

## 論 文

## 鉄-りん合金の粒界破壊の炭素による抑制

鈴木 茂\*・小畑 稔\*<sup>2</sup>・安彦 兼次\*・木村 宏\*Prevention of the Intergranular Fracture in Iron-Phosphorus Alloys  
by Carbon

Shigeru SUZUKI, Minoru OBATA, Kenji ABIKO and Hiroshi KIMURA

## Synopsis:

Fe-P alloys with up to 0.67 wt% phosphorus show intergranular fracture (IGF) by impact test after quenched from 1 073 K. Addition of carbon up to about 0.01 wt% to the alloys prevents the intergranular fracture caused by the grain boundary segregation of phosphorus, and lowers the ductile-brittle transition temperature (DBTT). This effect is due to the segregation of carbon to grain boundaries. Aging at 873 K of the quenched specimen with 0.52%P and 0.0008%C reduces DBTT and increases the degree of grain boundary segregation of carbon while it does not affect the degree of grain boundary segregation of phosphorus. The grain boundary segregation of carbon increases the grain boundary cohesion and prevents the intergranular fracture without removing phosphorus from grain boundaries.

DBTT's of the Fe-P-C alloys are analyzed in terms of the degree of grain boundary segregation of carbon and phosphorus and the solution hardening by phosphorus (the bulk concentration of phosphorus). The site-competition between carbon and phosphorus is taken into account in the calculation of the degree of segregation. It is found that the increase in the boundary cohesion by the carbon segregation is an important factor to prevent IGF.

## 1. 緒 言

りんは、自動車用高張力鋼板においては、その強度と加工性を改善するために有用な元素として利用されている<sup>1)</sup>。この鋼板においては、良好な加工性を得るために、炭素は通常 0.01% 以下に下げられている。しかし、あまりに炭素量を減らすと、粒界破壊 (IGF) がおこるようになって、鋼はかえって脆くなる<sup>2)</sup>。この脆化現象は Fe-P-C 合金においてもシャルピー衝撃試験で見出されている<sup>3)</sup>。オージェ電子分光法 (AES) によつて、粒界に偏析した炭素が、同じく粒界に偏析したりんによる IGF を抑制することが明らかとなつた<sup>2)</sup>。そこで、りんをさらに有用な元素として利用するには、炭素による IGF 抑制効果の機構を解明することがのぞまれる。

著者らは前報において、炭素の IGF 抑制効果に対して、三つの機構を検討した<sup>3)</sup>。その一つはサイトコンペティション効果 (以後 SC 効果と略記する) である。りん原子と炭素原子とは粒界で偏析する場所が共通であるとし、炭素が偏析するとその分だけりんの偏析が減り IGF が抑制されると考える。ERHART と GRABKE<sup>4)</sup> およ

び著者ら<sup>5)</sup>は、AES により Fe-P-C 合金でのりと炭素との平衡粒界偏析を調べ、試料中の炭素濃度を増すとりんの偏析量が減少することを示した。この現象は SC 効果で説明できる。しかし、IGF の程度がりんの偏析量のみによるとは言いきれないし、りんの偏析量の低下だけで IGF の抑制がすべて説明できるとは言いきれない。第 2 の機構は化学的相互作用説である。ここでは、粒界で炭素原子がりん原子の結合の様子を変えて、鉄の粒界結合力に対するりんの負の作用が打ち消され、または軽減されると考える。この説では、粒界での炭素とりんの間相互作用のあることが仮定されている。最後の機構は、りんの偏析とは無関係に、粒界に偏析した炭素が鉄の粒界結合力を大きくするというものである。

前報<sup>3)</sup>で著者らは、この第 3 の仮説がもつとも確からしいことを述べた。しかし、前報においては、延性脆性遷移温度 (DBTT) の定量的な議論において、SC 効果を正しくとり入れてなかつた。本研究においては、りと炭素の量を前報の研究におけるよりも幅広く変えて、SC 効果を正しく考慮することにした。両元素の粒界偏析を、両元素の含有量を変え、また二つの温度から急冷することによつて変化させた。偏析量は AES で測定し

昭和 59 年 3 月 14 日受付 (Received Mar. 14, 1984)

\* 東北大学金属材料研究所 工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

\*<sup>2</sup> 東北大学大学院 (現: (株)東芝) (Graduate School, Tohoku University, Now Toshiba Corporation)

た。靱性と破壊様式、硬度および結晶粒度を調べた。これらの結果から炭素の IGF 抑制効果の機構を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料作製

電解鉄（東邦亜鉛，マイロン），Fe-25 wt%P 合金，Fe-4.5 wt%C 合金を用いて合金を溶製した。Fe-25%P 合金は市販のものを購入し再溶解して純化した。Fe-4.5% C 合金は，アルゴン雰囲気中で電解鉄を高純度のつぼを用いて溶解することで作製した。

