

UDC 669.15'24'26'28'292-194.55 : 539.4 : 621.785.72 :
539.56 : 620.192.46

論 文

マルテンサイト系 3%Ni-Cr-Mo-V 鋼の焼もどし後の
強さと焼もどし脆化感受性との関係について*

沢田 進**・大橋 建夫**

On the Relation between Temper Embrittlement Susceptibility and Strength
after Tempering of Martensitic 3%Ni-Cr-Mo-V Steel

Susumu SAWADA and Tateo OHHASHI

Synopsis:

The effect of strength levels obtained by changing tempering conditions of quenched martensitic 3% Ni-Cr-Mo-V steel on susceptibility to temper embrittlement was examined by applying isothermal embrittling treatment. In addition, the fractured surfaces of Charpy impact specimens tested at different temperatures were also investigated in detail by using a scanning electron microscope.

The main results obtained are as follows:

(1) The temper embrittling rate and amount designated by the shift of FATT during embrittling treatment of martensitic steels tempered for 6 hours clearly depend on tempering temperatures of 600°C, 630°C and 660°C after quenching. The steel tempered at a higher temperature tends to be embrittled more rapidly to a larger extent. The apparent activation energies for embrittling depend on the tempering temperature; this implies that the microstructure affects segregation of embrittling elements to grain boundaries.

(2) Intercrystalline fracture dominates brittle fracture in the vicinity of transition temperature region, although it decreases rapidly with decrease in the testing temperature. With the temperature decreasing, the intercrystallinely fractured region in a Charpy specimen appears only near the bottom of notch, which may indicate that the fracture mode changes with crack velocity as well as with difference between cleavage and grain boundary fracture strength.

1. 緒 言

低合金鋼の焼もどし脆化挙動については古くから数多くのデータが蓄積されており、最近ではオージュ分析によつてかなり具体的な偏析挙動が把握されるにいたつた¹⁾。

しかし脆化挙動といつても原子の界面偏析というミクロ的な面から破壊あるいは衝撃遷移温度の上昇というマクロ的な面までにわたる現象であるため非常に複雑である。従来の研究は主として化学成分などを考慮した脆化現象に重点が置かれ、破壊という面から当然派生する基地鉄の靱延性に注目されていなかつた傾向がある。

すなわち、焼もどし脆化現象はあくまでも衝撃試験における衝撃遷移温度の上昇あるいは劈開破壊から粒界破壊への移行といつた点が表面にあらわれたうえでの話で

あるから、もし同一の化学成分でもその基地鉄の靱延性が異なつておれば粒界と粒内の強さのバランスという見地からその脆化度は当然異なるつてくるであろう。こういつた破壊面だけではなく、焼入れ後のマルテンサイト組織の焼もどし条件を変えることにより基地鉄の機械的性質を変化させた場合、ミクロ的にみれば焼もどしが不完全なほど微視組織は複雑であり、焼もどし脆化と強く関係していると考えられている原子の拡散、偏析という過程を考えるとき脆化の Kinetics 自体変化することも考えられる。

一般に変態時の生成物が低温生成物であればあるほど脆化感受性は大であるということが報告されているが²⁾

³⁾ 本実験では一鋼種を脆化感受性の最も大きいとされているマルテンサイトを得るべく焼入れ後、焼もどし条件を変化させることにより強さを三段階に変化させたもの

* 昭和49年4月本会講演大会にて発表 昭和50年2月21日受付 (Received Feb. 21, 1975)

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

Table 1. Chemical composition (wt. %).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
8H59-B	0.28	0.27	0.46	0.019	0.013	3.26	1.55
	Cu	Mo	V	Al	As	Sn	Sb
8H59-B	0.10	0.50	0.13	0.009	0.012	0.011	0.0027

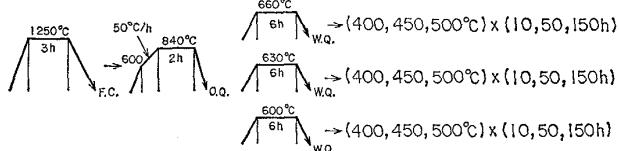


Fig. 1. Pre-heat treatment and isothermal embrittlement.

