

討34 α鉄におけるりんの粒界偏析量の変動とその要因

新日本製鐵(株)特別基礎第一研究センター ○ 巽 宏平 奥村 直樹
分析研究センター 船木 秀一 山本 満治

1. 緒言

鋼中のりん、すず、アンチモン等の不純物は、粒界に偏析して、材質の粒界脆化を促進することは、よく知られている。低合金鋼の焼もどし脆性はその一例である。脆化度は粒界の不純物量と密接に関係していると考えられているが、オージェ電子分光(AES)分析技術の進歩により、粒界の不純物量を測定することが可能となり、熱処理工程中に偏析する不純物量と、脆化度との関係が定量的に論じられるようになってきた。⁽¹⁾ところが近年になって、破断粒界面をAES分析すると、不純物量が、各粒界毎で、大きく変動することが指摘されてきた^{(2)~(6)}。この偏析量の変動の要因については、多くの場合粒界の性状の違いであると推論されているが、定量的な実験はまだ数少なく、又各研究で、合金系、熱処理条件がそれぞれ違い、その変動の程度も異なっている。又粒界破断の分析では、通常は、破断により現出する粒界ファセットの一方のみの分析が行なわれているが、粒界に偏析したりん量が、破断により、両面に等分に分配されなければ、測定に変動が生じる原因となる。本研究では、Fe-0.05wt.%P合金におけるりんの偏析量の変動について、熱処理温度の影響、個々の粒界の性状の違い、特に粒界の結晶の方位関係の違い、又、破断による両面へのりん量の分配の相違等の観点から検討を行なった。

2. 実験

真空溶解によりFe-P合金インゴット(20kg)を作成し、1200℃、1h加熱した後、ただちに、熱間圧延を施し、15mm板厚に仕上げた。100×150×15mmに切り出した熱延板を粗粒化の目的で、1300℃で30min加熱し、炉冷した。次に各温度で、粒界平衡偏析処理を行なった後、AES分析用試料を作成した。偏析処理の条件は550℃-2000h、600℃-200h、650℃-24h、700℃-2h、750℃-1hである。試料の化学成分はTab. 1に示す。粒界りん量の測定には、走査型AES装置(パーキンエルマー社製SAM590型)

Table 1 Chemical composition (wt.%)

Element	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Fe
Content	0.002	0.009	0.002	0.052	<0.0005	0.006	0.0016	bal.

を使用した。AES分析は試料を真空チャンバー内($<1 \times 10^{-10}$ Torr)で、-100℃に冷却して、破断して現出した粒界面

を測定した。粒界りん量の両破断粒界面上での相違について、検討するためには、Fig.1に示すような試料を用いて、両破断面を分析した。ノッチ両側の部分は0.6mmφの銅線で連結されており、破断の際銅線は屈折する。両破断面が分析器に対面するようマニピュレータの操作により位置を設定した。分析条件は、次の通りである。ビーム電圧：5kV、ビーム電流：1μA、ビーム径：約2μm、モジュレーション振幅：3eV、オージェスペクトルは、粒界面上の30×40μmの領域でビームを走査して求めた。領域内でのスポット分析との差異は±5%以下である。りんの粒界偏析量はPピーク(120eV)高さとのFeピーク(703eV)高さの比(A_p/A_{Fe})を用いて表わした。

粒界面の結晶方位の決定はまず、相対する各結晶粒の試料軸方位をエレクトロンチャネリングパターン(ECP)を用いて決定し、

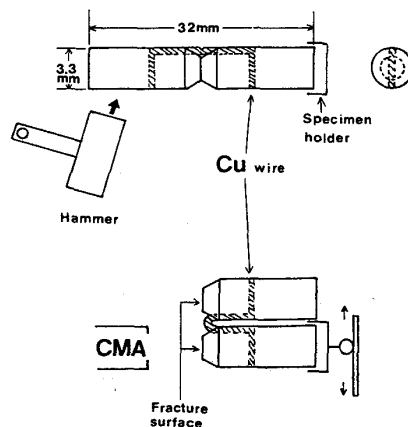


Fig.1 Auger specimen for measurement of both fracture surfaces

次に試料軸方位と粒界面の傾きをSEMステレオ写真より求めて、粒界面の方位を決定した。

3. 実験結果及び考察

3-1 AES分析

粒界偏析量のAESによる測定は、試料を粒界で破断させ、現出した粒界面を分析する。粒界偏析量の多い粒界が優先的に破断することを考慮すると、AES分析の際の試料の粒界破面率は、分析値の変動とも直接関係すると考えられる。Fig 2は、-100℃(AES試料の破断温度)で破断した試料の粒界破面率を各熱処理温度について示したものである。偏析温度の上昇にともない粒界破面率は減少するが、各温度での粒界破面率は75%以上と高い。したがって、本実験に用いた試料のAES測定は、粒界偏析量や粒界方位関係に関して、特定な粒界を選択的に分析していないことを示すものである。

