

合金鋼に現はれる特殊の時效現象に就て

(日本鐵鋼協會第 16 回講演大會講演)

太田 雜一*

A SPECIAL AGING PHENOMENON IN ALLOY STEEL.

Keiti Ota.

SYNOPSIS:— The elongation and reduction of area of the tensile specimen newly taken from a considerably large alloy steel forging may increase strikingly according as the specimen is tested after few days, with no change in the tensile strength but a remarkable alteration of the fracture. The author studied on this special aging phenomenon and obtained the following results:

(1) This aging phenomenon appears clearly in tension test and less in impact test. (2) Heating the specimen, even at 100°C., remarkable effect is produced. (3) With the increasing cross-section of specimen, it is found necessary to apply a longer time, proportional to cross-sectional area, to eliminate the aging phenomenon perfectly. (4) The elongation and reduction of area of the steel in cast condition are raised and almost attained the values for the forged condition provided that the time and temperature of heating are sufficient. (5) This aging phenomenon appears conspicuously in the steel forging with flakes. (6) Before and after aging of the specimen, there is considerable difference in hydrogen content. (7) By heating the aged specimen in hydrogen gas for 1 hour at 500°C., the mechanical properties, the hydrogen content and the appearance of the fracture of specimen are returned to their original states.

I. 緒 言

Ni-Cr 鋼の大型の鍛材を小割りしたものに就て抗張試験を行ふ場合に、數日室内に放置してから試験すると、即日試験した場合より伸、絞が著しく増加してゐることがある。之は室内に放置されてゐる間に材力が變化した結果であつて、一種の時效現象と見る可きものである。此時效現象は材料を常温に放置して置けば、時間がたつに従て靱性が増加するが、硬度には何等變化がないと云ふのが特徴で、普通の時效現象とは全く趣が違つてゐる。

此種の現象はめったに材料試験に現はれないから、時偶出會はしても材力の不均一によるもの位に考へて普通は問題にされない。筆者は特に此現象に興味を覺えたので昭和 8 年以來種々調査して來た。初めは熱處理及機械加工による歪がとれるためであらうと考へて調査を始めたのであるが、調査の進むに従て單なる seasoning と云ふ様な問題ではなく、製鋼方面に關係を持つ別な問題であることが判た。

此特殊の時效現象に就ては今後調査すべき事項が澤山残つてゐるが、大體の輪廓が判たし、外國に於ても最近此問題に關係のある論文が一、二現はれたから茲に其大要を報告

する次第である。

II. 特殊時效の性質

此特殊の時效現象は材料試験の種類に依て現はれる程度に違ひがあるが、抗張試験に最も顯著に現はれる。因て抗張試験に就て其性質を説明することにする。

第 1 表は厚さ約 200 mm の *Ni-Cr* 鋼の調質した鍛材

第 1 表

	降伏點 kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²	伸 %	絞 %	破面	試験施行
時効前	45.4	67.1	21.4	41.6	F ^a	
	46.5	67.9	20.5	41.0	F ₁ ^c	即日
	46.0	67.3	21.2	40.5	F ^b	
平均	46.0	67.3	21.0	41.0		
時効後	46.0	67.4	27.3	59.1	F ^a _{fw}	
	46.5	68.1	26.5	57.5	F ^b	四日後
	46.5	67.9	27.0	58.3	F ^b	
平均	46.3	67.8	26.9	58.3		
時効率	1	1	22	30		

の中心部から鍛錬方向に直角に徑 15 mm の丸棒を採取し、即日抗張試験を行つたものと 4 日間室内に放置し 5 日目に試験片を製作して試験を行つた場合との材力を比較したものである。抗張試験片は J.E.S. 4 號即 14 d × 50 l を用ひた。此表を見ると即日試験したものと 4 日後に試験したものとでは降伏點、抗張力には違はないが、伸、絞に大きな違がつて 4 日後のものは即日のものに比べて伸が約 30% 絞が約 40% 大きくなつてゐる。之は材料を 4 日間室内に放

