

技術資料

鋼の高温焼戻脆性*

三 村 宏**

Temper Brittleness in Steel

Hiroshi MIMURA

1. 緒 言

焼戻脆性とは焼入れた合金鋼をほぼ 375°C から 575°C の温度領域で焼戻すか、あるいはこの領域を徐冷したときに鋼の切欠靱性が低下する現象である。焼戻脆性に及ぼす熱処理または合金元素の影響についての研究は 1950 年代初期までにおよそ終り、焼戻脆性の成因は旧オーステナイト粒界に不純物元素あるいは合金元素が偏析しその凝集力を下げることによることがほぼ推定されるに至った。このときまでのすぐれた総合解説が HOLLOMON¹⁾ と WOODFINE²⁾ によつて書かれている。その後は、焼戻脆性が微量の不純物によつて著しく影響をうけることからきわめて純粋な成分の合金について成分の影響を調べる仕事と、粒界に偏析する元素の追求に努力が集中されこの結果 P, As, Sb などの不純物が焼戻中に粒界に偏析することがほぼ確かめられた。この時機の解説としては Low³⁾ と McMAHON⁴⁾ によるものがある。さらに近年オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy 略称 A.E.S. 法) などの発達に伴い粒界偏析の様相が定量的にかつかなりの精度で調べることが可能になった。現在のところ焼戻脆性を生ずる機構については諸説が提唱されているがいずれも不満足である。しかしながら A.E.S. 法などの適用によりこれら諸説の当否は近い将来つきつぎに明らかにされてゆくことが予想される。この時点において焼戻脆性の諸特性および従来の解釈とその問題点を整理しておくこともまた意義のあることと思われる。

2. 焼戻脆性とそれに伴う諸性質の変化

2.1 焼戻に伴う種々の脆性

焼入れた鋼を焼戻すとき焼戻温度が高くなるにつれて抗張力は減少し伸び衝撃値は増加するのが普通であるが、ある特定の温度に焼戻したとき衝撃値が著しく低下する現象がある。これを焼戻脆性という[†]。脆化を生ず

る焼戻温度域は、(1) 200~400°C, (2) 450~575°C, (3) 650°C 以上の三つに区分される。このほか 575°C 以上に焼戻して徐冷すると脆化するがこれは (2) の 400~575°C に現われる焼戻脆性が可逆性を持つため冷却途中この温度範囲を通過する際に脆化をうけたものである。人⁵⁾によつては 400~575°C 焼戻のそれを第一焼戻脆性、徐冷のそれを第二次焼戻脆性と呼んでいる。

これら各温度域での脆性の特徴は

(1) 200~400°C : †† (低温焼戻脆性, 500°F 脆性, 不可逆焼戻脆性などの名で呼ばれる。) LEIRIS¹⁷⁾ によれば破壊は粒界で生ずる。炭素鋼, 合金鋼を問わず現われる。しかし P, Sb, As, Sn などの含有量の低い高純度鋼では生じない。マルテンサイト鋼のみが感受性が高くベイナイト鋼ではみられない。また焼入組織を焼戻した場合のみ生じ、いつたん高温に焼戻すと現われない。

(2) 400~575°C : (高温焼戻脆性, またただ単に焼戻脆性といえ一般にこの脆性をさすことが多い。)破壊は旧オーステナイト粒界に沿つて生ずる。Ni, Cr, Mn などを含む合金鋼のみに見られ単純炭素鋼では生じない。可逆性をもつ、すなわちいつたんより高温で焼戻し靱性化してもこの温度域に保定ないし徐冷すれば再び脆化する。

(3) 650°C 以上 : (upper nose temper brittleness)⁸⁾ フェライト粒界に沿つた破断を示す。

本解説では (2) の高温焼戻脆性 (以下焼戻脆性と称す) についてのみ述べる。

2.2 焼戻脆性の試験法と表示法

前節で 400~575°C で焼戻すと衝撃値が低下すると述べたが正確には、この焼戻によつて脆化した鋼の遷移温度が靱性状態に比べて高温側に移るといふべきで、脆化状態の遷移温度より上の温度域では衝撃値にはほとんど変化がないので普通である。したがつてある特定の温度

†† 低温焼戻脆性については、最近今井ら⁶⁾ による総説があるので参照されたい。

* 昭和46年1月鉄鋼協会材料研究準備委員会提出資料に加筆

昭和46年3月26日受付 (依頼技術資料)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博

† ただしフェライト粒粗大化、フェライト粒界へのフィルム状セメントタイトの析出、析出二次硬化などに伴う脆化または Cr 鋼の 475°C 脆性などを除く。焼戻脆性は結晶粒界の変化に関与している脆性だけをさすと考えてよい。

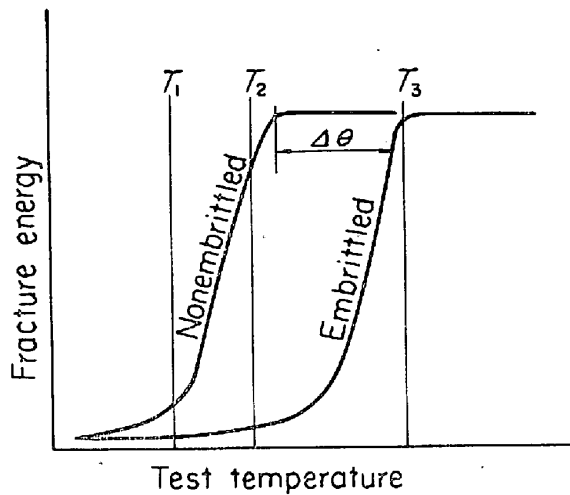


図1 焼戻脆性による衝撃値曲線の移動を示す概念図。もし試験温度が T_1 、 T_3 であれば脆化比は小さいが T_2 では大きくなる。脆化度 ($\Delta\theta$) は一意的である。

(例えば室温)で脆化状態の衝撃値と靱性状態のそれの比(脆化比)で脆化度を表わすことは明確な意味をもたない。この意味で脆化度を表わすには遷移温度の上昇 ($\Delta\theta$ °C) で表わす方法がとられている¹⁰⁾。ただし遷移温度のとり方にも種々あるが WOODFINE²¹⁾ は試片が 100% 延性破断する最低の温度をとるのがよいとしている。それでは脆化状態と靱性状態はどのようなものをとればよいであろうか。焼戻脆性だけの効果を取り出すためには組織とか硬度の差のない状態で比較することが望ましい。そのためには焼入組織を A_{c1} 点直下で焼戻して水冷したものを靱性状態となし、これにさらに脆化温度域で一定時間加熱後水冷したものを脆化状態とするのが普通である。組織または硬度は A_{c1} 点直下の焼戻でほとんどきまる。また焼戻脆性による脆化は繰返し熱処理に対して可逆性を持つているからである。より正確を期するために靱性状態を作るのに高温焼戻の前に脆化処理を加えることもある。すなわち試料に加えられる熱処理の量は同じで順序を変えるのである²⁾。このようにして焼戻時間と温度をパラメータとして焼戻脆化度 ($\Delta\theta$ °C) を求めるのが焼戻脆性のもつとも一般的な表示法である。しかしこのような表示を行なうためにはきわめて多くの試験片を長時間の熱処理で用意する必要があり、多くの研究ではより簡単な手続しかとっていない。すなわち脆化の激しい温度域 (450~550°C) のある一定の温度で一定の長時間加熱したときの脆化度で試料の焼戻脆性感受性を表わしている。さらに長時間の焼戻処理をきらつて、step cooling* と称して高温焼戻後脆化が効率的に進むように組まれた温度時間プログラムに沿って冷却して脆化試料を作る例もある。さらに簡単には高温焼戻後通常の炉冷を行なつて脆化試料とすることも少なくない。し

* POWERS¹³⁾ によれば通常の等温焼戻では6週間かかって得られる脆化がこの方法では2週間で得られる。

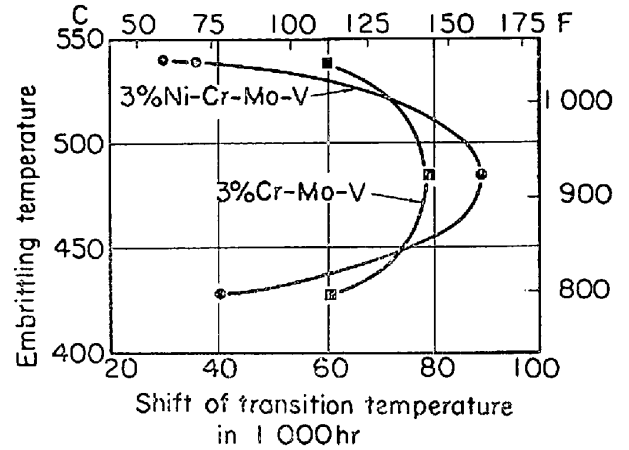


図2 3%Ni 鋼と 3%Cr 鋼の等温焼戻による脆化度の比較⁷⁰⁾

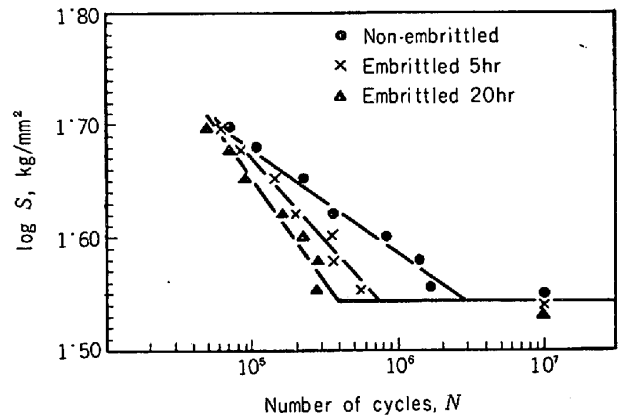


図3 焼戻脆性の疲労の S-N 曲線に及ぼす影響¹⁴⁾

かし簡略化された試験で2つの鋼材の焼戻脆性感受性を比較することは厳密にはできない。たとえば CARR によれば脆化処理温度と時間によつて鋼材の脆化度が逆転するようなこともあるからである。

