

論 文

UDC 621.785.72 : 539.56 : 669.15'24'26-194

低合金鋼の焼戻脆化挙動と合金元素, Ni との関係*

沢 田 進**・徳 田 昭***

The Relation between Ni Content and Temper Embrittlement Behavior in Low Alloy Steels

Susumu SAWADA and Akira TOKUDA

Synopsis:

The effect of alloying element, Ni, on the reversible temper embrittlement susceptibility of Ni-Cr low alloy steels was investigated by giving embrittling (step cooling)-reannealing (recovery of embrittlement) treatment cycles with the aid of Charpy impact test and electrical resistivity measurement. The reversible change of resistivity during heat treatment cycle was observed, which amount was directly related to Ni content and reversible change of fracture appearance transition temperature, that is, the amount of reversible change of resistivity became larger as the Ni content or the $\Delta FATT$ was higher. The resistivity change during heat treatment cycles involved both irreversible and reversible portions, in which the former came out of tempering process such as dislocation annihilation, carbide precipitation and growth. Thus, reversible portion of resistivity could be separated by tempering the specimen at 600°C for long time prior to the heat treatment cycle.

Fracture mode of Charpy specimens also changed reversibly from transcrystalline to intercrystalline along prior-austenite grain boundaries for the first heat treatment cycle, while some smaller interface fracture than prior-austenite grain occurred after the second embrittling treatment.

(Received March 18, 1974)

1. 緒 言

Cr, Ni などを含む低合金鋼が 400~550°C の温度領域に保持または徐冷された場合に起こる衝撃遷移温度の上昇は, いわゆる高温焼もどしぜい性としてよく知られており¹⁾, 多年にわたって現象論的に追求され, 豊富なデータの蓄積をもとに実用的には把握されているが, その根本的な機構に関する統一見解はまだ確立されていない。

最近, 低合金鋼材の著しい大型化にともなう, 焼戻し, あるいは応力除去焼鈍過程での冷却速度が遅くならざるをえなくなり, それほど問題とならなかつた焼もどしぜい化も再び表面に浮上してきた感がある。また実験技術的にも従来は衝撃試験がぜい化挙動を追うための唯一の手段であつたが, 電子ビームによる分析技術 (Auger Spectroscopy) の発達などによって, これまで推定の域を出なかつた諸々の点が事実として明白にされつつあ

り^{2)~7)}, 今後のぜい化機構解明に大きな手がかりを与えている。

ぜい化挙動に影響をおよぼす因子には化学成分の量と組み合わせ⁸⁾, 組織⁹⁾, 結晶粒度¹⁰⁾, 処理温度, 時間などがあり, それらの複合効果もあるため挙動が非常に複雑であるが合金元素としての Cr, Ni および P や Sn などの不純物元素の共存がぜい化を起こす条件であり, これまでの研究では, 不純物元素に重点が置かれていたといえる。しかし, Auger 分析により明らかにされたように^{5)~7)}, Cr や Ni などの合金元素もぜい化処理によつて界面偏析 (例えば前オーステナイト粒界など) を起こしており, 従来とは異なつた観点から合金元素の役割を調べる必要がある。

本実験では不純物元素を少量含有する Cr-Ni 鋼の Ni 量のみを変化させた 5 鋼種を用いて, ぜい化の可逆性, ぜい化速度などと Ni 量の関係を調べた。また, これまでぜい化は電気抵抗値などの物性値に変化をもたらさな

* 昭和 47 年 10 月本会講演大会にて発表

昭和 49 年 3 月 18 日受付

** (株)日本製鋼所研究所 (Research Center, the Japan Steel Works, Ltd., Chatsu-cho, Muroran, 051)

*** (株)日本製鋼所研究所 工博 (The Japan Steel Works, Ltd.)

Table 1. Chemical compositions (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	V	Al	Sb	Sn	As	N
1Ni	0.25	0.16	0.30	0.005	0.017	1.02	1.70	0.03	0.01	tr.	0.020	0.0019	0.009	0.008	0.0084
2Ni	0.24	0.21	0.31	0.006	0.017	1.96	1.75	0.03	0.01	tr.	0.006	0.0021	0.009	0.008	0.0082
3Ni	0.24	0.26	0.34	0.006	0.019	2.98	1.70	0.03	0.01	tr.	0.006	0.0025	0.008	0.005	0.0086
4Ni	0.23	0.20	0.30	0.006	0.019	3.95	1.69	0.03	0.01	tr.	0.006	0.0020	0.008	0.005	0.0080
5Ni	0.22	0.21	0.28	0.006	0.019	4.87	1.70	0.03	0.01	tr.	0.008	0.0015	0.008	0.006	0.0076
Pure Cr-P	0.01	0.01	0.01	0.026	0.006	0.03	1.95	0.01	0.01	tr.	0.014	0.0001	0.006	0.007	

いとされていたが¹¹⁾, ぜい化後, 脱ぜい化後の電気抵抗を測定した結果, 抵抗値も可逆的に変化し, その傾向が衝撃遷移温度の可逆変化量および Ni 量と強い相関関係を示したのでそれらをここに報告する。

2. 供試材と実験方法

本実験に供した材料の化学成分を Table 1 に示す。この鋼種の基本的成分は発電機用低圧軸材に使用される低合金鋼に類似させたものであり, Mo, V を添加せず Ni 量を 1% から 5% まで変化させた。焼もどしぜい化に寄与するといわれる P, Sn, Sb, As の量はできるだけ少なくするよう努めた。この 5 鋼種を高周波溶解炉にて各 50 kg 溶製し, 金型に鑄込み, 1250°C 均熱後, 20 mm 厚さ, 90 mm 幅に鍛造した。

2.1 素材熱処理

上記素材を切断後, 1000°C で焼準した後, それぞれの A_{C1} , A_{C3} をフォーマスターによつて測定した。その後焼入れは $A_{C3}+50^{\circ}\text{C}$ で 1hr 保持後油冷を行ない, いずれも 620°C で 1hr 焼戻し後水冷した。供試材の A_{C1} , A_{C3} を Table 2 に, 調質後の顕微鏡組織を Photo. 1 に示した。組織の粗さに若干の差はあり, Ni 量の増加とともにマルテンサイトのラスの大きさがより細くなっているが, 硬度 (ヴィッカース, 10 kg 荷重) はいずれも 270~280 の範囲にある。ぜい化感受性に影響する前オーステナイト粒度の測定結果を Table 3 に示す。

ASTM No で 7 から 8 の範囲にバラついているがこの程度の差はそれほど感受性に影響しないと考えられる。

2.2 ぜい化処理および脱ぜい化処理

2.1 で述べた焼入れ焼戻し材 (以後 Q T 材とする) のぜい化処理として Fig. 1 に示した Step Cool 法 (以後 STC とする) および Table 4 に示す恒温ぜい化処

Table 2. Transformation temperature.

	1Ni	2Ni	3Ni	4Ni	5Ni	Pure Cr-P
A_{C1} , °C	730	714	680	664	649	790
A_{C3} , °C	786	770	746	736	717	873

Table 3. Prior- γ grain size and hardness as Q.T.

	1Ni	2Ni	3Ni	4Ni	5Ni
ASTM No	8.4	7.7	7.3	8.2	8.3
Hv (10 kg)	273	283	272	276	287

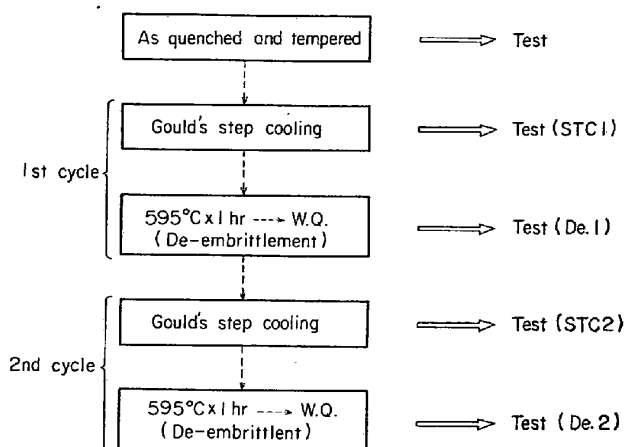


Fig. 1. Embrittlement-De-embrittlement cycle.