まず酸化カルシウムつぼ中で 5 kg の電解鉄を真空溶解し，これに Fe-4.5% C 合金を加えて脱酸した。それに Fe-25% P 合金を加えて Fe-P-C 合金とした。脱酸の際に残留した炭素をもつて合金成分としたのである。铸塊を，1373 K から 1073 K の間で，鍛造および圧延によつて 6 mm × 6 mm の角棒とした。この棒から，シャルピー衝撃試験片（4 mm × 4 mm × 55 mm），および AES 試片（3.6 mmφ × 32 mm 長）を切り出した。

Table 1 に合金の化学分析値を示す。この試料に 973 K での湿水素・乾水素処理を施して炭素量を変えた。処理時間と得られた残留炭素量を Table 2 に示す。

すべての試料は，約  $1 \times 10^{-4}$  torr の真空中で 1073 K に 1 h 加熱後，そのまま 273 K の油に急冷された。一部の試料は，さらに 873 K に加熱され，273 K の水中に急冷された。

### 2.2 機械的性質と AES の測定

機械的性質としては，シャルピー衝撃値とビッカース

Table 1. Composition of the Fe-P-C alloys in wt%.

	P	C	O	Si	Mn
Fe-0.11P	0.11	0.036	0.0007	0.012	0.003
Fe-0.34P	0.34	0.040	0.0032	0.007	0.005
Fe-0.52P	0.52	0.022	0.0088	0.021	0.013
Fe-0.67P	0.67	0.024	0.0010	0.026	0.017

Table 2. Conditions of decarburization and the residual carbon concentration in wt%\*.

	1W+1D**	2W+2D	5W+5D	12W+5D	17W+7D
Fe-0.11P	0.018	0.011	0.002	0.0014	0.0010
Fe-0.34P		0.010	0.002	0.0014	0.0010
Fe-0.52P	0.012	0.008	0.0021	0.0010	0.0008
Fe-0.67P	0.015	0.011	0.004	0.0023	0.0018

\* For some specimens, the carbon concentration is given down to 1 ppm. The analysis was done carefully and repeated several times. Values in the table are the average. The scatter of data is given by error bars in Fig. 1.

\*\* mW+nD indicates the decarburization for mh in wet hydrogen (W) and for nh in dry hydrogen (D).

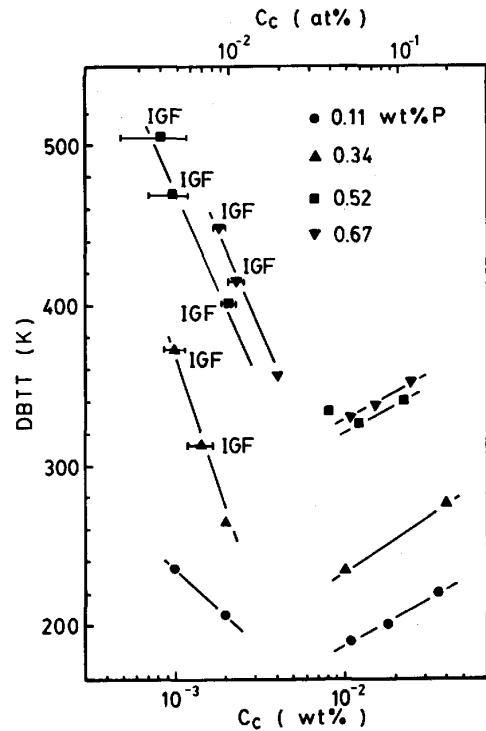


Fig. 1. Effect of carbon on the ductile-brittle transition temperature (DPTT) of Fe-P alloys. IGF means that the specimen showed the intergranular fracture.

硬度を測定した。DBTT は，衝撃吸収エネルギー温度線図で，上下のしきい値の中間の値に相当する温度をとつた。延性-脆性遷移はかなり狭い温度範囲でおこるので，DBTT は  $\pm 10$  K の範囲できめることができ，定量的な検討が可能である。りんおよび炭素の粒界偏析量は，PHI 590 走査型オージェ電子分光装置で測定した。分析器の真空度は，試料破断および分析の間，約  $5 \times 10^{-11}$  torr に保たれた。したがって測定中に破面が汚染されることはなかつた<sup>6)</sup>。

## 3. 実験結果

### 3.1 急冷試料の機械的性質

Fig. 1 は，Fe-0.11, 0.34, 0.52, 0.67% P 合金について，全炭素量と DBTT との関係を示す。これらの試料は 1073 K で 1 h 加熱後 273 K の油中に急冷したものである。粒界破壊した試料は図中に IGF の記号を付した<sup>†</sup>。約 0.01% またはそれ以下の炭素を含む試料はフェライト単相であり，0.02% またはそれ以上の炭素を含むものでは，パーライト・ノジュールがみられた。

<sup>†</sup> 本研究では 0.1% P 合金は粒界破壊しないが，前報<sup>3)</sup>の研究では低炭素-0.1% P 合金は粒界破壊した。また，全般的に，本研究での DBTT は前報での値より低い。これらの相違は，両研究に用いられた試料中の炭素，りん以外の不純物の種類と量が異なるためであると考えられる。