* 日本製鋼所室蘭工場

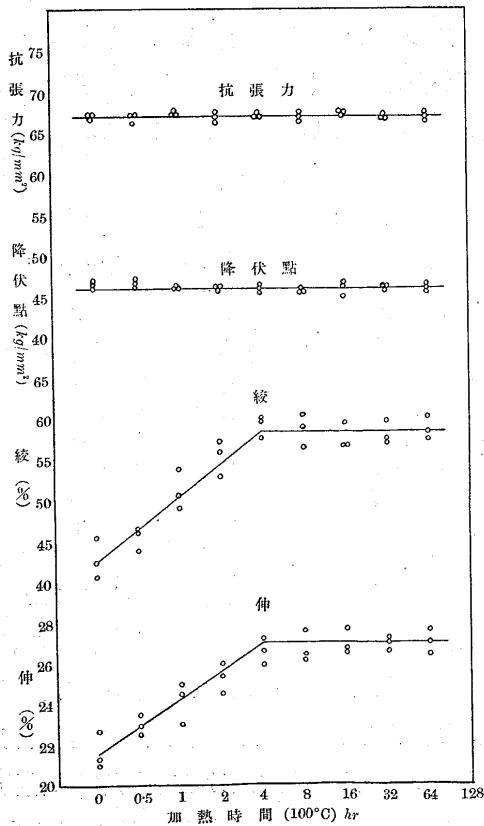
置して置た間に靱性が増加したことによるもので一種の時效現象である。普通の時效は硬度が増加し同時に靱性が減少するのであるが、之は硬度の増加なしに靱性が増加するものである。特殊の時效現象と云ふ意味で、本文では便宜上特殊時絞と呼ぶことにする。

此材料を更に4日間室内に放置したが、最早材力には何等の變化が起らなかつた。即 15 mm の丸棒を常温に放置する場合は大體4日間で時效を完了する。

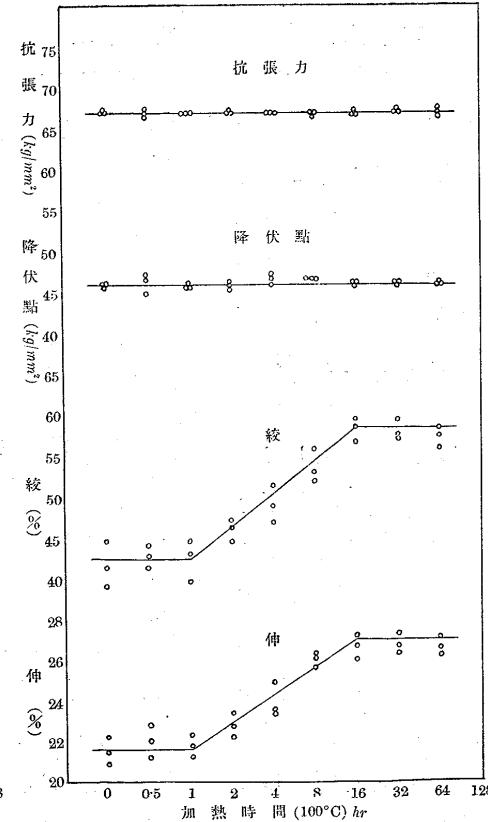
特殊時效の程度の強弱を表はすために時效率と云ふ言葉を用ひた。時效による材力の變化の時效後の材力に対する比を百分率で表はしたもので、時效率が大きなもの程激しく時效を生じたことを意味する。第1表に示したものは伸絞に於ける時效率が夫々 22 及 30% で激しく時效を生じた例である。

尙特殊時效で面白いことは時效に依て靱性が増加すると同時に試験片の破面が一變することである。即時效前に切斷すれば粗雑な破面で shear に依て切れるもの Lamination が現はれるものも、之を時效後に切斷すれば綺麗な破面になり、纖維状になるもの cup & cone 状になるもの、中には star 状になるもの等があつて、破面を一見しただけで明かに靱性の増加が判る程變化する。

