

論 文

UDC 669.131.84 : 539.56 : 669.779 : 669.786

黒心可鍛鑄鉄の脆性について*

堤 信久**・竹内 力***

The Embrittlement of Blackheart Malleable Iron

Nobuhisa TSUTSUMI and Tsutomu TAKEUCHI

Synopsis:

With the view of investigating the behavior of embrittlement of blackheart malleable iron, Charpy impact tests were carried out for series of specimens. The influences of phosphorus and/or nitrogen content, quenching temperature, holding time, and cooling rate were studied on the brittleness of these irons. Micro hardness test was also carried out on the ferrite grain interiors and its boundaries of irons subjected to a variety of treatments.

Various kinds of surface analyzers such as IMA, ESCA, and AES are utilized for the analysis of the grain boundary fracture surfaces of the embrittled blackheart malleable iron.

The results obtained are as follows.

- (1) Phosphorus has a close relationship to the embrittlement of blackheart malleable iron, while nitrogen appears not to give rise to brittle fracture.
- (2) Holding at 450°C results in the embrittlement of the iron.
- (3) The reversibility between brittle and ductile fracture is confirmed on the impact values.
- (4) Quenching from 650°C before 450°C embrittling treatment retards the appearance of brittle fracture in the iron having higher content of phosphorus.
- (5) Micro hardness test shows that an embrittled iron has a little increment of hardness at grain boundary, compared with that of grain interior of the same iron.
- (6) The remarkable segregation of phosphorus in the grain boundary of the embrittled iron is recognized by means of IMA, ESCA, and AES analyses.

1. 緒 言

黒心可鍛鑄鉄は、450°C 近傍から急冷すると脆化して粒界破壊を生ずることが知られてきた^{1)~10)}。この脆化は、不純物元素としての P 含有量が高いほど著しく、また同じ P 含有量でも Si の高いほど顕著であることが知られている^{1)~5)}。さらにこの脆化は保持温度と冷却速度にも依存し、保持温度 450°C からの冷却速度が大きい場合、最も顕著な脆化を示す。この事実、脆化温度範囲を徐冷することにより現われる鋼の焼戻し脆性^{11)~13)}と異なっている。一方、650°C から急冷すれば延性を示すことも報告されている¹⁰⁾。また、Cu, Mo などの元素を添加することにより、脆化をある程度防止することも知られている^{10)15)~18)}。堤⁵⁾は、これらの脆化試料と延性試料について種々の実験を行ない興味深い結果を得ている。すなわち脆性試料では粒界における微小硬さが粒内におけるよりも若干高いが、延性試料ではその差が見

られない。脆性試料の弾性係数は延性試料に比べて小さい。脆化試料の粒界腐食速度は延性試料のそれよりも小さい。脆化とその延性回復は可逆的である。電子線回折により Fe_2P あるいは Fe_3P らしきものが脆性試料表面に観察されたとしている。また奥本ら¹⁰⁾は、種々の熱処理および合金元素による試料の衝撃遷移温度の変動を調べ 450°C における熱処理が遷移温度を著しく上昇させるが、650°C からの水冷処理を前もつてほどしておけばその後の 450°C からの急冷による脆化を抑制すること、さらにまた、As, Sb, P などの元素が遷移温度を上昇させることなどの結果を報告している。これらの研究により黒心可鍛鑄鉄の脆化現象が次第に明らかにされてきたが、その原因および機構について、実際には解明されていない。そこで著者らは、脆化寄与元素として P, N をとりあげ、これらを含む試料について保持温度、保持時間、冷却速度による衝撃値変化を調べさらに種々の熱処理を組み合わせる衝撃試験を行ない、これらの処

* 昭和 50 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 4 月 18 日受付 (Received Apr. 18, 1977)

** 早稲田大学鑄物研究所 工博 (Castings Research Laboratory, Waseda University)

*** 早稲田大学鑄物研究所 (Castings Research Laboratory, Waseda University, 2-8-26 Nishiwaseda Shinjuku-ku Tokyo 160)

理による脆化、延性化の可逆性について調べた。さらに粒界脆性の検出に用いられる EPMA, AES^{19)~22)}, IM A²³⁾²⁴⁾, ESCA などの表面分析装置を用いて、これらの試料の破面分析を行ない、粒界における P の偏析の有無について調べた。

2. 実験方法

2.1 黒心可鍛鉄の脆性に及ぼす P および N の影響について

脆化に影響を及ぼす不純物元素として P, N をとりあげ、これらの元素の衝撃値に及ぼす影響を調べた。供試材は 5 t 酸性低周波誘導炉により溶解された白銑溶湯に脱水処理した黄血塩 $[K_4Fe(CN)_6]$ および 26.2% リン鉄を取鍋中にそれぞれ 3 段階に添加した 9 種類の白銑を用意し、それに第一段、第二段黒鉛化焼鈍をほどこして作製した黒心可鍛鉄とした。そして脆化温度として 450°C、延性化温度として 650°C をえらび、これらの温度に 0.5 h 保持した後水冷したものを加工して 15×15×80 (2 mm V ノッチ付) のシャルピー衝撃試験片とした。ここで試験片寸法を 15×15×80 mm の規格外寸法としたのは、材質的に脆い鉄の衝撃試験精度を高めるためであり、衝撃試験時のスパンも、この試験片寸法に適合するように 60 mm とした²⁵⁾。黒鉛化焼鈍時の熱処理曲線を Fig. 1 に、また試料の化学組成を Table 1 に示す。

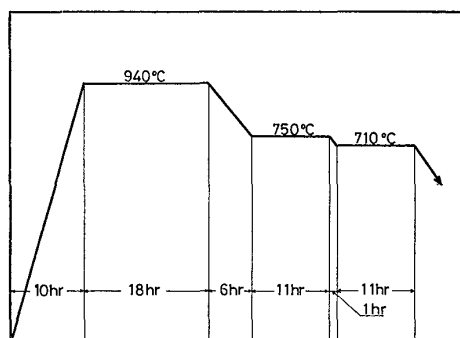


Fig. 1. Heat treatment curve for malleabilizing.

Table 1. Chemical composition of specimens(%).