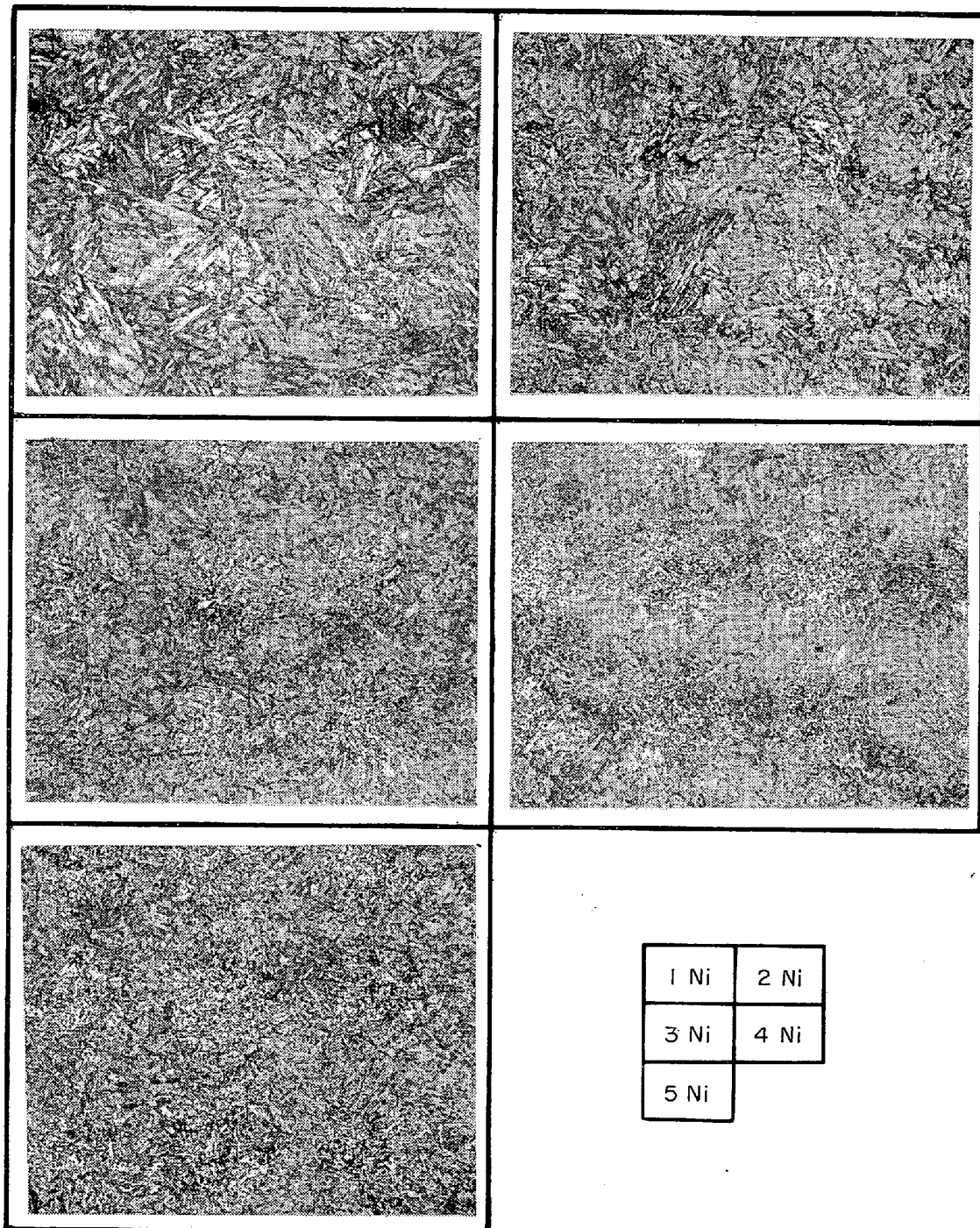
Table 4. Isothermal embrittlement treatment.

	T (°C)	t (hr)
$T^{\circ}\text{C}$ t hr WQ	400	10, 50, 150, 500
	450	10, 50, 150, 500
	500	10, 50, 150, 500
	550	500

理 (以後 ISO) を採用した。前者の STC 法は G. E. の GOULD によつて提案されたもので, 通常の恒温処理では 6 週間要するぜい化度が 1 週間で達成できるとされており¹²⁾, 次のように段階的に冷却する。

F.C. F.C.
 $595^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr} \rightarrow 535^{\circ}\text{C} \times 15\text{hr} \rightarrow 525^{\circ}\text{C} \times 24\text{hr}$
 F.C. F.C. F.C.
 $\rightarrow 495^{\circ}\text{C} \times 48\text{hr} \rightarrow 475^{\circ}\text{C} \times 72\text{hr} \rightarrow 315^{\circ}\text{C}$
 $\rightarrow \text{WQ}$

Fig. 1 に示したように第 1 回目の STC 後, 595°C × 1hr → WQ の脱ぜい化を行ない, ぜい化の可逆性を調べた。このぜい化-脱ぜい化サイクルは 2 回行なつた。す

Photo. 1. Microstructure (after Q.T). $\times 400$ (3/4)

なわち, 全試験材に1回目の STC を施し, 衝撃試験を行なった後, 残りの試験材に前述の脱ぜい化処理 (De) を施し試験する. これを1サイクルとして合計2サイクルまで行なった.

2.3 電気抵抗測定

焼もどしぜい化の可逆的变化は 2.2 で述べたぜい化-脱ぜい化サイクルによる衝撃試験結果にあらわれるが, それと物性値としての電気抵抗の間の対応を調べるた

め, 同じ Q.T 材から長さ 120 mm, 直径 6 mm $\phi \pm 0.02$ の丸棒を切り出し, 測定に供した. 電圧端子間距離 90 mm, 電流端子間距離を 110 mm とし, それぞれの位置に白金線 (0.5 mm 径) を点溶接し, 真空シリカチューブ内 (真空度, 3×10^{-5} Torr) に封じこみ, 各熱処理を与えた. 熱処理としては, まず加工の影響をとりのぞくため, シリカチューブ内に封入まま 600°C で 15 min 焼鈍後, 水冷, 試料をとりだし測定し, そのときの抵抗値

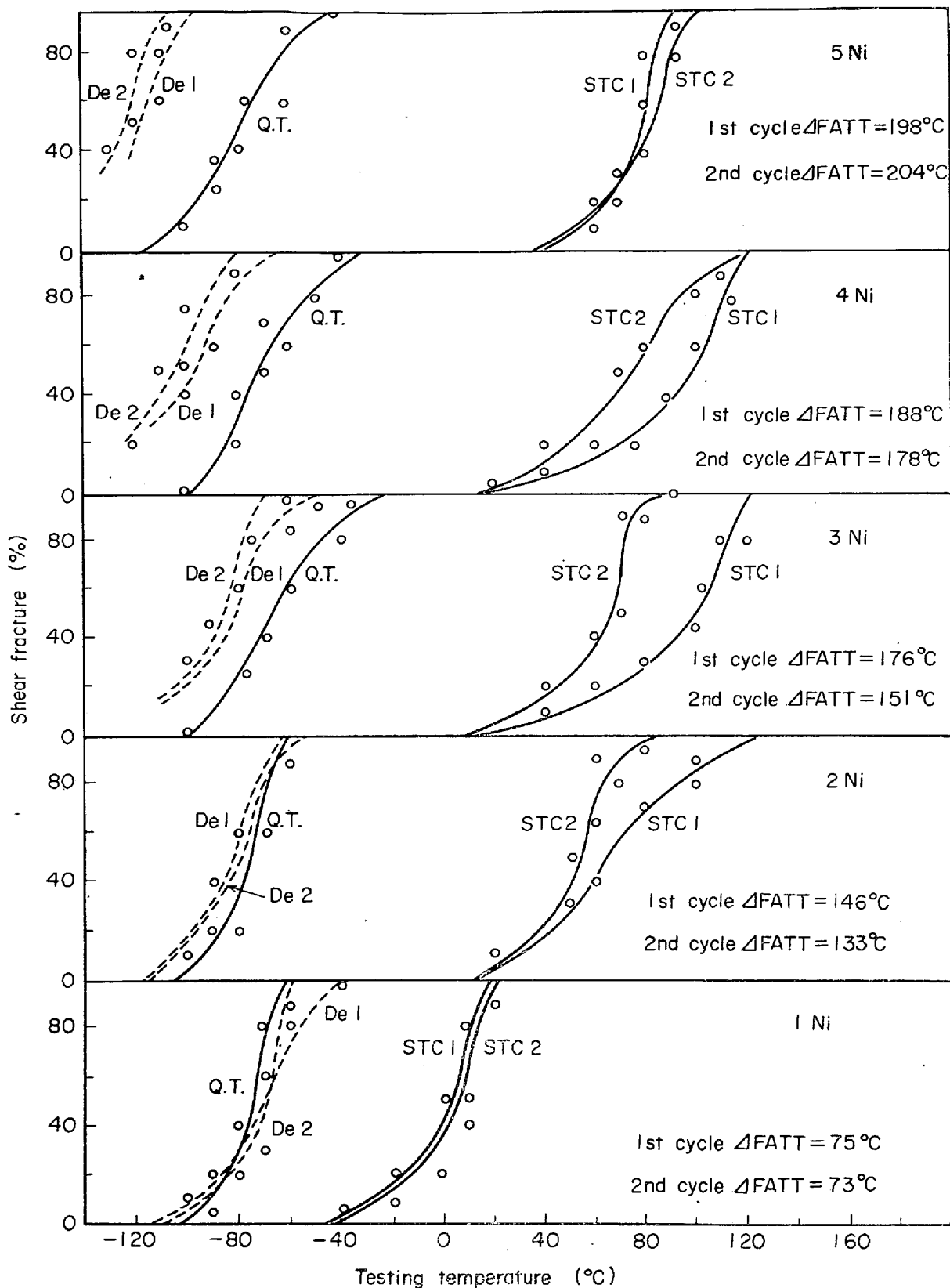


Fig. 2. Charpy impact test result of embrittled and de-embrittled specimens.

