

歪が残る事も考えられる。更に厚みの変形を詳細に測定する必要がある。

遅延焼入の硬度-時間曲線については、放冷の連続変態を知る必要があるが、炭素鋼については恒温変態図のみによつても、或る程度理解する事が出来た。更にこの曲線は高周波焼入特有のジヨミニー試験の代用となり、簡単に変態速度を知る手段となる事を知つた。

なお炭素鋼の如き変態速度の早い材料を高周波焼入する際、現場では、水の遅れを非常に気にする人が多いが、その心配が殆んどない事がわかつた。

焼割の防止については、瞬間水冷後低温で焼戻した位の硬度を目標にすべきである。

以上述べた如く、実用を目的として研究を進めて来たのであるが、未だ原理を追求した程度に過ぎず、複雑なる製品の高周波焼入に直面した場合、現状で完全に解決するものとは思っていない。場合によつては、中断焼入

と組み合わせる事も出来るだろうし、その他色々工夫改善されるべき点多々ある事と思う。我々は生産の体験が乏しいので、各工場の専門技術者から色々御注意と御批判を仰ぎたいのである。拙い研究ながら、我々の研究が生産の一助ともなれば幸甚である。

最後に、色々御指導御援助を賜つた西村秀雄先生並に山崎惣三郎氏、且又研究に協力された大西正己、岡田昭両君に深く御礼申し上げる。(昭和 30 年 10 月寄稿)

文 献

- 1) 西村, 三谷, 水馬: 鉄と鋼, 40 (1954) 609
- 2) 高瀬, 三谷: 日本金属学会誌, 16(1952) 117
- 3) G. H. Brown: Radio Frequency Heating 139
- 4) J. F. Libsch, W. Chuang, W. I. Murphy: Trans. A. S. M. 42 (1950) 121 .
- 5) 三谷: 大阪府立工業奨励館報告 5 (1953) 19
- 6) 大和久: S 曲線 135

Mn-Cr 肌焼鋼の低温焼戻脆性に及ぼす Al, Ti 及び B の影響†

芥 川 武*・小 川 清 行*

EFFECT OF Al, Ti AND B ADDITION ON THE LOW-TEMPERATURE TEMPERING EMBRITTLEMENT OF Cr-Mn CASE-HARDENING STEEL

Takeshi Akutagawa, Dr. Eng. and Kiyoyuki Ogawa

Synopsis:

The cause of the hard tempered martensite brittleness which has come to be known as "500°F embrittlement" has not been explained until today. The phenomenon was much related to the deoxidation, nitrogen-fixation, and austenite grain size of steel. The tempering characteristics of the steel plays a major role in the development of embrittlement. This investigation consists of a study of the effect of Al, Ti and B addition on the impact resistance and an electron microscopic study of the manganese-chromium case hardening steel when tempered between 120° and 420°C. The results obtained are as follows:

- (1) The Al-Ti (0.05~0.10%) addition markedly improves the impact values during tempering at these temperatures, especially with Ti addition the beneficial effect in the temperature range of embrittlement is distinct.
- (2) The tempering embrittlement temperature is not changed with the Al or Al-Ti addition and it occurs at 300° to 360°C; however in the case of Al-Ti-B addition it is the temperature range at 300° to 420°C
- (3) The impact minimum occurs in 20 to 30 minutes at the tempering embrittlement temperatures and the value is decreased with keeping time at 300°C, it is almost constant up to 10h at 360°C.
- (4) The transition temperature is lowered by the Al, Ti and Al-Ti-B addition; with the Al (0.04%), Ti (0.10%) and Al-Ti (0.06%)-B addition it falls down to 0°C~-10°C.
- (5) It is observed that the embrittlement arises from a precipitation of elongated thin

† 昭和 30 年 4 月本会講演大会にて講演 * 東京大学工学部教授, 工博, 同大学院特研生

cementite network along ferrite grain boundaries, with the B addition the formation is observed at the higher tempering temperature.

I. 結 言

焼入鋼を 230°C~360°C の範囲で焼戻すと靱性が著しく減少する。この型の現象は低温焼戻脆性又は 500°F 脆性として知られている。通常試験条件は脆化を明確にするために引張試験より厳しい必要があり、衝撃、切欠付引張、低温度引張、曲げ、振り及び振り衝撃試験等で最低値が認められる。此等の試験では低温度、歪速度の大きいこと、多軸応力等の脆化因子が重なるので複雑である。この低温焼戻脆性は数十年來認められており、脆性に關しては多くの研究者の発表がある。即ち Grossman¹⁾ は残留オーステナイトが分解し分散した脆い微細な α 鉄が生ずるとし、また Luerssen 及び Green²⁾ は残留オーステナイトが靱性の低いマルテンサイトに分解するためであるとの説、Castleman, Averbach 及び Cohen³⁾ は残留オーステナイトは脆化の原因ではなくマルテンサイトの焼戻機構に基づくとの説、又萩原博士⁴⁾ は P, S の悪影響殊にモリブデン、タングステン、アルミニウムは磷の作用を打消すが、マンガンが多ければ低磷のものでもかなり脆性が認められるという実験結果を示している。最近 Schrader, Wiester 及び Siepmann⁵⁾ は脆性現象について広範囲の研究を行つた。焼入組織がマルテンサイトであることが低温焼戻脆性には必要条件であり、一定の焼戻温度では衝撃値は或る時間に於いて最低値を示し、爾後焼戻時間と共に回復している。この最低値を示す時間は焼戻温度の上昇に伴つて短時間側に移行する。且各焼戻温度からの冷却速度の影響は存在しない。合金元素の効果は全般的な評価をしていないが、Cr と Mn は単独及び組合せでは低温焼戻脆性を助長すると思われ、一方 Mo, W 及び V は殆んど効果がないことを示し、1.7% 及び 5% Ni 鋼は脆性を示さなかつた。また 0.04% 以上の Al を添加すると脆化の度合は大

