

論文

UDC 669.15'24'26'28-194.2 : 539.56.016.3 : 669.28

焼もどし脆化した低合金鋼の脱脆化挙動におよぼすMoの影響*

沢田 進**・大橋 建夫**

Effect of Mo on De-embrittling Behavior of Temper Embrittled Low Alloy Steels

Susumu SAWADA and Tateo OHASHI

Synopsis:

The effect of Mo content on de-embrittling behavior of 3.5% Ni-Cr-Mo-V steels was studied. Charpy specimens temper embrittled were rapidly heated to three different temperatures above the embrittling range and held for several seconds followed by quenching in water, using a high frequency heating device. The main conclusions obtained are as follows:

- (1) De-embrittlement behavior is rate-controlled by the diffusion process of embrittling species from prior austenite grain boundary to matrix and the diffusion rate is minimized by 0.25% Mo addition. Either decreasing or increasing Mo content leads to the increasing diffusion rate of embrittling species.
- (2) The activation energy for diffusion, 40 kcal/mol, is independent on Mo content.
- (3) The variation of D with Mo content is in good agreement with the change of embrittling tendency with Mo content.

1. 緒 言

前報¹⁾において低合金鋼の焼もどし脆化の大きな特徴の一つである可逆性について論じ、靭性状態への復元が脆化処理によって粒界面に偏析した脆化寄与元素（置換型溶質原子）の基地鉄粒内への拡散に律速されていることを示した。したがつて復元速度は温度と時間の関数であるが、低温側（580°C）での復元は長時間でも完全にものとの靭性状態には回復せず、その温度での平衡偏析量の存在を示唆した。

前にも述べたように脆化の復元挙動に関する研究はきわめて少なく、わずかに POWERS²⁾ が短時間加熱（min のオーダ）によつて、靭性がほとんど回復すること、回復はその温度と化学組成に依存するというデータを報告しているにすぎない。化学組成の影響としては Mo がとりあげられており、0.25%C-1%-Cr-1%Mn 鋼に Mo を 1 および 2% 添加し、593°C と 677°C で 1 および 5 min の加熱を行なつて衝撃遷移温度の回復を調べた結果、593°C では明らかに Mo を 2% 添加したものの回復速度が遅く、677°C では Mo 量に関係なく約 1 min の加熱保持で 90% 以上回復したというものである。Mo は焼もどし脆化を抑制する元素として古くから知られて

おり³⁾、復元挙動におよぼす Mo の影響を調べることによつて脆化に対する Mo の役割についての何らかの知見を得られると思われる。

本実験においては前回述べたもの¹⁾ とまったく同じ方法で Mo を 0~1% に変化させた 5 種類の 3.5%Ni-Cr-Mo-V 鋼について復元挙動を調べた結果、興味ある知見を得たので以下に報告する。

2. 実験方法

大気高周波炉により Table 1 に示す化学組成を有する 10 kg 鋼塊を溶製し、20 mm 厚 × 90 mm 幅の角材に鍛伸した。本鋼種の 0.5%Mo のものは発電機タービン用低圧軸材として使用されるものである。脆化度を大きくするべく、いずれも Sn を 600 ppm 含有させた。この角材に 1250°C × 3 h の拡散焼なましを施し、その後 840°C から油焼入れし、マルテンサイト組織とした。さらに続いて 660°C × 8 h の焼もどしを行ない水冷した。この状態での衝撃遷移温度が FATT_{WQ} である。脆化処理には前回と同様のステップクール法⁴⁾ を採用した。この方法によって ΔFATT (=ステップクールによる FATT_{SC} - FATT_{WQ}) は +170°C から +280°C までの範囲に変化した。

* 昭和 49 年 11 月日本会議演大会にて発表 昭和 50 年 4 月 14 日受付 (Received April 14, 1975)

** (株)日本製鋼所室蘭製作所研究所 (Research Laboratories, The Japan Steel Works Ltd.,
4 Chatsu-cho Muroran 051)

Table 1. Chemical composition (%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	V	Al	As	Sn	Sb
0 Mo	0.27	0.34	0.47	0.011	0.009	3.70	1.75	0.01	0.01	0.09	0.012	0.006	0.060	0.0009
0.25Mo	0.27	0.35	0.43	0.011	0.009	3.66	1.84	0.01	0.25	0.09	0.012	0.006	0.058	0.0009
0.5Mo	0.27	0.42	0.49	0.011	0.008	3.65	1.88	0.01	0.50	0.09	0.014	0.006	0.063	0.0008
0.75Mo	0.27	0.38	0.45	0.011	0.009	3.70	1.74	0.01	0.77	0.10	0.011	0.005	0.066	0.0009
1 Mo	0.28	0.36	0.44	0.012	0.009	3.72	1.71	0.01	1.04	0.10	0.013	0.004	0.066	0.0009

