

3%マンガン鋼の旧オーステナイト粒界に沿ったニッケルとクロムの拡散のマイクロプローブオージェ解析

Analysis of Grain Boundary Diffusion of Nickel and Chromium along Pre-Austenitic

Boundaries 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¹⁾で3%マンガン鋼の旧オーステナイト粒界にそった拡散を、鉄鋼の粒界脆化をひきおこす立役者のひとつである錫に対して測定し、これら元素の粒界拡散の温度依存性がアウレニウスプロットで直線になるような単純なものではないこと、粒界ごとに拡散定数が大幅に異なることなどを見出した。本報では鉄鋼材料の脆化の直接の原因とはなっていないが、上記脆化元素の影響を著しくさせるものとして知られているニッケルとクロムをとりあげ、これら元素の粒界拡散が脆化温度附近でどの程度、鉄の自己粒界拡散のそれとちがっているか測定した結果を報告する。これら元素が粒界脆化の第三元素としてはたらく機構についてなんらかの手がかりが得られると期待される。

2. 試料および実験方法

(1) 試料

実験に用いた鋼は前報¹⁾と同じ3%マンガン鋼でTable Iにその組成を示す。この試料を1200℃で30分焼鈍して急冷し、粒径100μm程度の粗粒試料にしてからMs点直下で焼き戻し、500℃で脆化処理してVノッチシャルピー試験片を作成した。

(2) 電着処理

ニッケルおよびクロムの電着条件はTable II(a)(b)に示した。前者は低pHタイプのワット型、後者はサーゼント液に改良を加えた組成のものである。いずれも標準的電着法²⁾である。

(3) 拡散焼鈍

電着試験片は300~600℃、空気中で焼鈍しニッケルまたはクロムを試料表面から拡散させた。試料の一部は応力下で焼鈍した。試料の一端を固定し、他端に荷重をかける片持ち梁方式で、応力集中を考慮するとノッチ底の

* 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

Table I composition of the steel (weight %)

Mn	3.39
C	0.10
Si	0.44
P	0.009
S	0.015
others	< 0.05

Table II めっき液の組成とめっき条件²⁾

(a) ニッケルめっき液

硫酸ニッケル (NiSO ₄ ·6H ₂ O) [g/l]	300
塩化ニッケル (NiCl ₂ ·6H ₂ O) [g/l]	45
ほう酸 (H ₃ BO ₃) [g/l]	40
pH	~ 4.5
液温 [°C]	~ 46
電流密度 [A/dm ²]	~ 10

(b) クロムめっき液

クロム酸 [g/l]	250
硫酸 [g/l]	2.5
液温 [°C]	~ 45
電流密度 [A/dm ²]	~ 35
陽極 鉛	

上端は0.8 kg/mm²の引張り、下端は同じく0.8 kg/mm²の圧縮応力下におかれていたことになる。

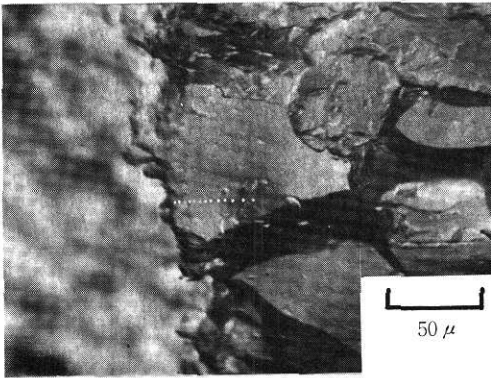
(4) 破断処理

拡散焼鈍後、ニッケルを拡散させた試料の一部は大気中で、他はオージェ分析装置内で10⁻⁹ Torrの真空のもとで破断し、そのまま観察した。クロムのスペクトルは酸素のそれと重なるので大気中で試料破断するわけにはゆかない。Photo 1(a)(b)はそれぞれの破断面の走査電顕像である。ニッケルをドーブした材料では破断面の表面状態が明らかに変化している。

