

低合金鋼の焼戻脆性におよぼすPの粒界偏析と粒界析出物の役割について

新日本製鐵(株)基礎研究所 ○井上 泰, 山本広一

1. 緒言

焼戻脆性で代表される粒界脆化にP, Sb, Snなどの微量不純物元素の粒界偏析が関与していることは現在よくわかっている。しかしながら脆化が生ずるためにはMn, Cr, Niなどの合金元素が存在することが必要であり, 単純炭素鋼はPなどの不純物を含有していても焼戻脆化感受性がないことが知られている<sup>1)</sup>。この点に関しては合金元素と不純物元素の相互作用という観点からの研究が多く, 不純物の粒界偏析が速度論的あるいは平衡偏析量が合金元素の存在によって変わるといことからある程度の傾向は説明できるが十分ではない。一方粒界に析出する第2相の重要性は指摘されてはいるが, 粒界偏析と脆化の関係についてはあまり論じられていない。

本報告は単純炭素鋼(Fe-C-P)のPの粒界偏析と脆化の関係および2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo鋼についての脆化要因について述べる。

2. 実験方法

供試鋼は真空溶解したFe-C-P鋼および2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo鋼(Aのみ電炉溶製材)でその化学成分を表1に示す。Fe-C-Pについての熱処理は以下の通りである。1250°Cに30min加熱後食塩水焼入れし, 650°Cで1hr焼戻後水冷した(この状態を韌性処理とよぶ)。脆化処理は500°Cで100hrの等温脆化後水冷した(この状態を試料の脆化のありなしとは無関係に脆化処理とよぶことにする)。機械試験は2mm Vノッチシャルピー試験および硬度試験を行い破面遷移温度vTrsおよびHvを求めた。脆化度は焼戻ままと脆化処理材のvTrsの差ΔvTrsで評価した。粒界のPおよび合金元素の濃度は粒界破面のオージェ電子分光により求めた。Fe-C-Pの脆性破面は粒内へき開破面であるのでそのままでは粒界濃度の測定が不可能であ

表1 供試鋼の化学成分(wt%)

Steel NO.	C	Si	Mn	Cr	Mo	Cu	P	N	
Fe-C-P	0.46	<0.01	0.04	-	-	-	0.04	-	
0.45 Si	0.15	0.45	0.57	2.24	1.0	0.11	0.001	0.0033	
	0.14	0.45	0.56	2.23	1.0	0.11	4	23	
	0.15	0.45	0.56	2.24	1.0	0.11	9	21	
2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> Cr-1Mo	0.20 Si	0.15	0.20	0.57	2.21	1.0	0.12	0.001	(20)
		0.15	0.20	0.57	2.21	1.0	0.12	6	(20)
		0.15	0.20	0.56	2.21	1.0	0.12	9	(20)
0 Cu	0.15	0.44	0.56	2.23	1.0	<0.01	0.008	0.0020	
	0.1 Cu	0.15	0.45	0.56	2.24	1.0	0.11	0.009	0.0020
	0.4 Cu	0.15	0.45	0.55	2.22	1.0	0.36	0.010	0.0020
ZA	0.16	0.41	0.52	3.38	1.1	0.16	0.006	0.0082	

破面遷移温度vTrsおよびHvを求めた。脆化度は焼戻ままと脆化処理材のvTrsの差ΔvTrsで評価した。粒界のPおよび合金元素の濃度は粒界破面のオージェ電子分光により求めた。Fe-C-Pの脆性破面は粒内へき開破面であるのでそのままでは粒界濃度の測定が不可能であ

