

論 文

黒心可鍛鑄鉄の脆性に及ぼす熱処理の影響

堤 信久*・竹内 力*²・堤 牧人*³

Influence of Various Heat Treatment Cycles on the Embrittlement of Blackheart Malleable Iron

Nobuhisa TSUTSUMI, Tsutomu TAKEUCHI, and Makito TSUTSUMI

Synopsis:

To clarify the embrittling mechanism of blackheart malleable iron, Charpy impact tests have been carried out for the specimens in the temperature range from -196 to 150°C , and also relationships between embrittled 50% energy transition temperature and various embrittling heat treatment have been investigated. IMA analyses have also been carried out for the brittle manner fracture of embrittled and nonembrittled blackheart malleable irons.

The results obtained are as follows:

- (1) Considerable degree of embrittlement is recognized in specimens rapidly heated and then water quenched from 450°C without holding at this temperature.
- (2) There seems to be an embrittling temperature range above 375°C and a de-embrittling temperature range below this temperature.
- (3) Water quenching from 300°C after 1 h holding at this temperature shows some degree of embrittlement when separately treated, while this treatment after rapidly cooled from 450°C shows remarkable degree of de-embrittlement.
- (4) The brittleness resulted from water quenching from 450°C without holding at this temperature disappears easily by slow cooling from 450°C without holding at this temperature.
- (5) Remarkable segregation of phosphorus on the grain boundary of the brittle iron is recognized by IMA analysis, while no segregation of silicon, carbon and manganese is recognized.
- (6) Consequently it has been concluded that the segregating behavior of carbon having interaction with that of phosphorus on grain boundary seems to contribute to the embrittlement of blackheart malleable iron.

1. 緒 言

黒心可鍛鑄鉄の脆性については、溶融亜鉛めつきの際に生ずるいわゆる“めつき脆性”として端を発して以来多くの研究成果が報告されてきたが^{1)~6)}、その脆化機構は現在なお明らかにされていない。そこで筆者らはその脆化機構の解明を目的として、Pを含有する黒心可鍛鑄鉄の脆性について実験を行い先に報告し⁷⁾⁸⁾、つぎの諸点が明らかにされた。すなわち、脆化温度 450°C からの急冷は徐冷にくらべ著しい脆化を示すが、同温度からの徐冷による再処理で靱性を回復し、また同温度における保持時間とともに脆化が進行する。一方、靱性化温度 650°C からの急冷は、徐冷にくらべ著しい靱性化を示すと同時に、その後の 450°C 急冷処理による脆化を防止

する効果を持つが、 650°C から 450°C までの急冷もこれと等しい脆化防止効果を示す。また 650°C 処理は前歴と無関係にはほぼ一定の脆化度を示すなどであり、さらにまた IMA, ESCA, AES による分析の結果、粒界脆性破面において高い P ピークが確認された。このような脆化挙動のなかで、脆化温度からの冷却速度依存性および、脆化温度からの急冷による脆化試料が脆化温度からの徐冷による再処理で靱性化することは、鋼の焼もどし脆性には認められず、黒心可鍛鑄鉄特有の現象と考えられる。したがって鋼の焼戻し脆化機構との相違点を明らかにすることにより黒心可鍛鑄鉄の脆化機構の解明が期待される。現在鋼の焼戻し脆化機構としては、McLEAN⁹⁾ による平衡偏析説および McMAHON¹⁰⁾ による非平衡偏析説、さらに前者から発展した CAPUS¹¹⁾ による

昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 12 月 15 日受付 (Received Dec. 15, 1980)

* 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

*² 早稲田大学鑄物研究所 (Casting Research Laboratory, Waseda University, 2-8-26 Nishiwaseda Shinjuku-ku 160)

*³ 早稲田大学大学院 (現: 伊藤鉄工(株)) (Graduate School, Waseda University, Now Ito Tekko, Co. Ltd.)

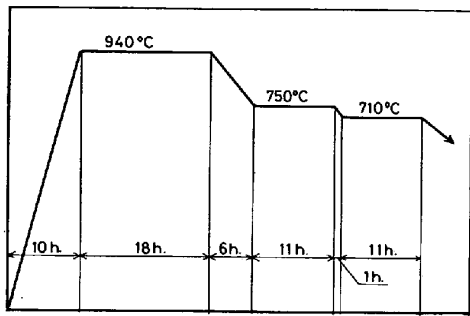


Fig. 1. Heat treatment curve for malleablizing of blackheart malleable iron.

Table 1. Chemical composition of blackheart malleable iron. (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Sb	Sn	As
2.23	1.43	0.40	0.124	0.130	0.010	0.036	0.001	0.003	0.009

二重偏析モデル, GUTTMANN¹²⁾ による3元系モデルなどがあり, さらに AINSLIE¹³⁾ らによる粒界転位生成による粒界硬化説 GLIKMAN¹⁴⁾¹⁵⁾ らによる粒界2次元相変態説などがあげられる. これらを黒心可鍛鉄の場合にあてはめてみれば, さきの報告⁹⁾ で述べたように単なる平衡偏析説では前述の黒心可鍛鉄の脆化における特異性を説明できず, 一方過時効現象が認められない点で非平衡偏析説は適用できない. そこで著者らは粒界P富化領域における構造欠陥生成, あるいはPとCの相互作用などを平衡偏析説に組み合わせた“組み合わせ機構”の考えが必要であることを示唆したが⁸⁾, 本実験においては, これらの考えの妥当性を確かめることを目的として特に冷却過程に着目して各種熱処理をほどこして脆化挙動を調べた.

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

供試材は市販の黒心可鍛鉄にPを添加したもので, 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つて得られた白鉄溶湯に26.2%リン鉄を取鍋中に添加して鑄込み, Fig. 1 に示す第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. 組織は粒径約50 μ のフェライト(以下 α と略記)地に焼もどし炭素が散在したものである. 化学組成をTable 1に示す.

このようにして得られた試験片に所定の熱処理をほどこした後, フライス加工により15 \times 15 \times 80(mm)(2mm Uノッチ付)のシャルピー衝撃試験片とした¹⁶⁾.