をぜい化前 ($\rho_{Q.T.}$) とした。 $\rho_{Q.T.}$ を得た後、再びシリカチューブ内に封入し、STC 処理によつてぜい化させた後、再び試料を取り出し測定してぜい化後の抵抗値

($\rho_{S.T.C.}$) を得た。その後、同様に脱ぜい化後の抵抗値 (ρ_{De}) を測定し、 ρ の可逆変化量、 $\Delta\rho$ を求めた。以下同一試料は Fig. 1 に示すサイクルを受けた。測定に際

しては、いずれも試験片の白金線端子を測定端子にハンダづけし、ケルヴィンダブルブリッジ法によつて液体窒素中で測定した。

また恒温ぜい化処理による ρ の可逆的变化をみるため同じ方法によつて恒温ぜい化処理後 ρ を測定し、同一試料に脱ぜい化処理 (De) を施して再び ρ を測定、 $\Delta\rho$ を求めた。なお、電気抵抗試験片の表面は熱処理によつてほ

とんど酸化されなかつたが、念のため Table 1 に示した成分の純 Cr-P 鋼についても同様の試験を行ない、表面状態の変化の影響を調べた。

3. 実験結果

3.1 ぜい化および脱ぜい化処理による衝撃試験結果

Fig. 2 に 5 鋼種の各熱処理時点における衝撃試験の破

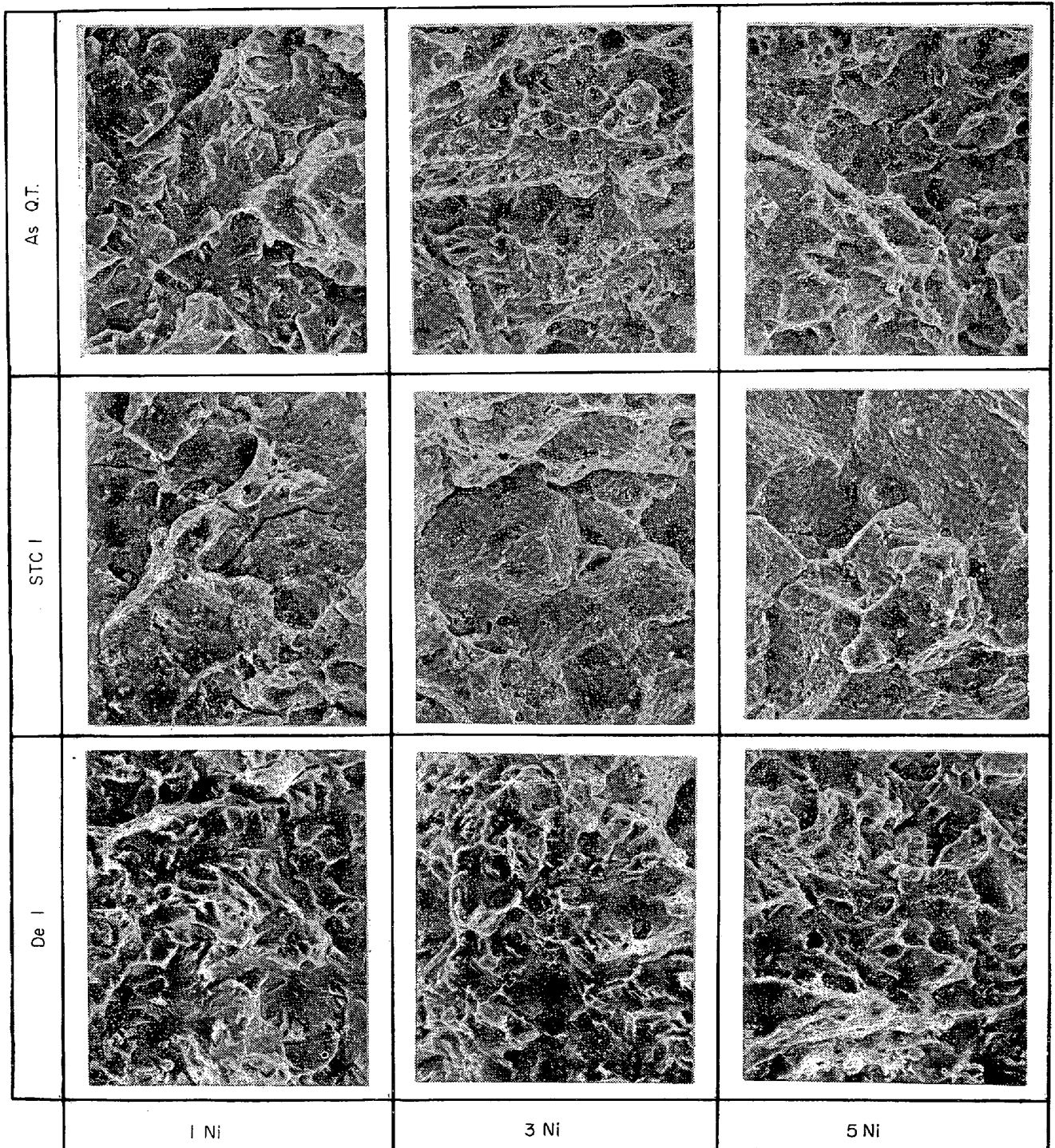


Photo. 2. Scanning electron fractographs of Charpy specimens under non-embrittled, embrittled and de-embrittled condition ($\times 1000$) (1/2)

面遷移温度と破面率との関係を示す。各鋼種ともぜい化処理 (STC) によつて遷移温度 (以後 FATT とする) は上昇しており、脱ぜい化処理により、元の Q.T 材の FATT あるいはそれ以下に戻る傾向を示す。図中にぜい化処理後 (STC) と脱ぜい化処理後 (De) の FATT 差を $\Delta FATT$ として示した。Ni 量が増加するに従つて $\Delta FATT$ が増加する傾向がみられ、5%Ni が最大となっている。

Photo. 2 に 1%, 3% および 5%Ni のぜい化前、ぜい化後および脱ぜい化後の走査電顕による衝撃試験片 (ぜい性破面率 75%) の破面形態を示す。ぜい化前ではいずれも劈開型破壊であるが、最初のぜい化処理 (STC 1) によつて破壊は前オーステナイト粒界にそつて起こつており、それが脱ぜい化処理を受けることにより再び劈開破壊にもどつていく。鋼種間の破面に若干の差はみられるが劈開破壊→粒界破壊→劈開破壊という破壊形態の変化は同じとみることができ、FATT の可逆的な変化とよく対応している。De 処理を施した材料に 2 度目の STC 処理を施すことによつて FATT は再び上昇するがその破面形態は特に 2, 3, 4 および 5%Ni において最初の

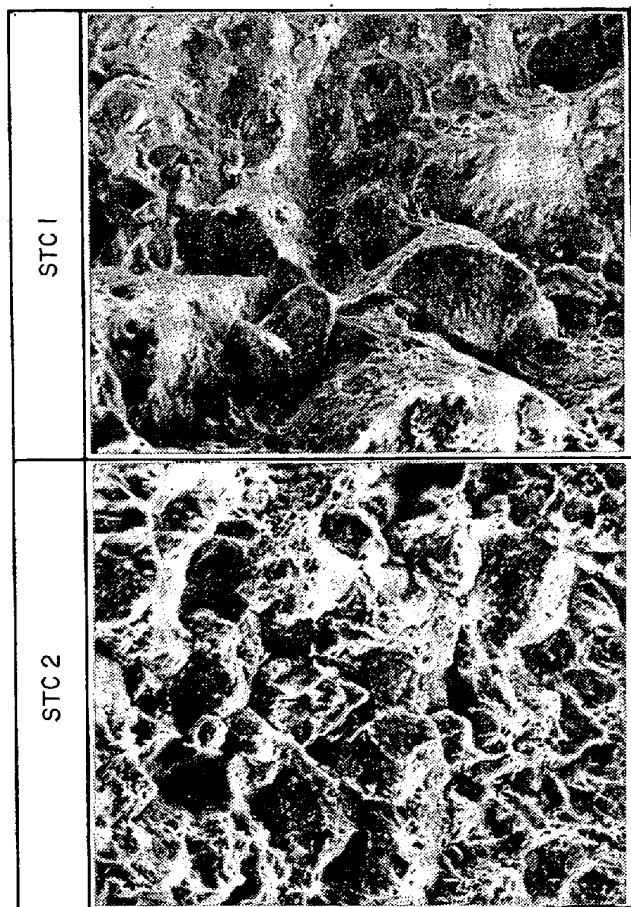


Photo. 3. Scanning electron fractographs of Charpy specimens after 1st and 2nd embrittlement treatment (5Ni, $\times 1000$). (1/2)

STC による前 オーステナイト粒界破壊とは異なつており、ある界面による破壊であることは認められるが、破壊単位が小さくなつていくことが判明した。1 例として 5%Ni 鋼の場合の破面を Photo. 3 に示す。この破壊界面が前オーステナイト粒界だけではなく、変態時の粒内のバンドル粒界面に相当するとも考えられるが確認できなかった。STC1 による FATT より STC2 による FATT の方が低いのは、この破壊単位の変化と関係しているとも推定できる。純 Cr-P 鋼は P が高いにもかかわらず FATT の変化はほとんどみられなかった。破壊形式にも変化はなく、すべて劈開破壊である。

3.2 電気抵抗測定結果

STC-De サイクルで得られた 5 鋼種の電気抵抗値を縦軸にとり、横軸に処理サイクルをとつてプロットしたものを Fig. 3 に示す。2.3 で述べたように測定試験片はすべて電圧端子間距離 90 mm, 直径 6 mm に統一してあるため抵抗値は絶対値で示した。