いに減じ、0.10% Al 添加で脆性が除かれることを示した。この Al 量はオーステナイトの結晶粒の微細化に要する量より多く、この実験から Cr 或は Mn 窒化物の析出が脆性の原因であると結論し、Al はオーステナイトに固溶しない Al 窒化物を作り従つて焼戻中の析出が起らないものとした。Payson⁶⁾ もこの実験と同様に Al 添加及びこれに Ti を添加した場合に脆性の減少することを認めているが、Al 或は Ti の窒化物も他の析出窒化物と同様に有害であると推論している。高尾、国井両氏⁷⁾ は窒素とは無關係に Mn, P の悪影響及び Al, Ti, B 及び Mo が好影響を及ぼすことを認めており、また高尾、高橋、西原及び谷藤氏は低温焼戻脆性が再焼戻処理によつて認め難いため焼入組織の分解に伴う現象であると考え、河井、益子及び西田氏⁸⁾ は Al+Ti 及び Al+Ti+B 処理が著しく低温焼戻脆性を改善し且遷移温度が低下することを確めている。Klinger, Troiano 等¹⁰⁾ は X 線廻折から低温焼戻脆性は析出セメントサイトに隣接する薄いフェライト網であると云い、Lement, Averbach 及び Cohen¹¹⁾ は焼入焼戻鋼の電子顕微鏡写真からオーステナイトの粒界にあるマルテンサイト板に沿うセメントサイトフィルム生成が脆性の原因になることを推論した。

一般に Al, Ti 及び B の影響は溶鋼の脱酸、脱窒、焼入性ないしオーステナイト結晶粒度等と極めて密接な關係があり、工業的にも重要であるので吾国でもこれら添加元素による低温焼戻状態における焼戻脆性並に遷移特性に対する実験報告がなされている⁹⁾¹²⁾¹³⁾。

本実験はこの脆性のはつきり現われる Mn-Cr 肌焼鋼を試料として低温焼戻状態における室温衝撃値、脆性温度における遷移特性並びに焼戻時間に及ぼす Al, Ti 及び B の影響を調べ、X 線及び電子顕微鏡により低温焼戻脆性とマルテンサイトの焼戻機構との関連性に検討を加

Table 1. Chemical composition, quenching temp. and grain size of steels tested.

Mark	Chemical composition (%)										Quench Austenite G.S.No.			
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	B	temp. (°C)	\bar{N}	Deviation (σ)
1	0.19	0.33	0.80	0.022	0.012	1.16	0.14	0.23	—	—	—	900	7.5	1.7
2	"	"	"	"	"	"	"	"	0.04	—	—	900	9.6	1.2
3	"	"	"	"	"	"	"	"	—	0.02	—	900	9.3	1.3
4	"	"	"	"	"	"	"	"	0.01	0.05	—	900	9.1	1.2
5	"	"	"	"	"	"	"	"	0.02	0.10	—	"	9.9	1.1
6	"	"	"	"	"	"	"	"	0.05	0.06	0.002	"	8.8	1.1

えたものである。

II. 供 試 材

供試材は 6 t の塩基性電気炉で熔製した Mn-Cr 肌焼鋼で取鍋より鑄型に注入の際鑄型に熔湯が 1/3 程度充されたとき 1. 添加剤なし, 2. アルミニウム (0.04%), 3. フェロチタン (Ti として 0.02%), 4. フェロチタン (Ti として 0.05%), 5. フェロチタン (Ti として 0.10%) 及び 6. アルミニウム (0.05%) とフェロチタンボロン (Ti として 0.06%, B として 0.002%) をそれぞれ添加した。但しフェロチタン中には Al を Ti の約 1/5 量含有するため 3, 4, 及び 5 の試料には微量の Al を同時添加したことになっている。この様な 160 kg の下注押湯付鋼塊 6 本を圧延により 50 mm φ の棒鋼としたものを供試材とした。この添加方法に就いては予め数回鋼塊の各位置より試片を採取して焼入性その他をしらべ、充分均一に拡散分布していることを確めた。鋼塊加熱は 3 h, 引出温度は 1160°~1190°C, 仕上温度は 1040~1060°C であつた。Table 1 には供試材の組成 (Al, Ti 及び B は何れも添加量を示す), 焼入温度及びオーステナイト結晶粒度 (925°C × 1h, 酸化法による) とその標準偏差を次の計算式

$$\text{平均粒度 } \bar{N} = \frac{1}{100} \sum_i N_i \mu_i \quad \mu_i: \text{体積分率}$$

$$\text{標準偏差 } \sigma = \sqrt{\frac{1}{100} \sum_i \mu_i (N_i - \bar{N})^2}$$

に基づいて得た値を示す。

添加に使用したフェロチタンは Ti 46.1%, Al 10.8%, Si 1.2%, C 0.07% 及び P 0.10% のもの, フェロチタンボロンは Ti 24.22%, B 3.02%, Al 7.08%, 及び C 0.023% のもので何れも 5~10 mm 程度の粒状にした。

III. 実 験 方 法

前記の素材を 950°C より焼準後機械加工してシャルピー試験片とし、脱炭を防止しつつ下記の熱処理を行つた上、正規の寸法に仕上げた。また上記の素材より標準ジョミニー試験片を採取して焼入性を調べた。

(i) 焼入: 900°C × 30mn 油冷

(ii) 焼戻: 焼入のまま, 120°, 180°, 240°, 300, 360° 及び 420°C にそれぞれ 2h, 焼戻後空冷した試片につき焼戻温度の影響を求めた。

