

## 論 文

UDC 669.131.8 : 669.15'784-196 : 620.192.49 : 539.56

## 黒心可鍛鋳鉄の脆性

堤 信久\*・竹内 力\*<sup>2</sup>

## The Embrittlement of Blackheart Malleable Iron

Nobuhisa TSUTSUMI, and Tsutomu TAKEUCHI

## Synopsis:

An investigation has been made of the effect of cooling rate from both 450 and 650°C and also the effect of treatments consisting of various combination of heating rate, holding temperature and cooling rate on the shift of transition temperature of blackheart malleable iron by impact test. IMA analysis has been also carried out on the fracture surface of specimens cooled from 450°C under the various cooling conditions.

The results obtained are as follows:

- (1) Holding at 650°C or slow cooling from 450°C shifts the transition temperature to lower temperatures.
- (2) Quenching from 450°C increases the tendency of embrittlement.
- (3) Any heat treatment have no effect on the transition temperature when cooled from 650°C after 0.5 h. holding.
- (4) The influence of cooling rate from 650°C to room temperature on the embrittlement of blackheart malleable iron is almost the same as that in the temperature range from 650°C to 450°C.
- (5) IMA analysis on the fracture surface of blackheart malleable iron cooled from 450°C with various cooling rate shows that the larger the cooling rate is, the higher the phosphorus concentration on the fracture surface becomes.

## 1. 緒 言

黒心可鍛鋳鉄は、衝撃値は高々 1.5~2 kg·m/cm<sup>2</sup> (15×15×80 mm, 2 mm Uノッチ付)であるが、引張強さ約 35~40 kg/mm<sup>2</sup>, 伸び約 13% と鋳鉄材料の中では球状黒鉛鋳鉄とともに最も粘り材料とされ各種車輛部品、管継手類、送電線金具など多方面に利用され、現在我が国で生産される可鍛鋳鉄(年間約 30~40 万 t)の 70%以上を占めている。しかしながら黒心可鍛鋳鉄の粒界脆性については従来多くの研究結果が報告されているが<sup>1)~8)</sup>, その機構はまだ解明されていない。そこで著者らは脆化寄与元素として P, N を含有する試料の各種熱処理による脆化挙動について報告した<sup>9)</sup> が、その中で N の影響については何ら変化が認められないこと、脆化と靱性化に可逆性があること、そして IMA, ESCA, AES による破面分析の結果粒界脆性破面上に P のピークが認められることなどが明らかにされた。黒心可鍛鋳鉄の脆性

は、Ni-Cr 鋼などに代表される鋼の焼もどし脆性<sup>10)~12)</sup>とよく以ているが、鋼における場合と異なり脆化温度からの急冷により著しく脆化し、徐冷するとその程度が小さくなる。また、脆化温度としての 450°C における保持時間とその温度からの冷却速度の両者に関係して脆化が生じるので、著者らは脆化温度として 450°C, 靱性化温度として 650°C を選び、それらの温度からの冷却速度を変化させた処理を種々組み合わせた熱処理をほどこした試料のシャルピー衝撃遷移温度を測定してその変動を調べることにより脆化機構を解明しようとした。さらに IMA をもちいて脆化温度からの冷却速度による破面上の P の変化について調べ、脆性との関係を求めた。

## 2. 供試材および実験方法

供試材は、市販の黒心可鍛鋳鉄に P を添加したものであり 6 t 水冷キューボラ, 5 t 酸性エルー式アーク炉の二重溶解により得られた白銑溶湯に 26.5% リン鉄を取鍋

昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 2 月 26 日受付 (Received Feb. 26, 1980)

\* 早稲田大学鋳物研究所 工博 (Casting Research Laboratory, Waseda University)

\*<sup>2</sup> 早稲田大学鋳物研究所 (Casting Research Laboratory, Waseda University, 2-8-26 Nishiwaseda Shinjuku-ku 160)

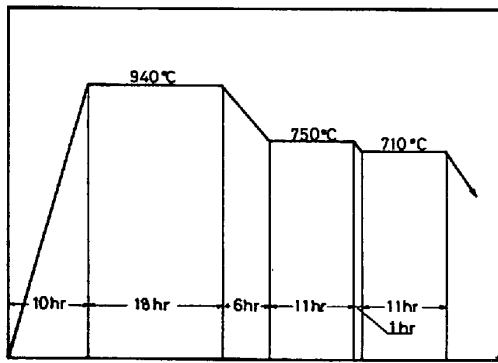


Fig. 1 Heat treatment curve for malleablizing of blackheart malleable iron.

中に添加して鑄込んだ白鉄に、第1段および第2段黒鉛化焼なましをほどこして黒心可鍛鉄とした。組織は、フェライト地に焼もどし炭素が散在したもので、フェライト粒径は約 50 $\mu$  である。試料の黒鉛化焼なまし熱処理曲線を Fig. 1 に、化学組成を Table 1 に示す。No. 1 の試料は P を添加しないもので、0.031%P を含有している。