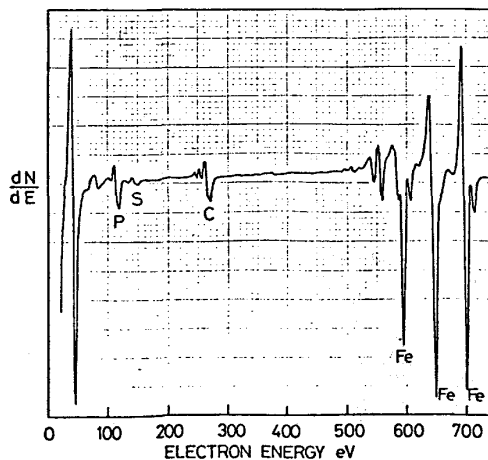


図1 Fe-C-P鋼粒界AESスペクトル(脆化処理)

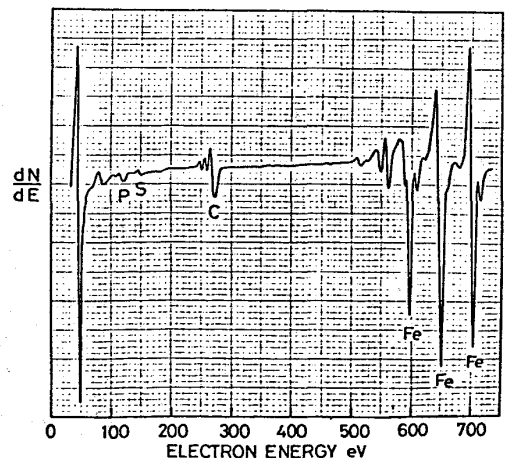


図2 Fe-C-P鋼の粒界AESスペクトル(韌性処理)

る。そのためあらかじめ水素チャージを行った試料をオージエ分析装置の中で粒界破断させ分析を行った。

3. 実験結果

1) Fe-C-PのPの粒界偏析挙動と脆化

単純炭素鋼 Fe-C-Pの旧オーステナイト粒界には脆化処理状態で顕著なPの偏析がみられる。図1は粒界のAESスペクトルの一例であるが明瞭なPのピークが認められる。靱性処理状態でも量はこれより少ないが粒界にはPが偏析している(図2)。図3はPの深さ方向の濃度変化を示すがこれからPは単純な粒界偏析と考えられる。Cは粒界炭化物によるものでArスパッタしてもほとんど変化しない。以上のような挙動は他の低合金鋼やSi-Mn鋼などで認められるものと類似である。なお焼入れ組織はほぼ完全にマルテンサイトであり、粒界にフェライトがでていないようなことはない。

表2に機械試験の結果を示す。Fe-C-Pはよく知られているように全く脆化しない。靱性処理と脆化処理で硬度の変化もほとんどない。脆性破壊様式はへき開破壊である。

以上のことから粒界P濃度  $C_B^P$  と  $vTrs$  の関係を示すと図4のようになる。即ちFe-C-Pでは  $vTrs$  は  $C_B^P$  によって変らない。即ち  $\Delta vTrs / C_B^P = 0$  である。同じ図にSi-Mn鋼についての同様の関係を示してあるが、Fe-C-Pと同程度の  $C_B^P$  で著しく脆化している。それでは単純炭素鋼とSi-Mn鋼と何が異なるかということが問題になるが、写真1はFe-C-PとSi-Mn-P鋼の粒界破面を比較して示したものである(同じ脆化処理)。明らかに粒界炭化物の大きさが全く異なることがわかる。Fe-C-Pの粒界には大きなセメントイトしかみられない。一方Si-Mn鋼においては焼戻しの際に析出したと思われる炭化物(この大きさはFe-C-Pにくらべはるかに小さい)のほかに脆化処理時に析出したと思われる非常に微細な析出物がみられる。焼戻脆化が起るためにはPのような不純物の粒界偏析と粒界微細析出物が共存することが必要であることを示唆している。このような粒界微細析出物の重要性はすでに指摘されているが<sup>2)</sup>、不純物の偏析