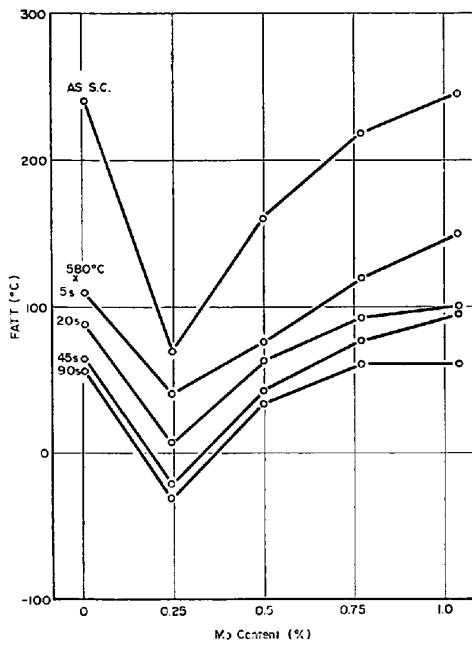


Fig. 1. Variation of FATT with Mo contents due to rapid heating and holding at 580 °C. The curve of as step-cooled is also shown.

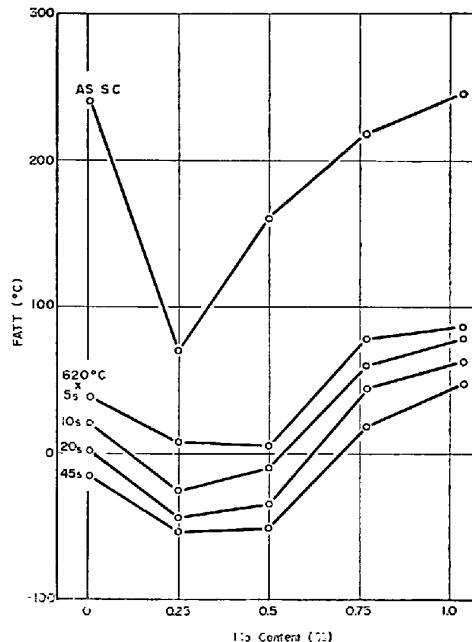


Fig. 2. Variation of FATT with Mo contents due to rapid heating and holding at 620 °C.

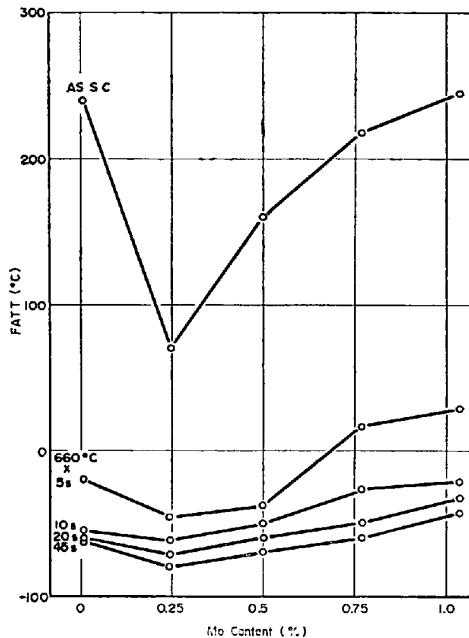


Fig. 3. Variation of FATT with Mo contents due to rapid heating and holding at 660 °C.

この状態の材料から 10 mm 角 × 55 mm 長さの標準シャルピー試験片を削出し、復元処理後ノッチ加工し供試した。

復元処理は前に述べた方法とまったく同じで、上記のノッチなしのシャルピー試験片のノッチ加工予定部に熱電対を点溶接し、高周波加熱コイル中で 580, 620 および 660 °C に 5~90 sec 急速加熱 (200 °C / sec) 保持を行ない水冷した。その後ノッチ加工を施し、供試して衝撃遷移温度の変化を調べた。

3. 実験結果

Fig. 1~3 に 45 sec まで復元処理した場合の FATT の変化、Mo 量および復元温度との間の関係を示す。

焼入れ焼もどしままの FATT は Fig. 3 の 660 °C で 45 sec 加熱保持したときの FATT とほとんど差がなく、Mo 量によって -45 °C から -80 °C の範囲にあつた。この状態のものにステップクールを施した場合、図に示したごとく FATT は上昇するが、その差ΔFATT は Mo 量によつて大きく変化する。すなわち 0.25% Mo

で Δ FATT は最小となり、それ以下および以上で、 Δ FATT は非常に大きくなる。Mo に関して POWERS は 0.5~0.75% の Mo 量がもつとも脆化を抑制しているが³、最近では NEWHOUSE⁵⁾ や北川⁶⁾ が 0.3%Mo が最も効果的であるとしており、本実験結果と一致している。

これらに脱脆化処理を施すと復元処理温度が高くなるにしたがつて短時間で靭性が回復する傾向が認められる。

この傾向を明確にするべく、Fig. 4~5 に 0, 0.25 および 1%Mo 鋼について脆化状態の FATT が復元処理温度に加熱することによってどのように保持時間とともに回復するかを示した。いずれも 580°C では回復する量、速度とも小さいが、温度の上昇とともに増大している。

