

669.1526'74'782-194.2:539.42:621.785/2
低合金鋼の遅れ破壊特性におよぼす焼もどしの影響*

福 井 彰 一**

The Effect of Tempering on the Delayed Fracture
Characteristics of Low-Alloy Steels

Shoichi FUKUI

Synopsis:

The influence of tempering on the delayed fracture characteristics in 0.1N HCl solution, the initiation and propagation behavior of cracks in delayed fracture and the hydrogen embrittlement characteristics in tensile tests have been studied in metallurgical view point for several low-alloy steels with the difference in carbon content and tempering behavior.

In general, the delayed fracture strength ratio (fracture strength at 30hr in life divided by static strength) varied depending on the hardness of the steel, and showed almost constant value of 0.85 in all steels with the hardness up to Hv 350 and rapidly decreased the value with increase in hardness above Hv 350.

Contradictorily to the general aspects described above, an abnormal increase appeared in the delayed fracture strength ratio for the steel tempered at about 250°C, independently on the hardness of the steel.

This phenomenon shifted to the higher tempering temperature as silicon content in the steel was increased. Considering the stabilizing effect of silicon on epsilon carbides, it is supposed that the phenomenon is attributed to the precipitation of epsilon carbides.

The cracks in delayed fracture initiated at the prior austenite grain boundaries, but the propagation path differed according as the tempering condition of the steel. It has been observed that the cracks propagated at the prior austenite grain boundaries in the steels tempered in the temperature range of primary temper-brittleness (500°F embrittlement), and mainly propagated across the interior of the grains the steels tempered in the temperature out of the range of primary temper-brittleness.

From the results of the electron microscopic observation of the precipitation behavior of carbides, it has been observed that cementites precipitated in a line at the prior austenite grain boundaries in the specimen of which crack in delayed fracture propagated along the grain boundaries. The delayed fracture strength of these steels were inferior to those cracks propagated across the interior of the grains.

The dependence of the degree of hydrogen embrittlement, which was indicated as the decrease of the reduction of area in tensile test for the steel dipped in 0.1N HCl solution, on the tempering temperature was in good agreement with that of the delayed fracture strength in the same solution. This fact suggests that the microstructure of the steel contributed in the same way to both of the delayed fracture strength and the hydrogen embrittlement.

(Received Aug. 6, 1968)

1. 緒 言

定常的な高応力をうける鋼部材の遅れ破壊ははじめ電気メッキした鋼において問題となつたが、近時構造用鋼が高力化するにつれて大気中あるいは緩慢な腐食環境中においても遅れ破壊が生ずることが問題となり、この種の遅れ破壊の研究が行なわれるようになった。

腐食環境中における遅れ破壊の機構としては応力腐食割れと水素脆化によるものとが考えられるが、一般に酸性腐食環境中における遅れ破壊では水素脆化がおもな役割を演ずると考えられる^{2)~4)}。水素脆化が原因となつて生ずる遅れ破壊現象については前述の電気メッキ部品の

ごとく電気化学的な処理によつてあらかじめ鋼中に水素が導入された場合のほか、硫化物応力割れのごとく環境中に負触媒作用をもつ物質が存在して鋼の水素吸収が著しく促進される場合についての研究が多く行なわれている。メッキ脆性あるいはこれに起因する遅れ破壊は使用前に水素除去焼なましをほどこすことによつて防ぐことができるが、環境の作用によつて生ずる遅れ破壊の場合には環境の作用を遮断するかあるいはこの種の破壊に対して安定な材料を使用する必要がある。従来の研究結果

* 昭和42年4月、10月本会講演大会にて発表

昭和43年8月6日受付

** 大同製鋼(株)中央研究所

によれば一般に水素脆化遅れ破壊はかたさの高い鋼ほど生じやすく、硫化水素を含む環境で使用される鋼では HRC 22 以下のかたさとすることを推奨しているものもある⁵⁾。しかしこのような遅れ破壊に対する鋼の抵抗性は環境中の硫化水素含有量によつて影響され⁶⁾、また通常の大気中では引張強さ 160 kg/mm² 程度とした SAE 4340 鋼でもほとんど遅れ破壊を生ずる危険性がないという報告もある⁷⁾。これらは鋼に対する環境の水素供給度が鋼の遅れ破壊抵抗性に影響することを示している。

著者は湿潤な大気中で使用する鋼の遅れ破壊を対象として、実用環境よりもやや水素供給度を強めた 0.1 規定 HCl 水溶液中で遅れ破壊試験を行ない、焼もどし抵抗性の異なる数種の低合金鋼について遅れ破壊強度におよぼす焼もどしの影響について調べた。

焼入れ焼もどした低合金鋼の遅れ破壊感受性は一般にかたさに依存して変化するが、200~300°C で焼もどした鋼ではかたさによらない異常な遅れ破壊強度の上昇が認められた。また遅れ破壊き裂の伝播経路と旧オーステナイト粒界への炭化物の析出挙動との関連など、鋼の遅れ破壊特性におよぼす金属組織の影響について 2, 3 の知見を得たので、その結果について報告する。

2. 供試材および試験片

供試材はいずれも塩基性電気弧光炉溶解したもので、その化学成分を Table 1 に示す。各供試材は 1.3 t 鋼塊から熱間圧延により直径 9~10 mm としたのち、熱間圧延による熱履歴の影響を除くため Table 2 に示す予備処理をほどこしたのち焼入れを行なった。それぞれ 700°C までの各種の温度で焼もどしてから機械加工により

Fig. 1 に示す遅れ破壊試験片および Fig. 2 に示すような引張試験片を作成した。鋼 B および D については別に熱間鍛造により断面寸法 10 mm × 20 mm の角棒を作り、き裂観察用試験片を作った。き裂観察用試験片では予備処理は Table 2 と同様に行なつたが、き裂の発生伝播経路の観察を容易とするため、焼入れにあたつてはまず 1200°C で 30 min 加熱してオーステナイト粒を粗大化せしめたのち Table 2 に示した焼入れ温度まで徐冷し焼入れ温度で 30 min 保持してから焼入れを行ない、焼もどしてのち機械加工により Fig. 3 に示す形状の試験片とした。

3. 実験方法

3.1 遅れ破壊試験

Fig. 1 に示した試験片の一端を把持し、他端にモーメントアームを継ぎたして試験片の切欠部から 400 mm の位置に重錘を負荷して曲げモーメントを加え、切欠部に 0.1 規定 HCl 水溶液を滴下しつつ破断までの時間を測

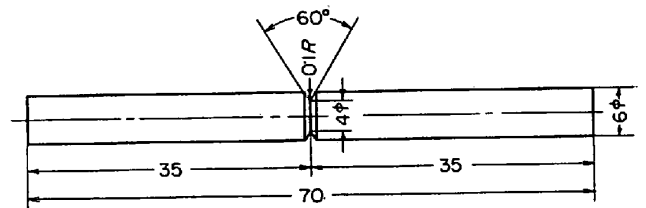


Fig. 1. Test specimen for delayed fracture test.

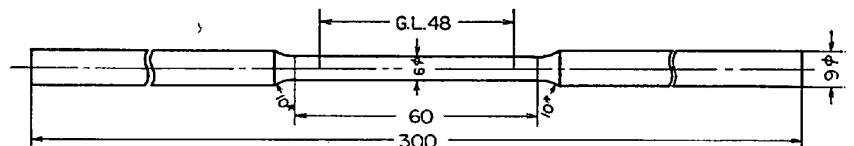


Fig. 2. Tensile test specimen used to examine hydrogen embrittlement.

