

|           |   |              |         |         |
|-----------|---|--------------|---------|---------|
| 氏 名       | まつ<br>松                                       | やま<br>山      | とよ<br>豊 | かず<br>和 |
| 授 与 学 位   | 工 学 博 士                                       |              |         |         |
| 学位授与年月日   | 昭和 61 年 11 月 12 日                             |              |         |         |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第 5 条第 2 項                                |              |         |         |
| 最 終 学 歴   | 昭和 50 年 3 月<br>東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻<br>修士課程修了 |              |         |         |
| 学位論文題目    | 鉄合金中のリンおよび合金元素の粒界偏析                           |              |         |         |
| 論文審査委員    | 東北大学教授 須藤 一                                   | 東北大学教授 木村 宏  |         |         |
|           | 東北大学教授 平野 賢一                                  | 東北大学教授 広川吉之助 |         |         |

## 論 文 内 容 要 旨

鉄鋼材料の低温脆性破壊の最も重要な特徴の一つが粒界破壊である。粒界破壊は一般に不純物の粒界偏析や粒界析出によって引き起こされる。粒界偏析して脆化を促進する最も重要な不純物の一つはPであり、これまで、焼戻脆性に關連してPの粒界偏析について多くの研究が行われてきた。しかし、それらの研究のほとんど全てが、Cを0.1%以上含む実用鋼をベースにしたものであった。Cは、それ自体、粒界炭化物として粒界脆化に直接関わるとともに、Pの粒界偏析に対して、site competitionの關係にあるという指摘もある。そのため、CとPが共存する状態でPの偏析と脆化の關係を研究することは解釈を複雑にすると思われた。このことを考慮して、本研究においては、Cを極力除いた純鉄および合金に、残存不純物の効果を考慮しないですむと思われる比較的少量のPを添加し、これらの試料におけるPの粒界平衡偏析と、偏析の動的過程を理解するうえで重要な拡散係数を求めることとした。

得られた研究結果は第1章の緒言と第3章の試料および実験方法、第7章の総括を含めて全編7章よりなるが、その内容を要約すれば、次のとおりである。

- 第3章では、Fe-P二元系合金におけるPの粒界偏析を調べて、次の事項を明らかにした。
- (1) 一定組成の合金において、温度が低下するほど、粒界平衡偏析量は連続的に増加するが、粒界破面濃度で約21 at%で飽和する。したがって、Fe-P合金の $\alpha$ -Fe粒界ではGuttmanの示

峻した2次元化合物の形成の可能性は少ない。

- (2) 粒界偏析に及ぼす磁気変態の効果は明らかでなかった。そこで、全てのデータで統計処理を行った結果、粒界偏析熱は22.2 kJ/molであった。

第4章では、焼戻脆化を助長する代表的な合金元素であるCrとSi、および抑制効果の代表的元素であるMoを加えたFe-P-X3元系合金をつくり、 $\alpha$ -Fe領域の種々の温度から急冷した試料の粒界破面上のPと合金元素Xの濃度をAESにより測定し、次のことを明らかにした。