2.2 黒心可鍛鉄の脆性に及ぼす加熱速度, 保持時間および冷却速度の影響

黒心可鍛鉄は比較的短時間の処理によりその衝撃性

質が変化するため, 炉中加熱の場合には昇温過程の温度の影響が大きいものと考えられる. そこで加熱速度を大きくして昇温時間を極端に短くした場合と通常の炉中加熱をほどこした場合における脆化度の差を調べる実験を行った. この際, 急速加熱の方法としてはスズ浴中加熱を用い, 所定の温度に到達するための所要時間を約2 minとした. 一方炉中加熱の場合は昇温時間を3 hとした. このように加熱条件を2水準に定め, 処理温度を脆化温度450°C(以下B処理と略記), 靱性化温度650°C(以下D処理と略記)の2水準, 保持時間をO(保持なし), 1 hの2水準, さらに冷却速度を水冷および炉冷の2水準に変化させた熱処理実験を行った. 熱処理曲線をFig. 2(a)に示す. 図中の記号は熱処理条件を示していて, B, Dは前述のとおり, サフィックスMはスズ浴による急熱または急冷を, F, Wはそれぞれ炉冷および水冷をあらわしている. またMBowのようにサフィックス“o”のついたものは保持なしをあらわし, MBwのように“o”のついてないものは1 h保持を示している. すなわち, MBwは脆化温度450°Cにスズ浴中急速加熱, 1 h保持後水冷, DoFは靱性化温度650°Cに炉中加熱保持なし炉冷を示している. なお, mDoFのようにスズ浴中急熱後に炉冷処理をほどこす場合は, スズ浴中の処理の完了後あらかじめ同温度に保持した炉中にすみやかに移し炉冷を行った. 移動の際の所要時間は3 s以下であり, この間の温度降下をC. A. 熱電対埋め込み試験片を用いてビシグラフにて測定した結果, $\pm 3^\circ\text{C}$ の誤差範囲内で温度変化は検知されなかつた. 以下シャルピー衝撃試験は $-196\sim+150^\circ\text{C}$ の温度範囲で行い, 最高および最低衝撃値の平均値の示す温度をその試料の遷移温度と定めた.

2.3 各種2段冷却処理による脆化度の変化

黒心可鍛鉄の脆化挙動に及ぼす冷却過程の影響を詳細に調べることを目的としてBまたはDの各温度にて1 h保持した試験片に, 冷却途中の所定の温度をさかいとしてFig. 2(b)に示すような急冷後徐冷または徐冷後急冷の2段冷却処理をほどこして遷移温度の変動を調べた. この際, 加熱はすべてスズ浴中に行い, 冷却速度切り換え温度としてB処理については375および300°C, D処理については550, 450, 375および300°Cとした. 2段冷却処理方法は, 急冷後徐冷処理の場合にはスズ浴中に1 h保持後, 切り換え温度に保持したスズ浴中に急冷し, 所定の温度に達したのち(約1 min)さらに同温度に保持した炉中に移して炉冷し, 徐冷後急冷処理の場合にはスズ浴中に1 h保持後ただちに同温度に保持した炉中に移し, 所定の切り換え温度まで炉冷したのち水中

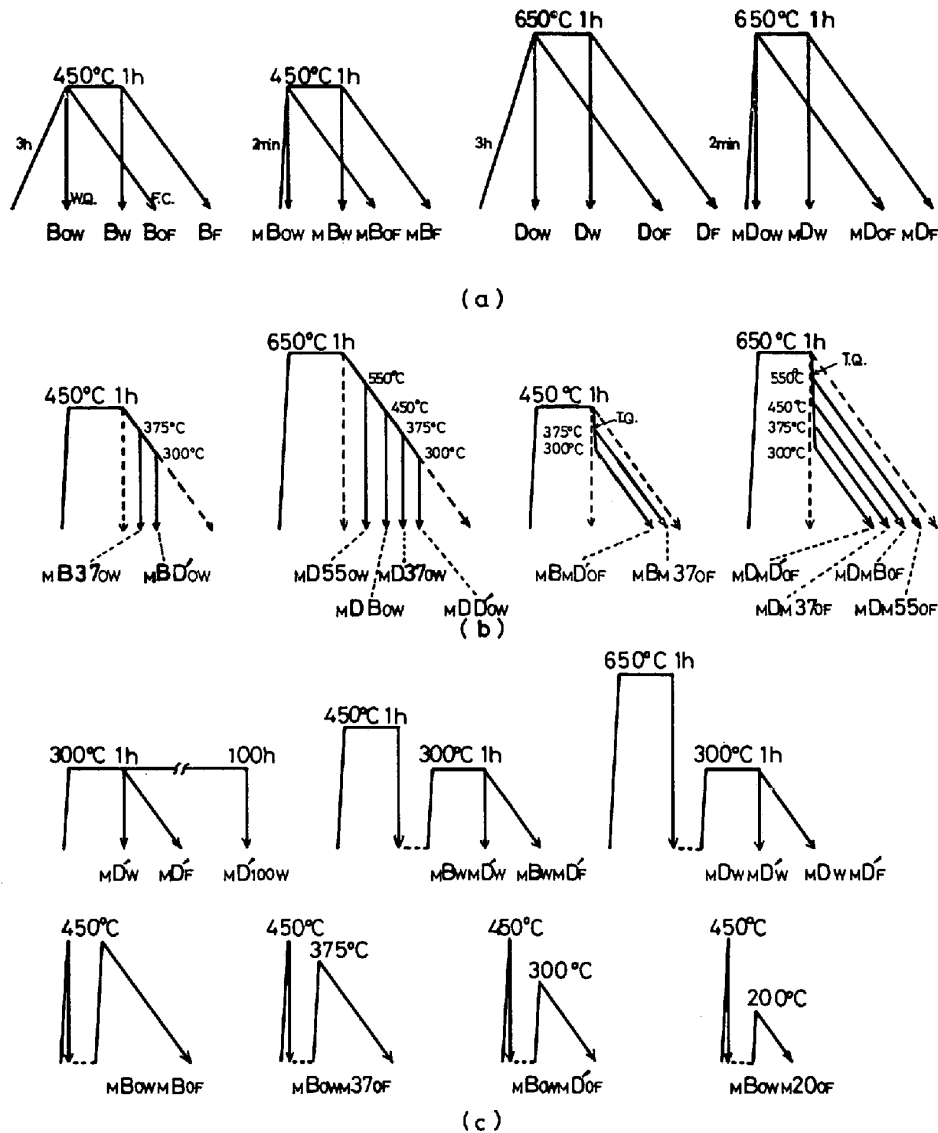


Fig. 2. Schematic representation of heat treatment. (a) single heat treatment (b) two-stage cooling (c) duplex heat treatment.

