溶接時の α/γ 変態によって生じるりんの粒界偏析

—Cr-Mo 鋼熱影響部の低延性クリープ破壊に関する研究 (第3報)—*

玉置 維昭**, 鈴木 実平***, 川上 博士***, 渡邊 靖之****

Phosphorus Segregation in Grain Boundary Induced by α/γ Transformation during Welding —Study of Low-Ductility Creep-Fracture in HAZ of Cr-Mo Steels (Report 3)—

by Koreaki TAMAKI**, Jippei SUZUKI***, Hiroshi KAWAKAMI*** and Yasuyuki WATANABE****

Two types of intergranular fractures (type I and II) were observed in the specimens after the creep-rupture test on the synthetic HAZ of Cr-Mo steel. The types I and II fractures, respectively, may be induced by the weld-thermal-cycle, and by some mechanism of secondary segregation. The authors assumed that the type I fracture will be brought about by the segregation induced by the α/γ transformation (“the transformation-induced segregation”) during welding. The possibility of arising the transformation-induced segregation was examined by the experiments on the synthetic HAZ and also by the calculations. The grain boundaries of prior-austenite was analyzed by using two methods; “the EDX analysis in a micro-region” and “the grain boundary etching method”. The experimental results informed that phosphorus was concentrated in the grain boundary at the time when the α/γ transformation occurred. The greater the heating rate, the larger the quantity of phosphorus in grain boundary. The segregation of phosphorus will be induced by a great heating rate such as 1000 K/s. The mechanism of this type of segregation could be explained from the view point of the distribution of phosphorus in transformed phase (austenite) and original one (ferrite). Phosphorus is accumulated at the α/γ interface as the distribution coefficient k_0 ($= [P]_\gamma/[P]_\alpha$) is smaller than the unit.

Key Words: Phosphorus segregation, grain boundary, weld-thermal-cycle, α/γ transformation, micro EDX analysis, distribution coefficient, α/γ interface.

1. 緒 言

Cr-Mo 鋼再現 HAZ 試験片のクリープ破断試験を行ったとき、試験片は低延性の状態で破壊する^{1,2)}。この場合の破壊は旧オーステナイト粒界に沿って起き、その破壊様式は2種類に分類される^{1,2)}。その一つは0.1から100 hの短時間域で試験片が破断したときに現れるものであり、長時間域では消失する。いま一つは1000 h付近の長時間域ではじめて現れるものである。前者がSR処理によって完全に消失するのに対し、後者はSR処理後にも現れる場合が多い^{1,2)}。

このような観察結果から、短時間域の低延性破壊は溶接

時に生じた不純物の粒界偏析に起因するものであり、長時間域のそれは、短時間域まで維持されていた粒界偏析が消失したあと、二次的に生じた粒界偏析に起因するものと想定される。

本研究は、溶接の際に起きる不純物の粒界偏析機構について検討したものである。溶接による粒界偏析の発生機構として、これまで二つの説が提示されている。一つは、鋼が加熱されてオーステナイト化したあとの急冷過程において、粒界偏析が起きるという説である³⁾。この説では、オーステナイト領域での冷却過程についてD. McLeanの平衡偏析説⁴⁾を適用することにより、りんなどの不純物が粒界に濃縮する過程を説明しようとしている。

もう一つの説では、鋼がオーステナイト領域まで加熱されたときに、粒界液化を生じて、その粒界へのりんの濃縮が起きること、および粒界が凝固するときにさらに粒界りんの濃度が高められることをあげている⁵⁾。

しかし前者は計算によってその可能性を提示したものであり、実験的には確証されていない。また後者の場合、その適用範囲が、局所的な溶融が実際に見られる領域、すなわちボンド部近傍に限られることになる。

本著者らの考えかたは、これらの説とは本質的に異なり、鋼がオーステナイト領域まで加熱される過程でHAZの全

*原稿受付 平成12年1月17日 平成8年度秋季全国大会で発表

**正 員 三重大学工学部(現:三重大学名誉教授) Member, Faculty of Engineering, Mie University (Present Situation: Prof. Emeritus of Mie University)

***正 員 三重大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Mie University

**** 三重大学大学院(現:ブラザー工業㈱) Graduate Student of Mie University (Present address: Brother Industries, Ltd.)

領域で必然的に起きる現象, すなわち α/γ 変態に着目したものである. 本研究では, 溶接時の α/γ 変態によってりんが粒界に濃縮する過程を実験的に調査し, その結果を計算によって考察した.

