

γ 鉄中における硫黄の拡散*

70539

星野明彦**・荒木透***

Diffusion of Sulfur in Gamma Iron

Akihiko HOSHINO and Toru ARAKI

Synopsis:

Study on the diffusion behaviour of sulfur in pure iron in the temperature range from 950°C to 1250°C, was carried out by means of radiotracer. A thin film of radioactive sulfur was deposited as a diffusion source on iron specimens by heating with ferrous sulfide in vacuum sealed capsule.

The surface residual radioactivity counting method was applied to determine the coefficients of volume diffusion and of grain boundary diffusion.

As a result, the volume diffusion coefficient of sulfur in pure iron is given by: $Dv = 1.7 \exp(-53000/RT)$ cm²/sec. The measured grain boundary diffusion coefficient below 1100°C follows the rule that was determined for grain boundary diffusion in alpha iron. However, the grain boundary diffusion of sulfur above 1100°C is more rapid and temperature dependence may be given by: $Dgb\delta = 1.1 \times 10^{-5} \exp(-23000/RT)$ cm³/sec., where δ is grain boundary width.

Microscopic observation shows that rod-like sulfide precipitates appear in the crystal grain after cooling from the diffusion temperature above 1200°C.

(Received June 6, 1969)

1. 緒言

固体鉄中における硫黄の固溶限は極めて低く、しかもこの元素は鉄鋼材料の高温脆性の主要因子をなすために従来より鉄中における硫黄の固溶限¹⁻³⁾および拡散挙動⁴⁻⁶⁾は多数の研究対象とされてきた。

鉄鋼中における硫黄の拡散に関しては、1935年のBRAMLEY⁴⁾を初めとし、比較的最近のGRUZIN⁵⁾(1958)に至るまでは鉄中における硫黄の拡散の活性化エネルギーは27000~30000 calとされていた。しかし、1960年にAINSLIE⁶⁾は α 鉄単結晶中での実験によつて49000 calの値を得、また、SEIBEL⁶⁾は γ 鉄中における硫黄の拡散の活性化エネルギーとして53400 calの値を報告するに至つた。

鉄中における硫黄の固溶限の低いことや粒界偏析の傾向がきわめて大きいため、鉄中の硫黄の拡散挙動に関する観察結果は結晶粒の大きさ、不純物の存在などによつてかなり支配されることになる。

一方、固体金属中における粒界拡散係数の数学的解析法はFISHER⁷⁾以来WHIPPLE⁸⁾SUZUOKA⁹⁾らによつて確立され、固体金属中における体積拡散係数だけでなく、粒界拡散係数の測定も可能となつてきた。

α 鉄中における硫黄の粒界拡散挙動についてはAucouturierと著者ら¹⁰⁾によつて放射性トレーサ法を利用

してすでに研究されているので、本研究においては γ 鉄中の硫黄の拡散挙動を追求するために放射性トレーサを用いて一連の実験を遂行した。

2. 実験方法

2.1 実験用試料

純鉄試料は再電解鉄を真空溶解したもので、化学組成はTable 1に示すとおりである。

拡散係数の測定に供した各純鉄試片の大きさは10×10×2 (mm)であり、また結晶粒の大きさは約100 μ であつた。これら試片を微量のFe³⁵Sの粉体とともに石英カプセル中に真空封入し、このカプセルを600°C(×1 hr)で加熱することによつて粉体のFe³⁵Sは熱分解し、この気化した硫黄(S-35)が純鉄試料面上に蒸着する。蒸着膜の厚みは1 μ 以下の薄さであり、試片の厚み2 mmに比して十分無視できる程度のものである。

このように標識化した試片の2枚を1対として、拡散表面となるべき面をサンドイッチするように互いに密着させる。外周面の余分な蒸着物は研磨によつて除去してからニッケルメッキによつて試料全体を被覆した。ニッ

* 昭和44年3月本会講演大会にて発表
昭和44年6月6日受付

** 金属材料技術研究所

*** 東京大学工学部 工博

Table 1. Chemical composition (%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Co	Al	O
0.020	0.001	0.002	0.002	0.002	0.006	0.003	0.001	0.004	0.002

