

討25

高純度鉄におけるPの粒界偏析とP-C相互作用

日本鋼管(株) 中央研究所

梶垣 裕輔

1. 緒言: 鋼中のPの粒界偏析は種々の合金元素の影響を受け、粒界偏析を促進する元素と抑制する元素があることが知られている。⁽¹⁾ これらの元素の中でもっとも注目すべき元素はC原子であって、高純度鉄の場合、C原子の成分量を高めることによって粒界上のC原子の偏析濃度を増加させるとP原子の粒界偏析濃度が減少し、その結果粒界破壊が起こらなくなるという興味深い結果がえられている。

(2)~(4) その説明としては、(1)粒界に偏析したC原子が粒界の結合力を高め粒界を強化するというC原子そのものの効果に力点を置いた考えと、(2)C濃度を増加させると粒界上でP原子のとりうる原子位置をC原子が占めてしまい、P原子の偏析濃度が減少するためであるという考え(site competition model)が提案されている。^{(2)~(4)} Erhart, Grabke⁽³⁾の場合、500~800℃の間の種々の一定温度で平衡偏析させた状態で粒界上のP, C濃度を測定しこれらの結論に到達しているが、平衡偏析に到達するまでに粒界上のP, C濃度がどのような時間的経過をたどったか、あるいはその過程に対してC量がどのような影響をおよぼすかなどの粒界偏析の動的な面は明らかにしていない。彼等は粒界に偏析したPとCの間にエネルギー的な相互作用はないものと仮定してLangmuirの式から平衡偏析状態におけるP, Cの偏析濃度を求め、これらがマトリクス中でのP, Cの溶解度と両者の偏析エンタルピーによって一義的に決まることを示している。このことはP, C間における粒界上の原子位置の分配は平衡偏析に至る過程の如何には無関係であることを示している。しかしながら、PとCの間には粒界上のみならず結晶粒内においても相互作用が存在し、これが全偏析過程に影響をおよぼす可能性が考えられる。本研究では、このような観点から高純度Fe-P合金をもちいて、平衡偏析に至る過程がどのような時間則に従うか、またそれがC量によってどのような影響を受けるかをしらべ、粒界偏析におよぼすP-C相互作用の影響を明らかにした。類似のP-C相互作用は同一試料の再結晶挙動にも影響を与えることが明らかになったので、これについても詳しくしらべた。これら2つの実験の結果にもとづいて、高純度鉄中のP-C相互作用について総合的に考察した。

2. 実験方法: 供試材は昭和電工製高純度電解鉄アトミロンXLを素材として真空溶解によって溶製したFe-0.1%P合金の50kg鋼塊でその組成をTable 1に示す。C量は0.002~0.026%の範囲で変化させてある。酸素量があまり低いと高温でPの溶体化処理を行なった場合に結晶粒がいちじるしく粗大化し粒界面積が少なくなって粒界偏析の研究に適さなくなることがわかったので、酸素量を高めて結晶粒の粗大化を防止した。これらの鋼塊から板厚8mmの熱延板を作製した。仕上温度は950℃である。

Table 1 Chemical Compositions (wt %)

	C	Mn	P	S	Sol Al	O
1C	0.0024	0.001	0.10	0.0006	tr.	0.0669
2C	0.0027	0.001	0.11	0.0005	tr.	0.0784
3C	0.0032	0.001	0.11	0.0005	tr.	0.0562
4C	0.0092	0.001	0.10	0.0007	tr.	0.0109
5C	0.0113	0.001	0.10	0.0007	tr.	0.0109
6C	0.0172	0.001	0.10	0.0008	tr.	0.0094
7C	0.0123	0.001	0.10	0.0009	tr.	0.0158
8C	0.0183	0.001	0.11	0.0006	tr.	0.0139
9C	0.0259	0.001	0.10	0.0009	tr.	0.0120

