

討27

焼戻し脆性の総合的解釈

日本鋼管(株)技術研究所

○山田 真、鈴木治雄
田中淳一

I. 緒言

低合金鋼の高温焼戻し脆性は古くからよく知られた現象であり、数多くの研究がなされてきた。⁽¹⁾ その結果、現象論的には合金元素を含有し、かつP、Sb等の特定不純物元素を含有する鋼が、500°C附近の温度領域に長時間保持されるか、この温度域を徐冷された場合に起る脆化現象であることが明らかになった。最近の表面分析技術の急速な進歩に伴って脆化機構解明の急速な進展が認められ、粒界へのP、Sb等の特定不純物元素の偏析に伴う脆化現象であることが確認されている。特にAuger分析により粒界破面上の元素分析、および深さ方向への元素分析が半定量的に測定可能になったことは、機構解明に大きく貢献している。⁽²⁾ 多くの実験事実および著者らの最近の実験事実を基に、脆化におよぼす諸因子を整理し、明らかになっている点、および今後解明されねばならない点を明確化することを試みた。

II. 焼戻し脆性の一般的概念

焼戻し脆化現象を説明する上で、図1~3に示す様な概念図を用いることは有効である。焼戻し脆化現象の特徴の一つは、脆化に伴って粒界破壊が現われることであり、不純物元素の粒界偏析に伴い粒界破壊応力が低下し、通常の劈開破壊応力を下まわるためと理解される。図1は上述の事を模式的に示したものである。焼戻し脆化感受性は、材料の強度、靱性にも依存し、高強度、高靱性材ほど感受性が高いとされている。図2、3に、それぞれ強度、靱性レベルによる脆化感受性の違いを模式的に示す。低強度材、又は低靱性材の場合には、不純物偏析に伴う粒界破壊応力の低下が起っても、脆化が認められないこともあり得ることを示している。すなわち、必ずしも不純物元素の偏析量と脆化度が一義的な関係にないことを示唆している。

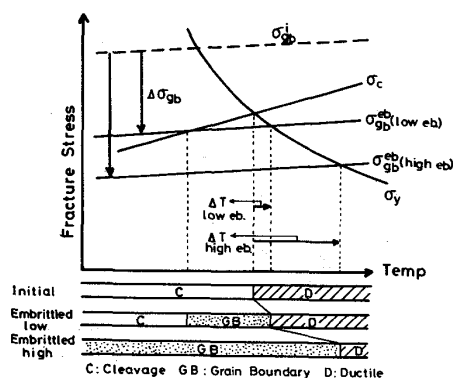


図1. 焼戻し脆化現象の概念図(1)
粒界偏析不純物量の影響

ここでの大きな問題点は、不純物元素粒界偏析により粒界破壊応力が低下する機構である。一般に材料の脆性破壊応力はGriffith-

Orowanの式⁽³⁾により求められる。

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi C}} \dots (1)$$

ここで σ_f は脆性破壊応力、Cは半クラック長さ、Eはヤング率、 γ_s は表面エネルギー、 γ_p は塑性変形に要するエネルギーを示す。この式から求まる粒内劈開破壊応力(σ_c)、粒界破壊応力(σ_{gb})、降伏