につき低温側(500°C以下)で恒温脆化処理を施し、脆化挙動を調べた。

2. 実験方法

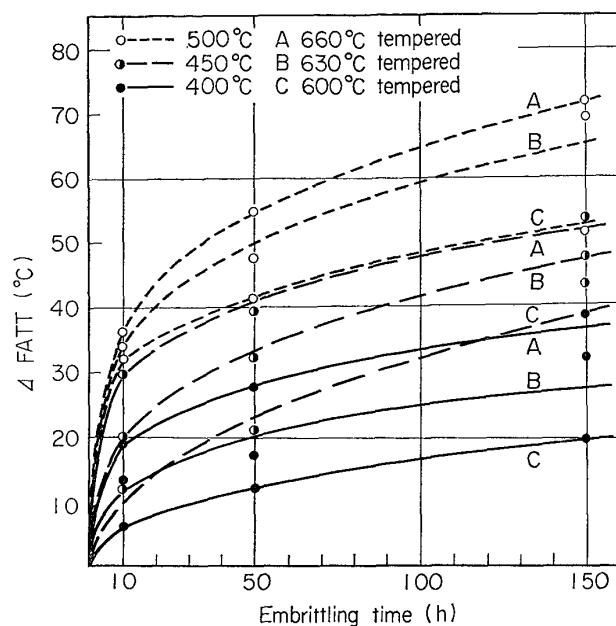
2.1 供試材

供試材はTable 1に示す化学組成を有する鋼で発電機用低圧軸材として汎用されているものである。この鋼を大気高周波炉にて溶製し、500 kg 金型に鋳込んだ後、1250°Cで拡散焼鈍し、100 mm × 200 mm の断面の角材に鍛伸、切断後、Fig. 1に示した線図の熱処理を施し試験に供した。焼入れ後三段階の強さを得るべく、600, 630 および 660°C × 6 h の焼もどし処理を行なつた。その結果、0.2% 耐力でそれぞれ 103.6 kg/mm², 92.2 kg/mm², および 77.3 kg/mm² の強さが得られた。

2.2 実験方法

供試材は焼もどし後 400, 450 および 500°C の温度でそれぞれ 10, 50 および 150 h 恒温脆化処理し、シャルピー衝撃試験に供した。この脆化処理によつて試験前の強さが変化するかどうかは引張試験によつて確認したが変化はみとめられなかつた。

衝撃試験後、走査型電子顕微鏡により詳細な破面の観察を行なつた。500°Cで各時間脆化させたものについては -196°Cまでの温度で衝撃試験を行ない、破壊形態の温度による変化を観察した。粒界破面率の算出は走査電顕による破壊形式の判定と破面全体の拡大写真によるポイントカウンティング法の併用により行なつた。また各焼もどし処理による微視組織の変化は薄膜法により電子顕微鏡で観察した。

Fig. 2. Relation between $\Delta FATT$ ($=FATT_{\text{embrittled.}} - FATT_{\text{Q.T.}}$), embrittling time and tempering conditions.

3. 試験結果

3.1 シャルピー衝撃試験結果

脆化処理後の衝撃遷移温度(以下、FATT)と焼入れ、焼もどしまま(Q.T.)のFATTの差、 $\Delta FATT$ (脆化度)と脆化処理時間との関係をFig. 2に示す。これらから明らかのように660°Cで焼もどし、強さを低くしたもののが脆化速度(FATTの脆化時間に対する増加割合)が最も大きく、焼もどし温度が低くなればなるほど脆化速度および脆化度が小さくなつてゐる。660°Cで焼もどしたもののは脆化処理が500°C、150hでもまだ飽和する傾向を示さないが630, 600°Cで焼もどした材料は順次、高温長時間処理で脆化の速度が急激に小さくなるような傾向を示す。すなわち焼入れ後焼もどし反応が進んだものの方が脆化処理における時間の増加に対するFATTの上昇割合および上昇量が大きい。これらの結果を、横軸にFATTの絶対値、縦軸に引張強さをとつてプロットしたものをFig. 3に示す。焼入れ焼もどしのまま(Q.T.)では強さの増加とともにFATTも上昇しており、恒温脆化処理を施すことによつてFATTは、処理温度、時間とともにさらに上昇する。しかしその傾向は脆化処理温度が高いほど顕著であり、かつ強さの低いものほど脆化時間に対するFATTの増加が著しく、450°C、150hの例をのぞけば脆化処理によつてFATTの強さによる差がなくなる傾向がみとめられる。なお、脆化処理

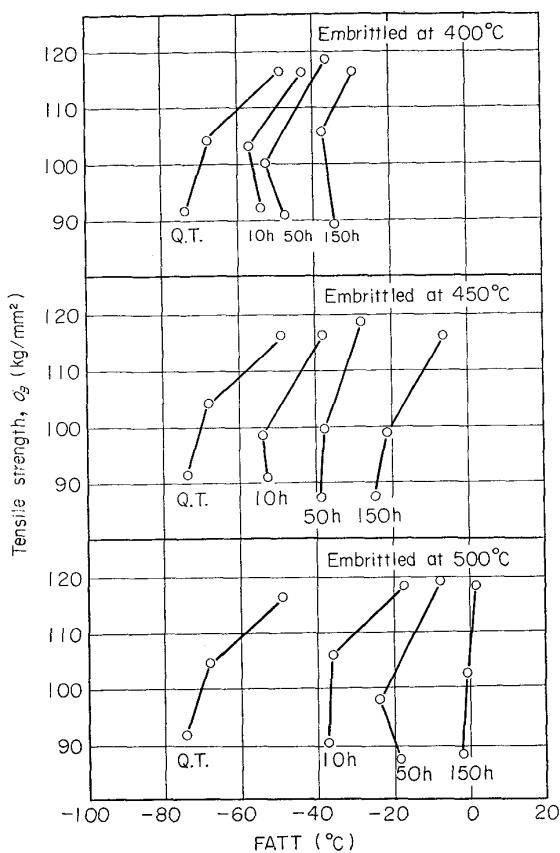


Fig. 3. Effect of strength level after tempered on the shift of FATT due to temper embrittling treatment.

