

論 文

13Cr-3.8Ni 鋳鋼における炭化物と靱性の関係

岩 淵 義 孝*・竹之内 朋 夫**

Relation between Carbide Precipitation and Toughness in
13Cr-3.8Ni Cast Steels

Yoshitaka IWABUCHI and Tomoo TAKENOUGH

Synopsis :

Relation between toughness degradation and carbide precipitation of 13Cr-3.8Ni cast steel has been studied experimentally and theoretically. The results are summarized as follows :

- (1) Chromium carbide ($M_{23}C_6$) precipitated at prior austenite grain boundary in austenite region deteriorates the toughness to give mosaic-like intergranular failure.
- (2) Notch toughness, FATT ($^{\circ}C$), is a function of both carbon content, C (wt %), and cooling rate from $950^{\circ}C$, R ($^{\circ}C/h$), and the following relation is obtained. $FATT = 3119 \cdot C - 45 \log R - 13$
- (3) The rate-determining stage for the carbide precipitation is considered to be the formation of carbide.
- (4) Reducing silicon content and increasing molybdenum content improve toughness as the result of retarding $M_{23}C_6$ precipitation along grain boundaries.

1. 結 言

13Cr系マルテンサイトステンレス鋳鋼^{1)~4)}は耐食性、耐キャビテーション性などが優れており、焼入硬化能も有しているため、水車ランナーや船舶用推進機に使用されてきた。しかし、溶接性が劣るため最近ではNiを添加した高靱性の低炭素13Cr-Ni系鋳鋼^{5)~8)}が使用されるようになってきた。

この13Cr-Ni系ステンレス鋳鋼は優れた焼入性のために工業的な遅い冷却速度でもマルテンサイトが得られる利点がある反面、オーステナイト状態において $750^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ の温度領域を徐冷すると炭化物が析出して靱性が劣化する欠点がある。しかし、この靱性劣化は現象論的に報告⁹⁾¹⁰⁾されているだけで、その定量的な研究は十分に行われていない。

そこで、13Cr-3.8Ni鋳鋼の主として靱性に及ぼす炭化物の影響について実験するとともに、合金元素の効果を考慮して炭化物の析出速度を理論的に求めた。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材および熱処理

供試材は0.04%C-0.45%Si-0.15%Moを基準にした13Cr-3.8Ni鋳鋼 (ASTM A296CA-6NM)であり、C、SiおよびMoを3段階に変化させ、他成分は工業的レ

Table 1. Chemical composition of the steels used (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
C 1	0.04	0.45	0.66	0.022	0.024	3.81	12.12	0.14
C 2	0.06	0.37	0.71	0.020	0.022	3.90	12.55	0.15
C 3	0.08	0.36	0.69	0.019	0.017	3.88	12.64	0.14
M 1	0.08	0.38	0.60	0.023	0.040	3.91	12.02	0.01
M 2	0.08	0.37	0.63	0.019	0.024	3.82	12.36	0.27
M 3	0.08	0.33	0.72	0.020	0.030	3.83	12.59	0.34
S 1	0.08	0.07	0.70	0.021	0.024	3.88	12.32	0.16
S 2	0.08	0.13	0.80	0.022	0.020	3.91	12.17	0.18

ベルで一定とした。このような8鋼種を高周波溶解炉にてそれぞれ50kg溶製して自硬性Yブロック砂型に鋳込み、 $1050^{\circ}C \times 20$ h F.C.の均一化焼鈍を行って試験に供した。得られた化学成分をTable 1に示す。

供試材 C 1~3 は靱性と冷却速度の関係を調べるため、 $950^{\circ}C \times 10$ h 加熱後 $5 \sim 600^{\circ}C/h$ の制御冷却を行った。また、合金元素の効果を検討するためすべての供試材を $950^{\circ}C$ から $50^{\circ}C/h$ で冷却した。このように $950^{\circ}C$ から種々の方法で冷却した試料はいずれも $600^{\circ}C \times 10$ h の焼もどしを行い機械試験に供した。ここで焼もどし加熱温度からの冷却は、冷却過程の影響を避けるため水冷とした。