走査型電子顕微鏡により、シャルピー衝撃試片破面の観察を行なつたが、それらの例を Photo. 1 および 2 に

示す。Photo. 1 は脆化前の靭性状態での遷移温度領域の脆性破面部とステップクールによる焼もどし脆化後の脆性破面部である。前者は完全な擬勢開破面であるのに対し後者は粒界破壊であることが明らかである。Photo. 2

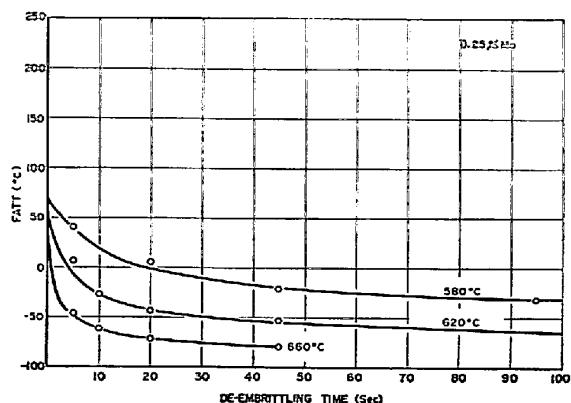


Fig. 4. De-embrittling behavior of FATT in 0.25%Mo steel due to rapid heating and holding at various temperatures.

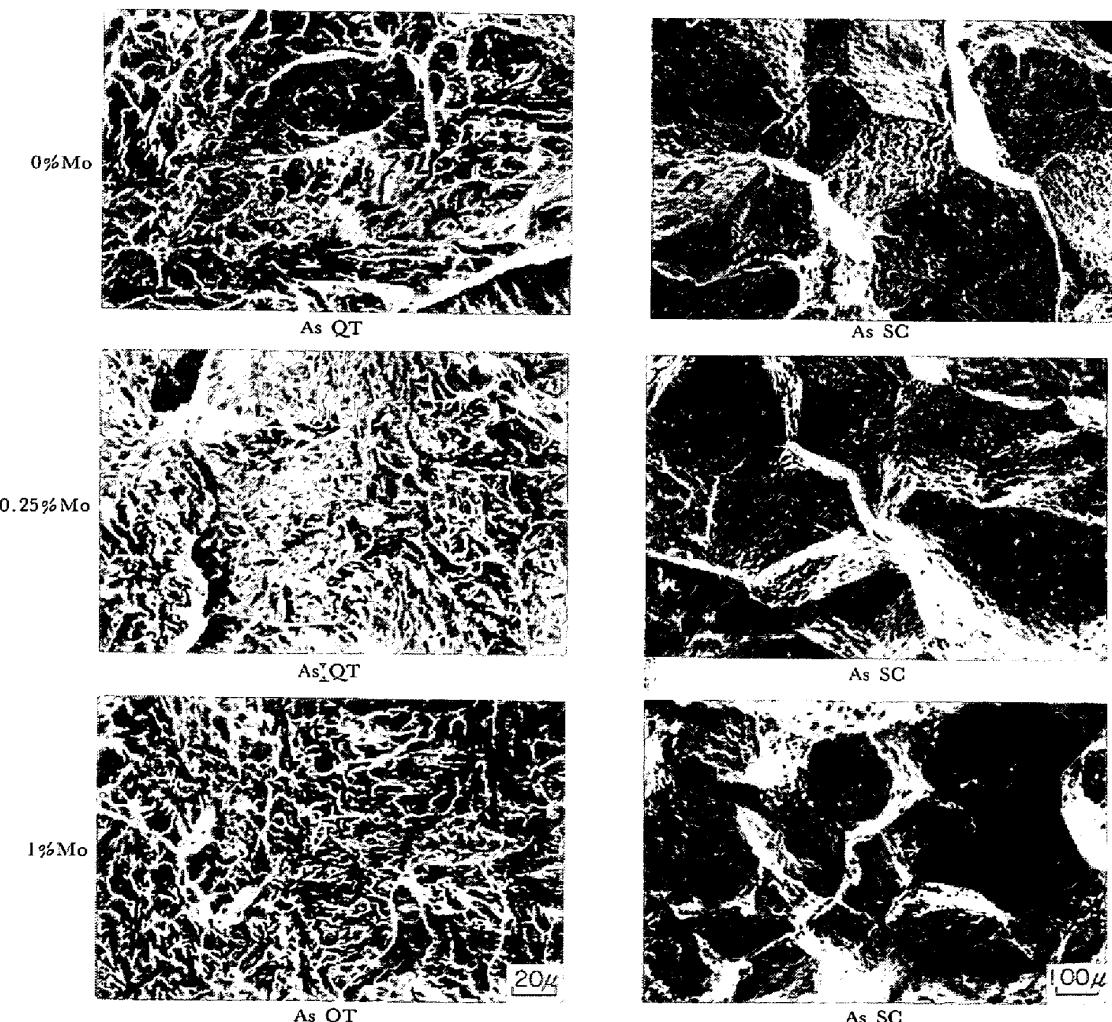


Photo. 1. Scanning Electron Micrographs of fracture surfaces of as quenched and tempered (QT) and as step cooled (SC) Charpy specimens.

