

技術報告

UDC 669.15'24'26-194.2 : 669.14.018.29 : 621.785.72.019 : 539.56

Ni-Cr 鋼の高温焼戻し脆性におよぼす不純物元素の影響*

中村正久**・坂木庸晃***・篠崎宗助****

Effect of Impurity Elements on Temper Embrittlement of Nickel-Chromium Steels

Tadahisa NAKAMURA, Tsuneaki SAKAKI, and Sohsuke SHINOZAKI

Synopsis:

Temper embrittlement of the nickel-chromium steels containing P, As, Sb, Sn, or Mo has been investigated. The impact properties of the non-embrittled steels quenched after tempering and of the embrittled steels step-cooled following tempering were studied by the instrumented Charpy test.

Susceptibility to temper embrittlement was measured by comparing the transition temperature and the effective surface energy of nonembrittled steels and the step-cooled steels. The embrittling treatment applied to steels with Sb, P or Sn caused very much increase in transition temperature, but the same treatment applied to the steels with As or Mo caused less increase in transition temperature. The mechanical properties of the steels embrittled by step cooling were characterized by the low fracture load, low effective surface energy and the small deflection of the specimen to fracture.

The fracture mode of the step-cooled or the non-embrittled steels tested at low temperatures was of intergranular along the prior austenite grain boundary or of quasi-cleavage respectively.

The technique of Ion Micro spectroscopy and the Auger electron spectroscopy used to study the segregation of impurity elements to prior austenite grain boundaries, and it was found that Sb, P and Sn segregated at grain boundaries during tempering of the steels containing Sb, P or Sn.

1. 緒 言

Ni-Cr 鋼に現われる高温焼戻し脆性については古くから多くの研究が積み重ねられており、不純物元素として含まれる Sb, P, Sn, As と Ni, Cr, C の相乗効果によつて、高温焼戻し脆性が生ずることが確かめられている。この研究においては、Ni-Cr 鋼に Sb, P, Sn, As, Mo を添加した材料を作り、脆化状態および非脆化状態における機械的性質を計装化シャルピー試験によつて把握するとともに、最近新たな微量分析の手段として開発されたイオンマイクロアナライザーおよびオージェ電子分光を用いて、粒界に偏析した元素を分析することを試みた。

2. 試料の作成と実験方法

2.1 試料の溶解と熱処理

市販の Ni-Cr 鋼 (SNC 3) を母材として真空溶解炉

の中で再溶解し、Si 脱酸をほどこし、P, As, Sb, Sn (各々 0.03 at% 配合) または Mo (0.3 at% 配合) を添加した材料を溶製した。溶解後の化学組成は Table 1 に示したとおりである。1 番の材料は添加元素を加えずに再溶解と Si 脱酸をほどこしたものの、2~6 番の材料は P, As, Sb, Sn または Mo をそれぞれ添加したものである。P, As, Sn, Mo はほぼ配合量どおりの濃度になっており、Sb だけは配合量の 60% の歩留りであった。2~6 番の材料に含まれている As, Sb, Sn, Mo については溶解のときに添加した元素についてのみ分析を行なつたが、分析しなかつた元素については、1 番の材料に含まれている濃度と同程度の濃度の As, Sb, Sn, Mo が含まれていると考えられる。

溶解した鋼塊から熱間加工によつて 15 mm ϕ の丸棒を作り、この丸棒から JIS 2 号 V ノッチシャルピー試験片およびイオンマイクロアナライザー用およびオージェ電子用の小型切欠き付試験片を切り出した。加工済み

* 昭和 48 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 9 月 9 日受付 (Received Sept. 9, 1974)

** 東京工業大学工学部 工博 (Tokyo Institute of Technology, 2-12, Ookayama, Meguro Tokyo 152)

*** 東京都立大学工学部 工博 (Tokyo Metropolitan University, 2-1, Fukasawa, Setagaya Tokyo 158)

**** 日産自動車(株) (Nissan Motor Corp.)

Table 1. Chemical analysis of the steels.

Steel	C	Si	Mn	S	Ni	Cr	P	As	Sb	Sn	Mo
1	0.380	0.58	0.31	0.005	3.19	0.71	0.005	0.008	0.0014	0.007	0.03
2	0.372	0.54	0.46	0.006	3.26	0.72	0.023	—	—	—	—
3	0.366	0.57	0.23	0.005	3.21	0.72	0.007	0.046	—	—	—
4	0.378	0.53	0.25	0.006	3.19	0.72	0.005	—	0.040	—	—
5	0.370	0.55	0.25	0.005	3.21	0.72	0.004	—	—	0.072	—
6	0.371	0.55	0.29	0.006	3.19	0.72	0.005	—	—	—	0.55

の試験片を 815°C に 15 min 保持してオーステナイト化したのち油焼入れをほどこし、その後 650°C において 1 hr 焼戻しして油冷した。試験片の半数はここまでの処理をほどこした。今後これらを非脆化材と呼ぶことにする。残りの半数は 650°C で 1 hr 焼戻し後 595°C から 465°C までの間を段階的に冷却し、高温焼戻し脆性を顕著に生ぜしめた¹⁾。この材料を以後ステップクール材と呼ぶ。

2.2 シャルピー試験

熱処理済みの V ノッチシャルピー試験片を用いて衝撃試験を行なった。用いた試験機は容量 30 kgm の計装化シャルピー試験機で、吸収エネルギーのみならず荷重-時間曲線もあわせて求め、破壊荷重、破壊開始に到るまでの試験片の変形を求め、破壊靱性値、粒界破壊における有効表面エネルギーを求める手段とした。試験温度は材料の性質に応じて、-196°C から 700°C の間で適宜選んだ。試験後、破断面を走査電顕を用いて観察した。