に急冷した。この場合にも試験片の移動の際の温度降下は認められなかった。Fig. 2(b)において B, D', 55, 37 のような記号あるいは数字は温度を示して D' は 300°C を, 55, 37 はそれぞれ 550°C, 375°C をあらわしている。たとえば MD 37 ow は 650°C までスズ浴中で急熱し 1 h 保持後炉冷して 375°C に到達後ただちに水冷したものを, MDMD'of は 650°C まで急熱し 1 h 保持後 300°C までスズ浴中に急冷し, ただちにその温度から炉冷したものを示す。

2.4 黒心可鍛鉄の脆化に及ぼす下部靱性化温度処理の影響, および下部靱性化温度範囲における靱性回復

450°C 急冷脆化は; その後の 450°C 再加熱後徐冷処理により靱性を回復することが著者らによつて確認され

た⁹⁾。450°C 単独処理においては保持時間とともに脆化が進行するという事実を考慮すれば, 450°C 再加熱徐冷による靱性回復が生ずる理由を, 冷却過程で生じうる反応として調査することが脆化機構解明のために必要であると考えられる。そこで 300°C (D') を下部靱性回復温度と定め, 冷却速度を炉冷, 水冷の 2 水準として単独処理の場合および前処理として MBW または MDW を組み合わせた場合の遷移温度の変動を調べた。また 2.2 で行つた MBow 処理において後徐のようにかなりの脆化が認められたため, この処理の後に 450, 375, 300 および 200°C における急熱保持なし徐冷処理を組み合わせた MBowmBoF, MBowm37of, MBowmD'of および MBowm20of についても靱性回復のようすを調べた。熱処理曲線を Fig. 2(c) に示す。

2.5 IMA による破面における P 分析

著者らはさきに、粒界破面における IMA 分析の結果高い P ピークを確認したが⁹⁾、粒界破面は鏡面と表面状態が著しく異なり、へき開破面と比較しても凹凸のはげしさが異なっているため、表面効果などによる影響が大きいと考えられるので、単純なピーク高さ、あるいはピーク高さ比によつて評価するのは危険である。そこで本実験においては、mBw の粒界脆性破面、mDw の粒内へき開脆性破面および mBw の鏡面について同一分析面における P, Si, C(焼もどし炭素として析出しているため 800 μφ のビーム径によつては深さ方向に濃度変化は生じず、一定値を示すことが期待される)、Mn などの深さ方向分析を行い、これらと Fe のピーク高さ比の深さ方向分布を調べた。また同時にプラズマの強度を記録し、放電時に誤まつたデータが混入しないようにチェックした。IMA 分析条件として、真空度 2.7×10⁻⁷ Torr, 1 次イオンとして O₂⁺ イオンを用い、1 次イオン加速電圧を 5 kV, 1 次電流を 0.2 μA, イオンビーム径を 800 μφ として分析を行った。分析に用いた試験片は、衝撃試験片から切り出したもので、形状、寸法、表面状態、破断前の洗浄(ただし鏡面試料については研磨後再び洗浄)などについては、前回報告⁹⁾と同様である。試験片は大気中にて破断し、ただちに機内にセットして分析を行った。

3. 実験結果

3.1 黒心可鍛鉄の脆化に及ぼす加熱速度、保持時間および冷却速度の影響

Fig. 3 に焼なましのままの試料(以下 An と略記)における衝撃遷移曲線を示す。遷移温度(以下 T_r と略記)は -5°C であつた。以下の実験結果については衝撃遷移温度 T_r, および An の遷移温度を基準としたその移動量 ΔT_r により T_r°C(ΔT_r°C) のように表示する。各種 450°C 処理試料の遷移温度移動量を Fig. 4(a) に示す。急熱保持なし急冷の mBw は脆化温度範囲における滞留時間が 1 min に満たないほどの短時間であるにもかかわらず、T_r=43°C(ΔT_r=+48°C) でかなりの脆化が認められる。450°C における α 中の P の拡散係数を D≈10⁻¹⁶ cm²/s¹⁷⁾ とし、便宜的に次式

$$D = \bar{x}^2 / 2t \quad \bar{x}: \text{平均侵透深さ} \\ t: \text{拡散時間}$$

を用いて \bar{x} を求めると t=60s においては $\bar{x}=1.1$ (nm) となりこの間の P の粒界偏析はきわめて微量であると考えられる。そのためここに生じた急熱急冷脆化のほとんどは、P の粒界偏析量の増加によるのではなく、

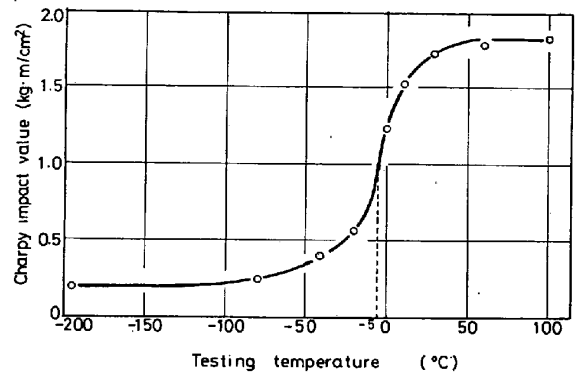


Fig. 3. Transition curve for as annealed blackheart malleable iron. (T_r = -5°C)

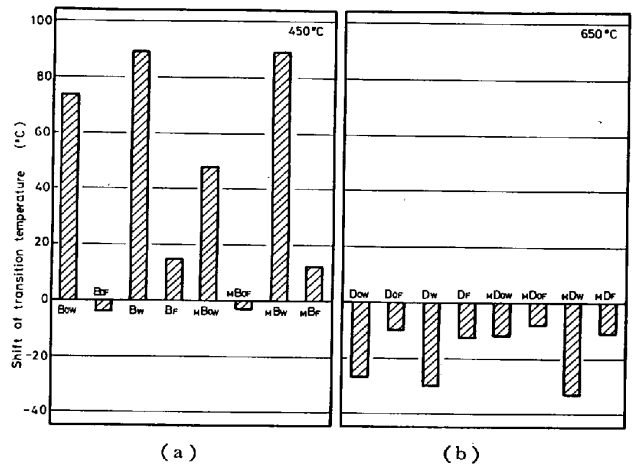


Fig. 4. The influence of heating rate, holding time and cooling rate from (a) 450°C, (b) 650°C on the transition temperature in blackheart malleable iron.

まったく別の原因が存在する可能性が大きい。一方 450°C まで徐加熱された Bow は T_r=69°C(ΔT_r=74°C) で mBow より脆化しているが、これらの熱処理は昇温過程においてのみ異なっていることから、この原因は 450°C までの昇温過程にあるはずである。そして Bow の場合は脆化温度範囲における滞留時間が mBow より長く、ある程度 P の偏析量が増大していることも考えられるため mBow の急熱急冷脆化によるものと P 偏析量の増加によるものが複合して生じているのではないかと思われる。また、BoF と mBoF においては昇温時に両者の間に差が生じていることから考えると、一つには昇温時に生じた変化が徐冷により消滅してしまうこと、また一つには急冷が脆化のための必要条件であるとすれば、昇温時に脆化反応が生じていても徐冷したために遷移曲線の上には脆化があらわれないことの二つの理由が考えられる。つぎに 1 h 保持後急冷した mBw および Bw はともに T_r=84°C(ΔT_r=+89°C) となり、mBow, Bow と比較すれば両者とも 1 h 保持により脆化度は大きくなっているが、昇温速度による差は認められない。また炉