当然であるが、QT 材の抵抗値は Ni 量の増加にともなつて大きくなつていく。1 回目のぜい化処理を施すと 5 鋼種とも大きく低下するが、それに脱ぜい化処理を加えると元に戻る傾向を示している。同一試料に 2 度目のぜい化処理を行なうと再び抵抗値は減少するが、1 回目の減少量と比較して小さい。この 2 度目のぜい化処理による抵抗値は脱ぜい化することによつてふたたび増加し、増加量は最初のサイクルによるものより大であることがわかつた。表面状態の影響の有無を調べる目的でまったく同様の試験を行なつた純 Cr-P 鋼の場合は変化量が非常に小さく、Cr-Ni 鋼と同じ傾向を有すると断定で

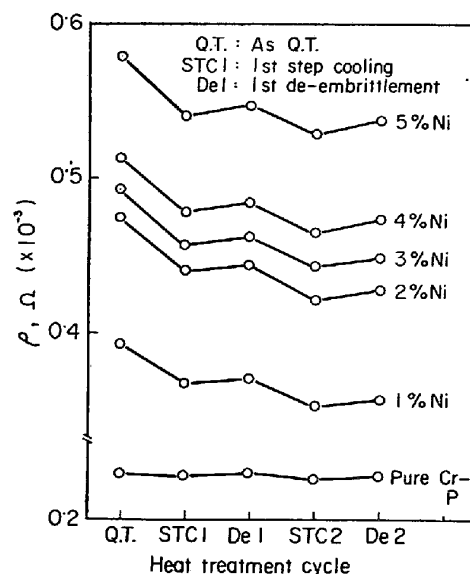


Fig. 3. Effect of heat treatment cycle on electrical resistivity change.

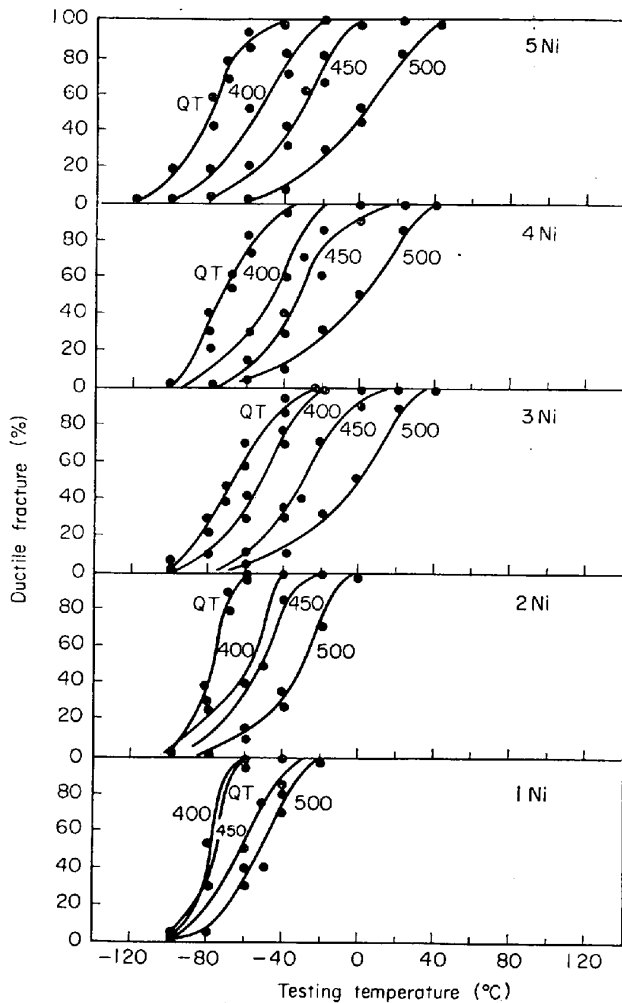


Fig. 4. Result of Charpy impact test after 10hr exposure at 400, 450 and 500°C.

きないが、少なくとも加熱による表面状態の微小な変化などの影響はないことがわかる。

3.3 恒温処理によるぜい化試験結果

Fig. 4~6 に 400~500°C 間で 10~150hr のぜい化処理を施した衝撃試験結果を示す。Ni 量が増加するに従ってぜい化度は大きくなり、保持時間が短い間は保持温度が高いほど FATT 上昇度は大きくなるが、保持時間が長くなるに従って 450°C でのぜい化度が大きくなる。

4. 結果の検討

4.1 ぜい化-脱ぜい化サイクルによる FATT と電気抵抗値の変化について

Fig. 7 にぜい化状態での FATT と脱ぜい化時の FATT の差, $\Delta FATT$, 同様に電気抵抗値の差, $\Delta \rho$ を縦軸にとり、横軸に Ni 量をとってプロットした。これからいえることは Ni 量が増加するに従って $\Delta FATT$ (すなわち可逆性ぜい化量) は大きくなり、 $\Delta \rho$ (可逆性電気抵抗変化

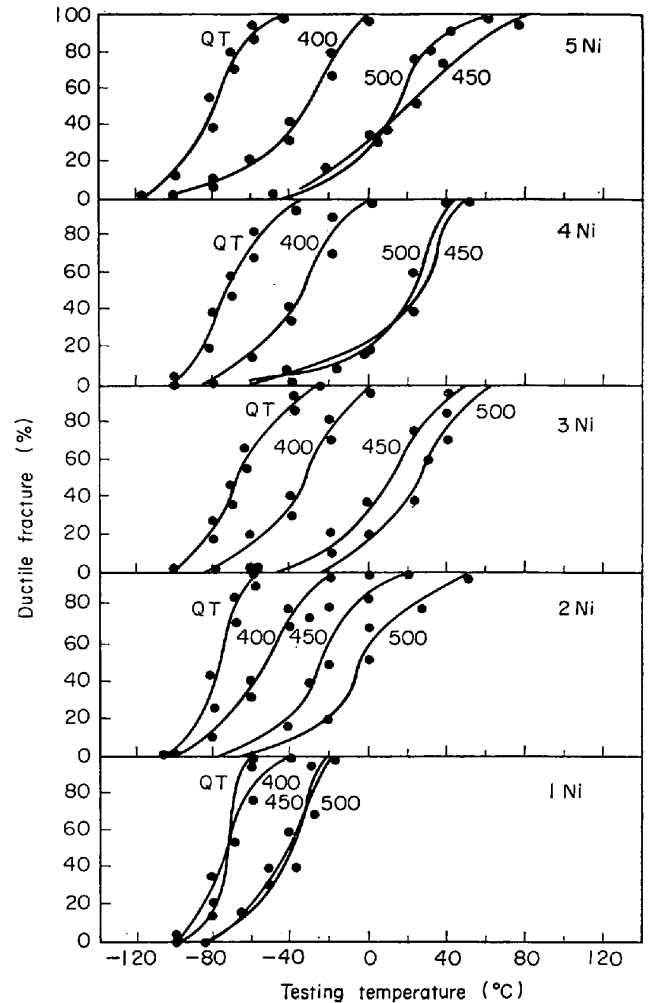


Fig. 5. Result of Charpy impact test after 50hr exposure at 400, 450 and 500°C.

量) もそれとまったく同じ傾向を示す。 $\Delta FATT$ は 2 回目のサイクルによつて 1 回目よりも小さくなるが、逆に $\Delta \rho$ は 1 回目より大きくなる。

一般に電気抵抗値に影響をおよぼすのは不純物元素量 (この場合溶質原子も含む)、析出物、格子欠陥 (凍結空孔、転位など)、温度などであるが本実験の精度では凍結空孔濃度の変化はあらわれないと考えられ、また実際に純 Cr 鋼の抵抗値は熱処理サイクルによつてほとんど変化していない。温度の影響については測定をすべて液体窒素中で行なっているので問題はないであろう。したがって問題となるのはマトリックス中の不純物元素濃度、析出物量と大きさ、焼入れ時の高密度の転位群、旧オーステナイト粒界やバンドル粒界などの大傾角粒角である。

まず焼入れ-焼戻しを受けた試料内部には焼入れによつて生じた過飽和の C 原子や合金元素、析出炭化物および高密度の転位などが存在する。本実験では焼戻しが 1hr であるため、まだ平衡には達しておらず、後続の脆

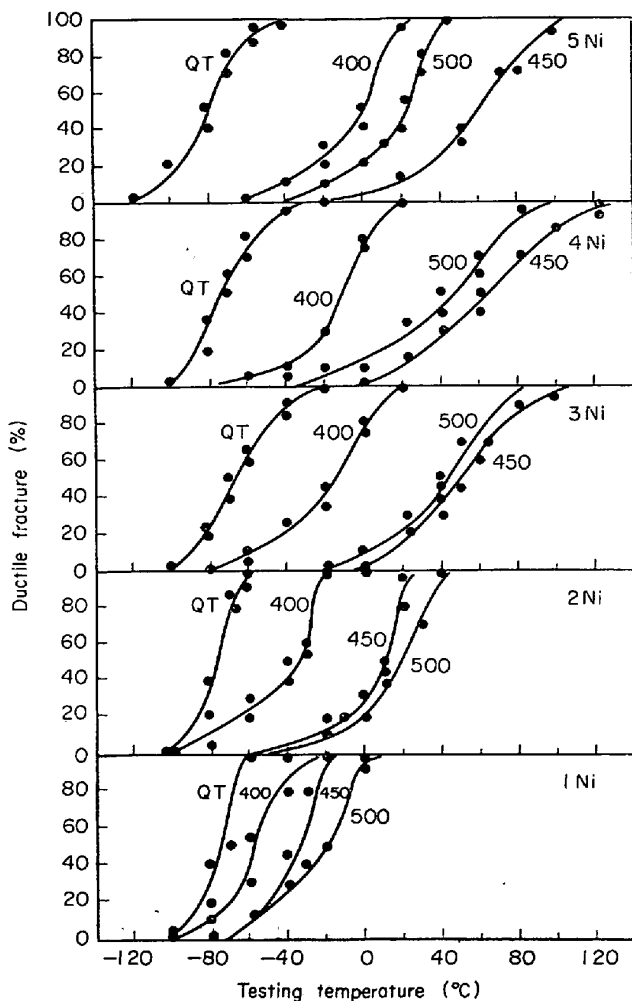


Fig. 6. Result of Charpy impact test after 150hr exposure at 400, 450 and 500°C.