No.	C	Si	Mn	P	S	N
1	2.33	1.12	0.27	0.016	0.021	0.0068
2	2.32	1.08	0.27	0.017	0.020	0.0102
3	2.32	1.10	0.27	0.017	0.020	0.0157
4	2.30	1.12	0.27	0.192	0.022	0.0070
5	2.32	1.12	0.27	0.172	0.021	0.0116
6	2.25	1.08	0.27	0.190	0.022	0.0143
7	2.30	1.09	0.26	0.500	0.022	0.0078
8	2.26	1.08	0.26	0.490	0.023	0.0127
9	2.27	1.08	0.26	0.460	0.023	0.0162

Table 2. Chemical composition of specimens (%).

No.	C	Si	Mn	P	S
10	2.41	1.34	0.38	0.026	0.127
11	2.41	1.35	0.38	0.156	0.127
12	2.40	1.33	0.38	0.199	0.128
13	2.38	1.34	0.38	0.431	0.127

Table 3. Chemical composition of specimens.

No.	C	Si	Mn	P	S
14	2.49	1.42	0.41	0.029	0.130
15	2.51	1.41	0.41	0.173	0.130
16	2.52	1.42	0.41	0.418	0.130

さらに後述のように、前述の実験結果 N の影響がほとんど認められず、P が著しく脆化に寄与していることが認められたため、以下は P のみを添加した試料について種々の熱処当をほどこし、それらが脆化にどのように影響するかについて実験を行なった。

2.2 450°C における保持時間と冷却速度の影響

450°C における保持時間と、その温度からの冷却速度による衝撃値の変化に及ぼす P の影響を調べた。試験片は P を 0.026~0.431% まで含む 4 種類とし、前述と同一にして作製した。供試材の化学組成を Table 2 に示す。

保持時間は 0.5, 120, 1000 h とし、それぞれについて水冷、空冷試料を作製した。

2.3 処理温度の組み合わせによる衝撃値の変化

黒心可鍛鉄の脆性に及ぼす処理温度の影響については BEAN¹⁾ などの報告があるが、著者らはまず本可鍛鉄に関して処理温度と衝撃値の関係を求め、脆化温度と延性化温度を決定し、これらの温度による処理を前後に組み合わせた熱処理サイクルによる衝撃値の変化を調べ脆性-延性の可逆性について検討した。

供試材は 6 t 水冷キューボラ、5 t 酸性エルー式アーク炉の二重溶解により得られた白銑に第一段および第二段黒鉛化焼鈍をほどこして黒心可鍛鉄としたものである。試料の化学組成を Table 3 に示す。

まず処理温度の影響を調べるために保持温度を 300, 375, 450, 550, 650°C の 5 水準とし、それぞれの温度で十分に脆化あるいは延性化するために 10 h 保持した後 20°C に水冷した試料について衝撃試験を行ない、温度と衝撃値の関係を求めた。さらに衝撃値の最も低くなる 450°C を脆化温度とし、この温度をはさんで高い衝撃値を示す 300°C および 650°C を延性化温度として選び、これらの 3 種類の温度で 10 h 保持し水冷した後、異なる 2 種類の温度（例えば最初に 650°C で処理したものは、450 および 300°C というように）で 0.5 h か

ら 10 h まで保持した後 20°C に水冷した場合の衝撃値の変化を調べた。さらにマイクロビッカース硬さ計を用いて、各試料のフェライト粒界および粒内における微小硬さを測定しそれらの間の差の有無を調べた。試料はバフ仕上げしたものを用い、試験荷重は 200 g とし、測定箇所は粒界、粒内を各 30 ケ所ずつとして、有意差を調べた。

2.4 高温衝撃試験

黒心可鍛鉄の脆性の特徴の一つは、脆化温度である 450°C から急冷した方が徐冷に比べて脆化が著しいこと、および延性化温度である 650°C から急冷した方が徐冷に比べて延性化が著しいことである。そこで試料をこれらの温度に保持し、その温度で衝撃試験を行ない、保持温度から冷却する前にどのような衝撃値を示すかを調べた。試験片は Table 3 に示した 0.03, 0.17 および 0.42% P のものをもちいた。保持温度は 300, 450 および 650°C とし、それぞれの温度に 1, 10 および 20 h 保持したときの衝撃値の変化を調べた。

2.5 破面観察および検鏡面、破面における P 分析

SEM により延性破面、脆性破面の観察を行なった。また、検鏡面について EPMA を用いて P 分析を行なった。さらに IMA, ESCA および AES による破面上の P 分析を行なった。

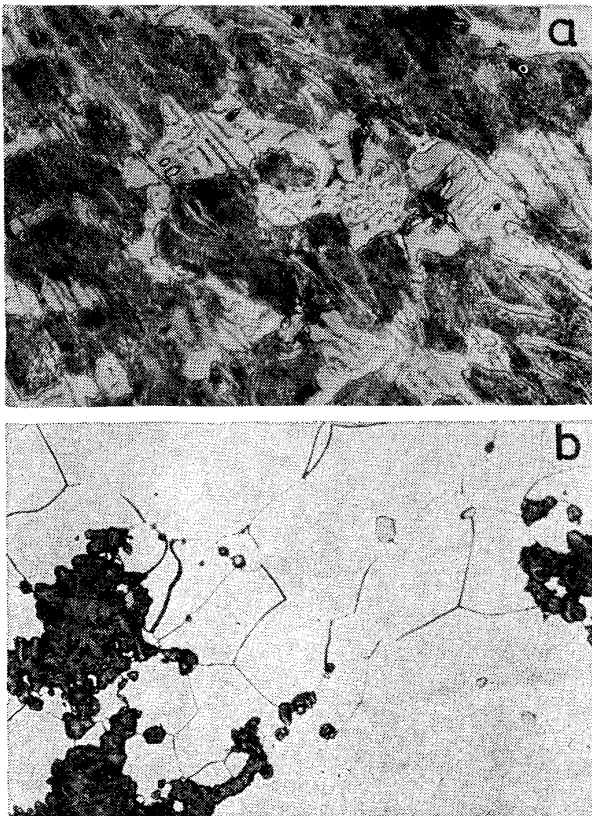


Photo. 1. Micro structures of original white iron (a) and blackheart malleable iron (b).