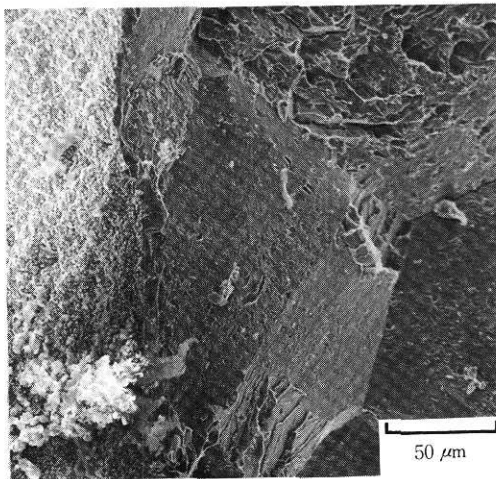
(5) オージェ分析

使用したマイクロプローブオージェ分析装置は前報¹⁾

研究速報



(a) Doped with Ni for 8000 min. at 390°C



(b) Doped with Cr for 115 min. at 610°C

Photo 1 Fractography of a 3% Mn steel

と同じものでビーム径は1 μmである。加速電圧は10 kV。スペクトルの例を Fig. 1 (a)(b)に示す。ニッケルと鉄のLMM 3ピークのうち、ニッケルの第1ピークと鉄の第3ピークが殆ど重なっているので鉄の第2ピーク(651 eV)とニッケルの第3ピーク(848 eV)を用いて破断面の濃度を測定した。一方、クロムのスペクトルは酸素のそれと重なるため形が歪んで微分曲線の上端と下端との差をとるという通常の方法が使えない。そこで中央値とクロムスペクトルの下端との差を測り2倍して濃度を測定した。鉄の方は第3ピーク(703 eV)を用いた。式は前報¹⁾と同じである。

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

α値はニッケルの場合0.78, クロムの場合0.66を用いた。ニッケル、クロムともに鉄に対する固溶度は大きいので粒界偏析層は多層になっていることが予想されるが鉄、ニッケル、クロム共にオージェ電子の脱出深さは1.2nm程度で差もあまりないため偏析の状況如何では(1)式はかなりよい近似となっていると考えられる。

3. 実験結果と考察

(1) 濃度勾配

ニッケルとクロムの濃度勾配の例を Fig. 2(a)(b)に示す。ニッケルの勾配は常に上に凸になっており濃度90%以上で飽和した領域がみられることが多い。錫の拡散¹⁾とは逆の形状である。ニッケルに於ては多層偏析が容易に生じていることがこの結果から推論される。クロムの場合はこのような飽和領域がないから比較して多層にはなりにくい状態にあると考えられる。

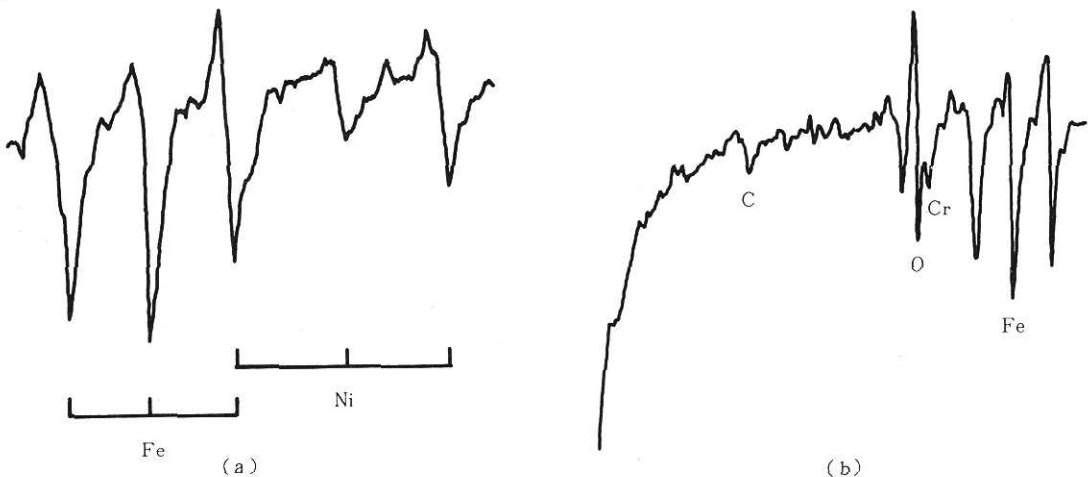


Figure 1 Auger spectra of fractured boundaries doped with (a) nickel and (b) chromium.