2.3 粒界偏析元素の分析

最近開発されたイオンマイクロアナライザー（以下 IMA と略称する）を用いて焼戻し脆化した材料の粒界に偏析しているといわれている元素の分析を試みた。市販の IMA は試験片の破断装置をもっていないため、手製の破断装置を作つて実験を行なった。試験片をこの破断装置に装填したあと IMA の本体と直結して高真空中に引き、およそ -100°C まで冷却したのち試験片を破断し、3~5 min 後に分析を開始した。試験片を破断するときの真空度は $1.2 \sim 3.0 \times 10^{-6}$ Torr、分析時は 2.6×10^{-7} Torr であった。IMA による分析条件について述べると、1 次イオンとしては $^{16}\text{O}^+$ を用い、1 次イオン加速電圧は 8 keV、1 次イオン電流は 1×10^{-9} A、試料表面における 1 次イオンビーム径は 500 μ であつて、試料表面層のスputtering 速度は 1 Å/min であつた。試料表面から発生する 2 次イオンのうち正のイオンを取り出して、2 次イオン加速電圧 3 kV を加えて検出器の方へ導いた。

またオージェ電子分光による粒界偏析元素の分析もあわせて行なった。この場合も、高真空中で試験片をベ

キングし、液体窒素を用いて -150°C に冷却したのち、破断し直ちにオージェ電子分光による分析を行なった。また Ar イオンによるスパッタリングによつて表面層を順次除去し、深さ方向における不純物元素の分布を調べた。分析はエキサイタービーム電圧 3 kV の条件で行なった。

3. 実験結果

3.1 靱性-脆性遷移温度におよぼす添加元素の影響

添加元素を加えなかつた材料のシャルピー試験の結果を Fig. 1 に示す。同図(a)は吸収エネルギーと温度の関係を示し、(b)は繊維状破面の割合と温度の関係を示

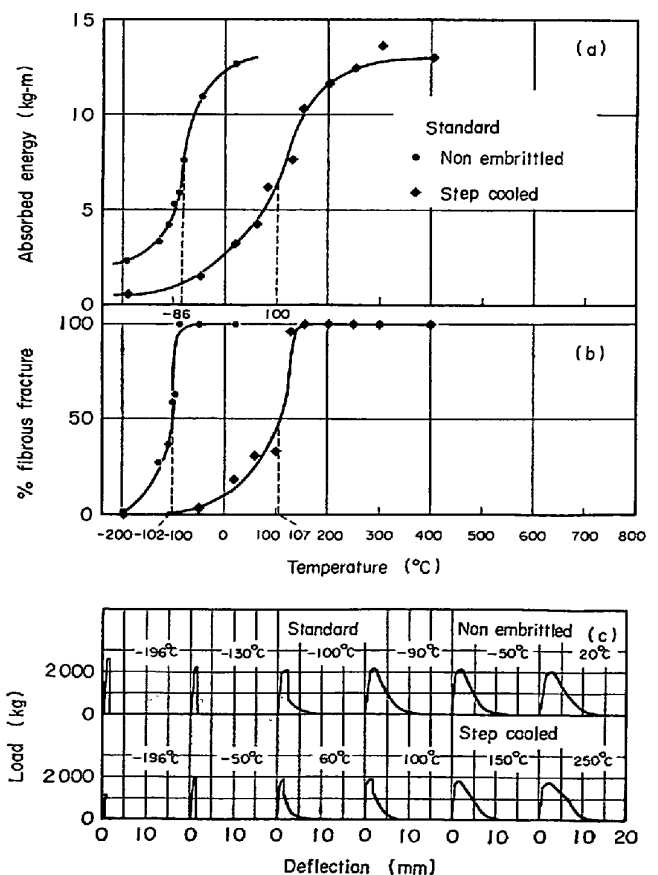


Fig. 1. (a) and (b) are Charpy impact properties of the standard steel. (c) is load-deflection curves of Charpy test.

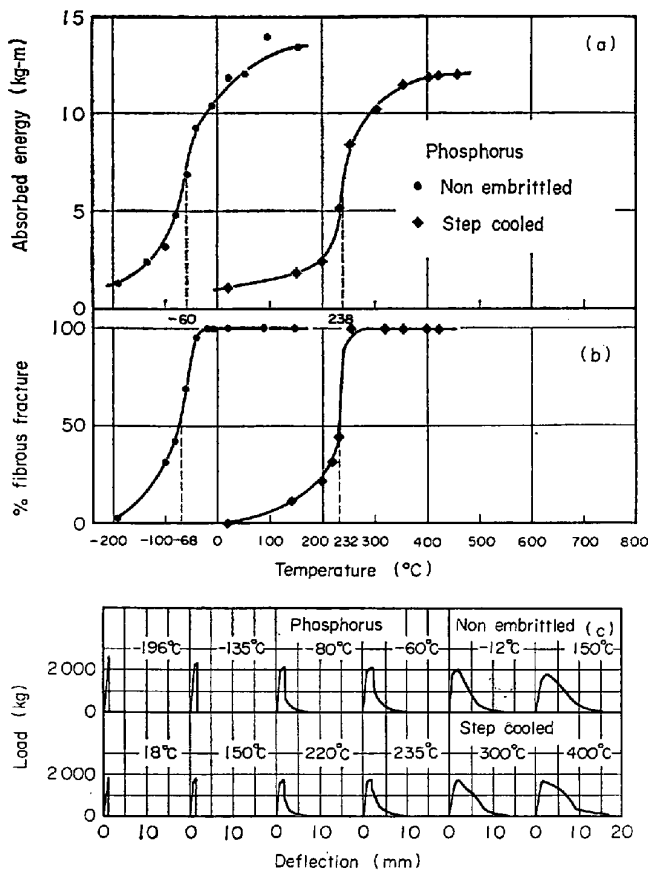


Fig. 2. (a) and (b) are Charpy impact properties of the steel containing phosphorus. (c) is load-deflection curves of Charpy test.