前の各材料のシャルピー衝撃試験におけるシャルフエネルギーはそれぞれ 660°C 焼もどし材で 11~11.5 kg·m, 630°C で 9.5~10 kg·m, 600°C で 7.5~8 kg·m の値を示した。

3.2 衝撃試片の破面観察結果

鋼が焼もどし脆化をうけた場合、粒内破壊から粒界破壊に移行することは古くから知られており²⁾、かつ衝撃試験温度の低下により巨視的脆性破面中の粒界破面率の低下がみられることが最近報告されている⁴⁾。本試験においては同一鋼種でも焼入れ後焼もどし条件のちがいにより脆化処理による脆化度および脆化の進行速度が影響されることを示したが、破壊形態が前処理条件、脆化度あるいは衝撃試験温度によってどのように変化するかを走査型電子顕微鏡により詳細に観察した。

Photo. 1~3 に 660°C で焼もどし後、500°C で 10~150 h 脆化処理を施した試料の 50% 破面遷移温度領域での破面と液体窒素中で破壊した破面の全体の拡大像を示す。これらから以下の点が指摘できる。

- (1) 脆化処理時間の増加とともに脆性破面中の粒界破面率が増大している。
- (2) 遷移温度領域での粒界破壊が占める面積は液体

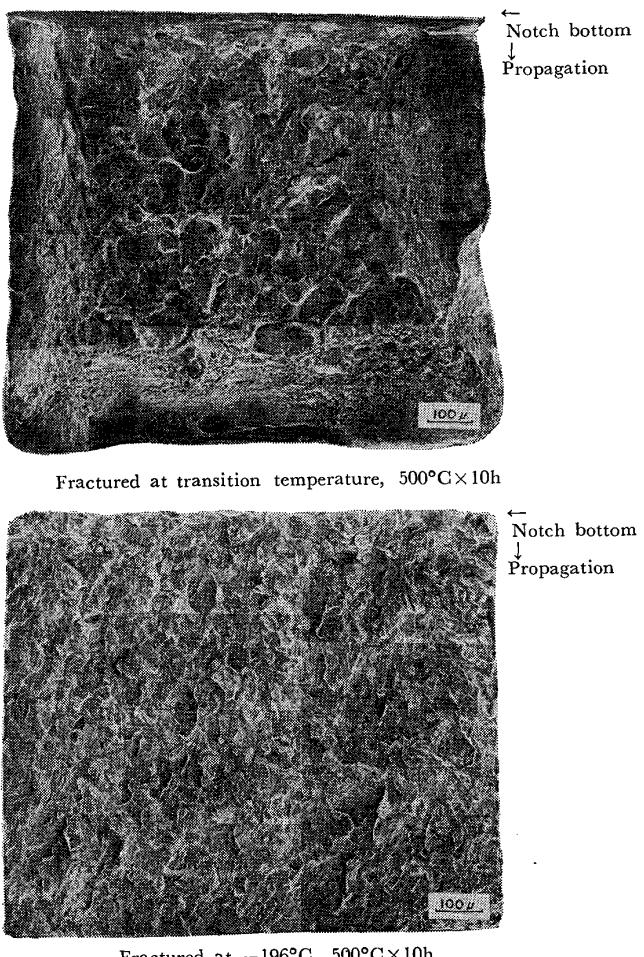


Photo. 1. Scanning electron micrographs of Charpy impact specimens (660°C tempered).

窒素温度で破壊した各同一試料の破面中のそれよりいずれも大である。

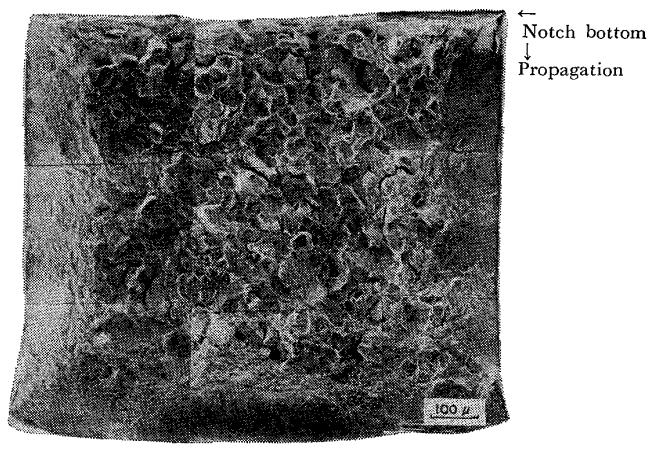
(3) 遷移温度領域で破壊した破面中の粒界破面は脆性破面中にほぼ均一に存在するが、液体窒素中で破壊した場合はノッチ底に粒界破壊が多く、それより離れるにしたがつて粒界破壊がみられなくなる。