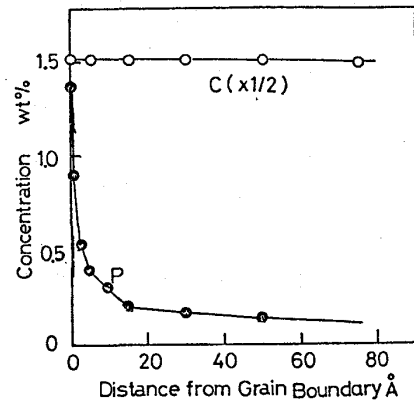
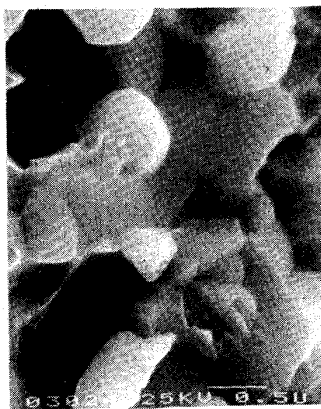


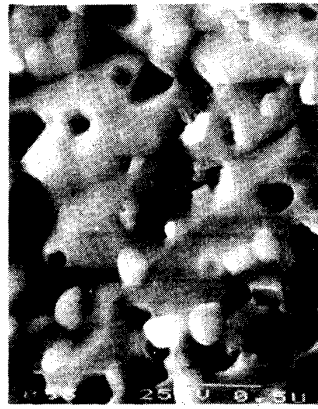
図3 深さ方向の濃度分布

表2 Fe-C-Pの機械試験結果

	Hv	vTrs (°C)
靱性処理	217	+30
脆化処理	215	+30



(a)



(b)

写真1 粒界破面 ((a) Fe-C-P, (b) Si-Mn鋼)

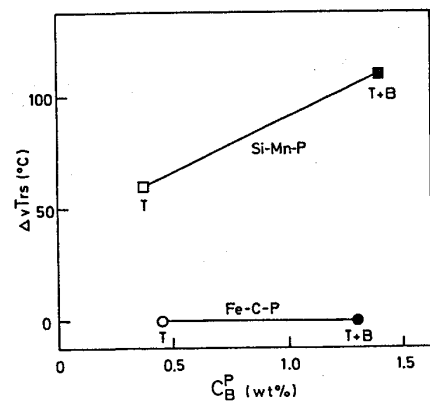


図4  $C_B^P$  と  $\Delta vTrs$  の関係

に必要であるというような間接的なものではなくより直接破壊に結びついていることを本結果は示している。

単純炭素鋼でもPの粒界偏析がみられることは今まで間接的にはいくつか報告されている<sup>4)</sup>が、本実験ではじめて粒界に多量のPが偏析していることが明らかになった。勿論この粒界P量は同じP含有量のSi-Mn鋼などに比べ約半分であり、定量的な差はMn, Ni, Crなど合金元素の影響で説明される。それにもかかわらず全く脆化しないことは以下に例を述べる如く粒界脆化が起るためには粒界に析出物が存在することが重要であり、粒界P量と脆化度の関係は粒界析出物の分布により大きく変わることを示す。合金元素の影響としては粒界P濃度を変える効果(平衡量を変える, 速度をはやくしたりおそくしたりする)と粒界炭化物を細かくすることにより脆化を大きくする効果とが考えられる。

2) 脆化度と粒界P濃度との関係

以下真空溶解した2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼についての結果を述べる<sup>2)</sup>。焼入れ組織はマルテンサイトであり、P含有量を0.001~0.01%と変化させて調べた。脆化処理はGEステップクーリング処理を行った。

図5に示す如く $C_B^P$ と $\Delta vTrs$ の関係は結晶粒度により変わるが同一結晶粒度の場合には両者は直線関係にある。また図6はSi含有量が変わった場合の $C_B^P$ と $\Delta vTrs$ の関係を示すがSi含有量が多い方が直線の傾斜が大きい。同一Si量の場合それぞれ $C_B^P$ と $\Delta vTrs$ は比例関係にある。同様のことは焼入れ組織をマルテンサイトからベイナイトに変えた場合にもえられる。