3. 実験結果

3.1 P および N の影響

Photo. 1(a) に白鉄の顕微鏡写真を、Photo. 1(b) に黒鉛化焼鈍後の顕微鏡写真を示す。写真に示されるように試料の組織は、フェライト地に焼戻し炭素が散在していて、フェライト粒径は約 50 μ である。これらの試料間には、組成や熱処理による顕微鏡組織の変化は認められなかった。Fig. 2 にそれぞれ N を 70, 150ppm 含有する試験片の P 含有量および処理温度による衝撃値の変化を示す。このとき衝撃値は各 5 本ずつの結果の平均値である。いずれの N 量の場合も 450°C からの水冷によ

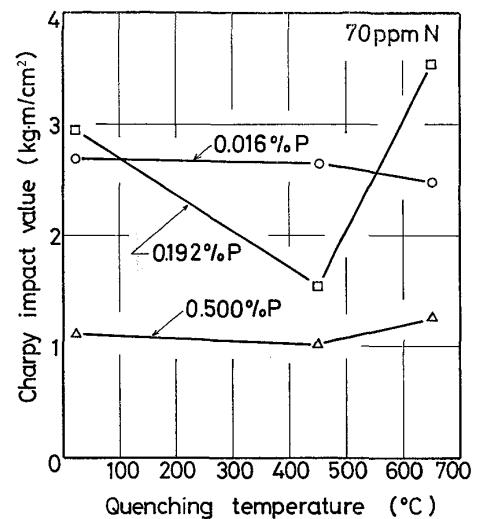


Fig. 2(a). Effect of quenching temperature on Charpy impact value of blackheart malleable iron containing a smaller amount of nitrogen.

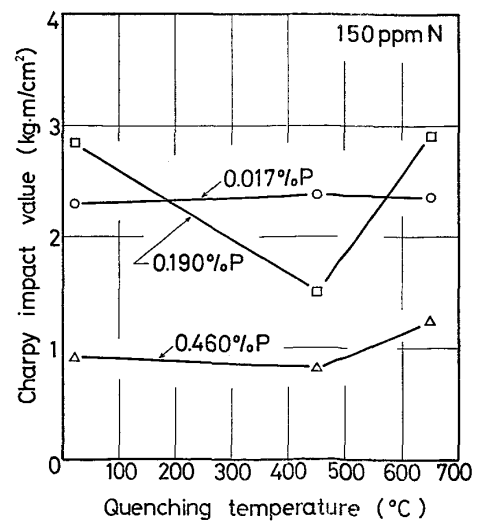


Fig. 2(b). Effect of quenching temperature on Charpy impact value of blackheart malleable iron containing a larger amount of nitrogen.

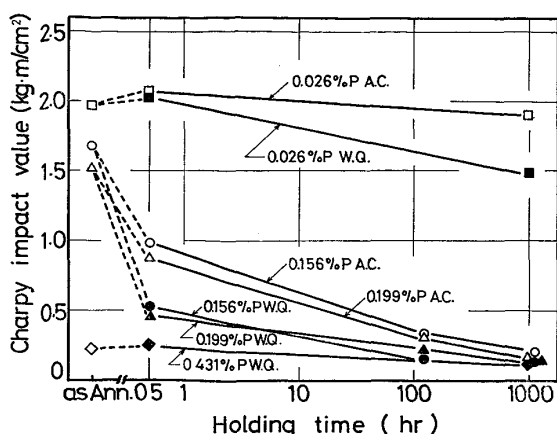


Fig. 3. Influence of holding time at 450°C on Charpy impact value of blackheart malleable iron containing various amount of P.

り衝撃値はP含有量とともに低下する。焼鈍のまま、および650°Cから水冷したものは、0.2%Pで若干衝撃値の上昇を示している。また0.5%Pではいずれの場合も衝撃値は著しく低いが、650°C水冷では若干高くなることが認められた。さらにN含有量の変化は衝撃値の変化にはほとんど影響していないことがわかる。

3.2 450°Cにおける保持時間と冷却速度の影響

保持時間による衝撃値変化をFig. 3に示す。Pを富化しない0.026%P含有試料の場合、空冷では1000hの保持でも衝撃値の変化はほとんど認められないが、水冷試料ではかなりの低下が認められる。また0.156および0.199%Pでは両者とも同ような傾向を示し、最初の0.5h保持により急激な衝撃値低下を示し、さらに保持をつづければ時間とともに衝撃値もさらに低くなる。また水冷、空冷の差は0.5h保持ですでに明らかにあらわれ、水冷の方が衝撃値が低い。このことは、この脆化現象が保持時間と冷却速度の両者により複雑に影響されていることを示すもので、保持時間とともに脆化が進行することは認められるが、急冷することが脆化を助長するのか、逆に徐冷することが延性を回復するのかについてはこの実験の範囲内では不明である。なお0.43%P試料では、黒鉛化焼鈍のままですでに脆化を示し、450°Cの保持による変化はほとんどみられない。

3.3 処理温度の組み合わせによる衝撃値の変化

処理温度による衝撃値の変化をFig. 4に示す。これはBEAN¹⁾²⁾らの結果によく一致していて、300°Cからの水冷により衝撃値はやや低下するが、さらに温度が高くなるにつれて急激に低下し、450°C近傍で最小となり、550°Cから650°Cにかけて急激に上昇している。

つぎに、650°Cに10h保持した後450および300°Cに保持後水冷したときの保持時間による衝撃値の変

化をFig. 5(a)に示す。650°C水冷処理により衝撃値は1.7 kg·m/cm²まで上昇し、その後の300°C水冷処理では、保持時間が10hに達するまで衝撃値の変化は全く認められない。また450°C保持した場合は、ゆるやかな衝撃値の低下を示し、10hの保持では約0.2 kg·m/cm²の最低衝撃値を示す。つぎに450°Cから水冷した脆性試料を650および300°Cの延性化温度に保持したときの衝撃値の保持時間による変化をFig. 5(b)に示す。650°Cでの0.5h保持により衝撃値は1.7 kg·