4. 考 察

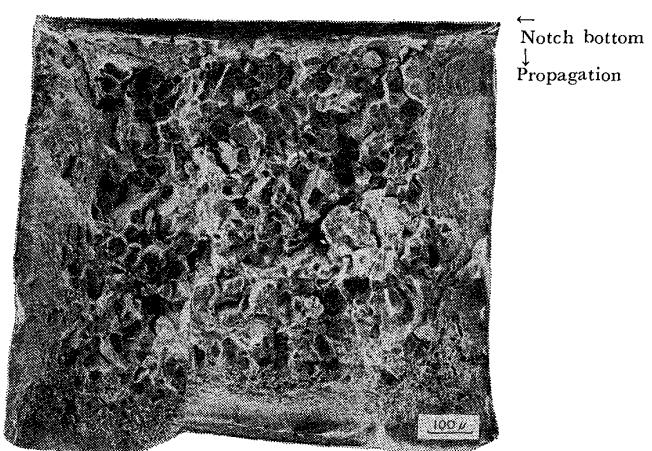
このように脆化前処理のちがいがなぜ脆化度あるいは脆化速度に大きな影響をおよぼすのか、現時点では定量的に説明することは不可能であるが、以下の二点について注目する必要があると思われる。一つは焼もどし処理のちがいによる微視組織の差が脆化の Kinetics に影響をおよぼしている可能性のあることおよび他の一つはシャルピー衝撃試験において基地鉄の強さと粒界強さとのバランスの問題である。

4.1 焼戻し脆化感受性と微視組織

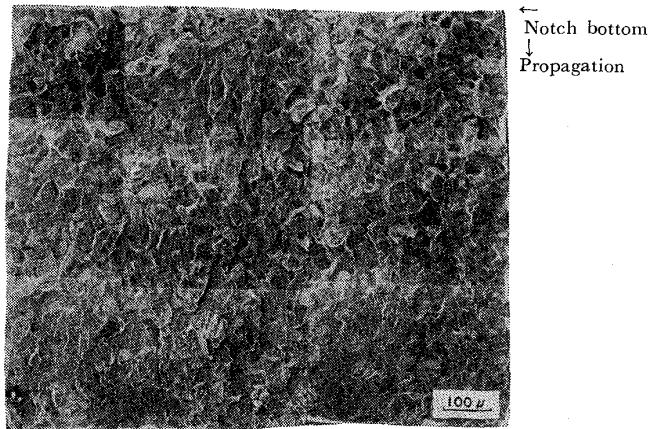
Photo. 4 に三種の Q.T. 材の薄膜法による透過電顕組織を示す。(各二視野ずつ示した)



Fractured at transition temperature, 500°C × 50h



Fractured at transition temperature, 500°C × 150h



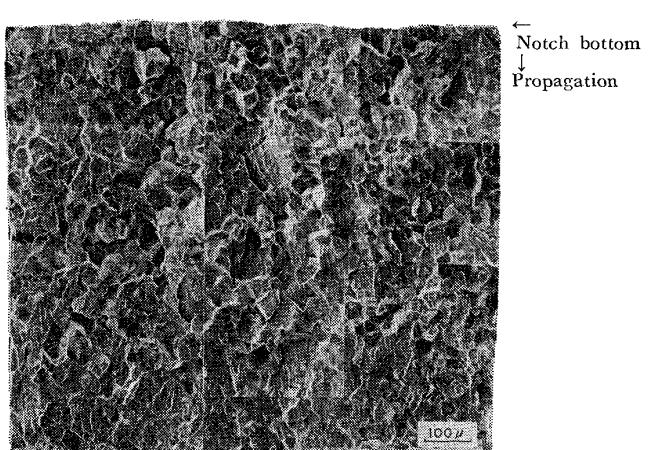
Fractured at -196°C, 500°C × 50h

Photo. 2. Scanning electron micrographs of Charpy impact specimens (660°C tempered).

660°Cで焼もどしたものはすでに焼入れによって生じた転位が消失し、ラス組織も判別しにくくなっている。また炭化物も大きく、凝集がみられる。この傾向は焼もどし温度の低下にともなつて当然のことながら少なくなつておらず、析出炭化物も小さく、転位密度も高くなる。

このような微視組織のちがいが脆化処理中の脆化寄与元素（界面への濃化によって脆化になんらかの寄与をすると考えられている元素は Ni や Cr などの合金元素および P や Sn などの不純物元素など多岐にわたるのでここではあえてこの一般的表現を使用する）の界面への偏析濃化になんらかの影響をおよぼすことは予想できよう。

定量的な破面分析を行なつていないので確たることはいえないが、例えばより高温での焼もどし処理によって転位など格子欠陥が少なくなった微視組織では脆化寄与元素の界面への偏析が阻止されないが、逆に低温あるいは短時間焼もどしの場合には偏析が阻止されるという可能性が考えられよう。すなわち 600°C で焼もどされたも



Fractured at -196°C, 500°C × 150h

Photo. 3. Scanning electron micrographs of Charpy impact specimens (660°C tempered).

のと 660°C で焼もどされたものを、例えば 500°C で同一時間の脆化処理を施したとき、前者の方が界面（例えば前オーステナイト粒界）に濃化している脆化寄与元素の濃度は小さいであろうということはあり得よう。この点については筆者らの発表と同時期に GUTTMANN ら⁵⁾が Mn 鋼に関する一連の脆化試験において焼入れままのものと 650°C で 20 min, 1~24 h 焼もどしたものを 500°C で 40 d 脆化させ、その破面の Ion Backscattering (BEI) を用いて分析を行なつた結果について報告している。それによれば 1 h 焼もどしたものと 24 h 焼もどしたものの脆化後の不純物元素（この場合 Sb）の界面濃度はほとんど同じであるが、焼入れままの試料では濃度において約 1/2 しか濃化していないことを示している。これにより、彼らは 0.20%C-2%Mn 鋼に関しては焼入れ組織の回復挙動が脆化寄与元素の偏析にそれほど影響しないと述べているが、実際に焼入れままのマルテンサイト組織では粒界偏析量が減少しているわけで、加えて焼もどし後の脆化処理時間が本実験と比べて非常になが