以上の様に脆化処理は同一で含有量P量を変えることにより粒界P量 $C_B^P$ を変えた場合には $C_B^P$ と $\Delta vTrs$ は直線関係にある。これは脆化処理が同じであるため粒界析出物のサイズ、分布が変わらないからであると考えられる。

次に一定P含有量の試料について500°Cで等温脆化処理を行い、脆化時間を変えることにより粒界P濃度を変え、 $C_B^P$ と $\Delta vTrs$ の関係を調べると図7に示す如く $C_B^P$ と $\Delta vTrs$ は比例しない。このことは、脆化処理時間の変化により粒界P濃度と共に粒界炭化物の大きさ分布も変わるので、両者が直接脆化に寄与する(粒界炭化物の変化が粒界P濃度を変えらるという間接的な効果があるかないかは別として)と考えることによりうまく説明される。

図8は他の成分のものについて長時間脆化させC曲線を描かせたもの<sup>3)</sup>について粒界偏析量を求め同様の解析を行って $C_B^P$ と $\Delta vTrs$ の関係を求めた結果を示したものである。粒界にはCuの偏析もあるのでその脆化寄与分を補正したのもプロットしてあるが、 $C_B^P$ と脆化の関係は比例せず、かつ低温で脆化した方が同一Pの粒界偏析量に対する脆化が大きい。直接の観察結果はないが低温ほど析出物が微細に出るので脆化度が大きいものと考えられる。但し500°Cで1000hr以上では脆化はほぼ一定になるのでPの寄与は長時間脆化の場合でも高々ステップフル材程度である。

以上のような実験事実から焼戻脆化による粒界脆化機構を次のように考える。

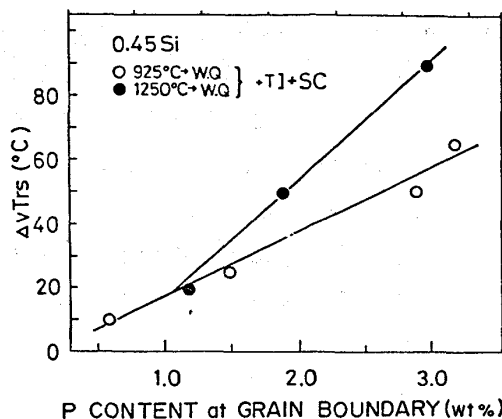


図5  $C_B^P$ と $\Delta vTrs$ の関係 (結晶粒度の影響)

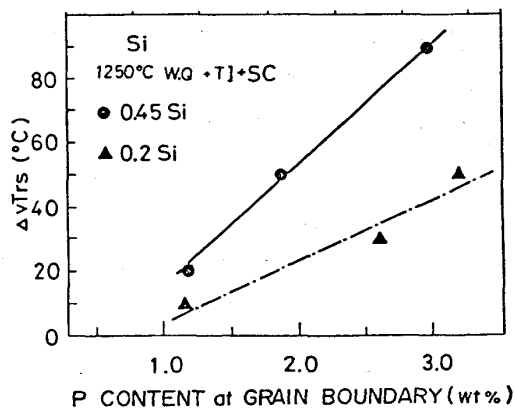


図6  $C_B^P$ と $\Delta vTrs$ の関係 (Si量の影響)

$$\left( \begin{array}{l} \text{粒界脆化} \\ \text{の程度} \end{array} \right) \propto \left( \begin{array}{l} \text{粒界周辺の} \\ \text{応力集中度} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{l} \text{不純物偏析による粒} \\ \text{界エネルギーの低下} \end{array} \right)$$

粒界析出物のサイズ、分布は粒界での応力緩和の程度を変え、応力緩和しにくいと同じだけ粒界エネルギーが下っても脆化は大きくなる。

以上のような不純物の粒界偏析による脆化のほか合金元素そのものの粒界偏析による粒界脆化もある。図9はCu濃度を変えた試料の脆化について脆化度の差 $\Delta vTrs(Cu) - \Delta vTrs(Cu=0)$ を粒界Cu濃度 $C_B^{Cu}$ についてプロットしたものであるが両者が直線関係にあることがわかる。なお含Cu材はステップクールで脆化が小さくても等温脆化は大きい。極力Cu含有量を減らす必要がある。