本研究の結果は, 短時間域で生じる低延性クリープ破壊ならびにこれに類似の現象である再熱割れの発生機構を解明するための基礎的資料を与えるものと考えられる.

2. HAZ 試験片におけるりんの粒界偏析

HAZ 試験片について, 旧オーステナイト粒界における不純物の偏析状況を実験的に調査し, 溶接熱サイクルによって粒界破壊が引き起こされることを確かめた. 本研究では代表的な不純物として, りんを選んだ.

2.1 粒界偏析の検出における問題点

結晶粒界の不純物濃度の測定法として, オージェ電子分光分析法³⁾がひろく用いられている. この分析法は, 試験片を液体窒素の温度で衝撃破断させ, そのときに現れる結晶粒界面上の元素濃度を半定量的に分析するものである. しかしこの分析法は HAZ 試験片には適用できない. それは HAZ 試験片を液体窒素温度で破断させた場合, へき開破面を生じるのみで, 粒界破面が現れないためである⁶⁾.

そこで本研究では, 試験片の切断面上の結晶粒界について粒界りん濃度を求めた. 切断面上の結晶粒界の分析法として, 微小領域 EDX 分析法および粒界腐食法^{7,8)}を使用した. なお前者は本実験のために新たに考案したものである.

2.2 微小領域 EDX 分析法による粒界りん濃度の分析方法

結晶粒界の微小領域を次の手法で EDX 点分析する (Fig. 1).

(1) 試験片の切断面を研磨し, 次の腐食液で旧オーステナイト粒界を現出させる (Fig. 1(a)).

ピクリン酸飽和水溶液 (A 液) および 3% ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 (B 液) の 4 : 6 混合液, 使用直前に混合する.

腐食温度および時間は 298 K, 10~40 min とする.

(2) 現出した旧オーステナイト粒界のごく近傍で, 粒界を挟む位置に微小硬度計により一対の圧痕をつける (Fig. 1(a)). 次に粒界像が消えるまで試験片表面を再度研磨する (Fig. 1(b)).

(3) 圧痕の間の中央部を 70 nm 間隔で EDX 分析する. 分析条件は次のとおりである. 加速電圧 15 kV, SEM 倍率 30000, 分析時間 50 sec, 1 つの分析スポットの大きさ約 10 nm.

(4) 鉄およびりんの特性 X 線のエネルギー値はそれぞれ 6.40 および 2.01 keV であるが, 実際の EDX 分析にはある広がりをもったピークとして観測される (Fig. 2). そこで

Fig. 1 Procedure of EDX analysis on a micro-region across a grain boundary.

Fig. 2 Determination of X-ray intensity of an element, I_e ($=I_{mes}-I_{bg}$).

それぞれ 6.18~6.64 および 1.09~2.18 keV の範囲 (Fig. 2 の $E_1 \sim E_u$) における計測数を積分して, それぞれ積分 X 線強度 $I_{mes,fe}$ および $I_{mes,p}$ を求める. さらにバックグラウンドの積分 X 線強度 I_{bg} を Fig. 2 のように求め, それを差し引いたものをそれぞれ真の積分 X 線強度 I_{fe} または I_p とする.

(5) 高りん鉄中に存在する Fe_3P 粒子のりん濃度 (15.6 mass%P) を基準値として, I_p/I_{fe} 比から粒界りん濃度を求める.

2.3 HAZ 試験片の粒界りん濃度

21/4Cr-1Mo 鋼による HAZ 試験片を粒界りん濃度の分析に供した。

りん濃度の測定結果の2例を Fig. 3 に示す。粒界のりん濃度は約0.3 mass%であってきわめて高くバルク濃度(0.004 mass%) の約80倍となっている。

溶接熱サイクルによって新たに生じるオーステナイト粒界の位置は後述(3.3節)のように、受入れ材における粒界とは全く別の位置である。すなわち、Fig. 3 の粒界濃度(0.3 mass%) は、受入れ材の旧オーステナイト粒界のりん濃度を受け継いだものではなく、フェライト基地のりん(0.004 mass%)が濃縮した結果、新たに生じたものと考えられる。ここで溶接熱サイクルによって生じると考えられるりんの粒界偏析を「溶接によるりんの粒界偏析」とよぶ。

溶接による粒界偏析には、溶接時の α/γ 変態が直接関与していると考えられる。以下「溶接時の α/γ 変態によるりんの粒界偏析」の発生機構を検討する。

3. 溶接の際の急速加熱が α/γ 変態過程におよぼす影響

溶接時のような急速加熱による場合、従来から知られる

Fig. 3 Phosphorus segregation in grain boundary induced by weld-thermal-cycle; result of EDX micro-analysis.