す。(c)は荷重-変位曲線(荷重-時間曲線から求めたもの)のうちの代表的なものをあらわしている。この材料の靱性-脆性遷移温度についてみると、非脆化材の $Tr_{1/2max}$ は $-86^{\circ}C$ 、ステップクール材のそれは $100^{\circ}C$ であつて、ステップクールによつて $Tr_{1/2max}$ は $186^{\circ}C$ 上昇している。また非脆化材の Tr_s は $-102^{\circ}C$ 、ステップクール材のそれは $107^{\circ}C$ であつて、ステップクールによつて $209^{\circ}C$ 上昇している。荷重-変位曲線についてみると、非脆化材では破壊荷重 (Fig. 8 参照) が試験温度の低下とともに少し上昇し、およそ 2300 kg ほどであるが、ステップクール材においては低温における破壊荷重が低下する (およそ 1200 kg) ことがわかる。

P を添加した材料のシャルピー試験の結果は Fig. 2 に示すように、ステップクールによる遷移温度の上昇が著しく $Tr_{1/2max}$ は $238^{\circ}C$ で、非脆化材の $Tr_{1/2max}$ ($-60^{\circ}C$) に比較して $298^{\circ}C$ 上昇しており、 Tr_s についても同様に $300^{\circ}C$ の上昇がみられる。As を添加した場合は、無添加材に比較して、非脆化材および脆化材ともに遷移温度が $20^{\circ}C$ ほど低い。化学分析の結果によれば As は配合量どおり残留しており、とくに歩留りが悪

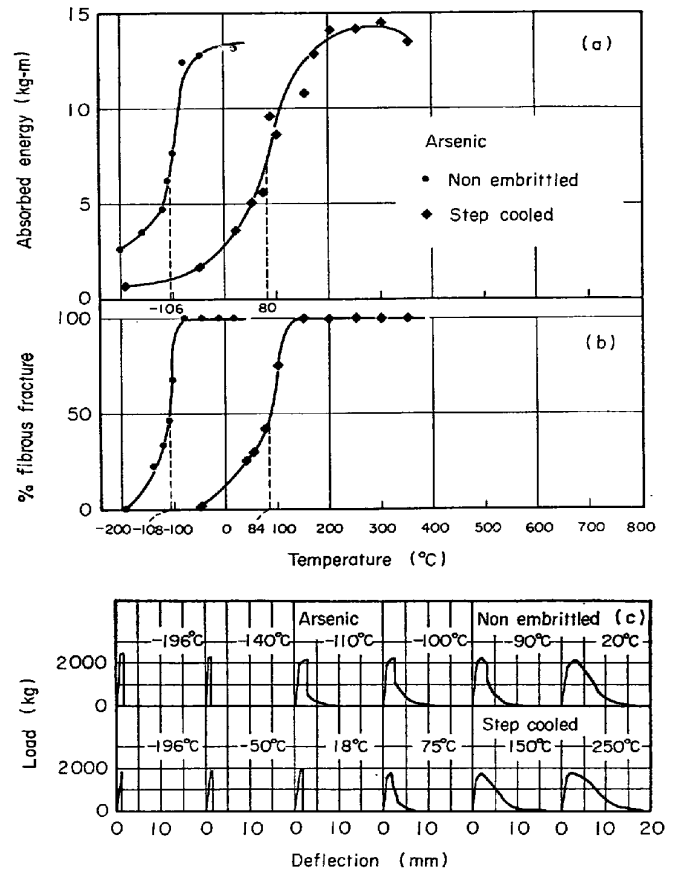


Fig. 3. (a) and (b) are Charpy impact properties of the steel containing arsenic. (c) is load-deflection curves of Charpy test.

いということは認められなかつた。ステップクールによつて脆化させた場合、高温焼戻し脆性におよぼす As の影響が小さいことはこの実験ばかりでなく、従来の報告¹⁾にも見うけられる。Sb を添加した材料ではステップクールによつて遷移温度が $600^{\circ}C \sim 700^{\circ}C$ ほど上昇し、荷重-変位曲線の上では破壊荷重が極めて低く 800 kg である。

Sn も高温焼戻し脆性を著しく促進し、ステップクールによつて遷移温度がおよそ $250^{\circ}C$ 高くなつてゐる。また脆化材の破壊荷重も低温においては低く 950 kg である。Mo 添加材においては、ステップクールによる遷移温度の上昇分が少いのみではなく、無添加材の遷移温度に比較しておよそ $40^{\circ}C$ 低温であつた。以上の結果からステップクールによつて焼戻し脆性で著しくあらわれる元素は Sb であり、P と Sn がこれに次ぎ、As は助長せず、Mo は脆化を抑制していることが知られる。