他方、オーステナイト相領域における炭化物析出ノーズを決定するため、C 1~3 は $950^{\circ}C \times 10$ h 加熱後直

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 11 月 29 日受付 (Received Nov. 29, 1982)

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

** (株)日本製鋼所室蘭製作所 工博 (Muroran Plant, The Japan Steel Works Ltd.)

ちに 600°, 650°, 700°C で、また他の供試材 M1~3, S1~2 は 650°C で等温保持したのち水冷した。

2.2 機械試験

引張試験はインストロン型引張試験機を用い室温で行った。ここで歪み速度は 0.5% まで 0.3%/min とした。

シャルピー衝撃試験は 2mmV ノッチ試験片を用いて、-150°C から 250°C の温度範囲で試験し、破面遷移温度 (FATT) を求めた。

2.3 顕微鏡組織および破面観察

光学顕微鏡組織は試料を 5% 塩酸 +1% ピクリン酸水溶液でエッチングして観察した。シャルピー衝撃試験片破面の炭化物抽出レプリカは破面に直接カーボン蒸着させ、また研磨面は 5% 塩酸 +1% ピクリン酸水溶液でエッチングした後カーボンを蒸着させ、いずれの試料もはく離には 10% 塩酸アルコールを用いた。炭化物抽出レプリカは 200 kV 透過型電子顕微鏡で観察し、格子点法により炭化物の面積率を測定するとともに、電子線回折から炭化物の同定を行った。

また FATT 近傍の試料の脆性破面領域を走査型電子顕微鏡で観察した。

3. 実験結果

3.1 切り欠き靱性および強度

Fig. 1 に 0.04~0.08% C 試料 (C1~3) の FATT

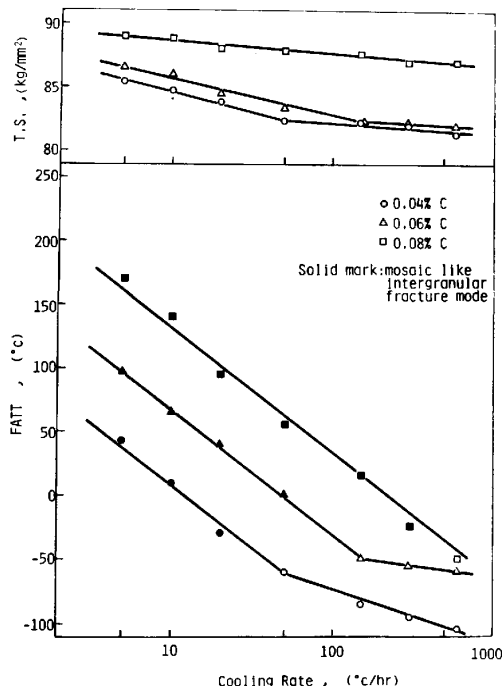


Fig. 1. Variation of FATT of specimens having 0.04 to 0.08% C with cooling rate from 950°C.

および引張強さに及ぼす 950°C からの冷却速度の影響を示す。このように冷却速度の対数で整理すると FATT, 引張強さは屈曲点を有した 2本の直線で表され、冷却速度が大きくなるといずれも低下する傾向があり、冷却速度の速い領域では勾配がゆるやかになっている。また C 量の増加とともに強度ならびに FATT レベルは高くなつており、屈曲点も速い冷却速度で生じている。なお後述するように、屈曲点よりも遅い冷却速度の試料では、粒界破面に特徴的な模様が現れている。

Fig. 2 は冷却速度と C 量の関係で整理した等 FATT 線図を示す。このように、冷却速度の対数で整理すると等 FATT 線は C 量に依存した平行な直線で示され、また FATT が -25°C 以上の試料では粒界面に特徴的な模様が現れていた (後述)。

