

討23

粒界の偏析と鋼の諸性質

(鉄鋼基礎共同研究会・微量元素の偏析部会 最終報告)

東北大学工学部

須藤

—

I 微量元素の偏析部会の設立と目的

鉄鋼基礎共同研究会・運営委員会において、1975年以降の共同研究テーマの1つとして、鋼中の微量元素の偏析を採り上げることが決定され、図らずも筆者がその部会長に指名された。

高品位の鉄鋼を得るためにも、また、省資源と同時に環境浄化が叫ばれている時節柄、スクラップの有効・完全利用という観点からも、鋼中不純物に関する基礎的知識が重要であることは言うまでもないが、ごく最近までは「処女性」といった非科学的な取扱いを受けていた難かしい研究分野であった。

近年、オージェ電子分析(AES)法を始め、IMA、ESCAなど、金属表面の組成や形態の分析機械が爆発的ともいえる進歩を示し、たとえば、鋼の焼もどし脆性がPの粒界偏析によることを半定量的に証明するなどの成果が続々と報告された。ここに、電子顕微鏡の利用が開始された時期と似た、鉄鋼材科学の飛躍的發展段階を迎えたのである。しかし、これらの装置類はいずれも数千万円に値し、本部会の発足当時、わが国では超一流企業の研究所に漸く設置され始めたばかりであった。一方、米国においてはすでに焼もどし脆化機構の基本的な事項について一通りの研究が終った段階であったので、今後、本部会で何をとり上げるべきかに苦慮せざるを得なかった。

まず、本部会の研究目標を(イ)微量元素の粒界偏析と粒界脆化の関連性の追求を中心に据えて、(ロ)粒界の構造や物性といった基礎研究から現場の問題までを包括して、基礎と応用の融合を計ることとし、委員を公募した。この結果、約30名の優れた人材の参加をいただくことができた。

II 部会の活動

初年度(1975年度)は全委員がテーマを分担して調査し、その報告、討論を行い、この資料を「鋼中微量元素の偏析と粒界脆化」と題して1976年2月に刊行した。

第2年次～4年次(1976～1978年度)を共同研究活動の期間として、年3回各自の研究を持ち寄り、発表と討論を行った。この間、公開シンポジウムを行うのが通例ではあるが、ちょうど本部会の活動に平行して、日本金属学会でシンポジウムとセミナーが行われ、委員の多くがこれに直接参加することになったので、本部会では独自に公開シンポジウムを企画しないことにした。

1975年 結晶粒界一相境界とそれに付随する諸問題(勉強会)

1976年 同上 シンポジウム

1977年 表面、界面の電子状態、構造と物性(勉強会)

1978年 同上 シンポジウム

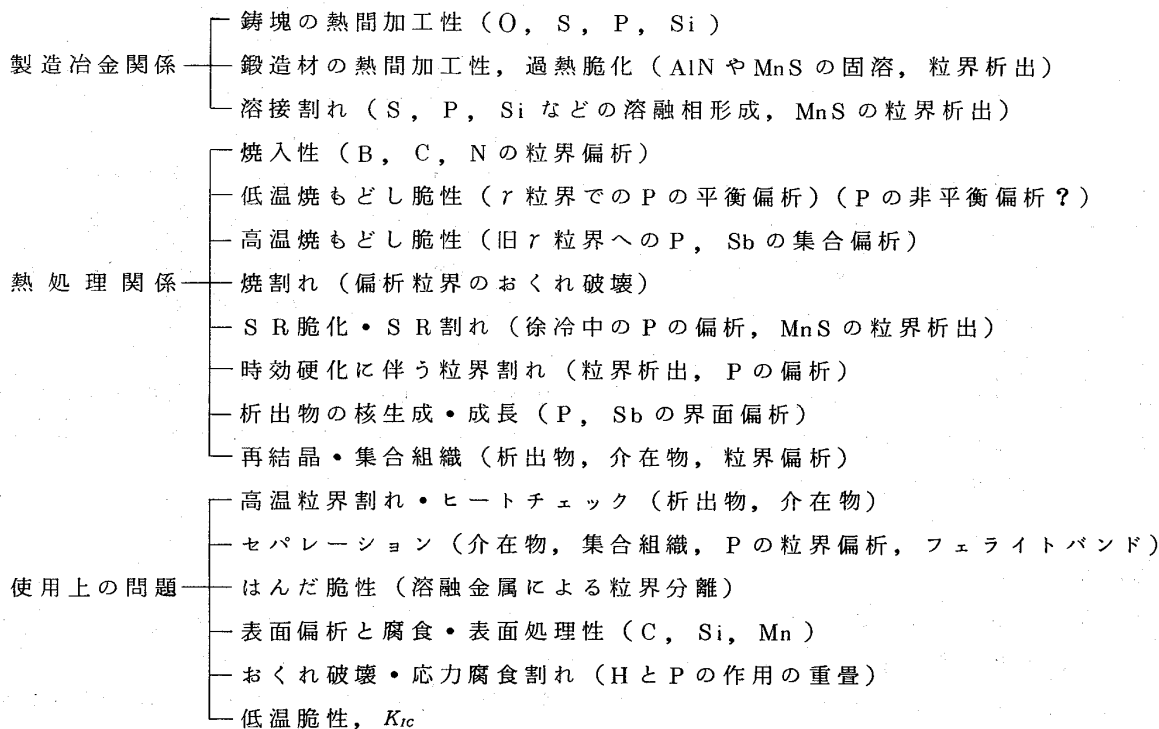
〃 表面分析の定量化(セミナー)