冷による mBF および BF の場合はそれぞれ $T_r=8^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=+13^\circ\text{C}$) と $T_r=10^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=+15^\circ\text{C}$) となり保持なしのものより T_r は $15\sim 20^\circ\text{C}$ 上昇しているが、昇温速度による差は認められない。このように保持による効果は徐冷試料にもあらわれており、これは急熱急冷脆化によるものとは異なり P の偏析量の増加が寄与しているものと考えられる。これらの結果から黒心可鍛鉄の脆化は保持なし急冷脆化に認められるように初期の脆化反応が非常に大きな役割を演じていると考えられ、その後の保持による影響は拡散速度の小さな P の偏析量の増大によるものと考えられる。

3.2 黒心可鍛鉄の脆性に及ぼす 650°C 単独処理の影響

各種 650°C 処理による T_r の変動を Fig. 4(b) に示す。いずれの場合も T_r は低温側に移動し靱性化していることがわかる。急熱保持なし急冷の mDow で $T_r=-17^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=-12^\circ\text{C}$) とやや靱性化しているが徐加熱の Dow はさらに靱性化し $T_r=-32^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=-27^\circ\text{C}$) を示す。これは焼なまし後の冷却時に粒界に偏析していた P が徐加熱時に 650°C 近傍で α 中に再固溶した結果と考えられる。1 h 保持後急冷した Dw, mDw では P の粒内への拡散が十分進行した結果、加熱条件によらずほぼ一定の T_r を示したのと考えられる。一方、炉冷したものはすべて T_r は約 -10°C で一定である。これは 650°C でいつたん α 中に固溶された P が、徐冷時に再び粒界に偏析したためと考えられる。また An より約 10°C T_r が低下しているのは、焼なまし処理後の冷却速度より熱処理時の冷却速度が小さいことから、脆化温度範囲通過時の P 偏析が抑えられた結果と考えられる。

3.3 黒心可鍛鉄の脆性に及ぼす徐冷・急冷 2 段階冷却処理の影響

650°C または 450°C に 1 h 保持後、各種徐冷・急冷 2 段階冷却処理をほどこした試料の T_r 変化を Fig. 5 に示す。 650°C のものについてみれば、2 段階冷却をしない mDw および mDf は T_r が低温側に移動しているのに対し 2 段階冷却をほどこしたものはすべて高温側に移動して、 550°C から水冷した mD55ow で $T_r=13^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=+18^\circ\text{C}$) とやや脆化を示し、 450°C から水冷した mDBow では $T_r=58^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=+63^\circ\text{C}$) と著しい脆化を示す。そして 375°C で最大値 $T_r=60^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=+65^\circ\text{C}$) に達した後は逆に脆化度は減少して 300°C まで炉冷後水冷した mDD'ow では $T_r=23^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=+28^\circ\text{C}$) となる。これらの結果から、徐冷過程においては 650°C から 550°C の範囲ですでに P の粒界偏析が生

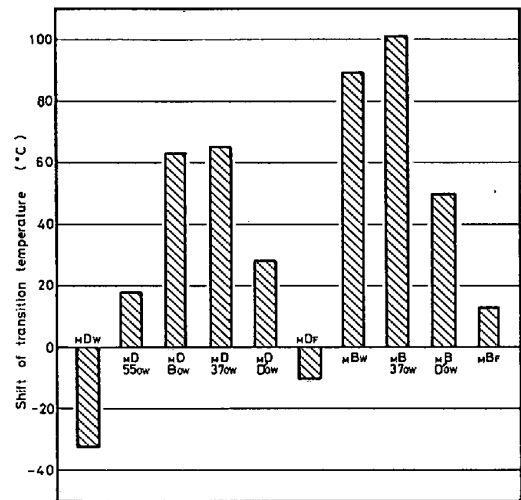


Fig. 5. The influence of two-stage (slow · rapid) cooling on the shift of transition temperature in blackheart malleable iron.

じていて 450°C から 375°C 付近まで偏析量が増大し、いつたん粒界に偏析した P がその後の徐冷中に α 中に再固溶することは考えられない。したがって 375°C 以下室温までの間に P 偏析による脆化を妨げるような反応が生じているように考えられる。つぎに 450°C 処理のものでは、1 h 保持後 375°C まで炉冷してその温度より水冷した mB 37 ow が $T_r=96^\circ\text{C}$ ($T_r=101^\circ\text{C}$) で最も脆化するが、 300°C まで炉冷した mBD'ow では $T_r=45^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=50^\circ\text{C}$) で脆化度は著しく減少している。そして直接室温まで炉冷した mBF では $T_r=8^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=+13^\circ\text{C}$) であり、以上の結果は 650°C 処理の場合に一致して 375°C までの炉冷による脆化度の増加と、 375°C 以下室温までの範囲で脆化度の減少が確認された。

3.4 黒心可鍛鉄の脆性に及ぼす急冷・冷徐 2 段階冷却処理の影響

650°C または 450°C に 1 h 保持後各種急冷・徐冷 2 段階冷却処理から試料の T_r 変化を Fig. 6 に示す。 650°C から 550°C まで急冷後室温まで炉冷した mDm 55 of は $T_r=-31^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=-26^\circ\text{C}$) となり mDw よりやや脆化度が大きく、mDf より小さい。これは 550°C までの急冷により P が α 中に強制固溶され、脆化温度範囲のうち 550°C 以上の範囲での P の偏析が抑えられた結果であると考えられる。さらに 450 , 375 および 300°C まで急冷後徐冷したものでは靱性化が著しく、mDw よりも T_r が低くなつていて脆性破面はすべて完全な粒内へき開破面を呈していた。このことは、これらの試験片においては粒界偏析が抑えられたうえ、徐冷時に通過する脆化温度範囲が 450°C 以下の比較的 P の動きにくい範囲であつたためと考えられる。また mDw より T_r が

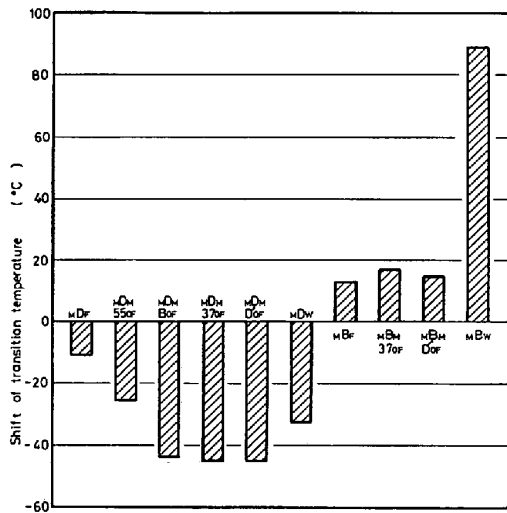


Fig. 6. The influence of two-stage (rapid · slow) cooling on the shift of transition temperature in blackheart malleable iron.