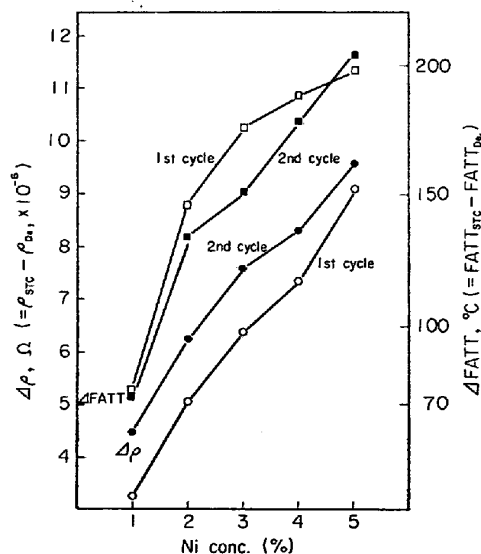


Fig. 7. Relation among the amount of reversible change of resistivity, FATT and Ni content.

化処理によつて析出、凝集、転位の消滅などは進むと考えられる。この状態の試料に 595°C からの Step Cool を

施した場合、炭化物の析出、凝集や転位の消滅が起こると考えられ、それらはすべて自由電子の平均走行距離を長くするため、当然電気抵抗の低下をきたす。本実験においても焼入れ後 620°C で 1hr 焼戻したもの抵抗値は 1 回目の Step Cool によつて大きく低下している。この状態の試験片に 595°C × 1hr の脱ぜい化処理を施し、急冷した場合、マトリックス中の炭化物の凝集、転位の消滅などは引き続き起こるが、同時に凍結空孔の濃度は上昇する。前者は抵抗値の減少につながり、後者は抵抗値の増加の要因となるが、前述のように、595°C から水冷した際の凍結空孔による抵抗値の増加は本実験にみられた増加量とはオーダー的に異なるものであり、また純 Cr 鋼にはほとんど変化がみられないから無視できよう。したがつて最初のぜい化処理によつて低下した電気抵抗値が脱ぜい化処理によつてなぜ増加するかについての推定が必要となる。2 度目のぜい化処理によつて減少する抵抗値は、1 度目と比較して減少量が小さく、後続の脱ぜい化による増加量 (回復量) は 1 度目より大きくなり、いずれの場合の変化量も Ni 量に比例している。こういった事実は以下のことを暗示する。

焼入れ後の焼戻し処理、その後のぜい化処理、脱ぜい化処理中に起こる炭化物の析出、凝集、合金元素のマトリックス中の濃度、転位の再配列、消滅などは不可逆反応であり、いずれも電気抵抗値の減少要因となろう。またこれらの反応は時間とともに指数関数的に減少することは当然である。本実験における 1 回目のぜい化後の抵抗値減少量より 2 回目の減少量の方が小さくなっているのはこの不可逆反応の減少によるものとみてよい。この不可逆な反応は脱ぜい化処理中 (595°C × 1hr 保持) にも起こるであろうが、2 度目の脱ぜい化処理の時の方が 1 度目と比べて反応量が小さいことは考えられ、これが 2 度目の脱ぜい化後の抵抗値増分を大にしている原因とは考えられないだろうか。すなわち、ぜい化処理中には不可逆な反応以外に抵抗値を減少させる可逆的なプロセスが起こっており、脱ぜい化処理を施した場合、可逆的な反応分のみが復元して、抵抗値が増加する。脱ぜい化処理は短時間 (1 hr) であるため、その間に起こつた不可逆反応量は復元量より小さく、全体として抵抗値が増加する。2 回目のぜい化処理によつて再び不可逆、可逆両反応が起こるが、前者は 1 回目の処理時と比べて小さくゆえに全体の電気抵抗値減少量は 1 回目より小さい。これに脱ぜい化処理を施すと、可逆反応量は復元し、その復元による抵抗値増加分は、不可逆反応分 (脱ぜい化処理中の) がますます小さくなっているため、1 回目の復元量と比べて大となる。

それではぜい化-脱ぜい化処理中に起こっている, 電気抵抗値の増加の原因となる可逆反応は何かということになる. この可逆反応は必然的に衝撃遷移温度の可逆変化, Ni 量および破壊形式の可逆的变化と対応しているものでなければならない.

Joshi⁵⁾, Marcus⁶⁾ らによればぜい化により粒界破壊した面の Auger 分析を行なうことによつて, 破面には表面から 50~60 Å の範囲にわたり P や Sn などの不純物元素, Ni や Cr などの溶質元素がマトリックス濃度の数 10~100 倍も濃化していることを証明した.

Joshi⁵⁾らは Auger 分析により界面偏析量と $\Delta FATT$

との関係を調べ, P, Sn, Ni, Cr のいずれかの元素が増えると他元素の偏析量が増加し, 偏析量がふえると $\Delta FATT$ が大きくなることを示した. すなわち界面への偏析が衝撃遷移温度の上昇に結びつく主要支配因子であることを指摘している. この偏析が熱力学的に平衡なのか, 非平衡かは別として, 本実験で得られた結果はぜい化処理によつて Ni, Cr などを含む不純物元素が界面(この場合, 旧オーステナイト粒界, その他の大傾角粒界, 炭化物-マトリックス界面など)に偏析するということを2つの点から示唆していると考えられる. すなわち自由電子の走行の障害となるマトリックス中の溶質原子

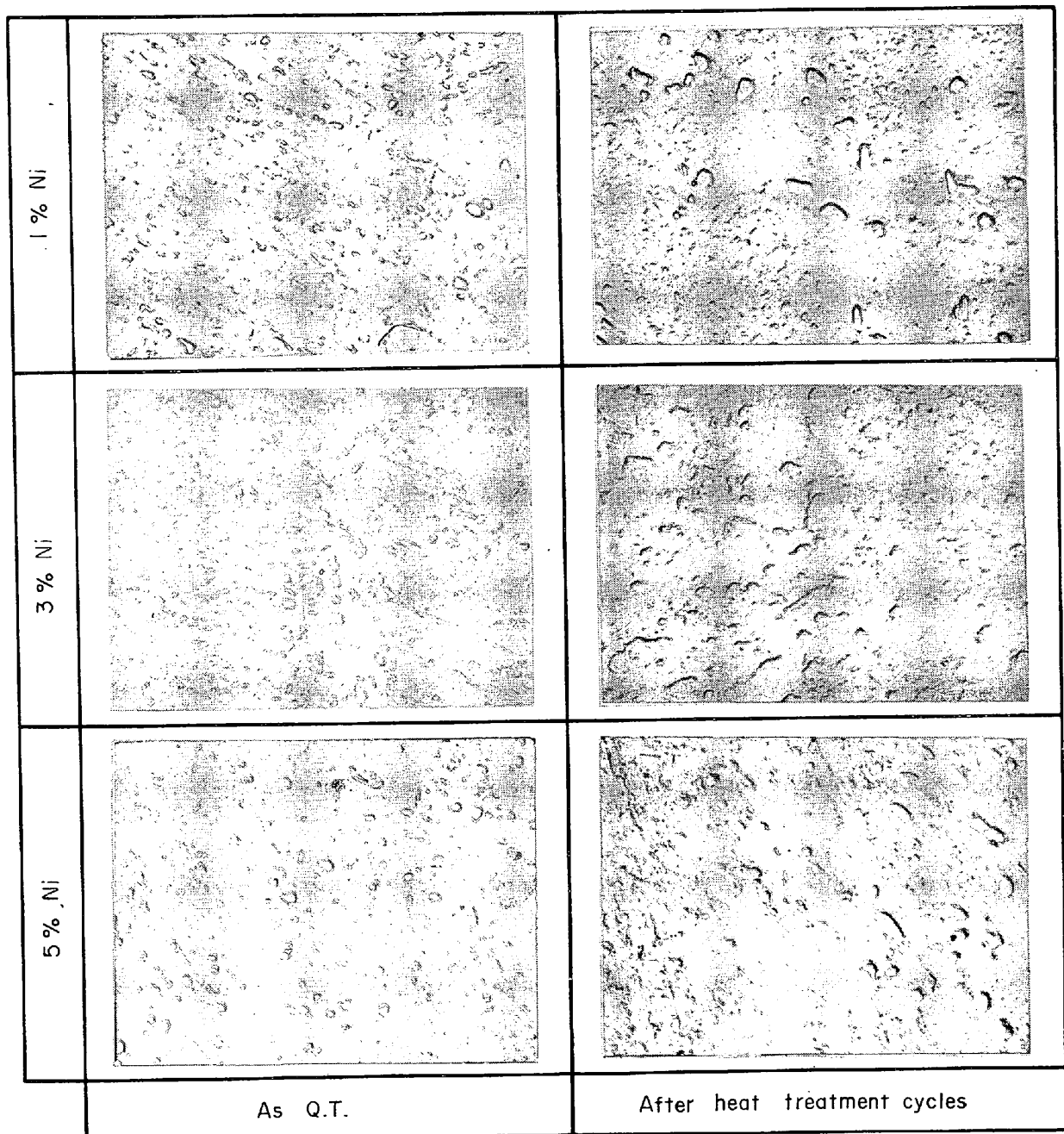


Photo. 4. Structure change during embrittlement and de-embrittlement treatment cycles ($\times 10\,000$).