第 1 圖



第 2 圖



第 4 圖

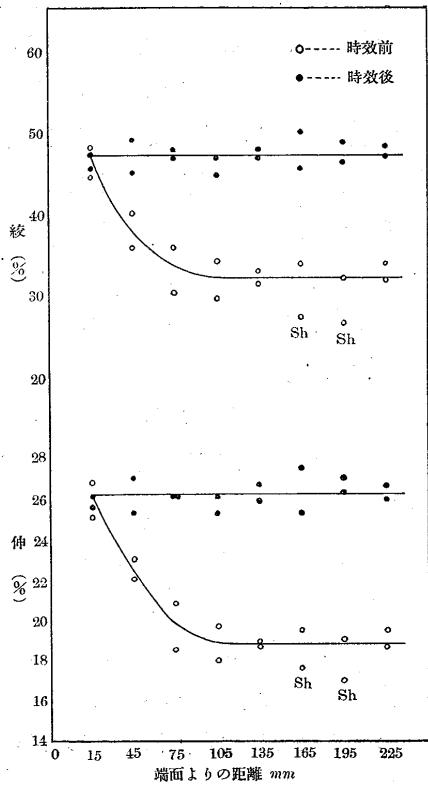
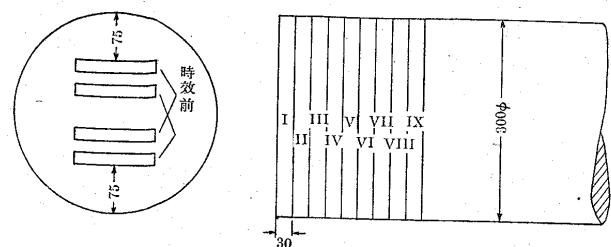


写真 1~3 は時效の前後に於ける破面の状態を示したもの

第 3 圖



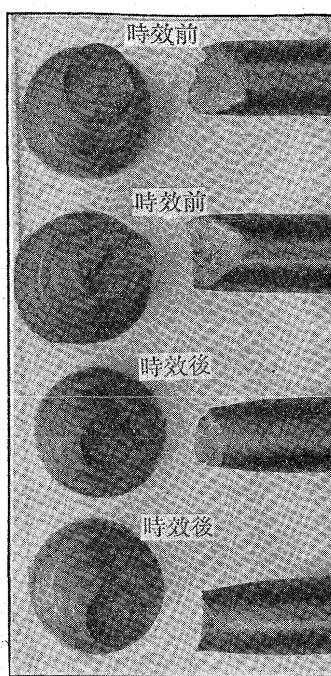
第 2 表

低溫加熱 (徑15mm丸棒)	降伏點 kg/mm^2	抗張力 kg/mm^2	伸%	絞%	破面	試驗施行
施さず	46.0	67.4	21.6	41.5	F ^b	即 日
施さず	46.3	67.8	26.9	58.3	F ^b	4 日 後
100°×4 hr	46.2	67.8	27.0	59.2	F ^a	即 日
300°×1 hr	46.0	67.6	26.5	58.0	F ^b	即 日
500°×1/2 hr	46.1	67.5	27.3	58.5	F ^b	即 日

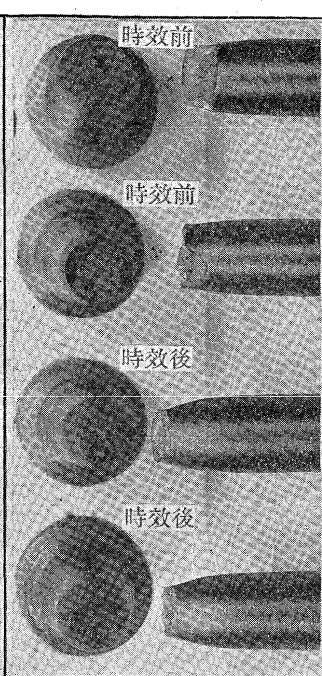
で、時效に依て試験片の破面が著しく變化した例である。

特殊時效は普通の時效と同様溫度が著しい影響を與へる。前述の様に徑 15mm の丸棒を常溫に放置すれば 4 日間で時效を完了するが溫度を上げればすつと短時間で時效を完了する。第 1 圖は徑 15mm の丸棒を 100°C に加熱した場合であつて 4 時間で大體時效を完了することを示してゐる。