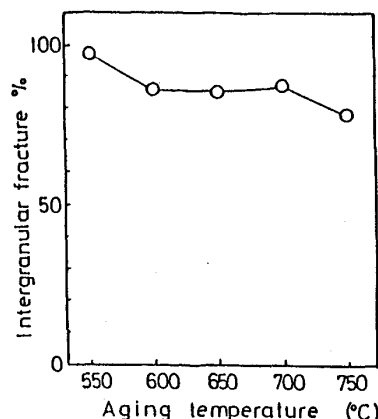


Fig. 2 Percentage of intergranular fracture vs. aging temperature

Fig 3に粒界面の違いによるりん量の変動を測定した例を示す。1, 2, 3及び4, 5は、それぞれの粒界面上での位置の違いを示すものである。同一粒界面上では比較的 A_p/A_{Fe} 値に変動は見られないが、異なった粒界面上でのりん量の相違は顕著である。

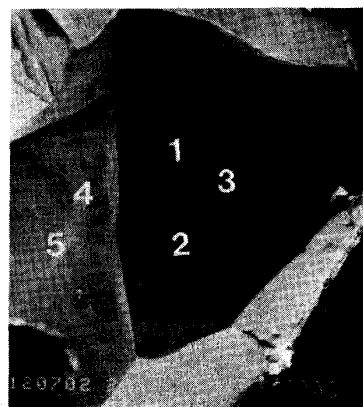


Fig. 3 Variation of A_p/A_{Fe} across two grain boundary facets
1: 0.257 2: 0.242 3: 0.248
4: 0.326 5: 0.346

Fig. 4は A_p/A_{Fe} 値の変動を各熱処理温度に対して測定した結果である。各点は、それぞれの粒界面で測定した A_p/A_{Fe} に対応する。粒界面の違いによる A_p/A_{Fe} 値の変動は、大きく、たとえば、650℃で偏析処理を行なった試料では、最低値が0.08に対し、最高値は0.40である。又変動は、温度上昇にともない小さくなり、各温度での A_p/A_{Fe} の最高値も、温度上昇とともに減少する。破壊におけるクラック発生の観点からは、 A_p/A_{Fe} の最高値がより重要な意味がある。Langmuir-Mc Lean⁽⁶⁾の式を各温度での最高値に対して適用すると、偏析エンタルピー $4H$ の最大値を求めることができ、 $4H = 38 \text{ kJ/mol}$ を得た。

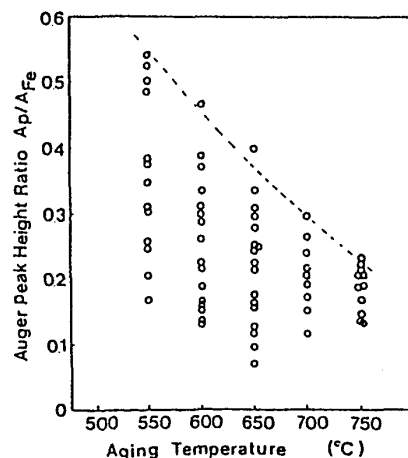


Fig. 4 Variation of Auger peak height ratio as a function of aging temperature

3-2 結晶方位解析

粒界のりん量の変動と各粒界の結晶方位関係あるいは、粒界面方位との関係を調べるために、AES分析を行なった各粒界の結晶方位を決定した。試料は650℃偏析処理したものをを用いた。

Fig. 5にFig. 3に示した粒界面のうち、スポット3の位置で測定したECP像を一例として示す。Fig. 5bに計算により求めたパターン(----)を示すが、方位解析は、実測したものに計算により求めたパターンを合わせることにより行なった。

Fig. 6に、粒界面の方位をステレオ三角形中に示した。図中の数字は各粒界面上の $100 \times (A_p/A_{Fe})$ の値を示す。 $100 \times (A_p/A_{Fe})$ 値に大きな差のみられる粒界面でも粒界面方位の近いものがあり、(たとえば、10と31, 8と25), A_p/A_{Fe} 値と面方位の間に、明

確な関係は見い出せない。この結果は粒界偏析が自由表面での偏析⁽⁷⁾とは異なっており、必ずしも低指数面の粒界面で、偏析量が少なくないことを示すものである。又、Fe-1%P合金における粒界偏析が、自由表面と同様、面指数に強く依存するという報告⁽⁸⁾があるが、今回用いた試料とりん濃度、熱処理温度が大きく異なり、結果の相違の原因究明は、今後の課題である。

