

討26 鉄中のリン、イオウの粒界偏析とそれによる粒界破壊に対する合金元素の効果

東北大学 金属材料研究所 ○木村 宏 安彦 兼次
鈴木 茂

1 はじめに

鉄の粒界に偏析し、粒界破壊の原因となる不純物として代表的な元素に、PとSがある。これらの不純物は、種々の条件下で粒界破壊をおこすが、なかでも、Pはある種の低合金鋼の焼きもどし脆性の主因となることが知られている。焼きもどし脆性は、Crを含む低合金鋼において特にいちじるしく、普通の炭素鋼では見られないところから、CrがPの粒界偏析を助長しているのではないかと考えが生まれ、Guttman がこれを定量化し、かなり多くの研究者によって支持された。しかし、この問題に関しては実用鋼もしくはそれに近い組成の鋼について実験が行われており、Pと注目している合金元素との相互作用のみを的確に把握していたとはいいがたい。一方、Pは、鋼の高温クリープ破壊を改善する作用や、薄鋼板の深絞り性を改善する作用をもっており、粒界破壊をおこすという欠点を抑制し、その長所を利用しようとする方向の研究がのぞまれる。

われわれはこのような観点から、できるだけ高純度のFe-P-X (X=C, Cr, Ni, Mo)合金を溶製し、Pの偏析とそれによる粒界破壊に対するXの影響を解明して来た。その結果、(1) Cr, Mo, NiはPの粒界偏析の程度には影響を与えない、(2) Cが粒界に偏析するとPの偏析量が低下する、(3) いずれの合金元素も固溶している限りでは、Pによる粒界破壊を抑制する効果をもっている、特にCはその効果が大きいということを見出した。とくに、(3)の結果は、Crを含む低合金鋼で焼きもどし脆性がいちじるしい

—単純に考えると、CrはPによる粒界破壊を助長するように思われる—ということと一見矛盾する。そこで、本講演においては、これら4種の元素の靱性向上作用の機構について説明し、焼きもどし脆性など粒界破壊の関与した現象の解明に当って留意すべき点について述べる。また、基礎研究の立場から今後の研究展望について考えてみたい。

2 実験方法

2-1 試料 試料は高純度電解鉄—東邦亜鉛マイロンHP—を高周波真空溶解によって作った。合金元素の添加に用いた母合金も、電解鉄をもとにして作られた高純度のものである。熱間加工、冷間加工を経て、それぞれの測定に適した形状に仕上げたのち、水素処理によって侵入型不純物—とくにC—を除いた。Fe-P-C合金中のC量は水素処理の時間を変えることで調節した。得られた試料の化学分析結果の1例を表1に示す。

Table 1. Chemical composition of typical Fe-Ni-P alloys.(1)

	Ni	P	H	B	C	N	O	Al	Si	S	Ca	Mn	Cu
B1	<0.0002	0.22	0.4	5	200	2	12	<10	22	5	<1	<3	3
B2	0.23	0.22	0.8	5	260	4	13	<10	23	4	<1	<3	3
B3	0.48	0.21	1	5	250	3	10	10	23	4	<1	<3	2
B4	0.72	0.21	0.9	6	260	3	11	10	38	5	<1	<3	2
B5	0.95	0.22	1	5	210	2	11	10	27	4	<1	<3	2
	(wt.%)					(wt.ppm)							

このような試料につき、所定の熱処理を真空中で行い、273 Kの油浴中に落下急冷して測定に供した。

2-2 測定方法

(1) 靱性試験 小型試片でのシャルピー衝撃試験を行い、上、下棚エネルギーの半分に相当する温度をもって延性—脆性遷移温度(DBTT)とした。DBTT決定の精度は±5 K程度である。また、走

査電子顕微鏡により破面観察を行った。

(2) 靱性を支配する諸因子の測定 粒界破壊の関与した靱性を支配する因子として結晶粒の大きさ、粒界結合力、結晶の塑性変形能がある。粒内の組織も重要な因子であるが、本研究では特別な場合を除いて固溶体について調べているので、前記3因子に注目した。

結晶粒の大きさは光学顕微鏡によって調べ、ASTM番号で表示する。

粒界結合力については、粒界の性格までは考慮せず、溶質原子の粒界偏析量に注目した。偏析はオージェ電子分光法(AES)によって測定した。破断によって粒界を現出し測定を行うまで $5\sim 8 \times 10^{-4}$ torrの真空中で行っており、残留ガスからの汚染はない。この点はCの粒界偏析を定量的に扱うには重要な点である。測定は約40個の粒界面について行いその平均をとって標準偏差とともに示す。