3.2 微視組織および破面形態

走査型電子顕微鏡によりシャルピー衝撃試験片破面脆性破壊領域中心部における観察を行った結果を Photo. 1 に示す。冷却速度の速い試料では平坦な粒界破面を呈しているが、臨界の冷却速度以下では粒界面にモザイク状の特徴的な模様が現れ、冷却速度の低下とともに溝が深くなつていく傾向が認められる。このようなモザイク状の模様が認められる臨界の冷却速度は C 量が増加すると速い側に移行し、0.04% C 試料では 20°C/h, 0.06% C で 50°C/h, 0.08% C では 150°C/h である。

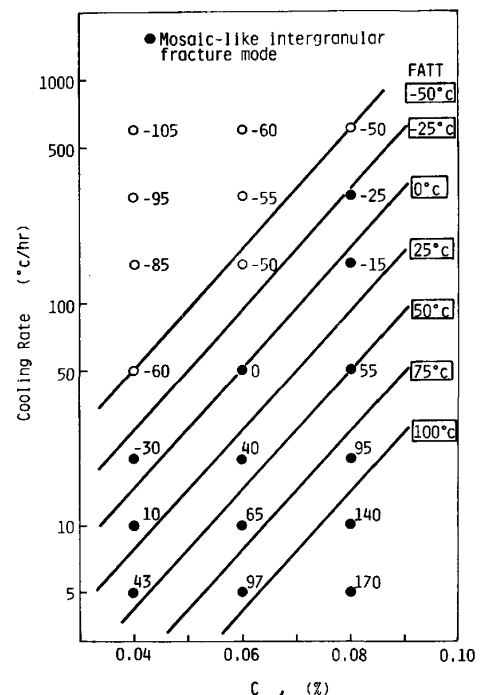


Fig. 2. Variation of FATT with carbon content and cooling rate from 950°C. Specimens were normalized and tempered at 600°C for 10h.