徐加熱の場合とはことなる α/γ 変態が起きるかも知れない。この点を確認めるために次の実験を行った。

3.1 実験方法

供試材として Table 1 の11/4Cr-1/2Mo 鋼を受け入れのままの状態(フェライト+パーライト組織)で使用した。この鋼板から採取した試験片を0.05 K/sから1800 K/sの加熱速度で975 Kから1325 Kの温度まで昇温し、直ちに水冷した。

加熱速度500 K/s以下の場合は、炉中加熱方式および高周波誘導加熱方式(市販装置による)を採用した。この場合の試験片として $\phi 6 \times 50$ mmの棒状のものをを用いた。試験片の冷却速度は約300 K/sである。

加熱速度1800 K/sの場合は、直接通電加熱方式(プログラム制御式; 試作装置)を採用した。この場合、 $0.5 \times 5 \times 70$ mmの薄鋼片の試験片を用い、これを大型の銅製チャックに固定して、通電した。試験片の熱膨張によって試験片が変形するのを防ぐため、片方のチャックには、スライド機構が付けられている。この場合の冷却速度は約500 K/sである。

水冷後の試験片について硬さ試験および顕微鏡観察を行い、オーステナイト(室温ではマルテンサイト)の生成量を測定して、 α/γ 変態の開始および終了温度を求めた。さらに一連の顕微鏡組織写真をもとに、オーステナイト結晶粒の生成、成長過程を追跡した。

3.2 α/γ 変態温度におよぼす加熱速度の影響

Fe-Cr-Mo-C系平衡状態図におけるFe-1.25%Cr-0.5%Moの切断面を、Fe-Cr-C系⁹⁾およびFe-Mo-C系状態図¹⁰⁾から推定して、Fig. 4に示す。図中のCarbideはCr, MoまたはFeの炭化物を示す。本実験試料(0.15 mass% C)を加熱したとき、平衡状態では図の A_{e1} の温度で α/γ 変態が開始し、 A_{e3} の温度で終了する。

加熱速度を変えたときの変態開始および終了温度(A_{c1} , A_{c3} at each heating rate)を、それぞれ Fig. 5(a)の印 $\uparrow$ および $\downarrow$ 印で示す温度として求めた。なお、平衡状態と記したプロットは、50 K/sで所定の温度まで昇温して、1 h 保持後水冷した試験片によるものである。

このようにして求めた変態開始および終了温度と加熱速度との関係を Fig. 5(b)に示す。Fig. 5(b)から次のことがわかる。

(1) 加熱速度の対数値が増加すると、変態開始および終

Table 1 Chemical compositions of Cr-Mo steels (mass%).

Steel type	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
2 1/4Cr-1Mo	0.15	0.12	0.52	0.004	0.001	2.40	1.05
1 1/4Cr-1/2Mo	0.15	0.28	0.57	0.011	0.009	1.09	0.55

Fig. 4 Equilibrium diagram of Fe-Cr-Mo-C system; a cross-section at 1.25%Cr-0.5%Mo.

了温度がともに上昇する。変態温度の上昇は、加熱速度20 K/s以上の領域において著しい。

(2) 変態温度は加熱速度とともに単純かつ連続的に上昇するだけであって、少なくとも実験の範囲（加熱速度1800 K/s以下）では、不連続な変化は見られない。

(3) 変態完了後の試験片を顕微鏡観察したところ、加熱速度1800 K/sの場合であっても、オーステナイト（後のマルテンサイト）中に炭化物粒子が見られなかった。このことはオーステナイトができるときに、少なくとも、炭化物中のFeおよびCの拡散が起きたことを示唆している。

(4) 以上のことから、この実験範囲における急速加熱条件下の α/γ 変態は、平衡状態の場合と同様に鉄原子の拡散によって起きるもの（拡散変態）であって、格子変態のような非拡散変態は起きないと考えられる。

(5) すなわちアーク溶接時の急速加熱（加熱速度1000 K/s付近）によって変態温度 A_{e1} および A_{e3} が約130 Kおよび190 K上昇するといえ、 α/γ 変態機構そのものは拡

Fig. 5 Influence of heating rate on the beginning and finishing temperatures of α/γ transformation; 1 1/4Cr-1/2Mo steel.