(iii) 焼戻時間: 焼戻温度 300°C 及び 360°C にそれぞれ 5mn, 10mn, 20mn, 30mn, 1h, 2h, 5h, 10h 及び 16h したものに焼き戻時間の影響を調べた。

(iv) 衝撃試験温度: 焼戻温度 360°C で 2h 保持したものを -70, -40, -20, 0, 25, 50, 100, 150 及び 200°C の各試験温度に 30mn 保持して試験し遷移特性を求めた。0°C 以下の温度に保つた寒剤より取出して破断するまでの時間は 3秒以内とし、その間の温度変化は無視した。寒剤はエチルアルコールとドライアイスの混合物を使用し、同一条件の下で行つた 2~3 ケ測定値の平均値をとつた。

(v) 電子顕微鏡検査: 前記試料の衝撃破断面をグラインダーで荒削りしペーパー並にバフ研磨せるものを 4% ピクリン酸溶液に濃塩酸を 1 滴滴下した腐蝕液中で 10 秒程度腐蝕した。1500 倍で検鏡し明瞭に組織が出ていて且つ腐蝕液残査のないものを選びその表面にコロジオン 0.5% の醋酸アミル溶液の薄膜を作り、7 c.p.s. の 7% トリクロールエチレン溶液で補強し、このネガティブレプリカを 50~55°C の湯中で剝離し、10⁻⁶ mmHg. の真空中でクロムシャドウイングをフィラメントの電流を調節して 1mn 間で行つた。角度はコントラストを考慮して 30° とした。次に補強のエトセル溶解と洗滌をかねてトリクロールエチレン溶液中で 2 回洗滌し電子顕微鏡レプリカとした。撮影は直接 4000 倍で撮り之を 14000 倍に引伸した。

X 線廻折に用いた炭化物の電解分離法は 10:1 の塩酸水溶液を電解液とし銅板を陰極にして行い、電流密度 10 mA/cm² で電解時間 60h の途中電解液の半分を新鮮な液と置換へ、鉄が陰極に析出するのを防いだ。尙分離炭化物は酸から侵されるのを最少にするためグリセリン中に集めた。残渣は水とアルコールでグリセリンを洗い落し、アルコールはアミルアセテートで繰返し洗滌し除いた。

デバイ写真は分離した炭化物に就いて、Co ターゲットを使用して撮影した。

また分離炭化物の電子顕微鏡写真をとるため炭化物を水溶液中に懸濁させ“Vaponefrin nebrizer”噴霧器により 0.1~5 μ の霧滴をコロジオン膜上に吹きつけた。

IV. 実 験 結 果 並 に 考 察

(1) 焼入性

標準ジョミニー試験片による焼入硬度曲線を求めた結果を Fig. 1 に示す。硼素添加したものは他の試料に比べて焼入性の向上が顕著であることがわかる。

(2) 酸化法により求めたオーステナイト結晶粒度は Table 1 に示す様に添加処理を行わないものが最も粗く、アルミニウム及びチタニウムによる粒度の微粒化作

用が明らかに示されている。尚B添加に依つて幾分結晶粒粗大化の傾向が認められる。混粒度も出鋼後添加処理

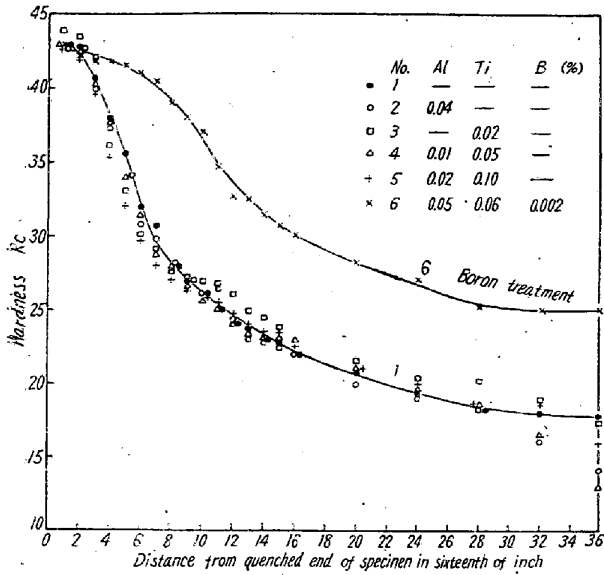


Fig. 1. Hardenability curves of steels tested

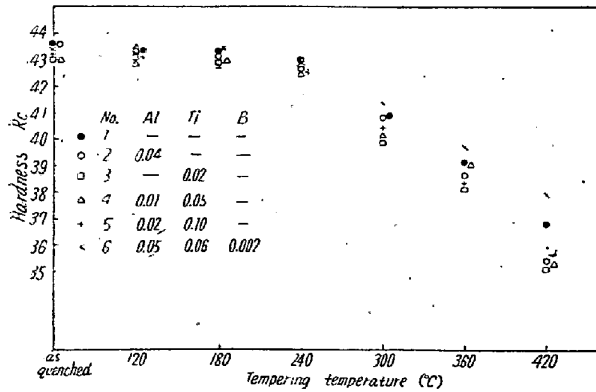


Fig. 2. Tempering temperature-hardness curves of steels tested.

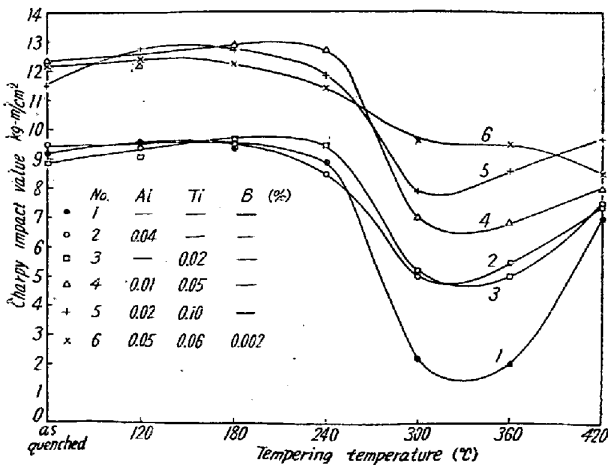


Fig. 3. Charpy impact values for quenched steels as a function of tempering temperature.

