

論 文

UDC 669.15'26'28-194 : 539.56 : 620.192.49 : 620.186.8

Cr-Mo 鋼中の粒界偏析とそれによる脆化*

中村 正久**・篠田 哲守***・渡辺 宏****

Intergranular Segregation and the Resultant Embrittlement in P-doped 2.25 wt% Cr Steels with Variations in Mo and C Contents

Tadahisa NAKAMURA, Tetsumori SHINODA, and Hiroshi WATANABE

Synopsis:

In P-doped 2.25 wt% Cr steels with variations in Mo and C contents, isothermally aged (embrittled) at 773 K for times up to ~1 000 h, the intergranular segregation and embrittlement behavior has been examined by means of Auger electron spectroscopy and instrumented Charpy impact tests. C, Cr, and Mo, together with P, segregated to the grain boundaries, but their segregated concentrations were believed to vary widely in different grain boundary facets. In contrast to the enrichment of the intergranular P concentration, depletion of the grain boundary C concentration was found during the first step of aging. In addition to the retardation effect of Mo on the segregation to grain boundaries of P, it also had an effect of suppressing the decrease in intergranular fracture strength due to P-segregation ("Direct strengthening effect"). The brittle fracture load (L_f) vs. temperature diagrams were divided into the lower temperature region (Region I) where L_f was independent of test temperature and aging time, and the higher temperature region (II) where L_f increased rapidly with test temperature, and also a further brittle region (III) which was specific to the high C steels. The transition temperature from region I to II was very sensitive to aging time in one steel but was not so in the other steel. The reason for this has been discussed.

1. 緒 言

オーグメント分析 (AES) の発達にともない、鋼の焼もどし脆性と P などの不純物元素あるいは Cr, Ni などの金属元素の粒界偏析との関係がかなり明らかとなってきた^{1)~3)}。しかしながら依然として不明な点も多い。一つは個々の元素の焼もどし脆性に及ぼす働きがかならずしも十分理解されていないことである。これらは元素間の化学的相互作用の働きまで含めるとようやく理解され始めたといつても過言ではない。また焼もどし脆性に関する従来の議論の多くが延性-脆性遷移温度 (DBTT) の変化に限られていて、微視的もしくは局部的粒界破壊応力 (σ_{gf})^{*1} といったものの議論がなされてこなかったことである。すなわち σ_{gf} と粒界不純物量との関係、 σ_{gf} と Mo などの金属元素との関係、さらには σ_{gf} と粒界炭化物との関係といった視点での研究がほとんど行われていない。以上は本研究で問題にしようとする点を

指摘しただけで、これら以外にも問題にすべき点が多数存在することはいうまでもない。

本研究では以上述べた問題意識の上に立つて、概略次のような実験を行つた。まず P を含む 2.25wt%Cr 鋼を基本鋼とし、Mo および C 量を変化させたものを対象鋼種とし、AES により P の粒界偏析量に及ぼす Mo および C の影響を調べた。Mo 単独の場合と Mo と C が共存する場合とでは、P の偏析挙動がどう変化するかを見るのが目的である。つぎに DBTT と粒界 P 量の関係を調べるとともに、 σ_{gf} に関する上記問題を検討する目的で、計装化シャルピー試験を実施した。以上、実験結果およびその考察についての詳しい報告は別報^{4)~6)}に譲り、本報告ではその主要点を述べることにする。

2. 試料ならびに実験方法

1) 試料: Table 1 に本実験で用いた高 C 鋼 (Steel 3~5) および低 C 鋼 (Steel 6~8) の化学組成を示す。これら材料は純度の比較的良好な原料を用い、真空誘導溶解炉にて溶製した。所定の寸法の素材片に加工後、1 200°C

*1 あくまでも工学的概念で、理論的粒界破壊応力そのものではない。文献 15) 参照。

* 昭和 54 年 2 月 13 日受付 (Received Feb. 13, 1979)

** 東京工業大学、長岡技術科学大学 工博 (Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuda-cho Midori-ku Yokohama 227)

*** (株)日立製作所 工博 (現: 東京工業大学) (Hitachi Ltd. Now Tokyo Institute of Technology)

**** 東京工業大学大学院 (現: (株)日立製作所) (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, now Hitachi Ltd.)

Table 1. Chemical composition (wt. pct)

Steels	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
3	0.30	0.28	0.49	0.050	0.007	2.29	0.01
4	0.28	0.30	0.49	0.050	0.008	2.26	0.48
5A, 5B	0.30	0.30	0.49	0.052	0.008	2.28	0.98
6	0.008	0.30	0.49	0.053	0.008	2.24	0.01
7	0.002	0.30	0.49	0.054	0.008	2.29	0.49
8	0.003	0.30	0.50	0.053	0.007	2.23	0.99

Al<0.005, Sn<0.003, Sb<0.001, As<0.006, Cu<0.1 and Ni<0.01

(1473K)で40min溶体化し、高C鋼は油中に、低C鋼の場合は低温水中にて焼入れした。ついで650°C(923K)で2h加熱後、水冷し焼もどしを行った。Steel 5の一部は700°C(973K)で17hの焼もどしを行い、これをSteel 5Bとした。これに対し前述の焼もどし処理を行ったものをSteel 5Aとした。以上の熱処理後、500°C(773K)で1000~1300hにわたる等温脆化処理(以下、本報告においてはこの処理を恒温時効あるいは単に時効と呼ぶことにする)を行った。時効後、オージェ試験片(切欠断面直径1.9mm)および標準V切欠シャルピー試験片を作成した。焼もどしのままの状態では、高C鋼はいわゆる焼もどしマルテンサイト組織を呈し、そのオーステナイト結晶粒界ファセット(以下単にファセット)の寸法、すなわちその平均は約120μmであった。低C鋼では顕微鏡組織上オーステナイト粒界が明白にならなかったが、粒界破面にて測定したファセットの寸法は80μm程度であった。長時間時効後においても、光学顕微鏡組織には特記すべき変化は認められなかった。