次に、粒界の結晶方位の相対的關係に着目して、検討した。粒界の結晶方位差は、粒界面に垂直な軸のまわりの回転 ϕ （ねじれ角）と粒界面内の軸のまわりの回転 θ （傾角）とで表わされる⁽⁸⁾。又二つの結晶を一つの軸のまわりで回転して重ね合わせる場合の回転角を ω とすると、

$$\omega = 2 \tan^{-1} [\tan^2(\theta/2) + \tan^2(\phi/2)]^{1/2} \text{で表わされる。}$$

Fig. 7 に粒界の結晶方位差 ω と A_p/A_{Fe} 値の關係を示す。 ω は、結晶の対称性から得られる等価な回転のうち最小のものを用いた。粒界方位差が増大するにつれて、偏析量が増加するという關係は、この図では見られない。

Fig. 8 は、粒界方位差の傾角成分 θ と A_p/A_{Fe} との關係を示す。図から明らかなように、傾角成分の増大にともない、 A_p/A_{Fe} が、増加する傾向にある。したがって、粒界のりん量が粒界方位差の傾角成分に強く依存すると結論できる。この結果は、Fe-Si, Fe-Sn 合金におけるSi, Snの偏析挙動⁽³⁾⁽⁴⁾と一致する。

3-3 両粒界面への分配

試料を粒界で破断させた場合、粒界に偏析したりん量が、両破断面に等分に分配されているか否か、を調べる目的で、破断両面のAES分析を行なった。Fig. 9 に両粒界面を分析した試料の破断面のSEM像を一例として示す。図中ABC, 及びA'B'C'はそ

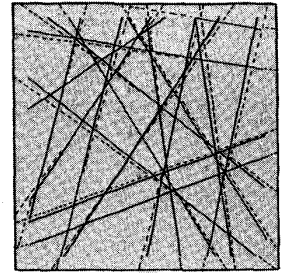


Fig.5a

Fig.5b

(a)Electron channelling pattern obtained from the grain boundary facet marked 3 in Fig.3 and (b) the corresponding computed ECP lines of $\{0.745, 0.639, 0.189\}$ (-----).

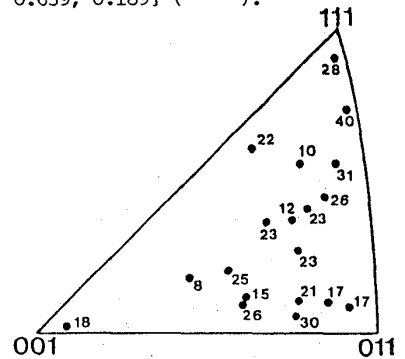


Fig.6 Relation between Auger peak height ratio ($100 \times A_p/A_{Fe}$) and the crystallographic orientation of grain boundary planes

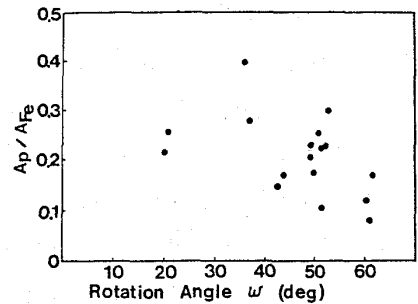


Fig.7 Relation between Auger peak height ratio and the rotation angle of grain boundary misorientation

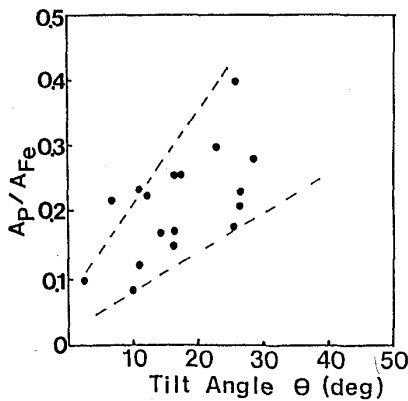


Fig.8 Relation between Auger peak height ratio and the tilt angle of grain boundary misorientation

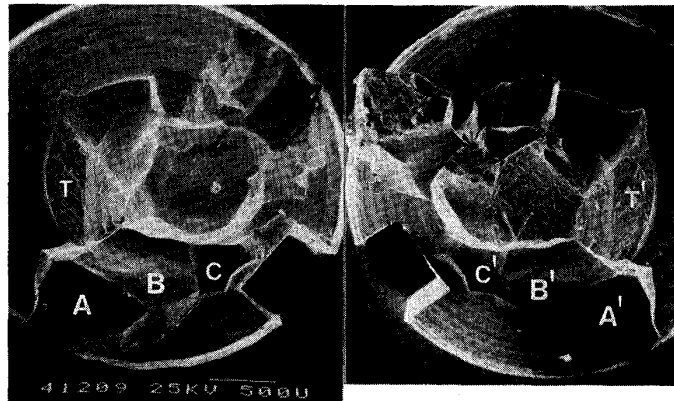


Fig.9 SEM of both fractured surfaces of AES specimen aged at 650°C T:Trasgranular A,B,C:Intergranular fracture