低いのは、低温領域で徐冷されたことがへき開破壊応力レベルの上昇の原因になつていないかと思われるが、現在計装化シャルピー試験により実験中であり、現時点では明らかでない。つぎに 450°C 処理の場合は、室温まで急冷した mBw で $T_r=84^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=+89^\circ\text{C}$) を示し著しく脆化しているのに対して mBm 37 of および mBmD'of ではそれぞれ $T_r=12^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=+17^\circ\text{C}$) および $T_r=10^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=+15^\circ\text{C}$) で脆化度は小さい。このことは 450°C からいつたん急冷されているにもかかわらず、375°C 以下室温までの徐冷により脆化が抑制されていることを示して、3.3 で得られた結果に一致している。

3.5 低温域における靱性回復

これまでの実験結果によれば、450°C 脆化は P の拡散が間に合わないような短時間でも起こり、徐冷すれば脆化度がきわめて小さいこと、375°C 以下に靱性回復温度範囲が存在する可能性が大きいこと、650°C からの急冷が脆化抑制効果を持つことなどが示された。そこでさらに脆化機構解明のための手がかりを得るために低温靱性回復に関する実験を行った。

3.5.1 黒心可鍛鉄の脆性に及ぼす単独および組み合わせ処理としての 300°C 処理の影響

各種 300°C 処理による T_r の変化を Fig. 7(a) に示す。300°C に 1 h 保持した場合、水冷の mD'w は $T_r=18^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=+23^\circ\text{C}$) とやや脆化を示すが、炉冷の mDf' は $T_r=-10^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=-5^\circ\text{C}$) で An とほとんど変わらないことが認められる。さらに 100 h 保持後水冷した mD'100w では $T_r=21^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=+26^\circ\text{C}$) を示し mD'w とほとんど変化がなく、300°C 保持水冷に

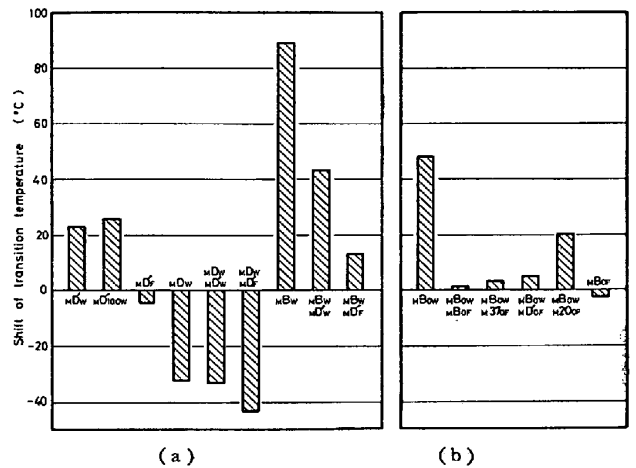


Fig. 7. The recovery of toughness at lower temperature. (a) by holding at 300°C; (b) by slow cooling from temperatures below 450°C.

よる脆化はほぼ 1 h で飽和脆化に到達するものと考えられる。これらの結果は、以下の理由により P の粒界平衡偏析挙動に起因すると考えるのは困難と思われる。すなわち 300°C では P の移動は非常に遅く事実上移動できないと考えられ、もし移動が可能としても、粒界偏析が平衡偏析によつて生じ、脆化度が粒界偏析量に比例するものと仮定すれば¹⁸⁾、300°C における平衡偏析量は 450°C のそれよりも高いと考えられる。しかるに本実験結果によれば、300°C 急冷脆化度の保持時間依存性から考えて 300°C における飽和脆化はおおむね $\Delta T_r=+25^\circ\text{C}$ で示されると考えられ、450°C 1 h 保持の $\Delta T_r=+89^\circ\text{C}$ にくらべて著しく小さい。さらに 300°C 保持後炉冷の方が急冷より脆化度が小さいことも平衡偏析説に矛盾する。以上のことから、300°C 水冷処理による脆化は、P の粒界偏析量の増加によるものではないと考えられる。つぎに mDw および mBw の後に mD'w または mD'f を組み合わせた結果 Fig. 7(a) をみると、mD-wmD'w は mDw とほとんど変わらないが、mDwmD'f は $T_r=-49^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=-44^\circ\text{C}$) を示し mDw とくらべてやや靱性化している。これは 3.4 における mDmD'of と同様の結果と考えられる。一方 mBwmD'w および mBwmD'f はそれぞれ $T_r=38^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=+43^\circ\text{C}$) および $T_r=8^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r=+13^\circ\text{C}$) を示し両者ともに著しく靱性を回復しているが、炉冷の方がその効果が大きいことがわかる。このことも P の平衡偏析説では説明できない。以上 300°C 処理の結果をまとめるとつぎのようになる。300°C 水冷処理は単独の場合はやや脆化を示すが、あらかじめ靱性化処理をほどこした試料は変化せず、脆性試料は著しく靱性化する。また 300°C 炉冷処理の場合単独では変化せず、靱性試料はさらに靱性化

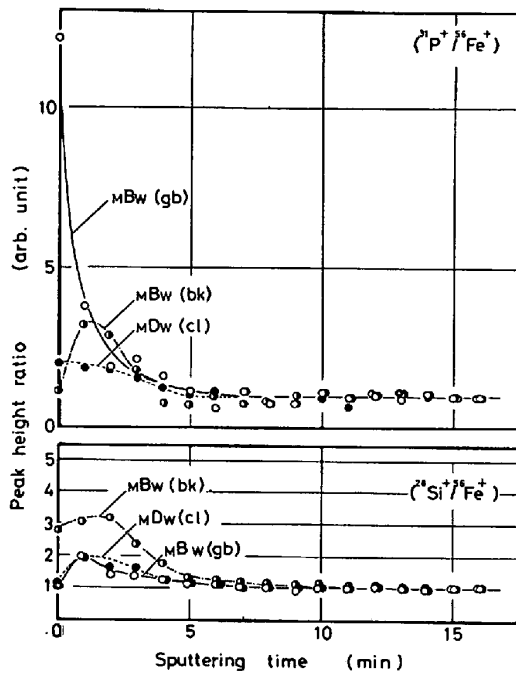


Fig. 8. Depth profile of phosphorus (up) and Silicon (bottom) concentration at polished and fractured surfaces by IMA. (gb) : grain boundary fracture. (cl) cleavage fracture, (bk) : polished surface.