2.3 焼戻脆性に伴う諸性質の変化

2.3.1 機械的性質

硬度、降伏強度、抗張力、伸びなどは焼戻脆性によつてほとんど影響をうけないとされている。しかし極度に脆化した試料とか、常温で差が認められなくとも -196 °C での引張りでは差が出てくることが多い²¹⁾。切欠静的曲げ試験でも脆化ははつきり示される¹²⁾。要するに切欠衝撃試験に比較して静的な引張試験では延性、脆性遷移温度ははるかに低く、遷移温度より上では(衝撃試験と同様に)破断挙動には差がないことを示している。脆化状態では破壊は旧オーステナイト粒界に沿う傾向を示し脆化が進むにしたがつて粒界破断の割合が増加する。

疲労に対する焼戻脆性の効果は WEISS ら¹⁴⁾によつて調べられ疲労限は変わらないが* 疲労限以上の応力での疲労強度が減少すること、疲労破壊の経路が粒界に沿う傾

* 疲労限が焼戻脆性によつて 30% も減少するとする報告もある¹⁴⁾。脆化度の違いによるものであろうか。

向を示すことが見い出されている。

水素による遅れ破壊に及ぼす焼戻脆性の効果は CABRAL¹⁵⁾により陰極チャージ中の試料を定荷重試験することで調べられた。水素による遅れ破壊にしばしば粒界割れを示すので焼戻脆性による粒界脆化が生じたときは耐遅れ破壊性の低下が期待される。事実焼戻脆化処理をしない試料では粒内破断し、脆化した試料では粒界破断に変わり破壊応力の著しい低下が見られている。

2.3.2 物理的性質

熱膨張、比重、電気抵抗、X線などの試験結果には靱性状態と脆化状態との間に有意の差は認められない¹⁶⁾。

一時内部摩擦のCによる Snoek peak が脆化状態で消滅し靱性状態で出現するといわれたこともあったが WERTらは水素焼鈍して脱炭処理した鋼を用いて実験した結果、内部摩擦測定によるC、Nの挙動と脆化とは無関係であると結論した^{17)~19)}。

2.3.3 金属組織的性質

顕微鏡で見る限りでは一般に靱性状態と脆化状態の間には差は認められない。Low²⁰⁾は透過による電子顕微鏡観察を行ない脆化した旧オーステナイト粒界で第2相の存在を暗視野観察で探したが、何らの変化も認め得なかった。脆化処理前後で旧オーステナイト粒界への炭・窒化物の析出挙動にも変化は見られない。ただ特殊な腐蝕液を用いると、脆化試料では旧 γ 粒界および α 粒界に沿って溝状に腐蝕が生ずる。ただし α 粒界の腐蝕のほうは浅い。この粒界腐蝕は焼戻脆性による脆化に忠実に対応して生ずることが確かめられている。ただし腐蝕のされ方は鋼種によつて異なる。たとえばPまたはSnを含む低合金鋼は共に焼戻脆性感受性を示すが粒界腐蝕はP含有鋼のみで生ずる²¹⁾。またCrまたはMnを含む鋼ではCr添加鋼では粒界腐蝕を示すがMnを添加しても粒界腐蝕を生じない²²⁾。腐蝕液としてはピクリン酸水溶液または界面活性剤を混入したピクラールなどが用いられている²³⁾。

このような粒界蝕像が電子顕微鏡の分解能以下の析出物によることも考えられるが、長時間脆化処理を施しても蝕像の凝集が見られない²⁴⁾ことから析出でなく偏析に起因するものであると考えられるに至つた。この粒界に

おける偏析を検出するためにいくつかの試みがなされているので次節にまとめて述べる。

2.4 焼戻脆性と粒界偏析

2.4.1 焼戻脆性と粒界性状

MCLEAN²⁵⁾らは破面の電極電位を調べ焼戻脆性による衝撃値の変化が電極電位の変化と対応することを見出した。すなわち脆化した試料では粒界偏析によつて電極電位が変化したと考えられる。

Lowら²⁰⁾は焼戻脆化した試料では粒内と粒界の微小硬度にわずかながら差があることを示した。

2.4.2 放射性同位元素による粒界偏析の実証

C¹⁴、P³²、Sb¹²⁵などの同位元素を用いて粒界偏析の挙動を調べた試みがなされているが検出に成功した例はない²⁴⁾。STEIN²⁵⁾は適当な粒界モデルによる解析の結果この方法で検出可能な条件を求めそれが非常にむずかしいことを示した。

2.4.3 破面の溶解による分析

ARKHAROVら²⁶⁾は破面に1滴の酸を落としわずかに破面表面を溶解しこれを蒸留水で洗つて分析した結果Ni、Cr鋼を550°C、3hrの脆化処理後Pが粒界に偏析していることを認めた。これと類似の手法を用いてINMANら²⁷⁾は純鉄中のPが、RESTAINOら²⁸⁾は焼戻脆化をうけた鋼中のSbが粒界に偏析していることを確かめた。

2.4.4 オージェ電子分光法(AES)による分析

近年発達したAES法は試料の表面層($\approx 15\text{\AA}$)の化学組成を知ることができる特徴をもつ²⁹⁾ため破面の化学分析には最適である。そのため焼戻脆化をうけた試料の破面の解析に応用され従来の方法では及びもつかないほどの精緻な知見を与えている^{30)~32)}。ただし破面を用いて粒界性状ないし粒界偏析を調べる方法には、一般的な短所であるが、靱性状態でも粒界破断するような試料でない脆化処理による偏析の変化をとり出すことができない。

STEINらはNi-Cr鋼中にSbを90または620ppm添加して各元素の偏析挙動を調べた。靱性状態は625°Cから水冷、脆化状態はstep cooling(2.2参照)により作つた。Fig. 5に620ppmのSbを含む試料の靱性状態および脆化状態についてのAESのスペクトルを示す。

脆化材の粒界にSbの強い偏析およびNi-Crの多少の偏析が認められる。この試料では破面についての記述がないのでわからないが、まったく同様な実験がMARCUSらにより行なわれており、彼等によれば靱性状態でも粒界破断を含むにもかかわらずその破面からSbの信号がまったく出ないことから、脆化処理によるSbの偏析を結論している。またSTEINの同じ論文にMn、Siを添加したNi-Cr鋼は靱性状態及び脆化状態とともに100%粒界破断すること、この両者の破面を比較してNiおよびCr

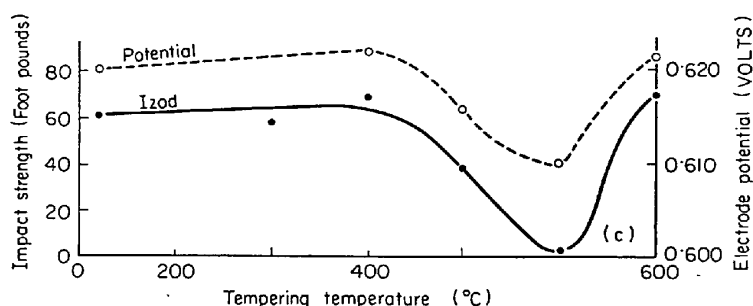


図4 焼戻脆性による衝撃値の低下とそれに伴う破面の電極電位の変化²³⁾(Ni-Mn鋼)