このようにして得られた試料に脆化温度 450°C、靱性

化温度 650°C からの冷却速度を変化させて組み合わせた熱処理をほどこした後、フライス加工して 15 $\times$ 15 $\times$ 80 mm (2 mm U ノッチ付) のシャルピー試験片とした<sup>13)</sup>。熱処理曲線を Fig. 2~3 に示す。なおこの組み合わせ熱処理において 650°C から 450°C に急冷する場合、また 450°C から 650°C に急熱する場合には Sn 浴をもちいた。図において熱処理記号の B は 450°C、D は 650°C で処理したことをあらわしており、サフィックス w, A, F はそれぞれ水冷、空冷、炉冷をあらわしている。また組み合わせ処理の場合は例えば BmDw のようにあらわし、サフィックス m は最初の処理温度 (この場合は 450°C) から次の処理温度 (この場合は 650°C) まで、Sn 浴中に急熱あるいは急冷 (この場合は前者) したことをあらわしている。また最初の記号のあとにサフィックスのついていないものは、つぎの処理温度まで炉中加熱あるいは冷却をしたことをあらわしている、例えば DBF の場合は 650°C に 1 h 保持後 450°C まで炉冷し、さらにこの温度で 0.5 h 保持後室温まで炉冷したことを示している。

Table 1. Chemical composition of specimen (wt%)

| No. | C    | Si   | Mn   | P     | S     | Ni    | Cr    | Sb    | Sn    | As    |
|-----|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1   | 2.45 | 1.33 | 0.40 | 0.031 | 0.145 | 0.011 | 0.036 | 0.001 | 0.003 | 0.010 |
| 2   | 2.47 | 1.34 | 0.40 | 0.142 | 0.147 | 0.010 | 0.036 | 0.001 | 0.003 | 0.010 |

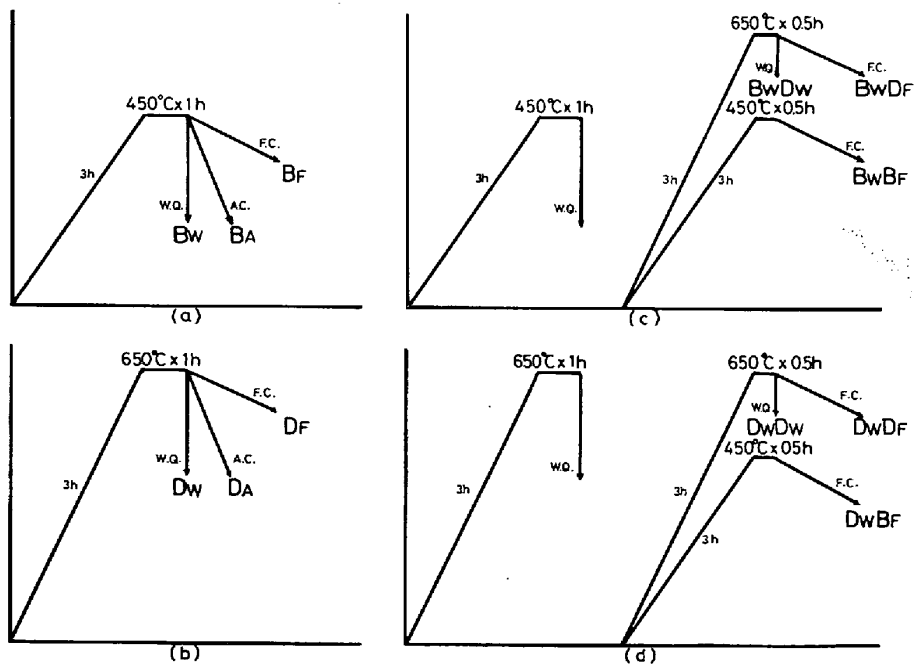


Fig. 2. Schematic illustration of various heat treatment affecting on the embrittlement

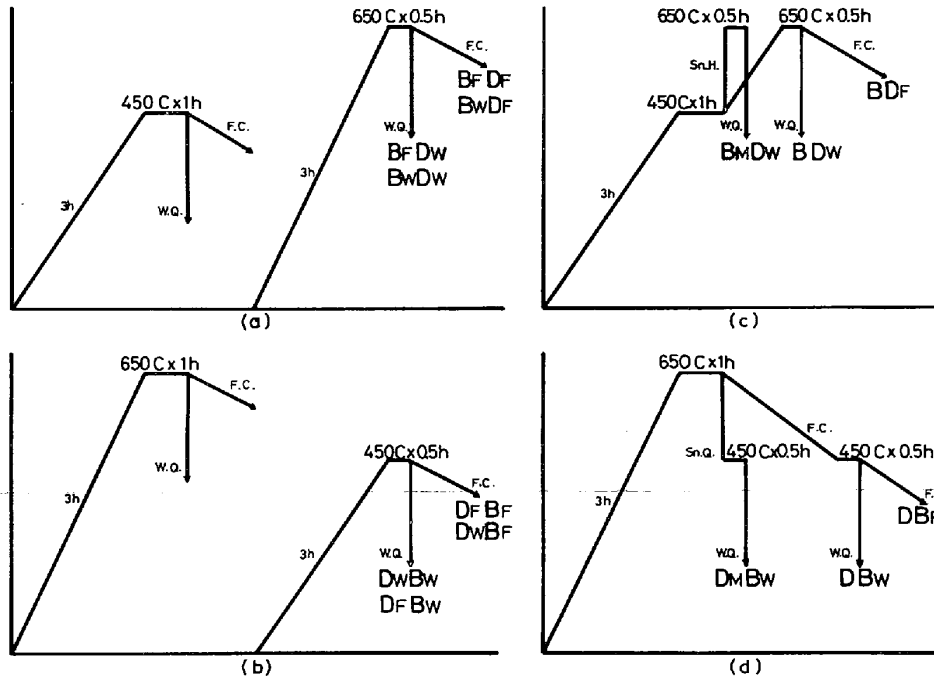


Fig. 3. Schematic illustration of complex heat treatment affecting on the embrittlement.