1979年度は本部会総括の年度であるが、たまたま日本鉄鋼協会1979年4月大会のシンポジウムのテーマの1つに「粒界の偏析と鋼の諸性質」が企画されることになったので、本部会はこれに共催の形で参加することにし、これをもって部会を閉じることとした。

最後に、運営委員会、鉄鋼協会の職員の方々、とりわけ部会のお世話に当られた古賀、帆足、永田御三方の御協力に厚く感謝申し上げます。

Ⅲ 粒界の偏析と鋼の諸性質

粒界における偏析を、(イ)非平衡偏析(ロ)平衡偏析に大別することができる。前者に属するものには凝固偏析、変態、析出、粒界移動に関連する偏析などで、偏析帯はE P M Aなどで測定されてきた。これに対して平衡偏析はその偏析帯の幅が数原子程度に限られ、A E SやI M Aで測定される。厳密には、焼もどし脆性のように平衡偏析と考えられる場合でも、炭化物の析出が関与する可能性⁽¹⁾があり、また、堂山⁽²⁾による計算では、900°C以上の粒界偏析を測定しようとして試料を焼き入れても、900°C付近まで温度が降下する間に粒界濃度が刻々変化する可能性が大きいなど、難かしい点が多いが、そのような点を一応保留して実用上偏析が強く関与する現象を整理し、研究を分担した。



Ⅳ 研究成果の概要

前述のとおり、偏析不純物としてもっとも重要なものはPとSである。すなわち、Pは低温脆性に、Sは高温脆化に大きな影響をもつことが古くより知られていたが、製造技術の進歩や材質の高級化に対応すべく、主として企業側委員により詳しい研究が行われた。その概要を述べる。

速水ら⁽³⁾はNi基超合金の1000°C付近における延性低下が固溶性S量、 $4S = S\% - 0.8 \times Ca\% - 0.3 \times Mg\% - 0.5 \times Y\% - 0.1 \times Zr\%$ とともに著しくなるのみならず、基地Ni量とともに著しくなることを示した。

勝亦ら⁽⁴⁾は鋼を1250°C付近に加熱した後に冷却した場合に、粒界延性破壊による脆化現象、過熱脆化はMnSの固溶と再析出によることを確め、低S材ほど過熱脆化の生じる温度が低下するのは結晶粒粗大化傾向が大きいためであるとの結論を得た。

榊原ら⁽⁵⁾は32Ni 20Cr合金の溶接割れはSiとPとが共に多いときに低融点で溶融相を生じやすくなることに関係すると述べ、加藤らも同じような結果を得た。⁽⁶⁾

