純鉄における酸化物によるイオウの粒界偏析と 粒界脆性破壊の抑制

山本 広一* 井上 泰**

*新日本製鐵株式会社 境界技術研究室

**新日本製鐵株式会社 技術開発本部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 8 (1994), pp. 872-881

Suppression of Intergranular Brittle Fracture in Pure Iron by Reducing Grain Boundary Segregation of Sulfur with Oxides

Kohichi Yamamoto* and Tohru Inoue**

*Sakai R & D Lab., Nippon Steel Corp., Sakai

**Technical Development Bureau, Nippon Steel Corp., Kawasaki

Studies were made of the effect of alloying elements on the grain boundary embrittlement of commercially pure iron (from electrolytic iron; C content ~0.002 mass%, O content ~0.015 mass%, S content ~0.006 mass%) by Charpy tests and AES analysis of impurities at grain boundaries. Special reference was made to oxygen as oxides. It was found that the improvement of the embrittlement by the addition of C, Al, Mn and Ca is due to the decrease of S concentration at grain boundaries. As a result of the reaction with Mg which is a trace impurity in molten iron, $(\text{Al}, \text{Mg})_x\text{O}$, possibly $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ of the cation vacancy type, was formed in the specimens containing Al. On the basis of this result, it was deduced that the diffusion of Mg and Al by cation vacancies easily occur and the preferential nucleation of MgS and $\text{Al}(\text{N}, \text{S})$ on the outermost $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ results in the suppression of grain boundary segregation of S. A similar analysis were made on the effect of Mn and Ca.

(Received August 11, 1993)

Keywords: intergranular brittle fracture, pure iron, sulfur, oxides, aluminium, magnesium, grain boundary segregation, cation vacancy, precipitation, toughness

I. 緒 言

高純度鉄の粒界脆性破壊に関する研究は木村⁽¹⁾により詳細な報告がなされている。それによれば、純鉄(純度 99.9 mass%程度)における粒界脆化は従来の酸素の粒界偏析⁽²⁾によるものではなく、粒界の結合力を高めるCの粒界偏析量の減少に起因していることが明らかにされている。また、P, Sの粒界偏析による粒界脆化促進やBによる粒界脆化抑制の効果も知られている⁽¹⁾⁽³⁾。

一方、実用鋼においては、延性、韌性、電磁特性等を向上させるため固溶C, Nの低減が必要であり、これを目的に真空脱ガス処理が高深絞り用冷延鋼板、電磁鋼板、建築用極低降伏点鋼などに適用されている。しかし、真空脱ガス処理を施した鋼材についても、使用条件によっては、冷間加工割れ⁽⁴⁾、低温脆化など材質劣化を生じる場合がある。これらの現象もまた、Cの粒界偏析量の減少やP, Sなどの不純物元素の粒界偏析に関連しており、溶鉄の精錬処理による不純物除去やMn添加(Sの固定)あるいは、B添加により改善されている⁽⁵⁾。

これとは別に、最近、溶鋼中に晶出させた微細な酸化物粒子

を固相中での異相析出物の析出核として活用し、これを組織制御および析出制御に利用する、オキサイドメタラジー⁽⁶⁾の考え方が提唱されている。この概念が示唆するように、化学的に活性な酸化物粒子を溶鉄中に分散晶出させ、この酸化物に不純物元素を析出物として優先析出させて固定し、不純物元素を無害化することも可能と考えられる。

このような視点から本研究では、酸素含有量が比較的多い電解純鉄を素材とし、これに酸化物形成剤としてMn, Al, Ca, Tiを添加し微細な酸化物粒子を晶出分散させた試料を調製し、これらの試料についてS, Pの粒界偏析、およびそれに関連する粒界脆化の様相などを調べた。この実験結果に基づき、特にSの場合について、その粒界偏析が晶出酸化物粒子により抑制されることの可能性およびその機構について考察する。

II. 実験方法

1. 供試材の製造方法および化学分析値

供試材の原料には、Table 1の化学成分値をもつ2種類の電解鉄を用いた。#I1は硫酸浴電解鉄、#I2は塩酸浴電解鉄である。これらの原料をそれぞれ高周波真空溶解炉によりマグネ

Table 1 Chemical compositions of electrolytic iron materials. (mass%)

Materials	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	B
#I1	0.0020	0.0001	0.0001	0.0003	0.0042	0.0001	0.0015	0.015	0.0001
#I2	0.0019	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002	0.014	0.0001

Table 2 Chemical compositions of specimens. (mass%)