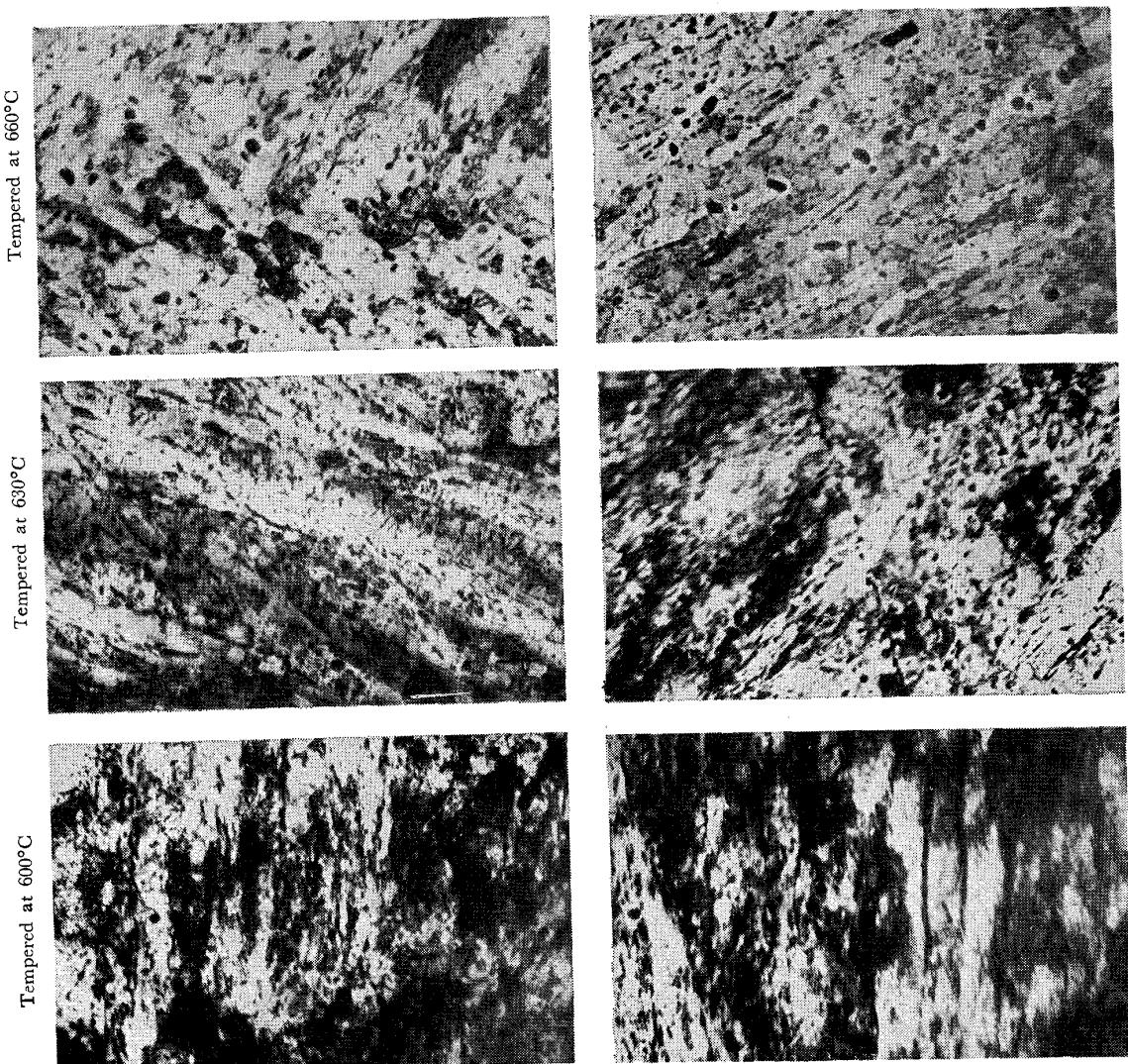


Photo. 4. Microstructures tempered under three different conditions.

く、もし本実験において使用したような高 Mo の焼もどし抵抗の大きい鋼種を用い、脆化処理時間を短かくした場合、界面の偏析濃度に差が生じることは以下の KEH⁶⁾ らの実験結果からも考えられることである。KEH⁶⁾ らは P を添加した Cr 鋼に 35% までの冷間加工を加え、冷間加工を施さないものとの脆化感受性の差について調べ、冷間加工によって脆化感受性が非常に小さくなることを報告している。この現象に対し、彼らは冷間加工により導入された転位などの格子欠陥により脆化寄与元素の拡散が阻止される可能性を示唆しているが、筆者らの実験結果とも一致する。

Fig. 2 あるいは 3 に示した FATT のデータから三種の脆化処理温度で同じ FATT を得るための時間をもとめ、その逆数と絶対温度で示した処理温度の逆数とをプロットしたものを Fig. 4 に、また Fig. 4 の直線の勾配から得られたみかけの活性化エネルギーを Table 2 に示した。これから、それぞれ適当に選んだ FATT 値

Table 2. Variation of apparent activation energy for temper embrittlement.