大森⁽⁷⁾は、 $Fe_{23}(C, B)_6$ が r 粒界に析出している場合の焼入性とフェライトの核生成、成長の状況を調べ、 α は、整合性のない $r/Fe_{23}(C, B)_6$ 界面から発生することを示した。

低温焼もどし脆化に関する不純物はオーステナイト化の段階でその偏析量が決定されるので、須藤ら⁽⁸⁾

はオーステナイト域における不純物偏析を調べた。そして、Moを添加すると、Pの γ 粒界偏析量は減少するけれども、低温焼もどし後の粒界破壊強度は低下し、その理由は焼もどし軟化抵抗がMoによって大きくなるためであると述べている。⁽⁹⁾ところが、Fe—Mo—P合金を α 域で加熱したとき、P量が0.05%以下の場合、Pの α 粒界偏析はMoの添加により増加することが判った。⁽¹⁰⁾

高田ら⁽¹¹⁾は、低温焼もどし脆化がP, Sb, Nにより著しくなること、Al, Tiの添加によってNの脆化効果が抑制されることを示したが、Nの脆化効果は粒内強度の向上のためではなからうか。

次に高温焼もどし脆性について得られた結果を述べる。

井上ら⁽¹²⁾は、粒界P量を C_B^P としたときに、脆化処理によるvTrsの上昇量 $\Delta vTrs$ は αC_B^P (α :定数)に比例するが、Mnは C_B^P 増加を、Siは α の増加をもたらすことを示した。このことは焼もどし脆性に対する合金元素の役割りが1種でないことを示している。0.2~0.5%のMoを添加すると焼もどし脆化が軽減されるが⁽¹³⁾、その理由として粒界を占める炭化物面積が小さくなること⁽¹³⁾、Pの拡散速度を遅らせること⁽¹⁴⁾などがある。大森ら⁽¹⁵⁾は極低C鉄に0.3%Nbを添加すれば焼もどし脆化が起らなくなることを示した。これは α 域での粒界であるが、1250°Cから焼入れた場合は、Nbの効果がみられず、Tiを添加すると粒界脆化を防ぐことができる。⁽¹⁶⁾

溶接構造物のひずみを除くための焼なまし処理(SR)において、余盛り止端部の粗粒域の結晶粒界に沿って割れが発生することがあり、これをSR割れという。この原因としては Mo_2C などによる粒内強化が重要であると考えられているが、予め500°C付近に加熱すると600°Cの靱性が低下することからPの粒界偏析が関与するという考えがある。⁽¹⁷⁾田村ら⁽¹⁸⁾は焼入れられた4%Mo—0.2%C鋼を600°Cで焼もどしたときに起る粒界脆化が応力付加によって助長されることを見出した。須藤ら⁽¹⁹⁾は1250°Cまで短時間加熱して焼入れたものの焼もどしにおいて、応力付加はPの粒界偏析を促進し、Sの粒界偏析を抑制することを見出した。藤井ら⁽²⁰⁾は、SR割れにPの粒界偏析は重要ではなく、MnSの粒界析出と、クラック表面へのSの偏析が重要であると述べている。

粒界割れは、粒界強度が粒内強度に較べて低くなると起りやすくなるので、一般に時効硬化に伴って粒界破壊しやすくなる。安中⁽²¹⁾は21Cr—15Mnフェライト鋼の500°C時効脆化を調べて粒内の不均一すべりと粒界 ϵ 相析出に粒界脆化の原因があるとした。12Ni—6Mn鋼も粒界破壊をするが、須藤ら⁽²²⁾はMn, Niの粒界偏析よりも粒内不均一変形がより重要であろうと述べている。

焼もどし脆性はオーステナイト粒径の微細化によって抑制されるが⁽²³⁾、田村ら⁽²⁴⁾は加工後直ちに焼入れて粒径を微細化したものが焼もどし脆化しがたいことを示した。

粒内強度は間接的に粒界破壊に関与することを述べたが、粒内強度は析出物の分散による。西沢⁽²⁵⁾はフェライト基地と M_3C の界面にPやSbが偏析することにより M_3C の成長が抑制されることを示したが、須藤ら⁽²⁶⁾は M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ の γ 基地間の界面におけるPの偏析を調べている。