散によるものと考えられる。

3.3 オーステナイト結晶粒の生成および成長過程

Fig. 6(a)~(c)にフェライト・パーライト組織からオーステナイト結晶粒が生成し、成長する様子を模式的に示す。また、Fig. 6(d)はFig. 6(a)と同時期におけるSEM写真である。オーステナイト結晶粒の生成、成長過程は次のようである (Fig. 6)。

(1) A_{c1} 温度直上で母相のフェライト粒界またはフェライト/パーライト境界にオーステナイトの核が生成したあと、フェライト粒界に沿ってオーステナイト結晶粒が生成する (Fig. 6(a))。

(2) A_{c1} と A_{c3} の間の温度でオーステナイト結晶粒が母相のフェライト結晶粒およびパーライト・ブロックに向かって成長する (Fig. 6(b))。パーライト組織中でのオーステナイトの優先的な核生成は起きないようである。

(3) A_{c3} 温度に達すると、オーステナイト結晶粒同志が会合して、母相が消失する (Fig. 6(c))。 A_{c3} 温度を超えてさらに加熱をつづけると、オーステナイト結晶粒が次第に粗大化する。ここで注目すべきことは、新生オーステナイト結晶粒界の位置が、 α/γ 変態前に存在していた旧オーステナイト粒界の位置とはまったく異なっていることである。

以上は加熱速度0.05 K/sにおける観察結果であるが、このようなオーステナイトの生成および成長過程そのものは、200 K/s ような急速加熱の場合にも本質的には同じであった。

Fig. 7に α/γ 変態進行時にオーステナイトが成長する状況を数値的に示す。図の縦軸は切断面におけるオーステ

ナイト結晶粒の平均の大きさを示し、横軸のゼロは変態が開始した時点、1は変態が終了した時点を示している。加熱速度がきわめて小さく、オーステナイトの核生成が少数の個所で起きる場合には、少数の結晶粒が自由に成長するため、変態終了時には80 μm のような大きな結晶粒を生じる。加熱速度が増大すると多数の個所でオーステナイトの核生成が起きるため、個々の結晶粒の成長が互いに妨げられる。すなわち200 K/sec のような急速加熱の場合、結晶粒は20 μm より大きくは成長できない。

Fig. 7 Increase of average area and number of austenite grains with progressing transformation; hot-rolled 1 1/4Cr-1/2Mo steel.

Fig. 6 Process of producing austenite grains from ferrite and pearlite in the temperature range of A_1 to A_3 ; hot-rolled 1 1/4Cr-1/2Mo steel, heating rate 0.05 K/s.

4. α/γ 変態による不純物の粒界偏析過程

α/γ 変態の際にりんが粒界に偏析する過程を粒界腐食法^{7,8)}によってしらべた。

4.1 粒界腐食法

粒界腐食法は粒界りん濃度が比較的高く、試験片相互の顕微鏡組織に大差がない(表面の化学的性質に大差がない)場合の粒界りん濃度の比較に適用できる。

小倉ら⁹⁾は、一定の条件下で腐食溝深さ d が粒界りん濃度に比例することを実験的に示している。本実験では次の手順で腐食溝深さ d を測定した。

(1) 試験片の切断面を研磨した後、下記の腐食法により、旧オーステナイト粒界を現出させる。この場合、腐食条件を次のように一定に保つ。

腐食液：2 章 2.2(1)に同じ、腐食温度および時間：283 K, 60 min, 腐食面積：30 mm² (腐食面以外はビニールテープで被覆する)。腐食液量：80 ml。

(2) 現出した旧オーステナイト粒界の近傍に、微小硬度計で圧痕をつける (Fig. 8(a))。次にこの粒界像 (腐食溝) がちょうど消えるまで表面を再研磨する (Fig. 8(b))。

(3) 腐食溝深さ d を次式から求める。

$$d = 0.14 (D_1 - D_2)$$

前章と同じ 11/4Cr-1/2Mo 鋼を用い、直接通電加熱方式によって 10, 100 および 1000 K/s の加熱速度で 1225, 1425 および 1625 K まで試験片を加熱して、直ちに水冷した。試験片の顕微鏡組織はいずれもマルテンサイト+ベイナイトである。これらの試験片について、腐食溝深さ d を求めた。

(a) Surface in polished and etched state

(b) Surface in re-polished state

Fig. 8 Measurement of depth of etched grain boundary d ; $d = 0.14 (D_1 - D_2)$.