- (1) Crの添加により、Pの $\alpha$ -Fe粒界における平衡粒界偏析量は1073 K以上ではわずかに減少し、973 K以下ではわずかに増加する。すなわち、Fe-P-Cr系合金のPの粒界偏析熱は、1%以上Crを含有する場合はFe-P2元系合金より10 kJ/molほど高くなる。
- (2) Fe-P-Cr合金を短時間時効すると、Pの粒界偏析が起こるが、これに伴って一時的にCrの負偏析が起こる。しかし、長時間時効後、Crは小さい正偏析に移行する。
- (3) Crの平衡粒界偏析量はバルクCr濃度に比例して増加し、かつ、バルクP濃度とともに増加する。Crの粒界偏析度は、たかだか2~3程度で、Pに比べて小さい。Crの偏析熱はPの偏析熱に比べてずっと小さい。
- (4) Si自体の偏析度は1~2で小さい。
- (5)  $\alpha$ -Fe粒界へのPの偏析度はSiの添加により、わずかに増加する。また、Siの粒界偏析は、Pの添加によって負の偏析状態になる。
- (6)  $\alpha$ -FeへのPの平衡偏析度はMoの添加によって、ほとんど影響されない。粒界Mo量はバルクの約10倍であったが、この平衡偏析量はPによって、ほとんど変わらない。
- (7) Fe-1 at%P-X (X: Ni, Mn, Cr, Mo, W)合金の粒界破面のAESを行った。  
その結果、Fe-P2元系 $\alpha$ 固溶体において、粒界破面の飽和P量(破面上で21 at%P、粒界面では42 at%Pと推定)は合金元素によって明らかに増加するという事はなかった。
- (8) 不純物として混入しているC, N, Sの粒界偏析を測定したところ、Fe-Cr合金の場合、NとPの競合関係はみられない。  
NとCrとはあたかも共偏析の傾向がみられた。このことはCr-N間の化学的相互作用がCr-C間のそれより大きく、Cr<sub>2</sub>Nを形成しやすいことから理解できる。
- (9) 粒界のCとNは競合関係にある。  
Mo添加によって粒界のCは増加し、その分、Nが減少する。このことはMoの粒界偏析傾向が大きいことと、Mo-C間の化学的相互作用がMo-N間のそれより大きいことから理解できる。
- (10) PとSの粒界偏析には競合関係があり、Pの粒界偏析はSの粒界偏析を抑制する。
- (11) 0.2% C-1% Cr鋼の場合、粒界B量と粒界P量の間に関係は認められなかったが、0.4% C-1% Cr鋼のオーステナイト域では、PはBの粒界偏析を抑制することが分かった。

第5章では、高分解能のAES測定条件で、Pの120 eVのピークの微細構造を求め、Pの化学結合状態によるピークの形状の変化を調べ、次の結果を得た。

- (1) 固溶状態にあるPの120 eVの下部ピークには左側(低エネルギー側)にゆるやかな勾配の変化を持つ単一ピークである。  
この形は固溶体合金のヘキ開破面のPのピークと、粒界偏析しているPのピークで観察される。
- (2) Fe-P 2元系において、Fe<sub>3</sub>P、Fe<sub>2</sub>PのPの120 eVのピークは、下部ピークの低エネルギー側に明らかな階段を伴う単一ピークである。
- (3) Crリン化物(CrP、Cr<sub>2</sub>P、Cr<sub>3</sub>P)のPの120 eVの下部ピークは2つのピークに分裂している。そして、CrPでは分裂ピークのうち、高エネルギー側の方が深いCr<sub>2</sub>P、Cr<sub>3</sub>Pでは低エネルギー側の方が深い。  
Crリン化物を0.5 kV Arスパッタすると、Pの優先スパッタが起こることが(RPH)の変化からわかるが、それに対応して、P 120 eVのピークの形も変化し、CrP合金であってもCr<sub>2</sub>P型ピークになる。
- (4) Ni<sub>3</sub>PのP 120 eVのピークはCrP型の形をしている。  
Cr<sub>2</sub>P合金の表面に薄くNiを蒸着すると、P 120 eVのピークの形はCr<sub>2</sub>P型からNi<sub>3</sub>P型(CrP型)に変わる。  
0.5 kV ArスパッタされたCrP合金のP合金のP 120 eVのピークの型は(3)で述べたように、Cr<sub>2</sub>P型であるが、これにNiを薄く蒸着しても、やはりNi<sub>3</sub>P型(CrP型)に変わる。
- (5) Cu<sub>3</sub>PのP 120 eVのピークは上部ピークに明らかな段があり、下部ピークの右側にも小さな段がある。
- (6) Fe<sub>76</sub>P<sub>18</sub>M<sub>6</sub> (M:Cr, Mn, Ni, Mo) アモルファス合金のP 120 eVのピークは(1)で述べた固溶型単一ピークである。
- (7) Moを含む合金ではP 120 eVのピークとMo 120 eVのピークが重なるため、Pピークの微細構造は分からない。
- (8) Fe-P-Cr合金の粒界に偏析しているPは(1)の固溶型であり、粒界析出した(Fe,Cr)<sub>3</sub>P中のPは(2)のFeリン化物型である。粒界析出したリン化物を持たないP偏析粒界破面を長時間放置すると、Feリン化物と類似の結合状態となることが、Pの120 eV下部ピークの形の変化によって確認された。  
しかし、Fe-P 2元系合金の粒界破面では、バルク状のリン化物の粒界析出と共存していない場合、このような結合状態の変化が起こり難いことがわかった。
- (9) 以上のように、P 120 eVのピークはその結合状態によって微細構造が変化することが明らかになった。これに対して、合金元素のピークにはほとんど変化が認められなかった。