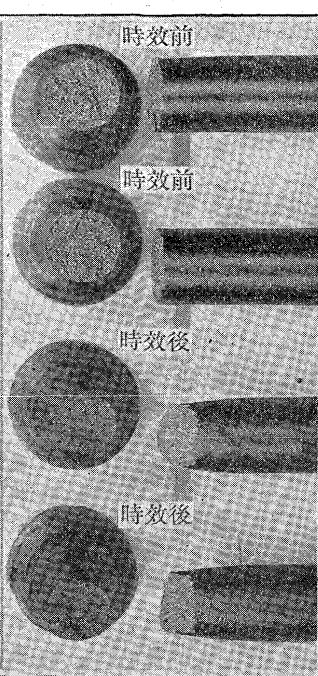
寫真 1 Ni-Cr鋼鉄材(焼鈍)



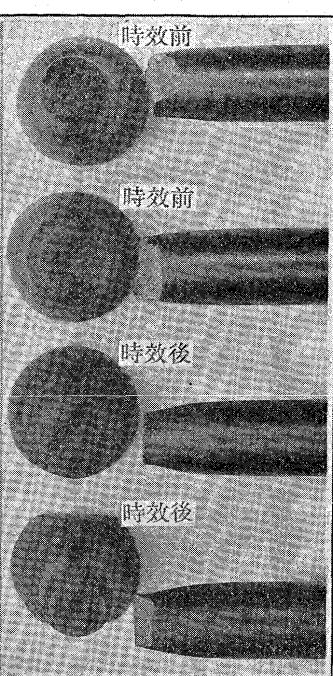
寫真 2 Ni-Cr鋼鉄材(調質)



寫真 3 Ni-Cr鋼々塊(焼準)



寫真 4 Ni-Cr鋼々塊頂部(焼鈍)



第2表は温度に依て時效が促進する状態を示したもので常温で4日間(約100時間)と同程度の時效を100°Cでは4時間300°Cでは1時間500°Cでは1/2時間で生じてゐる。即ち温度が上るに従て時效が著しく促進する結果、短時間で時效を完了したものである。

特殊時效は温度と同様質量が大きな影響を持てゐる。此點は普通の時效と趣が異り、特殊時效の一つの特徴である。第2圖は径30mmの丸棒を100°Cに加熱した場合に加熱時間による材力の変化を示したもので、時效を完了するに16時間を要してゐる。第1圖に示したものと同一の材料で試験したものであるから、径15mmの丸棒で4時間と同じ程度の時效を生ずるに30mmでは16時間を要したことになる。これから時效を完了するに要する時間は大體材料の直徑の二乗に比例することが判る。従て直徑が大きくなると時效を完了するに非常に長い時間を要することになる。

質量の大きなものが伸び時效を完了しない一例として、径300mmの丸棒を1ヶ年放置したものに就て時效率を測定した結果を述べる。此材料は白點に依て廢却となりscrap-yardに放置してあつたものである。第3圖に示す様に端面(熱鍊したときの端面より約1m内側に當る)から30mm厚さのdiscを8枚採取し、各discから圖の位置に於て径15mmの丸棒4本を採取し、2本は即日他の2本は4日間室内に放置してから抗張試験片を製作して試験を行つた。試験の結果は第4圖に示す通りで、4日間時

效したもののは端面からの距離に關係なく一様な伸、絞を有してゐるが、即日試験したものは端面に最も近いdiscでは大體時效後のものと等しい伸、絞を有してゐるが内側にはいるに従て次第に伸、絞が減少してゐる。時效率は端面から15mmの位置では零で時效を完了してゐるが、内側へはいるに従て時效率を増加し105mmから内側は大體35%に一定してゐる。此調査結果から判断するに此材料は35%或は夫以上の激しい時效率を有してゐたもので、1ヶ年放置して置いた間に極く表面だけ時效を完了し内部は依然として強い時效率を有してゐたものである。

第3表

		剪断力 kg/mm ²	剪断角度 Deg. (d=14mm) (l=50mm)	衝撃値 kg-m/cm ²
時効前	49.0	80.3	18.5	
	49.5	78.0	18.6	
平均	49.6	79.0	18.4	
	49.4	79.1	18.5	
時効後	49.9	84.1	18.6	
	49.6	91.0	19.1	
平均	49.7	86.0	19.2	
	49.7	87.0	19.0	
時効率	1	10	3	

以上は抗張試験に就て特殊時效の性質を説明したのであるが、特殊時效は抗張試験以外の材料試験にも現はれる。然乍ら其程度は抗張試験に比べて甚だ弱い。第3表は抗張試験に用ひたと同じ材料を用ひて捩り試験及衝撃試験を行つた結果を示したもので、捩り試験に於ける剪断角度に稍特殊時效が現はれてゐるが衝撃値には殆んど現はれてゐな