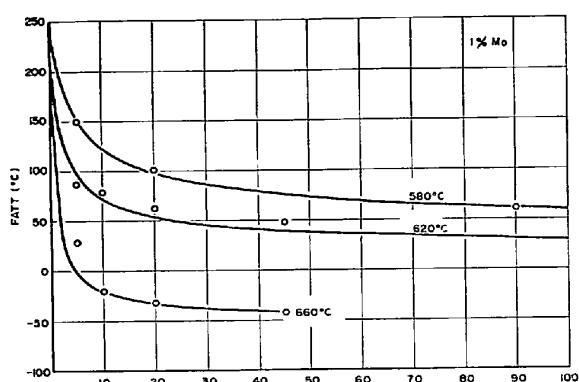


Fig. 5. De-embrittling behavior of FATT in 1% Mo steel due to rapid heating and holding.

は 0%Mo 鋼を各温度で 20 sec 復元処理した場合の破壊形態の変化を示す。580°C ではまだほとんど粒界破壊であるのに対し、620, 660°C と復元処理温度が上昇するにしたがつて粒界破面のほかに劈開破面が混在するようになり、その量が増えていることがわかる。他の鋼に

ついても同様の傾向がうかがえたが、いずれも FATT の復元挙動とよく一致していた。

4. 試験結果の検討

最近の AUGER 分析による脆化挙動の解析結果によると、(1) 脆化-復元処理によって粒界面へ脆化寄与元素が可逆的に偏析したり、離散したりすること⁷⁾、(2) 粒界近傍の脆化寄与元素の脆化処理後の濃度分布は粒界を中心として指数関数的な広がりを有していること⁸⁾⁹⁾、(3) 脆化寄与元素の偏析濃度と衝撃遷移温度上昇度 Δ FATT との間に一次の比例関係が存在すること⁸⁾、などが明らかにされている。これらの結果のほかにさらに復元の程度に対応して破壊形態も変化（粒界→劈開）することから、筆者ら¹⁾は sec 単位の復元処理によって得られた Δ FATT の変化を粒界近傍の脆化寄与元素の濃度の変化としてとらえ、拡散過程を想定して次式により D を求め、得られた活性化エネルギーの値から復元過程が粒界