結晶の塑性変形能については、従来の鋼での研究では常温での硬度測定によっているが、本研究で用いたような高純度の3元合金では、塑性変形能の温度ならびに歪速度依存性を考慮しなければならない。すなわち、鉄およびその固溶体では降伏応力は温度と歪速度に強く依存するので、DBTT以上の温度で、衝撃試験よりもはるかに歪速度の遅い硬度測定を行っても、DBTT附近での塑性変形能を求めることはできない。そこで、本研究ではDBTTよりも低温で引張試験を行って、歪速度の遅い点を温度で補償して、シャルピー試験における塑性変形能を推定することとした。あわせて常温での硬度測定を補助的に用いた。

3 Fe-P-C系⁽²⁾

図1は、0.11, 0.34, 0.52, 0.67 wt.%のPを含む合金のDBTTをバルクのC量に対して示したものである。試片は、1073Kから急冷されている。0.02 wt.%以上のCを含むものは冷却中にパーライトが形成され、そのためにヘキ開破壊をおこなっている。ここでは議論しない。結晶粒度は0.02% C以下の試片ではASTM No 5で一定であった。硬度はP、Cが増すほど大きくなる。Pの粒界偏析量も添加P量と共に増す。Cの偏析はC量10ppmの試片では検出できなかったが、20ppm以上では認められた。C添加によるDBTT低下の原因としてCの粒界偏析が考えられる。そこで、一定のP量(0.52 wt.%)の試片について、バルクのC量を変えてPの偏析量を調べたところ、多くの粒界面についての平均を比較すると、C量が増しCの偏析が増すとPの偏析が減少することがわかった。これは、C原子とP原子とが粒界で偏析する場所をうばい合う(site competition)という考え方で説明できる⁽³⁾。すなわち、Pの偏析による粒界破壊が、Cの偏析によって抑制される理由のひとつは、C原子の偏析によってPの偏析が抑えられることである。さらに、熱処理温度を変えることで、Pの偏析量を変えずにCの偏析量を増加させることができる。すると、図2に示すように、DBTTが低下する。この場合、結晶粒の塑性変形能や粒度は変わっていないから、Cの偏析自体が鉄の粒界結合力を高めていることになる。粒界偏析したCが鉄の粒界破壊を抑制することは、粒界破壊の原因となっている元素が、S, Hの場合にも認められており、一般的現象と思われる。Cのこの作用は、1960年代に純鉄の低温における粒界破壊に関

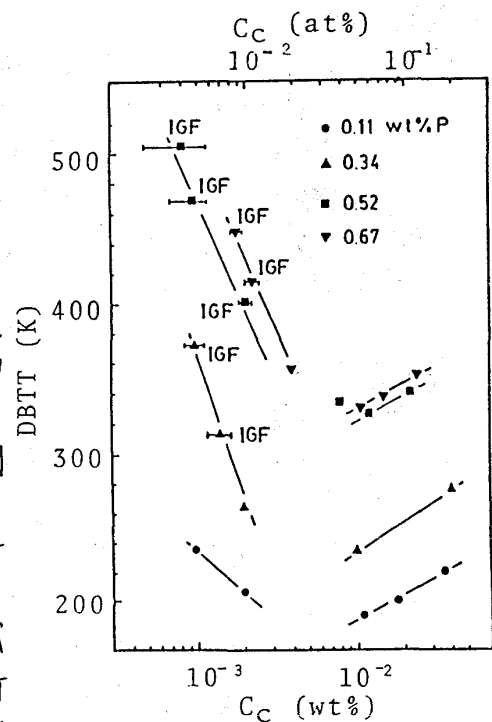


Fig. 1. Effect of carbon on the ductile-brittle transition temperature (DBTT) of Fe-P alloys.⁽²⁾

連してひとつの仮定として提案されたことがあったが、実験的裏づけはなかった。—なお、高純度鉄は4.2 Kでも粒界破壊しないことが、1978年に見出されている—AESによれば、粒界破壊を抑制するCの粒界濃度は10%程度である。この程度の量でこれだけいちじるしい効果を示す点は注目されてよい。この機構の原子論的、電子論的説明は今後の重要な課題のひとつである。