2) オージェ分析: 測定には米国 Physical Electronics Industries 社製 CMA 型分析器を用いた。3×10⁻¹¹~2×10⁻¹⁰ Torr (3~20 nPa) の真空室内で試料を破断し、直ちに測定を開始した。ファセット径より十分小さな細束ビーム(10~15μmφ)を用い、無作為に選んだ10~30個所のファセット上のオージェ・スペクトルを求めた。測定中の可変定数はできるだけ統一した。703eVのFeのピーク・ピーク長(I_{Fe})に対するP(120eV), Cr(529eV), Mo(186eV)およびC(272eV)のピーク・ピーク長(I_i, iは元素を示す)の百分率をそれぞれ求めた。以下の図表ではこの百分率をpct P. H. と記す。すなわちi元素のpct P. H. = I_i/I_{Fe} × 100(%)である。

3) 計装化シャルピー試験: 30 kgf-m(=0.3KJ)容量のシャルピー試験機を用い、-196°C(77K)~300°C(573K)間の所定温度にて試験した。振子刃に貼った半導体ひずみゲージおよびシンクロ・スコープよりなる測

定系にて衝撃荷重-時間曲線を求めた⁷⁾。破断後の試料破面様相を適宜走査電顕(SEM)で観察した。またこれら破断試料につき、時効にともなう硬さ変化を調べる目的で、ビッカース硬さを測定した。測定は一試料につき5点以上とした。

3. 結 果

3.1 オージェ分析

Table 2に500°C(773K)で1300hまでの時効におけるPの分析結果を示す。(1)は測定数,(2)はpct P. H.の平均値,(3)はその標準偏差,(4)はその最大値,そして(5)はその最小値である。650°C(923K)焼もどしの高C鋼では、焼もどしのままの状態でかなりの量の粒界偏析が認められた。30~70h時効で500°C(773K)における飽和偏析値に達した。Mo入りの鋼では飽和値に至る時間が若干長びき、かつその飽和値もMoを含まない鋼のそれに比し若干低めであった。700°C(973K)焼もどしのSteel 5Bでは、焼もどしのままの状態では粒界割れをほとんど起こさず、時効とともに粒界破面率は増加し、30h時効後にほぼ100%粒界破面となつた。P偏析量は時効時間とともに徐々に増加し、増加傾向は1300hまで継続した。一方低C鋼では、Moを含まないSteel 6が時効初期からほぼ100%粒界破面となり、Steel 3と同様なP偏析傾向を示した。これに対しMoを含むSteel 7および8、特に7では時効時間の長短にかかわらず粒界破面率が極めて小さかつた。Steel 7ではP偏析傾向を十分把握できなかったが、Steel 8では時効とともにP量が増し、その飽和値はSteel 4あるいは5Aのそれらと同程度であった。本測定で注目すべきことは、測定点ごとの、いかにいえばファセットごとのオージェ分析値のばらつきが非常に大きかつた点である。Table 2に示した標準偏差(3)はそのばらつきの目安を示すものであるが、それを図示したのがFig. 1である。このばらつきの幅は時効時間あまり関係せず、長時間時効においてもばらつきの大きさは変わらなかつた。

Table 2. Grain Boundary P Concentrations, by AES (pct P.H.)

Steels	As-tempered	10 h	30 h	70 h	290/370 h*	1 000/ 1 300 h**
3	(1) 14	18	21	15	20	20
	(2) 12.94	24.09	27.36	26.91	28.19	28.66
	(3) 2.81	5.19	5.28	3.72	8.30	5.34
	(4) 15.74	29.28	32.64	30.64	34.77	34.00
	(5) 10.13	18.89	22.09	23.19	21.62	23.32
4	(1) 19	10	10	15	15	35
	(2) 12.51	18.51	22.77	27.02	27.23	26.30
	(3) 3.00	4.26	3.40	4.17	5.38	5.70
	(4) 15.51	22.77	26.17	31.19	32.62	32.00
	(5) 9.51	14.26	19.36	22.85	21.85	20.60
5A	(1) 21	23	20	10	10	20
	(2) 12.70	20.72	22.64	27.87	27.87	26.98
	(3) 3.70	4.00	5.28	2.89	3.00	5.32
	(4) 16.40	24.72	27.91	30.13	30.87	32.30
	(5) 9.00	16.72	17.36	24.98	24.87	21.66
5B	(1) 3	16	20	21	17	23
	(2) 10.47	14.00	19.43	22.19	24.26	29.94
	(3) —	1.68	4.74	4.66	5.40	6.47
	(4) —	15.95	24.17	26.81	29.66	36.40
	(5) —	12.02	14.68	17.53	18.85	23.47
6	(1) 21	17	25	23	23	25
	(2) 14.60	27.60	31.17	30.98	29.68	29.79
	(3) 3.70	1.22	5.04	5.98	7.96	8.83
	(4) 18.30	33.11	36.21	36.96	37.64	38.62
	(5) 10.89	22.15	26.13	25.00	21.72	20.96
7	(1) —	2	1	—	—	2
	(2) —	16.17	7.15	—	—	19.26
	(4) —	16.17	—	—	—	20.96
	(5) —	16.17	—	—	—	17.66
	8	(1) —	3	6	3	1
(2) —		18.00	24.74	26.34	15.62	27.23
(4) —		22.66	27.57	29.64	—	39.57
(5) —		15.21	13.17	22.28	—	6.60

(1) No. of observed facets, (2) Mean, (3) Standard deviation, (4) Maximum and (5) Minimum values

* 290h for steels 3, 4, 5A and 5B. 370h for the others

** 1300h for steels 3, 4, 5A and 5B. 1000h for the others

Cr および Mo は P と同様粒界偏析したが、時効にと
もなう変化は小さかった。これは、焼もどしのままの状
態で偏析していたこれら金属の粒界偏析量と時効温度で
の平衡偏析量との相違が僅少であることを示すもので、
Fig. 2 はその様子を示す。図中○、△印は実験値を示し、
太実線は特に一鋼種に関する測定値を列ねて引いたもの
である。点線および一点又線は正則固溶体を仮定して計
算した平衡偏析量の温度依存性を示すもので、その詳細
は別報に述べた⁴⁾。図中には P についての同様な曲線も
示した。P 偏析値の温度依存性に比して、Cr および Mo
のそれらが非常に小さい結果となつている。