### 3. 実験結果

#### 3.1 P含有量による遷移温度の変化

Fig. 4 に 0.03 および 0.14%P を含有した試料の黒鉛化焼なましの衝撃遷移曲線を示す。なお、本実験においては、最高および最低衝撃値の平均値を示す温度をもつて衝撃遷移温度とした。図に示されるように遷移温度は 0.03%P 試料の  $-115^{\circ}\text{C}$  から 0.14%P 試料の  $-33^{\circ}\text{C}$  まで  $92^{\circ}\text{C}$  上昇している。この結果によれば脆化処理 Bw をほどこさなくても P 量を高めるだけでこのように著しく遷移温度が上昇したように思われるが、実際には黒鉛化焼なましのときに  $710^{\circ}\text{C}$  から炉冷され

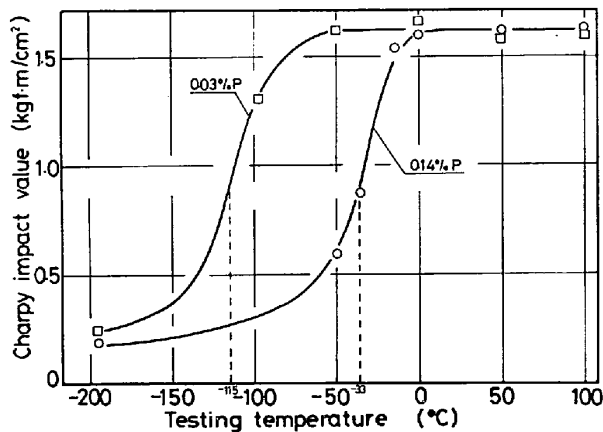


Fig. 4. The influence of phosphorus content on the transition temperature in blackheart malleable iron.

ているために高 P 試料では、P が高いことと脆化温度範囲を徐冷することとの 2 つの条件が重なって、その脆化作用が相乗的な効果としてあらわれた結果と考えられる。

以下は 0.14%P 試料についてのみ実験を行つたが、そのさい、遷移温度の移動量  $\Delta Tr$  は黒鉛化焼なましのまま遷移温度  $Tr = -33^{\circ}\text{C}$  を基準として測定し、遷移温度  $Tr^{\circ}\text{C}$  (その移動量  $\Delta Tr^{\circ}\text{C}$ ) であらわす。

#### 3.2 450°C 処理の冷却速度による遷移温度の変化

脆化温度  $450^{\circ}\text{C}$  に 1h 保持して、その後の冷却速度の変化による遷移温度の移動を調べた。冷却条件は炉冷

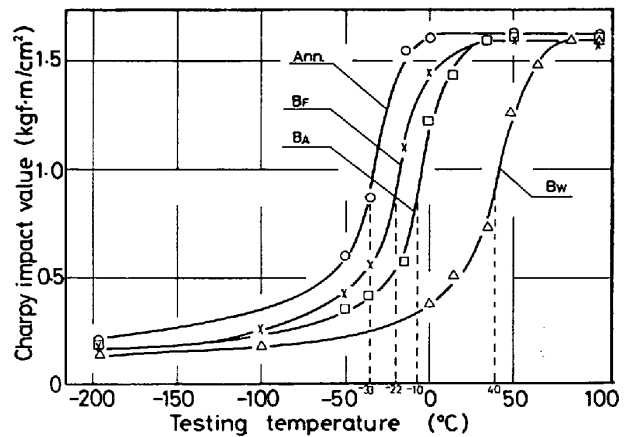


Fig. 5. The influence of cooling rate from  $450^{\circ}\text{C}$  on the transition temperature in blackheart malleable iron.

F, 空冷 A, 水冷 W の 3 水準とした. その結果得られた衝撃遷移曲線を Fig. 5 に示す. 遷移温度は B<sub>F</sub>, B<sub>A</sub>, B<sub>W</sub> のいずれも焼なましのままの状態より上昇しており, B<sub>W</sub> が最も高く +40°C ( $\Delta T_r = +73^\circ\text{C}$ ), ついで B<sub>A</sub> の -10°C ( $\Delta T_r = +23^\circ\text{C}$ ), B<sub>F</sub> の -22°C ( $\Delta T_r = +11^\circ\text{C}$ ) であつた. この結果から 450°C 処理は遷移温度を高温側に移動させ, 冷却速度が大であるほどその移動温度幅が大きいことがわかる. このことは Ni-Cr 鋼などの鋼にみられる焼もどし脆性の場合と大きく異なっている. JOSH<sup>14)</sup> らは合金鋼の焼もどし脆性の研究で粒界脆性破面の AES 分析を行つて, その結果 Sn, Sb, P などの偏析にともない Ni あるいは Cr が粒界に偏析していることを報告している. そしてこれらの不純物元素の偏析挙動が Ni, Cr などの合金元素との相互作用に影響されているのではないかとしている. 一方, 本実験の黒心可鍛鉄では Cr 0.036%, Ni 0.01% であり奥本ら<sup>9)</sup> の報告によれば Ni は遷移温度を変化させず, Cr は 0.15% までは影響しないことが認められている. さらに著者ら<sup>9)</sup> による脆性破面の AES 分析結果では, 破面上に Ni, Cr のピークは認められなかつた. この黒心可鍛鉄には約 2.5% C と 1.3% Si が含有されていることから, 鋼の焼もどし脆性との差異はこれらの元素が関係していることによるのではないかと思われる.

