にある。またMn, Moも偏析していることがわかる。

(2) 粒界偏析C量の測定 Fig.4は試料C(焼きもどし600℃ 2h)の粒界面におけるPおよびCのAESスパッタープロファイルを示す。P量およびC量はともにスパッターにより減少するが、P量は0.2 minのスパッター(約12Å)でほぼバックグラウンド値に達するのにに対し、C量は一定値に達したのちスパッターにより変化しない。すなわちスパッター後に検出されるCは析出Cと考えられる。ここではスパッター前後のC量を測定し、その変化量を偏析C量として、析出C量と分離定量することを試みた。Fig.5はbulk Mn量と粒界偏析C量の関係を示す。

plotは各粒界ファセット毎に測定した値を表す。同一試料内でもファセットの違いにより偏析量は大きく変動するが、Mn量の増加にともない偏析C量は減少する傾向にある。Fig.6はbulk Mo量を変化させた場合の同様の結果を示すものであるが、Mn添加の場合とは逆に粒界偏析C量はMo量の増加にともない増加する傾向にある。

3.2 AP-FIM分析

Fig.7に代表的なFIM像とAP分析の結果を示す。FIM像は低合金鋼特有のラスマルテンサイト界面を含むものであり、(a)、(b)はそれぞれMn鋼(試料:C)とMo鋼(試料:G)より得られたものである。Mo鋼(b)のFIM像

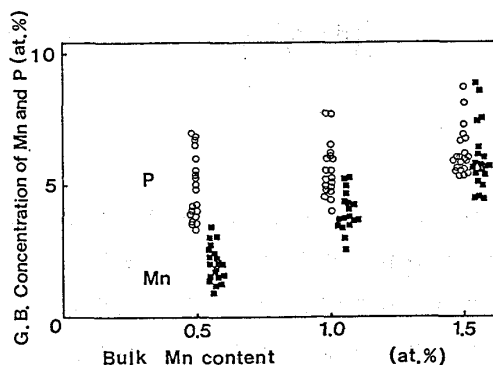


Fig.1 Effect of bulk concentration of Mn on grain boundary concentration of P and Mn in martensitic low alloy steels aged 2 hours at 600°C (sample: A, B and C)

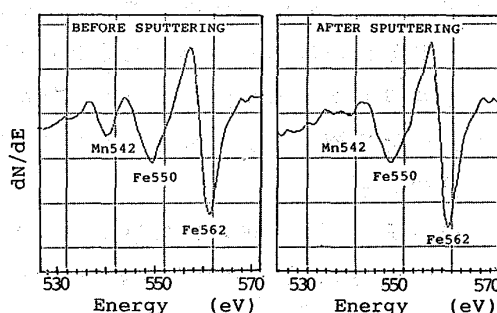


Fig.2 Mn 542eV Auger peaks obtained from intergranular fracture surface of sample C aged 2h at 600°C, before and after sputtering

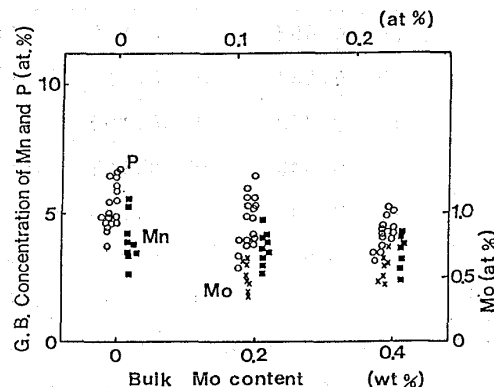


Fig.3 Effect of bulk concentration of Mo on grain boundary concentration of P, Mn and Mo in martensitic low alloy steels aged 2 hours at 600°C (sample: D, E and F)

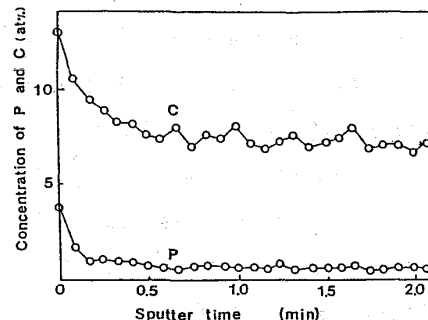


Fig.4 Concentration profile of phosphorous and carbon in vicinity of grain boundary of sample C. (Sputtering rate: ca.60Å/min)