Table 1. Chemical composition of steels used (%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Others
A	0.20	0.27	0.68	0.018	0.019	0.13	0.05	1.00	—	—
B	0.21	0.75	1.34	0.013	0.009	0.16	0.14	1.67	—	Ti 0.13
C	0.39	0.27	0.74	0.015	0.017	0.15	0.06	1.01	—	—
D	0.37	0.27	0.73	0.019	0.014	0.14	0.10	1.01	0.19	—
E	0.36	0.64	0.82	0.015	0.008	0.10	0.04	1.38	0.59	V 0.15

Table 2. Heat treatment.

Steel	Pre-treatment	Hardening condition
A	Normalized at 900°C for 1 hr	Austenitized at 880°C for 30 min, then quenched into oil.
B	Annealed at 1200°C for 1 hr	Austenitized at 885°C for 30 min, then quenched into oil.
C	Normalized at 900°C for 1 hr	Austenitized at 850°C for 30 min, then quenched into oil.
D	Normalized at 900°C for 1 hr	Austenitized at 850°C for 30 min, then quenched into oil.
E	Annealed at 900°C for 1 hr	Austenitized at 880°C for 30 min, then quenched into oil.

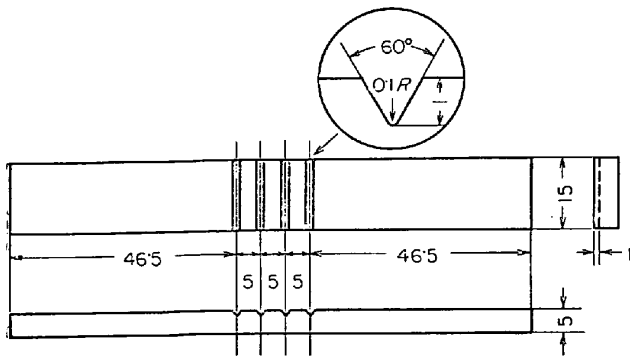


Fig. 3. Specimen for observation of delayed fracture crack.

定した。拡大投影器を用いて倍率 20 倍で試験片の切欠形状を調べ、また付属の 0.01 mm 精度のマイクロメーターにより直径を測定した。試験結果は負荷した曲げモーメントを切欠底断面の断面係数で除した商で整理した。

HCl 水溶液は脱イオン水に日本薬局法試薬 1 級 HCl を添加し、メチルオレンジを指示薬として滴定法により濃度を調整した。試験液は毎分 4～6 滴の滴下速度とし試験は室温で行なつた。

3.2 静曲げ試験およびかたさ試験

遅れ破壊試験片と同一形状のものをを用い、片持形式で漸増曲げモーメントを加え、破断時の負荷曲げモーメントを求めた。これを切欠底断面の断面係数で除して静曲げ強度とした。また静曲げ試験片のつかみ部横断面について荷重 10 kg でビッカースかたさを測定した。

3.3 水素脆化試験

熱処理した素材から Fig. 2 に示す形状の引張試験片を削り出し、試験部を 400 番カーボランダム紙で研磨し脱脂洗浄してから 0.1 規定 HCl 水溶液中に 5hr 浸漬したのち石灰水で中和、洗浄、乾燥し浸漬終了から 2 hr 経過後に引張速度 5～6 mm/min の引張速度で引張試験を行なつた。また酸浸漬による腐食のために試験片の表面が粗雑となることの影響を調べるために焼もどし温度 200°C 以上の試験片について酸浸漬後 150°C で 17hr の水素除去加熱を行なつたものおよび酸浸漬後 400 番カーボランダム紙で表面が平滑となるまで研磨した試験片についても引張試験を行なつた。

3.4 遅れ破壊き裂の観察方法

Fig. 3 に示した形状の試験片に Fig. 4 に示した装置を用いて 3 点曲げ形式で一定のひずみを加え、0.1 規定 HCl 水溶液中に浸漬し、随時取出して肉眼でき裂の発生を確かめた。試験片は切欠側が引張応力となるように取付け、負荷曲げモーメントは試験片の中央から 30 mm の位置で平滑側（圧縮側）に貼付した抵抗線ひずみ計によ

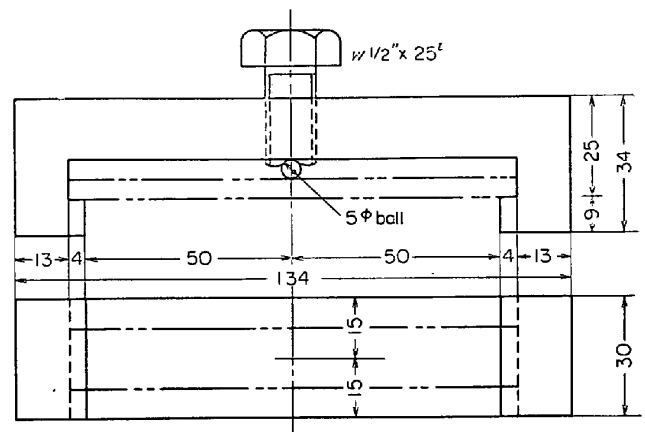


Fig. 4. Loading apparatus for observation of cracks in delayed fracture.

つて加減し、き裂発生までに 5～10 hr となるようにした。

き裂の生じた試験片から曲げ面に垂直な長手方向断面を切り出して研磨仕上げし、ピクリン酸飽和水溶液または 1% nital で腐食して旧オーステナイト結晶粒界を顕出し、光学顕微鏡で観察した。

4. 実験結果

4.1 遅れ破壊試験結果

Fig. 5～9 に各供試鋼の焼もどしに伴う応力-破断時間曲線の変化を示す。一般に負荷応力を低下するにつれて破断までの時間はしだいに長くなるが、負荷応力をある値以下とすると破断時間は急激に長くなる。このような傾向はいずれの鋼においても焼もどし温度が低いもので顕著であり、250～350°C で焼もどしたものを除くと破断時間が短い領域における応力の低下は一般に焼もどし温度が高いほど小さくなつていく。これらの一般的傾向に対して、鋼 A では 250°C 焼もどしから 300°C 焼もどしへ鋼 B では 300°C 焼もどしから 350°C 焼もどしへまた鋼 D では 200°C 焼もどしから 300°C 焼もどしへとそれぞれ焼もどし温度が高いほうが短時間破断における破断応力の低下が急激となり破断時間が急増する応力も低下している。焼もどし温度の高いものでは数 10 hr の長寿命領域において応力-破断時間曲線がゆるやかに低下しているがこれは腐食によつて試験片の直径が減少することによる実応力の増加に起因するものである。そこでこのような腐食の影響が比較的少なく、また破断時間が急増する限界応力を表わすものとして破断時間が 30 hr を示す応力（30hr 強度と呼ぶ）をとり、この値によつて鋼の遅れ破壊に対する抵抗性を比較することとした。