し、脆性試料は著しい靱性回復を示す。そしてこれらの諸結果はPの移動が関与しているとは考えにくい。

3.5.2 450°C 急熱保持なし急冷脆化試料の靱性回復

450°C 急熱保持なし急冷処理により脆化した mBow に Fig. 2 に示すような 450°C 以下の急熱後保持なし炉冷処理を組み合わせたときの T_r 変化を Fig. 7(b) に示す。まず 450°C に再加熱した mBowmBoF は $T_r = -4^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r = +1^\circ\text{C}$) で、mBow によつて生じた脆化が完全に消滅することが認められる。さらに 375, 300, 200°C と再加熱温度が低下するにつれて T_r はそれぞれ順に mBowm37oF の $T_r = -2^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r = +3^\circ\text{C}$)、mBowmD'oF の $T_r = 0^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r = +5^\circ\text{C}$)、mBowm 20 oF の $T_r = 15^\circ\text{C}$ ($\Delta T_r = +20^\circ\text{C}$) のように変化し、300°C 以上の再加熱保持なし徐冷により mBow 脆性試料は靱性を回復し、200°C でもかなり靱性化することがわかる。前述のようにきわめて短時間の 450°C 処理でも脆化が生ずること、および上述のような処理により容易に靱性が回復するという事実によつても、これらの反応に P の移動が関与しているとは考えにくい。著者らはさきの報告で C と P の相互作用の可能性を示唆したが、C は 200°C でもかなり容易に移動できると考えられるため、低温靱性回復現象に C の移動が寄与している可能性が強いように思われる。

3.6 脆化試料および靱性化試料の脆性破面における IMA 分析結果

2.5 で示したような方法により mBw 試料の粒界破面、mDw 試料の粒内へき開破面および mBw 試料の鏡面について P, Si, Mn などの深さ方向分析を行った。それぞれの試料における ($^{31}\text{P}^+ / ^{56}\text{Fe}^+$) ピーク高さ比の深さ方向分布を、Fig. 8 (a) に示す。図中の記号 (gb) は粒界破面、(cl) はへき開破面、(bk) は鏡面をあらわしている。いずれの試料も表面あるいはその近傍をピークとしてスパッタ時間とともに低下し、すみやかに一定値 (バルク濃度) を示すようになる。ただしこの一定値について、mDw (cl) と mBw (bk) はほぼ等しい値を監視し mBw (gb) はこれらの約 2 倍の値を示していたため、スパッタ時間 15 min における値を 1 として標準化したものである。mBw (gb) でこのようにバルク値が 2 倍となつたのは、表面の凹凸状態の差が影響しているためと思われる。mDw (cl) および mBw (bk) については表面に P が富化しているとは考えにくいことから、これらの試料の表面近傍におけるピークは吸着層などの影響によるものと考えられるが、mBw (bk) のそれがやや高いのは破面の場合と異なり 2.5 で述べたような表面仕上げをしているために吸着層などの影響がやや顕著にあらわれたものと思われる。そこで、mDw (cl) および mBw (bk) の両試料における (ピーク値/バルク値) 比より考えて表面濃度が真濃度の約 2~3.3 倍の値を示しているものと仮定し、mBw (gb) の粒界破面においても同様であると仮定すれば、本分析条件下では mBw の粒界破面における P の濃度はバルクの約 4~6 倍程度となる。つぎに同一破面における ($^{28}\text{Si}^+ / ^{56}\text{Fe}^+$) ピーク高さ比の深さ方向分布を Fig. 8 (b) に示す。この場合も P の場合と同様に mBw (gb) のバルク値が他の 2 試料の約 2 倍の値を示していたので、P の場合と同様にスパッタ時間 15 min における値を 1 として表示してある。さらに同様に mDw (cl) および mBw (bk) の (ピーク値/バルク値) 比から、表面濃度が真濃度の 2~3.6 倍の値を示しているとは仮定すると、Si の場合はバルク濃度と粒界濃度間に差は認められない。

Mn, C について Si の場合と同様に差は認められなかつた。なお本実験においてはとくに P による脆化への影響について調べることを目的としているため、Sb, Sn, As などの破面分析は行わなかつた。

4. 総合的考察

さきの報告⁸⁾の中で著者らは黒心可鍛鉄の脆化機構について平衡偏析⁹⁾と別の機構との組み合わせ機構を考

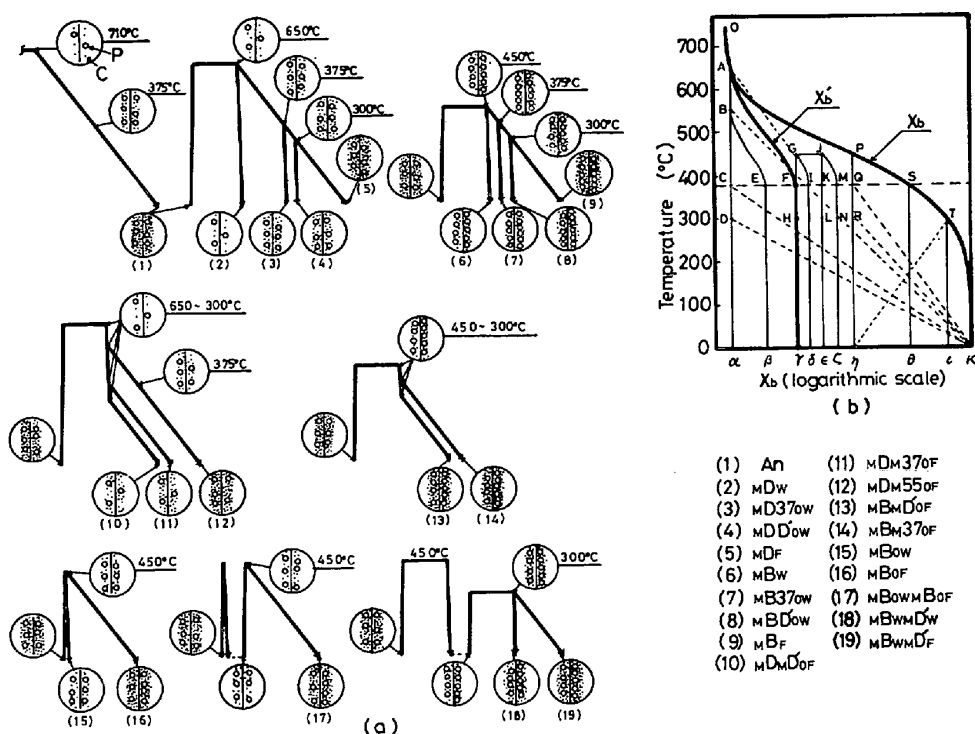


Fig. 9. Schematic representation of embrittling and de-embrittling mechanism of blackheart malleable iron.