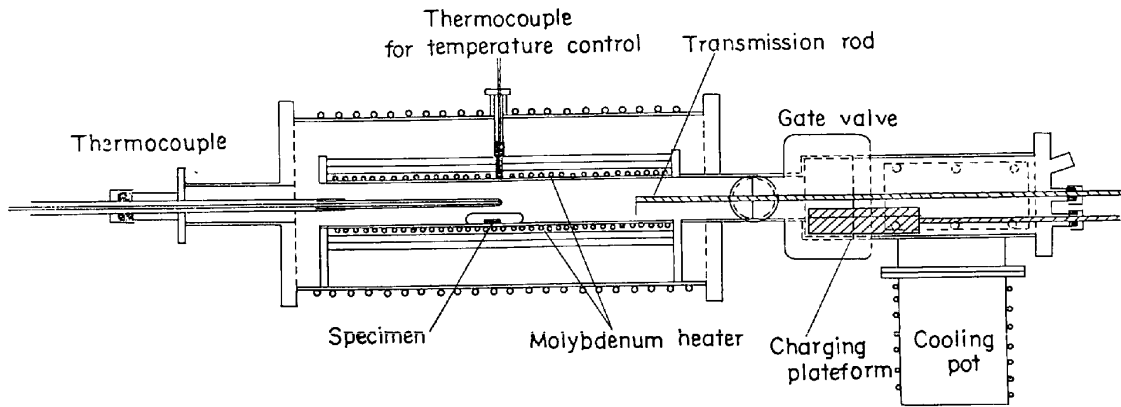


Fig. 1. Diffusion annealing apparatus.

ケルは鉄よりも硫化物を生成しがたく、そのため高温での拡散焼なまし中に界面に蒸着しているトレーサ元素 ^{35}S がニッケルメッキ層を通つて外部へ飛散するのを著しく抑制する効果があつた。

拡散加熱には Fig. 1 に示すようなモリブデン線発熱体の高温真空焼鈍炉を使用した。この加熱炉は特に拡散実験用に設計したものであり、拡散試料の入つたカプセルは所定温度に達するまで装入台上で待機し、炉内の加熱帯の温度が平衡に達すると搬送棒によつて加熱帯に送り込まれて拡散処理が施される。処理終了後は搬送棒によつて引戻され、装入台上を経て冷却ポット中に落込み、ここで冷却を行なつた。

なお、拡散時間は SEIBEL⁶⁾ の体積拡散係数を参考として $\sqrt{Dvt} = 0.5 \times 10^{-2}$ となるように決定している。

2.2 拡散係数の解析法

拡散加熱処理終了後カプセルより試料を取出し、さらに試料対を2分割し、内面側を拡散表面として 2π ガスフロー放射能計数器 (Qガス) によつて表面放射能 (I) を計数し、ついで上下微動指示器付の小型精密平面研削盤によつて表面層を数 μ ずつ研削除去し、そのつど拡散表面からの距離 (xn) における表面残留放射能 (In) の計数を繰り返した。

残留放射能測定法を適用した場合の計数率 (In) と放射性トレーサ元素の濃度 (Cn) との関係は $KCn = \mu In - \partial In / \partial xn$ として表わされる。 μ は物質中での放射線の吸収係数であり、 K は定数である。本研究で利用した ^{35}S は β 線放射体 (半減期 87 日、エネルギー $E_{\text{max}} = 0.17 \text{ MeV}$) であり、鉄中における ^{35}S の β 線の吸収係数 $\mu =$

1.620 cm^{-1} ¹¹⁾ であるために、このように吸収係数がきわめて高い場合、 $\mu In \gg \partial In / \partial xn$ より $Cn = k' In$ ⁶⁾¹²⁾ としてさしつかえないことになる。(k' : 定数)

拡散源の厚みがきわめて薄く、しかも拡散深さよりも大きい半無限厚の試料を用いたときの Fick 第2法則の解は $\log Cn = A - x^2n / 4Dvt$ となるので、 $\log I = f(x^2)$ での勾配 $1/4Dvt$ から体積拡散係数 Dv が計算される。