4.2 α/γ 変態による不純物の粒界偏析および加熱速度の影響

試験片を室温から 1625 K まで昇温する間に起きる粒界りん濃度の変化を腐食溝深さ d をパラメータとして示すと Fig. 9 のようになる。図中の 2 本の点線 (A_{c1} および A_{c3} 線) で挟まれた領域が α/γ 変態温度区間であり、その左が母相フェライトだけ、右が生成相オーステナイトだけの領域である。同図から次のことがわかる。

(1) 粒界りん濃度は変態温度区間において極大値に達し、変態終了後は温度上昇とともに減少する。この傾向そのものは 10 K/s から 1000 K/s の加熱速度を通じて同じである。

(2) 加熱速度 1000 K/s のときの粒界りん濃度は、変態中と変態終了後を通じて、100 K/s および 10 K/s の場合よりも大きい。

以上の実験事実は次のことを示唆している。

(1) α/γ 変態が起きるときに、りんの粒界偏析が必然的に起きる。

(2) しかし、粒界偏析を生じた直後に、その偏析の解消が始まる。

(3) 加熱速度が大きい場合、偏析を解消させる時間が短く、残存する偏析量が多い。

(4) 熱影響部においてりんの粒界偏析が顕著に見られるのは、この場合の加熱速度がきわめて大きく、このために残存偏析量が多いことによると考えられる。

Fig. 9 Influence of ultimate heating temperature and heating rate on the phosphorus concentration in grain boundary shown by the parameter d .

5. α/γ 変態にともなうりんの粒界濃縮機構の考察

以上の実験から、 α/γ 変態のときにオーステナイト粒界へのりんの濃縮が起きることがわかった。以下、母相フェライト (α と記す) および生成相オーステナイト (γ と記す) へのりんの平衡分配の見地から、 α/γ 変態にともなうりんが粒界に濃縮する過程を考察する。

融液の凝固に際して起きる凝固偏析¹¹⁾ はよく知られているところであり、これは母相 (液相) と生成相 (固相) への溶質元素の平衡分配係数 k_0 (C_s/C_L) が 1 より小さいときに生じるものである。本題の「鋼の α/γ 変態にともなうりんの粒界偏析」 (以下変態偏析と記す) の場合、Fe-P 系状態図¹²⁾ (Fig. 10) に見られるように、母相 (フェライト) と生成相 (オーステナイト) へのりんの平衡分配係数 k_0 は 1 より小さく ($C_\gamma/C_\alpha=0.20$)、凝固偏析の場合と同じ条件になっている。以下に凝固偏析機構の考え方をもとに、変態偏析機構を考察する。

5.1 α/γ 相間の平衡分配による偏析

生成相を生じたときに母相に蓄積される溶質量の大きさは、母相と生成相における溶質の混合状態の差異に依存する。すなわち凝固偏析の場合、生成相 (固体) における溶質原子の拡散速度が、母相 (液体) におけるものよりも著しく小さいため、生成相における溶質原子の拡散を無視することができる。しかるに変態偏析の場合には、母相および生成相がともに固体であり、後者における溶質原子の拡散速度が前者の 1/20 程度であるため、生成相における溶質原子の拡散を無視することができない。

以下の考察は、溶質原子の生成相への拡散をも考慮して、

Fig. 10 Iron corner of Fe-P equilibrium diagram showing equilibrium distribution coefficient k_0 ; $k_0=C_\gamma/C_\alpha=0.20$.

α/γ 変態にともなうりんの偏析過程を検討したものである。りんの偏析量を Fig. 11 に示す流れ図の手順で計算した。変態中には以下に示す(1)変態過程と、(2)変態によって生じた濃度勾配に起因する拡散過程とが同時進行すると考えられるが、近似計算では微小領域の変態と微小領域間の拡散が交互に生じると考えた。まず、変態の全領域を 1 次元で 1000 個の微小領域に等分割した ($i=1\sim 1000$)。拡散過程の計算においては、一つの微小領域が変態する時間 Δt_1 (=全変態時間/1000) を 100 分割した時間 Δt_2 ($=\Delta t_1/100$) 毎に拡散量を計算した。j は時間を示す番号であり、ある微小領域が変態した直後の時間を $j=0$ で表し、次の微小領域が変態する直前の時間を $j=100$ で表すことにする。なお、時間番号 j の実際の時間は $j\Delta t_2$ である。微小領域 i における時間番号 j の溶質濃度を $C_{i,j}$ とする。