い。衝撃試験片（メナーゼ型シャルピー標準試験片を用ふ）の質量が小さい上に試験片製作に手間がかかる關係から、即日試験しても幾分時效が進行することも考へられるが、衝撃値に大きく現はれないと云ふ點は特殊時效の一つの特徴と考へてゐる。

III. 特殊時效の條件

次に特殊時效が如何なる條件のもとに出現するかと云ふ點に就て調査した結果を述べる。

特殊時效は合金鋼には必ず現はれるものではなく、相當の質量を有する鍛材に時々出るものである。且つ其程度も區々で時效率で云へば 0~60% 位に亘て變化してゐる。

特殊時效は成分及熱處理から見て不相應に伸、絞が少いものに著しく現はれる。以上の事實から特殊時效は鋼の本質的の性質ではなく一種の疾病と見る可きものと考へる。

鋼塊に就て調査した結果によると、特殊時效は其程度には強弱はあるが鋼塊には必ず現はれる。成分及大さに依て時效の程度が異なることは勿論、一つの鋼塊に於ても一般に頂部と底部とで時效率が違ふ。第4表は中型の Ni-Cr 鋼の鋼塊を僅かに鍛錬した所謂荒地を、焼鈍した状態及び焼入焼戻しを施した状態に於て時效率を測定した一例であるが、底部は頂部に比べて時效率が大きくなつてゐる。試験片の破面は寫真 4 及 5 に示す通りで時效前のものは痘痕状

の粗雑な破面であるが、時效後のものは cup & cone 状の極めて綺麗な破面になつてゐる。

茲で特に注意すべきは鋼塊と鍛材とで時效の進行に遅速があることである。第4表に示した時效後の材力は 15 mm の丸棒を 100°C に 16 時間加熱して得たものである。前述の様に鍛材では此状態に於ては 4 時間で時效を完了するから、鋼塊は鍛材に比べて著しく時效の進行が遅いことが判る。

鍛材の時效率に就て調査した結果によれば、鍛材の時效率は鋼塊から鍛材になるまでに加熱された時間に大きな關係がある。第5表は同一の寸法の鋼塊から造た或一種の製品 200 例について時效率と保熱時間（鋼材が 200°C 以上の温度に保たれた時間の総計）との関係を示したもので、時效率の少いものは保熱時間の長いものに多く、時效を激しく出したものは保熱時間の短いものに多くなつてゐる。後に述べる様に炭素鋼は合金鋼に比べて特殊時效が出てゐるのであるが、炭素鋼に於ても roll したものには可成り激しく現はれる、之は一回の加熱に依て製品になる關

第 5 表

時效率	保熱時間				
	<300	300~400	400~500	500~600	>600
<10	0	0	35	35	30
10~20	0	10	25	35	30
20~30	10	25	40	20	5
>30	20	30	30	20	0

第 4 表

		降伏點 kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²	伸%	絞%	破面			降伏點 kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²	伸%	絞%	破面
燒 鋼 塊	時効前	42.0	68.1	22.4	42.7	F ^b _{sa}	調 質	鋼	57.3	72.8	20.0	45.5	F ^c _{sa}
		41.5	70.3	20.2	40.5	F ^b _{sa}			57.6	73.2	21.5	48.2	F ^c _{sa}
		42.1	69.5	22.0	41.5	F ^b _{sa}			57.6	73.5	20.5	47.6	F ^b _{sa}
	時効後	41.9	69.3	21.5	41.6			塊 頂	57.5	73.2	20.7	47.1	
		42.8	69.5	27.4	55.8	F ^a			57.2	73.0	25.3	61.5	C ^b
		41.3	68.8	28.1	58.0	C ^b			57.0	73.3	24.4	61.4	C ^a
	平均	41.9	68.6	28.6	59.2	C ^a			57.3	74.0	25.1	59.2	C ^c
		42.1	69.0	28.0	57.7			部 部	57.2	73.4	24.9	60.7	
		0	0	23	28				0	0	17	22	
鈍 鋼 塊	時効前	37.4	63.0	17.2	26.5	F ^e _{sa}		鋼	53.1	69.3	19.5	36.5	F ^b _{sa}
		39.6	64.5	15.5	23.4	F ^e _{sa}			53.0	69.4	19.2	34.0	F ^b _{sa}
		40.3	65.6	17.5	27.7	F ^b _{sa}			53.8	69.6	18.9	34.7	F ^e _{sa}
	平均	39.2	64.4	16.7	25.9			塊 底	53.3	69.5	19.2	34.8	
		38.4	64.0	28.6	58.7	F ^b			53.0	69.7	24.0	63.1	C ^c
		41.0	66.3	27.9	56.8	C ^b			52.9	69.5	26.1	62.7	C ^b
	時効後	37.8	63.7	29.1	59.2	C ^a			54.8	70.8	25.2	62.6	C ^c
		39.1	64.7	28.5	58.2			部 部	53.6	70.0	25.1	62.5	
		0	0	41	45				0	0	24	44	