LEVINE と MACCALLUM¹³⁾ によつて実際上の粒界拡散の場合には濃度変化 $\log C$ は拡散距離 x の $6/5$ 乗に比例することが明らかにされており、粒界拡散深さがきわめて浅い場合には $\log C$ は単に x に比例し、また反対に粒界拡散深さがきわめて大きい場合は濃度変化 $\log C$ は $x^{4/3}$ に比例するとしている。

γ 相中の低温域では粒界拡散深さは体積拡散深さに比して非常に大きく、 $x^{6/5}$ は広範囲にわたつて適用しうるので、本実験においては α 鉄中での実験と同じく $x^{6/5}$ を関数として用いた。

粒界拡散係数 Dgb は粒界幅 δ との積 $Dgb\delta$ として表わすのが一般的である。粒界拡散領域における $\log I = f(x^{6/5})$ の勾配を γ とすると

$$\log Dgb\delta - 0.486 \log Dv = 1.448 - 1.690 \log \gamma - 0.514 \log t$$
¹⁴⁾ となる。

これに既知の Dv および t (拡散時間: sec) の数値を代入することにより $Dgb\delta$ の値を計算した。

2.3 オートラジオグラフ

鉄中における放射性トレーサ ^{35}S の分布状態を観察するには X線フィルム #80 および原子核乾板 ET-6B のコンタクト型 (膜厚 15μ) を使用した。ET-6B 乾板を

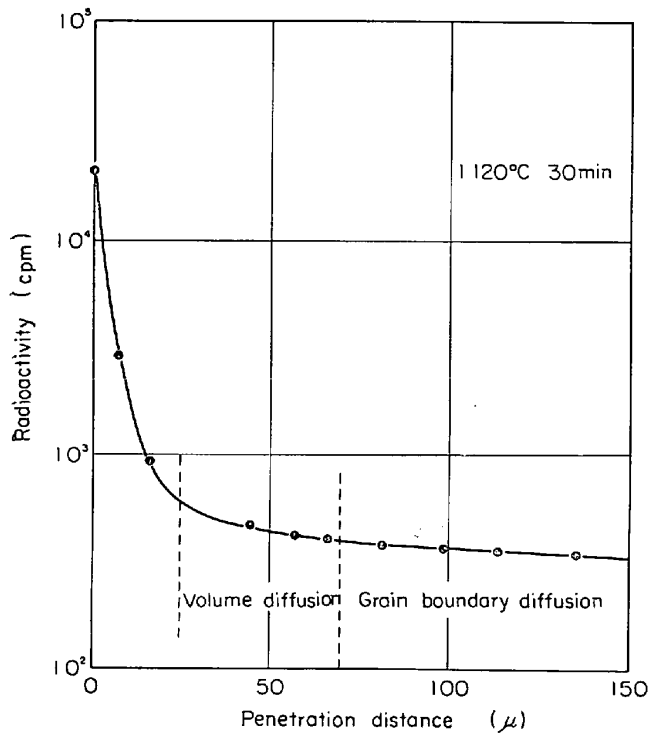


Fig. 2. Penetration curve for a specimen diffusion annealed at 1120°C.

使用する場合には感光乳剤とトレーサ元素および鉄マトリックスとの反応による化学カブリを特に防止するために 5μ 厚の保護膜を利用した。

3. 実験結果

3.1 鉄中における硫黄の拡散

試料表面に標識された放射性トレーサ ^{35}S は拡散加熱によつて内部へ拡散侵入し、1120°C × 30min 加熱の場合の挙動は Fig. 2 に示すとおりである。Fig. 2 よりも明らかなように表面近傍における計数率、すなわちトレーサ元素の濃度はきわめて高く、これは表面異常効果¹⁵⁾と呼ばれている。