Tempering conditions prior to embrittlement treatment		
660°C × 6 h	630°C × 6 h	600°C × 6 h
Ca. 50kcal/mol	Ca. 60kcal/mol	Ca. 68kcal/mol

まで上昇させるに必要な時間の逆数は絶対温度の逆数と直線関係にあり、なんらかの熱活性化状態が脆化挙動に関係していること、および焼もどし温度が高いほど活性化エネルギーが小さいことが明らかである。JAFFE⁷⁾ は P を含有させた Ni-Cr 鋼の恒温脆化挙動から脆化のための活性化エネルギーとして約 46kcal/mol を得た。この活性化エネルギーは α -Fe 中の P の自己拡散に要するエネルギーに相当し、脆化現象をひきおこす過程で脆化寄与元素の界面への拡散が律速していることを暗示している。また本実験で得られた三種のエネルギーは微

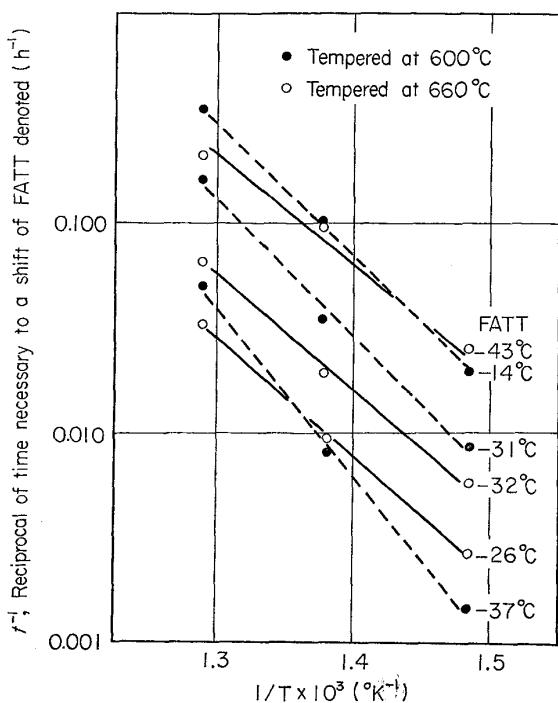


Fig. 4. Arrhenius plot of reciprocal of time necessary to shifts of FATT denoted.

視組織の差によって拡散過程に必要なエネルギーが異なるものと推定されるが、眞の原因は現時点ではわからない。いずれにしろ、以上の点は焼もどし脆化に関する試験での供試材の準備において、鋼の微視組織に対してもそれなりの配慮を払う必要のあることを示すものである。

4.2 衝撃試片の破面観察結果に関する考察

焼もどし脆化が顕著にあらわれる条件は厳しい三軸応力場が生ずる場合あるいは歪速度が大の場合である⁸⁾。シャルピー衝撃試験が引張試験よりも焼もどし脆化の影響を調べるために有効であるのはこのためであり、ノッチ付きの小試片で速い歪速度によりノッチ底近傍に三軸応力場をつくる結果、粒内破壊から粒界破壊への移行を容易にするためである。Vノッチ付シャルピー衝撃試験片の破断過程の状況については計装化シャルピー試験により数多くの報告がなされているが⁹⁾、それらによると脆性延性遷移温度領域では衝撃の瞬間、まず下降伏荷重に達し、ここで全面降伏を生じる。この後ひきつづきノッチ底部で加工硬化が生じるとともに局部的に延性亀裂が発生し、最大荷重に達するまでに試片横幅にわたつて深さ 1 mm までの Fibrous thumbnail といわれる延性亀裂が発生する。この延性亀裂は最大荷重以後試片内部にゆるやかに伝播して行き、三軸応力度の上昇によつてある時点が脆性亀裂に転移し、急速に伝播するが、この脆性亀裂は試片側面で平面応力状態になつた時点で再び延

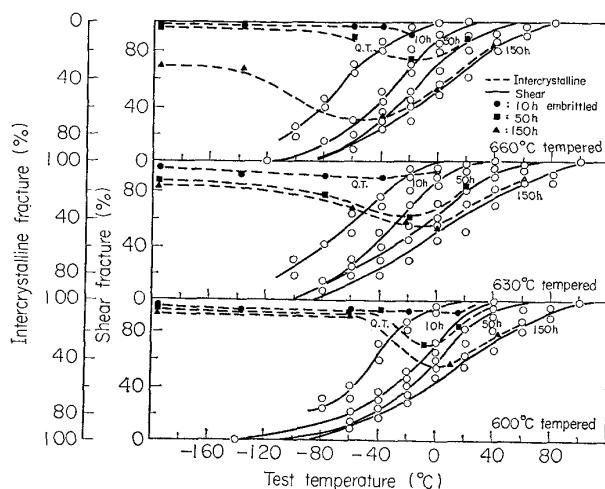


Fig. 5. Relation between intercrystalline fracture, shear fracture in broken Charpy specimens and test temperature.