3.2 破壊荷重および変位

鋼材の衝撃試験を行なうに際して、単に吸収エネルギーを求めるのみではなく、計装化シャルピー試験によりその材料の降伏荷重、破壊荷重および破壊に到るまでの

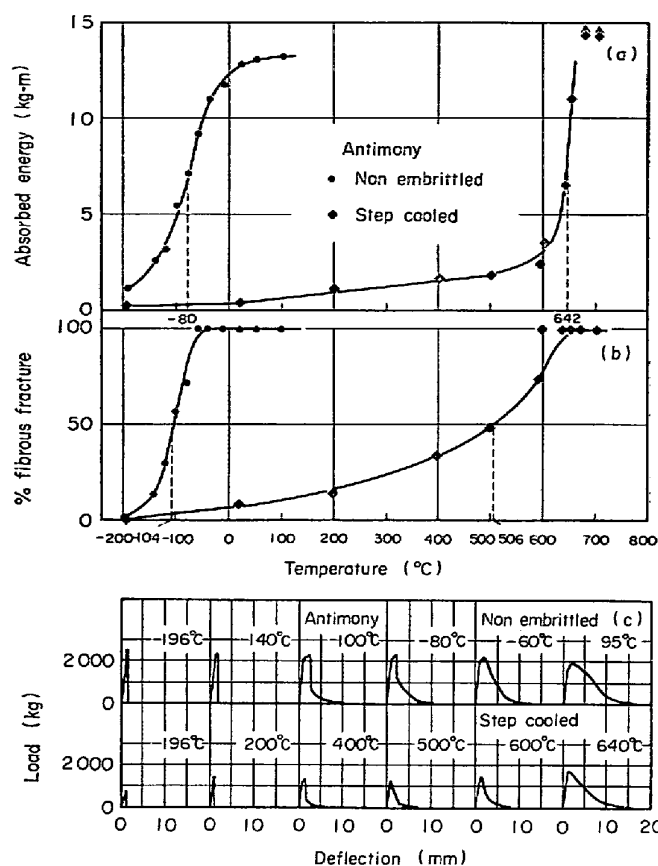


Fig. 4. (a) and (b) are Charpy impact properties of the steel containing antimony. (c) is load-deflection curves of Charpy test.

試験片の変位を求めれば、その材料の性質をより詳細に知ることが可能となる。

計装化シャルピーによつて求められる荷重-変位曲線の模式図を Fig. 7 に示す。破壊荷重を同図に示した L にとり、破壊に到るまでの変位を D にとつて、荷重-変位曲線から L と D を求め高温焼戻し脆化材の特徴を調べた。なお試験温度が高くて Fig. 7 の右端に示したような曲線が記録された場合は L と D は求められずその材料は十分靱性に富んでいると見なした。

シャルピー試験片を切欠き付き試験片の3点曲げの問題とみなすと、破壊靱性値は BUECKNER¹⁴⁾の式にしたがつて $K_{IC} = 3Lg(a/h)/(h-a)^{3/2}t$ であたえられる。ここで L は破壊時の荷重、 $2l$ は支点間の距離、 h は試験片の幅、 a は切欠きの深さ、 t は板厚、 $g(a/h)$ は補正係数でこの場合は 0.6 である。この K_{IC} を IRWIN の考え¹⁵⁾にしたがつて有効表面エネルギー γ_s に結びつけると $\gamma_s = K_{IC}^2/(2E)$ という式であたえられる。ここで E はヤング率である。シャルピー試験片の場合、板厚は十分厚いが板幅が短いことと切欠きが鋭くないためにこのような式を適用して K_{IC} , γ_s を求めても正確さにおい

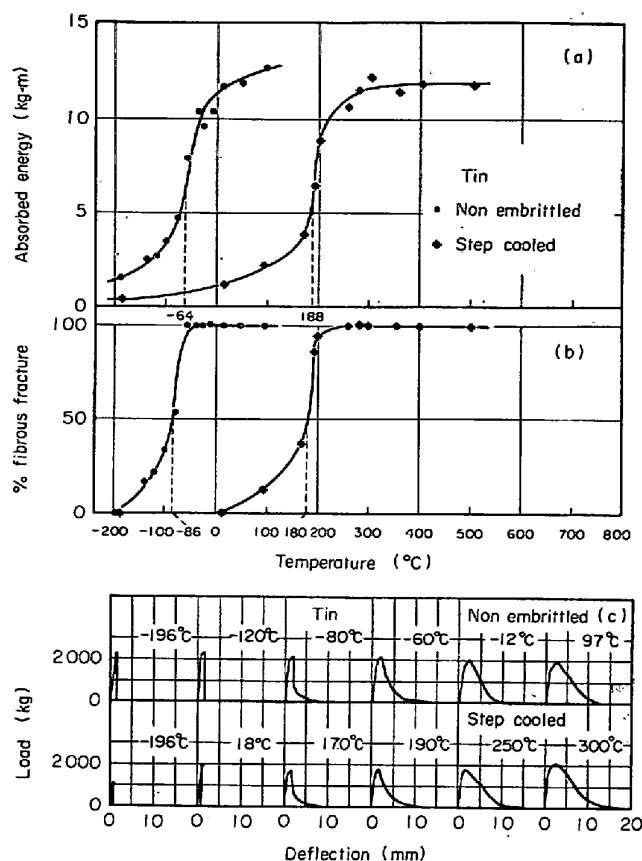


Fig. 5. (a) and (b) are Charpy impact properties of the steel containing tin. (c) is load-deflection curves of Charpy test.