この表面近傍の異常効果は鉄中における硫黄の固溶限がきわめて低いことに起因している。しかしながら、この表面異常効果も拡散深さ 20μ 以上の領域においては最早消失しており、すでに体積拡散領域となつている。ここでは鉄中における硫黄濃度は固溶限以下となり、正常な拡散が進行していることになる。拡散温度の上昇に伴つて固溶限は上昇するので、この領域での計数率も当然高くなる。

前述のように、体積拡散係数および粒界拡散係数はそれぞれ $\log I = f(x^2)$ および $\log I = f(x^{6/5})$ における勾配より計算できるため、1120°C における結果を Fig. 3 および Fig. 4 に x^2 および $x^{6/5}$ を関数として図示

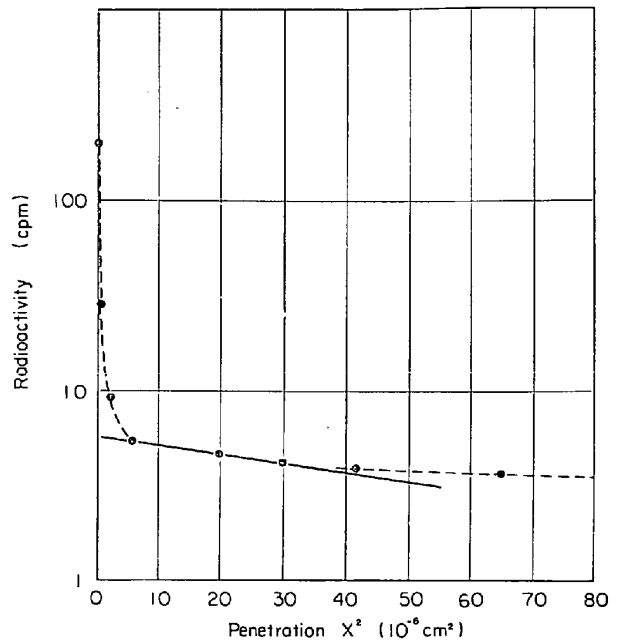


Fig. 3. Relationship between $\log I$ and x^2 .

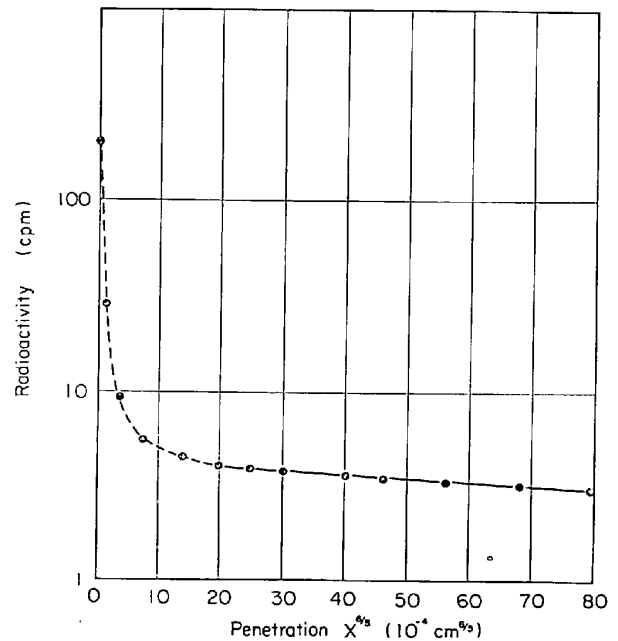


Fig. 4. Relationship between $\log I$ and $x^{6/5}$.

した。Fig. 3 より計算された体積拡散係数は温度依存性であるので、950~1250°C で測定した値とともに Fig. 5 に $\log Dv - 1/T$ 関係図を図示した。その結果としてアレニウス式 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ を用いて活性化エネルギー Q および頻度因子 D_0 を求めることができた。体積拡散に関しては実線で示すように活性化エネルギー $Q = 53\,000 \text{ cal/at. g.}$ は $\pm 1\%$ の精度で、また頻度因子 D_0 は $\pm 20\%$ の精度で $D_0 = 1.7 \text{ cm}^2/\text{sec}$ となる。