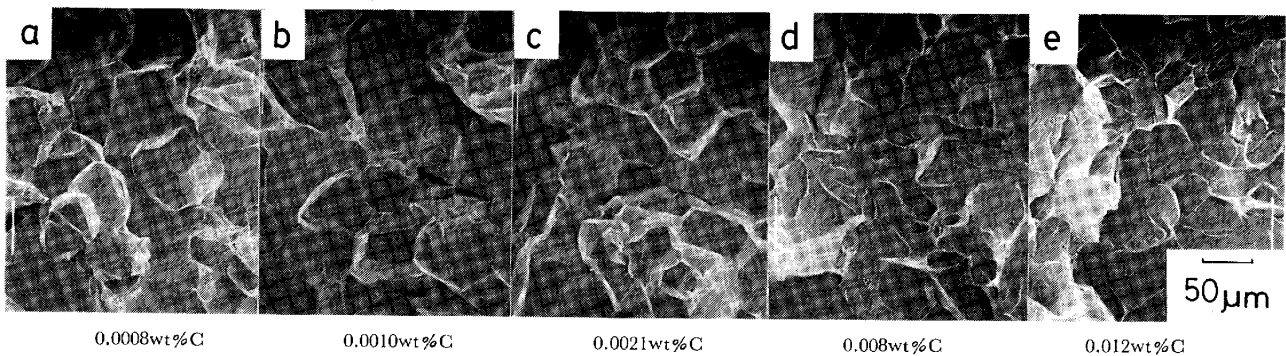


Photo. 1. Effect of carbon on the mode of fracture in Fe-0.52%P alloys. The testing temperature is below DBTT in each specimen.

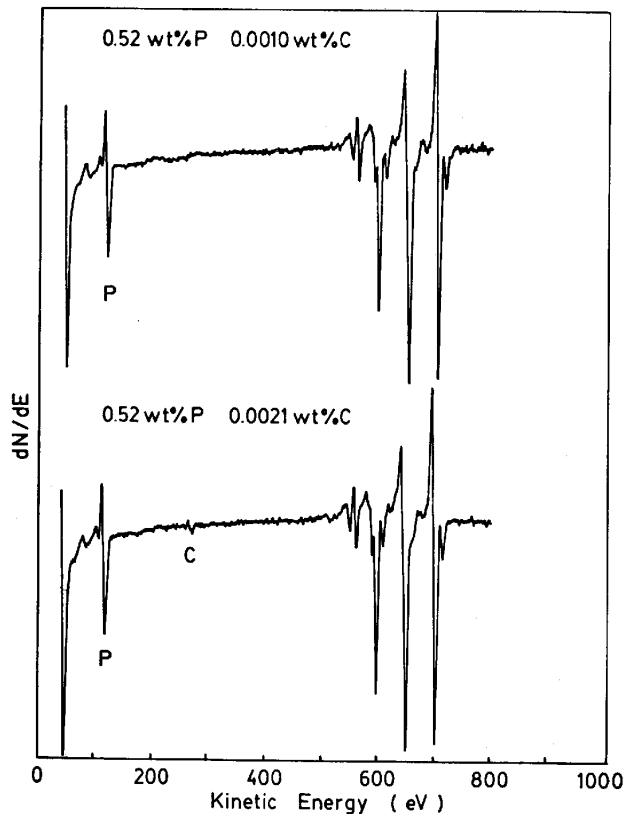


Fig. 2. Auger electron spectroscopy of grain boundary facet revealed by fracture of Fe-0.52% P-C alloys.

このパーライトが、0.02% C 以上での DBTT の上昇の原因である。結晶粒度は、0.01% C またはそれ以下では ASTM 番号 5 で、0.02% C 以上では炭素量が増すほど結晶粒が細かくなった。0.01% またはそれ以下の炭素を含む 0.34, 0.52, 0.67% P 合金のビッカース硬度は、それぞれ 130, 160, 180 であった。Photo. 1 は、DBTT 以下の温度で Fe-0.52% P 合金を衝撃試験したときの、破壊様式に対する炭素の影響を示す。低炭素試料においては、粒界破壊が主である。Fig. 2 は、0.52% P 合金についての AES の結果を示す。0.0010% C の試料の粒界破面からのオーグジュスペクトルには炭素のピークはほ

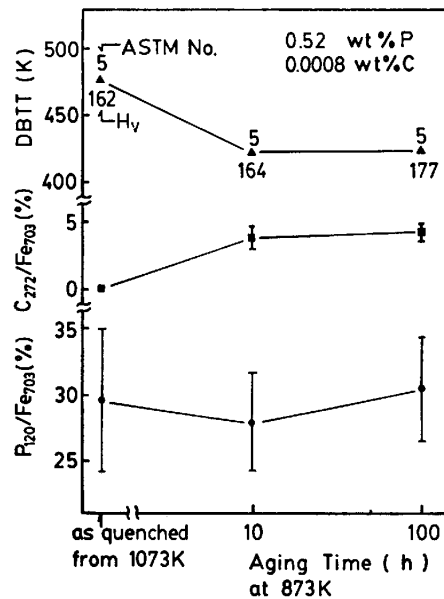


Fig. 3. Effect of aging at 873 K on DBTT and the degree of segregation of carbon and phosphorus in Fe-0.52%P-0.0008% C alloys quenched from 1 073 K. ASTM number and the Vickers hardness are shown on the DBTT data.