これら熱延板を850℃で1hr加熱してPを溶体化後水冷し、500℃で最長96hr時効した。粒界偏析の程度はシャルピー試験の破面遷移温度(V_{Trs})およびSEMで求めた粒界破面率から推定した。一部の試料についてはAuger電子分光装置(真空度 1.6×10^{-10} torr)内で破壊させ1試料あたり20個の粒界のP, C濃度を測定した。再結晶に関する実験には上記の熱延板および類似成分の熱延板を70%冷間圧延して使用した。これらをソルトバス中で恒温焼鈍し光学顕微鏡で再結晶率を求めた。

3. 実験結果

3. 1. 粒界偏析: Table 1 に示す Fe-0.1%P 合金の場合、850°C 溶体化処理後およびこれを 500°C で 96 hr 時効した後の破面遷移温度, $vTrs$ は C 量と Fig. 1 に示すような関係にある。(C 量は湿式分析 10 回分の平均値で、これらの試料を 700°C から焼入れた場合の C による Snoek peak の高さときわめてよい直線関係にある。) 溶体化ままの状態では $vTrs$ は C 量の影響を顕著に受け C 量の増加とともにいちじるしく低下するが、C 量が 0.012% を越えると急増し C 量が 0.02% 以上ではほぼ一定値に達する。

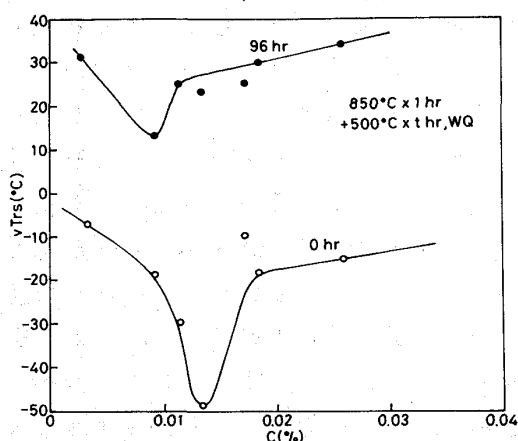


Fig. 1 Effect of C content on the fracture appearance transition temperature

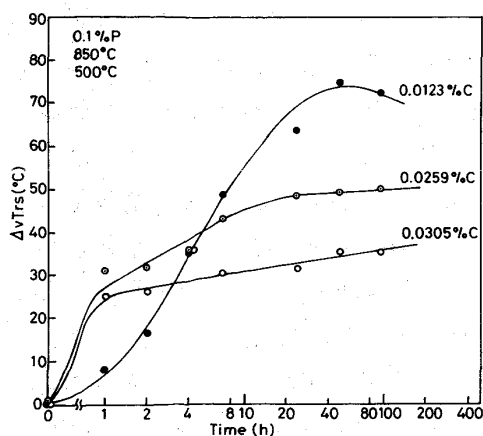
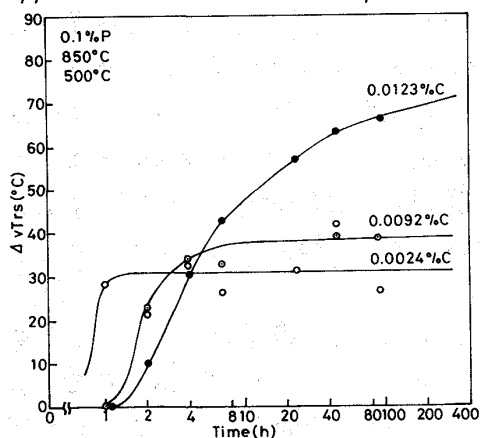


Fig. 3 Relationship between $\Delta vTrs$ and hold time at 500°C.

これらの試料の結晶粒径は C 量の増加とともに細粒化する傾向を示したが 0.0024% C 合金で 160 μ , $vTrs$ が最小になる 0.0123% C 合金で 110 μ あり、 $vTrs$ の変化を説明するほど大きく変化していない。これらの試料の破面を Fig. 2 に示す。