残留放射能測定法ではなく溶接拡散対を用いて γ 鉄中の硫黄の拡散挙動を研究した SEIBEL⁶⁾ の結果によると

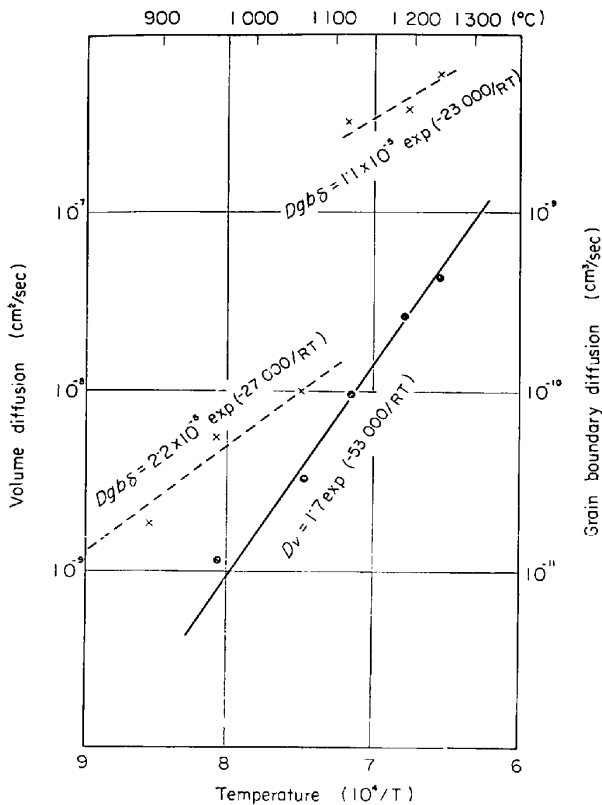


Fig. 5. Temperature dependence of diffusion coefficients of sulfur in gamma iron.

$D_v = 2.4 \exp(-53\,400/RT)$ cm²/sec の値を報告しており、頻度因子 D_0 に若干の差が認められる。しかしこの D_0 の差は物理的性質の相違によるものと考えられる。単なる実験方式の相違によつて現れたものと思われる。

一方粒界拡散係数に関しては Fig. 4 に示したように

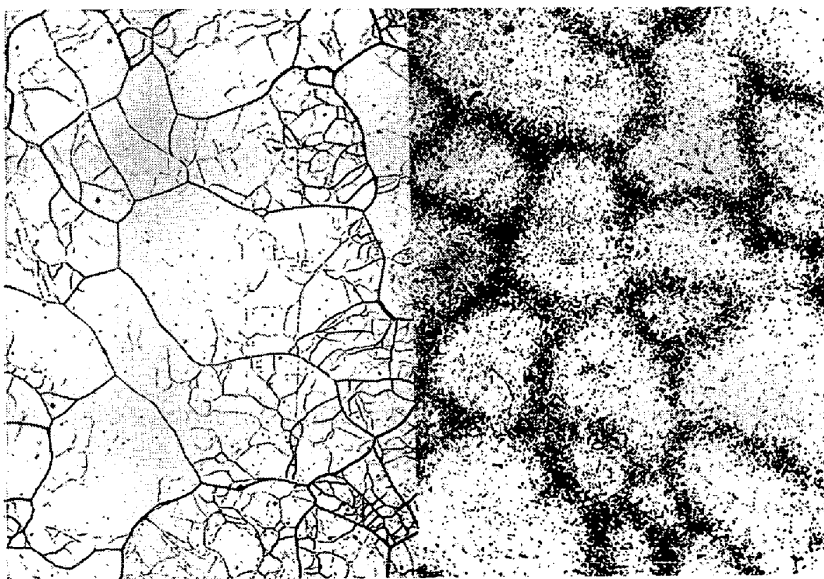


Photo. 1. Micrograph and autoradiograph of a sample annealed at 1065°C. (grain boundary diffusion range) ×200 (2/3)