Specimens	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	Ca	Ti
2C1	0.002	0.002	<0.004	0.003	0.006	0.003	0.0019	0.0097	—	—
2C2	0.002	0.002	<0.004	0.004	0.005	0.001	0.0002	0.0193	—	—
2CP	0.002	0.005	<0.004	0.031	0.006	0.003	0.0019	(0.01)	—	—
3C	0.003	0.004	<0.004	0.005	0.007	0.003	0.0018	(0.01)	—	—
4C1	0.004	0.005	<0.004	0.003	0.006	0.003	0.0019	0.0170	—	—
4C2	0.004	0.006	<0.004	0.004	0.007	0.001	0.0002	0.0061	—	—
4CP	0.004	0.005	<0.004	0.031	0.006	0.003	0.0019	(0.01)	—	—
2CMnP	0.002	0.005	0.140	0.026	0.005	0.001	0.0004	0.0160	—	—
2CAI1	0.002	0.005	<0.004	0.004	0.006	0.250	0.0019	0.0033	—	—
2CAI2	0.002	0.005	<0.004	0.004	0.006	0.239	0.0002	0.0160	—	—
6CAIP	0.006	0.005	<0.004	0.031	0.008	0.228	0.0003	0.0130	—	—
2CCaP	0.002	0.004	<0.004	0.027	0.005	0.001	0.0005	0.0185	0.0002	—
2CTiP	0.002	0.006	<0.004	0.030	0.006	0.001	0.0006	0.0110	—	0.0138

* All specimens were quenched after holding for 3.6 ks at 1123 K.

シアるつば内で溶解し、雰囲気アルゴンガスで置換した後に、C, Mn, Al, Ca, Ti, S, Pなどを添加し、Table 2に示す試料を溶製した。铸塊質量はそれぞれ50 kgであり、Mn, Al, Caなどの酸化物は凝固の際に晶出している。Bは添加していないが、すべての試料において、化学分析値で、1 mass ppm程度が含有されている。Mg含有量はAl添加の試料2CAI1, 2CAI2においても、溶液発光分光分析法によるMgの検出限界である1 mass ppm以下であった。

2. 圧延および熱処理条件

溶製した厚さ100 mmの铸塊を1523 Kにて、3.6 ks保持し板厚13 mmに熱間圧延したのち空冷した。熱間圧延仕上げ温度は γ 相温度域の1223 Kで一定とした。

この圧延板から圧延方向に長さ100 mmの試験片を採取し、これを大気炉で α 温度域の1123 Kに加熱し3.6 ksの保持後、5%食塩水水中に浸漬急冷する熱処理を付与した。この熱処理は α 温度域加熱によりS, Pなどの不純物元素を α 粒界に偏析させるために行った。

3. 靱性測定と破面観察

熱処理材から圧延方向に加工採取した2 mmVノッチシャルビー試験片についてシャルビー試験を行い、求めた破面遷移温度(FATT)により靱性を評価した。破面様式と粒界破面率はシャルビー試験片破面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察により測定した。測定視野数は100倍(85 mm $\times$ 75 mm²)で10視野とした。

4. AESによる粒界偏析測定

(1) AES試験片は長さ30 mm、直径3.4 mmとし、その中央部に0.5 mm深さのノッチ加工を施した。この試験片をAES装置内に装備された試験破断治具に装着し、この治具を

外部から循環液体窒素で冷却し、試験片がおおよそ113 Kまで冷却された時点で、衝撃を加えて試験片を脆性破壊させ、その粒界破面をAESにより分析した。この衝撃破断で粒界破壊しなかった試料4C1および2CAI1については、水素脆性を利用し粒界破壊を起こさせるため、あらかじめAES試験片に電解水素チャージ処理を施した。水素チャージは3%NaCl水溶液中で試験片を陰極にして、0.25 mA/mm²で86.4 ks間の条件で行い、その後の水素放出を抑制するために直ちにNiメッキを施した。

AES分析測定数は4C1と2CAI1については粒界破面が少ないため各5箇所、その他の試料では10箇所とした。

(2) 粒界破面の偏析元素のAES測定条件は、真空度 1.5×10^{-8} Pa、加速電圧 8.0×10^{-16} J(5 keV)、ビーム電流 6.5×10^{-8} Aとした。粒界破面の深さ方向の濃度変化は破面をArスパッタリングしAES分析することにより調べた。その条件はArガス圧： 3.8×10^{-3} Paで加速電圧： 1.6×10^{-16} J(1 keV)、試料電流：20 mAである。粒界偏析した元素の濃度はAESピーク高さと相対感度係数から算出し⁽⁷⁾、それらの平均値で表記した。

(3) 加熱による元素の表面偏析挙動は10 mm角、2 mm厚のバフ研磨した試験片をAES装置内で電子線照射し773 Kに加熱、60 s～1.8 ksの間保持しながら、加熱表面の元素濃度をAESで分析し、その濃度の経時変化を調べた。試験片の表面温度は、輻射温度計を用い測定した。