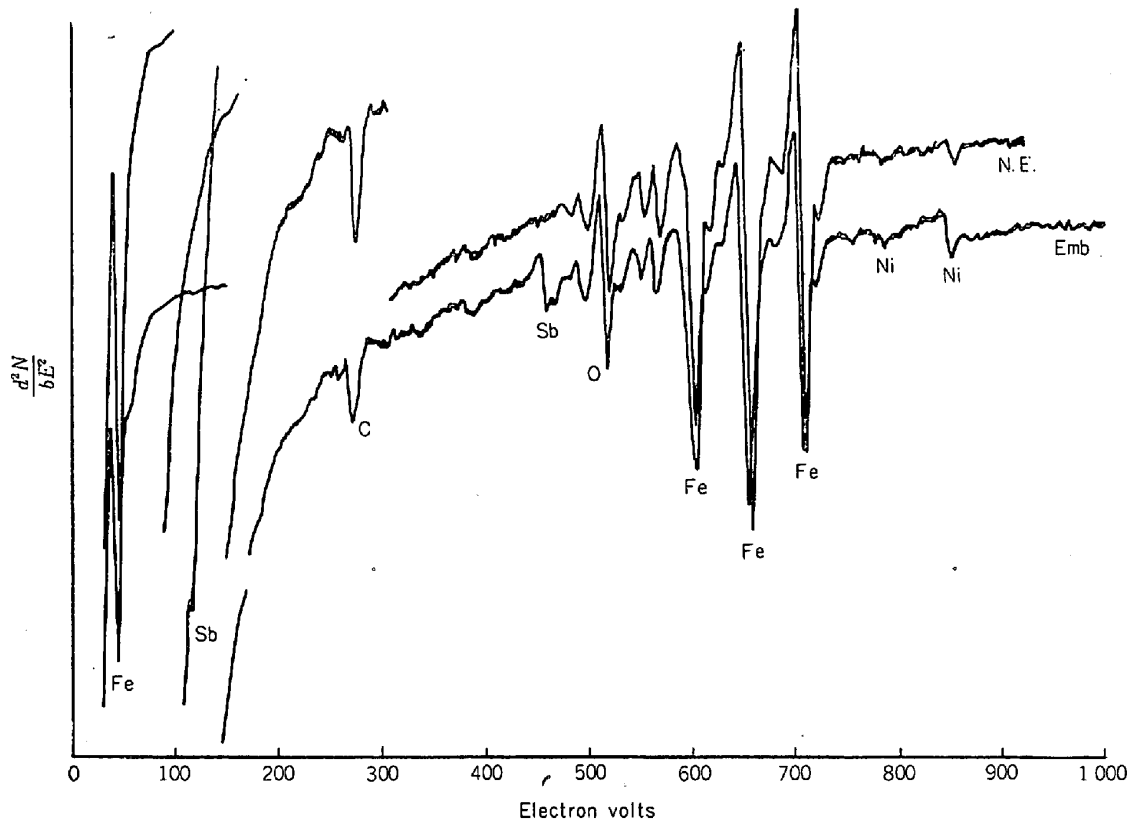


図5 脆化材 (Emb) と靱性化材 (N.E.) の破面の AES のスペクトルの比較³⁰⁾
Ni-Cr 鋼 620ppm Sb

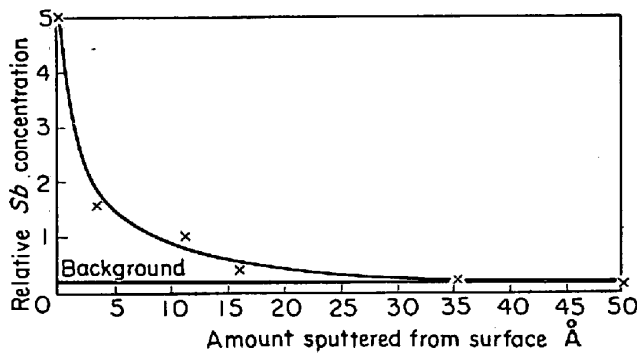


図6 Ni Cr 鋼の焼戻脆化破面(粒界)からの距離に対する Sb の相対濃度変化³¹⁾

は脆化状態では 2~3 倍も粒界に偏析していることが示されている。Si Mn などの偏析は検出されていない。また 90ppm の Sb を含む試料では Sb, Ni, Cr の偏析は見出されていない。偏析しないのか AES の感度が不十分なのかは不明である。AES の感度の改良が望まれる。PALMBERG らは破面を Ar⁺ イオンで剝離しながら Sb の相対強度を測定することにより Sb が1ないし2原子層の薄い領域に偏析していることが確かめられている。

2.4.5 フィールドイオン顕微鏡 (Field Ion Microscopy, FIM)

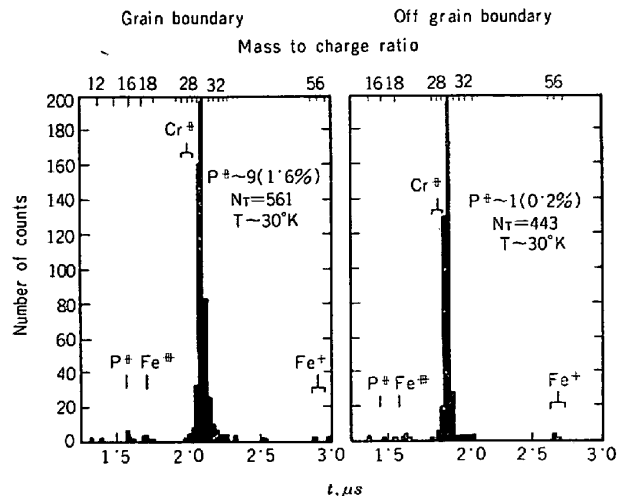


図7 質量分析計による脆化材の P の粒界偏析の実証³²⁾。F-2%Cr-0.07%P 525°C, 250hr 焼戻し。図の横軸は飛行時間すなわち (質量/荷電) を示す。

FIM と質量分析計 (飛行時間により質量分離) を組み合わせた原子的な分解能をもつマイクロアナライザーである。ただし試料の調製がむずかしい。観察しようとする粒界をちょうど針状試料の先端にもつてくる必要があるからである。GOODMAN はこの方法で 2% Cr 鋼を 525°C × 250hr の脆化処理した試料について P の粒界偏

析を立証している³⁸⁾。

3. 焼戻脆性を支配する諸因子

3.1 熱処理の影響

3.1.1 オーステナイト化条件

(1) オーステナイト粒度の影響^{2)21)34)~38)}:
 γ 粒径が大きいほど焼戻脆性への感受性は大きい*。WOODFINE²¹⁾ は γ 粒径を大きくするため高温にすることを避けるため次のような手続きをとっている。いつたん高温 (1200°C 付近) で加熱しこれを 800°C まで炉冷し一定時間保定し焼入れたものとただ 800°C に加熱保定後焼入れたものと比較すると、靱性状態でも前者のほうが遷移温度は高いが焼戻脆性による脆化も前者のほうが著しい。

(2) γ 化条件の影響: WOODFINE²¹⁾ は 850°C に 0.5hr から 10hr 保定し焼入焼戻後脆化処理を行なった場合遷移温度にはほとんど保定時間の影響がないこと、および 1200°C から 1hr かけて 850°C におろしここから油冷したものと 1200°C から直接油冷したものに焼戻脆化処理して両者を比較しても遷移温度はほとんど変わらないことから、 γ 粒径さえ同じならば γ 保定時間及び焼入温度は焼戻脆性に影響を及ぼさないことを結論している。

(3) 焼入速度(微視組織の影響): 焼戻脆性感受性の高い順に言えばマルテンサイト、ベイナイト、パーライトの順である²⁾³⁹⁾。粒界腐蝕(2.3.3 参照)の度合も以上の順になつていてパーライトでは腐蝕の度合も低い。

3.1.2 焼戻条件

(1) 焼戻時間と温度: 前章に述べたごとく焼戻時間と温度の関数として遷移温度の上昇を示すのが焼戻脆性の一般的な表示である。一定の焼戻温度で焼戻の時間を変えてゆくと焼戻温度が高いほど脆化は速く進行し飽和値に達する。脆化度の飽和値は焼戻温度の高いほど低い**。このことから縦軸に焼戻温度横軸に時間をとりこの平面で等しい脆化度を示す点を結んだ等脆化曲線がC型曲線になることが導かれる。等脆化曲線の nose は大体 500~550°C に現われ鋼種によつて大幅に変化することはない^{40)~44)}。比較的高温で(たとえば 575°C 以上) 焼戻すといつたん脆化度が上昇した後極大を経て再び減少する場合が多い²⁾²²⁾⁴⁴⁾。WOODFINE はこれを Cr がマトリックス中から炭化物中へ拡散により移動することがその原因であろうと推測している。