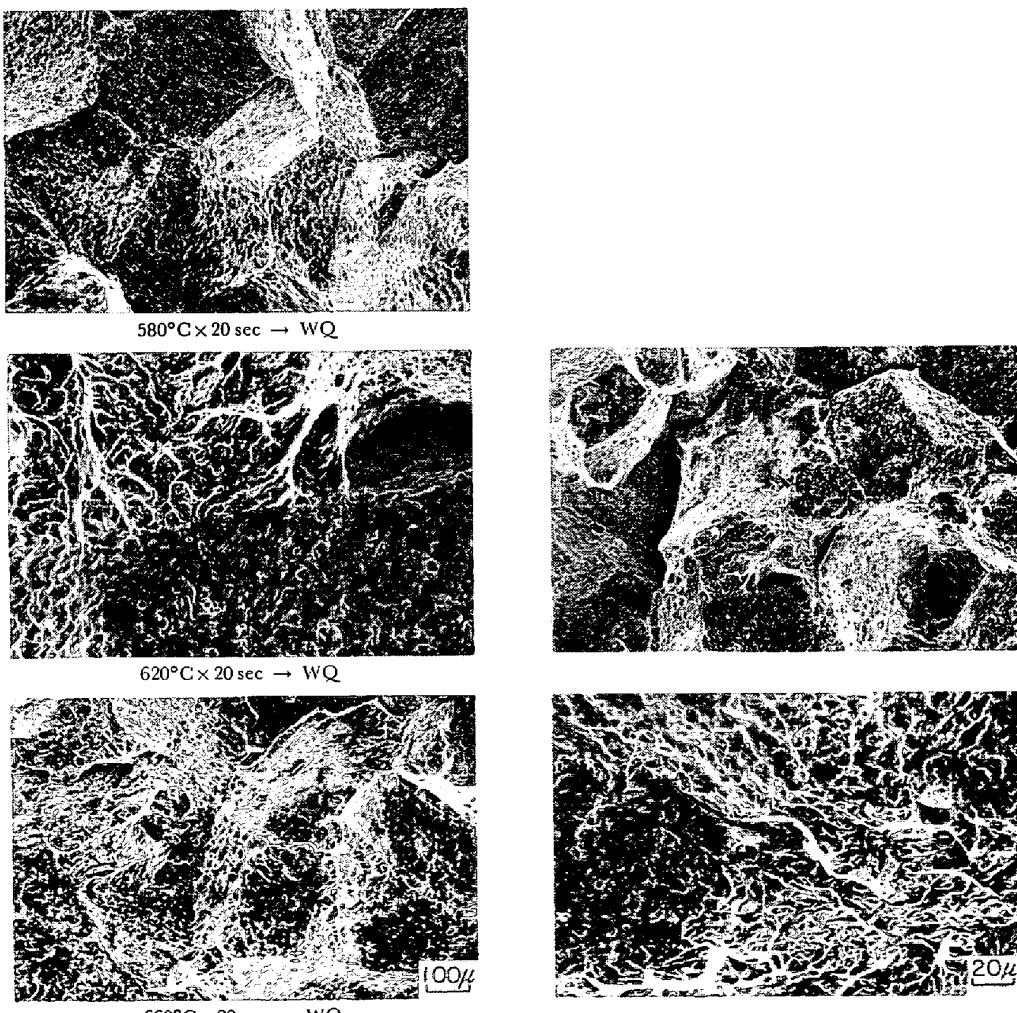


Photo. 2. Scanning Electron Micrographs of fracture surfaces of Charpy specimens de-embrittled at different temperatures for 20 sec (0.25%Mo steel).

に偏析した脆化寄与元素(置換型原子)の粒界から粒内への拡散によって律速されていることを報告した。

$$\operatorname{erf}^{-1}\left(\frac{\Delta FATT_{Deem}}{\Delta FATT_{sc}}\right) = -\frac{L}{2\sqrt{Dt}} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$\Delta FATT_{Deem}$: t sec 間の復元処理によりある程度回復したときの FATT と韌性状態での FATT との差

$\Delta FATT_{sc}$: ステップクールによる FATT と韌性状態での FATT との差

L : 粒界からの距離

t : 復元処理時間

D : 拡散係数

5 鋼種の復元処理による $\Delta FATT$ の変化を同様の手法¹⁾でプロットしたものを Fig. 6 に示す。いずれもよい直線関係を示しており、これらの勾配から各鋼種の D を求め復元処理温度に対して Arrhenius プロットした。その結果を Fig. 7 に示す。

注目すべきは 0.25%Mo の拡散係数がもつとも小さ

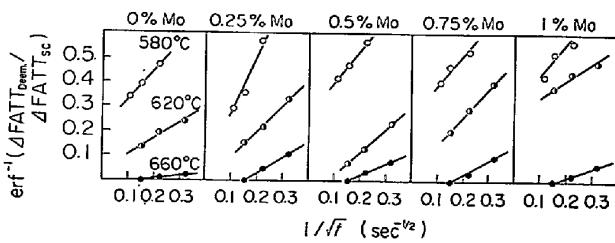


Fig. 6. Variation of $\Delta FATT$ as a function of $1/\sqrt{t}$.

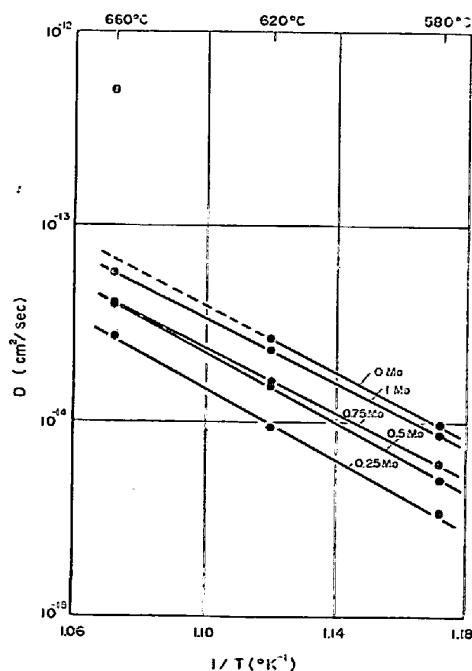


Fig. 7. Arrhenius plot of D calculated.

く、0, 1%Mo の D が大きくなっていることおよび拡散のための活性化エネルギーは 0.25%Mo と 0.5%Mo が若干大きいが 5 鋼種間にそれほど大きな差がないことである。

Fig. 7 の各直線の式は次のとおりである。

$$0\% \text{Mo} : D = 1.29 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{40000}{RT}\right) \dots \dots \dots (2)$$

$$0.25\% \text{Mo} : D = 1.59 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{42000}{RT}\right) \dots \dots \dots (3)$$

$$0.50\% \text{Mo} : D = 2.01 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{41000}{RT}\right) \dots \dots \dots (4)$$

$$0.75\% \text{Mo} : D = 5.28 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{39000}{RT}\right) \dots \dots \dots (5)$$

$$1.00\% \text{Mo} : D = 6.10 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{39000}{RT}\right) \dots \dots \dots (6)$$

なお、Fig. 7 において 0%Mo の 660°C でのプロットが直線からずれているのは 660°C での復元速度が極度に速く、すでに飽和に達してしまったからである。