5. 析出物の同定

析出物の組成および粒子の分散状態は検鏡試料の1 mm²の領域をX線マイクロアナライザー(EPMA)により2視野を測定して調べた。微小な析出物の同定は、検鏡試料を有機溶媒液中で電解腐食し析出物を露呈させた抽出レプリカを用意し、エネルギー分散X線分光(EDX)を装備した透過型電子顕微鏡

(TEM)により行った。なお、Al 添加の試料 2CA12 については、 $0.1\ \mu\text{m}$ 程度の微小領域の分析が可能な高分解能 AES 装置を用い、酸化物とその酸化物上に析出した微小析出物を分析した。

III. 実験結果

1. 破面遷移温度に及ぼす添加元素の影響

破面遷移温度 (FATT) に及ぼす C と P の影響を Fig. 1 に示す。C 量の増加により FATT は低下するが、P 量の多い場合はその低下幅は小さい。

脱酸力の強い Mn, Al, Ca, Ti の添加により, Fig. 2 に示すように FATT は顕著に低下する。特に Ca の場合は, 2 mass ppm の微量添加 (2CCaP) にもかかわらず, FATT は 313 K まで低下し, 顕著に靱性が改善される。なお, Ca は溶鉄へ Ca-Si 合金を用い添加したが, この方法では, Ca 添加量は 2 mass ppm が限界であった。

0.25 mass% の Al 添加 (2CA11) により FATT は 233 K まで低下する。この理由を明らかにするために, シャルピー試験で脆性破壊させた試料の破壊様式を SEM 観察した。Fig. 3 はその典型例であり, FATT が最も高い試料 2C2 は, Fig. 3(a) に見られるように, 粒界破面率が 100% である。一方, FATT が最も低い Al 添加した試料 2CA12 の破面 (Fig. 3(b)) には, 粒界破面は僅かしかみられず, ほぼ全面がへき開破壊を呈している。これらの破面から粒界破面率を求め, FATT との関係調べた。Fig. 4 に示すように, 粒界破面率の増加に伴い FATT が上昇する傾向がみられる。

FATT は α 粒径にも影響されるので図中に α 粒径を付記した。粒界破面率と FATT とが直線関係にある試料の α 粒径はほぼ同一であるが, 粒界破面率が 0% 近傍の試料について, 直

Fig. 1 Effect of C and P contents on fracture appearance transition temperature (FATT (K)), specimens: 2C1, 2C2, 3C, 4C1 and 4C2 contain 0.004 mass% P (○), and 2CP and 4CP, 0.030 mass% P (●).

Fig. 2 Effect of Mn, Al, Ca and Ti contents on FATT (K).

線の上方にはずれた試料 4C2 の α 粒径は $1.7\ \text{mm}$ と粗粒であり, 下方にはずれた Al 添加の試料 2CA12 は $56\ \mu\text{m}$ と細粒である。つまり, α 粒径が小さいほど FATT が低下し靱性が向上する傾向はここでも認められる。しかし, 試料 4C2 より粒径の小さい $410\ \mu\text{m}$ の場合に FATT が著しく高い場合もあり, Fig. 3 の直線関係部分も含めて粒径以外の要因, つまり不純物元素によって粒界脆化が支配されていると考えられる。

2. 粒界偏析に及ぼす添加元素の影響

Fig. 5 に, FATT が 473 K と高い 0.002 mass% C の試料 2C1, および FATT が 233 K と低い Al 添加の試料 2CA11 の粒界破面の AES スペクトルの一例を示す。試料 2C1 の粒界破面には S の高い濃度を示す AES ピークと C と N のピークが検出された。S 濃度を AES ピーク高さで元素間の AES 相対感度係数⁽⁷⁾から算出すると, その濃度は 5.7 at.% にも達している。一方, Al 添加試料 2CA11 の粒界破面の S ピーク高さは著しく小さく, N ピークは消失している。なお, 両試料ともに多量の酸素を含有しているにもかかわらず, 粒界破面の酸素ピーク高さは極めて小さいことがわかる。

同様の方法で C を添加した試料やこれらに P を添加した試料についても粒界破面を AES 分析した。なお, 粒界の S, C, P, N 濃度は Ar スパッタリングにより粒界面から深さ方向に急激に減少し, これらの元素が消失する深さはおよそ 1 nm であったので前記の濃化を粒界偏析と見なした。

Fig. 6 には, C 量に対して粒界偏析 S, C, N の濃度がどのように変化するかを示す。C の 0.002 から 0.004 mass% への増加により, 粒界 C 濃度は 8.8 at.% から 13.3 at.% に増加する。これに対して, 粒界 S 濃度は 5.7 at.% から 2.6 at.% に低減する。一方, C が 0.002 mass% でも, Al 添加 (2CA11) により粒界 S 濃度は著しく低減し 1.0 at.% になる。また, Al 添加試料での粒界 C 濃度は 10.5 at.% であり, C 量 0.002 mass% (2C1) の試

Fig. 3 Scanning electron micrograph of fractured surface of Charpy tests specimens. (a): specimen 2C2, (b): specimen 2CA12.