(不純物元素も含めて) が少なくなること, および大傾角粒界面とその近傍の原子的乱れが偏析によつて少なくなることである. そのほかに実験精度的には問題となるが, 原子空孔濃度の減少, 特に流出場所となる大傾角粒界面近傍の濃度の減少も考えられよう. 残念ながらこのような原子の動きと抵抗値の変化を定量的に対応させることは不可能であるが, 報告されている Auger 分析結果および抵抗値の可逆的变化量と Ni 量, $\Delta FATT$ の可逆变化量, 破壊形式の可逆的变化のよい対応性から上述の推定は妥当といえる.

焼入れ-焼戻し後のぜい化-脱ぜい化の熱履歴中に不可逆な変化が起こっていることの 1 例として, 熱サイクルを与える前と後の組織の変化を電子顕微鏡によつて観察した. Photo. 4 に Q.T ままおよびぜい化-脱ぜい化の熱サイクルを与えた後のレプリカ像を示す. Q.T ままではいずれの鋼種も析出炭化物は微細に分散しているが, 熱サイクルを受けることによつて析出炭化物の量が増加し, かつ凝集粗大化していることが明らかである.

この不可逆変化量は時間とともに指数函数的に減少していくはずであり, 長時間焼戻したものではこの変化量は無視できる程度に減少しよう. すなわち, 前もつてぜい化しない領域で長時間焼戻しを施した場合, その後のぜい化-脱ぜい化サイクル中に起こる不可逆反応量はわずかとなり, 可逆過程のみをとり出すことは可能であろう.

この点について確認するべく, 次のような実験を行なった. まず Fig. 8 に示したシリカチューブ内に, ドリルでせん孔しその中にスポット溶接した電気抵抗試験片を封じ込み, 排気 ($\sim 10^{-5}$ Torr) した後, 600°C に加熱保持した塩浴に挿入して試験片が 600°C に達する時間を測定し, 3 min という結果を得た. 次に本試験に供試した 5 種の試料のうち, もつとも抵抗値の変化の大きかった 5%Ni を選び, 4 本を 600°C で 160hr 焼戻した. (これまでと同様に真空シリカチューブに封じて行なった.) 水冷後, 電気抵抗を測定し, ぜい化前の値とした. 4 本の試料を再びシリカチューブに封じ込み, Step Cool を施しぜい化後の抵抗値を測定した後, 同様に封入後, 各試片を 3 min, 4 min, 6 min, 13 min 間 600°C の塩浴中に浸漬, 水冷した. 試片を取り出し, 各抵抗値を測定し, 次の式により回復率を求めた結果, Fig. 9 に示したように 600°C で 10 min の加熱によつて約 94% の回復を示すことがわかった.

$$\Delta \rho_{\text{recovery}} = \frac{\rho_{\text{De.}} - \rho_{\text{STC}}}{\rho_{\text{Q.T.}} - \rho_{\text{STC}}} \times 100 (\%)$$

$\rho_{\text{Q.T.}}$: ぜい化前の抵抗値 (Ω)

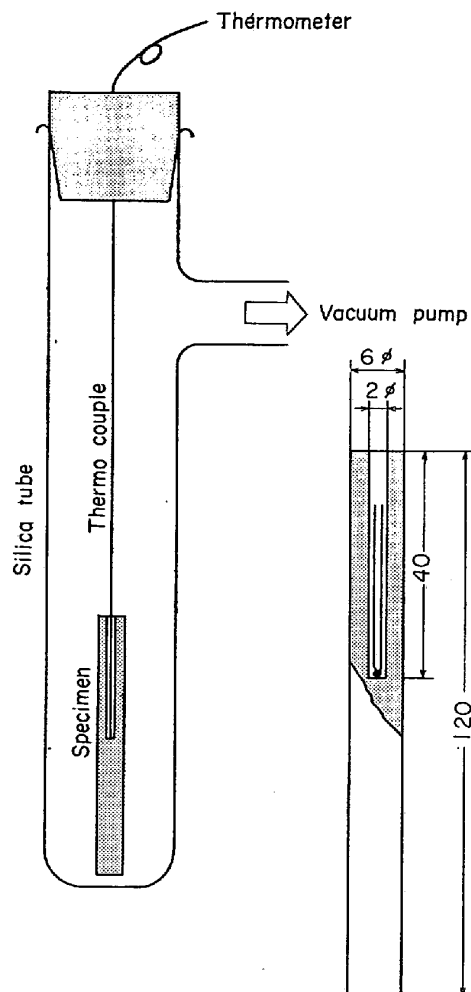


Fig. 8. Apparatus for heating rate calibration for de-embrittlement treatment.

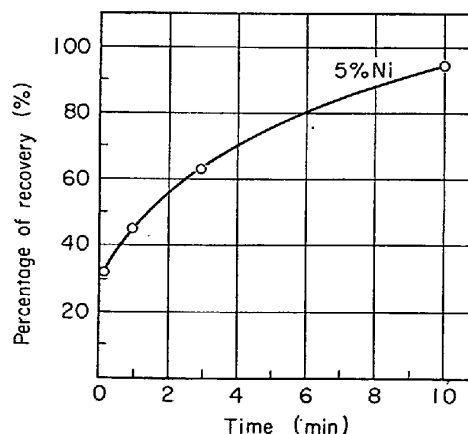


Fig. 9. Recovery (%) of resistivity with de-embrittling time.

ρ_{STC} : ぜい化後の抵抗値 (Ω)

$\rho_{\text{De.}}$: 脱ぜい化後の抵抗値 (Ω)

以上の事実は先に述べた熱サイクル中に起こる抵抗値の変化が可逆, 不可逆の二者に分離され, 可逆的变化量が

直接、可逆性の焼もどしぜい化に関係していることを示すものである。また、この可逆変化量は Ni 量に比例しており、 $\Delta FATT$ の可逆変化量も Ni 量に比例し、かつ破壊形式も可逆的であることから、Ni 原子自身がぜい化中に起こる可逆反応に関与していると考えられる。

4.2 等温ぜい化処理によるぜい化挙動について

3.2 で述べたように等温ぜい化処理によっても Ni 量が増加するに従ってぜい化度は大きくなる。Table 6 に示した $\Delta FATT$ を縦軸にとり、横軸に処理時間をとって対数プロットしたものを Fig. 10 に示した。また、こ