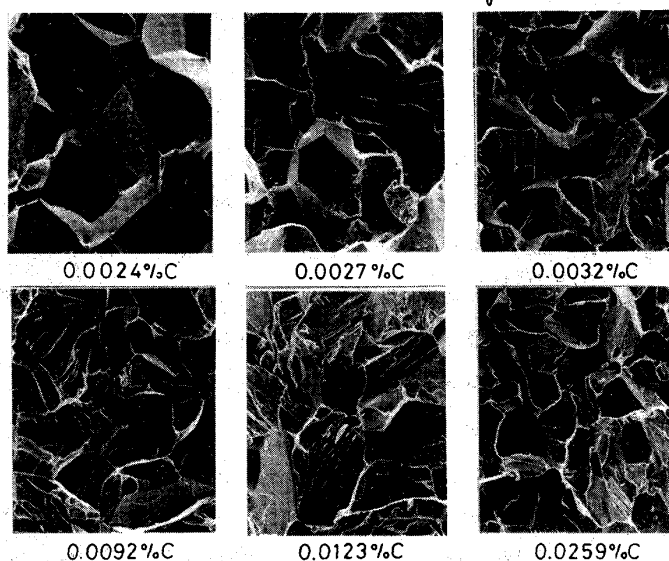


Fig. 2 Fracture surfaces of Fe-0.1%P alloys heated at 850°C for 1 hr

0.026% C 合金では粒界破面が多いが、C 量が増加すると粒界破面が減少し脆性破面に移行して行くことがわかる。このことは溶体化温度でも C が存在しないと P は粒界に偏析しうるが、C が存在すると P は何らかの理由で粒界には偏析しないことを示している。Auger 電子分光でもこのことを確認できた。C 量が 0.012% 以上で $vTrs$ が急増するのは脆性破壊の発生源となるセメンタインの量、サイズが急増するためである。これらの試料を 500°C で 96 hr 時効すると $vTrs$ は全般的に上昇する。この $vTrs$ の上昇は C 量が 0.010~0.015% の範囲でとくに大きい。このため $vTrs$ は C 量にほとんど依存しなくなる。いずれの試料においても粒界破壊が顕著にみとめられた。

Fig. 3 に 500°C での時効にともなう $vTrs$ の増加, $\Delta vTrs$ を示した。(わかりやすくするために同図では C 量を 2 つの範囲にわけて示してある。) C 量が 0.0123% までの範囲では C 量が増大するにつれて $vTrs$ の増加がおくれ、増加量が大きくなる。

さらにC量が増加すると $vTrs$ の増加ははやく起るが増加量は小さくなる。

以上のべた結果から、(1)同じ0.1%P合金でありながらPの粒界偏析挙動はC量の影響を強く受け、C量が0.010~0.015%の範囲では偏析速度が著しく遅くなる反面、偏析濃度の増加分は最大となること。(2)偏析濃度は最終的にC量に無関係な、0.1%PというP含有量に見合った一定濃度に接近する傾向があることが示唆されるが、これらのことはAuger電子分光、SEMによる破面観察によって確認できた。

3. 2. 回復 再結晶

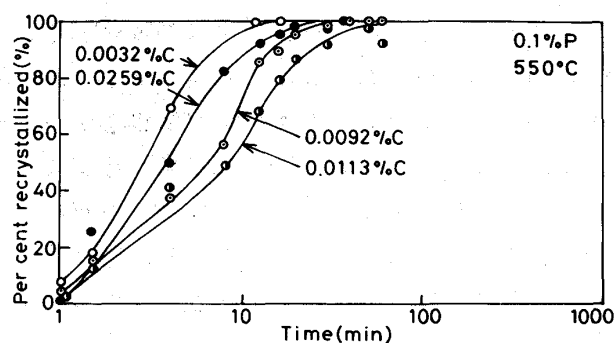


Fig. 4 Effect of C content on the recrystallization behaviour of Fe-0.1%P alloys at 550°C

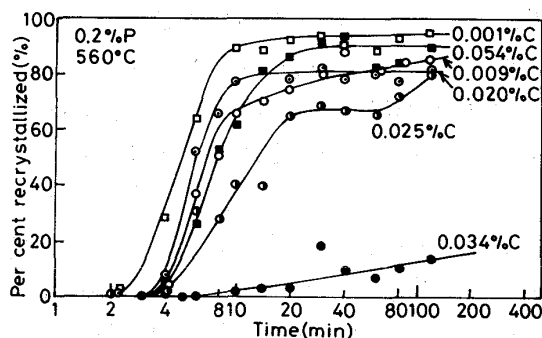


Fig. 5 Effect of C content on the recrystallization behaviour of Fe-0.15%Mn-0.2%P alloys at 560°C

