

## 3% マンガン鋼の前オーステナイト結晶粒界に沿った 燐と硫黄の拡散のマイクロプローブオージェ解析

Analysis of Boundary Diffusion of Phosphorous and Sulphur along the Pre-austenitic  
Boundary of 3% Mn Steel by Microprobe Auger Spectroscopy.

古山 直行\*・石田 洋一\*\*・清水 肇\*\*\*

Naoyuki KOYAMA, Yoichi ISHIDA and Hazime SHIMIZU

### 1. はじめに

前報<sup>1)</sup>にひきつづき鉄鋼の脆化元素としては錫よりも問題な燐と硫黄について粒界拡散定数をマイクロプローブオージェ装置で測定した。 $\alpha$ 鉄の結晶粒界に沿った燐と硫黄の拡散はこれまでの標準的手法であるオートラジオグラフ法により測定されている<sup>2)3)</sup>が考察の項に引用した図でもわかるように体拡散が活発な高温側に限られ、またその手法の限界のひとつとして、求まるものが粒界厚みの項 $\delta$ を含んだ値 $\delta \cdot D_{gb}$ であるという問題がさげられない。粒界拡散が問題となるのは体拡散が起こらない比較的低温の範囲であるが、上記論文はいずれも粒界拡散定数の温度変化が体拡散と違いアレニウスプロットで直線にならないことを示しており、高温側のデータから低温側の値を外挿することができず事態は深刻である。このような粒界拡散定数の温度依存性は粒界偏析度、粒界幅などひろい意味での粒界構造の遷移を物語っており、これら因子を識別して拡散定数を測定する必要がある。燐や硫黄が鉄鋼の脆性に影響するのは、ひとつには粒界幅がこの温度以下で狭くなり偏析が著しい効果をもつためとも考えられるからである。いずれにしても脆化温度付近でこれら元素がどれくらい早く拡散しているかを明らかにしておくことは粒界における材料設計の指針として重要である。

### 2. 試料と実験方法

1) 試料 実験に用いた鋼は前報<sup>1)</sup>と同じ組成の3%マンガン鋼である。試料形状も同じで深さ2mmのVノッチ付シャルピー試験片(55mm×10mm×8mm)、1200°Cで30分焼鈍することによりオーステナイト粒径を100 $\mu$ m程度に大きくしたもので、水冷してから620°C

で1時間歪取り焼鈍し、さらに500°Cで2時間焼き戻し、脆化が最も著しい状態にしたものである。

2) ドープ処理 いずれの試料も超音波洗浄してからパイレックス管中に赤燐あるいは硫黄粉と一緒に封入し、300~600°Cで所定時間拡散焼鈍させた。

3) 破断 ドープした材料は空冷後取り出し洗浄してからオージェ分析装置内にセットし、200°Cで8~10時間ガス出しを行ってから $10^{-9}$ ~ $10^{-10}$ Torrの真空中、液体窒素温度で破断させた。破面率はドープの有無、燐と硫黄の違いに関係なくほぼ100%であった(Photo.1)、したがって割れ易い粒界だけを観察しているという心配はないと考えられる。

4) オージェ分析 用いた装置は電総研手作りのもので、電子線の直径が1 $\mu$ m、加速電圧5keV、吸収電流、 $10^{-7}$ Amp.、モジュレーション電圧8V、で測定した。Fig.1(a),(b)はそれぞれ燐または硫黄をドープした試料のスペクトルの例である。低エネルギー域にピークがあるため装置の調整は錫ドープの場合<sup>1)</sup>よりむづかしい。とくに硫黄は電流密度を上げると試料破断面上を移動するため注意した。これらスペクトルから粒界における濃度を測定するには清水の式<sup>4)</sup>が用いられた。

$$C_i = \alpha I_i / (\alpha I_i + I_{Fe}) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $I_{Fe}$ としては鉄のLMM 3ピークのうち右端のもの(703eV)をとり $I_P$ 、 $I_S$ としてはそれぞれを120eV、152eVのものを用いた。均質固溶体より測定した $\alpha$ 値はそれぞれTable Iに示す値である。オージェ電子脱出深さはそれぞれ0.4、0.5nmで、ちょうど結晶粒界の幅の程度で都合がよいが鉄のそれは1.2nmと大きいので母相の鉄のオージェ電子も混入し、その場合も粒界に偏析した不純物元素の種類と濃度により影響を受けるという複雑なことになるので均質濃度の試料から算出した $C_i$ は厳密には使えない。(1)式はあくまで第1近似の式である。