Fig. 10 は 0.1 規定 HCl 水溶液中における 30hr 強度および大気中における静曲げ強度の焼もどし温度によ

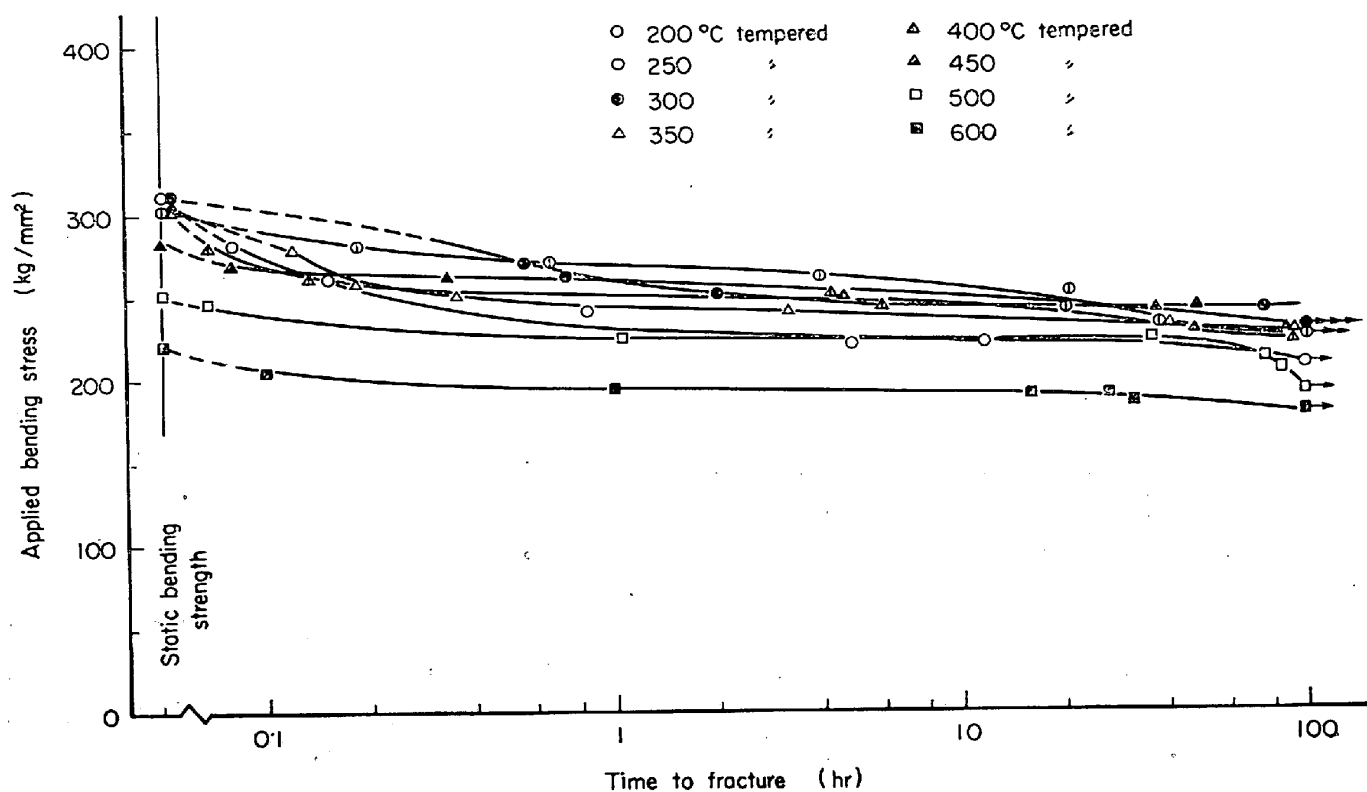


Fig. 5. Stress-fracture time curves for steel A in 0.1 N-HCl.

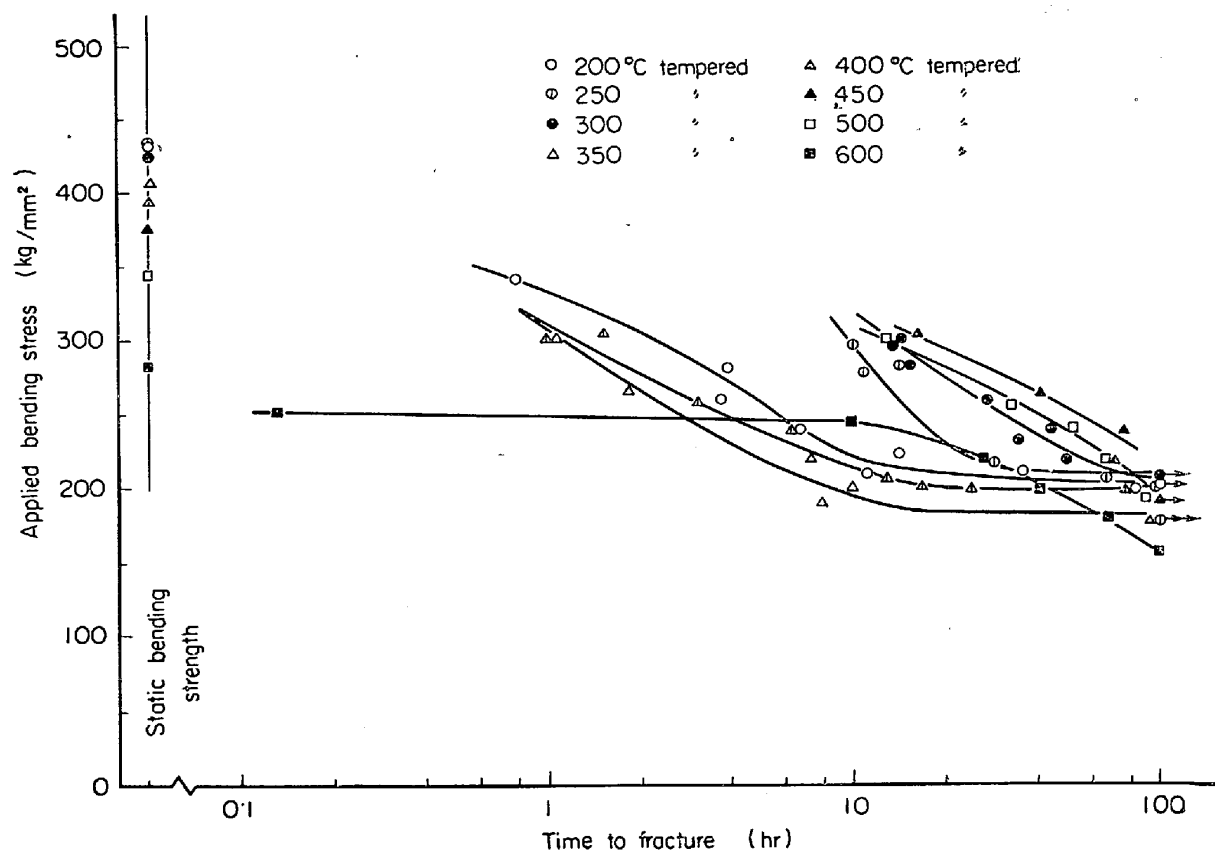


Fig. 6. Stress-fracture time curves for steel B in 0.1 N-HCl.

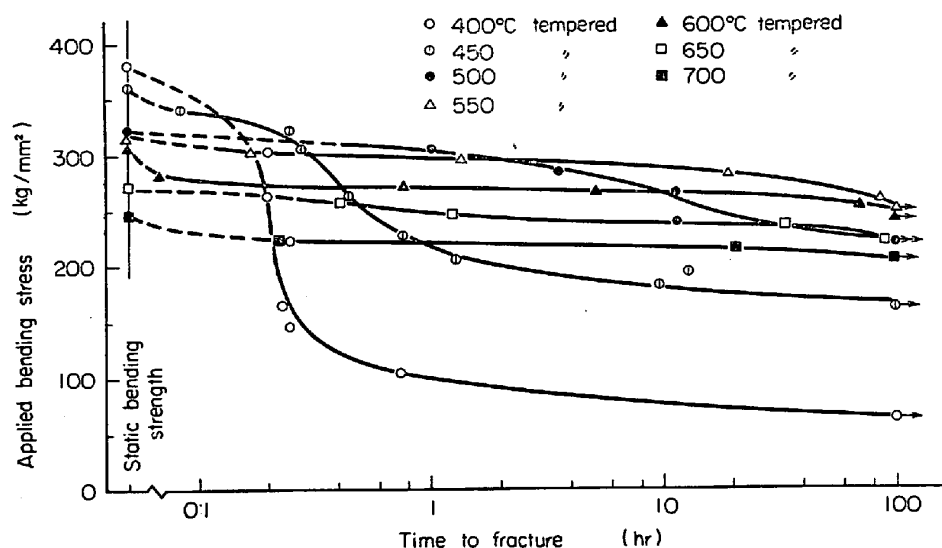


Fig. 7. Stress-fracture time curves for steel C in 0.1 N-HCl.