(1) $i=s$ 番目の領域が α から γ へと変態するとき、平衡分配に従って、s 番目の微小領域から s+1 番目の微小領域へ $(1-k_0)C_{s,0}$ の溶質の排出が起こり、二つの微小領域に次のような濃度変化が生じる。

$$C_{s,0} \longrightarrow k_0 C_{s,0} \quad (1)$$

$$C_{s+1,0} \longrightarrow C_{s+1,0} + (1-k_0)C_{s,0} \quad (2)$$

この微小領域の変態は変態開始点 ($i=1$) から終了点 ($i=1000$) まで順番に段階的に起きるとした。

Fig. 11 Flow chart of numerical calculation for the phosphorus segregation due to the solid phase transformation.

(2) 一つの微小領域が変態したあと、溶質原子の排出によって生じたりんの濃度勾配の大きさに応じて、母相および生成相の全領域 ($i=1\sim1000$) でりんの拡散が起きる。微小時間 Δt_2 後の濃度 $C_{i,j+1}$ は j 番目の濃度 $C_{i,j}$ を使い、微小領域の位置 i によって場合分けして次の差分式によって計算した。

$$C_{i,j+1} = C_{i,j} + \frac{\Delta t_2 D}{(\Delta x)^2} (C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j})$$

$$D = D_r \quad (2 \leq i \leq s \text{ の場合})$$

$$D = D_a \quad (s+2 \leq i \leq 999 \text{ の場合}) \quad (3)$$

$$C_{s+1,j+1} = C_{s+1,j} - D_r (C_{s+1,j} - C_{s,j}) - D_a (C_{s+1,j} - C_{s+2,j}) \quad (i=s+1 \text{ の場合}) \quad (4)$$

$$C_{1,j+1} = C_{1,j} - D_r (C_{1,j} - C_{2,j}) \quad (i=1 \text{ の場合}) \quad (5)$$

$$C_{1000,j+1} = C_{1000,j} - D_a (C_{1000,j} - C_{999,j}) \quad (i=1000 \text{ の場合}) \quad (6)$$

ここで、 Δx は変態する方向に測った微小領域の厚さであり、計算では $10 \mu\text{m}/1000 = 0.01 \mu\text{m}$ とした。また D は拡散定数であって、この場合、母相と生成相で拡散速度が異なることを考慮して、それぞれ D_a および D_r とする。各温度 T (K) における拡散定数は次式によって算出した。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (7)$$

ここで D_0 および Q は振動数項および活性化エネルギーであり、下記に示す値¹⁴⁾を計算に用いた。また R は気体定数であり、計算では 8.31451 (J/(molK)) とした。

	$D_0(\text{m}^2/\text{s})$	$Q(\text{kJ/mol})$
Ferrite	1.65×10^{-4}	222
Austenite	8.7×10^{-4}	273

なお、変態はある温度範囲で生じるから、 i 番目の微小領域が変態する温度 T_i は変態開始温度 T_s と終了温度 T_F から、 $T_i = T_s + (i(T_F - T_s))/1000$ として計算した。

微小時間 Δt_2 後の濃度 $C_{i,j+1}$ を全領域 ($i=1\sim1000$) について計算し、次の微小時間 Δt_2 後の濃度 $C_{i,j+2}$ を $C_{i,j+1}$ を用いて計算した。この計算を $C_{i,1}$ から $C_{i,100}$ まで繰り返し、一つの微小領域が変態し、拡散によって濃度の再配分が生じた後の濃度分布を求めた。次に、変態する微小領域の番号を 1 つ増やして $s+1$ として上記(1)および(2)に戻り、同様の計算を $s=999$ まで繰り返した。

Heating rate (K/s)	T_s (K)	T_F (K)	Time (s)
1	1030	1160	130
10	1055	1190	13.5
100	1090	1240	1.5
1000	1140	1320	0.18

Fig. 12 Phosphorus distribution near the γ/α interface at steady state in case of using the equilibrium distribution coefficient $k_0=0.20$; 50% of ferrite has transformed to austenite.