Fig. 4 Relationship between FATT (K) and fraction of intergranular fracture (%), specimens: 2C1, 2C2, 2CP, 4C2, 2CMnP, 2CA12, 6CA1P, 2CCaP and 2CTiP. Grain size (μm) of α -phase is shown at the each point.

料での粒界C濃度は8.8 at.%であるから、Al添加により粒界C濃度は2 at.%ほど増加したことになる。注目すべき点は、Al添加試料(2CA11)ではNの粒界偏析は皆無となり、試料のB含有量が1 mass ppmと微量であるにもかかわらず、1.3 at.%のBのピークが認められることである。他の試料の粒界には、Bは検出されていない。

Fig. 7, Fig. 8には粒界S、C濃度とFATTとの関係を示す。FATTは粒界S濃度の増加に伴い単調に上昇する傾向を示すが(Fig. 7)、粒界C濃度との相関は認め難い(Fig. 8)。FATT

Fig. 5 AES spectra from intergranular fractured surface for specimens 2C1 (a) and 2CA11 (b).

を支配する要因は主にSの粒界偏析にあるものと推察される。なお、Al添加以外の試料の粒界にはNも偏析している。しかし、本研究で用いた試料においてはN含有量を約20 mass ppm(試料2C1, 4C1)から2 mass ppm(試料2C2, 4C2)に低減してもFATTの変化は極く僅かであることから、粒界偏析Nによる脆化は生じないものと考えられる。

Fig. 6 Effect of addition of C and Al on the concentration of each element (S, C, N, B) at grain boundaries, specimens: 2C1, 3C, 4C1 and 2CA11.

Fig. 7 Relationship between FATT (K) and the concentration of S at grain boundaries, specimens: 2C1, 3C, 4C1 and 2CA11 contain 0.004 mass%P (○), and 2CP and 4CP, 0.030 mass%P (●).

3. 析出物の分散状態と結晶構造解析

脱酸元素の Mn, Al, Ca, Ti 添加による靱性向上効果は添加元素により生成する酸化物および硫化物に起因するものと考えられる。そこで、これらの酸化物、析出物の組成とその粒子の分布形態を EPMA と高分解能 AES により、また結晶構造を TEM 観察により調べた。

EPMA の元素像から測定した酸化物などの粒子の分散個数を Fig. 9 に示す。C 量を 0.002 mass%C (試料 2C2) から、0.004 mass%C (4C2) に増加させると粒子の個数は減少する。

Fig. 8 Relationship between FATT (K) and the concentration of C at grain boundaries, specimens: 2C1, 3C, 4C1 and 2CA11 contain 0.004 mass%P (○), and 2CP and 4CP, 0.030 mass%P (●).

Fig. 9 Effect of C, Mn, Al, Ca and Ti addition on the number of dispersed oxides and precipitated particles measured by EPMA.

この酸化物は電子線回折から FeO と同定され、10個に 1 個程度の頻度で FeO 内から Si (Si 酸化物), Al (Al 酸化物) とが検出された。電解鉄を素材として真空溶解した場合、この Si と Al 量は電解鉄の含有量より 1 桁増加しており、これらはつ

Fig. 10 EPMA image of oxygen (FeO) in specimen 2C2.

Fig. 11 EPMA images of Al (a) and S (b) in the same field of specimen 2CA12.

ばから混入したものと考えられる。なお、EPMA 測定により得られた酸素像(酸化物粒子)の分布は Fig. 10 および Fig. 11 に示すように一様に分散している。他の試料においても、酸化物は固相析出ではなく溶鉄中か凝固時に晶出する場合に見られる一様分散、分布形態であった。

Mn を添加した試料 2CMnP では MnO(酸素像)とみられるほとんどの粒子が Mn-O-S 複合体として存在することを示唆する EPMA 像が得られている。Mn と S 像が合致した単独の MnS に相当する像は検出されなかった。