4. Fe-S-C系⁽⁴⁾

Fe-P-C系とよく似た結果が得られた。

5. Fe-P-Mo系⁽¹⁾

Moは低合金鋼の焼もどし脆性を軽減する効果をもつことで知られている。しかし約0.5%を越えて添加されると却って脆化を助長するという報告もある。このようなMoの作用を説明するのにMoがPを粒内に固定してPの偏析を抑えるという仮説が提案されている。ところが、Fe-P-Mo合金のAESによれば、Pの偏析量はMo量に依存しない。しかし、Moの添加によってDBTTは低下する(図3)。0.5%Pを含むものでも1%MoまでDBTTの低下がみられる。一方、130Kでの引張試験によると、Fe-0.5%P合金は、0.5%Moまでは固溶軟化を示すが、それ以上では降伏応力は一定となる(図4)。したがって、固溶軟化だけでDBTTの低下を説明することはできない。固溶体の電気抵抗率のP, Mo濃度依存性は、MoとP原子の間に引力的相互作用のあることを示唆しており、メスバウアー効果の測定結果によれば、Fe原子のまわりの電子密度に与える影響はMoとPとで逆である。こうした結果は、粒界偏析したMo原子とP原子の間の相互作用によってPの粒界結合力低下作用が軽減されてDBTTの低下となったことを強く示唆する。ただし、Mo原子の偏析そのものが鉄の粒界結合力を高めている可能性も否定はできない。

6. Fe-P-Cr系⁽⁵⁾

Crを含む低合金鋼は焼もどし脆性を示す。これはCrがPの偏析を助長するためではないかと考えられていたが、Fe-P-Cr 3元合金の固溶体では、Pの偏析量はCrによって影響をうけない。のみならず、DBTTはCr添加によって低下する。さらに注目すべきことは、Fe-P-Mo合金に対する図3にも見られるように、低合金鋼の焼もどし脆化処理に対応するような873Kでの加熱を行うと、Pの偏析、Crの偏析が増して、しか

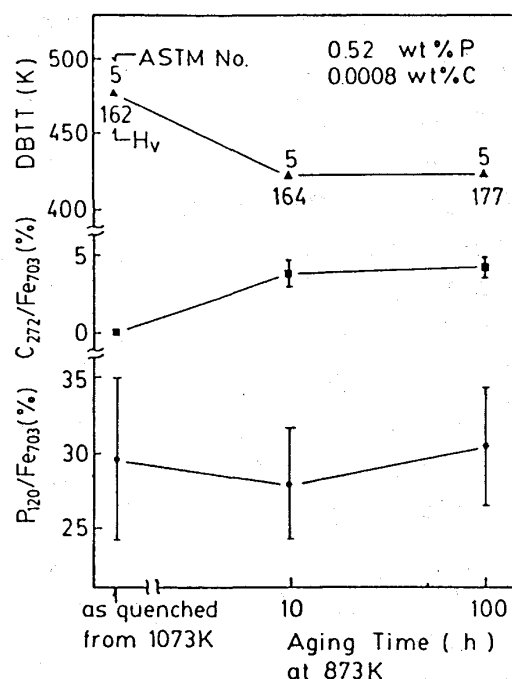


Fig. 2. Effect of aging 873K on DBTT and the degree of segregation of carbon and phosphorus in Fe-0.52%P-0.0008%C alloys quenched from 1073K. ASTM number and the Vickers hardness are shown on the DBTT data. (2)

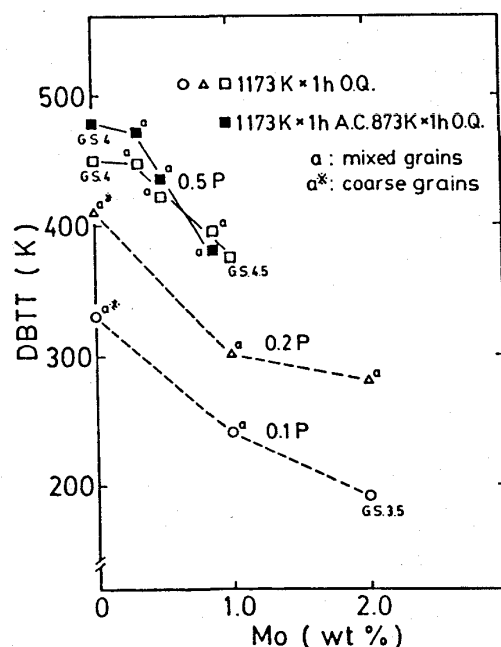


Fig. 3. Effect of molybdenum alloying on DBTT of Fe-P alloys. (1)

もDBTTが低下する。Fe-P-Cr 3元合金固溶体では焼もどし脆性がおこらないどころか、焼もどし軟化がみられる。すなわち、Fe-P合金に対する作用はCrもMoもきわめてよく似ているのである。