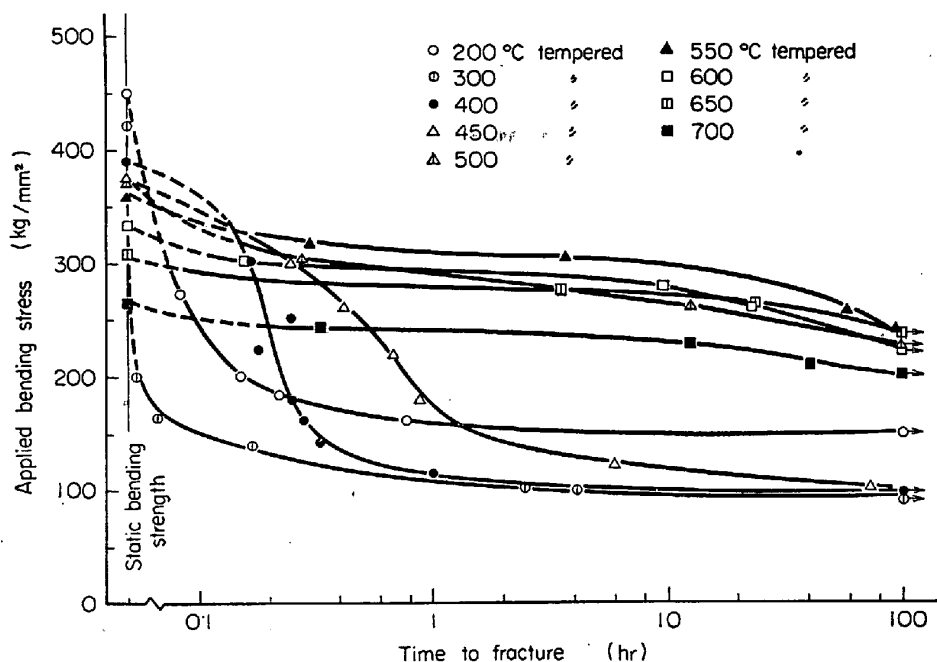


Fig. 8. Stress-fracture time curves for steel D in 0.1 N-HCl.

る変化の様子を示したものである。静曲げ強度はいずれの鋼においても焼もどし温度の上昇につれてしだいに低下するが、Cr, Mo, V など鋼に焼もどし軟化抵抗性を与える元素を多く含む鋼D, Eでは 500°C 以上での焼もどしによる静曲げ強度の低下が停滞している。これに対して 30hr 強度は焼もどし温度によつて複雑な変化を示している。まず鋼Aでははじめ焼もどし温度の上昇につれて 30hr 強度は上昇するが 250°C 付近で極大値を示したのち 350°C 付近まで緩やかに減少し、450°C 付近で極大値を示す。さらに焼もどし温度を上昇すると30 hr強度はしだいに減少していく。鋼Bでは低温焼もどし領域における 30hr 強度の極大は鋼Aの場合よりも 50°

C 程度高温側に現われている。鋼Dの 30hr 強度も鋼AおよびBの場合と類似の焼もどし温度依存性を示すが、焼もどし温度が低い範囲における 30hr 強度は鋼AおよびBよりもかなり低く、また高温焼もどし側の極大値は鋼AおよびBにくらべて高温側にずれている。この高温焼もどし側の 30hr 強度の極大は鋼Dよりも焼もどし軟化抵抗性の小さい鋼Cでは少し低温に、焼もどし軟化抵抗性の大きい鋼Eでは高温に現われている。

本研究における遅れ破壊試験で、30hr程度までの間に生ずる遅れ破壊では試験片の腐食による応力増加の影響は比較的小さく、主として環境の作用による水素脆化にもとづく材料の破壊強度の低下によるものと考えられる^{9,10}。いづれも静曲げ強度はこのような環境の作用がない場合の材料の破壊強度である。そこで静曲げ強度に対する 30hr 強度の比（遅れ破壊強度比と呼ぶ）をとれば、この値は材料の遅れ破壊感受性を示す指標となると考えられる。Fig. 10 に遅れ破壊強度比が鋼の焼も

どし温度によつて変化する様子を併記した。いずれの鋼においても 30hr 強度が高温側の極大を示す焼もどし温度よりも高い温度で焼もどしたものでは遅れ破壊強度比はほぼ 0.85 程度の一定値を示している。またこれよりも低い焼もどし温度範囲では、遅れ破壊強度比は30hr強度と同様な焼もどし温度依存性を示している。

Fig. 11 にかたさと遅れ破壊強度比との関係を示す。低温で焼もどした鋼Aの一部を除けば鋼の種類にかかわらず Hv 350 以下では遅れ破壊強度比はほぼ 0.85 を示し、Hv 350 を超えると急激に遅れ破壊強度比を減ずる。鋼Bにおける Hv 450 付近のピークおよび鋼Dにおける Hv 500 付近での遅れ破壊強度比の上昇はそれ

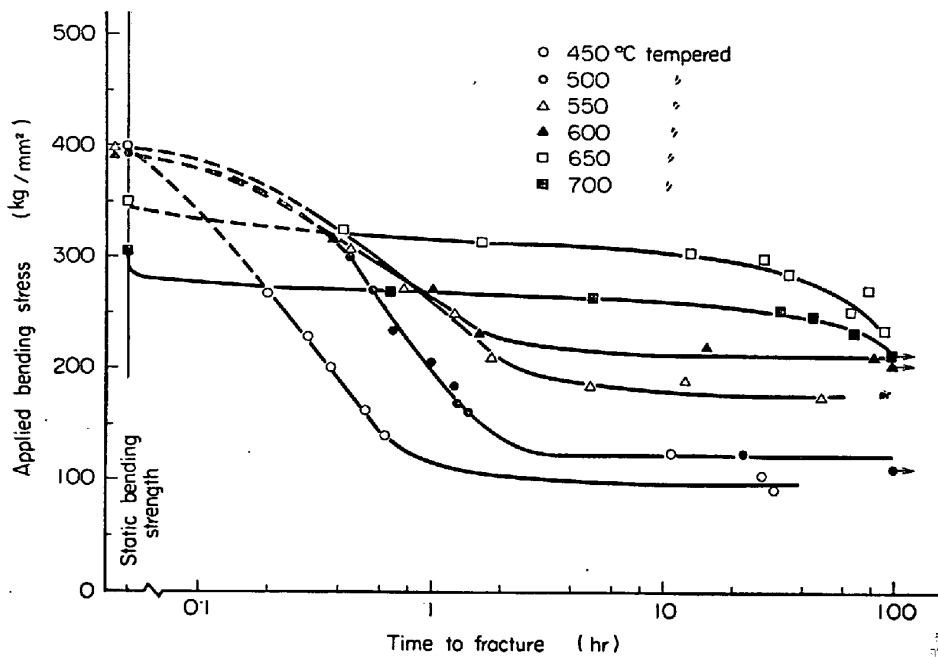


Fig. 9. Stress-fracture time curves for steel E in 0.1 N-HCl.