これらの式から 580, 620 および 660°C での 5 鋼種の D を求め Fig. 8 にプロットした。

これから明らかなように、各鋼種の拡散係数は脆化処理あるいは復元処理による FATT の動きとよく一致しており、0.25%Mo の D が最小であり、Mo 量が増加するにつれて D も増えていく傾向がうかがえる。

40 kcal/mol 前後の活性化エネルギーがどの元素の拡散のためのエネルギーに相当するかについては、前¹⁾に述べたごとく、Ni や Cr などの合金元素および P, Sb,

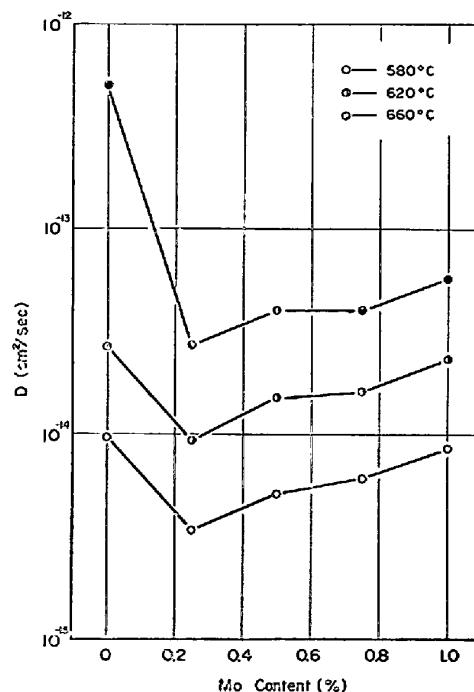


Fig. 8. Variation of D with Mo content.

As によるものではないようである。本実験において多量に存在する脆化寄与元素は Sn であることから、一応 Sn の拡散のための活性化エネルギーとも考えられたが、最近、TREHENX¹⁰⁾ が Sn の同位元素をトレーサーとして α -Fe 中の Sn の拡散に要する活性化エネルギーを求め、65 kcal/mol と報告しているので現段階ではいずれの元素の活性化エネルギーかは断定できない。拡散におよぼす合金元素の影響など未知の点が多く、今後のデータの積み重ねを待つべきであろう。ただ Sn については VISWANATHAN¹¹⁾ が 3.5%Ni-Cr-Mo-V 鋼を脆化させた場合、P と同様粒界の近傍に激しく濃化していること、および Sn や P の濃化量と FATT の上昇度が一次の比例関係にあることを見出している。 D 自体も本試験温度での置換型溶質原子のそれとオーダ的に一致している。

先に述べたように Mo は古くから低合金鋼の焼もどし脆化を抑制する元素として知られており、多数の研究者によつて Mo の脆化におよぼす影響が調べられているが眞の姿はまだ明瞭にされていない。

例えば SCHULZ らは 3.5%Ni-1.7%Cr 鋼において Mo を含有するものは 480°C での短時間保持では他の Mo を含有しない鋼より脆化度は小さいが、1 000 h も保持すれば Mo を含有しない鋼と同程度の脆化を示すことから Mo は脆化の速度を変化させるだけで飽和状態での脆化度は変化させないとしている。その原因として脆化前の短時間の焼もどしで Mo(0.6%) はほとんど固溶しており、Sb, As, Sn と何らかの形で作用し、それらの粒界への拡散を遅らせるが長時間の脆化処理中に Mo は炭化物として析出し、それら不純物原子との作用が少くなり脆化をひきおこす。また Mo は P と磷化物のようなものをつくる結果、P の脆化に対する影響を除去くとされていたが、そのような相互作用はみとめられず不明であるとしている。本実験結果から推定すれば、0.6%Mo 中の脆化寄与元素の D は 0%Mo 中のものより小さいはずで、その点では彼らの「Mo は脆化速度を遅らせるだけ」という推論と一致している。

MARCUS¹³⁾ らも同じ鋼種に 660 ppm の Sb と 0.61% の Mo を含有させたものの脆化挙動について報告しており、それによればステップクールでは Mo を含有するものはほとんど粒界破壊を示さなかつたにもかかわらず 480°C で 1 000, 2 000 および 3 000 h の恒温脆化処理を与えることによって粒界破壊が増加し、脆化が進行したという。この結果、Mo は脆化の Kinetics を変化させるか、平衡偏析量を変えるかまたはその両方に影響をおよぼしているものと推定している。しかし、彼ら