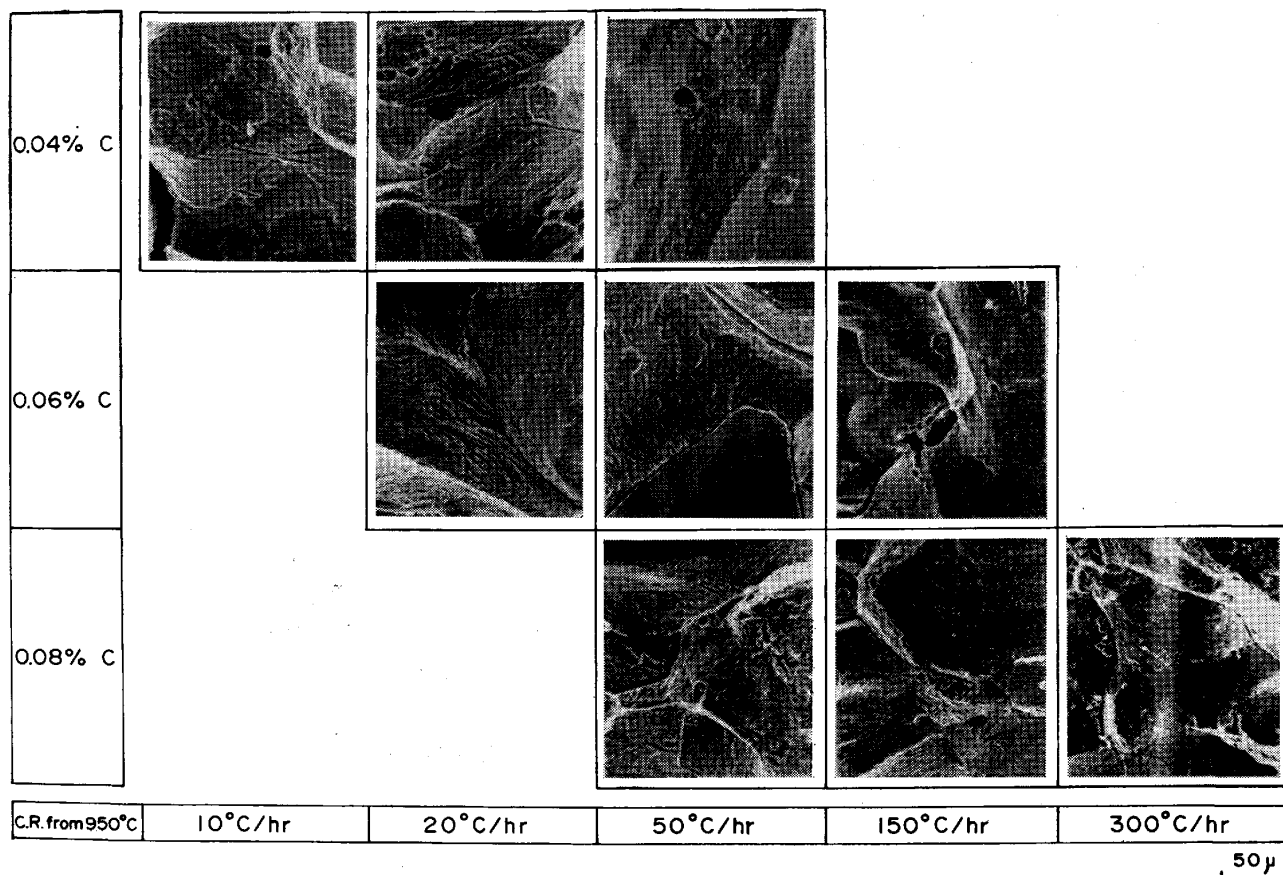


Photo. 1. Variation of scanning electron fractograph of Charpy impact specimens having 0.04% to 0.08% C with cooling rate from 950°C.

光学顕微鏡組織は Photo. 2 に示すように、いずれもラスマルテンサイトが焼もどされたものであり、冷却速度が遅い試料ではオーステナイト粒界が明瞭に認められるようになる。また粒界が容易に確認できるようになる冷却速度は粒界破面にモザイク状模様が現れる臨界値と一致している。

Photo. 3 は顕微鏡組織観察でオーステナイト粒界が明瞭に認められまた粒界破面にモザイク状の特徴的な模様が現れている試料の破面の炭化物抽出レプリカを透過電子顕微鏡で観察した一例である。粒界面には板状の炭化物が一様に認められ、炭化物の界面から破壊が進行したと考えられる痕跡も観察される。またこれらの炭化物は電子線回折から Cr_{23}C_6 であることが同定された。

3.3 等温加熱変態

等温加熱試料を顕微鏡ならびに破面観察することによって、オーステナイト粒界への炭化物析出の有無を確認した結果を Fig. 3 に示す。0.04% C 試料は 600~700°C の各温度で等温加熱したので炭化物析出ノーズが明らかになっているが、0.06% および 0.08% C 試料については、650°C における炭化物析出所要時間のみを示し

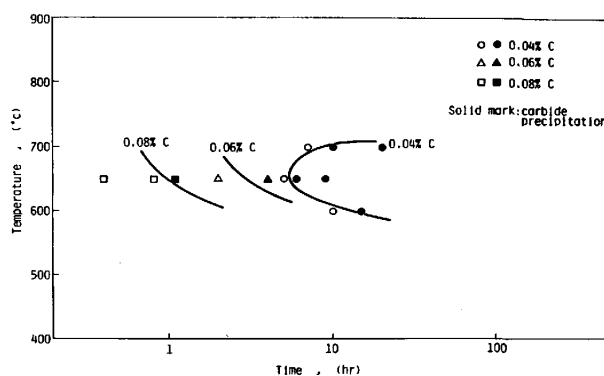


Fig. 3. Carbide precipitation of specimen with 0.04 to 0.08% C at different temperatures.