Al 添加の試料 2CA12 の場合には、Al 酸化物粒子数は極端に低下し、そのほとんどが Al-O-S 複合体として存在することを示唆する EPMA 像が得られている。Fig. 11 は同一視野の Al と S の EPMA 像である。例外的に Al 単独の粒子が認められるが、Fig. 9 に示したように粒子から検出される Al, O, S の像はほとんど合致しており Al 酸・硫化物の形成を示唆している。なお、Al 添加により晶出した粗大な Al_2O_3 は溶製過程で浮上分離されたものとみられる。

この Al-O-S 複合体粒子を高分解能 AES により分析した結

果を Fig. 12 に示す。中心部の Al 酸化物には Mg が検出され (Fig. 12, (a)-1), その粒子の外周上には $0.1 \mu\text{m}$ 幅で S 濃度の高い領域が存在し、硫化物と判断される (Fig. 12, (a)-2)。この部位からは S の他に Mg および N が検出される。また、別の視野の Al 酸化物の外周上には N 濃度の高い領域が存在し、この部位からは S も検出され、Al 窒化物・硫化物の複合体と考えられる (Fig. 12, (b))。なお、この析出物の Al の AES ピーク形状は Al 酸化物からのそれとは明らかに異なっている。

つぎに、Al, Mg, O と S が検出された複合析出物について TEM 観察を行い、電子線回折により結晶構造を同定した。Fig. 13 に示すように、析出物の中央部は Al を主成分とした Mg を含む複合酸化物であり、たとえば $(\text{Al}, \text{Mg})_x\text{O}$ と表記できる。この粒子上の微細析出物は面心立方で、その格子定数、 $a=0.52 \text{ nm}$ の MgS (JCPDS カード 35-730) であることが明らかになり、この硫化物の析出により S の粒界偏析が抑制された可能性がある。ただし、 $(\text{Al}, \text{Mg})_x\text{O}$ についてはその結晶構造は同定できなかった。また、他の $(\text{Al}, \text{Mg})_x\text{O}$ 粒子上で検出された N と Al および S からなる析出物 (Fig. 12(b)) についても同定できなかったので、単に Al(N, S) と表記することにする。

Ca 添加試料 2CCaP の酸化物粒子数は多い。これらのなかで粒子数は少ないが、Ca, O, S, P 像が合致した EPMA 像が得られる粒子が存在する。これは Ca-O-S-P の複合体の存在を示唆するものであり、この粒子について、抽出レプリカを作製し TEM 観察を行った。しかし、P の存在は確認できなかった。これがカルシウムリン化物である場合は、水と反応し易いため抽出レプリカ作製過程の電解抽出中に分解消失したものと考えられる。

4. S の表面偏析に及ぼす Al の影響

Al 添加による S の粒界偏析の抑制効果を明らかにする目的で、AES 装置内で試料を 773 K に加熱保持しながら、試料表面に偏析する元素を AES 分析した。Fig. 14 に示すように、試料 2C2 においては、保持時間に対し S 濃度は急峻に増加し飽和するが、Al 添加試料 2CA12 では、まず P が偏析し、時間の経過とともに S が緩やかに濃化する。この S の飽和濃度は試料 2C2 に比べ半減している。この違いは、Al 添加により固溶 S が固定され、S の表面への拡散が明らかに抑制されたことを示している。なお、C と N の表面偏析濃度は両試料ともに 3 at.% 以下であり、加熱保持中の増加も見られなかった。

IV. 考 察

超高純度の鉄において、酸素の粒界偏析による粒界脆化は小さいことが木村⁽¹⁾により実証されている。本研究で用いた酸素濃度の高い電解鉄ベースの純鉄においても、粒界に検出される酸素は少なく (Fig. 5)、粒界破壊の主因は酸素ではないこと、S の粒界偏析濃度とシャルピー試験による FATT との相関から、純鉄に微量含まれている S の粒界偏析が粒界脆化の主因であることが明らかになった (Fig. 7)。粒界偏析 S は C および Al の添加により低減し、これにより FATT が低下する。また、硫化物生成元素でもある脱酸素元素 Mn, Ca, Ti の微量添加

Fig. 12 High resolution AES spectra from sulfides and nitride-sulfides on Al-oxide. S, N; AES image of S and N on Al-oxide.

Fig. 13 Electron micrograph of precipitates of MgS on (Al, Mg)·O in specimen 2CA12 by extraction replica (a), electron diffraction pattern on MgS (b), EDX of MgS (c) and (Al, Mg)·O (d).

Fig. 14 Effect of Al addition on the segregation behavior of S and P to the surface at 773 K observed by AES.