第6章では、純鉄および鉄基合金(Fe-P, Fe-P-X)中のPのトレーサー体拡散係数およびトレーサー粒界拡散パラメータを932 Kから1155 Kの温度範囲で測定し、次の結果を得た。

- (1) Pのトレーサー体拡散は磁気変態の影響を受ける。
- (2) 常磁性領域での純鉄中のトレーサー体拡散係数はSiebelの結果と一致した。強磁性領域(低温

域)では、GruzinとMinalの結果は大きすぎると思われる。

- (3) 粒界拡散パラメーターのアレニウスプロットにおいて、純鉄の磁気変態点よりも約100 K低温で湾曲して、粒界拡散係数が小さくなった。この現象も磁気変態の効果と思われるが、Cなどの不純物の粒界偏析も関与しているかもしれない。
- (4) 1 at%程度のNi, Cr, Siの添加はPの体拡散にも粒界拡散にも、明らかな影響を及ぼさない。MnはPの体拡散、粒界拡散の速度を大きくし、Moはこれを小さくする。
- (5) Mo添加によるPの拡散速度の低下はMoによるPのトラップ効果によると思われる。
- (6) 得られた拡散のデータを用いて、粒界エネルギーを求めたところ、純鉄、Fe-0.1P-X (X:Cr, Si, Ni, Mn)についてはほぼ妥当な値が得られた。また、Moの添加により、粒界エネルギーが減少するという結果を得た。

周知のとおり、炭素鋼では焼戻脆化が起こらず、低合金鋼で焼戻脆化する。このことから、Guttmanら多くの考え方として、合金元素とPなどの脆化促進不純物との相互作用が考えられた。そして、本研究においても第4章で示したように、例えばCrの添加によってPの粒界偏析熱が増加する。その結果、同一P含有量でもCrなどの合金元素を含むことによって、粒界P濃度が増加することになる。つまり、0.1P合金と0.1P-3Cr合金を比べると、確かに長時間時効後にはCrの添加によって粒界リン量が増加するが、しかし、粒界濃度は5 at%から7 at%に増加したにすぎない。この程度の粒界Pの濃度の増加は固溶P量の増加によって、Fe-P合金でも到達できる。すなわち焼戻脆性にPの偏析量が増すということだけが決定的な影響をおよぼすとは思われない。

Mnは焼戻脆性を促進し、Moはこれを抑制することも周知のとおりである。本研究の結果では、MnはPの拡散を助長し、Moは773 K付近の焼戻脆化域でのPの拡散を抑制することは、上記の経験的事実の説明に役立つ。

精度の点で若干問題はあるが、Mo添加によって粒界エネルギーが低下するという結果も同様である。

Cは粒界に偏析して粒界を強化し(1)、CrはCの粒界偏析量を減らすことで、結果的にPの粒界偏析を増加し(2)、Cの粒界強化効果の低下とPの脆化効果の助長とが加算されて、焼戻脆化が起こるとする考え方も傾聴に値する。