た。Fig. 3 から明らかなように、C 量の増加とともに炭化物析出が短時間側に移行している。

Photo. 4 は炭化物が析出した試料の電子顕微鏡観察例である。塊状を呈した炭化物 (Photo. 4) はオーステナイト粒界に沿って平行に析出しており、また Photo. 3 に示された粒界面上の炭化物と同様電子線回折から Cr_{23}C_6 炭化物であることが同定された。また、炭化物析出ノーズ近傍で加熱した試料 (Photo. 4) から析出炭

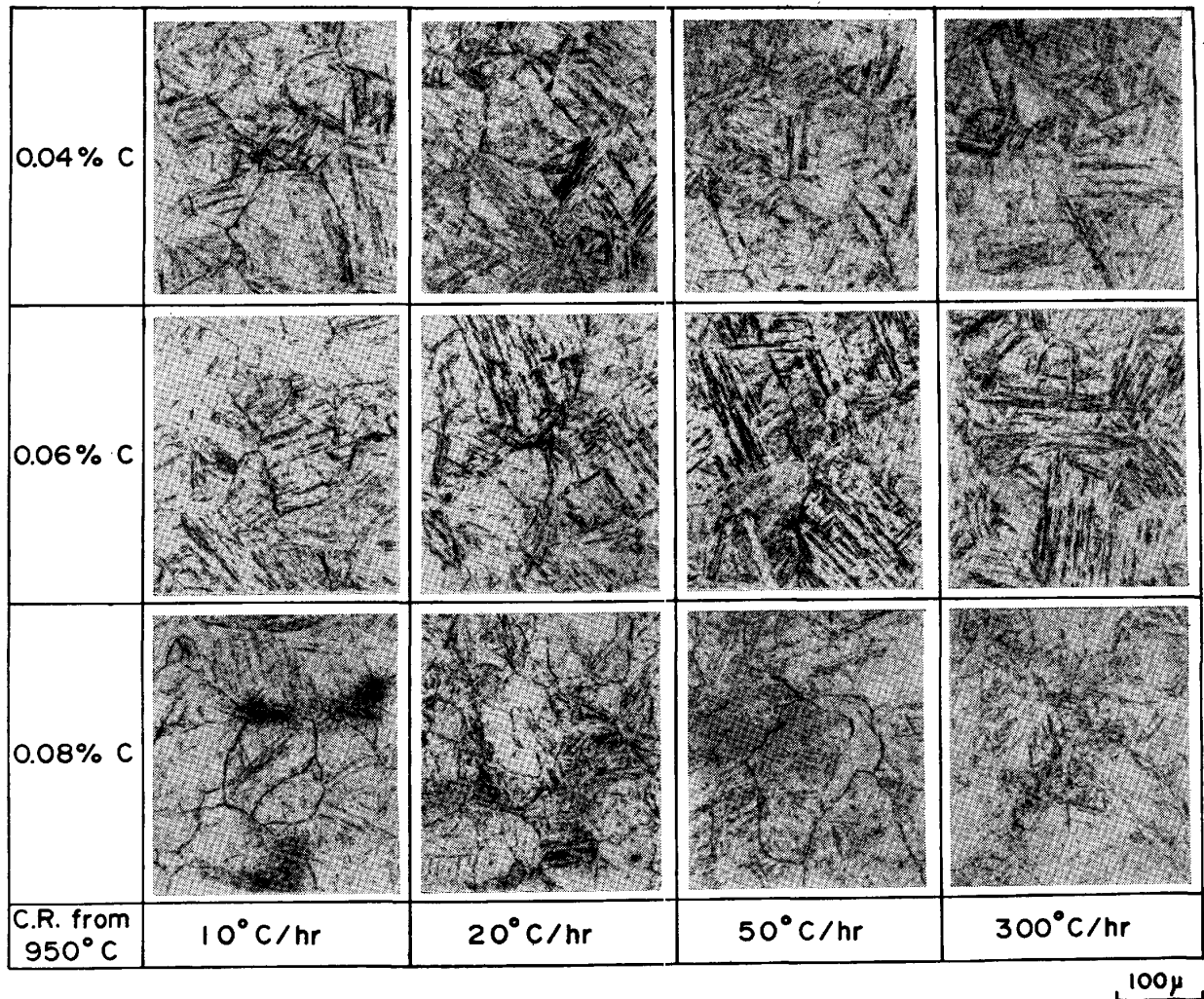


Photo. 2. Microstructure of specimens with 0.04% to 0.08% C as a function of cooling rate from 950°C.