て欠ける点がある。しかしながら焼戻し脆性の特徴をとらえることはできると思われる。Fig. 8 は計装化シャルピー試験で求められた荷重-変位曲線から求めた破壊荷重と破壊に到るまでの試験片の変位および上記の考え方にしたがつて破壊時の有効表面エネルギー γ_s を求め、これを図示したものである。非脆化材の場合、低温においては破壊荷重が高く約 2500 kg, γ_s は 38×10^6 erg/cm², 試験片の変位は 0.9 mm 程度であつて、温度の上昇とともに変位が増加し吸収エネルギーの増加の原因となつている。ステップクール材の場合は低温における破壊荷重が著しく低く 1000 kg 程度になり、 γ_s も 7×10^6 erg/cm² まで低下している。また変位も僅少で 0.5 mm ほどであつた。この傾向は Sb 添加材において最も顕著に現われ、Sn 添加材と P 添加材がこれに次ぎ、As 添加材は無添加材と同様の挙動を示した。Fig. 9 は破壊荷重と変位の関係をプロットしたもので、ステップクール材は低荷重かつ小さな変位のもとで破壊し、これが高温焼戻し脆性の特徴であるといえる。

3.3 破面の観察

低温で試験した試験片の破面の観察を行なつた。急冷

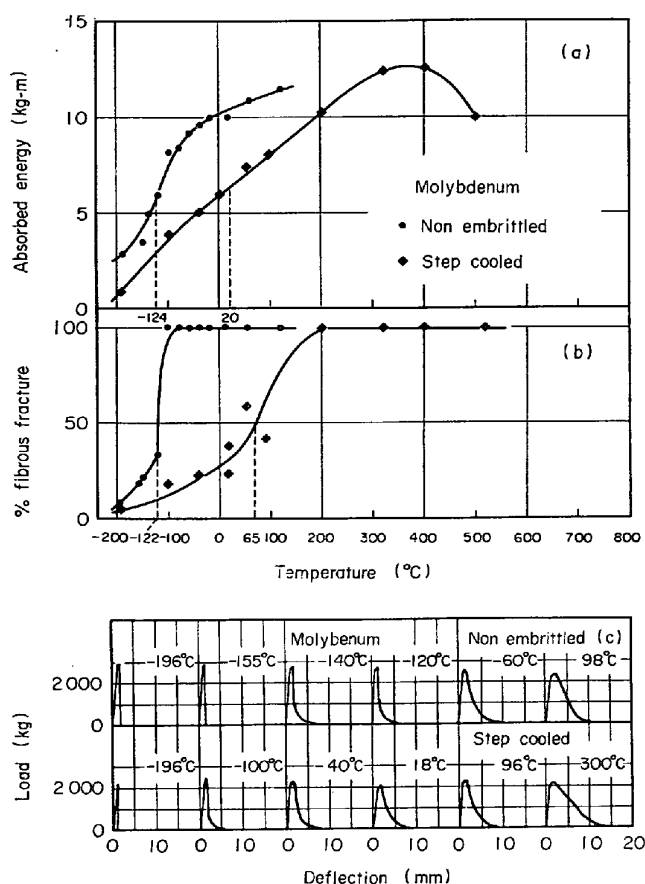


Fig. 6. (a) and (b) are Charpy impact properties of the steel containing molybdenum. (c) is load-deflection curves of Charpy test.

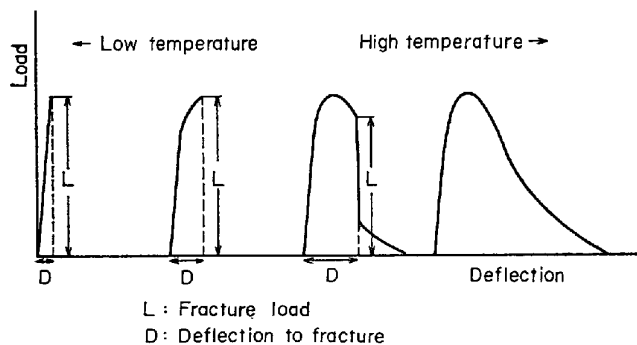


Fig. 7. Explanation of fracture load, L , and deflection, D , in the load-deflection curves of the instrumented Charpy test.

材の場合は全鋼種を通じて擬劈開が主であつて、ごくまれに粒界破壊の部分が見られた。ステップクール材ではオーステナイト粒界に沿う粒界破壊が大部分を占めていた。P, As, Sn, Sb を添加した材料および無添加材の破面は大同小異であつた。Photo. 1 には Sb 添加材の場合の写真を示す。Mo 添加材の場合は、ステップクール材といえども擬劈開の部分が多かつた。

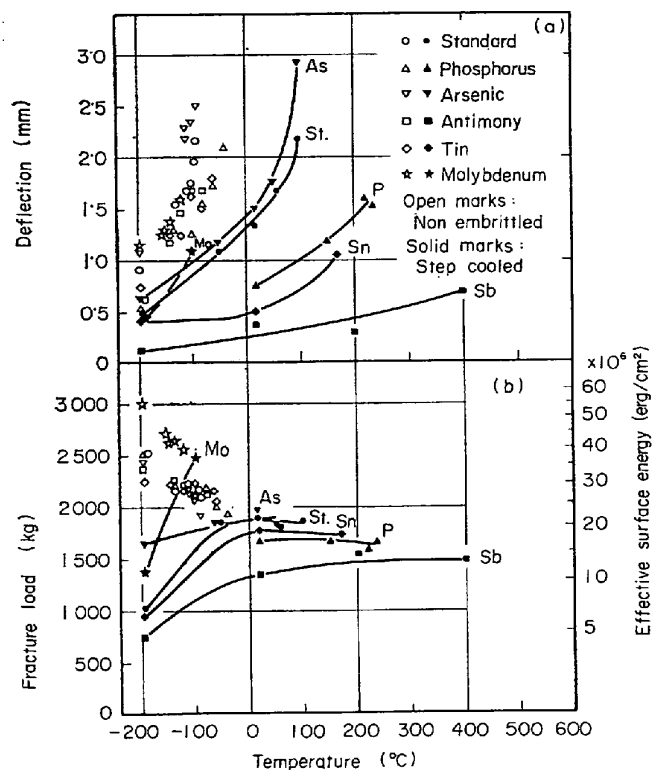


Fig. 8. Fracture load, the effective surface energy and deflection to fracture of the non-embrittled steels and of the step-cooled steels.