著者のいた研究室で行った実験の結果によれば、焼入鋼を、いわゆる低温焼戻脆性域に加熱すると、マルテンサイト中のCが $\epsilon$ 炭化物や $\theta$ 炭化物を形成し、これに伴って粒界偏析C量が急激に減少している。この結果も粒界Cによる強化作用の役割を示すデータとして役立つであろう。しかし、PやSbを含まない高純度鋼では低温焼戻脆性を示さないから、粒界偏析Cの量だけでは脆化の説明として不十分である。

周知のように焼戻脆性は873 K以上に加熱することで容易に消滅し、これを773 Kで時効すると再び脆化する。

Guttmanらはこれを、不純物と合金元素の強い化学的相互作用によるものと提言した。しかし、2次元化合物らしいものが形成された証拠は何一つ得られなかった。さらに、合金元素によってP

の偏析量が不連続的に急増するという結果も得られなかった。

一方、873 Kと773 Kとでは、CやNの固溶限が著しく異なることから、上述のように、粒界偏析C量の増減もまた、焼戻脆化の可逆性の説明に役立つかもしれない。

また、緒言にも述べたとおり、焼戻脆性に果たす粒界炭化物の役割を指摘する論文も数多くある。

以上のように、粒界に偏析した不純物やC、N、あるいはB、粒界に析出する炭化物、硫化物と、粒内の強度の総合的な結果としてあらわれるものであり、Guttmann 流の割切った考え方で説明しきれぬものとは思われない。すなわち、関連する諸因子の分析的解明を進めると同時に、システム工学的な総合の学問の発展を今後期待したい。

## 審査結果の要旨

合金鋼の結晶粒界にPなどの不純物が偏析して起こる粒界脆性破壊現象を焼もどし脆性という。この脆性は600℃以上から急冷すれば防止できるが、急冷することができない大型構造物には不純物の少ない高価な鋼を用いなければならない。近年大型構造物に合金鋼が多量に使用されるようになり、不純物の許容量を定めるなどの実用的な研究が盛んに行われている。本論文は基礎的立場から、焼もどし脆性におけるPの役割を明らかにする目的で行った研究をまとめたものであり、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、従来の研究を概括し、焼もどし脆性におけるPの役割を抽出するには、Cを除いた $\alpha$ Fe合金について調べることが有用であるなど、研究の指針を述べている。

第2章では、Cを極力除くための試料作製法、粒界偏析量を測定するためのオージェ電子分光法(AES)、Pの偏析速度を評価するための放射性同位元素による拡散の測定法などを述べている。

第3章では、Fe-P 2元系合金について、また第4章ではCr, Ni, Mn, Si, Mo, Wを添加したFe-P合金について、Pおよび合金元素の粒界偏析量をAESで系統的に調べた結果を示している。従来Pはバルクの1000倍以上の濃度に粒界偏析するという報告があり、また粒界に2次元リン化合物が形成されると粒界脆化が起こるといふ説が有力であった。しかし本研究の結果では、Pの粒界偏析率はたかだか20倍程度であり、Crなどの合金元素を添加しても、Pの偏析率が飛躍的に増加することはなかった。さらにまた、粒界P濃度はバルクP濃度とともに単調に増加し、この様子から2次元リン化合物形成の可能性は少ないと述べている。

第5章はPのAESピークの微細構造に関する記述である。各種リン化合物の場合と異なり、粒界に偏析したPのピークの形はFe中に固溶しているPのそれと同形であり、この点からも2次元リン化合物形成の可能性は少ないと結論している。

第6章には、Fe-P合金およびFe-P-X (X: Cr, Si, Mn, Ni, Mo)合金中のPの粒内、粒界トレーサー拡散係数を示しているが、Pの拡散をMnが促進し、Moが遅滞させるなど、焼もどし脆化速度を考えるさいに重要なデータを提供している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、Pの $\alpha$ Fe粒界への偏析挙動を初めて系統的に調べて、焼もどし脆性におけるその役割を明らかにしたものであり、金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。