化物の面積率を格子点法で測定したところ、0.095% という値が得られた。

4. 考 察

4.1 炭化物の析出

13Cr-3.8Ni 鑄鋼を 950°C から徐冷したときにオーステナイト粒界に析出する炭化物は Photo. 3 に示したように、 $Cr_{23}C_6$ である（厳密には若干の Fe が Cr と置換した $(Cr \cdot Fe)_{23}C_6$ 型と考えられる¹¹⁾¹²⁾。このようなオーステナイト状態における粒界への炭化物析出は、オーステナイト系ステンレス鋼においては多くの研究がなされている¹³⁾¹⁴⁾。粒界は一般的に転位密度が高いので侵入型の固溶炭素が拡散しやすく、炭化物の核生成が優先する。炭化物の析出過程は E.C. BAIN¹⁵⁾ らの報告によると拡散を考慮して次のような段階で起こる。

- (1) 粒内の過飽和炭素の粒界への拡散
- (2) 粒界での C と Cr の反応による核生成と成長

(3) 拡散による Cr の炭化物への補給

オーステナイト系ステンレス鋼の炭化物析出については、上記の段階を検討するため、炭素拡散、炭化物生成、クロム拡散と三つの律速過程について新井¹⁶⁾により理論的な計算がなされている。

低炭素 マルテンサイトステンレス鋼も Ac_3 以上の温度で加熱されると Ms 点 (13Cr-3.8Ni 鋼では約 250°C) 以上では均一オーステナイト相が得られ、徐冷過程での炭化物の析出挙動は、オーステナイト系ステンレス鋼におけるものと同じとみなせる。オーステナイト系ステンレス鋼における炭化物の析出は低温領域では Cr の補給律速が支配的で、C 量に無関係に決まるが、13Cr-3.8Ni 鑄鋼の場合には Fig. 3 に示したように、950°C からの冷却過程における 650°C での等温保持によつて得られた炭化物の析出は、このような温度領域における C の拡散速度が大きいかかわらず、C 量に依存していることから Cr の拡散速度律速とは考えられない。し

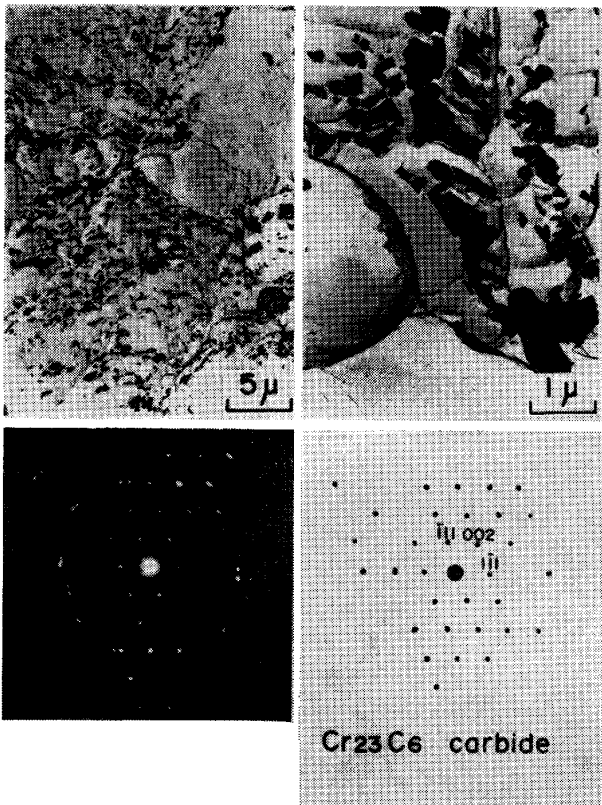


Photo. 3. Carbon extraction replica of intergranular fracture surface of the specimen with 0.04 C, 0.45Si and 0.14Mo (Steel C1) cooled at 5°C/h from 950°C.