とんどみられないが、0.0021% C を含むものでは炭素のピークがはつきりと認められる。Fig. 1 および 2 に示す結果は、0.01% までは、炭素の添加によつて IGF が抑制されて DBTT が低下すること、そしてこの IGF を抑制する効果は粒界偏析した炭素によることを示している。

### 3.2 時効した試料の機械的性質と AES

Fig. 3 には、Fe-0.52%P-0.0008% C 合金の DBTT とりんおよび炭素の粒界偏析量が、873 K の時効でどう変わるかを示してある。AES のデータのばらつきは、偏析量の粒界面方位依存性<sup>5)6)</sup>によるものであつて、測定そのもののばらつきではない。データの相対的なばらつきは、りんでも炭素でも同程度である。試料ははじめ 1 073 K に 1 h 加熱されて 273 K に急冷されているが、1 073 K はこの合金のフェライトの領域の温度

である。873 K の時効によつて DBTT が低下しているが、破壊様式はすべての試料において 90% 以上の粒界破面率を示す。りんの偏析量、硬度、粒度は 873 K 加熱によつて変化しないが、炭素の偏析量が増加している。この結果は、炭素が粒界に偏析すれば、りんを粒界から追い出すことがなくても、粒界結合力が増加して IGF が抑制されることをはつきりと示している。

SC 効果があるのに、炭素の偏析が増加してりんの偏析が減少しないのはどうしてかという疑問がある。これは時効温度をうまくえらんだためである。この場合、炭素との SC 効果でりんの偏析量が減少する分を温度の低下による偏析量の増加で補っているということが計算で示される<sup>5)</sup>。

#### 4. 考 察

##### 4.1 炭素およびりんの偏析の DBTT への寄与

Fig. 3 の結果は、SC 効果が DBTT に対する炭素の効果の唯一の機構ではないことを示している。しかしまた、この結果は、炭素の効果の原因として SC 効果による機構を全く除外するものでもない。粒界での炭素とりんの間には、たしかに SC 効果がある<sup>5)</sup>。そこで、Fig. 1 に示した DBTT の変化に対して SC 効果がどれだけ寄与しているか、また炭素の粒界偏析量の増加そのものがどこまで寄与しているかを調べる必要がある。

以下では、炭素およびりんの偏析の DBTT 変化への寄与を見積もるために、両元素の粒界被覆率を計算して、実験的に求められた DBTT 変化と比較する。りんおよび炭素の粒界被覆率<sup>†2</sup>、 $n_P^{GB}$ 、 $n_C^{GB}$ 、は次式で与えられる。

$$n_P^{GB} = \frac{n_P \exp\left(\frac{\Delta E_P}{kT}\right)}{1 + n_P \left(\exp\left(\frac{\Delta E_P}{kT}\right) - 1\right) + n_C \left(\exp\left(\frac{\Delta E_C}{kT}\right) - 1\right)} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$n_C^{GB} = \frac{n_C \exp\left(\frac{\Delta E_C}{kT}\right)}{1 + n_P \left(\exp\left(\frac{\Delta E_P}{kT}\right) - 1\right) + n_C \left(\exp\left(\frac{\Delta E_C}{kT}\right) - 1\right)} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで  $n_P$ 、 $n_C$  はりんおよび炭素の全濃度である<sup>5)</sup>。りんおよび炭素の偏析エネルギー、 $\Delta E_P$  および  $\Delta E_C$  はそれぞれ 50 kJ/mol および 80 kJ/mol と推定されている<sup>7)</sup>。 (1)、(2)式においては、りんと炭素の間の SC

<sup>†2</sup> ここで粒界被覆率とは、偏析の飽和値に対する割合を示すもので、粒界での偏析元素の濃度ではない。りんの飽和偏析値は、破壊によつてあらわれた粒界面のひとつについて 25 at% である<sup>6)</sup>。炭素の飽和偏析値も 25 at% と仮定した。

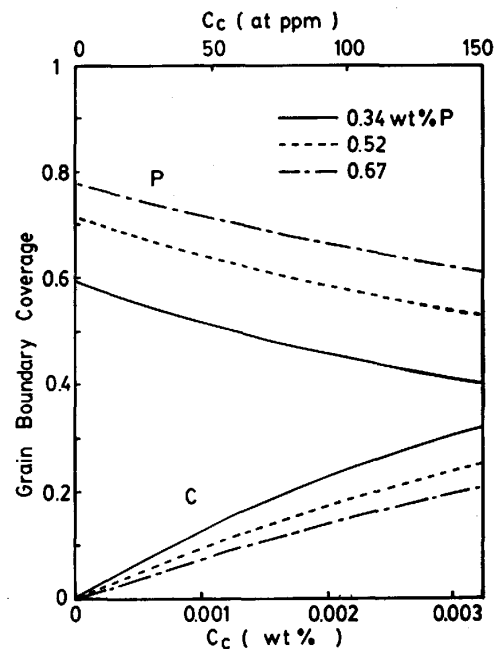


Fig. 4. Calculated grain boundary coverage of phosphorus and carbon in Fe-P-C alloys. The calculation was made with the segregation energies of phosphorus and carbon of 50 and 80 kJ/mol, respectively, and  $T=1073$  K.