の場合も具体的な数値は示していない。

STEIN⁸⁾ は C との相互作用から Cr や Mo の脆化に対する影響を論じている。すなわち、不純物を含む Ni-Cr 鋼において脆化処理による粒界破面での C の濃度の変化を調べ、Cr を含有する場合は粒界破面中の C 量が減少し Cr 自身の粒界濃度が増加していること、Cr を含有しない場合は逆に C の濃度が高くなることなどを Auger 分析でみいだした。粒界での C は原子および炭化物（セメンタイト）として存在し、Cr を含有する場合は Cr が粒界での C 原子とセメンタイトを消費して Cr 炭化物を形成する。彼らは同論文中で、Fe-P 系および Fe-Sb 系の粒界脆化挙動を調べた結果、これらの成分系では C を含まない場合に限つて粒界脆化に対する感受性が強く、C が含まれると感受性が小さくなることを別の実験シリーズで見出したと述べており、Cr を含有することによって粒界から C 原子が失なわれ、Cr 自身の偏析も重なることから粒界脆化が強調されるようになると推定している。Mo に関しては Cr と同様に粒界での C 原子とセメンタイトを消費して粒界で Mo 炭化物をつくると考えたが、Mo は粒界面には Auger 分析でも存在がみとめられず、したがつて次のように説明している。Mo は粒内で炭化物を形成するが粒界への C 原子の濃化は変らず、したがつて Mo 自身は Δ FATT の上昇をひきおこさない。

また Mo 炭化物の形成により粒界中での Total の析出炭化物容積が減少するため Δ FATT の改善につながるとしている。しかし彼らの説も推論であつて具体的なデータはないが C 原子の役割を指摘している点は見のがせない。

焼もどし脆化における炭化物の役割については古くからその重要性について報告されており¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾、現在では単純な炭化物の粒界析出による粒界弱化のみでは説明できないことは高性能の電子顕微鏡により確認されているが、最近、炭化物と基地鉄の界面の性質の重要性をとりあげた研究が報告されている。

RELLICK ら¹⁷⁾ は 0.04% および 600 ppm の Sb, Sn などを含む鋼の粒界脆化について研究し、脆化処理した場合、炭化物（セメンタイト）と基地鉄の界面が低温引張試験によつて分離（split）することから焼もどし脆化は脆化域での C の固溶度の減少から起るセメンタイトの粒界析出による不純物元素の炭化物から基地鉄への排出によつて生ずる非平衡偏析によるものとした。また大谷ら¹⁸⁾ は同様の考えに立つて 3340 鋼 (3.5%Ni-1.7%Cr) の C 量を 38 ppm とし、P を 600 ppm 含有させたものに Ti を添加したものとしないものについて脆化試

験を行ない、Tiを含まないものは炭化物の粒界析出とともになつて脆化が時間とともに進行するが、Tiを添加(0.1%)したものはまったく脆化がみとめられないことを報告した。彼らの焼もどし脆化と炭化物に関する一連の研究は焼もどし脆化現象のある面(例えはある鋼種系にみられる過時効現象など)をついたものと評価され、また先述のMcMAHONのCの影響についての説明の根幹となるものであろう。

しかし彼らの研究はすべてC量が極度に低いフェライト組織の鋼であり、本実験で用いている中炭素低合金鋼とはまったく異なること、VISWANATHANら¹¹⁾は本実験と同じC量の3.5%Ni-Cr-Mo-V鋼(840°C焼入れ、620°C焼もどし、引張強さ80kg/mm²、0.2%耐力67kg/mm²)を用いて315、400および450°Cで長時間(35000hまで)恒温脆化処理を行ない、脆化は時間とともに進行するが強度、粒界面上の炭化物の量、形状、種類は脆化処理前後でほとんど変化していない(90%のM₇C₃+10%のFe₃C)と報告していることおよびINMAN¹⁹⁾が純鉄にPを900ppm含有させたものは焼もどし脆化をおこすと報告していることなどから必ずしもセメンタイト析出説だけでは説明不可能な点が多いことも事実である。

Fig. 9は本実験で用いた5鋼種の脆化処理前後の電解抽出炭化物(5%塩酸エチルアルコール、35~40mA/cm²)中のMo量と固溶Mo量の添加Mo量による変化を示したものである。Mo添加量が増加するにつれて炭化物中のMo量は増えていくが固溶Mo量は0.5%Moまで増加した後はほとんど変化していない。脆化処理前後の炭化物中のMo量および基地鉄中の固溶Mo量にも変化はみとめられない。

これに加えてカーボン抽出レプリカ法により脆化状態および脱脆化状態での粒界炭化物量を統計的に点算法を用いて求めたが、脆化前後の炭化物量には有意差はみとめられなかつた。脆化域および脱脆化域での固溶差は厳

密にいつて存在するであろうし、数10sec間で再固溶するほど小さい炭化物の動きをとらえる方法にまだ問題はあると考えるが、筆者らの用いた鋼種でそれらの極小炭化物がどれほどシャルピー衝撃遷移温度にあらわれてくる脆化および復元に影響を及ぼしているかも疑問であり今後追求すべき点であろう。しかし本実験で得られた実験結果に関するかぎり、脆化処理中に固溶Moが炭化物として析出することにより固溶MoとSnとの作用がなくなり脆化をひきおこすというSCHULZらの考え方は、VISWANATHAN¹¹⁾の結果とあわせて考えても本実験の鋼種にはあてはまらないようである。本実験では、660°Cで8hの焼もどしを行なつており、VISWANATHANらの結果と同様に脆化処理中に炭化物反応が激しく起ることは考えにくい。