### 3.3 650°C 処理の冷却速度による遷移温度の変化

つぎに靱性化温度である 650°C に 1 h 保持したときの冷却速度が遷移温度の移動に及ぼす影響を調べた. これらの試料の衝撃遷移曲線を Fig. 6 に示す. この場合は, 450°C の場合とは逆に D<sub>F</sub> が最も高く -31°C ( $\Delta T_r = +2^\circ\text{C}$ ), ついで D<sub>A</sub> の -69°C ( $\Delta T_r = -36^\circ\text{C}$ ), D<sub>W</sub> の -71°C ( $\Delta T_r = -38^\circ\text{C}$ ) となる. ここで D<sub>A</sub> は焼な

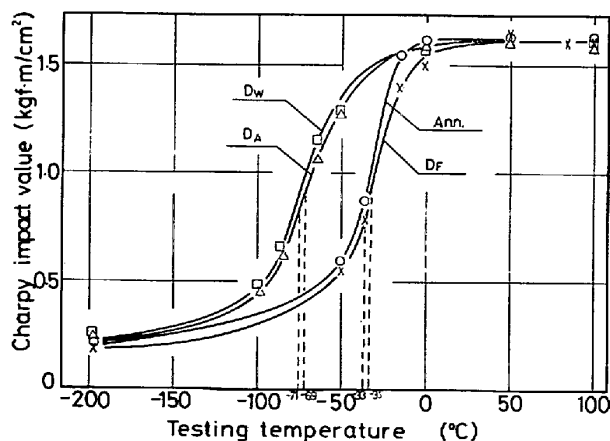


Fig. 6. The influence of cooling rate from 650°C on the transition temperature in blackheart malleable iron.

ましのままのものほとんど差がないことが認められるが, これは前述のように黒鉛化焼なまし後に 710°C より炉冷されていることから 650°C 以上の温度からの炉冷では同程度の遷移温度を示すことが考えられる. また D<sub>A</sub>, D<sub>W</sub> の遷移温度はほとんど差が認められないが, 空冷時の冷却速度以上の冷却速度では同程度の靱性状態を呈するものと思われる.

650°C からの冷却速度が脆化に及ぼす影響は Ni-Cr 鋼に認められる結果と一致している. これは 650°C 以上の高温ではフェライトへの不純物元素固溶度が大きくなるため, 粒界に偏析している脆化元素が再加熱によりフェライト中に再溶解し, その後の急冷により室温まで固溶されたままもちきたされるためと思われる.

### 3.4 450°C 水冷脆化試料 B<sub>W</sub> に種々の熱処理をほどこしたときの遷移温度の移動

450°C に 1 h 保持後水冷脆化した試料 B<sub>W</sub> を靱性化温度 650°C に 0.5 h 保持し水冷した B<sub>W</sub>D<sub>W</sub>, 炉冷した B<sub>W</sub>D<sub>F</sub>, および再び脆化温度 450°C に 0.5 h 保持し炉冷した B<sub>W</sub>B<sub>F</sub> について遷移温度の移動を調べた. このとき得られた結果を以後の衝撃試験結果とともに Table 2 に示す. B<sub>W</sub> が +40°C ( $\Delta T_r = +73^\circ\text{C}$ ) であるのに対し B<sub>W</sub>D<sub>W</sub> は -59°C ( $\Delta T_r = -26^\circ\text{C}$ ) と 99°C 低温側に移

Table 2. The influence of various heat treatment on the shift of transition temperature in blackheart malleable iron.

| Heat treatment                | Transition temperature $T_r$ °C | Shift of transition temperature $\Delta T_r$ °C |
|-------------------------------|---------------------------------|---|
| B <sub>W</sub>                | +40                             | +73   |
| B <sub>W</sub> B <sub>F</sub> | -21                             | +12   |
| B <sub>W</sub> D <sub>W</sub> | -59                             | -26   |
| B <sub>W</sub> D <sub>F</sub> | -35                             | -2  |
| D <sub>W</sub>                | -71                             | -38   |
| D <sub>W</sub> D <sub>F</sub> | -35                             | -2  |
| D <sub>W</sub> B <sub>W</sub> | -29                             | +4  |
| D <sub>W</sub> B <sub>F</sub> | -63                             | -30   |
| B <sub>W</sub> D <sub>W</sub> | -59                             | -26   |
| B <sub>W</sub> D <sub>F</sub> | -35                             | -2  |
| B <sub>F</sub> D <sub>W</sub> | -61                             | -28   |
| B <sub>F</sub> D <sub>F</sub> | -34                             | -1  |
| B <sub>D</sub> W              | -68                             | -35   |
| B <sub>D</sub> F              | -25                             | +8  |
| B <sub>M</sub> D <sub>W</sub> | -70                             | -37   |
| D <sub>W</sub> B <sub>W</sub> | -29                             | +4  |
| D <sub>W</sub> B <sub>F</sub> | -63                             | -30   |
| D <sub>F</sub> B <sub>W</sub> | +17                             | +50   |
| D <sub>F</sub> B <sub>F</sub> | -19                             | +14   |
| D <sub>B</sub> W              | +10                             | +43   |
| D <sub>B</sub> F              | -22                             | +11   |
| D <sub>M</sub> B <sub>W</sub> | -32                             | +1  |