Fig. 3 に C の平均粒界偏析値の時効にともなう変化を
示す。C の粒界偏析値は、時効時間とともに減少する傾
向を示した。このような傾向は低 C 鋼の場合にも認めら
れた⁴⁾。C の分析においては、真空度が $\sim 7 \times 10^{-11}$ Torr
(7 nPa) 以下で、かつ破面形成後 1 h 以内の測定値の

みを採用した。これは外部から来る C の影響をできるだ
け少なくするためである。

3.2 シャルピー試験

Fig. 4 および 5 に試験結果の一部を示す。図中 A, B,
C 等の記号は後述の Fig. 8 に示した破壊荷重/時間曲
線の型式を示す。低 C 鋼および Steel 5B では上、下棚
エネルギーのほぼ中間の吸収エネルギーを示す温度を DBTT
とし、高 C では破壊荷重/時間曲線の型が B から C に遷
移する中間の温度を DBTT とした。このように定めた
DBTT の時効にともなう変化を Table 3 にまとめて
示す。全般に、低 C 鋼の DBTT は高 C 鋼のそれに比べ
低く、かつ Mo を含有する鋼のほうが Mo を含有しな
いものより DBTT が低くなる傾向にあつた。Fig. 6 は
DBTT と粒界 P 量の関係を示す。時効の全過程にわた
って比較的よい直線関係を示したのは Steel 5B で、他
はある時効時間から折れ曲りを生じた。一方、この折れ

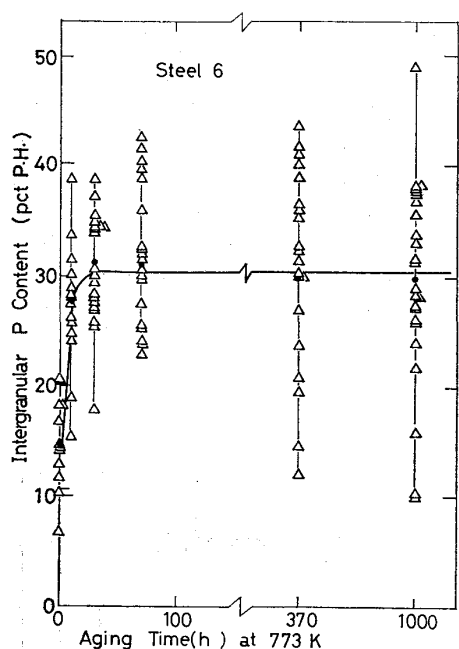


Fig. 1. Scatter in the intergranular P content for different grain boundary facet faces for Steel 6. Solid circles denote the average P concentrations.

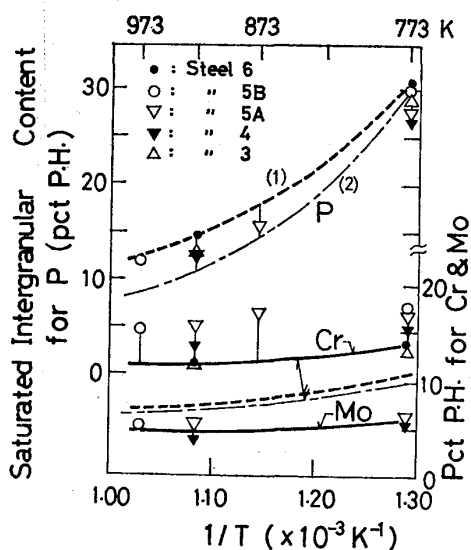


Fig. 2. Aging temperature dependences of the equilibrium intergranular concentrations of P, Cr, and Mo for various steels. Dotted (1) and dash-dotted (2) lines are the calculated curves for Steel 6, based on Eqs. [1] in Ref. 4 Full lines are the experimental data for Steel 6.

曲りと関係があると考えられる硬さ変化を Fig. 7 に示す。短時間側では折れ曲りは硬さ変化とほぼ対応した。ところで Fig. 6 に見られるように、P 偏析量が一定になつてからの DBTT の降下 (いわゆる“過時効”³⁾¹⁰⁾ が Mo を含まない Steel 3 および 6 で、また DBTT の上

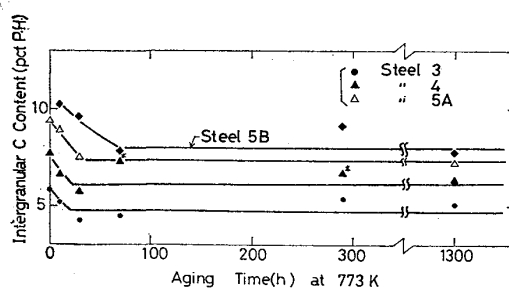


Fig. 3. Change in the average intergranular C contents as a function of aging time for various types of steels. The data points marked by (*) are the ones at 2×10^{-10} Torr and the others are at lower than 7×10^{-11} Torr.

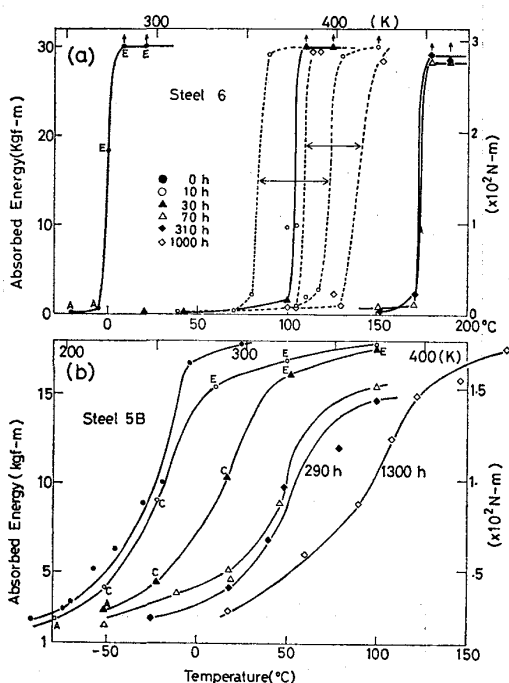


Fig. 4. Examples of the shift in the absorbed energy transition curve due to embrittlement.