える必要性を示唆したが、本章ではこの脆化現象における特異性としての冷却速度依存性について、本実験で得られた結果の範囲内で黒心可鍛鉄の脆化機構を考えてみることにする。

mBw 試料において P の粒界偏析が確認されていることから P の粒界偏析が粒界脆化を生ずるための必要条件であると仮定する。そこで 2 段階冷却処理実験の結果から D 処理, B 処理ともに 375°C からの急冷により最大脆化を示すことが明らかにされていることから、P の移動しうる温度の下限を 375°C 付近にあると考え、650°C 近傍の靱性化温度の下限より 375°C までが P の粒界偏析の生じうる温度範囲と考えることができる。しかし 375°C 以下では P はきわめて移動しにくいとするのであるから、この温度範囲での熱処理は冷却過程を含めて P の移動をともしない。また 2 段階冷却処理実験の結果、375°C までの徐冷後急冷処理により最大脆化を示すのに対し、さらに 300°C 以下の温度まで徐冷後急冷した場合は脆化度の急激な低下が認められたが、この間に P が α 中に再固溶することは考えられず、急冷直前の粒界 P 量はいずれの温度においても等量であると考えられる。したがって 375°C 以下の徐冷過程において靱性回復の原因となる何らかの反応を生じているものと考えられる。

ところで GLIKMAN¹⁴⁾¹⁵⁾, TIPLER²⁰⁾²¹⁾ らによれば C の同時偏析が生じうる条件下では P による脆化が抑制さ

れることが報告されている。黒心可鍛鉄は約 2.5% の C および約 1.5% Si を含有し、α 相は常に C で飽和しており、過剰の C は焼もどし炭素として析出している。また Si は α 中の C 溶解度を下げるいつぼう、炭化物の生成を妨げる役割を果たしていることが考えられる。そこで C は平衡状態では α 中に飽和し、その α 中の C と平衡を保ちながら粒界に偏析している C と、残りの焼もどし炭素として析出している C の三者の存在形が考えられる。C は 300°C 以下でもかなり移動できるから (300°C で $D \approx 10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$)¹⁷⁾, 375°C 以下の徐冷過程においても引き続き粒界に偏析し、粒界領域における塑性変形エネルギー γ_p あるいは表面エネルギー γ_s (一般には $\gamma_p \gg \gamma_s$) の低下を緩和するのではないかと考えられる。以上のような考え方にもとづけば、McLEAN の平衡偏析式をもちいて黒心可鍛鉄の脆化挙動を以下のように説明できる。

Fig. 9 に黒心可鍛鉄の脆化機構についての模式的説明図を示す。ここで P または C の粒界平衡偏析量 X_b は McLEAN⁹⁾ によるつぎの平衡偏析式により示される。

$$X_b = \frac{AX \exp(Q/RT)}{1 + AX \exp(Q/RT)}$$

ただし X : バルク濃度

Q : 粒界および粒内における不純物原子による格子歪みエネルギー差

R : モル定数

T : 絶対温度

A : 定数

Fig. 10(b) はこれを模式的に示したものである。上式は 2 元系を仮定した理想系モデルであるため、本実験のように多成分実在系で、しかも冷却過程を対象とする問題の性質上、厳密性を求めることが困難であると考えられることからつぎのような仮定をたてる。すなわち徐冷においては、拡散係数の比較的大きな C は理想的平衡偏析曲線 (X_b 曲線) にしたがうものとし、拡散係数の小さな P の場合は本実験結果よりその移動可能な温度範囲の下限を $375^\circ\text{C}^{24)}$ とし、これによるずれを考慮して X_b 曲線であらわされるものとする。そして 375°C 以上の温度における保持により X_b 曲線に近づくものとする。 (ただし $X_b=1$ は有効偏析サイトがすべて不純物元素で満たされた場合をあらわして、実際の濃度を示しているわけではない。) 以上の考え方に基づいて各種熱処理による脆化または靱性回復挙動を Fig. 10(a) において説明する。ここでは Fig. 10(b) に粒界偏析の状態を円内に図示してある。番号を付記したものは各熱処理の結果生じた粒界偏析の状態を示して、番号にしたがって熱処理記号を示してある。また番号を付記していないものは熱処理曲線上の各点における状態を示している。(1) は焼なまし処理後の粒界偏析状態である。P 原子 (○) は 710°C からの徐冷により X_b 曲線にしたがって 375°C まで粒界偏析するが、それ以下では偏析量は変化しない。すなわち Fig. 10(b) で $\text{O} \rightarrow \text{F} \rightarrow \gamma$ のように変化し粒界偏析量は γ で示される。一方 C 原子 (●) は仮定により x_b 曲線にしたがうから $\text{O} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{T} \rightarrow \kappa$ のように変化し粒界偏析量は κ で示される。したがって黒鉛化焼なまし処理試料の粒界には Fig. 10(b) の γ で示される P とともに κ で示される C が偏析しているため、P による粒界脆化が C により抑制されるものと考えられる²²⁾。いまこの試料に MDW の処理をほどこせば P は $\gamma \rightarrow \text{A} \rightarrow \alpha$ のように、C は $\kappa \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{A} \rightarrow \alpha$ のように変化し、その粒界の状態は Fig. 10(a) の (2) で示され粒界脆化は生じない。以下各種熱処理による脆化および靱性化挙動をいくつかの熱処理例について同様な方法を用いて Fig. 10 にしたがって説明する。Fig. 10(a) 中の番号 (1) ~ (19) は同図中に示した熱処理記号に付記した番号に対応している。

(3) MD37ow : $\text{P} \cdots \gamma \rightarrow \text{G} \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{F} \rightarrow \gamma, \text{C} \cdots \kappa \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{S} \rightarrow \theta$

P 偏析量は An と等量の γ であるが、C 偏析量が θ まで低下するため脆化する。

(5) MDF : $\text{P} \cdots \gamma \rightarrow \text{G} \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{F} \rightarrow \gamma, \text{C} \cdots \kappa \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{P}$

$\rightarrow \text{A} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{T} \rightarrow \kappa$

P 偏析量、C 偏析量ともに An と等量となり、An とほぼ等しい遷移温度を示す。

(6) mBw : $\text{P} \cdots \gamma \rightarrow \text{G} \rightarrow \text{J} \rightarrow \varepsilon, \text{C} \cdots \kappa \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{P} \rightarrow \eta$

P 偏析量は γ から ε に増加する一方 C は κ から η に減少するため顕著な脆化があらわれる。

(7) mB 37 ow : $\text{P} : \gamma \rightarrow \text{G} \rightarrow \text{J} \rightarrow \text{M} \rightarrow \zeta, \text{C} \cdots \kappa \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{S} \rightarrow \theta$

P 偏析量は ζ 、C 偏析量は θ であらわされ顕著な脆化を示す。MD37ow と比較すれば C 量は等量の θ であるが P 偏析量は $\zeta \rightarrow \gamma$ だけ増加しているそのため脆化度も mB37ow の方が大きくなる。

(9) mBF : $\text{P} \cdots \gamma \rightarrow \text{G} \rightarrow \text{J} \rightarrow \text{M} \rightarrow \zeta, \text{C} \cdots \kappa \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{T} \rightarrow \kappa$