効果が考慮されている。すなわち、りんと炭素とは粒界上で共通の場所を占めるとしている。Fig. 4 は、(1)、(2)式によつて 1073 K に対して計算された  $n_P^{GB}$ 、 $n_C^{GB}$  を示す。この値を用いて実験結果を解析するに当たつては、DBTT と  $n_P^{GB}$  および  $n_C^{GB}$  の間には一次の関係のあることを仮定した。この仮定が妥当であることはすでに前報に示してある<sup>3)</sup>。

##### (1) 炭素の偏析による DBTT の変化

$n_C^{GB}$  の変化による DBTT の変化率を、Fig. 3 に示した時効の実験結果から推定することができる。それは、873 K における時効は炭素の偏析量を変えるだけで、DBTT の変化をおこすような他の因子、すなわちりんの偏析量や結晶自身の塑性的性質(硬度)、結晶粒度は影響をうけないからである。873 K 時効した合金の  $n_C^{GB}$  は、観測された AES 炭素ピークの大きさと炭素オージェ電子の相対感度とから、 $0.17 \pm 0.02$  と推定される。一方、(2)式から  $n_C^{GB} = 0.18$  と計算され、測定値とよく一致する。時効前の  $n_C^{GB}$  値は、オージェピークが観測されないので、求められないが、(2)式からは、0.07 と計算される。したがつて、時効による  $n_C^{GB}$  の変化は、0.11 と推定される。この 873 K 時効による DBTT の変化は 60 K (Fig. 3) であるから、炭素の偏析量の変化による DBTT の変化率は  $n_C^{GB}$  一定の条件下で、 $-550 n_C^{GB}$  (K) となる。

(2) りんの偏析による DBTT の変化と、SC 効果の DBTT への寄与

$n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  の変化による DBTT の変化の割合は、Fig. 1 の結果から推定できる。りん量一定の各合金系において、DBTT は全炭素量すなわち  $n_{\text{C}}$  が増加すると低下する。ここでの組成範囲では、硬度はりん量できまり、炭素量にはほとんど依存しない<sup>9)</sup>。したがって、DBTT の低下は  $n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  の増加それ自身と、それにともなつておこる SC 効果による  $n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  の低下とによる。0.52%P 合金においては、 $n_{\text{C}}$  が 0.0008% から 0.0021% まで増加すると、DBTT は 510 K から 410 K に低下する。この時の  $n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  の増加は、(2)式によつて、0.07 から 0.17 と計算される。前節で推定した結果から、この 0.10 の  $n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  の変化それ自体によつて、DBTT は 55 K 低下することになる。実験では DBTT の低下は 100 K である。 $n_{\text{C}}$  の増加によつて生ずる  $n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  の増加だけでは、測定された DBTT の変化は約半分しか説明できない。残りの 45 K は、SC 効果によつて  $n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  が減少することによつて説明されなければならない。(1)式によれば、上述の  $n_{\text{C}}$  の増加によつて、 $n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  は 0.66 から 0.58 に減少することになる。これだけの  $n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  の減少で DBTT が 45 K 低下するのであるから、りんの偏析による DBTT の変化率は  $560 n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  となる。同様に、0.52%P 合金について 0.0010%C と 0.0021%C とを比べることで、 $380 n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  を得る。この場合には、DBTT の変化は 60 K で、 $n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  の変化はそのうちの 38 K に対応する。SC 効果寄与は 22 K で、DBTT の全変化量の約 1/3 である。平均して、0.52%P 合金については  $(470+90) n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  となる。

同じような計算を、0.67%P 合金、0.34%P 合金について行つて、それぞれ  $200 n_{\text{P}}^{\text{GB}}$ 、 $1100 n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  という値を得た。DBTT の全変化量に対する SC 効果の寄与は、それぞれ 20%、60% である。この両合金系 (0.67%P と 0.34%P) に対する SC 効果の推定値は、二つの実験結果から計算したもので、0.52%P 合金に対する値に比べて信頼度は低い。こうした測定上の不確定さを考慮した上で、SC 効果の寄与は、炭素量が増すことによる DBTT 低下量の半分以上にはならないと結論してよいだろう。りんの偏析の効果として、以後の計算では 0.52%P 合金に対する値、 $470 n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  を用いることとする。

#### 4.2 炭素の偏析による粒界結合力増加の機構

炭素の粒界偏析それ自体が IGF を抑制する。すなわち粒界に偏析した炭素は粒界結合力を増加するということを示したが、この炭素の効果の機構として二つの仮説が考えられる。その 1 は炭素とりんの化学的相互作用で