昇が Steel 5A において認められた。しかし、これら長時間側での DBTT の変化を合理的に説明しようような硬さ変化は見出せなかつた (Fig. 7)。Fig. 6 において注目すべきもう一つの点は、Steel 6 と 8 の曲線の勾配の相違である。これは Mo を含有することにより、粒界への P の偏析があるにもかかわらず、DBTT があまり上昇しない事実を示している。以下、このような Mo の働きを“粒界強化効果”と呼ぶことにする。Mo の“粒界強化効果”は程度は小さいが高 C 鋼の場合でも認められた。(Fig. 6)

3.3 破壊荷重

シャルピー試験時の荷重/時間曲線はおよそ Fig. 8 に模式的に示されるような 5 つの型に分類することがで

Table 3. DBTT(°C) as a function of embrittling time.

Steels	Non-aged	10 h	30 h	70 h	~300 h*	~1000**
6	0	85~125	105	174	174	110~150
7	-29	-22.5	-25	-27.5	-15	-9
8	-12.5	7.5	-2.5	12.5	7.5	12.5
3	70	230	250	250	250	225
4	20	130	150	160	160	155
5A	20	120	140	160	160	200
5B	-30	-20	12.5	40	50	100

*: Strictly, 290h for steels 3, 4, 5A and 5B. 310h for the others
 **: 1300h for steels 3, 4, 5A and 5B. 1000h for the others

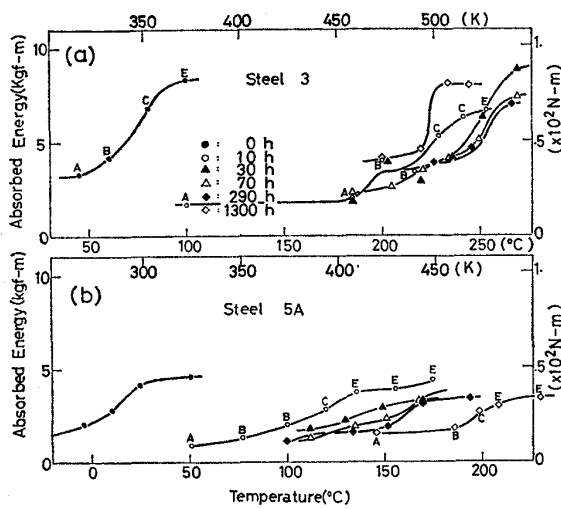


Fig. 5. Further examples of the shift in the absorbed transition curve due to embrittlement.

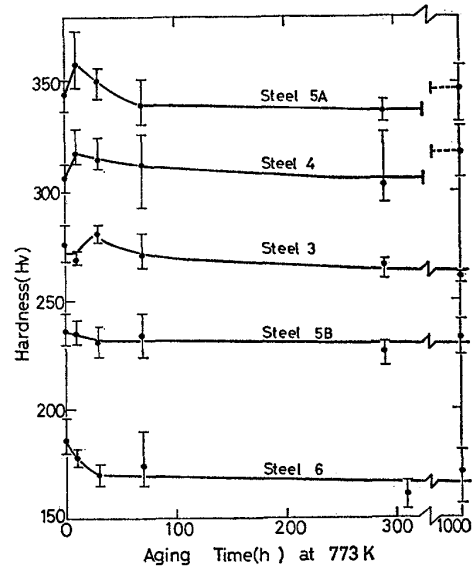


Fig. 7. Changes in hardness as a function of embrittling (Aging) time.

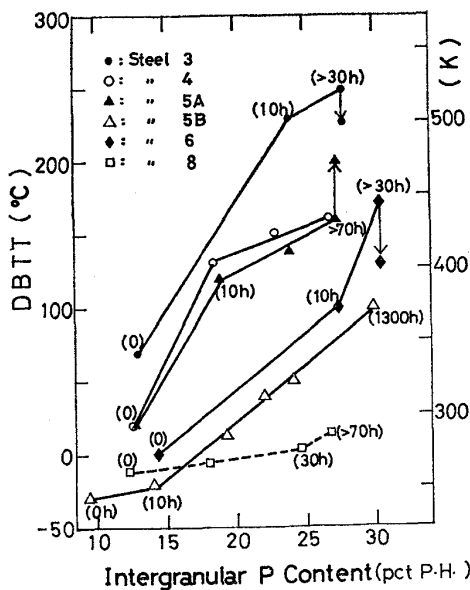


Fig. 6. Relationship between DBTT and the intergranular P content for various types of alloys. The number in the round brackets denotes the aging time (in hour).

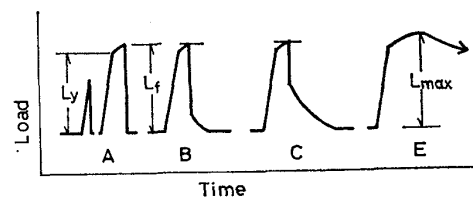


Fig. 8. Typical fracture load-time curves obtained during impact tests (Schematic illustration).

きた。Aは典型的な脆性破壊であり、BおよびCは一部延性破壊を含む場合、Eは完全な延性破壊の場合である。これら荷重/時間曲線において破壊荷重 (L_f) あるいはE型では最高荷重 (L_{max}) が Fig. 8 に示すように定義できる。この L_f (あるいは L_{max}) の温度依存性を Steel 6 (低C鋼) について Fig. 9 に示す。図より、DBTT (図中縦矢印で示す) 以下の温度において個々の測定値のばらつきを考慮して引いた L_f-T (T は温度) 曲線は、 L_f が温度に依存しない領域(I)と温度と

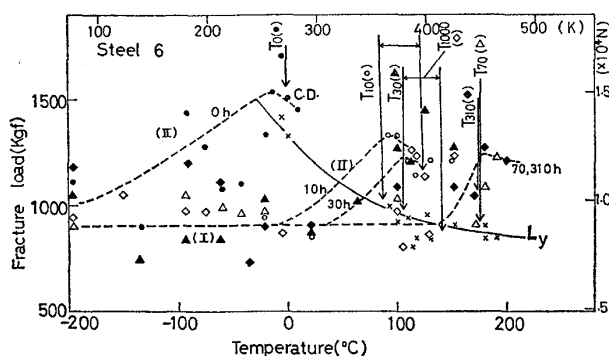


Fig. 9. Change in fracture load as a function of test temperature for steel 6.