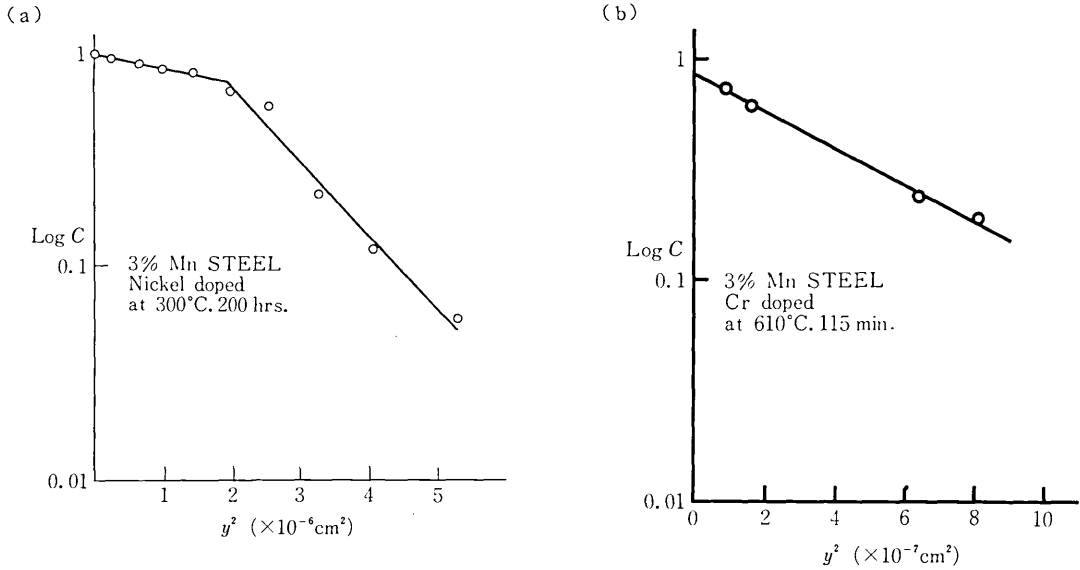


Figure 2 Concentration gradients of (a) nickel and (b) chromium along the grain boundary.

Table III Grain boundary diffusion coefficient of nickel in 3% Mn steel

specimen	dope condition	D_{gb} (cm ² /s)
1	360 °C	1.1×10^{-13}
	406 hrs	6.6×10^{-14}
		2.3×10^{-14}
2	360 °C	1.1×10^{-13}
	171 hrs	8.4×10^{-14}
		7.9×10^{-14}
		5.9×10^{-14}
3	360 °C	2.7×10^{-13}
	171 hrs	2.5×10^{-13}
		compression (780 g/mm ²)
4	390 °C	1.0×10^{-11}
	133 hrs	3.8×10^{-12}
		1.9×10^{-12}
		4.7×10^{-13}
5	500 °C 3 hrs	1.0×10^{-9}
		2.4×10^{-9}
		2.4×10^{-9}
		2.4×10^{-10}
		4.2×10^{-11}

Table IV Grain boundary diffusion coefficient of chromium in 3% Mn steel

specimen	dope condition	D_{gb} (cm ² /s)
1	610 °C 2 hrs	1.8×10^{-11}
		2.2×10^{-11}
		2.9×10^{-11}
2	440 °C 179 hrs	6.5×10^{-12}
		1.0×10^{-13}
3	380 °C 102 hrs	1.3×10^{-13}
		3.6×10^{-13}