5) 拡散定数の算定 この温度範囲では燐および硫黄

\* 東京大学大学院

\*\* 東京大学生産技術研究所 第4部

\*\*\* 工業技術院電子技術総合研究所

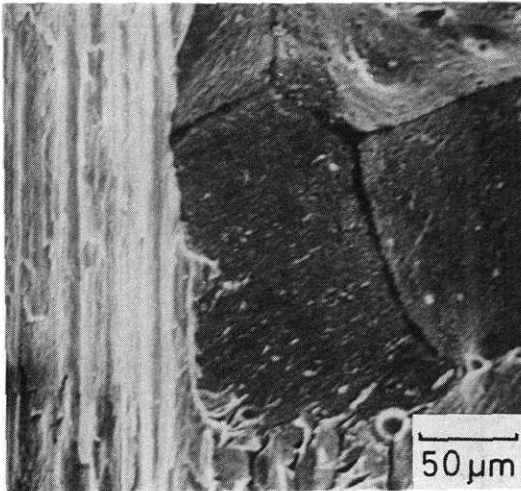


Photo. 1 Fractographs of 3% Mn steel doped with phosphorous for 24 hrs at 500°C

Table. I Relative Auger sensitivity factor ( $\alpha$ ) used in the present work.

Elements	Auger electron energy	$\alpha$ values
P	120 eV	0.90
S	152 eV	0.59
Fe	703 eV	1.0

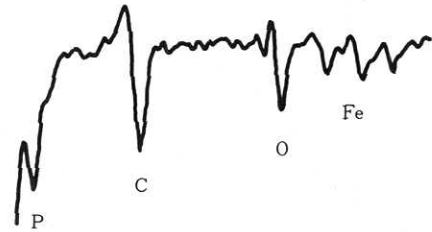
の固溶度がひくいので結晶粒内への拡散侵入を無視した単純な酔歩の式を前報<sup>1)</sup>同様使用した。

$$\ln(C/C_0) = -y^2 / 4tD_0 \dots \dots \dots (2)$$

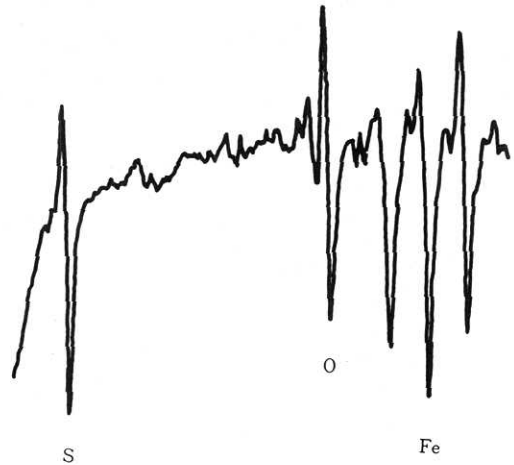
厳密な解には whipple の式<sup>2)</sup>を用いなければならないが、オージェ分析の検出濃度が1%程度でこの領域では精度があまりよくないので直線近似のできる(2)式が有利である。

3. 実験結果と考察

1) 濃度勾配 Figure. 2 (a), (b) はそれぞれ磷と硫黄に関し(1)式を用いて算出した濃度のノッチ底からの距離による変化である。この濃度勾配を前報<sup>1)</sup>の錫のそれと比較して気付くことは勾配の折れ曲がりがないことである。磷の場合、濃度100%付近でかすかに上に凸になっているが、この濃度領域で鉄のスペクトルが出ないということは磷が多層になっていることを意味し、これ以上の変化は検出できない以上、上に凸になることは当然である。これがあまり著しくないということは磷偏析が多層化があまり著しくないことを意味している。とはいえ錫の場合30%付近で下に凸に折れ曲がっていて<sup>1)</sup>錫偏析が単原子層以下の状態と多層偏析の状態とが区別できたことを考えると磷の多層化は錫より容易



(a)



(b)

Fig. 1(a)(b) Auger spectra of 3% Mn steel pre-austenitic boundaries doped with (a) phosphorous and (b) sulphur.