では、界面領域はブライトスポットに覆われていることが特徴的である。このブライトスポットは焼き入れままの試料では観察されないで、焼きもどし過程に偏析した元素に対応するものと考えられる。またFe-C-Mo鋼のAP分析の結果との比較から、この偏析元素はMoであると結論できる。さらに、ラスマルテンサイトの界面のAP分析からMn鋼とMo鋼の場合では、界面偏析状態が著しく異なっていることが分かる。

すなわち、Mn鋼の場合はMnとPが界面に同程度偏析しているのに対して、C濃度は低い。一方Mo鋼の場合にはMoの偏析が顕著でかつCは界面に5%以上の高濃度にエンリッチされているがPはほとんど検出されない。また本合金鋼の主要析出物であるセメンタイトのAP分析では、Mnは10%程度までセメンタイト中に均一に固溶しているが、Moはセメンタイト中にほとんど固溶せず、セメンタイト/マトリックス界面に偏析していることが確認された。

4. 考察 粒界偏析挙動に及ぼすMnの影響については、今まで(1) MnはPの粒界偏析量に影響を与えない⁽⁶⁻⁸⁾ (2) 共偏析によりPの偏析量を増加する⁽¹⁾ など相反する結果が報告されている。これらの結果の不一致については、いずれの報告においても、各粒界間での偏析量の変動を十分考慮せず、平均値のみで議論していたことが、原因の一つとして挙げられる。今回のAES測定 (Fig.1) においても、粒界毎の変動は大きい各試料のP量の最大値についてはbulk Mn量が増加するにしたがい、わずかに増加していることが分かる。しかしMn量増加にともなう粒界脆化の現象をこの程度の粒界P量の増加のみで説明することは困難であると思われる。Mn添加による粒界P量の増加の原因としては、MnとPの共偏析に依るものか、あるいはMn量の増加にともなう偏析C量の減少によるサイトコンペティションの効果が考えられるがいずれであるかは明かでない。

粒界偏析Cについては、粒界の強度を高めるとされていながらも、低合金鋼の旧オーステナイト粒界割れの場合には、粒界に炭化物が存在するために析出C量との分離定量が困難なこともあり、ほとんど測定されなかった。今回のAES測定からMn添加により粒界偏析C量が減少することが明かとなったが、Mnによ

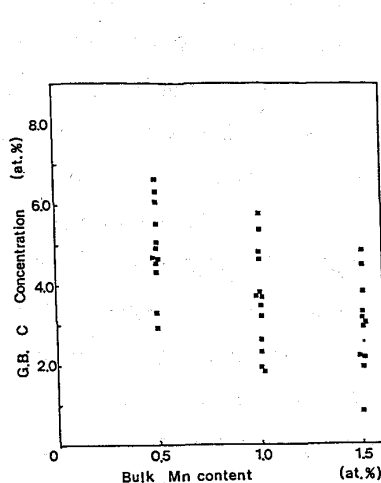


Fig.5 Dependence of the concentration of segregated C on bulk Mn concentration

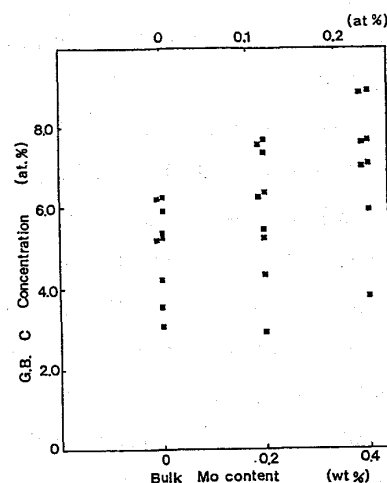
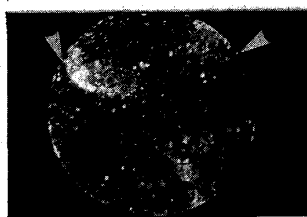


Fig.6 Dependence of the concentration of segregated C on bulk Mo concentration

(a) Fe-C-Mn-P alloy



(b) Fe-C-Mo-P alloy

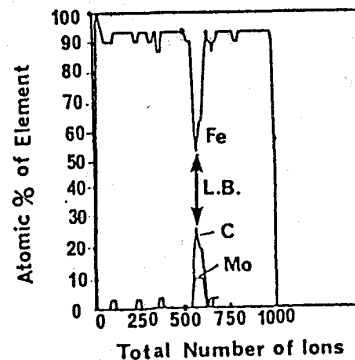
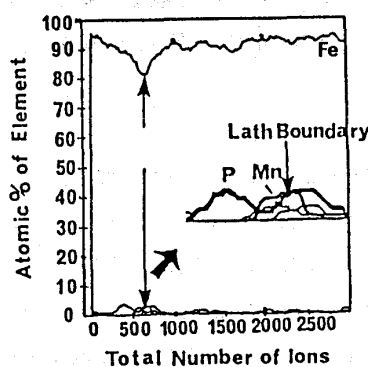
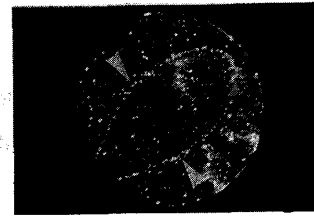