場合荷重を加えたとき圧縮側でも拡散定数が約10倍大きくなったことは興味深い。粒界拡散の応力依存性は今後クリープ条件における粒界の役割を理解するうえで重要な知見である。Fig. 3(a)(b)はこれら定数をこれまでのラジオグラフ法で調べた値^{3),4)}と比較したものである。いずれも直線部分が測定値で破線はこれを低温側へ外挿したものである。燐, 錫, 硫黄の場合^{1),2)}で知られるように粒界拡散定数の外挿は成り立たないことが多いがニッケルとクロムのそれはほぼ外挿値に等しい。ただし厳密には等しくなくニッケルのそれは約1ケタラジオグラフ法のそれより高く、クロムのそれは逆に1ケタ低いという違いがある。

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。

(2) 粒界拡散定数

濃度勾配から拡散定数を求める式は前報¹⁾と同じ低温側側の近似式を用いた。Table III, とIVにこれをする。個々の粒界の値であるためデータのバラツキはあるがその大きさは錫や燐の場合よりは小さい。ニッケルの

(1979年4月17日受理)

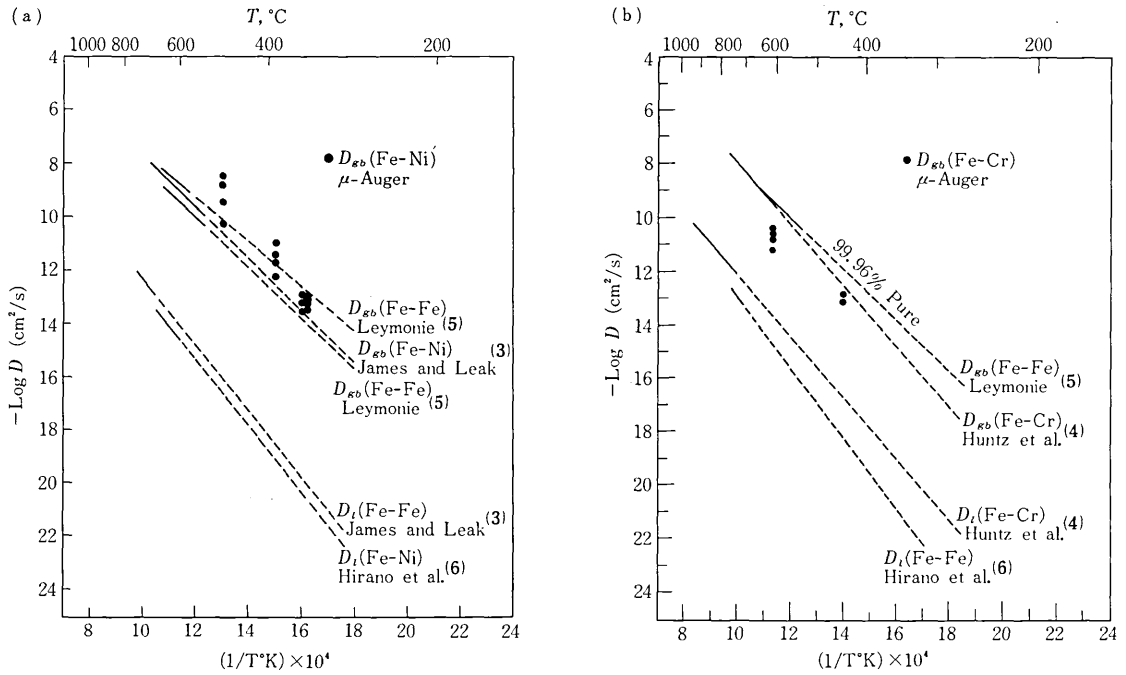


Figure 3 Diffusion constants of (a) nickel and (b) chromium obtained by the present analysis. The reported values were obtained by the radiographic technique.

参考文献

1) 石田, 飯田, 古山, 清水: 生産研究 28 241 (1976)
 2) 友野: めっきマニュアル オーム社
 3) D. W. James, and G. M. Leak: Phil Mag. 12 491 (1965)

4) A. M. Huntz, M. Aucoutier and P. Lacombe: C. R. Acad. Sc. Serie C 554 (1967)
 5) C. Leymonie and P. Lacombe: Rev. Metall. 57 285 (1960)
 6) K. Hirano, M. Cohen and B. L. Averbach: Acta Metall. 9 440 (1961)