により FATT が大幅に低下し靱性が向上する結果も得られた (Fig. 2). C, Al は鉄中において、硫化物を生成しにくいので、単純に硫化物の生成により固溶 S が低減し、粒界偏析が減少するとの考えでは統一的な説明はできない。この場合、電解鉄に多量含まれている酸素により生成する酸化物粒子が硫化物の優先核生成サイトとして機能し、この析出により固溶 S が減少し、S の粒界偏析が抑制されるものと考えられる。このような視点から、特に粒界偏析元素 S に焦点を絞って以下に考察を進める。

1. Al 系酸化物による S の粒界偏析抑制

純鉄の粒界脆化が Al 添加により抑制されるのは、Al が酸化物を生成し、固溶酸素を固定するためと考えられていた⁽⁸⁾。のちに、Jolly と Goux⁽²⁾はこの粒界脆化は S に起因していること、S による粒界脆化は Al 添加により防止されることを報告しているが、その機構については明らかにされていない。これに対し本研究により、Al 添加の効果は S の粒界偏析の抑制に起因していることが明らかになった (Fig. 6)。また、Al 添加試

料では、AES 装置内での加熱実験において、S の表面偏析が抑制されることが確認された。

Al の硫化物が容易に析出できるならば、一種の scavenging 効果として粒界脆化抑制の説明は容易である。Al は強力な脱酸剤であり Al_2O_3 として酸素を固定する。また、S を固定する硫化物としての Al_2S_3 の存在も報告されている⁽⁹⁾。これに対し、本研究では、Al 添加試料の TEM 観察および高分解能 AES により $(\text{Al}, \text{Mg})_x\text{O}$ 上に大きさ $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の MgS と $\text{Al}(\text{N}, \text{S})$ が析出していることを確認した (Fig. 12, Fig. 13)。また、EPMA 測定においても Al, O, S が高い頻度で重畳し、 Al-O-S 複合体の存在を示した (Fig. 9)。これらの結果は、粒内に分布した $(\text{Al}, \text{Mg})_x\text{O}$ (Mg はるつぽから混入した不純物) が析出物の優先析出核として作用し、MgS, $\text{Al}(\text{N}, \text{S})$ の生成を促進して、固溶 S を減少させ、その結果、S の粒界への偏析を抑制することを示唆している。

Takamura と Mizoguchi⁽⁶⁾はオキサイドメタラジの概念として、酸化物粒子が陽イオン空孔を含む場合には、その陽イオン空孔を介し地鉄中の金属元素が拡散浸透し、局部的に原子結合が形成され、その結果、この酸化物粒子が析出物の優先析出核となることを提言している。この原理によれば、酸素イオン空孔を含むコランダム構造をもつ Al_2O_3 単独では硫化物等の優先析出核とはなり得ない。しかし、本報で観察された $(\text{Al}, \text{Mg})_x\text{O}$ の場合は、硫化物の析出核として機能することが可能となる。すなわち、 MgO と Al_2O_3 とはスピネル構造の固溶体として $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を生成するといわれ⁽¹⁰⁾、また MgO の 2 価の Mg^{+2} を Al_2O_3 の 3 価の Al^{+3} が置換すれば、 MgO には陽イオン空孔が形成される。したがって、本研究の場合、Mg は意図的には添加していないが、Al 添加によりマグネシアるつぽから還元され溶鉄に混入した Mg と、すでに溶鉄中に生成している Al_2O_3 とが反応し、 Al_2O_3 の外郭に陽イオン空孔を含むスピネル酸化物 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を生成したのと考えられる。その後の熱処理過程で、この酸化物中の陽イオン空孔を介し、 Mg^{+2} と Al^{+3} が粒子の表面へ拡散し、これらの陽イオ

ンと S, N とがこの粒子界面で化合し, MgS , Al(N, S) を核生成したものと考えられる。

本研究で観察した $(\text{Al, Mg})_x\text{O}$ がスピネル構造の $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ であるかはまだ確認できていないが, AES 観察におけるこの $(\text{Al, Mg})_x\text{O}$ からの Al ピーク形状 (Fig. 12, (a)-1) はコランダム構造の Al_2O_3 から得られたもの⁽⁷⁾とは明らかに異なることから, 少なくとも Al_2O_3 単独とは異なる別の Al 系酸化物であることは明らかである。

2. Mn, Ca, Ti 系酸化物の影響

Mn, Ca, Ti は陽イオン空孔型酸化物生成元素であると同時に硫化物生成元素でもある。

たとえば, Mn は容易に硫化物を生成し固溶 S を固定する。本研究に用いた試料には Mn 無添加材にも不純物として最大で 0.004 mass% の Mn が含まれ, この Mn が MnS を生成すると仮定すれば化学量論的には 0.002 mass% の固溶 S が固定されたことになる。しかしながら, Mn, O, S の複合体と見られる Mn の化合物は Mn 添加材 (2CMnP) においてのみ確認されている (Fig. 9)。前述の $(\text{Al, Mg})_x\text{O}$ の場合に準じて推論すれば, 酸素濃度の高い溶鉄に Mn を添加した場合には, まず MnO が形成され, $(\text{Al, Mg})_x\text{O}$ の場合と同様に MnO 中の Mn^{2+} イオンの外方拡散により MnO 表面に MnS が形成される可能性がある。