$\log I = f(x^{6/5})$ は粒界拡散領域では直線となり、この勾配 γ と Dv および t より各温度における $Dgb\delta$ の値をそれぞれ計算し、これらの値の温度依存性を調べるために Fig. 5 に $\log Dgb\delta - 1/T$ 関係を図示した。Fig. 5 に破線で示したように 1100°C 以下の温度領域における粒界拡散係数は α 鉄中における硫黄の拡散係数の温度依存式 $Dgb\delta = 2.2 \times 10^{-6} \exp(-27\,000/RT)$ cm³/sec の高温側への延長線上にあり、 γ 鉄中での硫黄の粒界拡散もこの式に従い、そして α 鉄中におけると同様な挙動をするものと考えられる。粒界拡散においては組織的影響のために測定精度は体積拡散に比して劣下し、上述の温度依存式における活性化エネルギーは $\pm 5\%$ 、頻度因子は $\pm 100\%$ の誤差を示す。

鉄の粒界自己拡散係数の測定より¹⁶⁾ 鉄の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態点近傍においては体積拡散係数には著しい差が現れるときでも粒界拡散係数にはほとんど不連続性が認められないことが報告されている。固体金属中における粒界拡散には結晶構造変化は殆んど影響しないものと結論することができる。しかし拡散温度が 1100°C を超えると Fig. 5 よりも明らかなように γ 鉄中における硫黄の粒界に沿った拡散は促進され、 $Dgb\delta = 1.1 \times 10^{-5} \exp(-23\,000/RT)$ cm³/sec の式で表されるようになる。

なお、この原因については後に考察する。

3.2 組織観察

低温度で拡散加熱を行なった場合には、たとえ体積拡散領域に相当する拡散深さの面で検鏡しても硫化物の存在を認めることは困難であり、固溶した硫黄はそのまま常温まで冷却されたものと考えられる。また粒界拡散領域に相当する面のオートラジオグラフは Photo. 1 に示すようにオーステナイト粒界に沿つて著しい ³⁵S の粒界偏析が認められるけれども光学顕微鏡下では何らの痕跡も発見することはできなかった。Photo. 1 は 1065°C で拡散した試料によるもので、オートラジオグラフと顕微鏡写真との視野は対応はしていないが、粒界偏析の検出には有効なオートラジオグラフ上では粒界幅は実際のものに比して可成り拡がりを示している。

拡散温度が上昇して鉄中における硫黄の固溶量が増大するようになると、1200°C での結果が示すように微細な硫化物がウイドマンステッテン状に粒内に析出し、これ



Photo. 2. Micrograph of a specimen annealed at 1200°C.
(volume diffusion range) $\times 1000(1/2)$

ら棒状硫化物の長さは約 5μ であった. (Photo. 2)

4. 考 察

4.1 粒界拡散挙動

硫黄の粒界偏析の傾向の大きいことは実験結果より明らかであり、これは鉄中での硫黄の固溶限が極めて低いことや粒界との相互作用などに基づくものである。低温における粒界拡散はたとえ γ 鉄中においても α 鉄中における挙動と異なることなく、単に温度依存性によつてのみ支配されていることが明らかとなり、これは固体金属中における粒界拡散挙動のおもな特長である。一方 α 鉄中における硫黄の体積拡散の活性化エネルギーは 48 000 cal³⁾⁶⁾ であるのに対して、 γ 鉄中においては 53 000 cal となり明らかに結晶構造の効果が認められている。

ところで、 γ 鉄の高温域において硫黄の粒界拡散が可成り促進されることを認めたが、この原因として次のような因子が考慮されるであろう。

1) 高温において体積拡散が顕著となり、そのために体積拡散距離が大きくなり、一方では粒界拡散距離はこれに対応して増大しないので結果として粒界拡散深さは浅くなる。今まで適用した $x^{6/5}$ は粒界拡散深さが体積拡散深さに比較して非常に大きいときに適用できるものであったので、 $\log I=f(x^{6/5})$ の代わりに粒界拡散深さの少ない場合に用いられる $\log I=f(x)$ を用いて FISHER⁷⁾ の方法で計算したが、結果として 10% ばかりの差しか認められなかつた。したがつてこれが主要原因とは考えられない。