動している。また BwDf では  $-35^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = -2^{\circ}\text{C}$ ) とやはり低温側に  $75^{\circ}\text{C}$  移動していることが認められる。これらのことから脆性試料を  $650^{\circ}\text{C}$  で処理すれば靱性を回復するが、急冷した方が靱性化効果が大であることが認められる。さらに BwBf については  $-21^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = +12^{\circ}\text{C}$ ) となり  $61^{\circ}\text{C}$  だけ低温側に移動していることが認められる。このことは、脆性試料をさらに脆化温度で処理したのにもかかわらず、炉冷することによって靱性を回復するという興味深い事実を示している。その理由はつぎのように考察される。黒心可鍛鋳鉄の脆化は、 $450^{\circ}\text{C}$  における保持時間が長くなるほど脆化が進行し、さらにこの温度からの冷却速度が大であるほど脆化が著しいこと、さらに  $450^{\circ}\text{C}$  に 1000h 保持までは過時効現象が認められていないことなどを考えると、保持は脆化を進行させても、脆性を失なわせるとは考えにくい。したがってこの  $450^{\circ}\text{C}$  再加熱徐冷処理による靱性回復は前処理の Bw の状態における脆性が再加熱過程で消失したためか、あるいは  $450^{\circ}\text{C}$  からの徐冷過程で靱性回復効果が生じたものか、もしくはこれら両者の効果が相加的あるいは相乗的に生じているのではないかと思われる。さらに BwBf を Bf と比較すれば遷移温度はほとんど差がない。このことから  $450^{\circ}\text{C}$  保持の効果のみを考えればその効果は 0.5h 程度の保持ではそれほど大きなものではなく、むしろその後の冷却速度の大小に大きく影響されるものと考えられる。

### 3.5 $650^{\circ}\text{C}$ 水冷靱性試料 Dw に種々の熱処理をほどこしたときの遷移温度の移動

$650^{\circ}\text{C}$  1h 保持後水冷して得られた靱性試料 Dw を脆化温度  $450^{\circ}\text{C}$  に 0.5h 保持し水冷した DwBw、炉冷した DwBf、および再び靱性化温度  $650^{\circ}\text{C}$  に 0.5h 保持し炉冷した DwDf について遷移温度の変化を調べた。Dw の  $-71^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = -38^{\circ}\text{C}$ ) に対し DwBw では  $-29^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = +4^{\circ}\text{C}$ ) と  $42^{\circ}\text{C}$  だけ遷移温度が高温側に移動している。さらに DwBf では  $-63^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = -30^{\circ}\text{C}$ ) と  $8^{\circ}\text{C}$  だけ高温側に移動している。これらのことから Dw 試料でも再度  $450^{\circ}\text{C}$  に処理することにより脆化することがわかるが、この場合も  $450^{\circ}\text{C}$  からの冷却速度による差が明らかに現れていて、DwBw の方が DwBf にくらべて脆化は著しい。つぎに DwDf については  $-29^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = -2^{\circ}\text{C}$ ) となり  $36^{\circ}\text{C}$  だけ高温側に移動している。一方前処理 Df においては、 $-31^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = +2^{\circ}\text{C}$ ) であつたが、DwDf は Df と遷移温度がほぼ同じである。このことは、 $650^{\circ}\text{C}$  水冷による靱性が  $650^{\circ}\text{C}$  再加熱により、冷却前の状態にもどりその後の炉冷の過程で脆化が進行したのと考えられる。

### 3.6 $450^{\circ}\text{C}$ 保持処理後に $650^{\circ}\text{C}$ 加熱処理をほどこしたときの遷移温度の移動

Table 2 より明らかなように  $450^{\circ}\text{C}$  処理のすべての試料は、その後の  $650^{\circ}\text{C}$  水冷処理により靱性を呈しており、遷移温度は BwDw  $-59^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = -26^{\circ}\text{C}$ )、BfDw  $-61^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = -28^{\circ}\text{C}$ )、BDw  $-68^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = -35^{\circ}\text{C}$ )、BmDw  $-70^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = -37^{\circ}\text{C}$ ) である。また  $650^{\circ}\text{C}$  炉冷の場合は、BwDf  $-35^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = -2^{\circ}\text{C}$ )、BfDf  $-34^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = -1^{\circ}\text{C}$ )、BDf  $-25^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = +8^{\circ}\text{C}$ ) といずれも焼なましのままの試料とほぼ同じ遷移温度を示している。

このことから  $650^{\circ}\text{C}$  0.5h 処理をほどこすと、その前処理とは無関係に遷移温度がほぼ一定となることが認められた。すなわち、 $650^{\circ}\text{C}$  水冷では約  $-60 \sim -70^{\circ}\text{C}$ 、炉冷では約  $-25 \sim -35^{\circ}\text{C}$  となることが明らかになった。また BDw と BmDw の遷移温度がほとんど等しいことから、 $450^{\circ}\text{C}$  からいつたん冷却せず直接  $650^{\circ}\text{C}$  に加熱する場合、その加熱速度は脆性に影響しないことがわかる。これは前述のように  $650^{\circ}\text{C}$  では P がフェライト中に固溶することにより靱性を回復するならば、 $450^{\circ}\text{C}$  より高温のため拡散速度が大きく、粒界あるいはその近傍に富化されていた P が比較的短時間でフェライト中に溶け込み、徐加熱された場合も急熱された場合もその後の 0.5h 保持により同等に粒界の P 量が低下するためと考えられる。