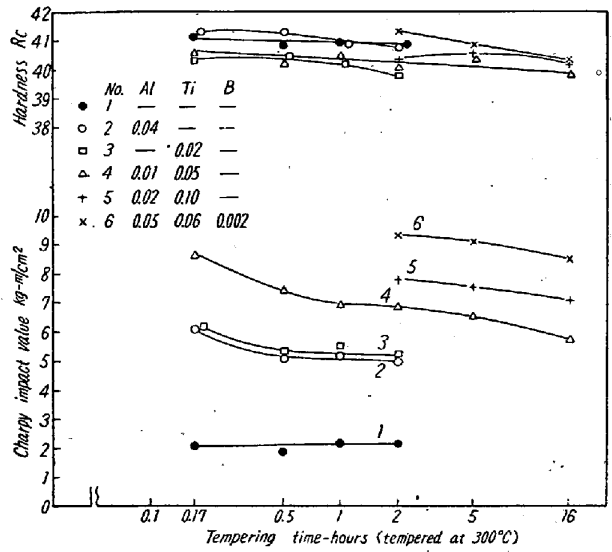


Fig. 4. Charpy impact value and hardness for steels tested as a function of tempering time.

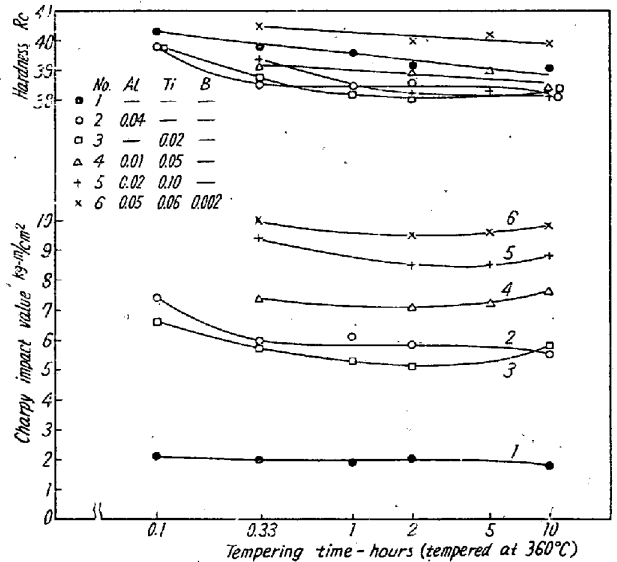


Fig. 5. Charpy impact value and hardness for steels tested as a function of tempering time.

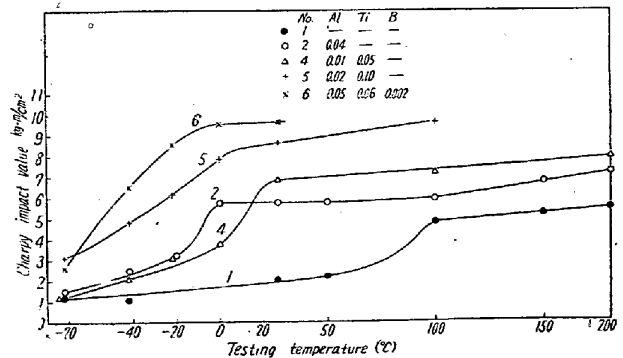


Fig. 6. Transition curves for steels tested as tempered at 360°C for 2 hours.

を行わないもの(但し炉内で焼入れ約10分前 Al 0.05% 加えている)が最も大である。

(3) 焼戻温度と硬度との関係:

900°C で油焼入れし各焼戻温度に 2h 保持して硬度を測定した結果を Fig. 2 に示す。焼戻温度 240°C までは硬度の減少は極めて僅かで、焼戻温度 300°C を過ぎると硬度の減少が明瞭になり始める。B 添加したものは明らかに焼入性と併行して焼戻温度 300°C~420°C での硬度が他の試料より高い値を示した。これは後に電子顕微鏡組織に就いて述べる如く焼戻の第3段階即ちセメンタイトとフェライトになる焼戻過程が B により遅れるためであろう。

(4-1) 衝撃値と焼戻温度との関係

Fig. 3. に実験結果を示す。本実験に於ける著しい現象は焼戻温度 240°C 以下では無処理のもの、Al (0.04%) 及び Ti (0.020%) 添加の3試料の衝撃値は殆んど同一で 8.5~9.5 kg-m/cm² であるが Ti (0.05%), Ti (0.10%) 及び Al (0.05%) + Ti (0.06%) + B (0.002%) 添加を行つた3試料は前記の試料より 2~3.5 kg-m/cm² 衝撃値が高く 11.5~13 kg-m/cm² の範囲にある。即ち Ti 0.05% 以上添加した場合衝撃値の向上が著しい。無処理のもの、Al (0.04%) 添加したもの及び Ti (0.02%) 添加した試料は殆んど同一の衝撃値を示すが、Ti を 0.05% 以上添加したものは一様に前述の様な高い衝撃値を示し、また B 処理した試料は Al 或は Ti 添加した試料よりオーステナイト結晶粒度が粗い点から上述の衝撃値の差は単にオーステナイトの結晶粒度の差ではなく、一定量 (0.05~0.10%) の Ti 添加元素の影響であろう。尚銅醋酸溶液による析出窒化物量に対する添加元素による差異は認められない。