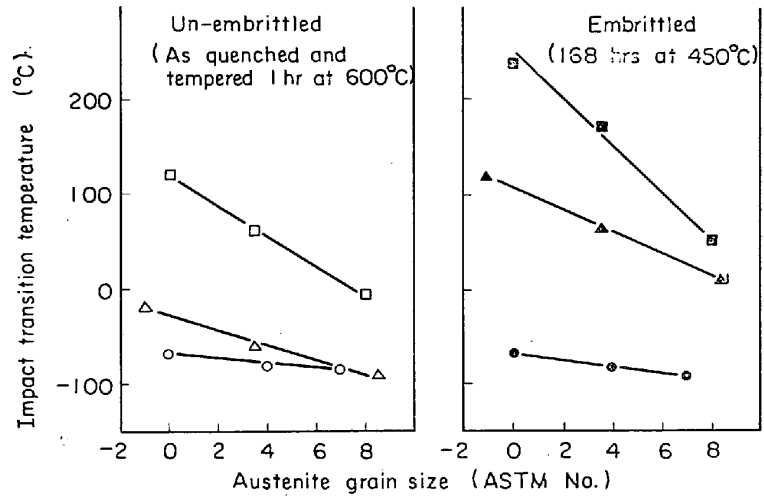


図8 オーステナイト粒度が焼戻脆性に及ぼす影響²¹⁾。

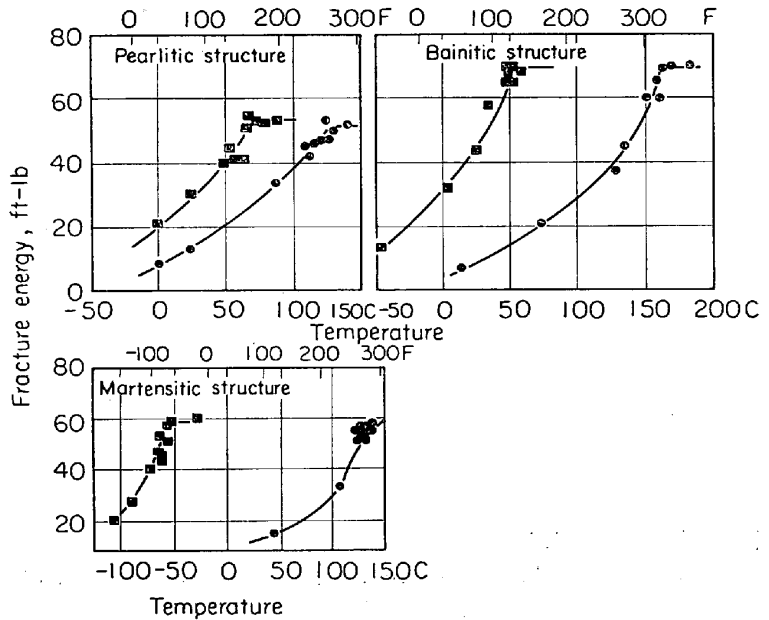


図9 微視組織の焼戻脆性感受性²⁾, 0.33%C, 2.92%Ni, 0.27%Cr鋼, 靱性状態は 650°C で焼戻, 水冷 (■印), 脆化状態は 500°C, 32hr 焼戻 (●印)

(2) 脆化の可逆性: 脆化域靱性化域での保持を交互に繰返すとそれに伴い脆化及び靱性化する。ただし高温での長時間の保持が恒久的な組織変化(たとえば炭化物の成長)を伴う場合は焼戻脆性感受性は減少する²⁾¹¹⁾⁴⁰⁾。しかし高温焼戻を避ければ飽和脆化度は一定の値となる。すなわち長時間焼戻の後では脆化状態靱性状態のいずれから出発しても同じ遷移温度を示すに至る²⁾⁴⁵⁾。いつたん靱性化した試料を脆化する際の脆化速度は焼入材のそれと変わらない²⁰⁾。また脆化試料を靱性化するための高温保定時間はごくわずかでよい。Low²⁾¹³⁾ によれ Mn 鋼で Mo を含まない試料を 2 週間の step cooling ば Cr で脆化後 593°C, 5 min の焼戻しで、677°C では Mo 添加の有無にかかわらず 1 min の加熱で焼戻脆性による脆化は大部分消失する。ごく短時間の靱性化処理

* この γ 粒度依存性は粒界破断に一般的な性質である。

** 脆化の進行速度については焼戻時間の短い Fig. 10(a), 飽和値については焼戻時間の比較長い所まで測つてある Fig. 10(b) を見よ。

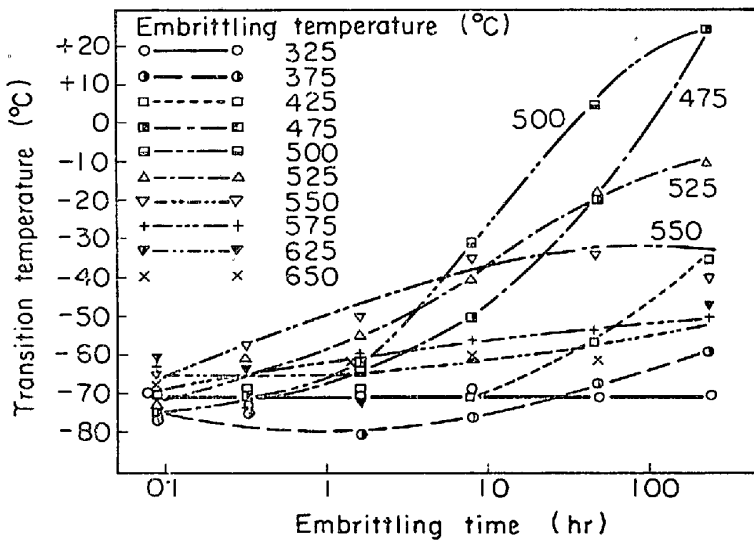
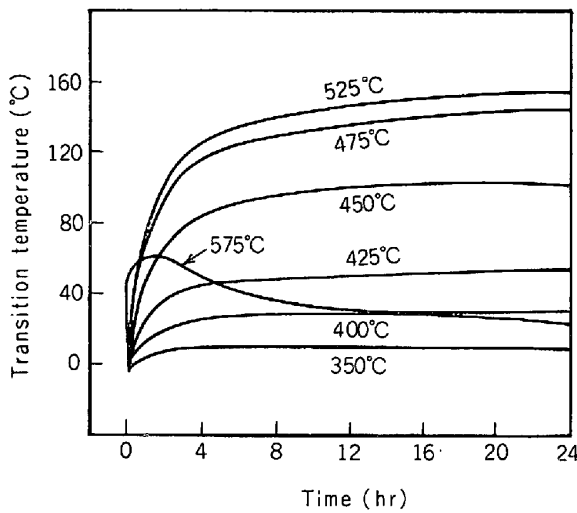


図10 焼戻脆性による脆化の焼戻時間依存性⁴⁴⁾, (a) Cr 鋼を焼戻後 650°C で焼戻しこれを図中の各温度で脆化処理したもの. (b) Ni, Cr 鋼の脆化の焼戻時間依存性⁴¹⁾

後の脆化処理による脆化速度についての実験は筆者の知る限りではない.

3.2 加工の影響

靱性状態に冷間加工を加えた後脆化処理を施すと焼戻脆性に対する感受性は減少する. 加工度が大きいほどその効果は大きい. 靱性状態では加工により遷移温度は上昇するのが普通である. したがって加工度が上がるに従って脆化処理による遷移温度の上昇は減少する. 加工度は35%まで加えられているがこの範囲で予歪の効果は常に焼戻脆性感受性を減少させる⁴⁶⁾. 脆化温度域で加工を行なった実験もあるが加工度が低く(2%程度)確かとは言えないが加工を脆化焼戻初期に行なったものは遷移温度を下げ末期に行なったものは上げるようである⁴⁷⁾. 筆者ら⁴⁸⁾が9% Ni 鋼について行なった実験では, 焼戻脆化をうけた試料の冷間加工による脆化は靱性化処理材のそれより大きい*.

3.3 化学成分の影響

焼戻脆性感受性に及ぼす合金元素の影響は複雑で共存元素の影響を著しく受けやすい. このためなるべく純粋な素材を真空溶解して試験することが望ましい. この方向での仕事は1950年代から, PREECE ら²²⁾, BALAJIVA⁴⁹⁾⁵⁰⁾ ら, CAPUS²¹⁾⁵¹⁾ および LOW ら²⁰⁾によつてなされた. 以下は主として彼らの結果である.

3.3.1 単純炭素鋼

通常商用鋼では Mn が0.5% 以下であれば焼戻脆性感受性はないことが HOLLOWOMON によ

* 冷間加工により粒界破断が増すことから脆化粒界の損傷が原因と考えられる. なお KEH⁴⁶⁾ の実験では脆化後の冷間加工でも遷移温度は下がるとしている.