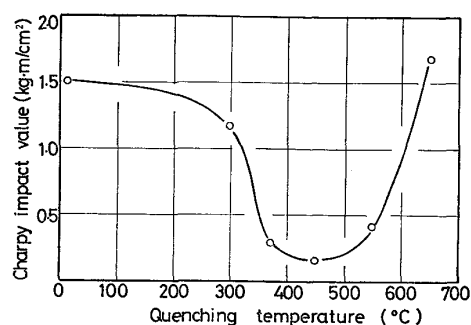


Fig. 4. Effect of quenching temperature on Charpy impact value of blackheart malleable iron containing 0.173%P. (held for 10h at each temperature)

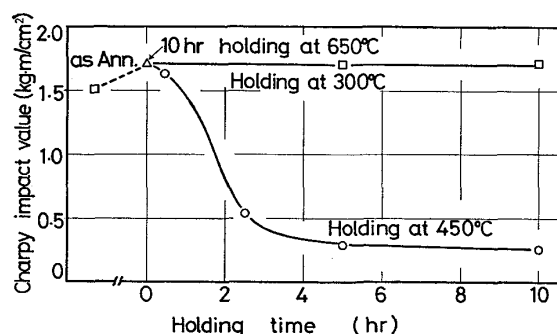


Fig. 5(a). Effect of holding temperature and time on Charpy impact value of blackheart malleable iron containing 0.173%P after held for 10h at 650°C.

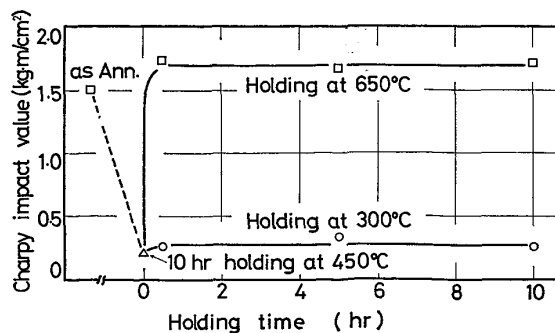


Fig. 5(b). Effect of holding temperature and time on Charpy impact value of blackheart malleable iron containing 0.173%P after held for 10h at 450°C.

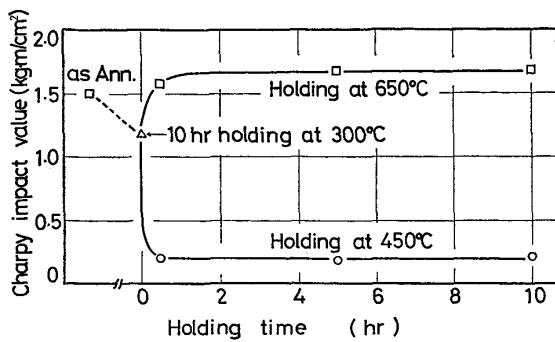


Fig. 5(c). Effect of holding temperature and time on Charpy impact value of blackheart malleable iron containing 0.173 % P after held for 10h at 300°C.

m/cm² に急上昇する。一方 300°C 保持の場合は、衝撃値の変化はほとんど認められない。この場合は保持温度が比較的低温の 300°C であるため、反応速度が小さなのがこの原因であると思われる。実際に脆化しているのか延性化しているのかを知るためには遷移温度の移動を調べる必要があり、本実験の範囲内では明らかでない。つぎに 300°C、10 h 保持後水冷した後、延性化温度 650°C、脆化温度 450°C にそれぞれ保持水冷したときの、保持時間による衝撃値変化を Fig. 5(c) に示す。300°C 処理により衝撃値は 1.2 kg·m/cm² と若干低下するが、その後 650°C に 0.5 h 保持後水冷する処理により 1.7 kg·m/cm² となり延性が回復する。また 450°C 水冷の場合は、650°C 水冷処理の場合と逆に衝撃値は急激に低下し、0.5 h で 0.2 kg·m/cm² の最低衝撃値を示す。

以上の結果から、650°C からの水冷処理により、どの熱処理サイクルを施した試料も容易に延性を示すようになることがわかる。また、黒鉛化焼鈍のままの試料および 300°C に 10 h 保持後水冷した試料を 450°C 水冷処理すれば 0.5 h で完全に脆化した状態を示すが、650°C 水冷した延性試料を再び 450°C 水冷処理を施して

も、最低衝撃値約 0.2 kg·m/cm² を示す完全脆化にいたるまでには、約 5 h かかることがわかった。そして 650°C 水冷処理がその脆化を遅らせることが明らかになった。さらに 450°C 水冷処理を施した脆性試料および 650°C 水冷処理した延性試料に、再び 300°C 水冷処理を施しても、両者ともにほとんど衝撃値の変化を示さない。すなわち延性化および脆化はそれぞれ 650 および 450°C からの急冷処理によつて生じ、またそれぞれの変化は可逆的であるのに対し、300°C 水冷処理の場合にはその関係は確認することができなかった。このことは 650 および 450°C 水冷処理で得られる延性および脆化状態がきわめて安定であることと、前述のように 300°C では温度が低いため脆化あるいは延性化反応速度が小さいため十分に反応させるためには時間が短かすぎるのではないかと考えられる。さらにこれらの脆性および延性試料について、フェライト粒界、粒内における微小硬さの差 ΔH_V が、脆性試料の延性化および延性試料の脆化という変化に関連してどのように変化するかを調べた結果を Table 4 に示す。また Fig. 6 に粒界、粒内の硬さの差が、組み合わせ熱処理の前後で変化する状況を示す。表中 ** の印は危険率 1% で有意差あることを示している。全体的に粒界の方が粒内よりも高いミクロ

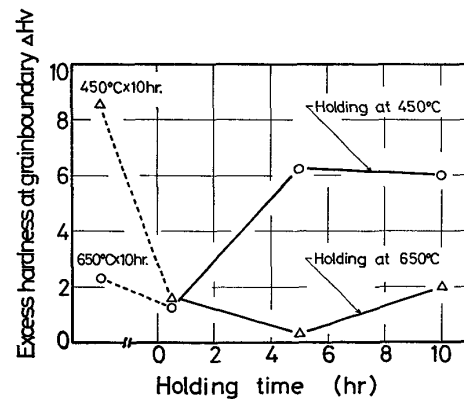


Fig. 6. Excess hardening at grain boundaries.