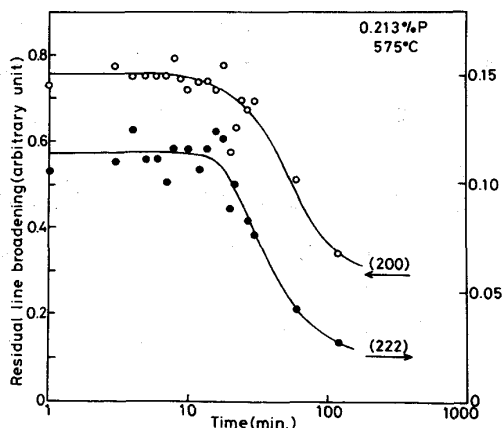


Fig. 6 Recovery of X ray line broadening

Fig. 4は焼戻脆性の実験にちいた0.1%P合金を70%冷間圧延し550°Cで恒温焼鈍した場合の再結晶挙動を示す。Fig. 3において $\Delta vTrs$ の増加に遅滞がみられたC量の範囲で再結晶も遅くなることがわかる。

Fe-P合金の再結晶におよぼすC量の効果はMnを0.15%添加して地鉄の再結晶温度を高めるとより顕著にあらわれる。Fig. 5は0.2%P合金についてこのことを示す。C量の増加とともに再結晶は遅滞しC量が0.034%の場合に再結晶は最も遅くなるがC量をさらに増すと再結晶は再びはやくなる。0.025%C合金の場合、再結晶が途中で完全に停止し一定時間経過後再スタートしている。前報⁽⁵⁾ではこの期間再結晶核の生成速度、成長速度ともにゼロになることを示した。このようにC量の増加とともに再結晶が遅滞し、あるC量の場合には再結晶が一時的に完全に停止する事実、再結晶を抑制しているものが単純なPの効果ではなくP、Cが関係した再結晶の途中で起こる析出現象であることをも語っている。また0.025%C合金の場合、再結晶が一時停止後再スタートする事実は再結晶を抑制しているものの性質が時々刻々変化し

再結晶抑制効果を失うことを示している。Fig. 5の0.032%P合金を575°Cで恒温焼鈍した場合のX線回折線の半価巾の変化をFig. 6に示す。半価巾は再結晶が起るまで減少を示しておらず上述したPとCの関係した析出現象は転位の再配列やサブグレインの形成を高温まで強力に抑制していることがわかる。このことは透過電顕観察によって確認できた。さらにP、C量の両者を広範囲に変えた試料をもちいて、P、C量と50%再結晶する時間の関係を求めた。結果をFig. 7に等高線で結んで示した。540°Cで再結晶させた場合は、再結晶はP量だけでなくC量の影響を受け、あるP、C量の組み合わせで再結晶はもつとも抑制されること