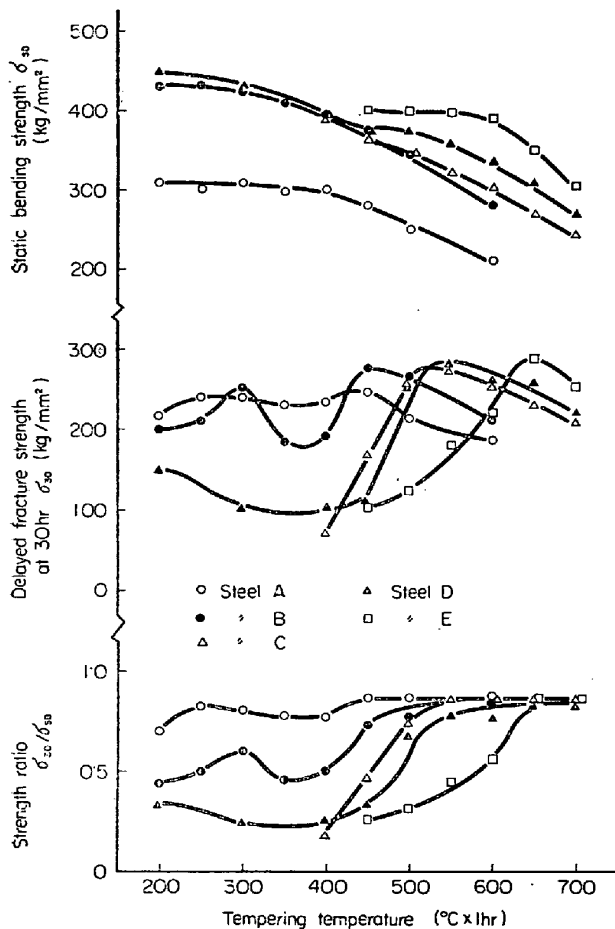


Fig. 10. The change of static bending strength, delayed fracture strength in 0.1 N-HCl and its ratio to static bending strength with tempering temperature of steel.

ぞれの鋼における低温焼もどし領域での遅れ破壊強度の極大に相当する。低温焼もどし領域での遅れ破壊強度比の特異な変化は鋼Aの場合にはかたさの低いところで認められる。

4.2 水素脆化試験結果

本研究における遅れ破壊試験は水溶液中で行なつたが、鋼を HCl 水溶液に浸漬すると水素を吸収して脆化することはよく知られている。そこで鋼の焼もどしによる遅れ破壊強度の変化と水素脆化との関係を調べるため鋼BおよびDについて 0.1 規定 HCl 水溶液に浸漬した際の水素脆化

感受性を調べた。また腐食による表面のあれの影響を調べるために酸浸漬した試験片の表面を研摩して平滑としたものおよび 150°C で 17hr 水素除去焼なましを施したものについても実験した。

鋼Bについての引張試験の結果は Fig. 12 のようになり、引張強さおよび耐力は酸浸漬およびその後の処理によつてほとんど影響されないが、伸びおよび絞りには酸浸漬によつて著しく低下している。酸浸漬後表面を研摩したものでは表面が平滑となることおよび水素濃度の高い表層部を除去することのために、酸浸漬ままの試験片にくらべて伸びおよび絞りの低下が少ないと思われたが、実験結果は酸浸漬のままと大差ない伸びおよび絞りの低

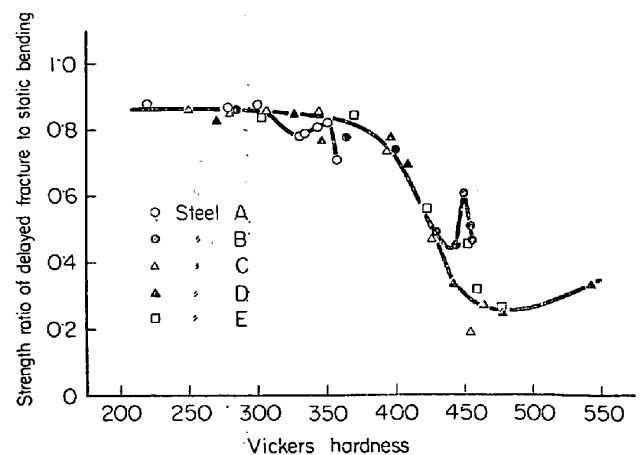


Fig. 11. The relation between hardness and strength ratio of delayed fracture in 0.1 N-HCl.

下を示した。また水素除去焼なましを施したものはほぼ酸浸漬しなかつたものに近い伸びおよび絞りを示し、腐

食による表面状況の変化は伸びおよび絞りの低下にあまり大きな影響を与えないことを示した。

酸浸漬ままの試験片による絞り Ψ と酸浸漬しない試験片の絞り Ψ_0 とから脆化度

$$F = 1 - (\Psi / \Psi_0)$$

を求めて焼もどしによるその変化を Fig. 12 に併記した。遅れ破壊強度が高温焼もどし側のピークを示す温度 450°C 付近よりも低い温度で焼もどしたものでは、焼もどし温度による脆化度の変化の様子は遅れ破壊強度の焼もどし温度依存性とよい対応性を示している。鋼 D についても同様な対応性が認められた。

4.3 遅れ破壊き裂の観察結果

遅れ破壊感受性の焼もどし温度による変化について検討するため、鋼 B および D について遅れ破壊き裂の観察を行なった。

Photo. 1 a), b) および c) は鋼 B についてそれぞれ遅れ破壊強度比が低温焼もどし側の極大を示す温度に近い 250°C、極小を示す 400°C および遅れ破壊強度比が十分に大きな値を示す 500°C で焼もどした試験片に生じた遅れ破壊き裂である。250°C および 500°C 焼もどし材ではき裂は旧オーステナイト粒界とは関係なく伝播しているが、400°C 焼もどし材では明らかに旧オーステナイト粒界を伝播している。また Photo. 2 a), b) および c) は鋼 D において遅れ破壊強度比が極小を示す付近の 300°C および 400°C で焼もどしたもののおよび遅

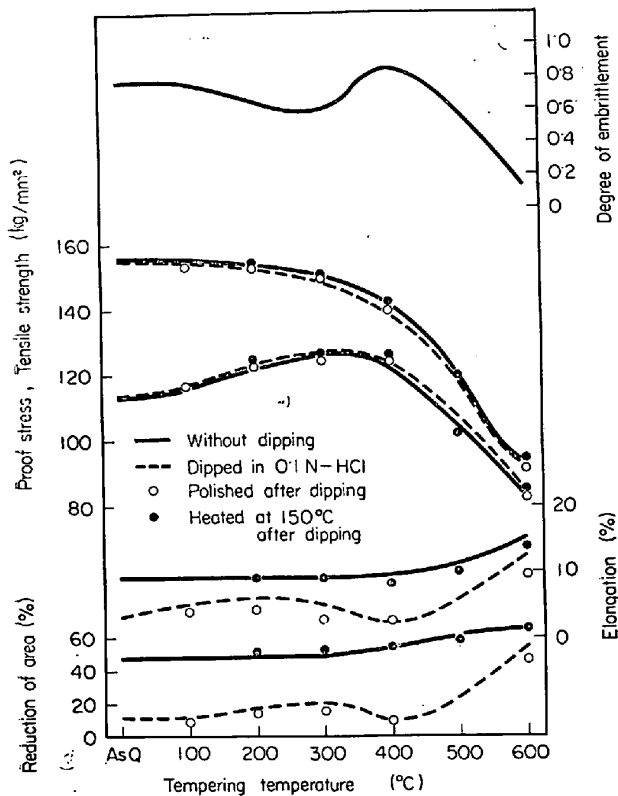
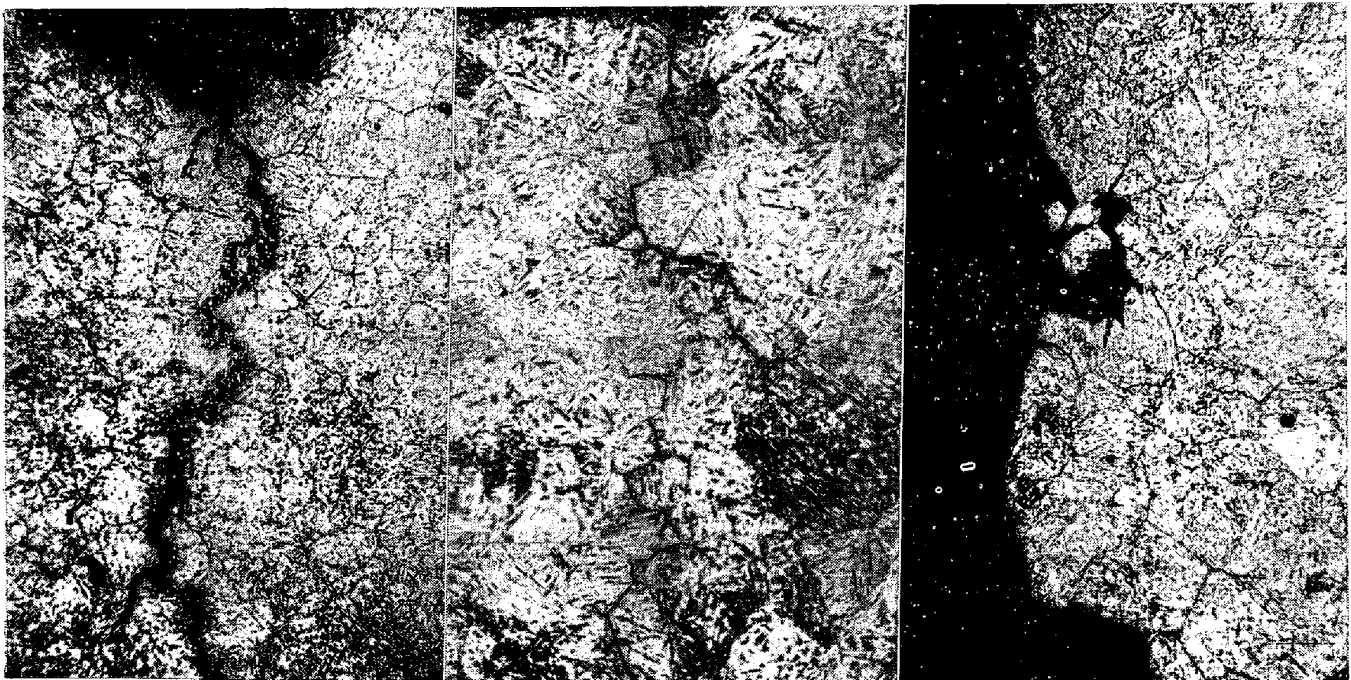