Table 4. The difference of micro vickers hardness value between at grain boundaries and grain interior.

Heat treatment	Grain boundary H_{VB}	Grain interior H_{VI}	Difference $\Delta H_V = H_{VB} - H_{VI}$	t value
As annealed	175.0	171.1	+3.9	1.940
450°C 10 h W.Q.	175.9	167.3	+8.6	4.3547**
650°C 10 h W.Q.	182.9	180.6	+2.3	1.0954
450°C 10 h W.Q. + 650°C 0.5 h W.Q.	173.3	171.7	+1.6	0.6975
450°C 10 h W.Q. + 650°C 5 h W.Q.	178.5	178.3	+0.2	0.1211
450°C 10 h W.Q. + 650°C 10 h W.Q.	183.9	181.9	+2.0	0.6553
650°C 10 h W.Q. + 450°C 0.5 h W.Q.	172.0	170.7	+1.3	1.1986
650°C 10 h W.Q. + 450°C 5 h W.Q.	179.5	173.3	+6.2	3.8919**
650°C 10 h W.Q. + 450°C 10 h W.Q.	176.4	170.4	+6.0	4.1507

** significant (1%) t value : calculated with statistical t -test

硬さを示す。Fig. 6 によれば、650°C 水冷の延性試料では $\Delta H_V = 2.3$ であつたのが、その後の 450°C 5h 保持後水冷による脆化処理によつて $\Delta H_V = 6.2$ となり粒界が相対的に硬化していることが認められる。また逆に 450°C 水冷の脆化試料では $\Delta H_V = 8.6$ であつたものが、その後の 650°C、0.5h 保持後水冷により $\Delta H_V = 1.6$ となり最初の硬さの差がなくなることが認められる。この実験結果は Fig. 15 に示した衝撃値変化に対応して、粒界硬化と脆化との強い関連性をうかがわせる。Aust²⁶⁾らは帯溶融法により精製された金属を用いて、粒界近傍における硬さの増加と不純物偏析との関連性について報告している。著者らは、本実験で得られた粒界硬化現象を P の粒界偏析によるものであらうと考え、粒界脆化と P の粒界偏析が、互いに深く関連していると考えらる。

3.4 高温衝撃試験

Fig. 7 に 1 および 20 h 保持した場合の高温衝撃試験の結果を示す。保持時間による衝撃値の変化は認められず、また 450°C における衝撃値の低下も認められないが、高温においても P が高くなるほど衝撃値が低下するのがわかる。しかしながら高温での衝撃試験では破壊の様相が常温の場合と全く異なつてしまうため、高温状態で粒界が脆くなつていのかどうかはわからなかつた。

3.5 破面観察

SEM による脆性破面、延性破面写真を Photo. 2 に

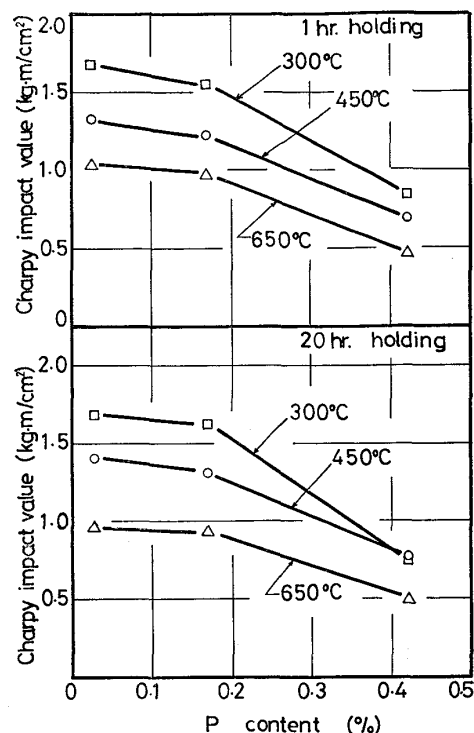
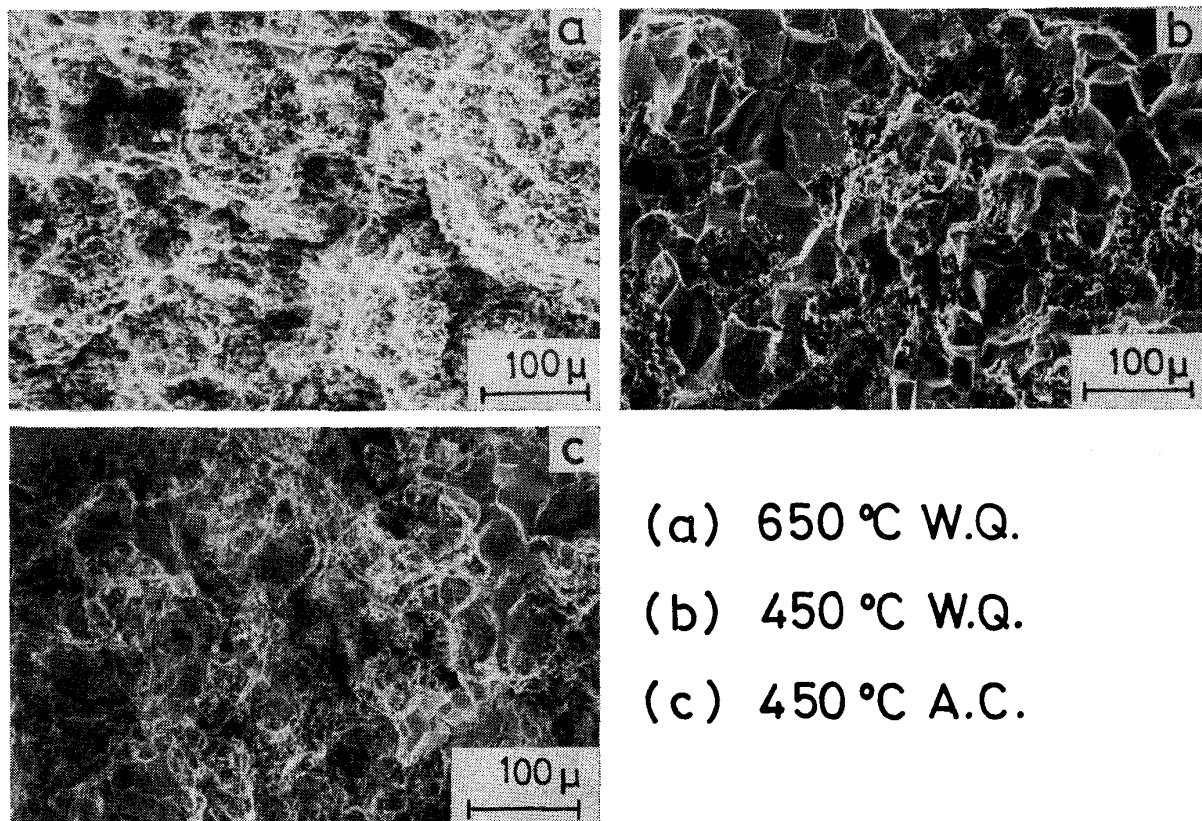