Payson⁶⁾ が Al を 0.015~0.25% の範囲で変え脱窒剤として Ti を添加した実験に依ると脆性域より低い焼戻温度の衝撃値が低下することを示しており、Schraeder 等⁷⁾ は 0.29% C の Mn-Cr 肌焼鋼で Al 添加による衝撃値の低下を示す実験結果があるが、本実験では Ti (0.05%) 添加に依り衝撃値は改善されている。

焼戻温度 300°C 及び 360°C の脆性を起す温度範囲における衝撃値の谷は無処理の試料 1 が最も低く約 2 kg-m/cm² で、Al (0.004%) 或は Ti (0.02%) 添加したものはそれぞれ 5 kg-m/cm²、Ti (0.05%) 添加で 7 kg-m/cm²、Ti (0.10%) 添加で 8 kg-m/cm² 及び Al (0.05%) + Ti (0.06%) + B (0.002%) 添加で 9.5 kg-m/cm² となり脆性は著しく改善されている。各々の試料について焼戻温度 240°C の値に対する焼戻温度 300

°C における衝撃値の減少の割合を%で示すと、試料 1 は 78%、試料 2 は 41%、試料 3 は 47%、試料 4 は 46%、試料 5 は 33% 及び試料 6 は 30% となつている。試料 6 の場合は焼戻温度 420°C の値をとつた。この様に 300~360°C の低温焼戻脆性は Al 或は Ti の単独或は組合せ添加により、殊に Ti 添加によつて著しく改善され B 処理をしたものは一層効果が著しい。低温焼戻脆性温度は Al 添加或は Al + Ti 添加の有無に拘らず 300~360°C の間であるが、B 処理をしたものは焼戻温度 420°C でも衝撃値は更に低下し、脆性温度域が高温側にずれている。焼戻温度 420°C では他の試料は何れも衝撃値は回復し 7~10 kg-m/cm² を示している。

(4-2) 衝撃値と焼戻時間との関係

脆性を起す焼戻温度 300°C 及び 360°C に於ける保持時間の影響を Fig. 4 及び Fig. 5 に示す。焼戻温度 300°C では 10mn で無処理のものは衝撃値の最低を示し、Al (0.04%)、Ti (0.02%)、及び Ti (0.05%) 添加の試料は尚 1~1.5 kg-m/cm² 高い値を示しているが、30mn で殆んど脆化し、焼戻時間 16h では約 1 kg-m/cm² の低下を示し脆性の谷が 300~360°C の間にあることが推定される。焼戻温度 360°C では保持時間 5 mn で無処理のものは衝撃値の最低値 2 kg-m/cm² を示し、Al (0.04%) 添加のもの及び Ti (0.02%) 添加の試料では約 1.5 kg-m/cm² 高い値を示すが 20mn になると脆化し、保持時間 10 h までの実験では衝撃値の変化は殆んどない。Ti (0.02%)、Ti (0.05%)、Ti (0.10%) 及び Al (0.05%) + Ti (0.06%) + B (0.002%) 添加のものは僅か乍ら回復を示している。一方硬度は焼戻時間と共に僅かづつ低下する。

(4-3) 衝撃値と試験温度の関係

Fig. 6 は焼戻温度 360°C で 2h 保持したものに就いての遷移特性曲線を示す。遷移温度 (Tr) には種々の定義があるが、ここでは Fracture transition に相当する靱性の低下し始める温度とする。

Tr は無処理の場合は約 100°C、Ti (0.05%) 添加したものが 25°C に下り、Al (0.04%)、Ti (0.10%) 及び Al (0.05%) + Ti (0.06%) + B (0.002%) 添加したものは何れも 0~-10°C に低下している。Al 及び Ti はそれぞれ焼入焼戻鋼の遷移温度の低下に効果があるが B 添加がそれ以上の効果を有するとは云えない。

(5) 破断面の状況

前述した衝撃値-焼戻温度曲線は夫々各種の試験片の破断の状況に対応している。

一般に脆性域以外では剪断型破面を呈するに反して、

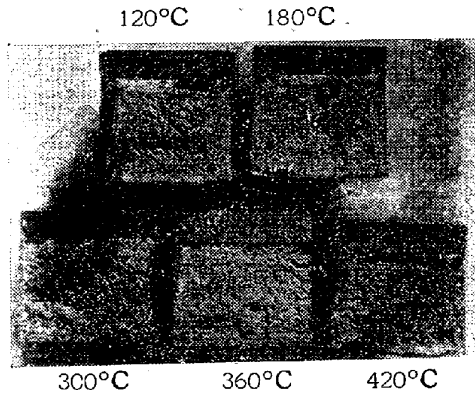


Photo. 1. Fractured surface of No. 1 alloy quenched and tempered 2 hours at temperature in the range of 120° to 420°C.

300~360°C の脆性域ではかなり劈開型破面を示している。その代表面な例を Photo. 1 に示す。試料は無処理のもので、焼戻温度 120°C, 180°C 及び 240°C ではノッチ底部及び両側面に塑性変形部を残留しているが 300°C 及び 360°C では殆んど劈開型を示している。その他の添加試料では脆性の谷の深さに対応してノッチ並びに両側面の塑性変形の割合が試料 1 に較べて多くなり、何れも焼戻温度 420°C では剪断型破面を呈して来る。しかし B 添加の試料では塑性変形部の割合は焼戻温度と共に減少している。脆化領域の破面は光沢のある刻面を持つているのが特長である。