に生じていると考えてよさそうである。一方硫黄の濃度は30%以上となることはなく、一見単原子層以上にならないことを示すように見えるが、これは試料表面にFeS層が生じているためであることがわかった。

2) 粒界拡散定数 磷、硫黄ともに濃度30%~3%の範囲で Fig. 2 の濃度勾配に直線部分が生ずることがわかったのでこの勾配を(2)式に代入して粒界拡散定数を測定した。Table II (a), (b) はこれを示したものである。オートラジオグラフ法と比較して、個々の結晶粒界における拡散定数を測定しているためにデータのバラツキは大きい。

3) 拡散定数の温度依存性 Fig. 3 (a), (b) は磷と硫黄それぞれにつき Table II の粒界拡散定数をプロットしたものである。実線はすでに報告されているオートラジオグラフ法による測定結果<sup>2), 3)</sup>を粒界の幅が5 Åであると仮定して記入したものである。直線は純鉄の粒界に沿った鉄自身の拡散定数<sup>6), 7)</sup>で破線部分は外挿したことを示す。錫の場合と異なり磷も硫黄も粒界拡散定数が低温側で鉄のそれとあまりちがわなくなることが判明した。

研究速報

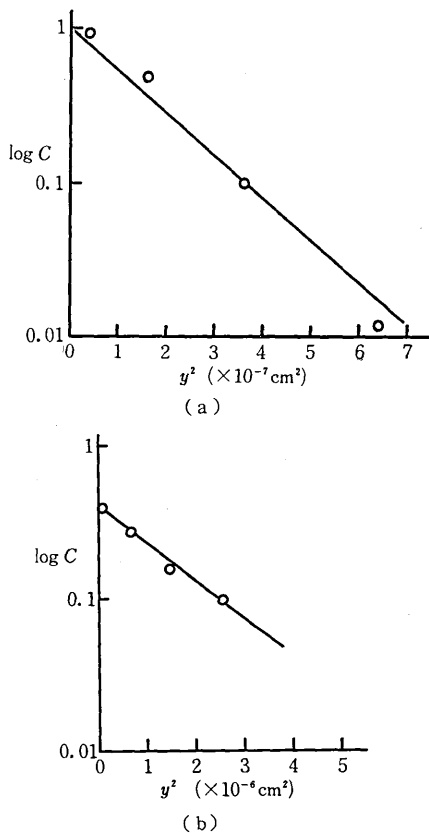


Fig. 2 Concentration gradient at (a) phosphorous and (b) sulphur along the pre-austenitic boundaries of 3% Mn steel doped at (a) 400°C, 450 min, and (b) 440°C, 300 min.

磷では550°C, 硫黄では650°Cで生ずる粒界拡散定数の遷移が粒界の幅の変化によるものかどうかはオージェ分析では粒界幅δを含まない拡散定数が得られるばかりでなく表面をけずりとして幅を測定できるから上記遷移現象を理解することが可能である。電顕格子像も援用できる。いずれも今後の課題である。

試料を提供していただいた日本鋼管, 田中, 新倉の両氏に感謝する。(1979年8月14日受理)

参考文献

- 1) 石田洋一, 飯田文雄, 古山直行, 清水肇: 生産研究 28 (1976) 241.
- 2) T. Rosse, G. Torti and R. L. Colombo: Mem. Sci. Rev. Metallurg. 59 (1972) 875.
- 3) M. Aucouturier: Scient. Rev. Met. 65 (1968) 255.
- 4) H. Shimizu, M. Ono and K. Nakamura: J. Appl.