The vertical lines indicate the DBTT for different embrittling times; e.g. T_{10} (○) means the DBTT for the specimens aged 10h and so forth. The mark in the round brackets, ○ in the example, denotes the symbol used for that data, the 10h embrittled specimens in the example.

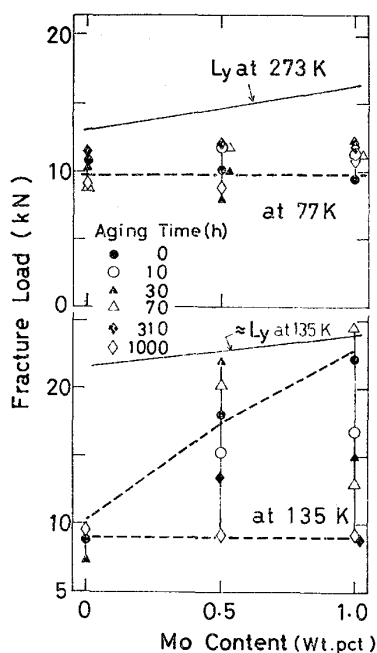


Fig. 10. Effects of Mo on the brittle fracture load at 77K or 135K in the very low C type of alloys variously embrittled (aged). Solid line shows the effect of Mo on the general yield load, L_y .

ともに急増する領域(II)とに分けられる。DBTT以上では破壊荷重/時間曲線はE型となり、延性破壊(C. D.)領域となる。領域IとIIの境界温度(T^*)は時効時間とともに高温側へ移動した。領域Iの L_f の水準は時効時間およびMo量にもほとんど依存しなかつた。Fig. 10にその様子を示す。77Kでは L_f はMo量および時効時間に依存しない領域Iの L_f の値をとっている。135Kになると時効時間が短い場合 L_f がMo量の増加にとも

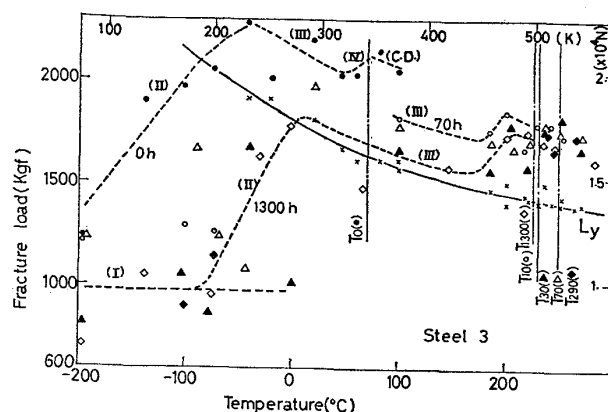


Fig. 11. Change in fracture load with test temperature for steel 3.

The vertical lines indicate the DBTT. The symbols used have the same meanings in Fig. 9.

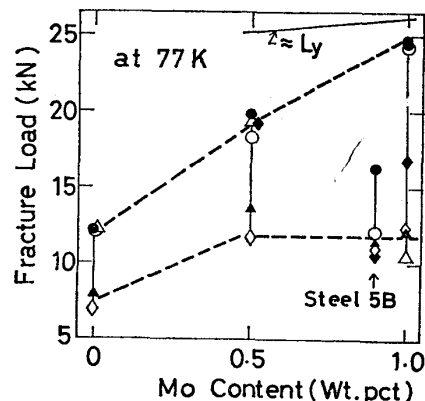


Fig. 12. Effect of Mo on the fracture load at 77 K in the high C type of alloys. The symbols used have the same meanings in Fig. 10.

ない急増している。これはMo量の増加とともに T^* が低温側に移動するためである。135Kでも時効時間が長くなると L_f は再び領域Iの値を取るようになる。なおFig. 10の L_y は全面降伏荷重を示し、 L_y のMo量による変化が比較的小さいことを表わしている。

Fig. 11および12は高C鋼のSteel 3についての同様な結果を示す。高C鋼の L_f - T 曲線の特徴の1つは L_y を越えた荷重水準でA型の脆性破壊が継続(領域III)することで、領域IIIでの L_f は L_y と同様温度の増加とともに減少し、その全体としての水準は時効時間の増加とともに低下していることである。さらに高温になるといくつかの荷重遷移を経て延性破壊域に至る(Fig. 11)。特徴の第2の点は時効にともなう T^* の変化が小さいことである。このことは高C鋼のDBTTが時効によつて大きく変化することと対比すると注目すべき点である。高C鋼のMo量の変化にともなう L_f の変化(Fig. 12)

は低C鋼のそれ (Fig. 10) と類似しているものの、異なる点は Mo 量の変化にともなう領域 I の L_f に若干の変化が認められる点である。しかし平均的に見れば領域 I の L_f は低C鋼のそれと大差はない (Fig. 12)。

以上述べた L_f-T 曲線の特徴は L_f の実験値の個々のばらつきを一応無視した上でのことであるが、Fig. 9 および 11 に見られるように領域 I での L_f の実験値はかなりのばらつきを示している。しかし、同じ時効時間のデータに着目するならば、Fig. 9 の△印 (70 h 時効) のように 75~430K の広い温度範囲にわたって、 L_f がほぼ同じ水準にあることが知れる。