(6) 分離炭化物の X 線廻折

試料 1 の電解分離残渣に就いて X 線廻折 (デバイ・シエラー法) を行つたところマルテンサイト分解生成物に対する焼戻温度の効果が或る程度判明した。尙本実験試料は C% が低く従つて析出している炭化物の大きさが極めて小さいので粗大化させるため焼戻時間を適当に長くした。即ち以下の実験は焼戻時間 50 h で行つた結果である。焼戻温度 240°C の試料では痕跡の ϵ 炭化物とセメンタイトの線がみられる。 ϵ 炭化物の (101) 線は極めて強度が強いことが特長でこれがセメンタイトの中間強度の (121) 線と (210) 線の間にはさまれ強く現われている。 ϵ 炭化物はセメンタイトの (112) 線と重なる (100) 線と (110) 線及び (103) 線の弱い線がみられる。焼戻温度 300°C の試料では ϵ 炭化物は消えセメンタイトの線のみであり、焼戻温度 420°C の試料ではセメンタイトの (140), (233) 及び (330) 線が中間強度で出ている。

(7) 電子顕微鏡に依る観察

試料 1 (無処理), 5 (Ti 0.10%) 及び 6 (Al 0.05% + Ti 0.06% + B 0.002%) の 3 試料を対象として、焼戻過程の組織変化を電子顕微鏡に依つて調べた結果を

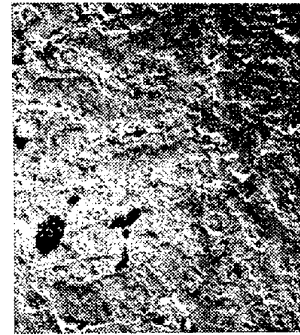


Photo. 2. Electron micrograph at $\times 30,000$ of No. 1 alloy quenched and tempered 2 hours at temperature 180°C.

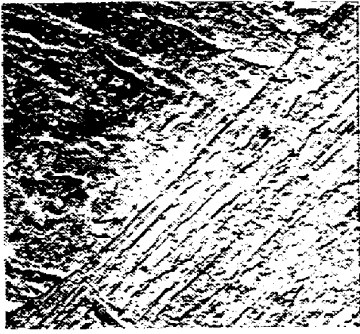
Photo. 2 及び 3 に示す。

焼戻温度 120°C: 試料 1 では粒界に平行或は一定の角度に規則正しい方向性を示している板状マルテンサイトが認められ、板状マルテンサイトに沿い白い薄膜状の遷移炭化物が認められる。試料 5 及び 6 ではオーステナイト粒内の方位差は明瞭であり、試料 1 に比し、板状マルテンサイトの方向性は少く、且マルテンサイト板内に粒状炭化物の析出がかなりみられる。試料 6 では析出物は粒内で或る一定の間隔を以てマルテンサイト板内に存在している。

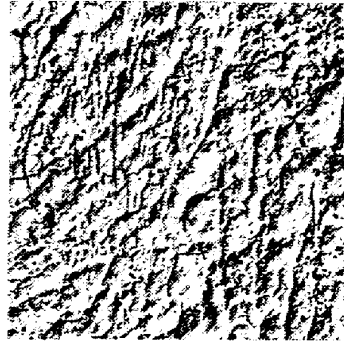
焼戻温度 180°C: 試料 1 ではかなり微細な析出物が不均一に板状マルテンサイト或は亜粒界に沿つて析出しているのがみられる。尙腐蝕時間を 2mn にして 30,000 倍で撮つた Photo. 2 では明らかに亜粒界に沿い膜状遷移炭化物が網状に不連続に析出している。亜粒界の大きさは 10^{-4} cm の程度である。上記の析出物は特にオーステナイト粒界に沿つて析出する傾向を認めない。試料 5 及び 6 ではマルテンサイト板内に粒状炭化物が多数ありマルテンサイト板に沿うものは薄膜状になつている。

焼戻温度 240°C: 試料 1 のオーステナイト粒内の方向性は減少し、比較的大きい膜状炭化物がマルテンサイト板に沿い、又粒内では亜粒界に沿つて糸状炭化物がかなりはつきり不連続に存在している。試料 5 及び 6 では試料 1 程明瞭な析出はみられないが、マルテンサイト板或はマルテンサイト板内の亜粒界に沿い微小炭化物の析出が不均一にみられる。

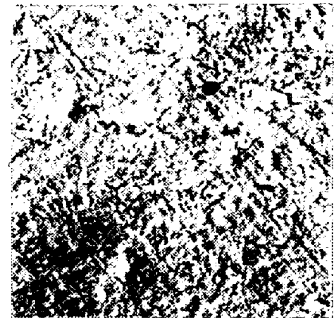
焼戻温度 300°C: 試料 1 はオーステナイト粒内の方向性をもつたセメンタイトの析出が殆んど完了している。セメンタイトは楕円或は細長い棒状に $0.2 \sim 1 \mu$ の範囲でマルテンサイト板に沿つて不連続に網状を呈して析出し、マルテンサイト内では亜粒界に沿い粒状又は球状の微細な析出がみられる。試料 5 及び 6 もセメンタイトの析出は明瞭であるが、試料 5 ではマルテンサイト板