性亀裂に転移し、シェアーリップや塑性ヒンジを生ずる。これが典型的な脆延遷移温度領域（すなわち劈開破壊-延性破壊遷移）での破断過程であり、焼もどし脆化の影響がある場合は粒界破壊が加わることになる。

Fig. 5 は本試験の衝撃試片破面中の延性破壊率、粒界破壊率、試験温度および前処理としての焼もどし条件、と脆化処理条件の間の関係を示したものである。660°C 焼もどし、500°C、150 h 処理のもの、すなわち脆化度がもつとも大きかつたものは 50% 破面遷移温度以下でもかなりの率で粒界破壊がみとめられるが、630、600°C 処理のものは遷移温度以下で粒界破壊率が試験温度の低下とともに急激に減少する傾向をしめしている。注目すべきは脆化によりマクロ的脆性破面中にしめる粒界破壊率がいずれの場合も遷移温度以上の遷移領域で 100% をしめている点である。これらの点は 3.2 で述べた結果とあわせて以下のように考えられる。

焼もどし脆化は脆化寄与元素が粒界面に濃化することによって粒内とは異なつた性質を有する層をつくる、すなわち GRIFFITH の式、

$$\sigma_F = \left(\frac{2E\gamma}{\pi c} \right)^{1/2}$$

σ_F : 破壊強さ

c : 亀裂長さの $1/2$

γ : 表面エネルギー

中の γ を低下させるためといわれている。この γ はガラスのごとく、クラック先端にほとんど塑性変形をともなわない場合は固体（ガラス）の表面エネルギーそのものに相当する。しかし鋼のようにクラック先端に必ず塑性変形をともなう場合は、固体の真の表面エネルギーよりはむしろクラック先端の応力集中によつてなされた仕

事、 γ_{plastic} (以下 γ_p) の方が支配的となり、眞の固体表面エネルギーより数 100 倍も大きいことが報告されている¹⁰⁾。粒界脆化(焼もどし脆化)の影響がない場合、前述のごとく脆性-延性遷移温度領域以上では単純な延性亀裂の発生伝播に終るが、焼もどし脆化によって粒界の γ_p が低下した場合、基地鉄の σ_F より低い σ_F を有する層(粒界)が存在する結果となりノッチ底に発生した延性亀裂はその後の厳しい三軸応力場で容易に粒界の亀裂に転移し伝播する結果、衝撃遷移曲線での劈開(脆性)→延性破壊という遷移パターンが(劈開→粒界(脆性)→延性)という遷移パターンに変化し、そのためマクロ的な脆延遷移温度の上昇につながると推定される。このことはFig. 5において焼もどし脆化を与えない試料の衝撃遷移曲線での延性域で、脆化を与えた試料中の粒界破壊がマクロ的脆性破面の大半をしめ、同様に脆化を与えない試料の衝撃遷移曲線での劈開破壊領域で急激に脆化材の粒界破壊の量が減少していく傾向を示している点からも推察できる。試験温度の低下とともに粒界破壊量が急激に低下していく点については従来からいわれている劈開強さと粒界強さとの間のバランスにもよるのであろうが、温度低下とともに亀裂伝播速度の上昇により最短の破壊経路をとるべく粒界から粒内に転移してしまう機会が多くなることも考えられる。これはPhoto. 1~3 および 3.2 で述べた(3)からもその傾向がうかがわれる。

脆化度の大小は粒界の γ_p の大小につながり、延性亀裂から粒界亀裂への転移の難易、したがつて遷移温度の上昇度に影響する。

焼もどしマルテンサイトの強さを焼もどし条件を変えることによって変化させた場合、脆化速度および脆化量とも高温で焼もどされた安定組織を有するものの方が大きいことの一要因として、微視組織のちがいで異なる界面偏析濃度を現出させる可能性のあることを示唆したが、他の要因として基地鉄の降伏強さ、靱性が異なることによって生ずる粒界強さと基地鉄の強さとの差の大小に対する依存性があげられよう。すなわち、本鋼においては高温で焼もどされた安定組織ほど基地鉄の衝撃試験時の遷移温度領域以上での吸収エネルギーが高く(延性亀裂の発生伝播に対する抵抗が大きく)、逆に低温焼もどしでの析出炭化物が小さく高密度の格子欠陥を有する微細組織では降伏強さも高く延性亀裂の発生伝播に対する抵抗が小さい。これらの性質の異なる鋼に焼もどし脆化処理を施し、粒界面の γ_p を低下させた場合、当然前者の方が延性亀裂伝播抵抗がより大きいため、亀裂が粒界に転移する可能性が大きくなろう。