Fig. 12. The change of tensile properties with tempering temperature for steel B dipped in 0.1 N-HCl for 5 hr followed by aging for 2 hr at room temperature.



a) 250°C tempered

b) 400°C tempered

c) 500°C tempered

Photo. 1. Crack propagation path in delayed fracture in 0.1 N-HCl for steel B. Etched by saturated picric acid solution (a, c) and 1 per-cent nital (b). $\times 100(3/4)$

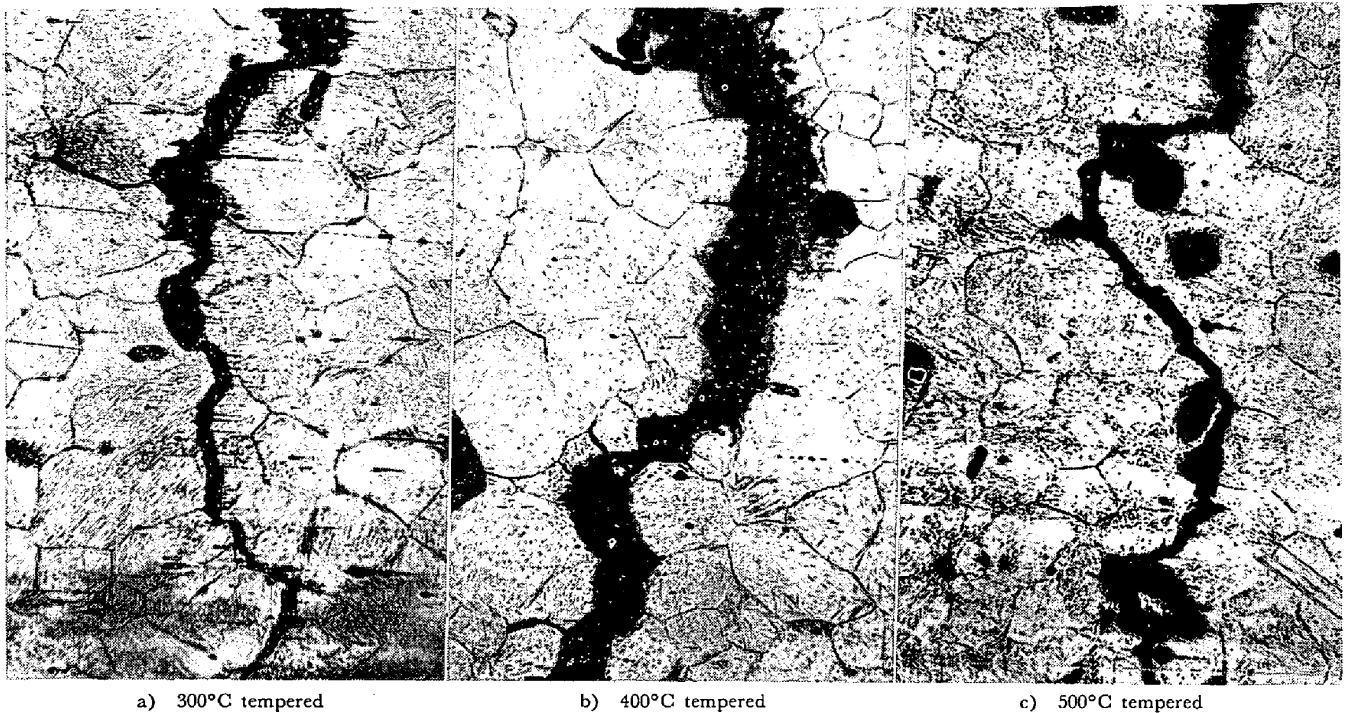


Photo. 2. Crack propagation path in delayed fracture in 0.1 N-HCl for steel D. Etched by saturated picric acid solution. $\times 100(3/4)$

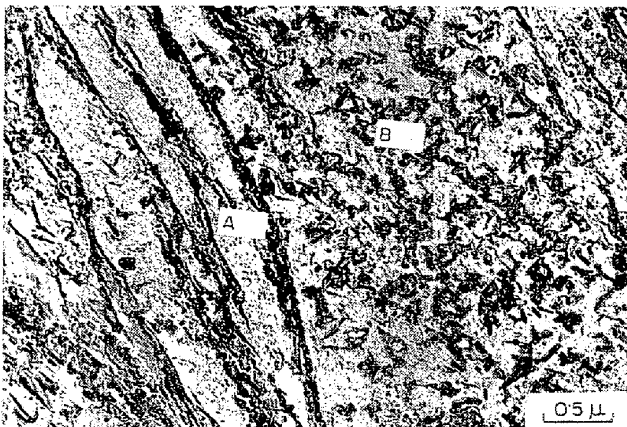


Photo. 3. Extraction replica image for steel B with tempering at 400°C, showing carbide precipitation at prior austenite grain boundary (A) and flaky precipitates (B).