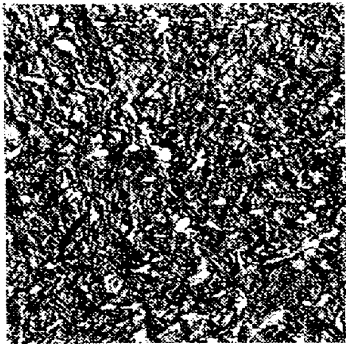
Specimen 1 — Tempered at 120°C



Specimen 1 — Tempered at 180°C



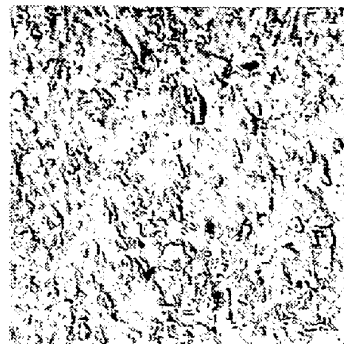
Specimen 1 — Tempered at 240°C



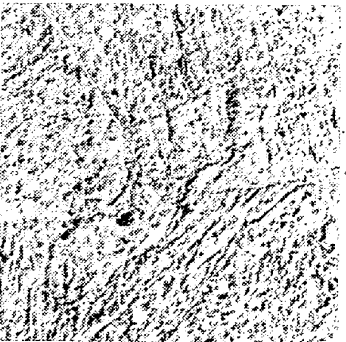
Specimen 1 — Tempered at 300°C



Specimen 1 — Tempered at 360°C



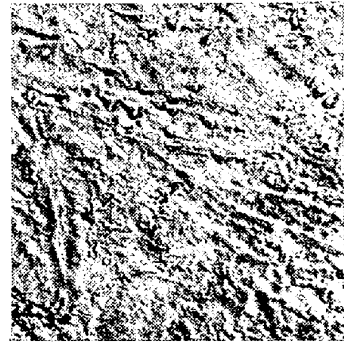
Specimen 1 — Tempered at 420°C



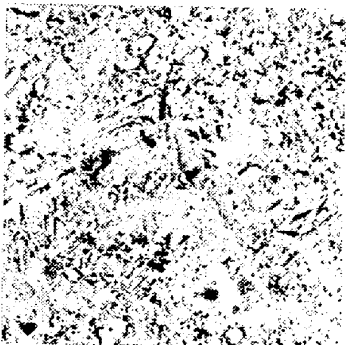
Specimen 5 — Tempered at 120°C



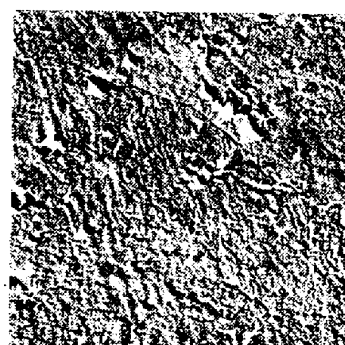
Specimen 5 — Tempered at 180°C



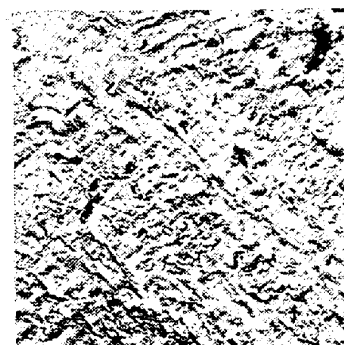
Specimen 5 — Tempered at 240°C



Specimen 5 — Tempered at 300°C

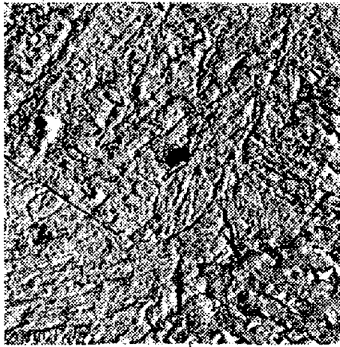


Specimen 5 — Tempered at 360°C



Specimen 5 — Tempered at 460°C

Photo. 3. Electron micrographs at $\times 14,000$ of No. 1, No. 5 and No. 6 alloy quenched from 900°C and tempered 2 hours at temperatures in the ranges of 120°C to 420°C. Ethcel reinforced collodion replicas static-shadowed with chromium.



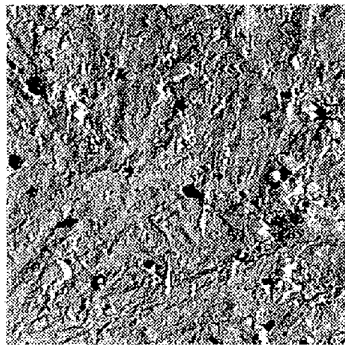
Specimen 6 — Tempered at 120°C



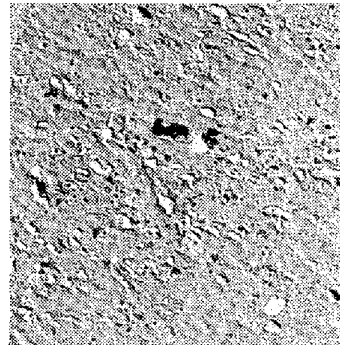
Specimen 6 — Tempered at 180°C



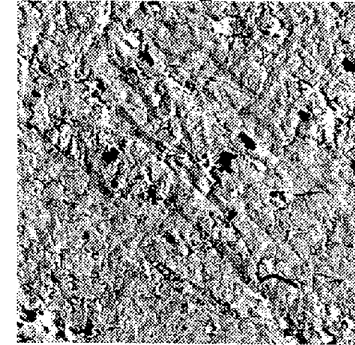
Specimen 6 — Tempered at 240°C



Specimen 6 — Tempered at 300°C



Specimen 6 — Tempered at 360°C

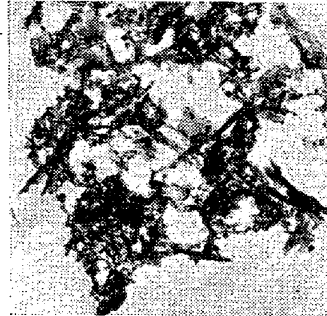


Specimen 6 — Tempered at 420°C

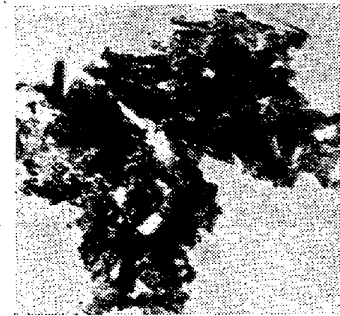
Photo. 3—(Continue)