4. 考 察

4.1 オージェ分析結果について

オージェ分析値のばらつきの理由として、1) 測定誤差、2) 2つの破面へ分割される偏析元素量の不同、および3) 偏析量そのもののファセットごとのばらつきなどが考えられる⁹⁾。1) に関しては、測定面の凹凸の程度、あるいはファセット面の入射電子ビームに対する傾斜の程度の影響が考えられる。これらが測定値のばらつきにどの程度影響するかについては理論的あるいは実験的研究がまだなされていないようである。SEAH と HONDROS らは、彼等の実験値のばらつきが小さいところから1) および2) に基づくばらつきは大きなものではないだろうと述べている⁹⁾。本研究で認められた大きなばらつきは3) に基づくことが考えられる。この点を検証するため、粒界およびへき開破面上での Cr の分析値の平均値と標準偏差の比を比較した。Table 4 はその1例である。表よりわかるように、粒界破面におけるほうが平均値に対する標準偏差の比が大きい。原因1) および2) に基づくばらつきは両破面とも同程度と考えられるので、両種の破面における分析値のばらつきは原因3) に基づくものと考えられる。しかしながら、Cr についてはそうかも知れないが他の元素例えば P について同様なことがいえるのかという疑問もありうる訳で、このばらつきの真の原因については今後さらに検討すべきものと思われる。

もし、このばらつきが3) によるものを含むとした場合、それが平衡状態でも存続するものか、それとも平衡状態では消失するものかという問題がある。3.1 節で述べたように本実験の範囲では、長時間時効においても、ばらつきは減少する傾向を示さなかつた。このことから見て、3) に基づくばらつきと考えるものは平衡的性質を持つものと考えられる。筆者らは別報⁴⁾ において、不純物の粒界偏析による粒界エネルギーの減少の程度が粒界フ

Table 4. Comparison of the scatter on Cr concentration on two kinds of fracture surface.

Specimen	On cleavage surfaces	On intergranular surfaces
Steel 5B, aged 30h	$5.0 \pm 0.47^*$	$9.37 \pm 2.03^*$

*: Mean \pm Standard Deviation (pct P.H.)

ァセットごとに变化するものとして、これらのばらつきは平衡偏析理論の立場で説明できることを示した。

さきに Cr および Mo の偏析量の温度依存性が P のそれに比して小さかつたことを述べたが、同じ金属元素である Ni では偏析量の温度依存性は P と同程度に大きいことが MULFORD ら¹⁰⁾ によつて示されている。これら温度依存性の相違は金属元素の炭化物形成能力の相異に基づくものように思われる。すなわち Cr および Mo などの炭化物形成元素は高温でも C との結合に基づく偏析が期待でき、したがって偏析量の温度依存性が小さくなるのではないかと、また Cr や Mo を含む場合、例えば 650°C (923K) で粒界に安定して存在していた C は 500°C (773K) での時効温度でより偏析能力の大きな P に取つて代えられ、粒界から駆逐されるのではないかと考えられる。このように考えれば、Fig. 3 に示される C 偏析量の時効にともなう変化を一応説明できるであろう。

次に P の偏析速度に対する Mo の影響について一言する。McLEAN の粒界偏析速度論¹¹⁾ によれば、偏析量/時効時間曲線 (Fig. 1 参照) より偏析元素の見掛けの拡散

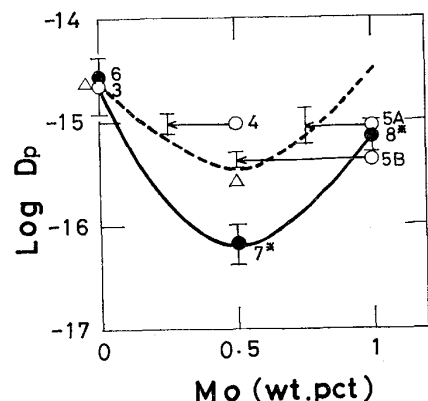


Fig. 13. Effect of the bulk content of Mo on the apparent diffusion constant of P, D_p , calculated from McLEAN's eq. [Ref. 11]. Full line is for the very low C type of alloys and dotted line for the high C type of alloys. Δ denotes the diffusion constants for Fe and Fe-0.47%Mo [Ref. 13].

速度 (D_p) が計算できる. Fig. 13 はこのようにして計算された D_p と Mo 量の関係を示す⁴⁾. 低C鋼の場合(黒印), Mo を添加した Steel 7 および 8 に対応する D_p 値は DBTT/時効時間関係 (Table 3) より求められているので, その絶対値については割引して考えねばならないが, これら低C鋼では従来報告されているように³⁾¹²⁾, Mo のある量のところで D_p 値に谷ができることがわかる. このことにより, 谷の形成には炭化物の存在は特に必要でないことがわかる. 谷の形成理由として, 鉄中の P の拡散速度そのものが Mo 量に対し谷を形成することが考えられる. 事実, GRUZIN と MURALL¹³⁾ による鉄合金中の P の拡散実験より求めた 773K での P の拡散速度 (図中△印) を比較すると, 0.5%Mo 添加材の値は純鉄の値より減少している. もつとも, さらに Mo 量が増した場合どうなるかについては GRUZIN らの実験は何も語っていない. もし P の拡散速度そのものが Mo 量に対し谷を持つとすると, その理由が問題となるが, それに対する解答はいまだなされていないようである. Fig. 13 にもどつて高C鋼の場合 (○印) を見ると, 直接の実験値には谷の存在といった傾向は認められない. しかし Mo の一部が炭化物を形成して, 残りの Mo のみが P の拡散阻止に効く有効 Mo 量が存在するという考え¹⁴⁾を取り入れると, この一見混乱した実験値も納得がいくように説明できる. 図の点線で示した曲線はそのような考えで引いた仮想的 D_p -Mo 関係を示す (文献 4) 参照).