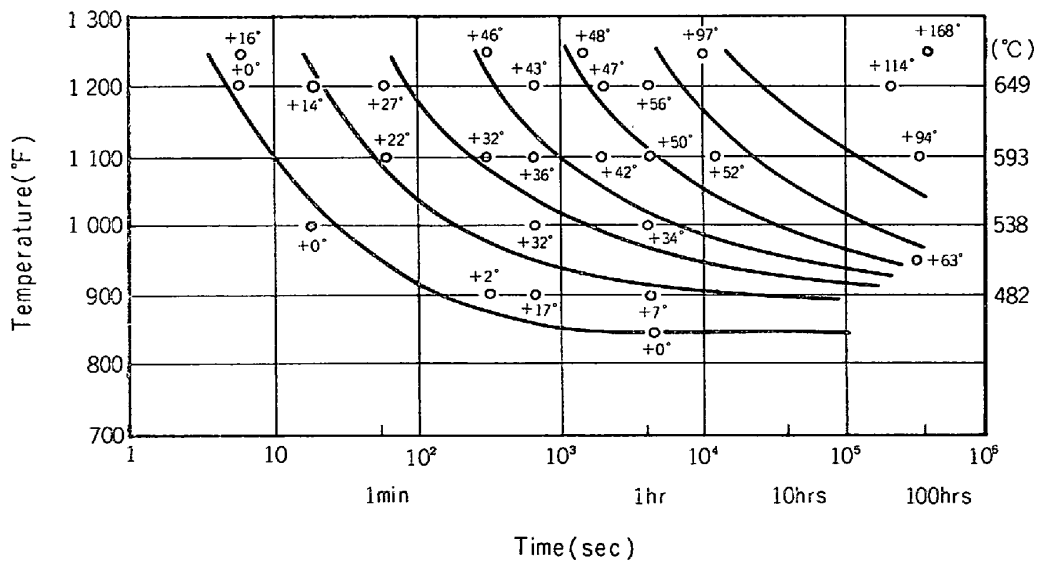
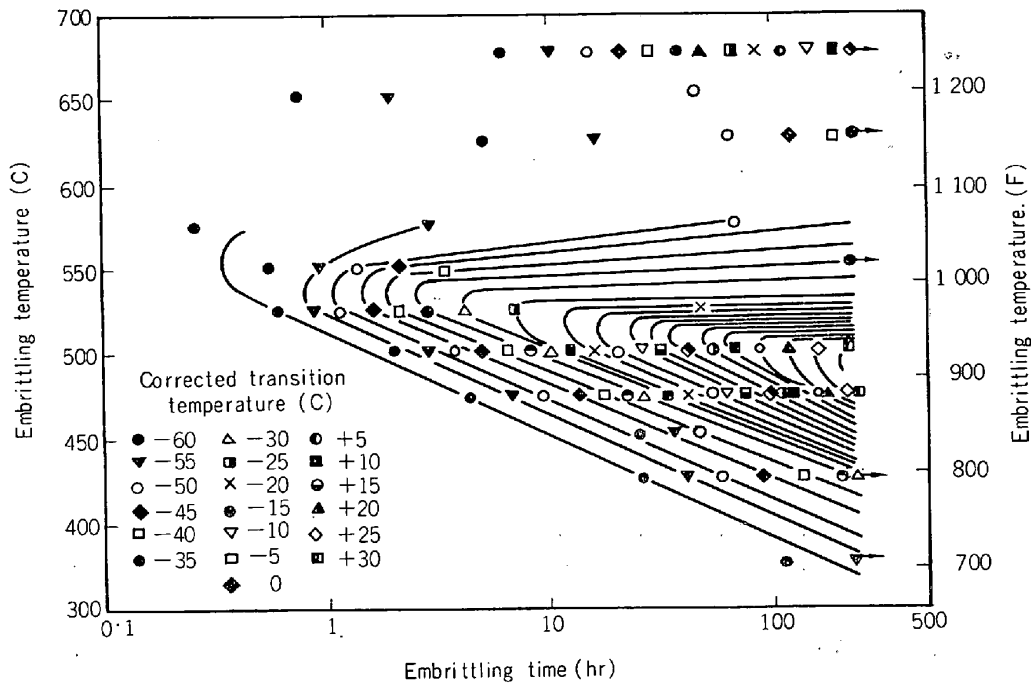
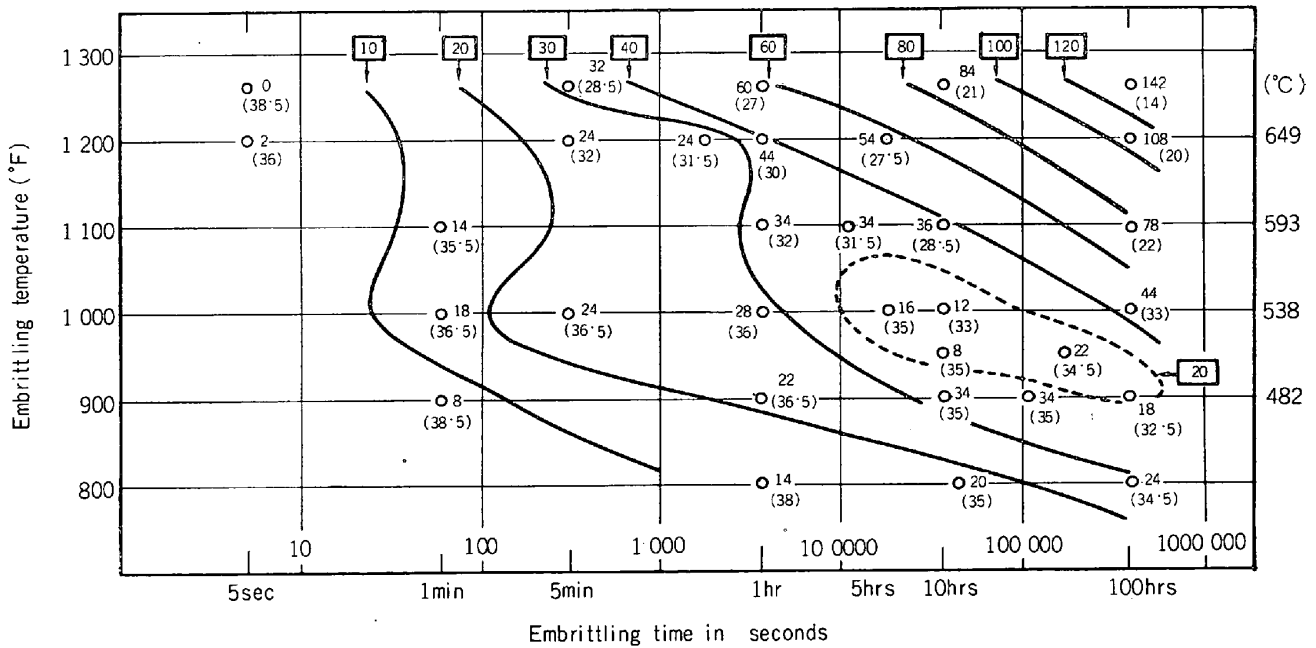


図11 等脆化曲線 (a) 単純炭素鋼⁴⁸⁾等脆化曲線はC曲線を示さずまた脆化も可逆性をもたない. C 0.46%, Mn 0.75%, S 0.0034% P 0.02%, Ni 0.03% Cr 0.12%, 図中の数字は脆化度 (°F)



(b) Ni, Cr鋼⁴¹⁾ C 0.39%, Mn 0.79%, Cr 0.77%, Ni 1.26%, P 0.15%.
 図中の数字は遷移温度 (°C)



(c) Mo 含有鋼⁴⁰⁾ 等脆化曲線は単純炭素鋼に似ている. 図中の数字は脆化度 (°F). () 内の数字は硬度. C 0.48%, Mn 0.83%, S 0.015%, P 0.019%, Si 0.28%, Ni 0.14%
 Cr 0.13%, Mo 0.25%.

つて述べられている。Ni, Cr, Mnなどをほとんど含まない純粋の単純炭素鋼では0.4%C鋼に800ppmのSbを添加した場合²⁰⁾、0.12%C鋼(0.016% Si, 0.008% Mn, 0.0025% Cr)に360ppmのPを添加した場合²²⁾にも焼戻脆性は認められなかった。

3.3.2 合金鋼

P, As, Sb, Snをほとんど含まない純粋な合金鋼では焼戻脆性感受性はほとんどないかあつてもわずかであるとされている。ただしMnは多量に含まれると焼戻脆性を生ずる。PREECEら²²⁾は1.98%Mn鋼で、STEVEN