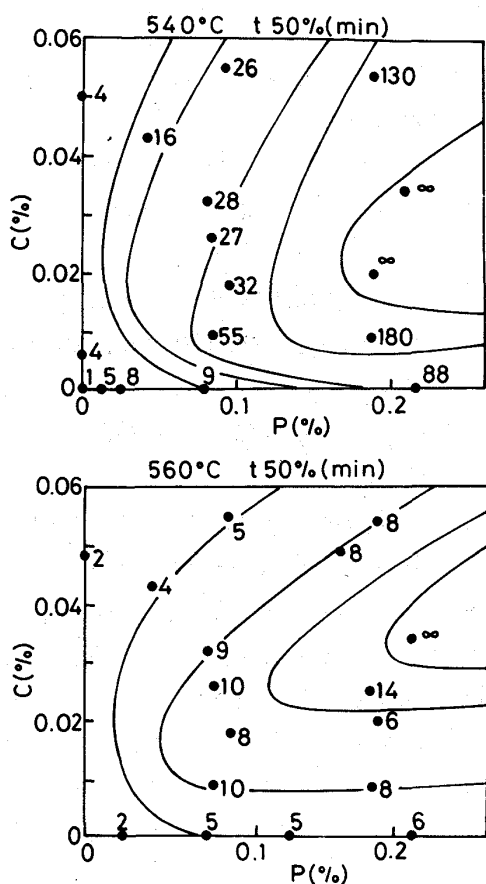


Fig.7 Effect of P and C on the half recrystallization time at 540 and 560°C

Hopkins, Tipler⁽²⁾は500°CでFe-P合金はわずか1minで脆化するがFe-P-C合金は数時間保持しないと脆化しないことを見出し、本研究と同じくCは脆化の進行を遅らせる効果があるとの結論をえている。彼等は、これはCが粒界に偏析しやすい元素でありPより先に粒界に到達してPの粒界偏析を妨害することによるものであって長時間経てばPはCの一部にとって代って粒界に偏析しようというモデルを考えている。このモデルはたしかに上述の焼戻脆性の結果をよく説明しうるが、再結晶に関する実験結果はうまく説明できない。ここで注意すべきことは焼戻脆性は粒界に偏析したP濃度により、回復再結晶は結晶粒の内部のP濃度によって支配されることである。site competitionによる粒界上のP濃度の差がPの平均濃度、とくに粒界からはなれた結晶粒内部のP濃度を大巾に変えることは考えがたい。再結晶核の周囲にできた再結晶大傾角粒界上のsite competitionも考えうるが、C量が増加すると再結晶粒界からPが追い出され再結晶が容易に進行しうることになり、Fig.5の実測結果と矛盾する。

一方、結晶粒内でCとPが互いにトラップし合い、その効果を通して転位、再結晶大傾角粒界とも相互作用をもつと考えると⁽⁵⁾上述した焼戻脆性、回復再結晶の実験結果のみならず、Fe-P-C合金の内耗のSnoek peak、焼入れ時効におよぼすPの効果をよく説明することができる。

最後に、貴重な文献を御提供頂き、問題点を指摘し、有益な御討論を頂いた東北大学金属材料技術研究所木村宏教授、安彦兼次助手に深く感謝申し上げます。

5. 文献： (1)木村宏；日本金属学会報22(1983)85 (2)B.E.Hopkins and H.R.Tipler；JISI, 188(1958)218 (3)H.Erhart and H.J.Grabke；Met. Sci, 15(1981)401 (4)K.Abiko, S.Suzuki and H.Kimura；TransJIM, 23(1982)43 (5)梶垣裕輔，鉄と鋼70(1984)A116 (6)梶垣裕輔；鉄と鋼73(1987)S518, S519

がわかる。一方560°Cにおいても同様な傾向がみとめられるが、P、C量に対する依存性はきわめて弱くなる。いずれの場合をみても、Cを添加しない単純Fe-P合金では、Pの再結晶抑制効果は微弱であることがわかる。

4. 考察： 前述した焼戻脆性に関する実験結果から、Cは溶体化温度ですでにPの粒界偏析を抑制する効果をもっており、Cが低い合金ではかなり多量のPが粒界偏析するがCを含む合金ではPの粒界偏析が抑制されることが明らかとなった。Fig.3において0.0024% C合金よりも0.0123% C合金の方がvTrsの増加が大きいのはこのような溶体化温度での固溶P量の差にもとづくものと考えられる。Fig.3においてCが存在するとvTrsの増加が遅滞する事実は500°CにおいてもCはPの粒界偏析を抑制する効果があることを示している。しかしながら、Fig.1に示す如く500°Cで96hr保持するとvTrsの絶対値そのものはP量に見合った、C量に無関係なほぼ一定値に接近しており、Erhartら⁽³⁾がsite competitionの議論をおこなっている平衡偏析に近い状態ではvTrsはC量にあまり依存しなくなっている。同様な結論は熱延まま、あるいは700°Cで溶体化した試料を平衡偏析に近い状態まで時効した場合にもえられている。⁽⁶⁾この様に粒界偏析の動的な面からながめてみると、粒界偏析はsite competition model以外のP-C相互作用を考慮した別のモデルで説明されるべきもののようと思われる。