加熱速度の影響を検討する計算は、実験結果を参考にして次の 4 条件で行った。

バルクのりん濃度を $0.01 \text{ mass}\%$ とし、分配係数 $k_0=0.20$ (Fig. 10) を用いて計算したりんの濃度分布を、加熱速度と比較して Fig. 12 に示す。同図は開始点より $5 \mu\text{m}$ だけ変態が進行した場合である。この段階では変態によるりんの排出量と拡散量がほぼ釣り合い、準定常状態になっている。生成相オーステナイトへのりんの拡散を考慮しない場合、変態界面のりん濃度は加熱速度によらず、バルク濃度/分配係数 $= 0.01/0.20 = 0.05$ である。しかしオーステナイトへのりんの拡散を考慮すると、加熱速度の減少とともに界面りん濃度が同図のように低下する。オーステナイト中のりんの拡散係数は小さく、1000 K においてフェライト中の 20 分の 1 程度ではあるが、変態界面とオーステナイト相との間の濃度勾配が大きいために、かなりの量のりんがオーステナイト相側へ拡散し、界面のりん濃度が低下する。加熱速度が小さい場合、拡散する時間が長くなるため、偏析層の厚みは増大する。すなわち偏析領域全体にわたるりんの全量は、加熱速度が小さい場合ほど大きい。

以上の計算によれば偏析層の界面りん濃度はバルク濃度の 5 倍程度であり (Fig. 12)、実際の EDX 分析による粒界濃度 (バルク濃度の 80 倍; Fig. 3) にくらべて著しく小さい。このことは、平衡状態図の分配係数に従った溶質の排出だけでは、変態偏析が説明できないことを示唆している。

5.2 変態界面に結晶構造の乱れた境界部が存在すると考えた場合

α/γ 変態が進行しているとき、母相フェライトと生成相

オーステナイトの間に必ず境界部が必ず存在している。境界部はもともと大きな歪を有しており、結晶内部の歪は小さい。多結晶材料に原子半径の異なる溶質原子（不純物元素）が固溶する場合、D. McLean の平衡偏析の考え方⁴⁾によれば、溶質原子の固溶にともなう内部エネルギーの増加量は結晶粒内部で大きく、境界部（結晶粒界）で小さい。この増加量の差に起因して、境界部は次式のように、歪のない結晶内部より多量の溶質原子を固溶することができる。

$$C_d = \frac{C \exp(Q_{seg}/RT)}{1 + C \exp(Q_{seg}/RT)} \quad (8)$$

Fig. 13 Phosphorus distribution in case of assuming the presence of an intermediate zone between γ and α phases; $k_0' = 0.01$.

Fig. 14 Effects of k_0' and heating rate on the peak concentration of phosphorus at the interface of γ /intermediate zone.

ここで C_d および C はそれぞれ境界部およびバルクの溶質濃度であり、 T 、 R および Q_{seg} はそれぞれ温度、気体定数および偏析の活性化エネルギーである。偏析の活性化エネルギーを $9500 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}^{15)}$ として C_d/C の比を計算してみると、 1000 K で 110 、 1300 K で 40 のようにきわめて大きい値になる。ここで、生成相オーステナイトと境界部との間に分配平衡が成立すると考えると、この場合の分配係数 k_0' は平衡状態図における分配係数 k_0 よりきわめて大きな値となるはずである。試みに変態領域 ($i=s$) と未変態のフェライト相との間に微小幅の境界部 ($i=s+1$) を考え、 k_0' を 0.01 と仮定した場合の計算結果を Fig. 13 に示す。分配係数が 0.01 のように小さく、加熱速度が 1000 K/s のように大きい場合、界面のりん濃度は図のように極端に高くなる。しかし、この場合であってもオーステナイト相への拡散が起きるために、加熱速度が小さい場合には、界面のりん濃度は比較的小さい。

k_0' の値を変化させたときの、界面のりん濃度の変化を加熱速度別に示すと Fig. 14 のようになる。いずれの加熱速度においても、分配係数の減少にともなって界面のりん

Fig. 15 Phosphorus distribution near the interface of γ /intermediate zone at the final stage of transformation; 99.5% of ferrite has transformed to austenite.

Fig. 16 Effects of k_0' and heating rate on the mean concentration of phosphorus at the grain boundary of austenite.