また、固溶Mo量に注目するだけなら0.5~1.0%Mo鋼においてもつとも脆化寄与元素(本実験ではSnと推定)のDが小さくなつていはずであるがそうなつてはいない。

同様にJOSH⁸⁾らのC原子や粒界炭化物の量の変化による説明ではMoのある特定の量でSnのDが最小値を示すという事実はむずかしいであろう。

山田²⁰⁾らは筆者と同時期にMn鋼にMoを0.16%添加したもののが脆化処理による粒界へのPの偏析度の動きをAuger分析によつて調べ、Moの存在はPの粒界への偏析速度を小さくすると推定しており、本実験結果と本質的に一致している。また「Moは脆化の速度を遅らせる」という点で本結果はSCHULZらの結果と一致する。

しかし、なぜ脆化寄与元素(本実験ではSn)のDがMoの量とともに単調に変化せず、0.25%近傍で極小を示すかという点については多元系の各原子の拡散挙動がまだほとんど不明である現状では、本実験結果から推定することも困難であり、今後の研究を待たねばならない。

5. 結 言

Moを0~1.0%まで変化させた5種類の3.5%Ni-Cr-Mo-V鋼について脆化処理後高周波加熱による短時間の復元処理を施し、FATTの復元速度を粒界での脆化寄与元素の濃度変化と仮定して検討を加え、以下のような知見を得た。

- (1) Mo量が0.25%の添加量のときに脆化寄与元素のDは最小となり、Mo量の増加とともに再びDは増加する傾向を示す。
- (2) DのMo量による変化と脆化度および復元傾

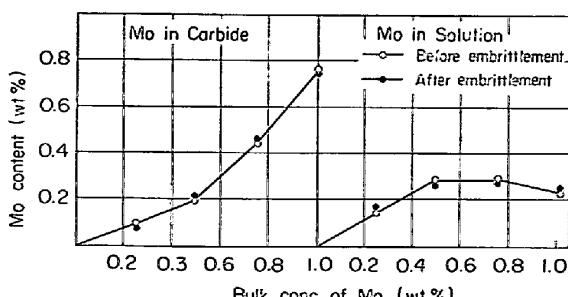


Fig. 9. Partition of Mo into carbide and matrix before and after embrittlement.

向はよく一致し、0.25%Mo の脆化度は最小である。

- (3) 拡散のための活性化エネルギーは Mo 量によらず一定であり、約 40 kcal/mol である。
- (4) 復元処理による FATT の復元傾向と破壊形態の変化（粒界→劈開）はよく一致している。

終りにのぞみ、本論文の発表を許可された（株）日本製鋼所室蘭製作所取締役所長、樺原昌夫氏、同研究所長渡辺十郎博士、および数々の御助言をいただいた同研究所大西敬三博士に深謝するとともに、熱心に本実験を遂行された研究所、村上豊氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 沢田 進、大橋建夫：鉄と鋼，62（1976），p. 644
- 2) A. E. POWERS: JISI, 186 (1957), p. 323
- 3) R. H. GREEVES: JISI, 111 (1925), p. 231
- 4) G. C. GOULD: ASTM, STP 407 (1968), p. 90
- 5) D. L. NEWHOUSE and H. G. HOLTZ: ASTM, STP 407 (1968), p. 106
- 6) 竹内秀光、北川幾次郎：鉄と鋼, 56(1970), p. 1286
- 7) 田中淳一、大内千秋、大須賀立美：鋼の強靭性, (1971), p. 78
- 8) A. JOSHI and D. F. STEIN: ASTM, STP 499 (1971), p. 59
- 9) M. GUTTMANN, P. R. KRAHE, et al: Met. Trans., 5 (1974), p. 167
- 10) C. J. SMITHILLS: Metals Reference Book, 5th Edition (1976), Butterworths & Co. London & Boston.
- 11) R. VISWANATHAN and T. P. SHERLOCK: Met. Trans., 3 (1972), p. 459
- 12) B. J. SCHULZ and C. J. McMAHON, Jr: ASTM, STP 499 (1971), p. 104
- 13) H. C. MARCUSECH and L. H. HACKETT, et al: ASTM, STP 499 (1971), p. 90
- 14) J. M. CAPUS and G. MAYER: Metallurgia, 62 (1960), p. 133
- 15) J. M. CAPUS: JISI, 209 (1963), p. 53
- 16) K. BALAJIVA, et al: Nature, 178 (1956), p. 443
- 17) J. R. RELICK and C. J. McMAHON, Jr: Met. Trans., 5 (1974), p. 2439
- 18) H. OHTANI, H. C. FENG, et al: Met. Trans., 5 (1974), p. 516
- 19) M. C. INMAN, et al: Acta. Met., 6 (1958), p. 73
- 20) 天明玄之輔、市之瀬弘之、田中淳一、山田 真：「鋼の焼もどし脆性に関する研究」、材料研究委員会報告（日本鉄鋼協会）, (1976), p. 134