同様にMnもそれ自身により脆化をひき起す。即ちMn含有量が多いとPの粒界偏析量を増すことにより脆化を大きくするが、例えばP含有量が0になってもMnそれ自身の粒界偏析による脆化はなくなる。

4. まとめ

- 1) Fe-C-P鋼では粒界Pの偏析のみでは焼戻脆化は生じない。脆化が起るには粒界微細析出物の共存が必要である。
- 2) 粒界P量と脆化度の関係は粒界析出物により大きく変わりうる。但し、長時間でこの関係は一定になるので、長時間使用による脆化の予測は $C_B^P$ と $\Delta vTrs$ の関係から $C_B^P$ を測定することによりできる。

文献

- 1) J.R.Low et al : Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p.14
- 2) 上野, 金沢, 佐藤, 武田, 堀谷, 山本 : 鉄と鋼, 63(1978), S309
- 3) H.Ohtani, H.C.Feng and C.J.McMahon, Jr : Met. Trans. 5(1974), p.516
- 4) 大森, 山中, 山口 : 「微量元素部会」資料, 昭和51年11月26日
- 5) 井上, 山本, 南雲 : 鉄と鋼, 62(1976), S287
- 6) 井上, 藤井, 山本, 堀谷 : 鉄と鋼, 63(1978), S310

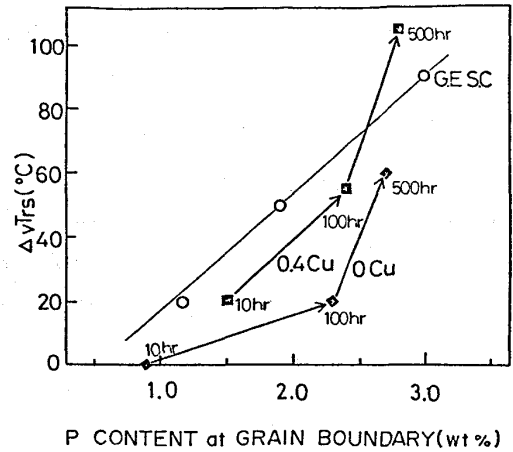


図7  $C_B^P$  と  $\Delta vTrs$  の関係

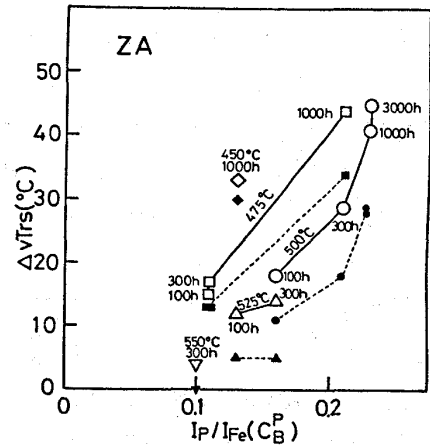


図8  $C_B^P$  と  $\Delta vTrs$  の関係 (C 曲線材)  
●印: Cu の影響を補正した値

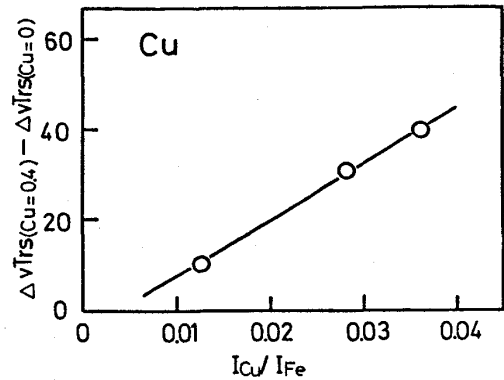


図9 脆化度に及ぼす粒界Cu濃度の影響