2) 粒界拡散係数としては Dgb と粒界幅 δ との積によつて表しているため、本来は Dgb および δ の個々について吟味すべきであるが、実質上粒界幅の評価は不可

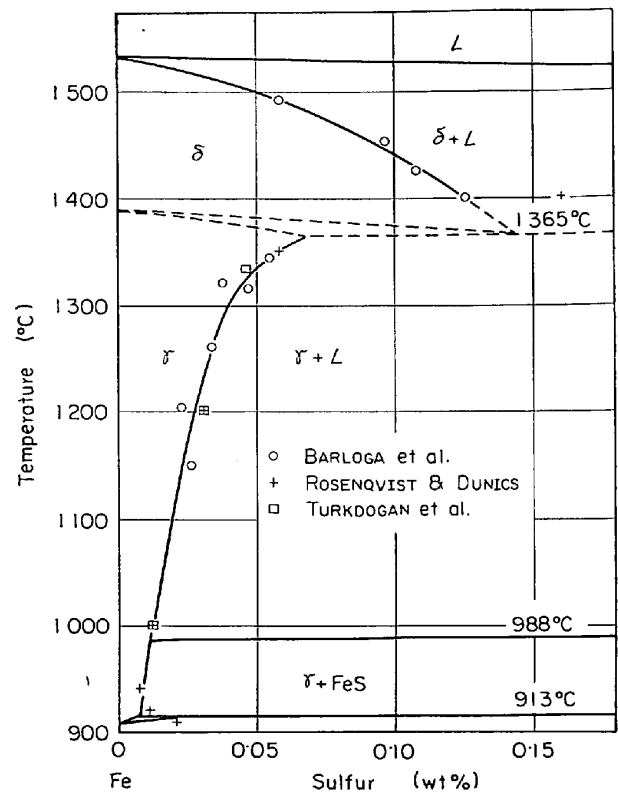


Fig. 6. Fe-S binary diagram.
(A. M. PARLOGA)²⁾

能であろう。

3) 粒界拡散係数の解析は固体金属として処理されているが、Fig. 6 に参照した Fe-S 系 2 元状態図²⁾ においては 988°C に Fe-FeS 共晶が存在し、これよりも高温側においては液相の存在も考慮する必要がある。固体金属中では鉄中における硫黄は原子として拡散していたのに対して、液相の存在下においては鉄中における硫化物の成長現象となるために結果として固体中での拡散に比べると可成り促進される。この実験の場合にも局部的に共晶が高温側で現われ始め、それが硫黄の粒界拡散係数に影響をもたらせたと考えるのが最も妥当であろう。

高温域においてはこのように粒界拡散係数が不連続になるにもかかわらず、一方では体積拡散係数は常にアレニウスの式に従っているのは、体積拡散に寄与する硫黄原子の供給は結晶粒界を経ての側方拡散によるものでなく、この実験においては体積拡散深さよりも大きい 100μ 程度の結晶粒の試料を用いているために硫黄原子は主として拡散表面より供給されたことによる。しかし実用的な細粒鋼中での拡散においては粒界との交換反応によつて進行するために体積拡散の様相も若干異なるものと考えられる。

4.2 棒状硫化物

ウイドマンステッテン状析出物の生成を支配する因子

は冷却速度、拡散性、固溶量¹⁷⁾である。冷却速度の実測はカプセル中のために不可能であつたが、急冷処理に等しかつたことは確かである。拡散性は粒界との交換速度を意味するために結晶がかなり大きく、しかも鉄中での硫黄の体積拡散に要する活性化エネルギーが 53 000 cal である点を考慮すれば拡散性はきわめて低いと考えられる。

松原氏¹⁸⁾によると、Fe-S 系においては 988°C 以上では共晶であるために粒界への拡散が容易となり、結果として棒状硫化物はあまり析出しないと考えられているが、拡散表面より内部へと拡散侵入した硫黄原子は、Fig. 6 よりも明らかなように、1 200°C では 0.03 wt % の固溶限まで固溶していることになり、冷却時においては粗大結晶粒内では粒界まで拡散するだけの十分な時間的余裕はなく、しかも 900°C 付近での固溶限は 0.007 wt % と極めて低いために過飽和固溶硫黄が結果としてウィッドマンステッテン状硫化物として析出したものと考えられる。