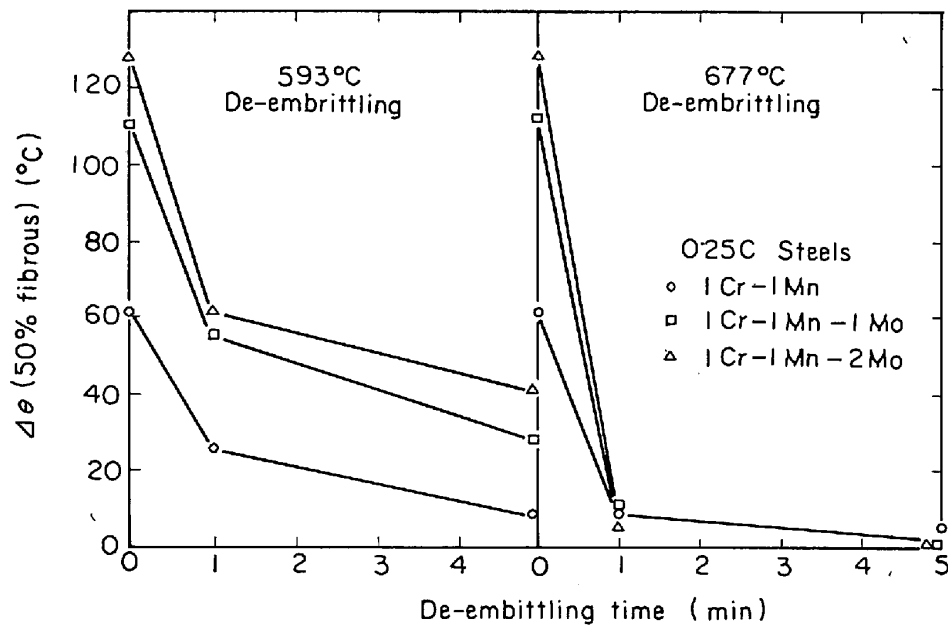


図12 脆化試料を高温で焼戻したときの脆化度の回復³⁾, Mo含有鋼のほうが回復が遅い。

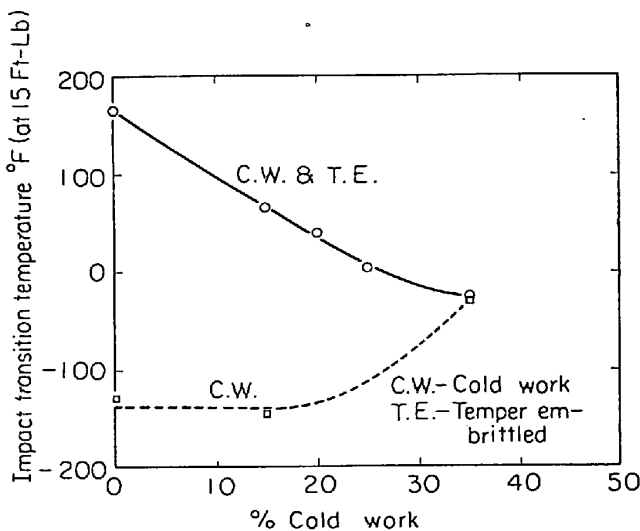


図13 冷間加工の焼戻脆性に及ぼす影響⁴⁶⁾, 靱性化(677°C水冷)後CW材は図の横軸に示される冷間加工をCW & TE材はさらに焼戻脆化処理(482°C 1 week)を加えたもの。1% Cr鋼

ら⁴⁹⁾は, Ni Cr 鋼に 1.5% Mn を添加して焼戻脆性の生ずるのを認めている。また STEVEN は同じ実験で Si 0.7% 添加でわずかではあるが, やはり焼戻脆性の生ずることを示した。Cr については STEVEN らは 0.3% C-3% Ni-0.75% Cr 鋼で Low²⁰⁾ らは 0.4% C-3.5% Ni-1.7% Cr 鋼で脆化が認められないことを示した。純粋な Ni 鋼もまた焼戻脆性感受性はない。たとえば, 0.1% C-9% Ni-0.4% Mn 鋼で P 含有量が 20ppm 程度であれば, 500°C・1hr の焼戻で脆化も粒界破断も認められない⁵²⁾。P, Sb などを含む合金鋼の焼戻脆性感受性に及ぼす合金元素の影響は Ni, Cr, Mn の順に大きくなることが知

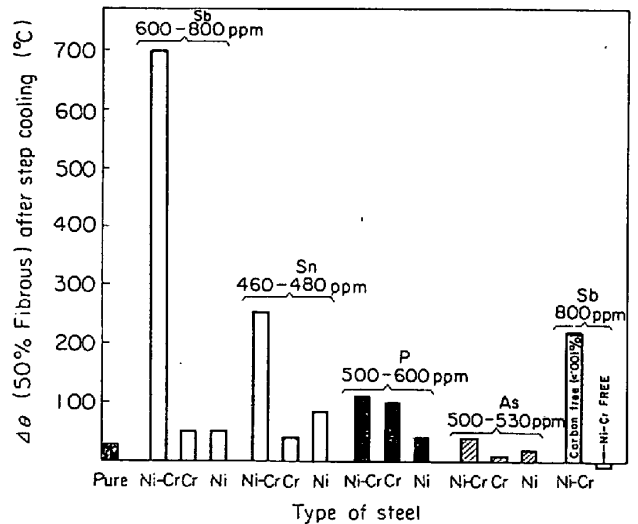


図14 400~800ppm の不純物元素を含む Ni, Cr 鋼の脆化度²⁰⁾。

られているので Cr, Ni の焼戻脆性に対する臨界量はさらに高いのかもしれない。不純物元素を含む場合には合金元素の焼戻脆性への影響は顕著になる。換言すれば焼戻脆性には合金元素 (Ni, Cr, Mn) と不純物元素 (P, Sb, As, Sb) の両方が必要である。Fig. 14 は Low ら²⁰⁾ が 0.4% C-1.7% Cr-3.5% Ni 鋼を靱性化処理 (625°C 1hr 水冷) および脆化処理 (Step Cooling) して合金元素と不純物元素の脆化度に及ぼす影響を見たものである。純粋な基本成分鋼でも 27°C の脆化が見られるがこれは 53ppm の残留不純物のせいであるとしている。不純物の脆化に及ぼす影響は Sb, Sn, P, As の順に低くなっている。Ni または Cr 単独添加より Ni, Cr 共存の場合に脆化が大きい。Mn の脆化への寄与が Cr よりさ

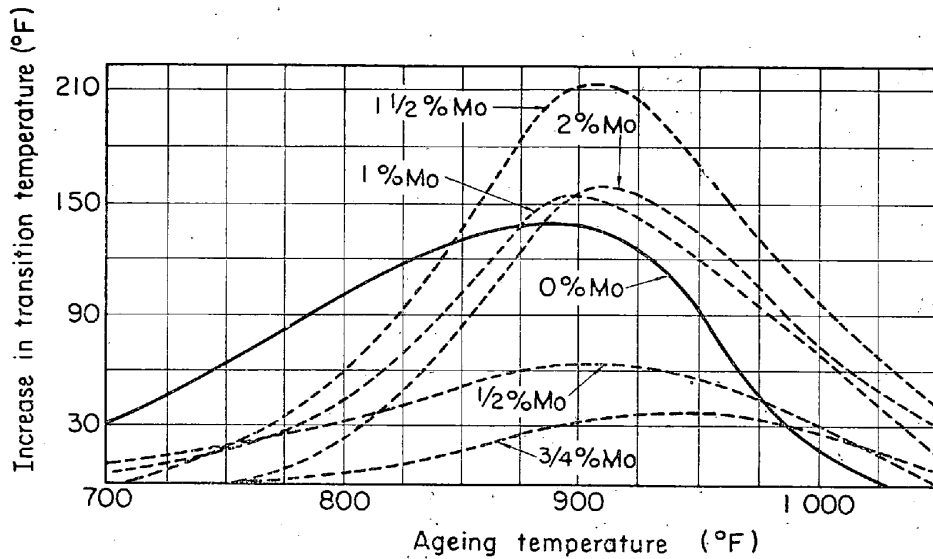


図15 Mo 添加量の焼戻脆性に及ぼす影響⁵³⁾ Mo を 1/2~3/4% 程度加えたとき脆化抑制の効果が大きいことを示す

らに大きいことは PREECE ら²²⁾の実験から知られている。不純物量の増加と共に脆化度は増加するのは当然である。

3.3.3 Mo, W の焼戻脆性抑制効果

VIDAL⁴⁴⁾ は単純 Mo 鋼 (2%Mo) 単純 W 鋼 (3.8% W) は焼戻脆性を起すことを示した。しかし Mo, W は焼戻脆性感受性のある鋼に添加されたとき脆化を抑制する効果をもつ。ただし添加量には最適のところがあつて多すぎると再び感受性が強まる¹⁹⁾⁵³⁾。

Fig. 15 は POWERS による Cr Mn 鋼の脆化度に及ぼす Mo 添加の影響を示したもので 3/4% 付近が最も好ましいことがわかる。W は Mo と同じ原子%を添加すればほぼ同じ効果を示すとされている。

3.3.4 その他の元素

(1) C : C 含有量を減少すると焼戻脆性感受性は減少する¹⁰⁾²⁰⁾²²⁾。しかし Low ら²⁰⁾の結果によると 3%Ni-1%Cr-620ppm Sb 鋼で C を 0.4% から 0.001% 以下におとしても焼戻脆性が見られることから C は焼戻脆性に必須の元素であるとは考えられない。McMAHON²⁸⁾ は 0.02%C-0.07%Sb 鋼で脆化試料の粒界割れを観察しフェライトとセメンタイトの境界に沿った剝離を見出しこのことから旧 γ 粒界に沿って析出したセメンタイトが破壊の進行を容易にし脆化の度合を強めているとしている。C の役割りの少なくとも一部はこのようなセメンタイトを通しての作用であろう。

(2) 希土類元素 (La, Ce, Y)

MIRMEL'STEIN⁵⁴⁾⁵⁵⁾ らは Ni-Cr および Cr-Mn 鋼に La を添加して焼戻脆性感受性が低下することを見出した。Low²⁰⁾ らも不純物の多い鋼に La, Ce, Y を添加して不確かであるがわずかながら効果を認めている。ただし鋼中には La, Ce, Y はほとんど溶けていない (<0.01