係から鍛材に比べて保熱時間が著しく短いことに因るものと考へる。

第 6 表

	降伏點 kg/mm^2	抗張力 kg/mm^2	伸%	絞%	破面
時効前	87.1	100.3	16.5	39.4	F ^b _{sa}
	86.8	99.5	16.6	38.3	F ^c _{sa}
	86.3	100.1	17.0	40.0	F ^a _{sa}
平均	86.7	100.0	16.7	39.2	
時効後	87.9	101.7	21.5	59.6	S ^b
	87.9	101.0	21.6	60.5	S ^b
	86.7	99.9	21.7	61.2	S ^c
平均	87.6	100.9	21.6	60.4	
時効率	1	1	23	35	

次に白點と特殊時効との関係であるが、此兩者は非常に密接な関係がある。筆者の考へでは特殊時効と白點とは同一の素因に依て生ずるものであつて、特殊時効が極めて激しいものに熱及變態による應力がかゝると白點になるものと考へる。此問題に就ては更めて報告することにして、茲では白點の出た材料は例外なく特殊時効が激しく現はれると言ふ測定結果を指摘して置くにとどめる。第3表に示したものも其一例である。

第6表は白點に依て廢却となつた Ni-Cr-Mo 鋼の徑約 250 mm の丸棒から縦方向に試験片を採取し、時効率を測定した結果である。一般に特殊時効は鍛錬方向は夫れと直角の方向に比べて出にくいのであるが、此場合は伸に於て 23% 級に於て 35% と云ふ大きな時効を生じた。之は

Ni-Cr-Mo 鋼が Ni-Cr 鋼と同様に特殊時効を生ずる例になると同時に、白點の出た材料に特殊時効が激しく現はれる好例である。試験片の破面の状態は寫真 2 に示した様で、時効前のものは cup 状で sand が見えてゐるが、時効後のものは star 状で sand が見えなくなつてゐる。

これは特殊時効に依て破面が著しく變化した一例である。

炭素鋼の鍛材に就ては調査數が極めて少いから断定することは出来ないが、合金鋼に比べて特殊時効は出にくい様である。鹽基性の平爐で製造した低炭素のものに、二三時効の出た例を得たが、其程度も合金鋼に比べると弱いものであった。

尚炭素鋼に就ては昨年 Körber & Mehovar¹⁾ が roll した rail に之と同様な現象が出ることを述べてゐる。本年 1 月に矢張り獨逸の Drescher & Schäfer²⁾ が同様 roll した炭素鋼の rail に此種の現象が現はれること及夫

¹⁾ F. Körber & J. Mehovar. K. W. Inst. f. Eisenforschg. 1935. 1935. 17, 89.

²⁾ C. Drescher & R. Schäfer. Archiv f. d. Eisenhüttenwesen, Jan. 1936, 327.