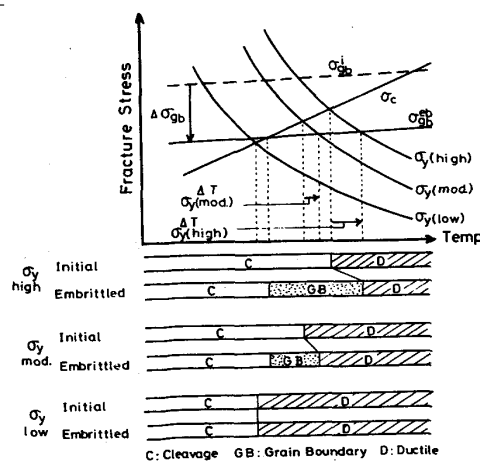


図2. 焼戻し脆化現象の概念図(2)
強度レベルの影響

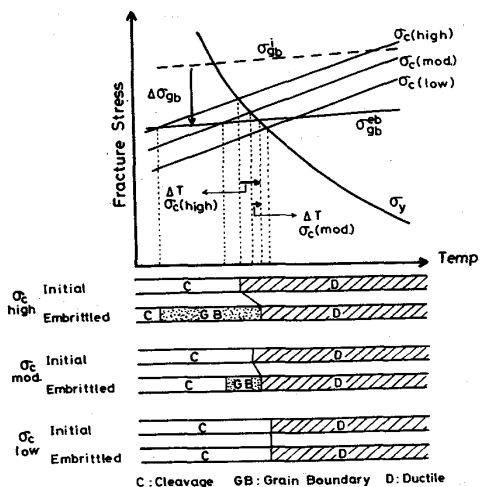


図3. 焼戻し脆化現象の断念図(3)
靱性レベルの影響

点 (σ_y) が、 σ_y 、 $\sigma_c > \sigma_{gb}$ を満足する場合、粒界破壊を生ずることとなる。通常の衝撃試験での脆性破壊は、特殊な場合を除いて劈開破壊であることから、 $\sigma_{gb} > \sigma_c$ が満たされているといえる。粒界破壊の場合の表面エネルギー r_s は

$$r_s = 2r - r_{gb} \dots\dots\dots (2)$$

で表わされる。ここで r は通常の表面エネルギー、 r_{gb} は粒界エネルギーを示す。不純物元素偏析に伴って r_{gb} が低下すると同時に r も低下することが報告されており、全体として r_s が低下し粒界破壊応力が減少するとする説がある。一方、他の説としては(1)式に示す r_p の低下に伴う粒界破壊応力の減少によるものとする説がある。⁽⁵⁾ $r_s \ll r_p$ であることから不純物の作用として r_p への寄与を考えるべきであるが、脆化による引張特性の変化が顕著でないことから、特に粒界近傍での局所的な r_p の変化に注目すべきであろう。今後、不純物元素偏析の r_p への寄与に関するより詳細な研究が望まれる。

III. 不純物元素の粒界偏析の Kinetics

不純物元素の粒界偏析の機構については、McLeanの提案したGibbsの吸着式に基づく平衡偏析説が最も有力であるが、近年Mc Mahonらによって粒界炭化物の重要性を考慮した非平衡偏析説⁽⁷⁾が提唱されている。図4は著者らの3% Mn鋼の実験結果である。Ni、Moの添加により粒界偏析速度は異なるけれども、いずれの場合にも、平衡偏析理論を基にして、温度 T 、加熱時間 t における粒界偏析量 C_{gbt} を表わした

(3)式の理論曲線に従っている。

$$\frac{(C_{gbt} - C_{gbo})}{(C_{gb\infty} - C_{gbo})} = 1 - \exp(-x^2) \operatorname{erfc}(x) \dots\dots\dots (3)$$

但し $x = 2\sqrt{Dt}/\alpha d$ ここで C_{gbo} 、 C_{gbt} はそれぞれ初期および t 時間後の粒界偏析濃度、 $C_{gb\infty}$ は平衡偏析濃度、 D は拡散係数、 α は初期濃度と平衡偏析濃度の比、 d は粒界厚さを示す。

一方、非平衡偏析説においては粒界に析出するセメントイトが

重要な役割をはたしており、その骨子は、セメントイト析出時の不純物元素の排出による説である。

Ohtani⁽⁹⁾らはTi添加によりCを固定したNi-Cr鋼で、P、Sbによる脆化が生じないことから非平衡偏析を裏付ける有力な証拠であるとしている。

図6は著者らが極低C鋼(0.03%)にC固定元素としてNb、Tiを添加した系で得た500°C等温脆化曲線である。図7は同一試料でのAuger分析による粒界偏析P量の測定結果である。Nb、