4.2 焼もどし脆化阻止のための Mo の役割

Mo が以上述べたように不純物の拡散を阻止することにより, 焼もどし脆化を遅らせる効果を持つことは従来より指摘されてきた点である³⁾¹²⁾. これに対し本研究では, さらに Mo の効果として 1) 平衡偏析量そのものが若干低下すること, および 2) P の偏析による σ_{gf} の減少そのものが軽減されること, すなわち“粒界強化効果”を有することが明らかにできた. 1) の効果はそれほど大きなものではないが, 2) の効果は低C鋼では非常に大きい. もつとも高C鋼では粒界強化効果はさほど顕著ではないので, 実際にはあまり問題にならないかも知れない. Mo による粒界強化効果は, P の粒界偏析量の大きさに比し DBTT の上昇量が小さいことで確かめられることはさきに指摘したとおりであるが, その他にも粒界強化効果の存在を裏付ける実験事実がいくつかある. 一つは Table 3 に示したように Mo 添加により DBTT が低下することである. この低下は Mo 添加による降伏応力 σ_y の上昇よりも, それにともなう σ_{gf} の上昇が大きいことから起こるものと考えられる. このことによ

り σ_{gf} が Mo 添加により上昇することが間接的に立証される. 次に Steel 7 および 8 の粒界破面率が Steel 6 のそれに比し極めて少ない点があげられる. Steel 7 および 8 で粒界破面率が小さい原因はへき開破壊応力と粒界破壊応力 σ_{gf} との差が極めて小さいためであり, Steel 6 で粒界破面率が大きいのはその差が大きいためと考えられる. いかえれば, Mo を添加した鋼では P が偏析しても σ_{gf} があまり低下しないものと考えられる. この他に T^* の時効にともなう変化が Mo 添加鋼で小さいことがあげられるが, この点については後述する.

4.3 L_f - T 曲線と粒界脆性破壊モデル

個々の実験値のばらつきを一応無視して引いた L_f - T 曲線 (Fig. 9 および 11) の特徴をまとめると次のようになる. 1) 領域 I の L_f は温度および時効時間に依存せずほぼ一定値をとる. 2) 領域 I と II の境界温度 T^* は時効時間に敏感であり, 一般に時効時間の増加とともに高温側へ移動する. 3) 領域 II の L_f は温度の上昇とともに急増する. 4) 領域 I の L_f は Mo 量あるいは炭化物の有無にあまり影響されない. 5) 低C鋼では, Mo 添加により時効にともなう T^* の移動量が低下する. 6) 高C鋼の場合, 時効にともなう T^* の変化は僅かであるが, DBTT の変化は大きい. 7) 高C鋼では領域 II に続いて領域 III の脆性破壊領域が存在する. ここでの L_f は全面降伏荷重 L_y 以上であり, その全体的値は時効により低下する. 以上述べた特徴は非脆化鋼の切欠試験片で一般に観察される L_f - T 曲線の特徴といくつかの点で異なっている. たとえば非脆化鋼の場合, 領域 I に相当する温度域で L_f は L_y と同程度の温度依存性を有し, それは L_f が切欠底部近傍の一, 二の結晶粒で塑性変形を起こし微視クラックを発生させる荷重に対応するためと考えられている¹⁵⁾. したがって, このような考え方は本実験結果で見られるような L_f の温度無依存性ないし鈍感性を説明できない. 筆者らは粒界脆化した切欠鋼試片における脆性破壊を説明するためのモデルを別途提出したので⁶⁾, 以下にその概要を述べる.

モデルでは次の 3 つの主要な仮定を置いた. a) 領域 I での公称粒界破壊応力 S_{GF} は粒界微視クラックを成長させるに必要なエネルギー条件 (グリフィス条件) で規定される. b) 領域 II での S_{GF} は微視クラックを形成させるに必要な公称負荷応力で決まる. c) 領域 I での S_{GF} は局部的粒界破壊応力 σ_{gf} に依存しない. 以上の主要な仮定とともに, 切欠底部塑性域の大きさおよびそこでの最大主応力を規定する式を仮定することにより, 領域 I で, すなわち一定の公称負荷応力 S_{GF}^* のもとで, 粒界脆性破壊が起こる条件を次式のように表わすことができ

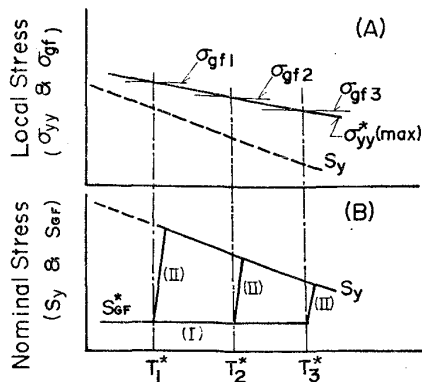


Fig. 14. Schematic illustration of the temperature dependences of various stresses.

る。

$$\sigma_{yy}^*(\max) \equiv \sigma_y [1 + \ln \{ l \varphi / \rho (S_{gr}^*/\sigma_y)^2 + \epsilon \}] \geq \sigma_{gf} \dots \dots \dots (1)$$

ここで $\sigma_{yy}^*(\max)$ は切欠底部塑性域での最大引張応力、 σ_y は同様に降伏応力、 l は切欠深さ、 ρ は切欠底半径、 φ および ϵ は切欠形状等により決まる無次元定数である⁶⁾。(1)式を用いて T^* が規定されることを示す。

Fig. 14 はその説明のための模式図である。図(A)では $\sigma_{yy}^*(\max)$ と σ_{gf} の温度依存性を示している。 $\sigma_{yy}^*(\max) > \sigma_{gf}$ を満たす温度域が領域 I であり、 $\sigma_{yy}^*(\max) < \sigma_{gf}$ となると領域 II となる。 $\sigma_{yy}^*(\max) < \sigma_{gf}$ では、公称負荷応力が S_{gr}^* に留まる限り、微視クラックそのものが発生しなくなる。この段階で脆性破壊を起こさせる荷重は微視クラックを発生させるに必要な荷重で決まり、それは温度の上昇とともに急増する⁶⁾。図(B)は(A)に対応する公称破壊応力の変化を示すもので、図中 S_y は公称全面降伏応力である。以上の図より、 σ_{gf} が時効により低下すると T^* が高温側に移動することが説明できる。 $\sigma_{yy}^*(\max)$ の温度上昇による低下が少ないほど T^* が時効時間に対して敏感になることが理解される。本節の最初に述べた実験事実のうち 1)~3) は以上のモデルで一応説明が可能である。4) は仮定 a) とも関係し、これらに対する著者らの見解は別報に譲る⁶⁾。