れが、水素に依て説明出来る事を發表してゐる。何れも炭素鋼を roll したものに就て調査したもので鍛錬後調質した鍛材に就ては述べてゐない。

IV. 特殊時効の原因に就て

特殊時効は其性質及状態から見て、水素による脆性に基くものと考へる。

抗張力に變化なく伸、絞だけが減少すること及 100°C の様な低温に加熱しても常温に放置する場合に比べて著しく短時間で靭性を回復することは水素の脆性の特徴であつて「酸洗ひ」等に於て屢々経験する所である。

加熱すると時効を促進すること及質量が大きな影響を持つことは水素の擴散を考へれば當然である。鋼塊に特殊時効が強く現はれること且其程度が區々であることは、鋼塊が多量に水素を含有し且水素含有量が鋼塊に依て異なるものと考へれば容易に説明がつく。

鍛錬の保熱時間の短いものに時効が激しく出ること及再熱を繰返せば時効が次第に減少することは、水素が脱出する時間の長短によるものと考へればよい。白點の出た材料に特殊時効が激しく現はれることは、白點の水素々因説に符合するもので特に興味ある現象と考へる。

特殊時効は一見不可解な現象の様であるが水素を持出せば上述の様に手際よく説明が出来る。果して特殊時効が水素によるか否かを確めるために時効前後に於ける水素含有量の測定を行た。水素の測定は當社小林、木村兩氏の研究された方法に依た。約 100 g の試料を真空中で約 600°C に加熱抽出する方法で、試料には時効の測定に用ひた抗張試験片の破片を用ひた。

其結果の一例を示すと第7表の通りで、鍛材では時効前 0.24 cc/100 g あつたものが時効後には 0.00 に減少して居り、鋼塊（底部）では 2.47 cc/100 g あつたものが 1.08 に減少してゐる。

第 7 表

	降伏點 kg/mm^2	抗張力 kg/mm^2	伸%	絞%	水素含有量 cc/100g
鍛材	時効前	46.0	67.4	21.6	41.5 0.24
	時効後	46.2	67.8	27.0	59.2 0.00
鋼塊	燒	時効前	41.5	70.3	20.2 1.11
	部	時効後	41.3	68.8	28.1 0.39
(荒地)	鈍	時効前	39.6	64.5	15.5 2.47
	底	時効後	41.0	66.3	27.9 1.08
調質	頂	時効前	57.6	73.2	21.5 0.94
	部	時効後	57.2	73.3	24.4 0.23
	底	時効前	53.0	69.4	19.2 2.35
	部	時効後	52.9	69.5	26.1 0.35

第7表を見ると鍛材と鋼塊（荒地）とでは時効前の水素

含有量に非常な相異がある。之は水素の源が鋼塊にて鍛錬及熱鍊作業を受ける間に次第に水素含有量が減少することを示すものである。一つの鋼塊で底部が頂部に比べて水素含有量が多いことは、底部の時效率が頂部より大きいこととよく符合してゐる。

茲で特に注意すべきことは、鋼塊底部は時效後尚 $1cc/100g$ 前後の比較的多量の水素を含有してゐることである。之は同一鋼塊の頂部に於ける時效前の水素含有量と同じ程度で、時效前の鍛材の水素含有量の約 5 倍に相當してゐる。斯の様な多量の水素を含有してゐても、充分靭性を有し（伸 28%，絞 58%）最早特殊時效を起さないことは、特殊時效が必ずしも水素含有量の絶対値に比例するものではなく水素の含有されてゐる状況に依て著しく影響されることを示すものである。即鋼に含有される水素は材力に影響を持つものと持たないものと 2 種類あって 100°C 以下の様な低温で比較的容易に擴散する水素が特殊時效の素因になるものと考へる。

時效の前後に於て水素含有量に差があることは判たが斯の様な微量の水素が破面を一變する程大きな作用をするか否かは疑問である。此點を確めるために時效を完了したものに水素を添加して材力の變化を調べた。前述の考案に基づいて水素の添加は水素瓦斯中で比較的低温に加熱する方法を採用した。即 650°C で焼戻を行な Ni-Cr 鋼から切り出した 15 mm の丸棒を、室内に 1 週間放置して充分時效を完了せしめ、之を水素瓦斯を通じながら（常圧） 500°C に 1 時間加熱した。時效前後及水素添加後の材力及水素含有量は第 8 表に示す通りである。