Fig. 7. Effect of phosphorus content on charpy impact value at high temperatures.



(a) 650 °C W.Q.

(b) 450 °C W.Q.

(c) 450 °C A.C.

Photo. 2. Fractographic observation by means of SEM.
(a) ductile (b) brittle (c) semi-brittle

示す。0.17% P 含有試料で(a)は 650°C 水冷による延性破面, (b)は 450°C 水冷による脆性破面, (c)は 450°C 空冷によるものである。650°C 水冷試料がディンプル状の延性破面を呈しているのに対し 450°C 水冷試料では完全な粒界脆性破面を呈している。また 450°C 空冷試料では延性破面と劈開を含む脆性破面の混在した破面を呈している。なお写真中の暗黒色の部分は焼戻し炭素である。

3.6 破面および検鏡面の分析

多くの研究者が黒心可鍛鉄の脆性に関する研究を手がけてきたが, その中で脆化の原因を P の粒界偏析にもとめる説も多数ある⁴⁾¹⁴⁾。しかしその偏析については何ら実証されていない。著者らは, EPMA, IMA, ESCA, AES の各種の分析器機を用いて P の粒界偏析について調べた。結果は次のとおりである。

3.6.1 EPMA 分析結果

試料の検鏡面について EPMA 分析を行なつたが, N の粒界偏析は, N 添加したいずれの試料にも認められなかった。また P の場合は含有量 0.2 % P までは脆性試料, 延性試料にかかわらず確認されなかった。0.5 % P 含有試料において, ごくまれに P 偏析が確認された。しかしながらこの場合は 650°C 水冷処理を施した試料にも確認された。この試料では P 含有量が高いため, はじめから α 鉄の固溶限をこえた P が施す処理に関係なく, 初めからフェライト粒界に析出しているものと考えられる。

3.6.2 IMA 分析結果

0.173% P を含有した試料 No. 14 を 300, 450, 650 °C のそれぞれの温度に 10 h 保持後水冷した試料の破面について IMA による P 分析を行なつた。分析条件として真空度 4.1×10^{-7} torr, 一次イオン Ar^+ を用い, 一次イオン印加電圧 8kV, 二次イオン加速電圧 3kV として分析を行なつた。試験片は大気中破断後ただちに器内にセットし, ビーム径 $750 \mu\phi$ として各試料それぞれ 5 ケ所について P のモノピークをとり, それらの最大値の平均値を偏析量の目安とした。このようにして得られた IMA による破面における P 分析結果を, 95%信頼区間とともに Fig. 8 に示す。650°C 水冷試料の P ピーク高さを 1 としたときのピーク高さ比によつてそれぞれの P ピーク高さを示す。450°C 水冷試料が 5.1 と最も高く, 300°C 水冷試料が 3.7 とそれにつき, 650°C 水冷試料が 1.0 で最も低い。すなわち粒界脆性破面では P が高く, 延性破面では P が低いことが認められる。このことから P が粒界に高まるのが脆化に大きく影響していることが確認された。

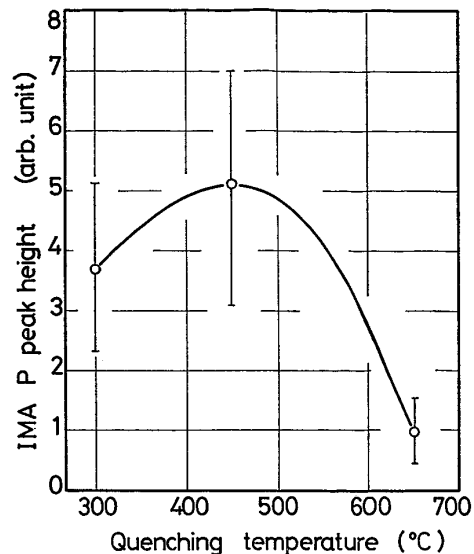


Fig. 8. Variation of IMA phosphorus peak height on fracture surface with quenching temperature. Each specimen contains 0.173% P and held for 10 h at each temperature.

3.6.3 ESCA 分析結果

破面における ESCA による P 分析を行なつた。試料は 0.17% P 含有したもので, それぞれ 450 および 650 °C に 10 h 保持水冷した脆性試料と延性試料の 2 種類で, それぞれの破面について P, S 分析を行なつた。この場合, 分析は $6 \text{ mm}\phi$ 試料破面の全面にわたつて行なわれるため, あらわれるピークは IMA, AES 分析の場合と異なり, 試料の破面全面積から得られたピークである。

なお試料の器内セットは大気中破断直後に行なわれた。ESCA による分析結果を Fig. 9 に示す。S ピークはいずれの試料の破面でも同様にあらわれているが, P ピークは 450°C 水冷による脆性試料にのみあらわれていて, 650°C 水冷の延性試料には全く認められない。すなわち ESCA の分析結果によつても粒界破面上に P が偏析していることが明らかになった。

3.6.4 AES 分析結果

さらに AES による破面分析を試みた。その結果, 延性試料の破面上には P ピークは認められなかったが, 脆性試料の破面に P が検出された。しかしながら P が検出されたのは, 脆化試料でもごくまれであり, さらに P ピークのあらわれた同一試料でも, ほとんどの他の位置では P ピークが認められなかった。これはそのビーム径は $50 \mu\phi$ であるため, IMA, ESCA の場合に比較して一回の分析にかかる面積が著しく小さいためではないかと思われる。しかし本実験の条件下ではこのためか, あるいは P の破面上の分布状態によるのかは明らかでない。い