### 3.7 $650^{\circ}\text{C}$ 保持処理後に $450^{\circ}\text{C}$ 保持処理をほどこしたときの遷移温度の移動

Table 2 より明らかなように DfBw、DBw がそれぞれ  $+17^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = +50^{\circ}\text{C}$ )、 $+10^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = +43^{\circ}\text{C}$ ) であるのに対し DwBw と DmBw はそれぞれ  $-29^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = +4^{\circ}\text{C}$ )、 $-32^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_r = +1^{\circ}\text{C}$ ) と前者にくらべて著しく低い。このことは  $650^{\circ}\text{C}$  処理による靱性化効果が  $650^{\circ}\text{C}$  から  $450^{\circ}\text{C}$  までの冷却速度によって支配されることを示していて、 $450^{\circ}\text{C}$  までの急冷はその後の  $450^{\circ}\text{C}$  保持による脆化傾向に対し  $650^{\circ}\text{C}$  から室温までの水冷効果とほとんど同じ脆化防止効果があることが認められる。この結果も  $650^{\circ}\text{C}$  急冷が P をフェライト中に固溶させたまま室温までもちきたすため靱性化することを示している。

### 3.8 衝撃試験結果の総括

本衝撃実験は、脆化温度および靱性化温度の 2 水準の保持温度とそれらの温度からの冷却速度に着目してこれらの組み合わせ処理により脆化挙動を明らかにしようとしたものである。得られた衝撃試験結果を遷移温度の高いものから順に並べて Fig. 7 に示す。この図よりつぎ

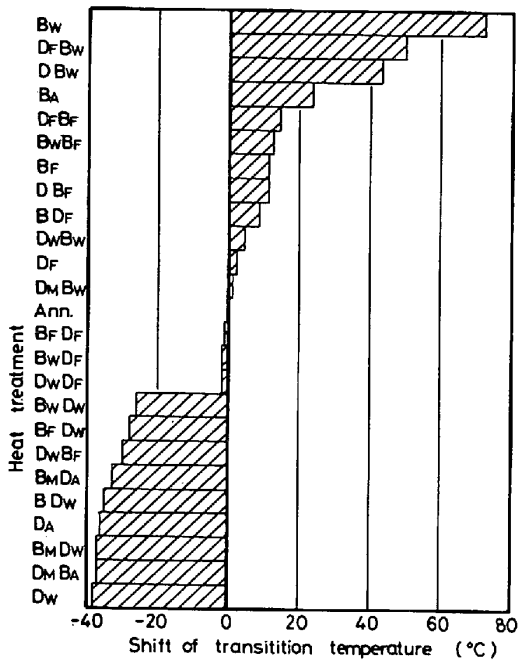


Fig. 7. The influence of various heat treatment on the shift of transition temperature in blackheart malleable iron.

の事実が明らかとなった。

- (1) 脆性試料は靱性化温度処理により靱性化する。  
 $Bw ; +40^{\circ}C(+73^{\circ}C) \Rightarrow BwDF ; -35^{\circ}C(-2^{\circ}C)$   
 $BwDw ; -59^{\circ}C(-26^{\circ}C)$
- (2) 脆性試料は脆化温度からの炉冷により靱性化する。  
 $Bw ; +40^{\circ}C(+73^{\circ}C) \Rightarrow BwBF ; -21^{\circ}C(+12^{\circ}C)$
- (3) 脆化温度からの水冷処理は脆性を増大させる。  
 $DF ; -31^{\circ}C(+2^{\circ}C) \Rightarrow DFBw ; +17^{\circ}C(+50^{\circ}C)$   
 $Dw ; -71^{\circ}C(-38^{\circ}C) \Rightarrow DwBw ; -29^{\circ}C(+4^{\circ}C)$
- (4) 靱性化温度処理をほどこすと前歴と無関係に遷移温度が決まる。  
 $XDw ; -70 \sim -59^{\circ}C(-37 \sim -26^{\circ}C)$   
 $XDF ; -35 \sim -25^{\circ}C(-2 \sim +8^{\circ}C)$
- (5) 靱性化温度から室温までの炉冷は脆化温度までの炉冷と効果がほぼ等しい。  
 $DFBw ; +17^{\circ}C(+50^{\circ}C), DBw ; +10^{\circ}C(+43^{\circ}C)$
- (6) 靱性化温度から室温までの急冷効果は脆化温度までの急冷効果とほぼ等しい。  
 $DwBw ; -29^{\circ}C(+4^{\circ}C), DM Bw ; -32^{\circ}C(+1^{\circ}C)$

### 3.9 IMA による破面上の P の分析

著者らはすでに IMA, ESCA, AES を用いて黒心可鍛鉄の粒界脆性破面上に P が存在することを確かめた<sup>9)</sup>。本研究においては、脆化温度からの冷却速度による破面上の P の変化を調べるため Bw, BA, BF の試料に