あり、第 2 は炭素そのものの強化作用である。

##### (1) 化学的相互作用仮説

化学的相互作用仮説では、粒界偏析したりんが鉄の粒界結合力を低下させる作用を、同じく粒界に偏析した炭素が打ち消すと考えるもので、粒界でのりんと炭素の間に化学的結合力を想定している。この仮説は次のような理由で成り立たないと思われる。第一に、りんと炭素の間に結合的相互作用は見出されていない。逆に、溶鉄中の活量測定ではりんと炭素の間には反発相互作用が認められている<sup>9)</sup>。溶鉄での結果がそのまま固体、すなわち溶質原子のまわりの弾性歪みを無視できない場合、についてもそのままあてはまるとは言えないが、この活量測定の結果は本仮説には不利である。

$n_{\text{P}}^{\text{GB}}$ 、 $n_{\text{C}}^{\text{GB}}$  の変化による DBTT の変化率をさきに推定したが、この結果も本仮説には不利である。りんの偏析の寄与は  $470 n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  であつた。もしも炭素原子 1 個がりん原子 1 個を無害化するとし、また、りんと炭素の間の結合を仮定するにしてもそれは小さいと考えれば、炭素によつて無害化されるりんの偏析量は  $n_{\text{P}}^{\text{GB}} \cdot n_{\text{C}}^{\text{GB}}$  となり、炭素の偏析による DBTT 変化は、 $-470 n_{\text{P}}^{\text{GB}} \cdot n_{\text{C}}^{\text{GB}}$  となる。Fig. 4 に示したように、本研究の範囲では  $n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  は約 0.7 であるから、偏析炭素の寄与は  $-330 n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  となる。一方、873 K 時効の実験からは  $-550 n_{\text{P}}^{\text{GB}}$  が得られており、これと一致しない。この問題を解くもう一つの方法として、りん量の異なる合金中での炭素の効果を調べることが考えられる。もし本仮説が正しいなら、偏析炭素の DBTT への寄与はりん量によるはずだからである。しかし本研究では、データの精度が十分でなく、そこまでの検討はできなかつた。

##### (2) 炭素それ自体のもつ強化作用

現在のところ、炭素の作用の機構としては、炭素自体が粒界結合力を強めていると考えるのがもつとも妥当であろう。現在、この考え方を直接に証明することはできないが、りんと相互作用が否定されれば残る考え方はこれしかない。

りんの偏析以外の原因で IGF がおこることがあるが、その場合でも炭素の偏析が IGF を抑制するという例が少なくとも二つある。ひとつは純モリブデンの粒界破壊が炭素の偏析によつて抑制されるということ<sup>10)</sup>、もうひとつは水素による鉄の粒界破壊の炭素による抑制効果である<sup>11)</sup>。木村と木村は<sup>10)</sup>、高純度鉄に水素を電解チャージしながら 170 K で引張つた時におこる IGF が、約 80 at. ppm の炭素を添加して 923 K から急冷 (炭素を固溶させる)すると抑制されることを見出した。これは炭素の粒界偏析による。この結果も、炭素と水素

の粒界での相互作用では説明できず、炭素独自の粒界結合強化作用と考えるのが妥当である。このことを次に示そう<sup>†3</sup>。彼らの試料は 1073 K から急冷されており、炭素の粒界被覆率はその偏析熱から 0.05 以下と計算される。一方水素の粒界被覆率は 1 に近い。水素は 170 K でも十分な易動度を有するので、この温度での平衡偏析が実現される。また、水素の偏析熱は転位と水素との結合エネルギー 27 kJ/mol<sup>†2</sup>と同じくらいと考えてよい。粒内に固溶する水素量の推定は困難であるが、水素透過の実験結果などを総合して判断すると、20 A/m<sup>2</sup> という電解条件では、10 at. ppm の程度と考えてよい。これらの値から 170 K での粒界被覆率はほぼ 1 と計算される。このように、粒界での水素濃度は炭素濃度に比べてはるかに多い。それにもかかわらず炭素は水素による IGF を抑制する。もし炭素と水素の相互作用で炭素が水素の粒界脆化作用を打ち消すのであれば、炭素濃度は水素濃度と同程度でなければならない。

このように、炭素は IGF の原因が何であれ、また脆化元素の偏析量によらず、粒界結合力を高める作用を有するのであるから、これは炭素の固有の作用と考えるべきであろう。

この炭素の固有の粒界強化作用がどのような機構によるのかは、今のところわかっていない。この機構を論ずるには、まず IGF の過程を原子レベルで明らかにしなければならない。また DBTT と不純物の粒界被覆率の間の一次の関係も、実験的なものにすぎない。炭素の効果の作用を解明するには、DBTT が偏析量や粒界結合力とどういう関係にあるかを理論的に解明しなければならない。これらの基本的な問題は未解決ではあるが、炭素の IGF 抑制効果を解明する上に、本研究のような進め方は合理的であり、結論は少なくとも定性的に正しいと考えてよい。