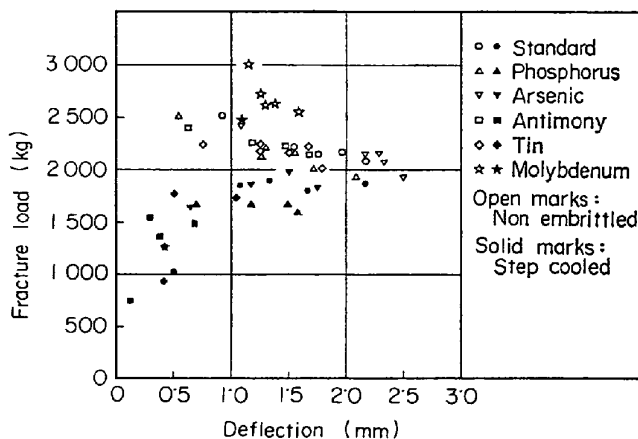


Fig. 9. Relationship between fracture load and deflection to fracture.

3.4 粒界偏析元素の分析

ごく最近になって、微量分析の新しい手段として IMA が開発され、鉄鋼をはじめ各種の金属材料の表面層の分析、析出物の同定など多方面にわたる応用が試みられている¹²⁾。この実験においては、高温焼戻しによつて破断時の有効表面エネルギーの著しい低下が認められた材料の結晶粒界に偏析した不純物元素を IMA を用いて分析することを試みた。

添加元素として Sn を含む材料をステップクールによ

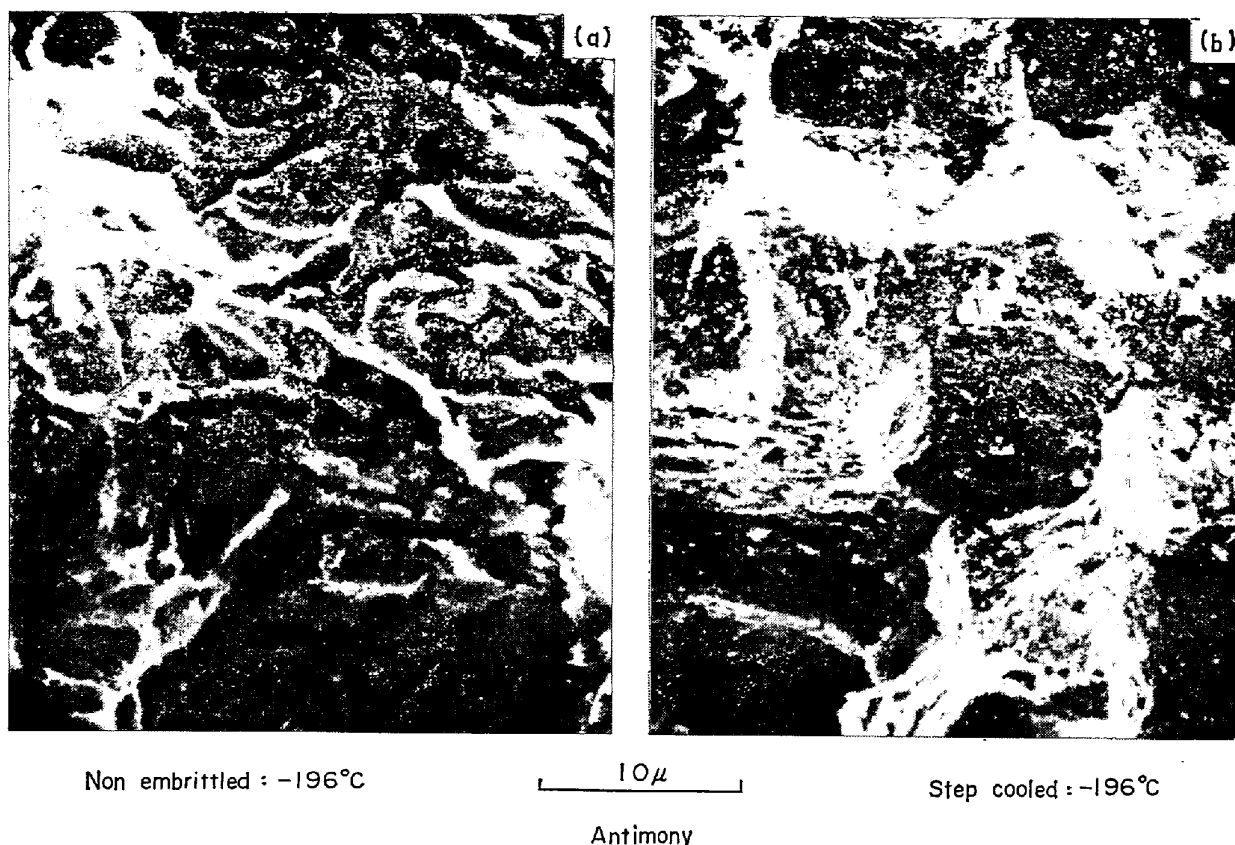


Photo. 1. Fracture appearance of the steel containing antimony.