T.T. 240°C



T.T. 360°C



T.T. 420°C

Photo. 4. Electron-micrographs of cementite in tempered troostite structure, tempered at 240°C to 420°C for 2 hours
×30,000(1/2)

に沿って長さ約 1μ の棒状或は 0.5μ の楕円状フィルムとなつて析出し、試料 6 では一般にこれ等が丸味を呈している。またマルテンサイト板内では何れも粒状の微小析出物が認められる。

焼戻温度 360°C ：試料 1, 5 及び 6 共にマルテンサイト板に沿うセメンタイトフィルムの粗大化がおこり、マルテンサイト板内の微小粒状炭化物は吸収され、セメンタイトフィルムはフェライトを囲み鬚状を呈して来る。恐らくこの鬚状炭化物が脆性の原因であろう。特に試料 1 にこの現象が顕著である。試料 6 は試料 1 及び 5 に較べセメンタイトフィルムの粗大化の傾向が小である。

焼戻温度 420°C ：試料 1 及び 5 のマルテンサイト板

に沿うセメンタイトフィルムの粗大化は一層進行し、セメンタイトは何れも球状を呈して来るが、試料 6 ではフェライトを囲む不連続セメンタイトフィルムの鬚状組織がやや明瞭にみられる。B 処理の試料がこの温度で脆性を示している点からフェライトを囲んでセメンタイトフィルムが鬚状に伸びている場合にはそれが脆性を招き、セメンタイトフィルムが粗大化して球状化した場合にはフェライトの靱性により衝撃値は向上する。

以上を総括すると焼戻温度 240°C までが焼戻の第一段階であり、焼入のマルテンサイトは低炭素の正方晶マルテンサイトであり、その亜粒界に沿い ϵ 炭化物の析出がみられる。この析出は焼戻温度 300°C では消失し、セメンタイトがマルテンサイト板に沿い $0.2\sim 1\mu$ 程度

のフィルムとして、またマルテンサイト内では球状乃至小さな板状となつて析出し、地はフェライトになる。焼戻の第三段階はセメンタイトの析出し始める 240°C からとみるべきであろう。脆性はセメンタイトの析出しが完了し、マルテンサイト板に沿うセメンタイトがマルテンサイト内の球状乃至板状微小セメンタイトを吸収し、フェライトを囲む鬚状セメンタイトフィルムの形成により生じ、かつ B 処理の場合にはこの形成時期が焼戻温度 420°C にずれている。

Photo. 4 は試料 3 を 240°C, 360°C 及び 420°C で 2h 焼戻した際の電解分離により得たセメンタイトで熱処理により微細な薄膜の鬚状セメンタイトが棒状に粗大化している傾向が、かなりはつきりみられる。

V. 総 括

本実験では Mn-Cr 肌焼鋼に Al, Ti 及び B の添加量を変えた 6 試料に就き低温焼戻脆性を中心として焼戻温度、焼戻時間及び試験温度の面からこれら添加元素の影響をシャルピー衝撃値によつて検討し且つ焼戻過程に伴う組織の変化を電子顕微鏡で観察して脆性の原因を調べた。その結果を総括すると次の如くである。

(1) 焼戻温度 120~420°C の範囲に亘つて Al と共に Ti 0.05~0.10% の添加により衝撃値は明らかに改善せられる。

(2) Al 及び Ti の添加殊に後者により 300~260°C の低温焼戻脆性は著しく改善され、B 処理は一層効果を発揮するが焼戻温度 420°C 以上では逆に衝撃値が低下する傾向を示す。

(3) 焼戻温度 (300°C 及び 360°C) に保持する時間は 20~30mn で既に脆化を示し、300°C では時間と共に衝撃値が減少するが 360°C ではそれ以上保つても衝撃値には殆んど影響がない。

(4) 遷移温度は無処理の試料が約 100°C, Ti(0.05

%) 添加試料が約 250°C, Al (0.04%), Ti (0.10%) 及び B 処理のものは何れも 0°~-10°C に低下を示している。

(5) 脆化温度では破面は何れもその上又は下の焼戻温度の場合に比し劈開型破壊の割合が大である。

(6) 脆性の原因はフェライトを囲む鬚状セメンタイトにあるものと推定せられる。B 添加によりその生成が高温度側にずれる。

終りに電子顕微鏡撮影に協力下さつた東京大学総合試験所中川及び安達両氏並びに試料作成の便宜を与えられた株式会社東京製鋼所中島章一氏その他に厚く感謝する

(昭和 30 年 10 月寄稿)

文 献

- 1) Marcus A. Grossman: Iron Age (1924)114 I, 149
- 2) G. V. Luerssen & O. V. Greene: A.S.M. 23, (1935) 861
- 3) S. Castleman, B. L. Averbach & Morris Cohen: A.S.M. 44, (1952) 240
- 4) 萩原 巖: 鉄と鋼, 28, (1942,)1209
- 5) H. Schrader, H. Wiester & H. Siepmann: Archiv fu d Eisenhüttenwesen (1950)21, 21
- 6) P. Payson: Iron Age(1951,)Sept. 27 168
- 7) 高尾, 国井: 鉄と鋼, 38(1952) 110
- 8) 高尾, 高橋, 西原, 谷藤: 鉄と鋼, 39(1953)1323
- 9) 河井, 益子, 西田: 鉄と鋼, 40(1954)926
- 10) L. J. Klingler, W. J. Barnstt, R. P. Fröhberg & A. R. Troiano: T.A.S.M. 46(1954): 1557
- 11) B. S. Lement, B. L. Averbach & Morris Cohen: T.A.S.M. 46(1954)851
- 12) 河井, 井上, 小川: 鉄と鋼, 39(1953)116
- 13) 河井, 西田: 鉄と鋼, 40(1954)38