Ca 添加材においては, Ca 酸化物個数は酸化物総数のおよそ 3 分の 1 であり (Fig. 9), これらの Ca 酸化物には S が重畳している。Ca 添加試料 2CCaP の Ca 含有量は微量であり固溶 S を CaS として固定するには化学量論的には不十分である。それにもかかわらず S をほとんど完全に固定する機構については不明であるが, その一端を説明し得るものとしてつぎのように考えられる。Ca が微量で効果を発揮しているのは, 酸化物粒子の最外郭のみに陽イオン空孔型の Ca 酸化物を形成し有効表面積を大きくしていることが考えられる (中央部は Si 系酸化物が多い)。この複合酸化物が Al 添加の場合と同様な機構で硫化物の優先析出核サイトとして機能するものとみられる。さらに Ca と S は化学的な親和力が強いので Ca 酸化物界面に多くの S を偏析させることも考えられる。また, 酸化物上にはリン化合物も複合析出しており, Ca 酸化物は固溶 S と P を同時に結晶粒内に固定できることを示唆している。

Ti 添加材においては, 溶鉄に Ti を添加した際, 酸素と結合して浮上除去されたので, Ti 酸化物とみられる粒子個数は少ない (Fig. 9)。この場合も, Ti 酸化物が TiO あるいは Ti_2O_3 であれば陽イオン空孔型酸化物であり, $(\text{Al, Mg})_x\text{O}$ の場合と同様にして S を, さらに P を固着する可能性がある。

3. FeO と S の粒界偏析

酸素含有量の多い電解鉄を素材として溶製した本研究の試料には, 多数の FeO が生成している (Fig. 10)。また C 含有量の増加により, 溶製中の脱酸効果により酸化物粒子数は減少するが, 酸化物の組成は変化せず FeO であった。また, 硫化物の生成も認められず, Fe と O および S は同一粒子から検出されることもなかった。これらのことからみて, 晶出した FeO は, $(\text{Al, Mg})_x\text{O}$ とは異なり硫化物の優先析出や S を固溶する機能

をもたないことになる。この場合, FeO は $(\text{Al, Mg})_x\text{O}$ と同様に陽イオン空孔を含む酸化物であり, Fe^{2+} の拡散は可能ではある。しかし, FeO の周辺はすべて Fe マトリックスであり FeS を形成するとしても FeO 中の Fe^{2+} の拡散は不要であり, しかも Fe と S との結合力が弱いので FeO を核にした S の固着が生じないものと考えられる。

4. 粒界脆化に及ぼす S の影響

B は添加していないが全試料に不純物としての B が含有されており, Al 添加材 (2CA11) の粒界には 1.3 at.% の B が偏析していた。周知のごとく, 鉄中での B は BN として固定され易い。しかし, Al 添加により N が AlN として完全に固定され, BN の生成が阻止されれば, 大部分の B が固溶 B となる。つまり, このような現象が起こる Al 添加材の場合についてのみ B の粒界偏析が可能となる。この粒界偏析 B は P の粒界偏析を低減する効果があるといわれており⁽¹¹⁾, S の粒界偏析に対しても同様な効果があると仮定し, 加えて, 粒界偏析 B による粒界結合力の増加⁽¹²⁾を考慮すれば, B による粒界脆化防止機能も考えられる。Liu ら⁽¹²⁾は高純度鉄において, B および C の粒界偏析量 1 at.% の増加により FATT が各々 20 K, 10 K 低下する結果を示している。この粒界偏析 B および C 量と FATT の関係を用い, 基準となる 0.002 mass% C 試料と Al 添加試料における B, C, S の粒界偏析濃度 (Fig. 6) から Al 添加材での粒界偏析 B, C, S が FATT に及ぼすそれぞれの寄与について概算してみた。ここで, Al 添加により粒界偏析 B は 1.3 at.%, C は 1.7 at.%, 各々増加する。一方, 粒界偏析 S は 4.7 at.% だけ低減する。これらの値から Al 添加における粒界偏析 B と C による FATT の低下幅を求めると, それぞれ B により 23 K, C により 17 K であり, 合計 40 K となる。また, Al 添加による FATT の低下幅は 240 K であるので, C, B の粒界偏析による FATT の低下幅 40 K を差し引いた 200 K が粒界偏析 S 量 4.7 at.% の低減による FATT の低下幅である。これから粒界偏析 S の 1 at.% の低減により FATT は 43 K 低下することが分かる。概算ではあるが, この結果から本研究において, Al 添加による FATT の低下は $(\text{Al, Mg})_x\text{O}$ の形成により生じた粒界偏析 S の低減による寄与が大きいと推論される。