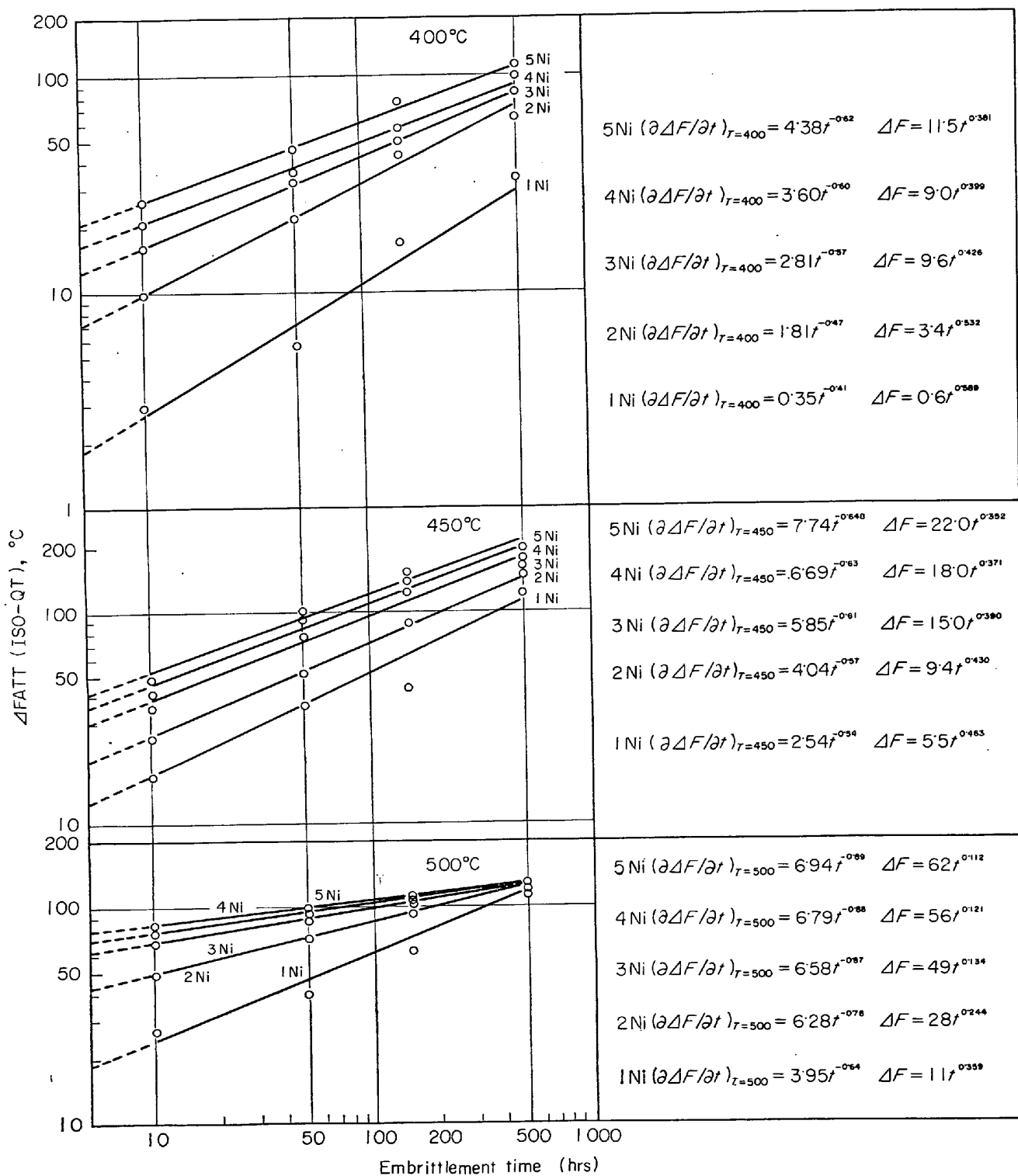


Fig. 10. Effect of Ni content, holding time and temperature on the rate of shift of impact transition temperature.

これらのプロットから得た ΔF_{ATT} と処理時間の関係およびぜい化速度を図中にあわせて示した。これらからいえることは、温度が高く、かつ Ni 量が高いほどぜい化速度は大であり、500°C では 150hr の処理で、ほぼ飽和状態に達しているのに対し、450, 400°C ではまだぜい化が進行しており、2%Ni 以上の場合は 450°C で 500hr 処理したものの脆化度が最大となる。ただ、この場合 500°C で長時間保持したものは若干基地鉄自体の変化（例えば焼戻し反応の進行）あるいは Over-aging 的な反応が起こっているとも考えられ、真の FATT（これらの影響が皆無の場合の）を示しているかどうかの問題はあろう。

恒温ぜい化の 1 つの特長として縦軸に処理温度、横軸に処理時間を取り、得られた FATT をプロットし、等しい FATT を結んだ場合、鋼の変態曲線のような C 型曲線を示すということが認められており¹³⁾¹⁴⁾、対象とする鋼種によつて異なるが、C 型の凸部は 500~525°C であり、処理時間の経過に従つて低温側に移動する。この機構について明瞭に述べたものはないが、鋼の変態曲線のごとく、拡散速度と他のもう 1 つの低温での支配因子の相乗効果と推定することは妥当である。

鋼の焼もどしぜい化機構については古くから数多く提唱されており、代表的なものをあげれば (1) 粒界への板状炭化物析出説¹⁵⁾、(2) 粒界での二次元相析出説¹⁶⁾、(3) 平衡偏析説¹⁷⁾、(4) 二重偏析説¹⁸⁾、(5) 平衡-非平衡偏析組合せ説⁵⁾、などがある。

(1) についてはすでに高性能の電子顕微鏡観察により否定されており、(2) も Auger 分析結果による界面での偏析成分比からその可能性はないと考えられている⁵⁾。CAPUS の主張による (4) の二重偏析説も Auger 分析によつて Ni や Cr などの合金元素はオーステナイト化温度で粒界に偏析しておらず^{2)~7)}、ぜい化温度範囲で他の不純物元素と同様に可逆的な界面偏析挙動を示すということが明らかにされ、否定的である。結局、現状では MCLEAN による (3) の平衡偏析説か、最近になつて提唱された (5) の平衡-非平衡偏析組合せ説が残るのであるが、両者ともまだ決定的ではない。すなわち、平衡偏析のみを考えると、(i) 合金元素と不純物元素の共存の必要性、(ii) 例えば HONDROS の実験によれば Fe-P 系では偏析によつて低下すると考えられる界面エネルギーの低下量に限度があり、GIBBS の平衡吸着式に従わない⁵⁾、(iii) JOSHI らの Auger 分析による詳細な界面偏析元素および濃度の検討の結果、界面エネルギーの低下量を偏析のための駆動力とするにはあまりにも小さいとされている⁵⁾。(iv) P, Sn などの不純物元素が存在しない場合、

Ni や Cr は偏析していない⁵⁾、などの点の説明が不十分となる。しかし (iv) については R. VISWANATHAN²⁾ は Ni-Cr-C 鋼において P が含まれていないにもかかわらず、高濃度の Ni 偏析を Auger 分析により確認しており、混乱している。JOSHI⁵⁾ らによる平衡-非平衡偏析の組み合わせでは、不純物の平衡偏析に加えて合金元素と原子空孔との結合拡散による非平衡偏析を考慮することによつて、上述の平衡偏析説の不備を補なおうとしており、かなり合理的に説明できるが、まだ定性的な面の多いことは否めない。

等ぜい化曲線が C 型を示す点については、上述の (3)、(5) のいずれの機構によつても説明が可能であろう。例えば平衡偏析説では MCLEAN の導いた界面平衡偏析濃度に関する次式より、偏析量は温度の上昇によつて指数函数的に減少すること、逆に原子の拡散速度は温度の上昇にともなつて指数函数的に増加することから、両因子の相乗効果によつて

$$C_b^B = \frac{C^B \exp\left(\frac{Q}{KT}\right)}{1 + C^B \exp\left(\frac{Q}{KT}\right)}$$

C^B : 溶質 B の Bulk 濃度

C_b^B : 粒界での溶質 B の濃度

Q : 吸着のための活性化エネルギー

C 型曲線を示すであろう。また JOSHI らの説では不純物の平衡偏析に加えて、ぜい化温度域での原子空孔と合金元素対の界面への非平衡的な up-hill 拡散機構を考えているのであるから、二因子の相乗効果という点では同じであろう。

いま Fe-P の二元系を考え、MCLEAN の式に適当な数値を与え、温度と界面偏析濃度の関係を図示すれば Fig. 11

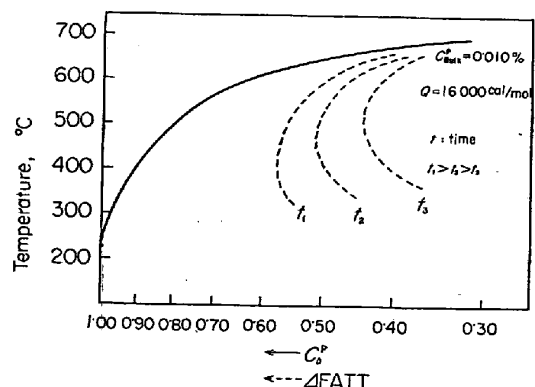


Fig. 11. Relation between solute concentration at the grain boundary and temperature (solid curve), and imagined relation between ΔF_{ATT} (isothermal) and temperature (dotted curve).

のような曲線が得られる。式中の Q としては HONDROS によつて直接求められた値を利用した。4.1 で述べた抵抗値の可逆変化量, $\Delta FATT$ の可逆変化量, Ni 量および破壊形態の可逆的变化のよい対応性から考えて, 恒温ぜい化処理による界面偏析量と $\Delta FATT$ との間に比例関係が成立つと仮定すれば, Fig. 11 の横軸の濃度のかわりに $\Delta FATT$ をおきかえることによつて, 図中の点線のごときC型の曲線が得られよう。処理時間が長くなるに従つてまた不純物元素量 (合金元素も含めて) の増加に従つてC曲線は左側に移動し, かつC曲線の凸部の温度は低温側に動くであろう。この考え方で, 本実験で得ら

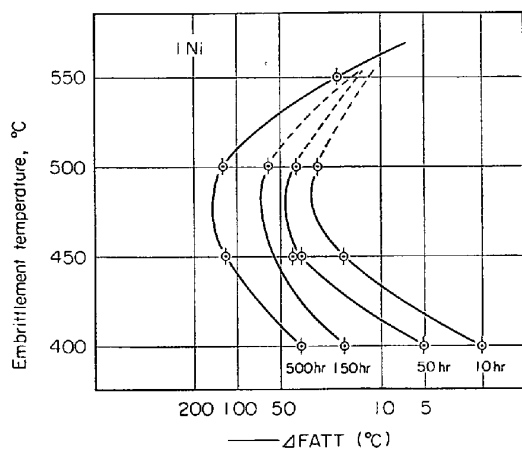


Fig. 12. "C-curve" relation between $\Delta FATT$ and embrittlement temperature (1Ni).