れ破壊強度比が十分に大きい 500°C で焼もどしたものの遅れ破壊き裂の伝播状況を示すものであつて、鋼 B の場合と同様に遅れ破壊強度比が極小を示す付近の温度で焼もどしたものでは、き裂は主として旧オーステナイト粒界を伝播している。また Photo. 2 には主き裂から離れた場所の粒界部に浸みが生じているのが多数観察される。これらは遅れ破壊試験中に旧オーステナイト粒界にゆるみを生じ、この割れに粒界頭出のための腐食液が侵入したことによるもので、まれに結晶粒界の 2~3 辺にわたるものもあるが、ほとんどのものは結晶粒界の一边

の程度の長さであり、主き裂との位置的関係からみても主き裂とは別に生成したものと考えられる。

4.4 金属組織観察結果

遅れ破壊強度に対して旧オーステナイト粒界の状態が寄与するように思われたので焼もどしに伴う金属組織、とくに旧オーステナイト粒界部の析出物の状態についてレプリカ法による電子顕微鏡観察を行なつた。

Photo. 3 は遅れ破壊強度比が極小を示す付近の 400°C で焼もどした鋼 B の抽出レプリカ像で、結晶粒内から片状の析出物が抽出されているほか、旧オーステナイト粒界と思われる部分に連なつた析出物が存在するのが認められる。結晶粒内の片状析出物は焼入れのままではきわめて少なく、100°C で焼もどした試料にはすでに相当量認められ、焼もどし温度の上昇に伴つて増加するが、500°C で焼もどした試料では粒状化していた。電子線回析の結果、これらの片状抽出物からセメンタイトに一致する回折像が得られた。200°C 以下で焼もどした試料ではマルテンサイト葉境界あるいは旧オーステナイト粒界部からはほとんど析出物は抽出されなかつたが、300°C で焼もどした試料では粒界析出物が認められるようになり、400°C で最も顕著となつた。500°C で焼もどしたものでは粒界析出物も粒状化した。粒界部から抽出された析出物を目標に電子線回析を行なつたが、視野内に片状析出物が含まれることを避けることができず、また暗視野像の確認も困難であつたため粒界析出物の結晶構造を

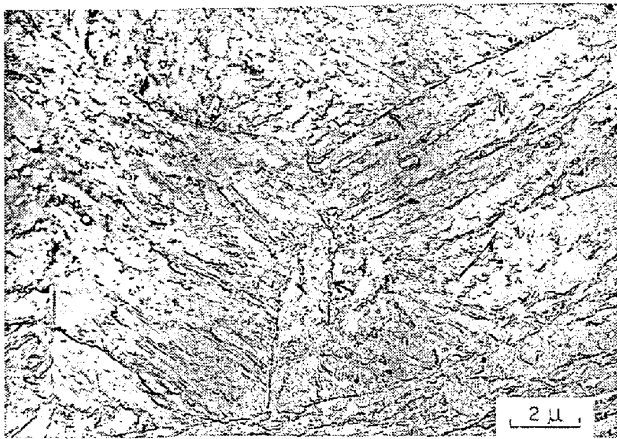


Photo. 4. Electron micrograph for steel D with tempering at 450°C, showing grain boundary precipitation of carbides (arrows).

確認することはできなかつたがその析出挙動からしてセメンタイトと考えられる。

鋼AおよびDについてもそれぞれ遅れ破壊強度比が極小を示す付近の温度で焼もどした場合に結晶粒界部に連なつた析出物を認めた。鋼Dの場合にはPhoto. 4のようにマルテンサイト葉境界の析出もかなり顕著であるが、旧オーステナイト粒界のように連なっていない。

5. 考 察

腐食環境中で生ずる遅れ破壊に対する水素の寄与については多くの報告があるが^{11)~14)}、Fig. 12に示す水素脆化感受性の焼もどしによる変化が遅れ破壊強度の焼もどし温度依存性と類似していることは、焼もどしによる鋼の金属組織の変化が水素脆化と遅れ破壊との両者に対して同様な寄与をもつことを示しており興味深い現象である。

Fig. 10 に示したごとく鋼Aでは 200~250°C に遅れ破壊強度の極大が認められたが、Si含有量の多い鋼Bでは 300°C とやや高い焼もどし温度で遅れ破壊強度の極大が得られた。焼入れ鋼の焼もどしにおいてε炭化物が生じ、250°C 付近まで存在することが知られているが、HUGHES¹⁵⁾はε炭化物が水素と強い親和性をもつという BERG の報告を引用してε炭化物が鋼中の水素を固着するという考えで 0.1 規定 HCl 中における En 26 鋼の遅れ破壊強度が 235°C 焼もどしで高い値を示すことを説明した。本研究の供試材鋼AおよびBについての電顕薄膜観察の結果ではε炭化物の存在を確認することはできなかつたが、ALTSTETTER は特殊な方法で AISI 4315鋼でε炭化物の存在を確認しており¹⁶⁾、鋼AおよびBのごとき低炭素鋼でもε炭化物の生成は可能と考えら

れる。また鋼中の Si はε炭化物のセメンタイト化を遅滞せしめる元素である¹⁷⁾ことから Si 含有量の多い鋼Bの遅れ破壊強度の極大値が Si 含有量の少ない鋼Aよりも高い焼もどし温度で得られたのはε炭化物の存在領域が Siにより高い焼もどし温度まで拡大されたことによるものと考えられる。

Photo. 2 にみられるごとく遅れ破壊した試験片には主き裂のほかに多数の小さい粒界き裂が発生していた。これらのき裂は試験片の切欠底および成長しつつある主き裂の周囲に逐次形成されていつたものと考えられるが、その形状および分布からみて主き裂とは連結していないように思われる。このことはこれらのき裂が水素脆化遅れ破壊によつて生じたものであり、破壊の核は結晶粒界に生じやすいことを示唆している。

350°C 付近で焼もどしたものは遅れ破壊強度が低く、また遅れ破壊き裂は旧オーステナイト粒界を伝播していた。このような焼もどし温度はちょうど衝撃値における低温焼もどし脆性(一次焼もどし脆性)領域とも一致している。KLINGER¹⁸⁾はこの低温焼もどし脆性の原因としてマルテンサイト葉内に薄片状に析出したセメンタイトを挙げている¹⁹⁾が、遅れ破壊強度の低下は結晶粒界の強度低下によるものであり、結晶粒内の薄片状セメンタイトよりむしろ旧オーステナイト粒界に析出したセメンタイトに関連するよう思われる。低温焼もどし脆性領域に焼もどされた鋼ではε炭化物はほとんどセメンタイトに分解しており、BERG-HUGHES²⁰⁾のいうごとくε炭化物による水素の捕捉作用が失なわれていくことも本現象に寄与しているであろう。

400°C 以下の低い温度で焼もどした状態ではC含有量が多く、かたさが高いほど遅れ破壊強度が低い傾向が認められる。マルテンサイトあるいは低温で焼もどされたマルテンサイトのかたさは主として内部ひずみによつて支えられるが、かたさが高いほど遅れ破壊感受性が大きいことは鋼の遅れ破壊感受性に対する内部ひずみの寄与が大きいことを示すものであろう。

350°C 以上の中間温度での焼もどし温度の上昇による静曲げ強度およびかたさの変化はゆるやかであるが遅れ破壊強度は急激に上昇する。この領域では焼もどし温度の上昇に伴つてセメンタイトの凝集が進み、内部ひずみが急速に減少する。Mo, V などを含む鋼では特殊炭化物の析出によつて焼もどし軟化抵抗性が発揮されるが、これらの炭化物の析出によつて内部ひずみの減少もまた遅滞される。焼もどし軟化抵抗性の大きい鋼ほど遅れ破壊強度の上昇が高い焼もどし温度にずれていることはこのような金属組織の変化挙動とよく対応している。

Hv 350 以下のかたさとなるような高温で焼もどしたものでは焼もどし温度の上昇, したがってかたさの低下に伴って遅れ破壊強度は低下する. この領域では遅れ破壊強度比は鋼の種類およびかたさによらずいずれも 0.85 程度の値を示している. 0.1 規定 HCl 水溶液中での遅れ破壊試験において, 腐食によつて生ずる直径の減少の影響は本実験に使用した形状寸法の試験片について室温付近で 30 hr 後には約 6% の応力上昇をもたらすので水素脆化などの腐食以外の機構による強度低下は 9% 程度である.

き裂の核よりも大きい拡がりをもつ内部応力は外力と同様に脆性き裂の成長に寄与するであろう. このような内部応力は焼入れ時の変態応力, 熱応力として鋼中に導入されるものである. 高温で焼もどして内部応力が低減した状態では遅れ破壊き裂の成長は主として外部からの負荷によつて生ずる応力に依存し, 焼入時に導入された内部応力の占める割合は少なくなる. 高温で焼もどした鋼の遅れ破壊強度比が金属組織の変化に鈍感となるのはこのような内部応力の寄与によつて説明できる.