つて脆化させた試験片を用いて、表面層を $^{16}\text{O}^+$ イオンでスパッタリングしながら $^{120}\text{Sn}^+$ イオンの強度と $^{56}\text{Fe}^+$ の強度を測定したところ、Fig. 10(b)に示すように、 $^{120}\text{Sn}^+$ の強度はスパッタリングの進行とともに急速に減衰したが、 $^{56}\text{Fe}^+$ の強度はいく分減衰する程度であつた。 $^{120}\text{Sn}^+$ の強度を $^{56}\text{Fe}^+$ の強度で割って、 $^{120}\text{Sn}^+$ の相対強度をとると Fig. 10(a)に示すように粒界近傍に Sn が濃縮されていることが明らかに示された。なお $^{120}\text{Sn}^+$ の強度が表面層から 1 Å ほどの深さにおいて急速に減衰しているが、この原因としては破断面が酸化されたためにスパッタリングイールドが高まり、鋭い $^{120}\text{Sn}^+$ のピークを生じたものと考えられる。また C, Ni, Cr の偏析についても検討してみたが、表面の酸化による効果と偏析の効果を分離することが困難であつた。また P, As, Sb 添加材についても同様の分析を試みたが、これらの元素は正イオンにイオン化する率が極めて低いため、検出できなかった。

つぎに、オージェ電子分光によつて粒界偏析元素の検出を試みた。その結果を Fig. 11(a)(b)(c)(d)に示す。P 添加材、Sb 添加材、Sn 添加材の場合は、同図(a)(c)(d)に示したように明らかに添加元素の存在が認められた。破断面を Ar^+ イオンによつてスパッタリン

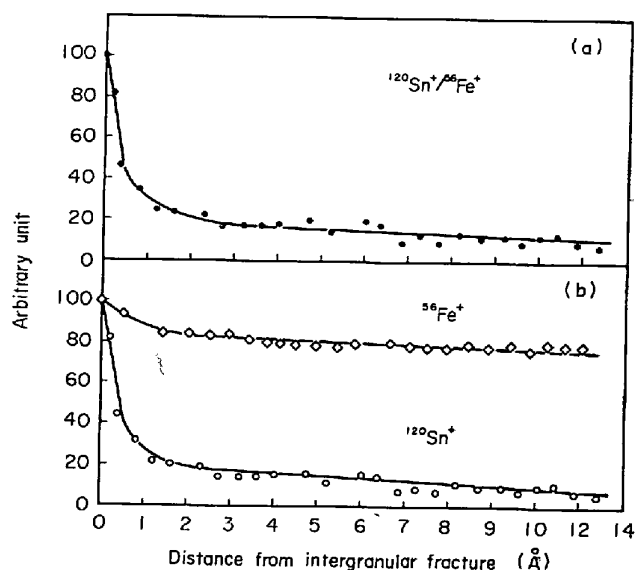


Fig. 10. (a) is normalized intensity of $^{120}\text{Sn}^+$, and (b) is intensity of $^{120}\text{Sn}^+$ and $^{56}\text{Fe}^+$ as a function of the sputtering depth from fracture surface.

グしたところ、これらの元素の強度（鉄の強度に対する相対強度）は順次減少することが認められ、これらの元素は旧オーステナイト粒界に偏析していることを確認した。なお As に関しては、Fig. 11(b)に示したように、

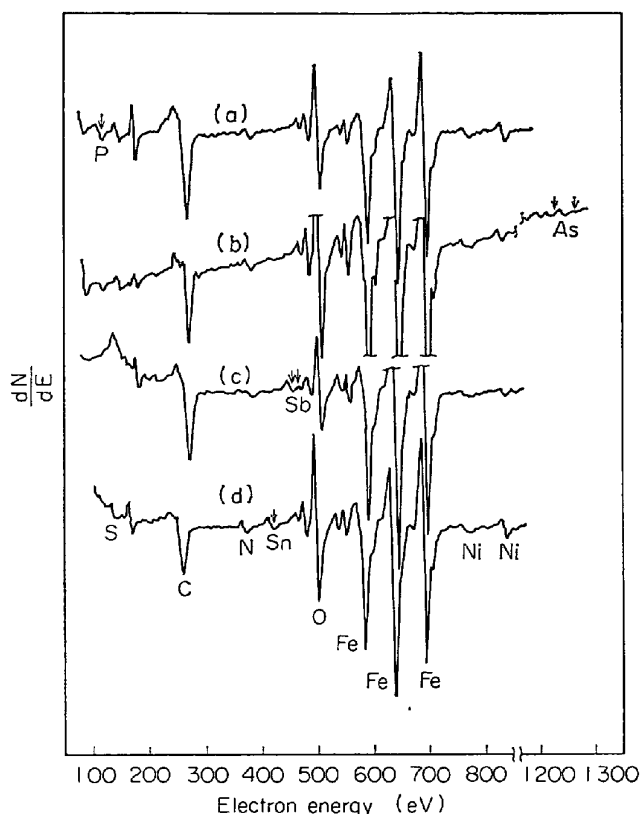


Fig. 11. Auger spectra of (a) phosphorus, (b) arsenic, (c) antimony, and (d) tin in Ni-Cr steels.