ではCrを含む低合金鋼は何故焼もどし脆性を示すのであろうか。それはこの種の鋼中に含まれているCの挙動による。焼もどし処理前はかなりの量のCが固溶しており、それに対応して粒界のC濃度が高く、粒界破壊が抑制されている。しかし、焼もどし処理中にCrを含む特殊炭化物が析出し固溶C量が極度に低下して粒界偏析したC量も減ってしまう。そのために、Cの粒界結合力強化作用がなくなり、Pの作用が顕在化して粒界破壊をおこすことになる。このことは約70ppmのCを含む試料について実証されている。もちろん、実用鋼においては、マルテンサイト変態が含まれていること、C量が多いことなど、われわれが単純化した条件のもとで得られた結果をそのまま適用してよいかどうか考慮しなければならない要素がある。しかし、基本的な機構は上述の線に求めてよいのではないだろうか。より複雑な条件下で諸因子を分離して機構を解明することのぞまれる。

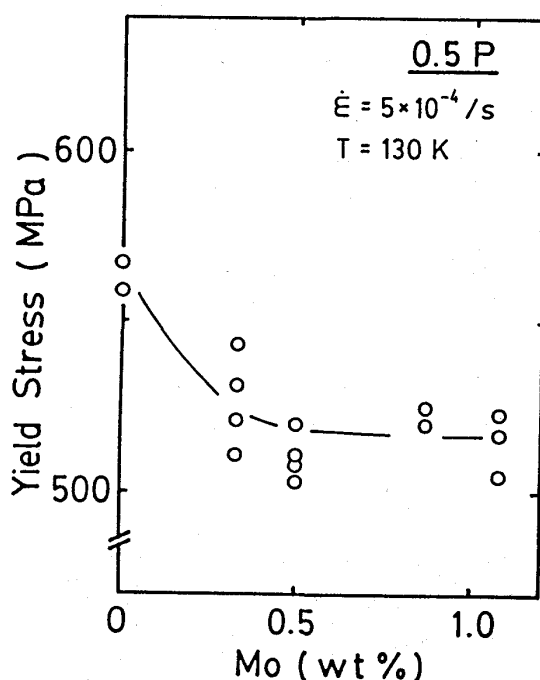


Fig. 4. Yield stress of Fe-0.5%P alloys containing Mo. (Specimens were quenched from 1173K and tested at 130K.) (1)

7 Fe-P-Ni系^(1,6)

現象的にはMo, Crの場合と同様、固溶状態ではNiはPの偏析に影響を与えないが、DBTTは低下する。この場合にはNiによる固溶軟化が主因である。γ域からの焼入れによって変態転位を導入してNiの固溶軟化がかくされてしまうと、DBTTはNi量に依存しなくなる。電気抵抗測定からもNiとPの間に大きな相互作用の存在を示す結果は得られていない。

Ni鋼では焼もどし脆性はほとんどみられないが、Cr鋼にNiが入ると脆化がより顕著になる。これは、おそらくNiの添加により、マルテンサイト変態が影響を受けるためであろう。

8 今後の展望

C, Mo, Crの作用について、よりミクロな立場からの機構の解明のほかに、Cr, Mo(VIa族)とはちがった挙動を鉄中で示すと思われるAl(IIIb), Si(IVb)などがPの作用に対してどういう影響をもつか、N, BのCとの比較など現象的に明らかにしなければならない問題がある。この種の実験で大切なことは、高純度の試料を用いることである。このことは合金元素とCとの相互作用のため、現象を誤って解釈した例からも明らかである。こうした合金元素の挙動を基本的に解明する研究とならんで、より複雑な実用鋼での現象においてこうした基本的な考え方がどのように適用されるかを明らかにすることが必要であろう。

[引用文献] (1) H. KIMURA, K. ABIKO, S. SUZUKI, M. OBATA, J. KUMAGAI, H. KIMURA, Suppl. Trans. JIM, 27(1986)53 (2) 鈴木茂, 小畑裕, 安彦兼次, 木村宏, 鉄と鋼, 70(1984)86 (3) S. SUZUKI, J. OBATA, K. ABIKO, H. KIMURA, Scripta Met., 17(1983)1325 (4) S. SUZUKI, K. ABIKO, S. TANII, H. KIMURA, Met. Trans., in press (5) 速水 鋼, 東北大学修士論文, 昭62.3月 (6) 斎藤尚文, 東北大学修士論文, 昭62.3月