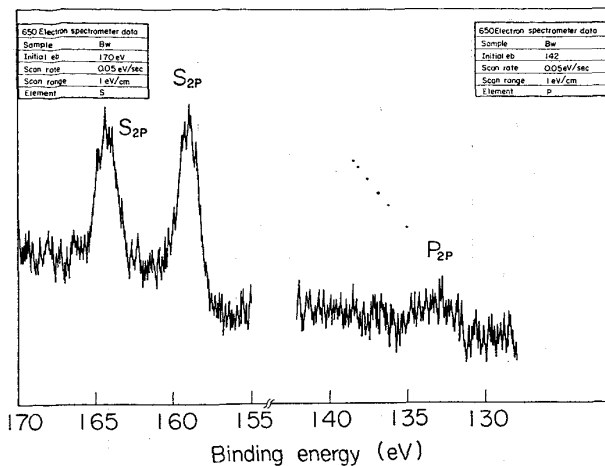


Fig. 9(a). ESCA analysis of P and S on brittle fracture surface of specimen No. 14. (water quenched from 450°C after 10h holding)

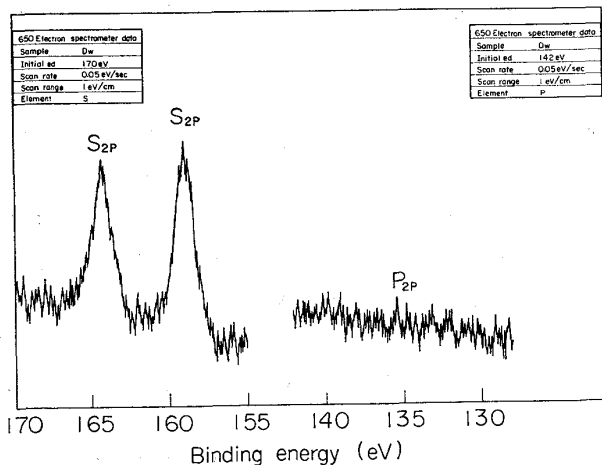


Fig. 9(b). ESCA analysis of P and S on ductile fracture surface of specimen No. 14. (water quenched from 650°C after 10 h holding)

ずれにしても脆性破面上にPが存在することが確かめられた。Pピークを認めたAES分析結果の一例をFig. 10に示す。なお、試験片は0.156%Pを含有する試料No. 11を450°C/1000°C保持後水冷したものおよび同じ試料の焼鈍のままのものである。

4. 考 察

黒心可鍛鉄の脆性に影響をおよぼすと考えられる要因は、化学成分、保持温度、保持時間およびその温度からの冷却速度である。本実験では、まず化学成分としてPとNをとりあげ、その結果Pは著しく脆化に影響しているが、Nは本実験の範囲内ではその影響が認められなかった。一方、黒心可鍛鉄には2~3%のCと約1.5

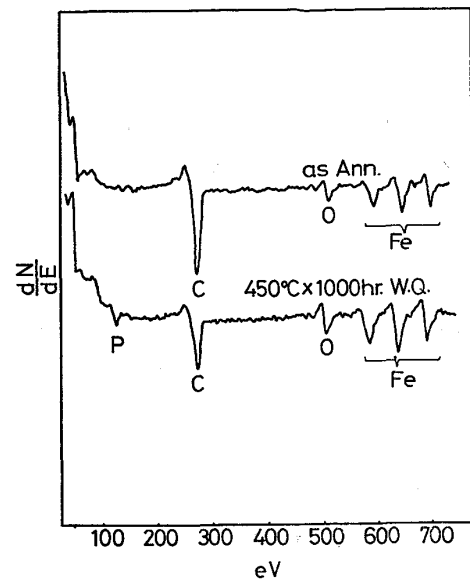


Fig. 10. Auger spectrum of fracture surfaces of specimen No. 11 containing 0.156%P.

%のSiが含有されていて、Siの高いほど脆化が起こりやすいという報告がある¹⁾¹⁷⁾。Cはフェライト中に固溶するもの以外は焼戻し炭素として析出している。著者らは影響の大きいと思われるPのみに着目して実験を進めたので本実験の範囲ではこれらの元素と脆性の関連については明確にし得なかった。さらに、熱処理による室温衝撃値の変化が大きい0.15~0.2%Pの試料について熱処理による影響について実験を行なったが、実験結果では300°Cで若干衝撃値が低下することが認められた。このことは、300°C付近でも試料は脆化することを示唆している。黒心可鍛鉄の脆化は、Fig. 3からも明らかに脆化温度からの冷却速度に著しく影響され、前述のようにNi-Cr鋼などの鉄鋼材料にみられる焼戻し脆化現象^{11)~13)}とは異なっていて、脆化温度からの冷却速度が大であるほど脆化が著しい。

したがって、もし300°C付近における飽和脆化度が、450°Cにおけるそれよりも小さければ徐冷過程で延性を回復することも考えられる。しかし本実験では室温において衝撃試験を行なっているために、その点については今後遷移温度を調べる実験で説明していきたい。

脆性、延性の可逆性についての実験では650および450°C処理の間には明らかに可逆性のあることが確かめられた。脆化試料の650°C水冷処理による延性化は、0.5h程度の短時間で容易に達成されるが、逆に650°C水冷処理による延性試料の450°C脆化には5h程度の比較的長時間を要することが明らかになった。ここで、焼鈍のままの試料がFig. 3に示されるように、0.5hで脆化があらわれるのは、焼鈍後に710°Cから徐冷さ

れているため、650°C 急冷のものに比べずである程度の脆化が生じているためと考えられる。このことは処理温度の差による反応速度の差によるものと考えられ 650°C 処理で得られた延性状態は、450°C 処理により脆化が進行するが、温度が低いために逆反応の速度が小さいことが原因しているのではないと思われる。なお 300°C 処理では上記の2種の試料に何ら衝撃値の変化は認められなかつたが、これは前述のように低温のため反応速度が小さいことによると考えられ、この温度におけるさらに詳しい実験が必要である。