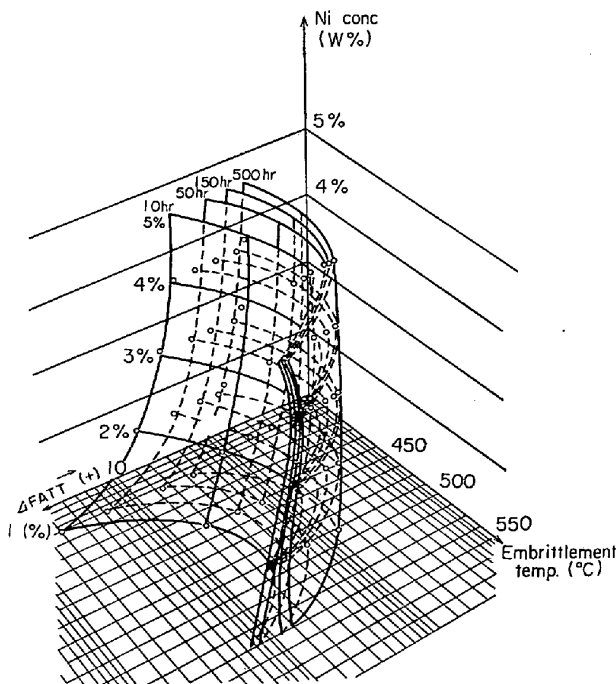


Fig. 13. Three-dimensional representation of the relation among Ni content, embrittlement temperature and $\Delta FATT$.

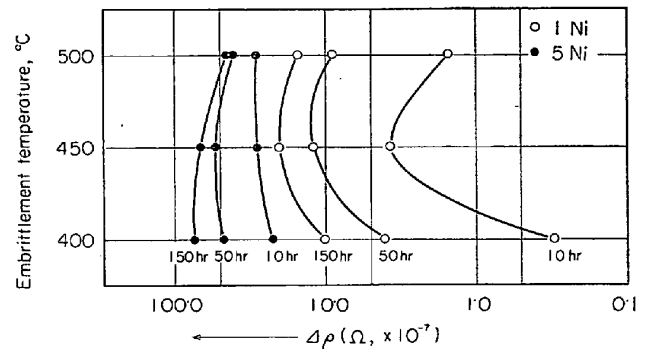


Fig. 14. Reversible change of resistivity due to isothermal embrittlement and de-embrittlement treatment.

れた $\Delta FATT$ を図示したのが Fig. 12 および 13 であり, 上述の傾向を示している。

また, 電気抵抗試験片につき恒温ぜい化処理を施した後, $595^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ の De 処理を行ない, ρ の可逆変化量, $\Delta\rho$ を求めたが, FATT の変化と類似した変化を示した。ただし, 電気抵抗値の場合は脱ぜい化処理を施しているが, FATT についてはぜい化処理後, 脱ぜい化処理を施していないため, 前述の (STC-De) サイクルと同じ取り扱いはできないであろう。

しかし, 上述の要領でプロットすると長時間のぜい化処理で低温側の $\Delta\rho$ が大きくなり, 定性的に FATT の変化とよく対応することがわかった。1例として 1Ni および 5Ni についての $\Delta\rho$ と処理時間の関係を Fig. 14 に示した。

5. 結 論

以上の結果をまとめると次のことがいえる。

(1) 従来, 焼もどしぜい化現象は電気抵抗値のような物性値の変化をともしない, とされていたが, ぜい化-脱ぜい化サイクルにより, 抵抗値は可逆的に変化する。

(2) 電気抵抗値の変化には不可逆な要素と可逆な要素があり, 前者は焼戻反応の進行によるものであり後者がぜい化現象と対応する。

(3) ぜい化しない高温領域で長時間焼戻しを施した場合, 不可逆な抵抗値の変化は無視できるようになり, 可逆変化量のみをとり出すことが可能である。

(4) ぜい化-脱ぜい化サイクルによる抵抗値の可逆変化量は Ni 量の増加にともなつて大となり, 衝撃遷移温度の可逆変化量, $\Delta FATT$ とよく対応する。

また, 破面形態も劈開破壊-粒界破壊の可逆変化を示す。ただし, 2~5%Ni 鋼では2度目のぜい化処理により, 前オーステナイト粒界より小さい単位 (例えば bun-

dle 粒界)の界面破壊への移行がみられた。

(5) 恒温ぜい化処理によつても Ni 量が高いほどぜい化度およびぜい化速度は大きい。

(6) 恒温ぜい化処理温度と $\Delta FATT$ の半対数プロットでは C 型曲線を示し、処理時間が長くなるに従つて、また Ni 量が増加するに従つて C 型の凸部が低温側に移行する傾向がみられる。高温側ではぜい化速度が大きく、ある時間で飽和する。

(7) 恒温ぜい化処理による電気抵抗値の可逆変化量も C 型曲線を示す。

終わりに臨み、本論文の発表を許可された日本製鋼所室蘭製作所長梶原昌夫氏、同所研究所長渡辺十郎博士、ならびに本実験を通じて有益な御助言をいただいた同所研究所主任大西敬三博士に深謝するとともに、実際に実験に携わつた同所研究所金谷勝氏、田口敏文氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 例えば C. J. McMAHON Jr.: ASTM STP, 407 (1967), p. 127~167
- 2) R. VISWANATHAN: Met. Trans., 2 (1971) Mar., p. 809~815
- 3) H. L. MARCUS, et al.: Trans. AIME, 245 (1969) Feb., p. 1664~1666
- 4) R. VISWANATHAN et al.: Met. Trans., 3 (1972) Feb., p. 459~468
- 5) A. JOSHI, et al.: ASTM STP, 499 (1971), p. 59~89
- 6) H. L. MARCUS, et al.: ASTM STP, 499 (1971) p. 90~103
- 7) B. J. SCHULZ: ASTM STP, 499 (1971), p. 104~135
- 8) 例えば J. R. Low Jr.: Trans. AIME, 241 (1969) Jan., p. 14~24
- 9) 例えば B. C. WOODFINE: JISI, 173 (1953), p. 229~240
- 10) 例えば J. M. CAPUS: JISI, 200(1962), p. 922~927
- 11) M. SZCZPEANSKI: The Brittleness of Steel (1963) [John Wiley & Sons Inc.]
- 12) G. C. GOULD: ASTM STP, 407 (1967), p. 90~105
- 13) A. E. POWERS: JISI, 186 (1957), p. 323
- 14) J. H. HOLLOMON: Trans. ASME, 36 (1946), p. 473~540
- 15) R. G. C. HILL: Metal Treatment, 29 (1962), p. 301~306
- 16) E. W. HART: Scripta Metallurgica, 2 (1968),

p. 179~182

- 17) D. MCLEAN et al.: JISI, 158 (1948), p. 169~177
- 18) J. M. CAPUS: ASTM STP, 407 (1967), p. 3~19
- 19) E. D. HONDROS: Journal, Australian Institute of Metals, (1970), p. 77~100
- 20) E. D. HONDROS: Proc. Roy. Soc., 286 (1965), p. 479~498

討 論

【質問 1】 新日鉄・基礎研 森川博文

脱ぜい化処理による靱化と電気抵抗の増加が非常によく対応するという研究結果を示されましたが、電気抵抗増加と靱化の対応の具体的な内容をお聞きたい。

【回答】 具体的な対応の内容の直接的な証明は不可能であるが推定はできる。本文中で述べたように 1) 抵抗値の可逆変化量が Ni 量、衝撃遷移温度の可逆変化量とよく対応していること、2) 劈開-粒界という破壊形式の可逆的な変化とも対応していること、3) JOSHI らが Ni-Cr 鋼の破面の Auger 分析により、ぜい化した場合 Ni, Cr, P, Sn などの元素が数 $10\text{\AA}$ の範囲にわたつてマトリックス濃度の数 10~100 倍も濃化しており、界面偏析量の増加とともに $\Delta FATT$ が増加すること、P, Sn, Ni, Cr のうちいずれかの元素が増えると他元素の偏析量が増加すること、などから推定すれば Ni, Cr その他の不純物元素があらゆる界面に偏析することによつてマトリックス中の溶質原子が少なくなること、大傾角粒界とその近傍の原子的乱れが偏析により少なくなること、界面近傍の空孔濃度の減少も一部加担すること、によつて電子の平均走行距離が長くなるため抵抗値は減少し、靱化処理によつてその逆の過程が起り、抵抗値が増加すると考えられる。

【質問 2】 新日鉄・基礎研 上野正勝

① ρ の変化は不純物 (S, P, Sb など) を添加したものに限つて現れる現象であるのか。

② $\Delta FATT$ と $\Delta\rho$ との間により相関があるのには興味を持った。

【回答】

本実験では Ni 量のみを変化させただけで、不純物量の変化はない。不純物量を増加させた場合は ρ のより大きな変化が期待できるが、逆に添加しない場合は測定精度にひつかかる恐れがある。今後、いろいろ変化させてやつてみたい。

【質問 3】

破面観察で、粒界割れを γ 粒界と判断する根拠は？。

【回答】

走査電顕による粒度と前- γ 粒度が一致すること、破面に Ni メッキを施して断面を観察した結果、クラックが前オーステナイト粒界に沿っていることから前- γ 粒界割れと判断した。ただし、2 回目のサイクルでの破壊の界面は何かまだ確認していない。