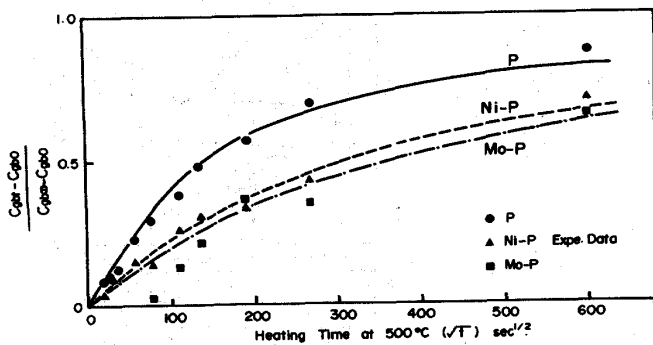


図4. 3% Mn鋼の粒界偏析P量と脆化時間

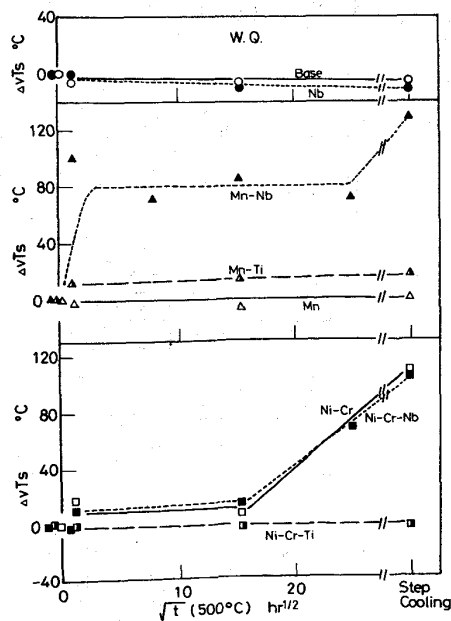


図6. 極低C-Nb、Ti添加鋼の500°C等温脆化曲線

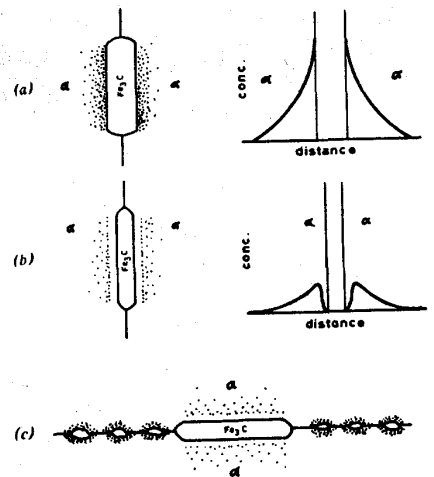


図5. 炭化物の析出-溶解に伴う不純物元素の濃度変化 (a)徐冷 (b)650°C加熱急冷 (c)480°C加熱による脆化

Ti添加鋼では free C、セメントイトが共に存在していないことを確認している。これらの結果から明らかなことは、Ti添加鋼では Ohtani らと同様の結果が得られているが、Ti同様に炭化物を固定しているNb添加鋼においては脆化が生じ、その脆化がPの粒界偏析によるものであるということである。この実験結果は非平衡偏析説に対する否定的な事実であり、Ti、Nbの効果をセメントイトの析出抑制以外のものに求めるべきであることを示唆している。非平衡偏析説においては(3)式のような Kinetics のモデル式も提案されておらず定性的な考え方の域を出ていないのが現状であるが、拡散速度の遅い合金元素の効果を解釈する上では有効となる可能性がある。

IV. 合金元素の影響

現象論的には焼戻し脆性におよぼす合金元素の効果は複雑であり、従来より大きな問題点であった。McLeanの説では合金元素を考慮しないFe-不純物系が基本となっており、合金元素の影響を十分に説明することができない。合金元素が不純物元素の拡散速度だけに影響をおよぼすとすれば、McLeanの説に基いて説明することが可能となり、事実、Mn、Moの脆化の Kinetics におよぼす効果を、それら元素のPの拡散速度に及ぼす影響として説明することができる。⁽¹⁰⁾ 拡散速度に関する情報不足もあるけれども、合金元素の影響を単純に拡散速度だけに求めるには無理があるように思える。