Fig.7 FIM images and the results of AP analysis (a) sample C (b) sample G

る脆化の主要因の可能性があり、重要な知見といえる。またAP-FIM法によるラス界面の分析においても、Mn添加鋼ではMo添加鋼に比べて偏析C量が顕著に減少しており、AESによる粒界分析の結果と定性的に一致する。今回のAES測定と同一の試料を用いて内部摩擦測定を行った結果、Mn添加によりSnoekピーク高さが減少することが明かとなっており⁽¹⁴⁾、Mn添加による粒界C量の減少は粒内固溶C量の減少あるいは固溶Cの存在状態の変化と関係しているものと考えられる。

粒界偏析挙動に及ぼすMoの効果については、Mo-Pの相互作用により、Mo-Pクラスターを形成し粒内のP量を減少させ、その結果粒界P量を減少させ、粒界脆化を抑制するという考え方が報告されている⁽⁴⁾が、一方R.Möllerらは粒内に析出するMo炭化物近傍でP濃度が高くなることを示し、その結果粒界P量が減少すると説明した⁽³⁾。またC無添加のFe-Mo-P合金ではMoは粒界P量を変化させないとする報告がある⁽¹⁸⁾。今回の結果においても、Mo添加の場合はMn添加の場合と反対に粒界P量はわずかに減少する傾向にあることが分かったが、同時に粒界の偏析C量が増加していることが明かとなった。AP分析においても、Mo添加鋼ではラス界面でのC濃度が高いという結果ともよい一致を示している。したがって粒界脆化抑制の効果としてのMoの役割については、単に粒界P量の低減だけでなく、粒界C量の増加による粒界の強化の効果についても考慮する必要がある。

5. まとめ AES分析によると(1) Mnは、粒界P量をわずかに増加させ、粒界偏析C量を減少させる効果がある。(2) Mn自身が粒界に偏析する。(3) Moは粒界のP量をわずかに減少させ、粒界C量を増加させる傾向にあることが明かとなった。またAP-FIMによるラス界面の分析では、Mn添加の場合界面にP、Mnの偏析が検出されが、一方Mo添加の場合は界面にPの偏析は認められず、高濃度の偏析Cが検出されることが特徴的であった。すなわちAESおよびAP-FIMによる粒界、ラス界面の分析結果は、P、C、Mn、Moの偏析挙動のいずれについても定性的により一致を示している。従来、粒界脆化を促進するMn、脆化を抑制するMoの効果を粒界P量の増減だけで論じることが多かったが、本研究によって、粒界を強化する粒界偏析C量の変化が低合金鋼の脆化に影響を及ぼしている可能性のあることが指摘された。

6. 文献

1. J. Q. Clayton and J. F. Knott: Metal Sci., 16(1982)145
2. J. F. Smith, J. H. Reynolds and H. N. Southworth: Metal Science, 15(1982)431
3. R. Möller, S. S. Brenner and H. J. Grabke: Scripta Met.: 20(1986)587
4. Jin. Yu and C. McMahon, Jr.: Metall. Trans. 11A(1980)277
5. Jin. Yu and C. McMahon, Jr.: Metall. Trans. 11A(1980)291
6. C. L. Briant: Scripta Met. 15(1981)1013
7. W. Wei and H. J. Grabke: Corrosion Science 26(1986)223
8. H. Erhart and M. Paju: Metal Science, 17(1983)171
9. 植森、谷野: 製鉄研究 323(1986)46
10. D. Y. Lee, E. V. Barrera, J. P. Stark and H. L. Marcus: Met. Trans., 15A(1984)1415
11. K. Tatsumi, N. Okumura and S. Funaki: Suppl. Trans. Japan Inst. Metals(1986)427
12. C. L. Briant: Acta. metall., 31(1983)257
13. L. E. Davis, N. C. McDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber: Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries(1976)
14. 巽、奥村、山本: 第100回日本金属学会講演概要(1987.4)286