ついて IMA 分析を行った。IMA 分析条件として真空度  $4 \times 10^{-7}$  torr。1 次イオンとして  $Ar^+$  をもちい 1 次イオン加速電圧 8 kV, 2 次イオン加速電圧を 3 kV として分析を行った。破面分析用試験片は衝撃試験にもちいたものと同一の試験片より切り出した 7 mm 角の角棒試験片にノッチをつけたもので、表面をエメリーペーパーで研磨した後、アセトン中にて 10 min 間 3 回、20 min 間 1 回の超音波洗浄をほどこして室温にて大気中破断後ただちに機内にセットしイオンビーム径を  $750 \mu\phi$  として各試験片の破面上の 5 ヶ所について P および Fe のモノピークをとった。また破面分析用と同一の試料からバルク濃度分析用の試験片を切り出し、アルミナにてバフ研磨後破面分析用と同様な表面仕上げおよび洗浄を行って、鏡面上の 5 ヶ所について分析を行った。得られた分析結果において各破面についての Fe に対する P のピーク高さ比の平均値を鏡面についてのそれで割った値を破面上の P の富化率として Fig. 8 に示す。450°C 炉冷 BF 試料では、この P の富化率が約 1.2 でバルク濃度とほとんど変わらないのに対し、空冷 BA 試料では約 1.9、水冷 Bw 試料では約 2.3 と冷却速度の大きいほど破面上に P が富化していることが認められる。しかしながら炉冷の試料については粒界破壊は全く認められず、完全な粒内延性破面を示しているためここで分析された P は粒界面上に存在するものではなく、この試料の粒界に真に P が富化されていたかどうかはこの破面生成条件下での測定では明らかでない。

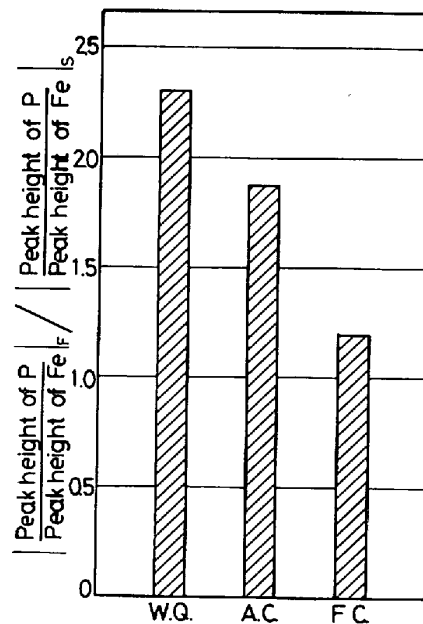


Fig. 8. The influence of cooling rate from 450°C on the phosphorus concentration on fracture surface detected by IMA.

#### 4. 総合的考察

黒心可鍛鉄の脆性の特徴は 450°C 近傍からの冷却速度に著しく影響され、冷却速度が大きいほど脆化が著しいことであり、このことは Ni-Cr 鋼などの焼戻し脆性には認められない現象である。一方、IMA, AES, ESCA などによる著者らの破面分析結果<sup>9)</sup>によれば、その粒界脆性破面上に P の存在が確認されたが、この点のみから考察すれば鋼の脆性と同様に不純物元素としての P の粒界偏析が脆化に寄与しているものと考えられる。鋼の焼もどし脆性の理論に関しては、McLEAN<sup>15)</sup> による平衡偏析説および、McMAHON ら<sup>16)</sup>による非平衡偏析説が脆化原因の主流としてあげられよう。非平衡偏析説に関しては、黒心可鍛鉄が過時効現象を示さないこと、脆化温度からの冷却速度により脆化挙動が著しく影響されることからこの場合適用できないものと考えられる。次に McLEAN によれば粒界不純物濃度  $C_d$  は、

$$C_d = \frac{AC \exp(Q/RT)}{1 + AC \exp(Q/RT)}$$

で与えられる。ただし  $C$  は粒内不純物濃度、 $Q$  は粒内、粒界における不純物 1 モル当たりの歪みエネルギーの差、 $R$  はモル定数、 $T$  は絶対温度、 $A$  は定数である。これによれば  $C_d$  は理論的には低温になるほど高くなると考えられる。そのため温度低下にともなう偏析量の増大が考えられるので、脆化温度から徐冷した試料の方が急冷によるものより偏析量が大きくなることが推測される。しかるに本実験においては徐冷試料より急冷試料の方が著しく高い遷移温度を示し、さらにいつたん 450°C 急冷脆化後 450°C に再加熱徐冷した BwBf は、Bw より低い遷移温度を示す。したがって可鍛鉄においては脆化温度からの冷却過程がその脆化にきわめて大きな影響を及ぼすという事実は、平衡偏析説がそのまま適用できないことを示している。しかし一方 450°C 等温保持実験の結果<sup>9)</sup>は保持時間とともに脆化が進行していることを示し、奥本ら<sup>8)</sup>によつても同様な結果が得られていることから等温保持の過程においては平衡偏析が脆化の一端をになつていることが考えられる。黒心可鍛鉄では鋼と異なり C, Si が非常に高いことからこれらの元素が脆化に何らかの作用を及ぼしているものと思われる。GUTTMANN<sup>17)</sup>は古典熱力学的手法をもちい、3 元系において合金元素と不純物元素との相互作用が働く場合の平衡偏析を理論的に説明しているが、黒心可鍛鉄における Si による脆化の促進は一つには P と Si の間に働く相互作用による P 偏析の促進の可能性があると思われる。また、Si が高い場合は双晶化が促進されることか