第 8 表

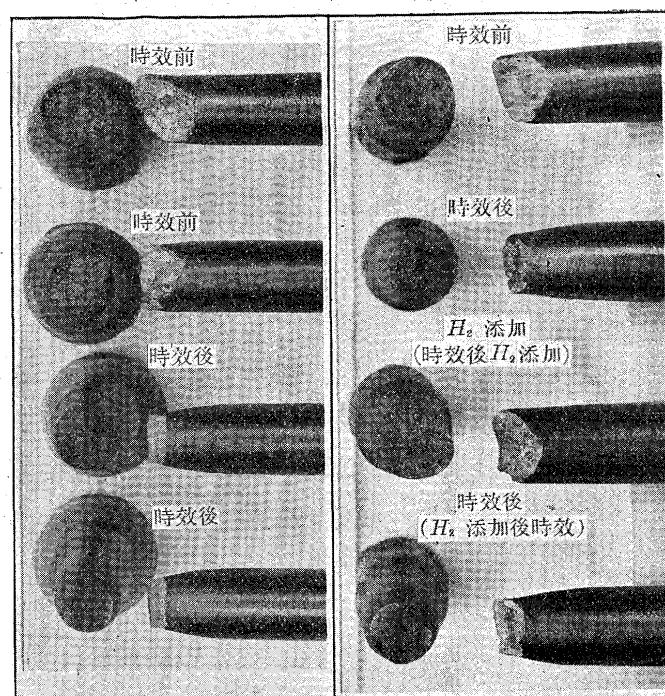
	降伏點 kg/mm^2	抗張力 kg/mm^2	伸 %	絞 %	水素含有量 $\text{cc}/100\text{g}$
時 效 前	46.0	67.4	21.6	41.5	0.24
時 效 後	46.3	67.8	27.0	59.2	0.00
水素添加後	46.1	67.0	19.2	38.4	0.22
時效(水素添加後)	46.2	67.8	27.0	59.2	0.00

第 8 表を見ると水素添加に依て水素含有量及材力が時效前の状態に近づき、之を再び時效させれば水素添加前の状態に還つてゐる。寫真 6 は此等の試験片の破面を示したもので、水素を添加することに依て粗雑な破面になるが再び時效させれば水素添加前の綺麗な破面に還る。

以上述べたところに依て特殊時效が水素による脆性に基く現象であることは間違のないものと考へる。

V. 結 言

鋼塊に含まれてゐる水素は鍛錬及熱鍊作業に依て殆んど完全に除去することが出来るものであるが、調質した鍛材に尚 $0.2 \sim 0.4\text{ cc}/100\text{ g}$ 程度の僅かな水素が殘留することがある。特殊時效は斯の様な場合に現はれるもので、殘留

寫真 5 Ni-Cr 鋼々塊底部(焼鈍) 写真 6 Ni-Cr 鋼鍛材(調質)

してゐる水素が常温に於て徐々に鋼から脱出することに依て生ずる現象である。

特殊時效は材料試験の立場から見れば甚だ厄介な現象で特に合金鋼の材力に関する実験を行ふ場合には注意が肝要である。實験に當て其材料の履歴を一通り調査して置くことは此意味で甚だ望ましい。

次に特殊時效が激しく現はれた實験の一例を説明して此論文を了ることにする。

鍛錬係数及質量效果の材力に及ぼす影響を調べる目的で Ni-Cr-Mo 鋼の小型鋼塊を竹の子状に鍛造し、之に焼入焼戻を施し抗張試験を行な。其結果鍛錬係数が増加するに従て伸、絞が著しく増加した。特に中心部から採た試験片に此傾向が甚しく現はれた。之は鍛錬係数及質量效果の兩方面から考へて當然であるが、抗張力に變化が少く伸、絞に於ける變化が激しいことから、特殊時效が加はつてゐるのではないかと云ふ疑問を持た。其點を確めるために充分時效せしめてから抗張試験を行なところ、どの位置から採取した試験片も大體等しい材力を表はし、鍛錬係数及質量效果の影響を殆んど認めることが出来なかつた之は鋼塊から試験材になるまでの保熱時間が極めて短く水素の脱出が完全に行はれなかつたために、直徑の大きな部分特に其中心に比較的多量に水素が殘留してゐたことによるものである。

終りに臨み實験の發表を許可された日本製鋼所並に指導鞭撻を賜つた改良課長黒川慶次郎氏に厚く感謝の意を表はすと共に、多大の援助を與へられた改良課萩原巖、小林佐三郎、木村熊太郎の諸氏に深く感謝する次第である。

(終)