Guttmann⁽¹¹⁾は3元系において平衡偏析理論を発展させ、不純物元素と第3元素の相互作用(化学的結合エネルギーであり、通常化合物生成エンタルピーが目安)を考慮したモデルを提案している。その骨子は、相互作用が大きい程不純物元素の溶解度を低下させ偏析傾向を助長するが、大きすぎる場合には、化合物として析出するため逆に偏析傾向を抑制するというものである。図8、9は前述の極低C-Ti、Nb添加鋼での分析電子顕微鏡による析出物の分析結果を示す。これらの分析結果から非常に興味深い事実は、Nb添加鋼においてはいかなる析出物からもPは検出されないが、Ti添加鋼では図8の析出物Aに認められる様に、Pを多量に含有したTi化合物が検出されていることである。Ti添加鋼においては、全ての析出物からTiが検出されるが、形状的に丸みをおびた析出物の多くからTiと同時にPが検出された。

Guttmann⁽¹²⁾によれば、偏析と析出の遷移は 50000

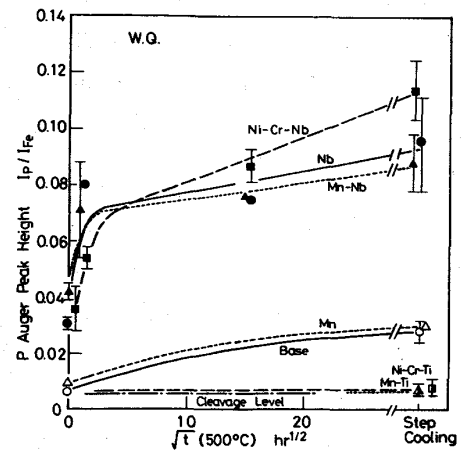


図7. 極低C-Nb、Ti添加鋼の500°C等温脆化に伴う粒界P量の変化

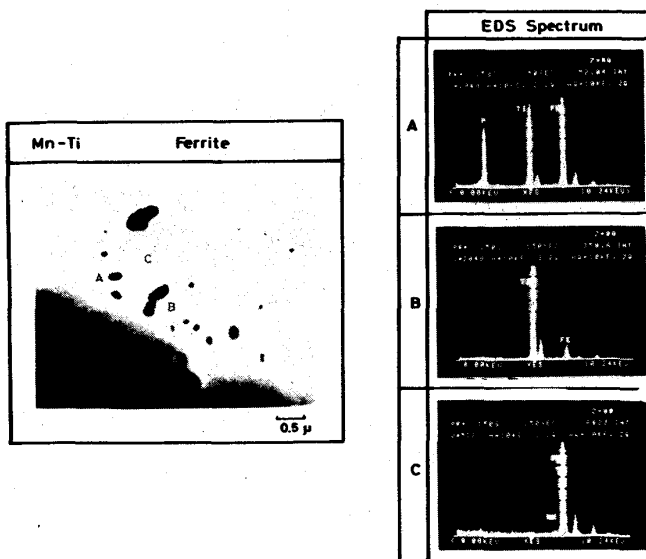


図8. 極低C-Ti鋼の析出物と析出物の分析結果

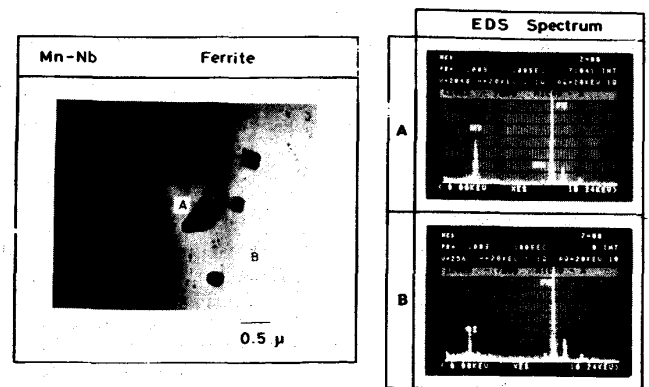


図9. 極低C-Nb鋼の析出物と析出物の分析結果

cal/g·atomであり、Ti-Pは析出側に位置しており、今回の実験結果と一致している。一方、Nb-Pの結合エネルギーに関しては直接的データがなく明言できないが、Pを含むNb化合物が存在しないこと、およびNbとVが類似の元素であることを考慮すれば、Nbは偏析を助長する元素であると考えられる。これらの事実は図6、7に示した極低C鋼での実験結果を、Nb、TiとPとの相互作用を考慮した平衡偏析説で説明することが可能であることを示している。