破面分析の結果からは P が粒界破面上に存在することが明らかとなつたが、その存在形態、分布状態およびその偏析機構などについては本実験の範囲内では結論することはできない。しかしながらつぎのように考え方の指針を示すことができる。すなわち、

(1) P は粒界に非常に薄い層で存在すると思われるが、AES の結果からは、あるいは EPMA 分析では確認できない程度の非常にまばらな、しかもきわめて微細な粒の状態で存在する可能性もある。

(2) 650°C では P は粒界から容易に消失する。一方 450°C ではフェライト粒界に存在していて、急冷により室温までその状態がもたらされる。また徐冷過程で延性を回復する要因が存在する。

(3) 450°C において P は粒界に存在するが、450°C からの冷却過程でそれに関連した何らかの脆化促進反応が生じ、そのため冷却速度が大であるほど脆化する。

現在、鉄鋼材料の焼戻し脆性の解決には多くの問題をかかえているが、平衡偏析説による説明^{27)~29)}が多くなされている。著者らの結果からは破面に存在する P の定量化が困難であるために明言はできないが、本可鍛鑄鉄の脆性もおそらく平衡偏析によるところが大きいものと考えられる。しかしながら冷却速度による差が Fig. 3 に示すように明らかであり、急冷試料の方が徐冷試料より脆化が著しいこと、さらにこれらの差が比較的短時間の脆化処理にはつきりあらわれていることから、平衡偏析の他に冷却時に脆化を左右する何らかの機構の組み合わせの機構が存在するのではないかと考えられる。とくに本可鍛鑄鉄には Si が約 1.3% 含有されているため、冷却速度による影響において Si が何らかの役割を果たしているのではないかと考えられるので、今後の実験で Si の影響を明らかにしていくとともに、さらに精度の高い P の定量化実験などを含め上記の指針に沿った実験を行なうことにより解明していきたい。

5. 結 言

黒心可鍛鑄鉄の脆性について実験を行なつた結果、つぎの結論を得た。

(1) P は黒心可鍛鑄鉄の脆性の強力な寄与元素である。

(2) N は本実験の条件下では脆化には影響しない。

(3) P は 0.5% 含有すれば熱処理に関係せず脆化が認められる。

(4) 0.2% P 含有試料は 450°C からの急冷により脆化し、この場合その冷却速度が大であるほど脆化は著しい。

(5) 0.2% P 含有試料は 650°C からの急冷により延性を呈する。

(6) 0.2% P 含有試料は 450°C における保持時間が長くなるとともに脆化が進行する。

(7) 450°C 水冷により脆化した試料は 650°C 水冷により延性を回復し、650°C 水冷による延性試料は 450°C 水冷により脆化する。すなわち脆化および延性化には可逆性があることが認められた。

(8) 脆化試料では粒界の方が粒内よりマイクロ硬さが高く、これは脆化試料の延性化、延性試料の脆化に対応する。

(9) IMA, ESCA, AES 分析により、粒界脆性破面上に P が偏析していることが認められた。

なお、最後に本研究にあたり試料の作製に御協力いただきました(株)滝沢工業、ESCA 分析および AES 分析に御協力下さいました(株)島津製作所および日本真空技術(株)の各位に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) W. R. BEAN: Trans. AIME, 49(1923), p. 895
- 2) W. R. BEAN: Foundry, 51(1923), p. 447
- 3) L. H. MARSHALL: Iron Age, 117(1926), p. 558
- 4) N. TSUTSUMI: Report of the Castings Research Laboratory, Waseda University, (1954) No. 5, p. 19
- 5) N. TSUTSUMI: Report of the Castings Research Laboratory, Waseda University, (1957) No. 8, p. 17
- 6) P. BASTIEN, P. AZOU, and C. WINTER: Gieserie, 5(1958), p. 325
- 7) G. A. SANDOZ, N. C. HOWELLS, H. F. BISHOP, and W. S. PELLINI: Trans. ASM, 49 (1957), p. 204
- 8) D. P. FORBES: Trans. Amer. Found. Assoc, 37 (1929), p. 397
- 9) C. T. MOORE: The British Foundryman, 4 (1960), p. 107

- 10) 奥本武臣, 近藤賢治: 日本金属学会会報, 4 (1965), p. 637
- 11) R. H. GREAVES: JISI, 100(1919), p. 329
- 12) I. H. HOLLOMON: Trans. ASM, 36(1946), p. 473
- 13) G. C. GOULD: Temper Embrittlement in Steel, ASTM STP 407, (1968), p. 90
- 14) G. E. KEMPKA: Trans. Amer. Found. Soc, 63 (1955), p. 675
- 15) C. H. LORIG and C. S. SMITH: Trans. Amer. Found. Soc, 51(1943), p. 211
- 16) E. BREMER: Foundry, 54(1926), p. 212
- 17) R. W. SANDELIN: Trans. Amer. Found. Soc, 65(1957), p. 409
- 18) B. THYBERG: Foundry Trade Journal, 103 (1957), p. 213
- 19) D. F. STEIN, A. JOSHI, and R. P. LAFORCE: Trans ASM, 62(1969), p. 776
- 20) A. JOSHI and D. F. STEIN: Temper Embrittlement of Alloy Steels, ASTM STP 499, (1972), p. 59
- 21) P. W. PALMBERG and H. L. MARCUS: Trans. ASM, 62(1969), p. 1016
- 22) H. L. MARCUS, L. H. HACKETT, Jr. and P. W. PALMBERG: Temper Embrittlement of Alloy Steels, ASTM STP 499, (1972), p. 90
- 23) 中村正久, 坂木庸晃, 篠崎宗助: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2099
- 24) 松本龍太郎, 佐藤公隆, 鈴木堅市: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1980
- 25) ASTM Standards Physical and Mechanical Testing of Metals, Part 31, (1968), p. 285
- 26) K. T. AUST, et al.: Acta. Met., 16(1968), p. 291
- 27) D. McLEAN and L. NORTHCOTT: JISI, 158 (1948), p. 169
- 28) P. VISWANATHAN: Met. Trans, 2(1971), p.809
- 29) M. P. SEAH and E. D. HONDROS: Proc. Roy. Soc, A335(1973), p. 191