5) の事実は Mo 添加鋼では σ_{gf} の時効にともなう変化が小さいこと、すなわち先に述べた Mo の粒界強化効果に起因するものと考えられる。最後の 6) および 7) は C 量が増加し粒界および粒内に多数の炭化物が存在することにより派生した現象であろう。6) の事実は一応次のように説明できる。すなわち高 C 鋼で T^* が時効に鈍感なのは、低温側での σ_{gf} が主に粒界炭化物そのものをへき開させるに必要な応力で規定され、 σ_{gf} が粒界不純物量にほとんど依存しないためであり、一方高温では σ_{gf} はマトリックス/炭化物界面の剝離に必要な応力で

決まり、それは再び不純物量の影響を受け、DBTTは時効時間に敏感になると考えられる⁶⁾。領域 III の L_f が時効時間とともに全体的に低下するのも以上の理由によると思われる。7) の事実は微視クラックの発生の難易に関係するもので、低 C 鋼では炭化物のような微視的応力集中源が存在しないため、ある温度以上では $\sigma_{yy}^*(\max) > \sigma_{gf}$ の条件が保証されなくなり脆性破壊が起こらなくなるのに対し、高 C 鋼では炭化物の囲りでの応力またはひずみ集中による微視粒界クラックの発生が可能であり、このことにより領域 III が現出するものと考えられる。なお領域 I で L_f の値がばらつきを示す原因を以上述べたモデルに則して考えて見ると、その原因として 1) 微視粒界クラック面の方位による $\sigma_{yy}^*(\max)$ の相異、および 2) そこでの不純物量にばらつきがあることによる σ_{gf} の相違が考えられる。このうち 2) が L_f の大きなばらつきを生む原因となりうるものであり、ファセットごとに不純物量がばらつくというオージェ分析の結果と L_f の値のばらつきとが一致していることが指摘できる。

結局、 σ_{gf} の具体的値を知るには、粒界破壊の機構に関する正しい知見が必要となろう。筆者らは(1)式に基づいて σ_{gf} の時効にともなう具体的変化を考察したが⁶⁾ 今後、以上の観点に立つた研究、さらに σ_{gf} と理論的粒界破壊強度の関係といった問題を追究する必要がある。

5. 結 言

Mo および C 量を変えた含 P 2.25 wt%Cr 鋼を 500 °C (773K) で 1300 h までの恒温脆化時効させ、オージェ分光分析および計装シャルピー試験により、その粒界脆化挙動を調べた結果、以下の諸点を明らかにすることができた。

- 1) 粒界には P の他 C, Cr および Mo が偏析した。オージェ分析は破面ファセットごとに大きく変動した。この変動の一因はファセットごとに偏析値が変動するためと考えられた。
- 2) 粒界 P 量が時効時間の増加とともに増加したのに対し、C 量は逆に減少する傾向を示した。Cr および Mo の時効にともなう偏析量の変化は僅かであった。いいかえると、これら元素の平衡偏析量の温度依存性は小さかった。
- 3) 延性脆性遷移温度 (DBTT) と粒界 P 量の間には、時効中の硬さ変化が小さい場合、ほぼ比例関係が成立した。長時間時効にともなう DBTT の変化には粒界 P 量や硬さの変化では説明できない変化が認められた。
- 4) Mo の効果として、P の拡散阻止効果の他に、平

衡偏析量を低下させる効果および不純物の偏析による粒界破壊応力の減少を少なくする効果（粒界強化効果）が認められた。これと関連し Mo 添加により DBTT が低下した。

5) 破壊荷重(L_f)—温度(T) 曲線は, L_f が温度および時効時間に依存しない低温領域(I)および L_f が温度とともに急増する高温域, また高C鋼では, さらに高温で脆性破壊を起こす領域IIIに区分された。領域IおよびIIの境界温度 T^* は時効時間に敏感で, 一般に時効時間の増加とともに高温側に移動した。高C鋼では T^* が時効によりあまり変化しないのに対し, DBTT は大きく変動した。これらの事実を説明するためのモデルにつき考察した。

6) 焼もどしパラメータは材料の焼もどし脆化挙動を大きく変えた。それは不純物の初期粒界偏析量, 不純物の拡散阻止に働く Mo 量, および炭化物の形態等の変化を通じて生ずるものと考えられた。

文 献

- 1) ASTM STP 407, American Soc. for Testing and Materials, (1968)
- 2) ASTM STP 499, American Soc. for Testing and Materials, (1972)

- 3) 日本鉄鋼協会「鋼の焼もどし脆性」日本鉄鋼協会 (1976)
- 4) T. NAKAMURA, T. SHINODA, and H. WATANABE: Trans. ISIJ., 19 (1979), p. 365
- 5) T. NAKAMURA, T. SHINODA, and H. WATANABE: Trans. ISIJ., 19 (1979), p. 428
- 6) T. SHINODA and T. NAKAMURA: Trans. ISIJ., 19 (1979), p. 435
- 7) 作井誠太, 中村正久, 布村成具: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1319
- 8) 北島一徳: 「鋼の強靱性」京都国際会議報告 (1971), p. 144
- 9) M. P. SEAH and E. D. HONDROS: Proc. R. Soc. London. A., 335(1973), p. 191
- 10) R. A. MULFORD, C. J. McMAHON, Jr., D. P. POPE, and H. C. FENG: Met. Trans. 7A (1976). p. 1183
- 11) D. McLEAN: "Grain Boundary in Metals", Clarendon Press, Oxford. (1957)
- 12) 三村 宏: 鉄と鋼, 57(1971), p. 2273
- 13) P. L. GRUZIN and V. V. MURALL: Fi. Metal Metalloved., 17(1964), p. 384
- 14) C. J. McMAHON, Jr., A. K. CLANLLI, and H. C. FENG: Met. Trans. A. 8A, (1977), p. 1055
- 15) A. S. TETELMAN and A. J. McEVILY, Jr. (宮本博訳): 「構造材料の強度と破壊 1」(1970) [培風館]