#### 4.3 $n_P^{GB}$ , $n_C^{GB}$ およびりんによる固溶硬化を用いての DBTT の現象論的表現

IGF のおこりやすさ、より具体的には DBTT、は粒界結合力、結晶の変形しやすさと結晶粒度で定まる。粒界結合力は不純物の偏析によつて影響をうけるので、ここでは  $n_P^{GB}$  と  $n_C^{GB}$  の DBTT への寄与を計算した。他の不純物、たとえば硫黄<sup>†4</sup>、の効果も考えなければならないが、ここではそれらは一定として扱う。また、本研究では結晶粒度は一定である。したがつて、りんによる固溶硬化の DBTT への寄与を推定できれば、本研究に

用いた Fe-C-P 合金の DBTT を上述の各因子の関数として表現できる。

固溶硬化の寄与は、炭素量を、たとえば 0.0010%<sup>†5</sup>と一定にして、りん濃度を変えた合金について DBTT を比較すれば求められる。0.52%P-0.0010%C 合金と 0.34%P-0.0010%C 合金の DBTT の差は 100 K である (Fig. 1)。このうち、りんと炭素の偏析量の変化 (Fig. 4 から、それぞれ  $\Delta n_P^{GB}=0.12$ ,  $\Delta n_C^{GB}=-0.04$  と求められる。) による分は  $470\Delta n_P^{GB}-550\Delta n_C^{GB}=78$  K となる。したがつて、 $n_P$  が 0.18 wt% 増加したことによる固溶硬化の変化によつて、DBTT は 22 K だけ上昇することになる。このようにして、 $n_P < 0.5$  wt% では、1 wt% の  $n_P$  の変化による DBTT の変化率 (固溶硬化分) を 120 K と推定できる。

一方、同様の計算を 0.67%P 合金と 0.34%P 合金の組についても行つたところ、固溶硬化の寄与はほとんど 0 となつた。この結果は、 $n < 0.5$  wt% の場合の推定値 120 K といちじるしく異なる。この不一致の原因としては、ひとつには測定点の数が十分でなく外挿が不正確であることが考えられるが、固溶硬化の DBTT への寄与が  $n_P$  の大きくなるほど低下することも一因であろう。すなわち、粒界破壊エネルギーに対する結晶の変形しやすさの寄与は、粒界結合力が低下するほど小さくなる<sup>†3</sup>。したがつて、 $n_P$  が増すと粒界結合力は低下し、結晶の変形しやすさが同じであつても粒界破壊中に粒界にそつておこる塑性変形のエネルギーは低下する。したがつて、固溶硬化の DBTT への寄与は  $n_P$  が大きくなるほど小さくなるであろう。このような理由から、 $n_P$  と DBTT の間に線型の関係を仮定するのはよい近似ではない。ここでは、上述のような不確定さを念頭において、固溶硬化の寄与を  $100n_P$  ( $n_P$  は wt%) とする。これは  $n_P < 0.5$  wt% の場合は大体よい近似であろう。このようにして、本研究の範囲では、

$$DBTT(K) = 470n_P^{GB} - 550n_C^{GB} + 100n_P + \text{定数}$$

と表現できる。 $n_P$  は wt% で与えられ、定数は計算値と測定値が一致するように定める。Fig. 5 は、上式での計算結果を実験と比較したものである。ほぼ良好な一致が得られた。定数項は 150 K である。各因子の DBTT への寄与は非常に精確な値とは言えないし、本研究のりん、炭素濃度の範囲を越えてこの式を適用することはできない。しかし、この式から、各因子の DBTT への寄与がおよそどの程度であるかを概観することができよう。特に、炭素の偏析それ自体が粒界結合力を高めて

<sup>†3</sup> この点は、木村と木村の原論文とはくわしく論じられていない。

<sup>†4</sup> 約 20wt ppm の硫黄を含む電解鉄は、衝撃試験で粒界破壊するが、これに数 10 wtppm の炭素が入ると同じ条件では粒界破壊しなくなる。

<sup>†5</sup> りん量の差による DBTT のちがいは、炭素量 0.003% までは炭素量にほとんど依存しない。

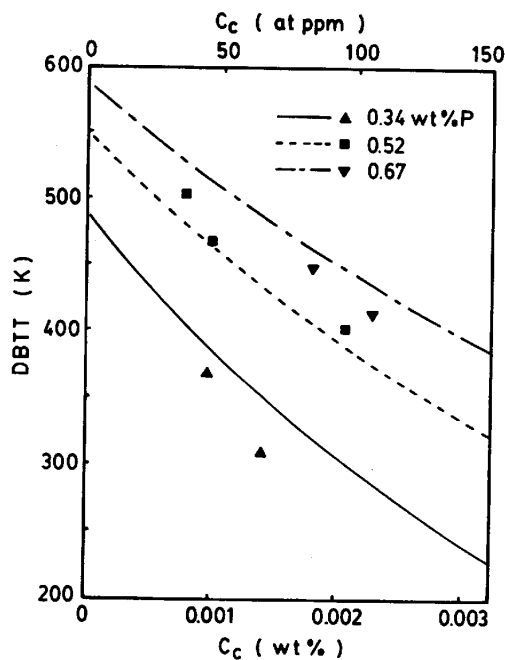


Fig. 5. DBTT calculated in terms of contributions of the grain boundary coverage of phosphorus and carbon and of the solution hardening. Experimental data are shown by squares and triangles.