%) ことも述べている。希土類元素は一般に強力な脱酸作用をもち鋼の清浄度を上げる作用をもつので、おそらくその作用を通して 2 次的に効いているのである。

(3) Be : STEIN³⁰⁾ は P など不純物元素が 200ppm の Ni Cr 鋼に Be を添加してわずかながら焼戻脆性抑制効果をもつことを示した。Be の役割りは不純物元素と相互作用してその拡散を遅らすことにあると述べている。

(4) 効果の不確な合金元素 : V は焼戻脆性感受性を上げる¹⁰⁾ が Mo と共存してこれを抑える¹⁸⁾。Ti も脆化に効くがこれが焼戻脆性によるものか否かは確かではない²⁾。Nb⁵⁶⁾ は脆化に効くともまた逆に脆化を抑制するとも言われている。Al も脆化を促進⁵⁵⁾、または抑制⁵⁹⁾ または無関係と言われている。B^{56)60)~64)} も同様である。いずれも炭化物、窒化物形成元素であり析出効果細粒効果などを正確に分離することがむずかしい。

(5) 焼戻脆性に無関係であるとされる元素は次のとおりのものである²⁰⁾⁴⁹⁾⁵¹⁾。Bi, Ca, Co, Cu, Ga, Ge, N, Pt, Re, S, Zr。

4. 焼戻脆性の機構

4.1 現象論的説明

現象論的な説明は脆化試料では“粒界強度”が減少するという立場から出発する²⁾¹¹⁾⁶⁵⁾ 静的引張試験でも見られるように降伏強度引張強度伸びなど粒界強度以外の性質は脆化試料と靱性化試料とでは変わらない。鋼が低温脆性を示す理由が降伏応力が低温で急激に増加して“劈開強度”なり粒界強度を上まわつたとき生ずるとすれば遷移温度以上では機械的性質に変化がないこと、ノッチ付の衝撃試験では(遷移温度が高温側に移動するため)焼戻脆化はより容易な試験温度域で現われることが説明

される。(2.3.1)

焼戻脆性を粒界強度の減少の度合で表わすとすれば脆化度は必ずしも脆化の適当な目安ではない。たとえば脆性亀裂の発生しやすい材料では粒界強度が多少低下しても破壊はやはり劈開で生じ遷移温度は変化がないであろうし、逆にきわめて亀裂の発生しにくいものでは脆化した粒界が亀裂の発生源となり脆化度に現われてくる。したがって粒界の脆化が同じであつても劈開強度の高い鋼は脆化度($\Delta\theta$)が大きいことになる。マルテンサイトは靱性状態ではパーライトよりはるかに靱いが脆化状態では遷移温度はあまり変わらない(3.1.1.(3))のもこのような理由によると考えられぬこともない。

以上では“粒界強度”という観念的な表現を用いてきたが McLEAN⁶⁶⁾はこれをより明確にする努力をしている。粒界割れに GRIFFITH の亀裂条件を適用するときの表面エネルギー項は、 $(2E_s - E_b)$ である。 E_s は割れた後の表面エネルギー、 E_b は粒界のそれである。もちろんこれに塑性変形仕事を加えなければならないが、この量は割れに対する抵抗力すなわち $(2E_s - E_b)$ に比例するような量であり結局 $(2E_s - E_b)$ の大きさが問題になる。 E_s は高温での表面張力の測定から推定できる。不純物元素(P)が表面張力を下げるとは HONDROS⁶⁷⁾によつて実験的に示された。GIBBS の吸着式によつて E_s の減少は不純物元素の表面層への偏析をもたらすことも述べている。

4.2 微視的機構について

焼戻脆性は粒界に合金元素、不純物元素が偏析して粒界を脆化する現象であることは前章までの実験事実を示されたとおりであるが、焼戻脆性に及ぼす熱処理の影響は拡散偏析の一般的特徴から次のように説明される。焼戻温度が高いほど偏析速度は速いが平衡偏析度は低い。(3.1.2(1))。平衡偏析度は温度により定まり可逆的であつて前履歴によらない(3.1.2(2))。冷間加工によつて導入された転位は粒内に不純物元素を捕えて粒界偏析を減らす(3.2)。

焼戻脆化処理の間に旧 γ 粒界に偏析する元素は STEIN らにより不純物元素 (Sb) および合金元素 (Ni Cr) であることが示されたが (2.4.4), (a) γ 域で偏析の有無, (b) 脆化を招来する元素は不純物元素だけか否なのか, は単に憶測がされているにすぎない。前者については破壊がなぜ旧 γ 粒界に沿つて生ずるかを説明する上で、後者についてはなぜ合金鋼のみで脆化が生ずるかを説明する上で必要である。いずれ実験が進めば明らかになることではあるが現在どのような説明がなされどのような問題があるかを述べておきたい。

(1) γ 粒界の役割り：破壊が旧 γ 粒界で優先して生ずるのは偏析の度合が他の α 粒界に比べて高いことによると考えてよい。脆化を示す粒界腐蝕像の強度が異なる

からである(2.3.3)。偏析度が旧 γ 粒界と一般 α 粒界で異なる原因としては、(a) γ 域で γ 粒界に合金元素が偏析しこれが焼戻時に不純物元素の偏析を惹起する⁶⁸⁾。

(b) γ 域で γ 粒界に不純物元素が偏析し靱性化処理でも完全に溶体化せず粒界近傍に局在し脆化処理で再び粒界に戻る⁴⁾。(c) 旧 γ 粒界は一般の α 粒界に比べて本来偏析しやすい。などが考えられる。 γ 化条件を変えても γ 粒度が一定ならば脆化度が変わらないこと、(3.1.1) は(a) (b) の説には不都合であるが、高温焼戻の後には脆化度が減少すること (3.1.2(2)) は(a) (b) 説で説明しやすい。

(2) 合金元素の役割：脆化を与えるのは不純物元素で合金元素は不純物元素の偏析の様子を変えるだけであるというのが現今支配的な考え方である。合金元素の役割としては、(d) 合金元素は不純物元素の拡散速度を大幅に変える。(e) 合金元素は不純物元素と相互作用して偏析度を変える。の二つの作用が考えられる⁴⁾。(e) は上記(a)説と一緒にして二重偏析説 (double segregation)⁶⁹⁾ と呼ばれている。この説では脆化度を合金元素の偏析度と、合金元素と不純物の相互作用の大きさから説明しようとしている。ただし説明に必要なパラメータの値に対する実験値の裏付けはない。(d)説では Mo, Cr, Mn 添加による P の拡散係数の変化は Mn は P の拡散を促進し Mo は抑制 Cr はほとんど関係なしという GRUZIN⁶⁹⁾の実験的な根拠があり、また脆化に要する時間も拡散係数から求めた値とオーダー的に一致する。ただしこの説では合金元素の飽和脆化度に及ぼす影響として長時間焼戻せば単純炭素鋼も Mo 含有鋼も Ni-Cr 鋼や Mn 鋼と同じ程度の脆化度を示すはずである。Mo 含有鋼では長時間の焼戻で脆化は漸増する傾向にあるが単純炭素鋼ではその傾向は認められない。

以上述べてきたように現時点ではいずれの説がより真に近いかは判断できるだけの根拠がない。粒界偏析のよ

Table 1.

	D (cm/sec ²) at 500°C	$t_{1/2}$	$t_{9/10}$
Fe	2.45×10^{-15}	72.5hr	3 220hr
Fe+1.9Mn	1.65×10^{-13}	1.1hr	48hr
Fe+1.3Cr	1.07×10^{-15}	106 hr	7 100hr
Fe+0.47Mo	2.47×10^{-16}	720 hr	32 000hr

P が平衡偏析度 (C_b) の 1/2 または 9/10 に達するに必要な時間 ($t_{1/2}$, $t_{9/10}$).⁽⁷²⁾

$$t_{1/2} = \frac{9}{64} \frac{\alpha^2 \delta^2}{D}, \quad t_{9/10} = \frac{25}{4} \frac{\alpha^2 \delta^2}{D}$$

δ , 粒界層の厚さ (9×10^{-8} cm)

$\alpha = C_b/C_0$ ($C_b = 0.3$, C_0 平均濃度 0.03%)

D 拡散係数 (rcf(69))

() 内は計算のとき仮定した値

* たとえば ref. (66) の焼戻脆性の項を見よ。

り広範な測定, γ 域 α 域の熱処理を変えたときの脆化進行速度の解析 (kinetics), および不純物の拡散係数に及ぼす合金元素の影響のデータの積上げなどが判断に必要な課題である。