濃度が増大する。加熱速度が小さい場合には、 $k_0' = 0.01$ で界面のりん濃度の増加が飽和するが、加熱速度が大きい場合には分配係数が0.0001以下ではじめて飽和する。分配係数 k_0' がきわめて小さくなると、変態領域に残留する溶質原子の量もきわめて少量になり、ほぼ全量の溶質原子が変態領域から境界部へ排出されることになる。したがって、このように分配係数の小さい範囲では、境界部に排出されるりん量はほとんど変化しなくなる。

変態が進行して最終の領域が変態したとき、その領域のりん濃度が変態終了時のオーステナイト粒界の濃度になると考えられる。変態が99.5%終了した時のオーステナイトと境界部との界面近傍のりん濃度分布を0.0001から0.20の分配係数ごとに比較してFig. 15に示す。界面りん濃度は、ほぼ準定常状態である変態率50%のときの界面りん濃度(Fig. 14)よりかなり小さい。

粒界領域の厚みを50 nmと考えて、変態が99.5%終了した時の未変態領域の平均りん濃度(変態終了時の粒界りん濃度)をFig. 16に示す。いずれの加熱速度においても分配係数の減少にともなって粒界りん濃度は増加する。

以上は、分配平衡に基づく凝固偏析機構を、生成相への逆拡散を考慮して、固相の加熱変態に適用した場合の考察結果である。この結果は、加熱速度(変態速度)が1000 K/sのように大きく、かつ分配係数が0.01以下になるような条件下では、高濃度の粒界偏析が起き得ることを示唆している。

6. 結 論

溶接の際に起きるりんの粒界偏析についてしらべ、次の

結論を得た。

(1) この場合のりんの粒界偏析は溶接時の α/γ 変態によって生じたものである。

(2) すなわち溶質元素のりんの平衡分配係数(C_γ/C_α)が1よりも小さいため、変態の際に生成相のオーステナイトから母相のフェライトにりんが排出され、 α/γ 界面のフェライト側に濃縮する。すなわち α/γ 変態が起きることがりんの粒界偏析の必要条件である。

(3) 変態過程で形成されたりんの粒界偏析は、その後の加熱過程において解消される。溶接の場合のように、加熱速度がきわめて大きく、変態時間が短い場合には偏析が解消されにくい。すなわち α/γ 変態がごく短時間で起きることが、りんの粒界偏析の十分条件である。

本研究は文部省科学研究費補助金の交付を得て実施されたものである。

本研究に協力された三重大学工学部学生 熊崎正祥、沖中慎也および本岡 亮の諸君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 玉置, 鈴木, 川上他: 21/4Cr-1Mo 鋼再現 HAZ 試験片の低延性クリープ破壊およびSR処理の効果, 溶接学会論文集, 15-1 (1997), 70-76.
- 2) 玉置, 川上, 鈴木他: Cr-Mo 鋼 HAZ の低延性クリープ破壊におよぼすSR処理条件の影響, 溶接学会論文集, 17-3 (1999), 466-473.
- 3) T. Ogura: A method for evaluation of the amount of grain boundary segregation during quenching, Trans. Japan Inst. Metals, 22-2 (1981), 109-117.
- 4) D. McLean: "Grain Boundary in Metals", Oxford University Press, 1957, 116-149.
- 5) 松田, 中川, 朴: 溶接熱サイクル過程における燐の粒界偏析に関する計算による検討, 溶接学会論文集, 7-4 (1989), 490-495.
- 6) 玉置, 鈴木, 川上他: 21/4Cr-1Mo 鋼熱影響部に生じる焼もどし脆化の分類, 溶接学会論文集, 14-2 (1996), 344-351.
- 7) 玉置, 鈴木: 鋼の再熱割れにおよぼすP, Cr及びMoの相互作用, 溶接学会論文集, 2-3 (1984), 475-482.
- 8) 小倉, 牧野, 増本: リンの粒界偏析量分析法としての粒界腐食法の検討, 日本金属学会誌, 44-10 (1981), 1093-1101.
- 9) K. Bungardt, E. Kunze, E. Horn: Untersuchungen über den Aufbau des System Eisen-Chrom-Kohlenstoff, Arch. Eisenhüttenwes. 29-3 (1958), 193-203.
- 10) Amer. Soc. Met.: Metals Handbook, 8th Ed, 8 (1973), Metallography and Phase Diagrams, 409-411.
- 11) 例えば, 松田福久: 溶接冶金学, 日刊工業新聞社 (1972).
- 12) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill (1952), 692-695.
- 13) E. Hornbogen: Precipitation of Phosphorus from Alfa Iron and its Effect on Plastic Deformation, Trans. ASM, 53 (1961), 569-589.
- 14) 日本金属学会編: 金属データブック改訂3版, 丸善 (1993), 21-22.
- 15) 井川, 中尾, 中村: 切欠底部の塑性変形能とPの偏析現象, 溶接学会誌, 49-2 (1980), 136-142.