いる効果の大きいことは注目すべきである。

ここで、DBTT に対する結晶の変形しやすさの寄与について一言触れておこう。靱性に対する塑性の効果論ずるときに、一般には常温で測定した硬度値を用い、塑性変形の寄与を推定する。しかし、DBTT が常温近くにある時には、常温での硬度値は、衝撃試験との関連で塑性を考えるための性質としては適当でない。それは、硬度測定とシャルピー衝撃試験では歪み速度がまったく異なり、一般には塑性は歪み速度に影響されるからである。したがって上述の固溶硬化の DBTT への寄与は全く実験結果を現象的に表現したものにはすぎないことを注意しておこう。

## 5. 結 論

延性-脆性遷移温度 (DBTT)、ピッカース硬度、結晶粒度、粒界破面率および炭素、りん粒界偏析量を Fe-P-C 合金について測定した (りん濃度は 0.11, 0.34, 0.52, 0.67%, 炭素濃度は 0.0008 から 0.040%)。

結果は次のように要約される:

1. りん量 0.67% までのこの合金を、フェライト領域にある 1073 K から急冷した場合、DBTT は、全炭素量が 0.01% までは、炭素量の増加とともに低下する。炭素量がさらに増加すると DBTT はふたたび上昇する。

2. 1073 K から急冷した試料においては、0.52% お

よび、0.67% のりんを含む合金において、炭素量が 0.0023% 以下のとき、また 0.34% りん合金では炭素量 0.0014% 以下のとき、粒界破壊がみられる。0.11% りん合金では粒界破壊はみられない。

3. Fe-0.52%P-0.0008%C 合金を 1073 K から急冷し 873 K で時効したところ、りんの粒界偏析量は変化せず、炭素の粒界偏析量が増加し、DBTT が低下した。これは、粒界に炭素が偏析すること自体が粒界破壊を抑制する効果をもつことを示すもので、炭素の偏析によつてりんの偏析が減少することがなくても粒界破壊は抑制される。

4. りんおよび炭素量に対する DBTT の変化を、りんおよび炭素の粒界偏析量とりんによる固溶硬化量の項で現象論的に表現した。粒界に偏析した炭素が粒界結合力を増加させることが炭素の粒界破壊抑制作用のひとつの重要な原因であることが示された。

本研究に用いられた電解鉄は東邦亜鉛株式会社より提供されたものである。本研究に要した費用の一部は、文部省科学研究費総合研究および新日本製鉄株式会社からの奨学寄付金によつた。ここに深甚の謝意を表する。

## 文 献

- 1) H. HU: *Texture of Cryst. Sol.*, 2 (1976), p. 113  
H. HU: 同上, 4 (1980), p. 13  
松藤和雄, 大沢絃一, 酒匂雅隆: 鉄と鋼, 64 (1978), S 722  
小野 賢, 下村隆良, 大沢絃一, 松藤和雄: 鉄と鋼, 67 (1981), S 457  
武智 弘, 加藤 弘, 小山一夫, 川崎宏一, 豊田洋民: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1355
- 2) 小西元幸, 小原隆央, 田中智夫, 大橋延夫, 大橋善治: 鉄と鋼, 65 (1979), A97
- 3) K. ABIKO, S. SUZUKI and H. KIMURA: *Trans. JIM.*, 23 (1982), p. 43
- 4) H. ERHART and H. J. GRABKE: *Met. Sci.*, 15 (1981), p. 401
- 5) S. SUZUKI, M. OBATA, K. ABIKO and H. KIMURA: *Scripta Metall.*, 17 (1983), p. 1325
- 6) 鈴木 茂, 安彦兼次, 木村 宏: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 625
- 7) H. J. GRABKE, W. PANLITCKE, G. TAUBER and H. VIEFHAUS: *Surf. Sci.*, 63 (1977), p. 377
- 8) J. Q. CLAYTON and J. F. KNOTT: *Met. Sci.*, 16 (1982), p. 145
- 9) 萬谷志郎, 丸山信俊, 藤野伸司: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 921
- 10) S. SUZUKI, H. MATSUI and H. KIMURA: *Mat. Sci. Eng.*, 47 (1981), p. 209
- 11) 木村晃彦, 木村 宏: 日本金属学会誌, 47(1983), p. 807
- 12) J. P. HIRTH: *Metall. Trans.*, 11A (1980), p. 861
- 13) C. J. McMAHON, Jr. and V. VITEK: *Acta Metall.*, 27 (1979), p. 507