ら、これによつても脆化が促進されることも考えられる。一方、GLIKMAN ら<sup>18)19)</sup>は  $\alpha$  鉄の焼もどし脆性の低温における回復について、最大脆化を生じる温度  $T^*$  と、低温 ( $T < T^*$ ) での靱性回復率とが、含有 P と C の比  $\alpha = [P]/[C]$  によつて支配され、 $\alpha$  が大になるほど P の粒界吸着富化を増大させ脆化を促進し、逆に  $\alpha$  が小になると P に代わつて C が粒界領域で富化し P の吸着を妨げるようになることと述べている。また  $\alpha$  が高い合金では  $T^*$  が異常に高く 650~700°C に達するものがあり、このような合金は低温回復に有利であるとしている。そして低温回復の機構としては、P 原子吸着層の 2 次元相変態によるものとしているが実証されていない。可鍛鉄では P が 0.14% 含まれていること、C はフェライトに固溶する最高 0.006% 以下を除いては焼もどし炭素として析出していることから  $\alpha$  はかなり大きくなるものと思われる。しかし温度の変化に応じて C のフェライトからの析出または溶け込みがあること、C は原子半径が Fe に比較して小さく侵入型に入り、置換型に入る P より拡散も容易であることから、脆化温度からの徐冷試料で脆化度が小さいのはこの理論からすれば冷却過程で C 固溶限の低下にともないフェライト中から排除される C が粒界領域にそのまま富化されることにより P の偏析量を下げていることが考えられる。以上のことから著者らは黒心可鍛鉄の脆化は単なる P の平衡偏析によるものではなく、他の脆化機構との組み合わせによるものとしてつぎのように考える。まず、脆化温度からの急冷が脆化を強めているとすれば、P の粒界偏析にくわえて急冷時に粒界領域に転位の 2 次構造による構造欠陥を形成し、その結果粒界領域が硬化して応力集中源として働くのではないか。一方、脆化温度からの徐冷が脆性を緩和しているとすれば、C が P の偏析を妨げる役割を果たしているのではないか。また、GLIKMAN の述べているように P が富化した粒界において徐冷過程で 2 次元相変態を生じて脆性が消滅することも考えられる。前者については著者らが黒心可鍛鉄、Fe-Si 合金において透過電顕をもちいて解析中であり、後者については C 量を変化させた Fe-C-Si 合金をもちいて実験を進めている。

#### 5. 結 言

黒心可鍛鉄の脆性について各種熱処理の影響を調べる実験を行つた結果、つぎの結論を得た。

- (1) 脆性試料は靱性化温度処理により靱性化するが、脆化温度からの炉冷によつても靱性化する。一方、脆化温度からの急冷処理は脆性を増大させる。
- (2) 靱性化温度処理をほどこせばその前歴に関係な

く冷却速度に応じて一定幅の  $\Delta T_r$  を示す。

(3) 靱性化温度から室温までの徐冷は脆化温度までの徐冷と効果が等しく、また靱性化温度から室温までの急冷は脆化温度までの急冷と効果が等しい。

(4) IMA による P 分析の結果、脆化温度から水冷、空冷あるいは炉冷された各試験片の破面における P の富化率は水冷 (2.3)、空冷 (1.9)、炉冷 (1.2) の順で高いことが認められた。

(5) 実験結果の総合的考察により、黒心可鍛鉄の脆化は P 偏析のほか冷却時に粒界領域に生成される構造欠陥、C 偏析にともなう P の偏析の低下も寄与していることを示唆した。

終わりに臨み、本研究にあたり御助力いただいた堤牧人氏および試料の作製に御協力いただいた(株)滝沢工業に厚く御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) W. R. BEAN: Trans. AIME, 49 (1923), p. 895
- 2) L. H. MARSHALL: Iron Age, 117(1926), p. 447
- 3) D. P. FORBS: Trans. Amer. Found. Assoc, 37 (1929), p. 397
- 4) G. A. SANDOZ, N. C. HOWELLS, H. F. BISHPO, and W. S. PELLINI: Trans. ASM, 49 (1957), p. 204
- 5) N. TSUTSUMI: Report of the Castings Research Laboratory, Waseda Univ., 5(1954), p. 19
- 6) N. TSUTSUMI: Report of the Castings Research Laboratory, Waseda Univ., 8(1957), p. 17
- 7) C. T. MOORE: The British Foundryman, 53 (1960), p. 107
- 8) 奥本武臣, 近藤賢治: 日本金属学会会報, 4 (1965), p. 637
- 9) 堤 信久, 竹内 力: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 787
- 10) R. H. GREAVES: JISI, 100 (1919), p. 329
- 11) I. H. HOLLOMON: Trans. ASM, 36 (9146), p. 473
- 12) G. C. GOULD: Temper Embrittlement in Steel, ASTM STP 407 (1968), p. 90
- 13) ASTM Standards Physical and Mechanical Testing of Metals Part 31, (1968), p. 285
- 14) A. JOSHI and D. F. STEIN: Temper Embrittlement of Alloy Steels, ASTM STP 499(1972), p. 59
- 15) D. MCLEAN: Grain Boundaries in Metals, (1957), p. 116 [Clarendon Press]
- 16) J. R. RELICK and C. J. MCMAHON Jr.: Met. Trans, 5 (1974), p. 2439
- 17) M. GUTTMANN: Surface Science, 53 (1975), p. 213
- 18) YE. E. GLIKMAN, V. F. KOTYSHEV, Yu. I. CHERPAKOV, and R. E. BRUVER: Fiz. Metal, Metalloved, 36 (1973), p. 365
- 19) YE. E. GLIKMAN, R. E. BRUVER, A. A. KRASOU, S. V. TRUBIN, and V. F. KOTYSHEV: Fiz. Metal. Metalloved, 37(1974), p. 1174