5. 結 言

純鉄の γ 相領域における硫黄の拡散挙動を放射性トレーサ法によつて研究し、次の諸結果を得た。

(1) γ 鉄中における硫黄の体積拡散係数の温度依存性は $Dv = 1.7 \exp(-53\,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ で表わされる。

(2) 粒界拡散係数 $Dgb\delta$ は 1 100°C 以下においては $Dgb\delta = 2.2 \times 10^{-6} \exp(-27\,000/RT) \text{ cm}^3/\text{sec}$ であり、α 鉄中におけるものと同一の関係式に従う。

(3) 一方 1 100°C 以上では $Dgb\delta = 1.1 \times 10^{-5} \exp(-23\,000/RT) \text{ cm}^3/\text{sec}$ と加速され、これは粒界の局部溶融によるものと考えられる。

(4) 光学顕微鏡による観察の結果、1 200°C 付近では鉄中における硫黄固溶量が増大しており、冷却に際して過飽和固溶硫黄が棒状硫化物として析出することを認めた。

終りに本研究実施にあたり種々便宜をはかられた当所放射線取扱主任者 木村啓造部長に謝意を表するとともに、試料作成に協力して下さいました金属物理部 武内朋之、八木沢孝平の両氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

1) T. ROSENQVIST : J. Metals, 4 (1952), p. 604

2) A. M. PARLOGA et al. : Trans. Met. Soc. AIM E, 221 (1961), p. 172
 3) N. G. AINSLIE and A. U. SEYBOLT : J. Iron Steel Inst., 194 (1960), p. 341
 4) A. BRAMLEY et al. : Trans. Faraday Soc., 31 (1935), p. 707
 5) P. L. Gruzin et al. : Inzh. Fiz. Zh, 1 (1958), p. 64
 6) G. SEIBEL : Mém. Sci. Rév. Mét., 61 (1964), p. 413
 7) J. C. FISHER : J. Appl. Phys., 22 (1951) p. 74
 8) R. T. P. WHIPPLE : Phil. Mag., 45 (1954), p. 1225
 9) T. SUZUOKA : Trans. Japan Inst. Metals, 2 (1961) p. 25
 10) M. AUCOUTURIER et al. : Trans. ISIJ, 7(1967), p. 191
 11) J. PHILIBERT and C. de BEAULIEU : Rév. Metall., 56 (1959), p. 171
 12) R. E. Hoffman et al. : Trans. Met. Soc. AIM E, 206 (1956) p. 483
 13) H. A. LEVINE and C. J. MACCALLUM : J. Appl. Phys., 31 (1960) p. 595
 14) M. AUCOUTURIER et al. : Acta Met., 13 (1965), p. 125
 15) 広根, 三浦 : 原子力工業 11 (1965) p. 21
 16) P. GUIRALDENQ et al. : Compt. Rend., 254 (1962), p. 99
 17) C. A. Dubé et al. : Rev. Metall. 55 (1958), p. 201
 18) 松原 : 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2220

討 論

【質問】 北大工学部 西田恵三

1. 写真の析出物をいかにして FeS と確認したか、
2. 1 200°C では FeS 析出物 はどのようなになっているか？

【回答】 1. オートラジオグラフでこれら固溶型硫化物を検出するのは不可能であつたが、松原氏によつて発表された FeS の板状硫化物¹⁾ と類似しており、また Fe-S の 2 元系では FeS 以外の析出物は考えられない。

2. 988°C に Fe-FeS 共晶が存在するので粒界においては局部的に液晶として存在する可能性はあるが、粒内には 1 200°C で 0.03wt% まで鉄中に硫黄で固溶するために γ 鉄固溶体として存在し、冷却に際して過飽和となつて析出すると考えている。

文 献

1) 鋼中の非金属介在物写真集 (1964) 日刊工業