不純物の粒界偏析と同時に合金元素の偏析が起る事実も認められており、著者らのNiの例を図10に示す。一般に合金元素偏析については非平衡偏析説が有効と思われるが、図10の結果はあてはまらない。更に合金元素の脆化に対する寄与が、不純物元素を粒界に引き込むことによるものか(偏析を促進させるか)、(1)式に示す r_p 、特に粒界近傍での r_p に影響をおよぼすことによるものかは、今後の研究をまたねばならない。

V. ミクロ組織の影響

結晶粒度、組織、粒界炭化物等が重要な因子であろう。結晶粒度、焼入れ組織については、Kineticsに関しては偏析サイトおよびDiffusivity Pathの変化から説明が可能であり、脆化挙動に関してはIに示した概念図から定性的に説明できる。粒界炭化物に関しては、サイズ、形状、分布状態が脆化現象に影響していると思われる。フェライト-パーライト組織とマルテンサイト組織とで焼戻し脆化感受性が異なること、又粒界析出オーステナイト相が脆化抑制に有効であることが報告されている⁽¹³⁾。これらの事実は第2相の存在状態、種類が(1)式の r_p に影響をおよぼしていると考えるのが適当と思われるが、詳細な研究が必要である。

VI. 過時効現象

平衡偏析理論において、組織変化が起らないとすれば説明できない現象である。非平衡偏析説はこの現象を説明するのに好都合であり、McMahonらは過時効状態での靱性回復に伴い粒界偏析不純物量が低下することを報告している⁽⁷⁾⁽⁸⁾。より系統的なAuger分析による半定量的な裏付けが必要であるが、通常過時効状態では軟化現象が認められることから、平衡偏析理論からも図2に示す概念図を用いて靱性回復現象を説明することが可能である。

VII. まとめ

焼戻し脆化現象におよぼす各種要因を整理し、問題点を摘出することを試みた結果、平衡偏析理論でほぼ、脆化のKineticsを説明することができることが明らかになった。合金元素の効果としては、不純物元素との相互作用の重要性を示し、Pを含有するTi化合物の析出を確認した。Auger分析による偏析元素の直接的測定が可能となったが、いまだ定性的な性格を脱し得ていないことから、今後より定量的なデータの必要性を指摘し、更には粒界破壊の場合の粒界近傍での塑性変形に必要なエネルギーの測定が今後必要であることを示した。

VIII. 主な参考文献

(1) for example, C.J.McMahon, Jr.: ASTM STP407, (1968), 127
 (2) for example, R.Viswanathan: Met.Trans., 2(1971), 809
 (3) E.Orowan: Welding J., 34(1955), S157 (4) E.D.Hondros: Proc.Roy.Soc., A286(1965), 479
 (5) M.E.Fine and H.L.Marcus: Met.Trans., 2(1971), 1473
 (6) D.McLean: Grain Boundaries in Metals, Oxford Univ.Press, London, (1957)
 (7) J.R.Rellick and C.J.McMahon, Jr.: Met.Trans., 5(1974), 2439
 (8) 田中山田ら: 金鉄と金鋼, 60(1974), S240
 (9) H.Ohtani, H.C.Feng and C.J.McMahon, Jr.: Met.Trans., 5(1974), 516
 (10) P.L.Gruzin: Fiz.Metal Metalloved., 17(1964), 384 (11) M.Guttman: Surface Science, 53(1975), 213 (12) M.Guttman: Metal Science, Oct.(1976), 337 (13) 田中山田ら: 金鉄と金鋼, 60(1974), S45

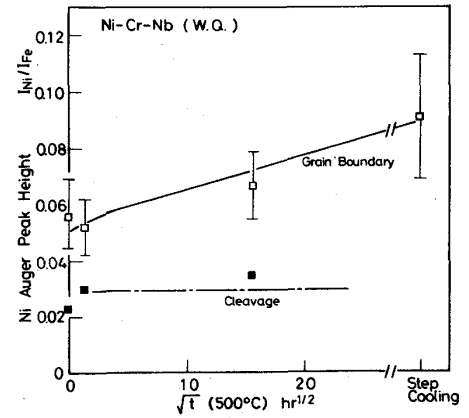


図10. 極低C-Nb鋼の500°C等温脆化に伴う粒界Ni量の変化