硫化水素を飽和した醋酸酸性水溶液を用いた遅れ破壊試験では, 遅れ破壊強度のかたさ依存性が 0.1 規定 HCl を用いた本研究の場合よりも一層きびしく現われるが, これは硫化水素の存在により鋼の水素吸収量が著しく増加し, 鋼の内部ひずみのわずかな変化がなお遅れ破壊感受性に大きな差異を与えるためと考えられる.

低い温度で焼もどした鋼の応力-破断時間曲線においてはある応力以下で著しく遅れ破壊を生じがなくなる限界応力が認められた. 腐食環境中における実験では腐食の影響のために, 陰極処理によつてあらかじめ水素を吸蔵した鋼の遅れ破壊試験の場合のように厳密な意味での限界応力はいないが, 上述のように破壊するまでの時間が急に長くなる応力値が存在し, これは水素の寄与による遅れ破壊の発生限界応力と考えられる. 試験片は全表面が一様に試験環境にさらされているわけではないので水素の吸収と放出とが行なわれ, 初期の漸变的な時期を経て長時間後には試験片中に定常的な水素の濃度分布を生ずる. 限界応力は破壊に対する危険位置の水素濃度に対して破壊を生じないような最大の応力であると考えられる. TROIANO¹³⁾は試験片につけた切欠によつて, 負荷時に切欠底付近に生ずる 3 軸応力性の高い部分に应力拡散により水素が拡散してきてその部分の水素濃度が高まり, 遅れ破壊を生ずると考えている. 本研究で取扱った遅れ破壊は周囲の環境から逐次水素を吸収するわけであるが, 危険位置における水素濃度としては上述のごとき定常的な水素濃度分布に加えて, TROIANO のいうご

とき局所的な水素の富化を加味したものと考えられる.

以上のように環境から逐次水素を吸収して生ずる遅れ破壊の場合には鋼の水素脆化に対する感受性, 鋼中の水素濃度分布を決める鋼の水素吸収特性および水素の拡散速度などが問題となる. 遅れ破壊強度におよぼす金属組織の影響に関する本研究の結果はこれらの諸因子を総合した結果であつて, 焼もどしによる金属組織の変化がいかなる因子に寄与したかは明らかではなく, この点についてはなお今後の研究を要する.

6. 結 言

炭素含有量および焼もどし軟化抵抗性の異なる数種の低合金鋼について 0.1 規定 HCl 水溶液中における遅れ破壊強度の焼もどしによる変化を調べ, 金属組織の面から検討した. その結果,

(1) 炭素含有量あるいは焼もどし軟化抵抗性が異なつても, 一般に遅れ破壊強度比はかたさに依存して変化し, Hv 350 以下のかたさに焼もどした状態では遅れ破壊強度比は高いが Hv 350 をこえるとかたさの上昇につれて急激に低下した. この遅れ破壊強度比の変化挙動は鋼の焼もどしによる内部ひずみの変化と対応するものと考えられる.

(2) 200~300°C で焼もどした鋼ではかたさに依存しない遅れ破壊強度比の異常な上昇が認められた. この現象を示す焼もどし温度は鋼の Si 含有量と関係があり本現象が ϵ 炭化物の析出によるという HUGHES らの説によつて説明することができる.

(3) 0.1 規定 HCl 水溶液中で生じた遅れ破壊き裂は旧オーステナイト粒界に発生しているのが観察された. これらのき裂は水素脆化によつて発生したのと考えられる.

(4) 遅れ破壊き裂の伝播経路は鋼の焼もどし温度によつて異なり, 低温焼もどし脆性温度領域で焼もどした鋼では主として旧オーステナイト粒界を伝播し, 遅れ破壊強度も低い. その他の温度で焼もどしたものでは遅れ破壊き裂は主として結晶粒内を伝播するのが観察された. これらのき裂伝播特性の変化は旧オーステナイト粒界におけるセメンタイトの析出挙動と関連するように思われる.

鋼が環境から逐次水素を吸収して遅れ破壊を生ずるような場合には鋼の水素脆化感受性と同時に水素吸収量が問題となる. 鋼の焼もどしに伴う金属組織の変化が直接に水素脆化感受性に寄与したのか, 化学的ないし電気化学的性質の変化を通じて遅れ破壊強度の変化をもたらしたのかは明らかでなく, この点については今後なお研究

の余地がある:

終わりに本研究の発表を許可下され、また終始ご鞭撻ご指導下さいました大同製鋼(株)取締役中央研究所所長浅田千秋博士ならびに同所研究部長藤原達雄博士に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) M. E. SHANK, C. E. SPAETH, V. W. COOKE and J. E. COYNE: Metal Progress, (1959) Dec., p. 84~92
- 2) G. L. HANNA, A. R. TROIANO and E. A. STEIGERWALD: Trans. Amer. Soc. Metals, 57(1964), p. 658~671
- 3) P. C. HUGHES, I. R. LAMBORN and B. B. LIEBERT: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 728~731
- 4) 福井, 浅田: 鉄と鋼, 54(1968)12, p. 1290~1297
- 5) NACE Technical Practices Committee: Materials Protection, (Sept. 1966), p. 81~82
- 6) C. M. HUDGINS, R. L. MCGLOSSON, P. MEHDI-

- ZADEH and W. M. ROSBOROUGH: Corrosion, 22 (August 1966), p. 238~251
- 7) R. H. RARING and J. A. RINEBOLT: Trans. Amer. Soc. Metals, 48 (1956), p. 198~212
- 8) N. A. Tiner and C. B. GILPIN: Corrosion, 22 (1966) 10, p. 271~279
- 9) P. C. HUGHES, I. R. LAMBORN and B. B. LIEBERT: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 154~159
- 10) C. ALTSTETTER: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 394~395
- 11) C. J. ALTSTETTER, M. COHEN and B. L. AVERBACH: Trans. Amer. Soc. Metals, 55 (1962), p. 287~300
- 12) L. J. KLINGER, W. J. BARNETT, R. P. FROHMBERG and A. R. TROIANO: Trans. Amer. Soc. Metals, 46 (1954), p. 1554
- 13) A. R. TROIANO: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960), p. 54~80

669.14.018.44:669.15'24'26'28'786-194.56:539.434.016.2

窒素を含有する 18Cr-12Ni-3Mo 系オーステナイト

耐熱鋼のクリープ破断強さ*

河部義邦**・中川龍一***・向山 保**

Creep Rupture Strength of 18Cr-12Ni-3Mo Austenitic Heat Resisting Steel Containing Nitrogen

Yoshikuni KAWABE, Ryuichi NAKAGAWA and Tamotsu MUKOYAMA

Synopsis:

In order to develop the high strength heat resisting steel served at temperatures above 600°C, the effects of C and Nb contents and heat treatment on creep rupture strength of 18Cr-12Ni-3Mo austenitic steel containing 0.15%N were investigated.

Creep rupture strength was given as a function of Nb/(C+N) (atomic per cent ratio) irrespective of C and Nb contents and reached maximum at Nb/(C+N)=0.3~0.5. Moreover, creep rupture strength increased with increasing solution treatment temperature, which was due to the solid solution hardening of Nb(C, N) and the grain growth of austenite.

As results, the steel with nominal composition of C 0.1, Si 0.8, Mn 1.5, Cr 18, Ni 12, Mo 3, Nb 0.7, N 0.15, B 0.02% was developed. 10000 hr creep rupture strength of this steel was 20 kg/mm² at 650°C, 13.5 kg/mm² at 700°C and 9.8 kg/mm² at 750°C. It was concluded that this favourable creep rupture strength for long time up to 750°C is mainly due to the excellent structural stability.

(Received May 22, 1968)

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表 昭和43年5月22日受付

** 金属材料技術研究所 *** 金属材料技術研究所 工博