粒界に不純物が偏析すれば粒界エネルギー γ_B が減少する。この粒界を剥離してクラックをつくと表面エネルギー γ_s の表面が2面表われる。つまり、単位長さのクラックをつくるための表面エネルギーの寄与は $(2\gamma_s - \gamma_B)$ であるが、Seah⁽²⁷⁾の計算によれば $(2\gamma_s - \gamma_B)$ は偏析しても純金属とほとんど変わらない。須藤は母相と粒界相との界面で剥離が起ると考えてこの打開をはかったが、この理論的背景として粒界構造や偏析の原子モデルの確立が必要になる。

石田ら⁽²⁸⁾はコロイド結晶の粒界構造を示し、これによって粒界拡散の原子モデルを直観的に示した。また、マイクロオージェ分析により粒界拡散速度を測定したり、⁽²⁹⁾メスbauer効果の測定によって偏析原子の電子状態が固溶体よりも化合物に近いことを示した。⁽³⁰⁾

渡辺ら⁽³¹⁾は粒界偏析量と、相隣る結晶の傾き角とに密接な関係があることを示し、集合組織を利用することにより、粒界脆化傾向の小さい材料を得るであろうと主張している。

高純度の鉄は低温でどのような挙動をするかということは、実用的にも重要であるが、木村⁽³²⁾は超高純鉄が4.2°Kで大きな延性を示すことを明らかにした。

最近、焼なまし鋼板の表面偏析が話題になっているが、西沢⁽³³⁾は、PやSbが表面に偏析すると浸炭や脱炭反応が遅くれることを示した。

- (1) J. R. Rellir, C. J. McMahon: Met. Trans., 5 (1974), 516
- (2) 堂山: 本部会52年度研究報告, P 5
- (3) 山口, 松宮, 小林, 速水: 鉄と鋼, 63 (1977), S 324
- (4) 高木, 勝亦, 梶: 鉄と鋼, 64 (1978), S 941, 63 (1977), S 720
- (5) 榊原, 島田, 細井: 鉄と鋼, 64 (1978), S 879
- (6) 加藤, 木村: 本部会51年度報告, P 32
- (7) 大森: 本部会1978年11月研究会で発表
- (8) 須藤, 竹沢: 金属学会誌, 41 (1977), 1166
- (9) 須藤, 山之内: 金属学会誌, 42 (1978年)
- (10) 須藤, 松山: 金属学会1978年10月大会で発表
- (11) 高田, 木下, 山田, 松本: 本部会52年度研究報告, P 62
- (12) 井上, 山本: 本部会52年度研究報告, P 57
- (13) 邦武, 渡辺: 鋼の焼もどし脆性に関する研究, 材研委 (1976), P 49
- (14) 天明, 市之瀬, 田中, 山田: 同上 P 123
- (15) 山中, 大森: 本部会52年度研究報告, P 25
- (16) 鈴木, 山田, 田中: 鉄と鋼, 64 (1978), S 768
- (17) 井川, 中尾, 中村: 鉄と鋼, 64 (1978), S 826, S 827
- (18) 田村, 藤原: 本部会51年度研究報告, P 29
- (19) 須藤, 佐藤: 金属学会誌, 41 (1977), 458
- (20) 藤井, 山本: 鉄と鋼, 62 (1976), S 373
- (21) 安中: 本部会52年度研究報告, P 59
- (22) 須藤, 村上: 金属学会1978年10月大会で発表
- (23) 船越, 榎並: 鋼の焼もどし脆性に関する研究, 材研委 (1976), P 9
- (24) 大村, 藤原, 田村: 本部会52年度研究報告, P 68
- (25) 西沢: 同上 P 27
- (26) 須藤, 吉田: 同上 P 32
- (27) M. P. Seah: Surface Sci., 53 (1975), 168
- (28) 石田, 岡本, 蓮: 本部会51年度研究報告, P 2
- (29) 石田, 古山, 清水: 同上, P 5
- (30) 石田, 小沢: 本部会昭和52年度研究報告, P 5
- (31) 渡辺, 北村, 辛島: 同上, P 18
- (32) 木村, 松井: 同上 P 24
- (33) 西沢, 千葉: 本部会51年度研究報告, P 9