V. 結 言

電解鉄ベースの純鉄 (C 含有量 ~ 0.002 , O 含有量 ~ 0.015 , S 含有量 ~ 0.006 mass%) において, S による粒界脆化は微量の脱酸元素 (Mn, Al, Ca, Ti) の添加により改善される。本研究ではこの機構解明を目的とし, 粒界破面の表面分析および酸化物, 硫化物の同定などを行い, 各種酸化物が不純物元素の粒界偏析に及ぼす影響を検討した。得られた結果を以下に要約する。

(1) 不純物として含まれる S がフェライト粒界に偏析し, 著しい粒界脆化を生じる。微量の C および Al 添加等による脆化の改善はいずれも S の粒界偏析の抑制に起因している。

(2) Al 添加による S の粒界偏析の抑制効果は, 溶鉄中に晶出した Al_2O_3 と不純物として混入した Mg が反応して生成し

た $(\text{Al}, \text{Mg})_x\text{O}$ にSが固定されることによって生じる。この $(\text{Al}, \text{Mg})_x\text{O}$ は陽イオン空孔型の酸化物で、この空孔を介し酸化物内の Mg^{2+} と Al^{3+} は粒子界面へ拡散し、同時に母相からその界面へ偏析してくるS、Nと化合し、粒子上に MgS 、 $\text{Al}(\text{N}, \text{S})$ を優先核生成させるものと推論できる。

(3) Mn, Ca, Tiも陽イオン空孔型酸化物を形成するので、これらの元素の添加によるS粒界偏析抑制の効果についても、 $(\text{Al}, \text{Mg})_x\text{O}$ の場合と類似の機構が考えられる。すなわち、鉄中に分散晶出した、これらの陽イオン型酸化物(MnO , CaO , TiO , Ti_2O_3)は硫化物の優先析出核として機能する可能性をもつ。またMn, Ca, Tiのリン化物も知られているので、Sの場合と同様にPを固定する効果も想定できる。

(4) FeO も陽イオン空孔型であるが、 FeO は硫化物の優先析出核作用をもたない。これは FeO がマトリックスと同一元素であり、 FeO の存在はマトリックスのFeに対し何らかの特異性をもたないためと考えられる。

(5) C添加によるSの粒界偏析抑制は上述の機構とは異なり、粒界におけるSとCのsite competition機構⁽³⁾で説明できる。なお、粒界脆化の軽減については、Sの粒界偏析の抑制に加え、C, Bの粒界結合力の増加の効果も寄与しているものとみられる⁽¹²⁾。

最後に、本実験結果がオキサイド・メタラジの概念により説明可能であるとの有益な御助言を賜った京都大学名誉教授・

故 高村仁一博士に深く感謝の意を表します。また、酸化物、析出物の電子線回折にご助力いただいた、新日本製鐵(株)先端技術研究所・船木秀一氏に謝意を表します。

文 献

- (1) 木村 宏：日本金属学会会報，**24**(1985)，376.
- (2) P. Jolly and C. Goux: Mem. Sci. Rev. Met., **66**(1969), No. 9, 605.
- (3) S. Suzuki, K. Abiko S. Tanii and H. Kimura: Met. Trans., **18A**(1987), 1109.
- (4) 武智 宏：日本金属学会会報，**30**(1991)，677.
- (5) N. Takahashi, M. Shibata, Y. Furuno, H. Hayakawa, K. Kakuta and K. Yamamoto: Proc. of Conf. on Metallurgy of Continuous-Annealed Sheet Steel, AIME, (1982), 133.
- (6) J. Takamura and S. Mizoguchi: Proc. 6th Int. Iron and Steel Congress, Nagoya, **1**(1990). 591 [ISI].
- (7) P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber and N. C. MacDonald: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries Inc., (1972).
- (8) J. R. Rellik and C. J. McMahon, Jr.: Met. Trans., **1**(1970), 929.
- (9) 第3版鉄鋼便覧I，鉄鋼協会編，(1981)，11.
- (10) A. M. Alper, R. N. McNally, P. G. Ribbbe and R. C. Doman: J. Am. Ceram. Soc., **45**[6](1962), 264.
- (11) C. M. Liu, T. Nagoya, K. Abiko and H. Kimura: Met. Trans., **23A**(1992), 263.
- (12) C. M. Liu, K. Abiko and H. Kimura: Met. Trans., **23A**(1992), 1515.