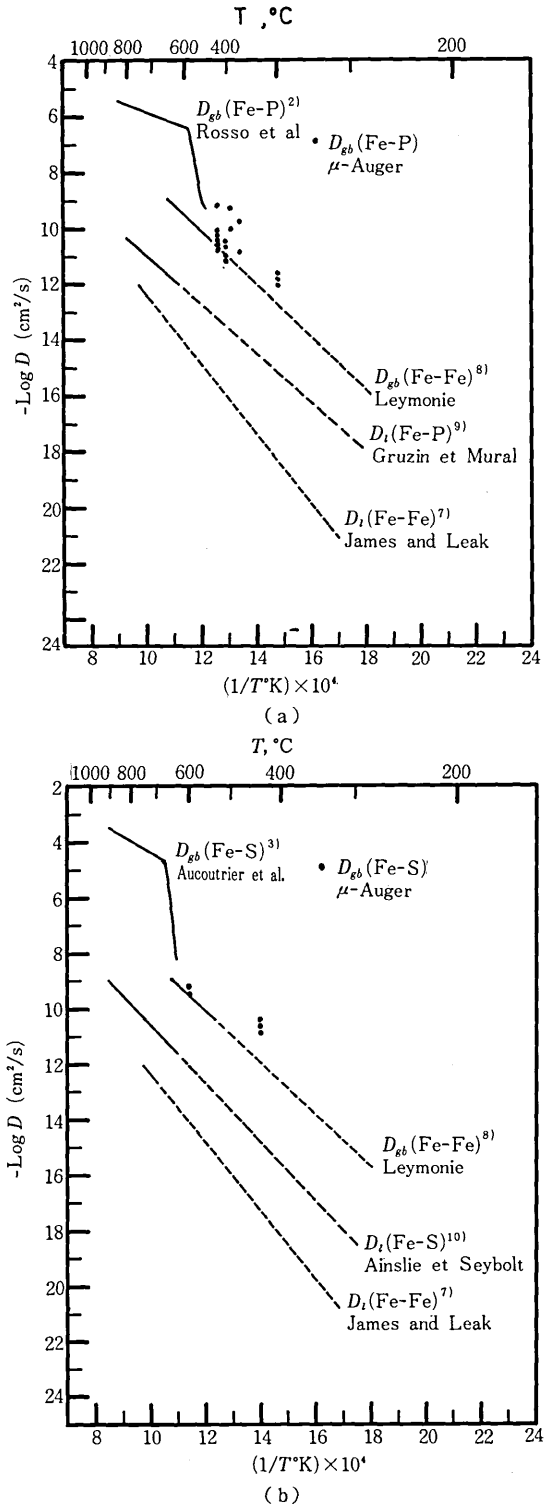


Fig. 3 Diffusion coefficients of (a) phosphorous and (b) sulphur, vs temperature.

Table. II (a)(b) Diffusion Coefficient of (a) phosphorous and (b) sulphur in the boundaries of 3% Mn steel.

(a) Phosphorous

Dope condition	D (cm <sup>2</sup> /sec)
520 °C	$3.2 \times 10^{-11}$
6 hrs	$7.3 \times 10^{-11}$
	$3.9 \times 10^{-11}$
	$2.1 \times 10^{-11}$
	$6.3 \times 10^{-11}$
	$8.8 \times 10^{-10}$
500 °C	$3.4 \times 10^{-11}$
0.5 hrs	$1.0 \times 10^{-11}$
	$2.3 \times 10^{-11}$
	$8.2 \times 10^{-12}$
480 °C	$1.0 \times 10^{-10}$
80 hrs	$5.4 \times 10^{-11}$
470 °C	$1.7 \times 10^{-11}$
165 hrs	$2.1 \times 10^{-10}$
400 °C	$2.5 \times 10^{-12}$
7.5 hrs	$9.2 \times 10^{-13}$
	$1.5 \times 10^{-12}$

(b) Sulphur

Dope condition	D (cm <sup>2</sup> /sec)
600 °C	$6.0 \times 10^{-10}$
0.25 hrs	$3.8 \times 10^{-10}$
440 °C	$1.5 \times 10^{-11}$
5 hrs	$4.1 \times 10^{-11}$
	$2.4 \times 10^{-11}$

phys. 46 (1975) 460

- 5) R. T. Whipple : Phil. Mag. 45 (1954) 1225.
- 6) P. Guiraldenq and P. Lacombe : Acta Met 13 (1965) 51.
- 7) D. W. James and G. M. Leak : Phil. Mag. 12 (1965) 491.
- 8) C. Leymonie and P. Lacombe : Rev. Metall. 57 (1960) 285.
- 9) P.L.Gruzin and V.V.Mural : Fiz Metall. Metalloved., 17 (1864) 384.
- 10) N.G.Ainslie and A.U.Seybolt : J.Iron Steel Inst., 194 (1960) 341.

正 誤 表

(9月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
663	上		名 前	Tsuneo	Tuneo
666	下		正誤表	(8月号)	(9月号)
676	右	↓14	数 式	$-(-\omega^2 m_{ik} + i\omega N_{ik})$	$(-\omega^2 m_{ik} + i\omega N_{ik})$
"	"	↓15	"	$+(-\omega^2 m_{3k} + i\omega N_{3k})$	$-\omega^2 m_{3k} + i\omega N_{3k})$

(10月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
685	上		名 前	Tsuneo	Tuneo
686	左	↑2	本 文	horizontal	hrizontal
687	右	↓15	数 式	$\frac{\beta_n}{r} K_0(\beta_n r)$	$\frac{B_n}{r} K_0(\beta_n r)$
714	左		Fig.6	天 地 逆	