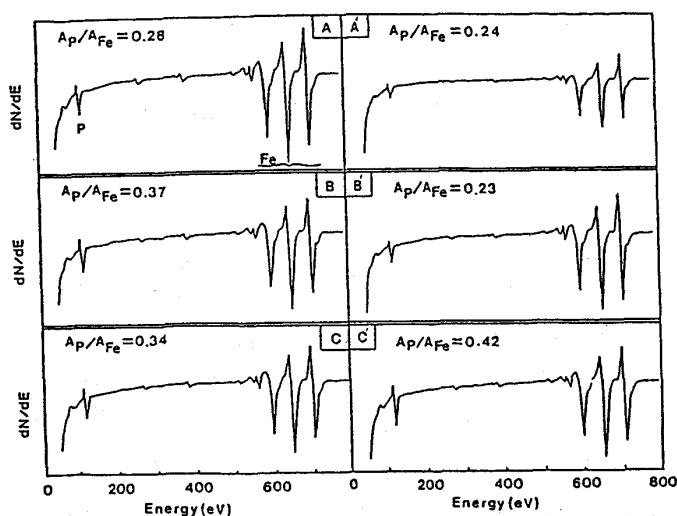


Fig.10 Auger spectra obtained from the grain boundary facets designated by A, B, C, A',B' and C' in Fig.9

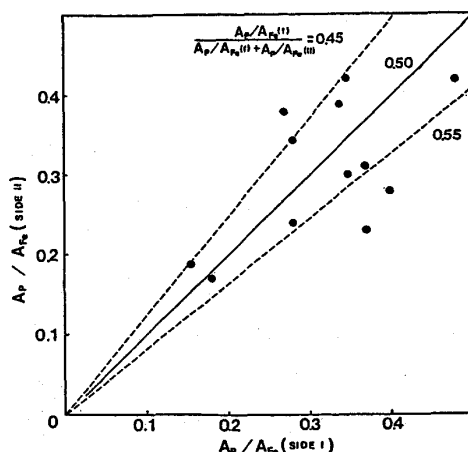


Fig. 11 The division of segregated phosphorus. The A_p/A_{Fe} values obtained from each pair of grain boundary facets are plotted.

Horizontal axis: side I
Vertical axis: side II

れぞれ、相対する破断粒界面であり、T,T'はへき開面である。

Fig. 10 に各粒界面で測定したオージェスペクトル及び、 A_p/A_{Fe} の値を示す。Fig. 11 に破断両粒界面のオージェスペクトルより求めた A_p/A_{Fe} の値を他の試料の結果と共に示す。横軸は、試料ホルダー側(I)の粒界面の A_p/A_{Fe} 値で、縦軸が自由端側(II)の粒界面での値を表わしている。この図からわかるように、ほとんどの場合において、それぞれの A_p/A_{Fe} 値は両粒界面の平均値から $\pm 10\%$ の範囲内(点線内)にあることがわかる。平均値から最も大きくずれる場合で、 22% である。一方 A_p/A_{Fe} 値は全体で $\pm 50\%$ 以上変動している。したがって、個々の粒界面での A_p/A_{Fe} 値の変動は、粒界破断による分配の相違に基づく変動に比べて、はるかに大きいことがわかる。

4. まとめ

Fe-0.05wt% P合金において、粒界平衡偏析量をAESにより測定した結果、以下のことがわかった。

- (1) りんの粒界偏析量は粒界面で大きく変動する。偏析処理温度の上昇にともない、偏析量の最高値が減少し、同時に変動の幅も減少する。
- (2) 偏析量の変動の主な要因は、粒界の性状の相違に基づくものである。粒界りん量は、粒界方位差の傾角成分増大にともない、増加する傾向を示す。
- (3) 粒界偏析量は破断により、両粒界面にほぼ等分に分配される。

5. 文献

- (1) M. P. Seah : Acta Met., 25(1977)345
- (2) C. L. Briant : Acta Met., 31(1983)257
- (3) T. Watanabe, T. Murakami and S. Karashima : Scripta Met., 12(1978)361
- (4) T. Watanabe, S. Kitamura and S. Karashima : Acta Met., 28(1980)455
- (5) S. Suzuki : K. Abiko and H. Kimura : Scripta Met., 15(1981)1139
- (6) D. McLean : in Grain boundaries in metals, (1957)116(Oxford University Press)
- (7) E. D. Hondros and M. P. Seah : in Physical Metallurgy, ed. R. W. Cahn and P. Haasen(1983) 885(North-Holland Physics Publishing)
- (8) T. Watanabe and P. W. Davis : Phil. Mag., A37(1978)649