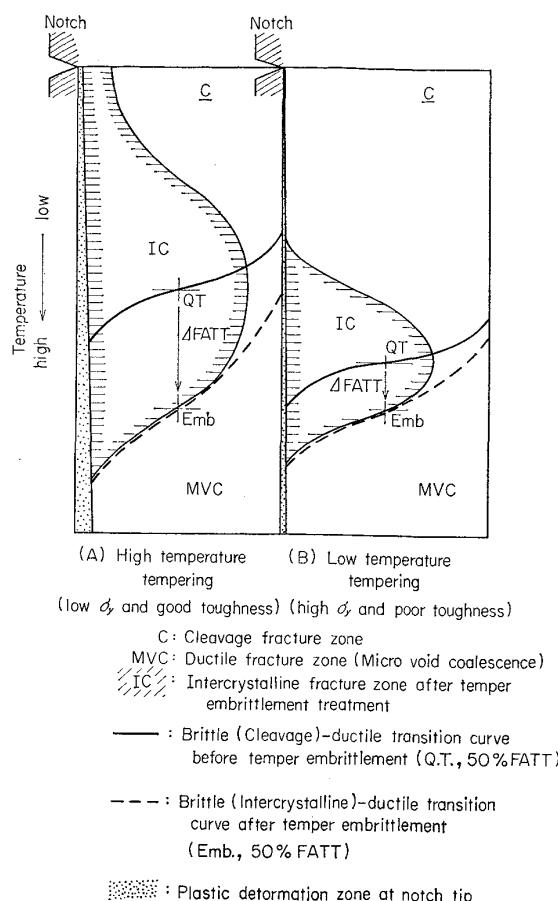


Fig. 6. Schematic representation of brittle-ductile transition temperature shift and fracture mode transition due to temper embrittlement.

以上の諸点を schematic に Fig. 6 に示した。

この図はシャルピー衝撃試験片のノッチ底から端面まであらわれる破壊形式の試験温度による変化を高温焼もどし材(660°C 焼もどしの低降伏強度高靱性材、A)と低温焼もどし材(600°C 焼もどしの高降伏強度低靱性材、B)との比較においてあらわしたものである。

まず脆化前は図中の太い実線で示したごとく劈開破壊と延性破壊の両者のみが存在し、この時の脆延遷移温度は当然高温焼もどし材(A)の方が低い。(図中の Q.T.) またノッチ底には最初の延性亀裂の発生領域が存在し、高温焼もどし材の方がその領域は広い。それに焼もどし脆化処理を施した場合、高温焼もどし材(A)の方が粒界に脆化寄与元素がより多く濃化して GRIFFITH の式における γ_p の項を低下させ、同時に基地鉄が延性亀裂の発生伝播に対し大きい抵抗を有しているため延性領域で粒界亀裂に転移しやすくその結果図中左の太い点線(Emb.)で示したように脆性粒界破壊により大きく遷移温度が上昇する。衝撃試験温度が低くなると劈開破壊強さの方が粒界破壊強さを下まわることと、ノッチ底から発生した

クラックの伝播速度が増すことによつて急激に粒界破壊が減少し、劈開型が主流をしめるようになる。

低温焼もどし材の場合(B), 高密度の格子欠陥類によつて粒界への脆化寄与元素の偏析量が少なく、かつ基地鉄の延性亀裂発生伝播に対する抵抗性も小さいため、延性破壊温度域において延性亀裂が粒界亀裂に転移していく、その結果粒界破壊の起る確率が小さくなると考えられる(図中, 右)。

5. 結 言

焼入れによりマルテンサイト組織を有する3%Ni-Cr-Mo-V鋼の焼もどし条件を変えることにより強さを三段階に変化させたものの恒温脆化処理による脆化挙動および走査型電子顕微鏡によるシャルピー衝撃破面形態の試験温度による変化を観察した。

それらの結果を要約すると次の点が指摘できる。

(1) マルテンサイト3%Ni-Cr-Mo-V鋼を600, 630°および660°Cの三段階で焼もどしたものの脆化速度および脆化度に明瞭な差がみとめられ、より高温で焼もどしたもの(したがつてもつとも強度レベルの低いもの)ほど脆化速度、量とも大である。

(2) 脆化のためのみかけの活性化エネルギーは上記三処理によつて異なり、前処理としての焼もどし温度が高いものほど小さくなる。すなわち焼もどしマルテンサイト微視組織の差によつて脆化のKineticsに差が生ずる。

(3) シャルピー衝撃試片中のマクロ的脆性破面にしめる粒界破壊率は遷移温度付近ではほぼ100%であり、試

験温度の低下にともなつて急激に減少する。

(4) 遷移温度領域におけるシャルピー衝撃試片にみられる粒界破面は脆性破面中に均一に存在するが、試験温度の低下にともなつてシャルピー試片のノッチ直下に限られるようになる。

最後に本研究の発表を許可された(株)日本製鋼所室蘭製作所 研究所長渡辺十郎博士ならびにいろいろ有益な助言を賜わりました研究所主任 大西敬三博士にあつて御礼申し上げます。また本研究を熱心に推進された金谷勝氏に感謝申し上げます。

文 献

- 1) 例えは: Temper Embrittlement of Alloy Steels, ASTM Special Technical Publication, 499, (1971)
- 2) B. C. WOODFINE: JISI, 173(1953), p. 229, p. 240
- 3) L. D. JAFFE, et al: J. Metal, 5(1953), p. 1147
- 4) 勝亦正昭, 木下修司: 鉄と鋼, 59(1973), 第86回講演大会概要, S.682
- 5) M. GUTTMANN, et al: Met. Trans., 5(1974), p. 167
- 6) A. S. KEH and W. C. DORR: Trans. ASM, 52(1960), p. 81
- 7) L. D. JAFFE and D. C. BUFFUM: Trans. ASM, 42(1950), p. 604
- 8) 例えは A. JOSHI and D. F. STEIN: Temper Embrittlement of Low Alloy Steels, ASTM, Special Technical Publication, 499(1971), p. 59
- 9) 小林俊郎: 日本国金属学会会報, 12(1973), p. 546
- 10) J. R. Low, Jr: Trans. AIME, 245(1969), p. 2481