単純な不純物拡散偏析論では説明がむずかしい事象もあり, 焼戻脆性という現象の複雑さを物語っている。

(1) 等脆化曲線の nose がほとんどの鋼種ではほぼ同じ温度である(3-1-2)。単純な平衡偏析論では nose の温度(一定の粒界不純物濃度を与える温度)は不純物濃度と不純物対粒界間の相互作用ポテンシャルの関数となる。ポテンシャルは不純物の種類によつてかなり変わると考えるほうが一般的であろう。とくに二重偏析説では合金元素との相互作用を考えるのでポテンシャル一定とは考えがたい。成分によらず 550~600°C で不純物元素の蒸発 (boiling off) が生ずることは, なんらかの説明を必要とする。

(2) Mo は含有量によつて焼戻脆性感受性に複雑な影響を与える。Mo が単に不純物拡散を遅らせるだけならばその影響は含有量に単純な依存性を示すはずである。

(3) Mn(Si) の役割: Mn は不純物元素を含む鋼の添加されて脆化を促進するほか, ほとんど不純物元素を含まない場合も脆化にきく⁴⁹⁾。Mn が不純物元素と同様の働きをしているとも考えられるが Mn の粒界偏析は否定的(2-4-4)である。Si についても同様である。

(4) Ni-Cr 鋼で Ni Cr は Sb の偏析と挙動をともにしている(2-4-4)。

5. ま と め

焼戻脆性の特徴の多くは不純物元素が焼戻時に旧 γ 粒界に拡散偏析して粒界の結合力を低めるとして説明できる。合金元素の作用についてはいくつかの考え方があるがどれが正しいかは今後の実験の積重ねで解明されよう。単純な不純物偏析論では説明がむずかしい事実も少なくない。これについては究極的には固溶限をはるかに越すような高濃度の不純物元素を含む粒界(すなわち脆化処理をうけた粒界)の構造⁷³⁾およびこれに及ぼす合金元素の影響を解明することが必要であると考えられる。

文 献

- 1) J. H. HOLLIMON: Trans. ASM, 36(1946), p. 473
- 2) B. G. WOODFEIN: JISI, 173(1953), p. 229, ibid p. 240
- 3) J. R. LOW, Jr. FRACTURE of Engineering Materials, ASM, (1964), p. 127
- 4) J. C. McMAHON, Jr.: Temper embrittlement in Steel, ASTM Special publ., 407(1967), p. 127
- 5) 永沢: 鉄と鋼, 19(1933), p. 174
- 6) 今井, 佐藤: 日本金属学会報, 8(1969), p. 186
- 7) E. MENCARELLI and H. de LEIRIS: Mem. Sci. Rev. Met., 64(1967), p. 111
- 8) G. BHAT and J. F. LIBSCH: Trans. AIME, 209(1957), p. 20
- 9) L. D. JAFFE and D. C. BUFFUM: Trans. AIME, 209(1957), p. 8
- 10) H. JOLIVET and G. VIDAL: Rev. Mét., 41(1944), p. 378
- 11) G. W. AUSTIN, A. W. ENTWISLE, and G. C. SMITH: JISI, 173(1953), p. 376
- 12) L. D. JAFFE and D. C. BUFFUM: Trans. ASM, 43(1951), p. 644
- 13) A. E. POWERS: Trans. ASM, 48(1956), p. 149
- 14) B. W. WEISS, S. NIEDZWIEDZ, and M. BREUER, JISI, 204(1966), p. 152
- 15) U. Q. CABRAL, A. HACHE, and A. CONSTANT: Compt. Rend., 260(1965), p. 6887
- 16) M. SZCZEPANSKI: The Brittleness of Steel (1963) [John Wiley & Sons Inc.]
- 17) 中村: 日本金属学会誌, 22(1958), p. 236
- 18) A. K. KADDOU and P. C. ROSENTHAL: Trans. ASM, 52(1960), p. 116
- 19) J. J. WERT and P. C. ROSENTHAL: ibid, 55(1962), p. 439
- 20) J. R. LOW, Jr., D. F. STEIN, A. M. TURKALO and R. P. LAFORCE: Trans. AIME, 242(1968) p. 14
- 21) J. M. CAPUS: JISI, 200(1962), p. 922
- 22) A. PREECE and R. D. CARTER: JISI, 173(1953), p. 387
- 23) D. McLEAN and L. NORTHOTT: JISI, 158(1948), p. 169
- 24) E. B. MIKUS and C. A. SIEBERT: Trans. ASM, 50(1958), p. 682
- 25) D. F. STEIN: Trans. AIME, 239(1967), p. 1721
- 26) V. I. ARKHAROV, et al.: Fizika Metal., 2(1956), p. 57
- 27) M. C. INMAN and H. R. TIPLER: Acta Met. 6(1958), p. 73
- 28) R. A. RESTAINO and C. J. McMAHON Jr.: Trans. ASM, 60(1967), p. 699
- 29) 小野, 中山: 真空, 12(1969), p. 287
- 30) D. F. STEIN, A. JOSHI, and R. P. LAFORCE: Trans. ASM, 62(1969), p. 776
- 31) P. W. PALMBERG and H. L. MARCUS: Trans. ASM, 62(1969), p. 1016
- 32) H. L. MARCUS and P. W. PALMBERG: Trans. AIME, 245(1969), p. 1664
- 33) L. S. DARKEN: JISI, 208(1970), p. 1
- 34) A. HURLICH: Trans. ASM, 40(1948), p. 805
- 35) B. CINA and P. JUBB: JISI, 193(1959), p. 329
- 36) S. A. HERRES and C. H. LORIG: Trans. ASM, 40(1948), p. 775
- 37) E. MAURER et al.: Stahl u. Eisen, 62(1942), p. 81

- 38) L. D. JAFFE, et al.: J. Metal, 5(1953), p. 1147
 39) L. D. JAFFE, et al.: J. Metal, 5(1953), p. 1147
 39) Tan. Yü-HUA: Acta Met. Sin., 4(1959), p. 262
 40) G. BHAT and J. F. LIBSCH: J. Metal, 7(1955), p. 330
 41) L. D. JAFFE and D. C. BUFFUM: Trans. ASM, 42(1950), p. 604
 42) F. L. CARR, et al.: Trans. AIME, 197(1953), p. 998
 43) J. F. LIBSCH et al.: Trans. ASM, 44(1952), p. 1058
 44) G. VIDAL: Rev. Mét., 42(1945), p. 149
 45) G. C. GOULD: Temper Embrittlement in Steel, ASTM Special publ., 407(1967), p. 90
 46) A. S. KEH and W. C. PORR: Trans. ASM, 52(1960), p. 81
 47) E. F. STEEB and P. C. ROSENTHAL: Trans. AIME, 212(1958), p. 706
 48) 桜井, ほか: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 856
 49) W. STEVEN and K. BALAJIVA: JISI, 193(1959), p. 141
 50) K. BALAJIVA, et al.: Nature, 178(1956), p. 433
 51) J. M. CAPUS and G. Metallurgia, 62(1960), p. 133
 52) 大岡, 三村, 矢野, ほか: 日本金属学会, 1964年10月富山大会講演
 53) A. E. POWERS: JISI, 186(1957), p. 323
 54) V. M. MIRMEL'STEIN and M. M. SHTEINBERG: Fisika Metal., 12(1961), p. 133
 55) M. M. SHTEINBERG: Metallov. Obra. Met. (1963) [8], p. 6 稀土類元素の焼戻脆性に及ぼす影響はこの号の各論文に詳しい。
 56) Y. E. GOLDSHTEIN and C. D. ZHIZHAKINA: Stahl in Eng., 9(1961), p. 684
 57) I. V. VOLUBUEV, et al.: Metallov. Obra. Met. (1959) [2], p. 28
 58) M. L. BERNSHTEIN: Metallov. Obra. Met. (1956) [2], p. 25
 59) E. F. SOKOLKOV et al.: Fisika Metal., 1(1955), p. 366
 60) B. E. HOPKINS and H. R. TIPLER: JISI, 171(1954), p. 110
 61) A. E. POWERS and P. C. ROSENTHAL: TRANS. AIME, 172(1947), p. 273
 62) R. A. GRANGE, et al.: Trans. ASM, 42(1950), p. 75
 63) R. N. IMHOFF and J. W. POYNTER: Metal Prog., 63(1953), p. 97
 64) S. J. ROSENBERG: Trans. ASM, 46(1954), p. 495
 65) A. M. Sage: JISI, 174(1954), p. 358 (Discussion)
 66) D. McLEAN: Grain Boundaries in Metals, Clarendon, Oxford(1957)
 67) E. D. HONDROS: Proc. Roy. Soc., 286(1965) Ser. A, p. 479
 68) J. M. CAPUS: Temper Embrittlement in Steel, ASTM Special publ., 407(1967), p. 3
 69) P. L. GRUZIN and V. V. MINAL: Fisika Metal., 17(1964), p. 62
 70) F. L. CARR, et al.: JISI, 174(1953), p. 358 (Discussion)
 71) D. McLEAN: JISI, 174 (1953), p. 358 (Discussion)
 72) 田中, 大内, 大須賀: 日本金属学会 (1970) 秋期講演予稿集, p. 55
 73) E. B. PANCHENKO, et al.: Izv. VUZov, Cher. Met., (1960), p. 157