P 量は ζ で示され An より高くなるが C は An と等量である。その結果脆化傾向を示すが C 量が高いため顕著な脆化は示さない。

(10) mDMD'OF : $\text{P} \cdots \gamma \rightarrow \text{G} \rightarrow \text{A} \rightarrow \alpha, \text{C} \cdots \kappa \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{D} \rightarrow \kappa$

P 偏析量は α で示され、P による脆化は生じない。

(13) mBM 37 OF : $\text{P} \cdots \gamma \rightarrow \text{G} \rightarrow \text{J} \rightarrow \text{K} \rightarrow \varepsilon, \text{C} \cdots \kappa \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{Q} \rightarrow \kappa$

P 偏析量は ε となり An より高くなるが、C 量は An と等量の κ で示され、やや脆化傾向を示す。

(15) mBow : $\text{P} \cdots \gamma \rightarrow \text{G} \rightarrow \gamma, \text{C} \cdots \kappa \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{P} \rightarrow \eta$

P 偏析量は An と等量の γ であるが、C 偏析量が η まで低下するためかなりの脆化を示す。

(17) mBowmBoF : $\text{P} \cdots \gamma \rightarrow \text{G} \rightarrow \gamma \rightarrow \text{G} \rightarrow \text{I} \rightarrow \delta, \text{C} \cdots \kappa \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{P} \rightarrow \eta \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{T} \rightarrow \kappa$

P 偏析量は δ で示されるが C 偏析量が κ となり mBow に比べ著しく増加するため、前処理 mBow によつて生じた脆化は消滅する。

(18) mBwmD'w : $\text{P} \cdots \gamma \rightarrow \text{G} \rightarrow \text{J} \rightarrow \varepsilon \rightarrow \text{L} \rightarrow \varepsilon, \text{C} \cdots \kappa \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{P} \rightarrow \eta \rightarrow \text{T} \rightarrow \varepsilon$

P 偏析量は前処理 mBw と等量の ε であるが、C 偏析量が η から ε まで増加するので脆化抑制効果により mBw より靱性化する。

以上代表的熱処理例について説明してきたが、そのほかの場合も同様に説明できる。以上のように GLIKMAN¹⁴⁾¹⁵⁾、TIPLER の提唱する、C の粒界偏析が P の粒界偏析による脆化を抑制するとする考えによれば、各熱処理について矛盾なく脆化の説明が可能となる。なお、粒界 P 富化領域の急冷により転位の 2 次構造などによる構造欠陥が生成して脆化するという考えについては、200 ないし 500 kV 透過型電子顕微鏡による粒界観察の結果そ

の可能性は非常に小さいものと考えられる²³⁾。

5. 結 言

黒心可鍛鑄鉄の脆性について、各種熱処理実験を行った結果、つぎの結論を得た。

(1) 450°C 急冷処理は、昇温時間 2 min の急熱、保持なし水冷のきわめて短時間の処理によつても $\Delta T_r = +48^\circ\text{C}$ とかなりの脆化を示す。

(2) 650°C および 450°C 1 h 保持後の 2 段冷却処理実験の結果は 375°C 以上に脆化温度範囲が存在し、375°C 以下に靱性回復温度範囲が存在することを示した。

(3) 300°C 水冷処理は単独の場合やや脆化を示し、1 h 保持によりほぼ飽和脆化度に到達することを示したし、同水冷を 650°C 処理の後に組み合わせた場合は脆化を示さず、450°C 水冷処理後に組み合わせた場合はかなりの靱性回復が認められた。

(4) 450°C 急熱、保持なし急冷脆性は、450°C 以下の温度による再急熱、保持なし徐冷処理により容易に靱性化するが、再加熱温度が 200°C まで低下するとその効果は小さくなる。

(5) IMA 分析の結果、粒界脆性破断試料に P の粒界偏析が認められた。Si, Mn などは、本実験の範囲内では粒界偏析は認められなかった。

(6) 各種熱処理による脆化挙動を総合的に考察した結果、黒心可鍛鑄鉄の脆性は、P の粒界偏析のほかに C の粒界偏析挙動が交互作用的に影響している可能性が強いことを示唆した。また、これによつて黒心可鍛鑄鉄の脆性の冷却速度依存性、低温靱性回復についても説明しうる事が明らかとなつた。

終わりに臨み、本研究にあたり試料の作製に協力いただいた(株)滝沢工業、ならびに実験に協力いただいた新村哲生氏に感謝いたします。

文 献

- 1) W. R. BEAN : Trans. AIME, 49 (1923), p. 895
- 2) L. H. MARSHALL : Iron Age, 117 (1926), p. 447
- 3) N. TSUTSUMI : Report of the Castings Research Laboratory Waseda Univ, 5(1954), p. 19
- 4) N. TSUTSUMI : Report of the Castings Research Laboratory. Waseda Univ., 8(1957), p. 17
- 5) 奥本武臣, 近藤賢治: 日本金属学会会報, 4 (1965), p. 637
- 6) F. ROLL : Giesserei-Praxis, (1970) 9, p. 129
- 7) 堤 信久, 竹内 力: 鉄と鋼, 64(1978), p. 787
- 8) 堤 信久, 竹内 力: 鉄と鋼, 67(1981), p. 391
- 9) D. McLEAN : Grain Boundaries in Metals, (1957), p. 116 [Clarendon press]
- 10) J. R. RELICK, C. J. MCMAHON Jr. : Met. Trans., 5 (1974), p. 2439
- 11) J. M. CAPUS : Temper Embrittlement in Steel, ASTM STP 407, (1968), p. 3
- 12) M. GUTTMANN : Surface Science, 53 (1975), p. 213
- 13) N. J. AINSLIE et al. : Acta Met., 8 (1960), p. 523
- 14) YE. Y. GLIKMAN et al. : Fiz. Metal Metalloved, 36 (1973), p. 365
- 15) YE. Y. GLIKMAN et al. : Fiz. Metal Metalloved, 37 (1974), p. 1174
- 16) ASTM Standards Physical and Mechanical Testing of Metals Part 31 (1968), p. 285
- 17) Metals Reference Book, Smithells 5 5th Edition, (1976), p. 913 [Butterworth]
- 18) 天明玄之輔ら: 鋼中微量元素の偏析と粒界脆化, (1976) (日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会編), p. 67
- 19) 西成 基, 小林俊郎ら: 鑄物, 48(1976), p. 65
- 20) B. E. HOPKINS, H. R. TIPLER : JISI, 188 (1958), p. 218
- 21) M. C. INMAN, H. R. TIPLER : Acta Met., 6 (1958), p. 73
- 22) 鈴木 茂, 中彦兼次, 木村 宏: 日本金属学会シンポジウム講演予稿一般講演概要 (昭和 55 年度秋期) (1980) 10月, p. 388
- 23) 堤 信久, 竹内 力, 新村哲生: 鑄研報告, 35 (1981), p. 57
- 24) 金子秀夫, 西沢泰二, 玉置維昭, 谷藤暁男: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 166