As の信号は検出されなかつた。オージェ電子の放出率についてみると、同一の濃度で比較した場合、Sb と Sn が最も感度がよく、P がこれに次ぎ (Sn の感度の 0.4 倍)、As は最も悪く Sn の感度の 0.13 倍である。したがって、この分析結果から、As が粒界に偏析しているか否かを明らかにすることは困難であつた。

4. 考 察

Ni-Cr 鋼の高温焼戻し脆性については古くから多数の研究がなされており、その原因は旧オーステナイト粒界に不純物元素あるいは合金元素が偏析して結晶粒界の凝集エネルギーを低下させるためであると考えられてきた²⁾³⁾。Ni-Cr 鋼の高温焼戻し脆性におよぼす不純物元素と合金元素の役割について Low ら¹⁾は詳しい実験を行ない、Ni, Cr, C と不純物元素が同時に存在する場合にもつとも脆化が顕著に現れることを示した。個々の不純物元素の挙動については古くから実験が試みられ、微量化学分析などの手段によつて P, Sb が旧オーステナイト粒界に偏析していることを確認した実験⁵⁾⁶⁾⁷⁾、および焼戻し脆化した状態においては粒界の電極電位に異常が認められる⁴⁾ことなどから不純物元素の粒界偏析の

証拠が明らかにされた。近年、オージェ電子分光分析法の発達により、Sb¹⁾¹⁰⁾あるいは P⁹⁾¹¹⁾が旧オーステナイト粒界上に 2~3 原子層の厚さで偏析しているという報告、あるいは Fe-Sn 合金において Sn が粒界に偏析しているという、IMA を用いた実験¹³⁾も行なわれている。

この実験に用いた 6 種類の Ni-Cr 鋼のなかで、ステップクーラーによる脆化が著しく現われた鋼種は Sb, P, Sn を添加した鋼種であつた。これらの鋼種に共通していることは靱性-脆性遷移温度が著しく高いこと、低温における破壊荷重が低いこと、破断までの変位が小さいことである。そして添加した不純物元素 Sb, P, Sn が旧オーステナイト粒界に明らかに偏析していることが、IMA またはオージェ電子分光による分析によつて認められた点である。Ni-Cr 鋼の焼戻し脆性の原因について、Low ら¹⁾は粒界に偏析した単原子層程度の厚さをもつた硬いフィルムの形成による脆化であるとのべている。このような硬いフィルムが形成された場合、ごく僅かの塑性変形によつて粒界近傍に応力集中を起こすことが容易になり、低荷重かつ小さな変位のもとで破壊を起こすことが説明できる。

As を添加した鋼種の場合は、配合量どおりの As が添加されているにもかかわらず、ステップクーラーによる脆化はそれほど著しくなく、無添加材の脆化の程度を下まわるほどであつた。破断面をオージェ電子分光で分析したところ、3.4 に述べたように、As の信号は検出できなかった。これは As がオージェ電子の放射率が少し悪いことが原因であるばかりではなく、As 添加材のステップクーラーによる脆化は、母合金中に予め含まれていた不純物元素 (P, Sb, Sn, その濃度は Table 1 に示した Steel 1 に含まれる P, Sb, Sn の濃度と同じ程度であろう) による脆化があると考えるので As の偏析は極めて小さいと推察され、それが大きな原因であろう。

5. 結 論

Ni-Cr 鋼に P, As, Sb, Sn, Mo を添加した鋼を溶製して高温焼戻し脆性の実験を行ない次のような結論を得た。

1) ステップクーラーによつて脆化处理をほどこした場合、Sb, P, Sn を添加した材料においては遷移温度の著しい上昇が認められ、As を含む材料では遷移温度の上昇が少なく、Mo 添加材においては遷移温度が低く焼戻し脆性を起こし難いことがわかつた。

2) 焼戻しによつて脆化した材料では、破断荷重が低く、破断時の有効表面エネルギーが著しく低下していることを認めた。

3) ステップクール材は低温においては旧オーステナイト粒界に沿う粒界破壊であり、脆化処理をしない材料の場合は擬劈開破壊であつた。

4) ステップクール材の粒界破面上には, Sb, P, Sn が存在することがオージェ電子分光によつて認められ, また Sn が存在することが IMA によつて認められた。As に関しては, オージェ電子による分析を試みたが As の検出はできなかった。

本研究を行なうにあたり, 溶解の労をとつて下さつた金属材料技術研究所の依田連平部長に謝意を表します。IMA による分析をして下さつた(株)日立製作所那珂工場の平原義治氏, オージェによる分析をして下さつた日本真空技術(株)超材料研究所の野口義孝部長に誌上を借りて謝意を表します。

文 献

- 1) J. R. LOW, Jr., D. F. STEIN, A. M. TRUKALO, and R. P. LAFORCE: Trans. AIME, 242(1968), p. 14
- 2) J. H. HOLLOMON: Trans. ASM, 36 (1946), p. 473
- 3) B. C. WOODFINE: JISI, 173 (1953), p. 229, p. 240
- 4) D. McLEAN and L. NORTHCOTT: JISI, 158

- (1948), p. 169
- 5) V. I. ARKHALOV, et al: Fizika Metal., 2(1956), p. 57
- 6) M. C. INMAN and H. R. TIPLER: Acta Met., 6 (1958), p. 73
- 7) P. A. RESTAINO and C. J. McMAHON, Jr.: Trans. ASM, 60 (1967), p. 699
- 8) H. L. MARCUS and P. W. PALMBERG: Trans. AIME, 245 (1969), p. 1664
- 9) P. W. PALMBERG and H. L. MARCUS: Trans. ASM, 62 (1969), p. 1016
- 10) D. F. STEIN, A. JOSHI, and R. P. LAFORCE: Trans. ASM, 62 (1969), p. 776
- 11) R. VISANATHAN: Met. Trans., 2 (1971), p. 809
- 12) 固体質量分析法の鉄鋼業への応用: 鉄鋼基礎共同研究会固体質量分析部会シンポジウム資料, 昭和49年2月
- 13) 佐藤公隆: 鉄と鋼, 60 (1974), p. S 207
- 14) H. F. BUECKNER: Boundary Value Problems in Differential Equations, ed. by R. E. LANGER, University of Wisconsin Press, Madison, Wis. (1960)
- 15) G. R. IRWIN: "Fracture Dynamics" Fracturing of Metals, ASM Cleveland, (1948), pp. 147~166