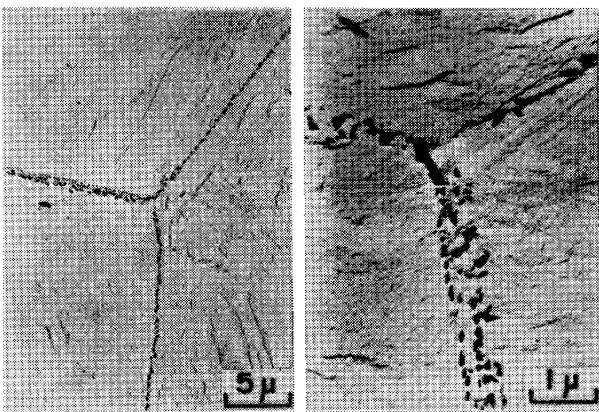


Photo. 4. Transmission electron micrographs of the specimen (Steel C1) transformed isothermally at 650°C for 8h.

たがって反応速度律速と推定される。

炭化物析出が反応速度律速の場合、炭化物の析出量 ΔC は次式で表される¹⁶⁾。

$$\Delta C = (C_0 - C_\infty) \{1 - \exp(-3Kt/r_0)\} \dots\dots\dots (1)$$

r_0 : 結晶粒を球形に近似したときの半径

t : 時間, C_∞ : 炭素の固溶限, C_0 : $t=0$ の固溶炭素濃度

ここで反応速度定数 K に関しては報告例が少なく、

本鋼種についても推定データがないので、18Cr-8Ni 鋼で求め¹⁶⁾られた(2)式を用いて検討する。

$$K = 4 \times 10^2 \exp(-45000/RT) \dots\dots\dots (2)$$

オーステナイト相へのCの固溶限 C_∞ は炭化物析出で最も重要な因子であり、Cr ならびに Ni 量に依存する¹⁷⁾。そこで本試験で得られた結果から C_∞ を求める。等温加熱試料から析出炭化物の面積率 A が 0.095% と測定されており、体積率 = $A\sqrt{A}$ から重量率へ換算すると析出C量は 0.0015% となる。なお重量率への換算にはオーステナイトの比重を 7.9, $(Cr, Fe)_{23}C_6$ のそれは 6.92 とした。

析出C量 $\Delta C = 0.0015\%$ と Fig. 3 の結果ならびに(1)式から 600°~700°C における 13Cr-3.8Ni 鋼の溶解度を算出し Fig. 4 に示した。合金の炭素溶解度

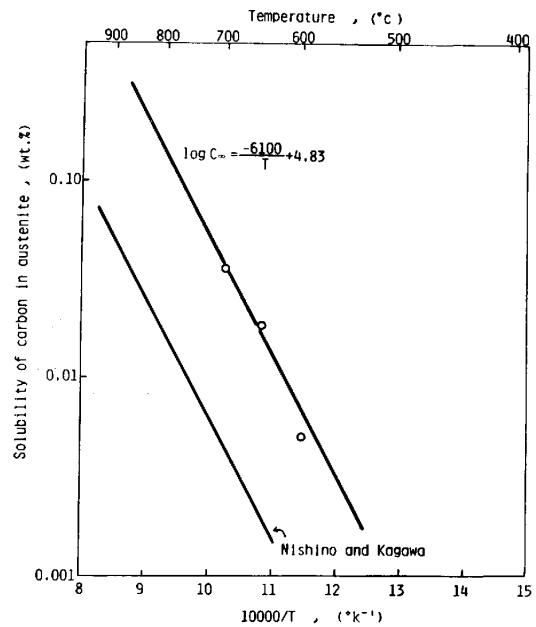


Fig. 4. Solubility of carbon in 13Cr-3.8Ni cast steel.

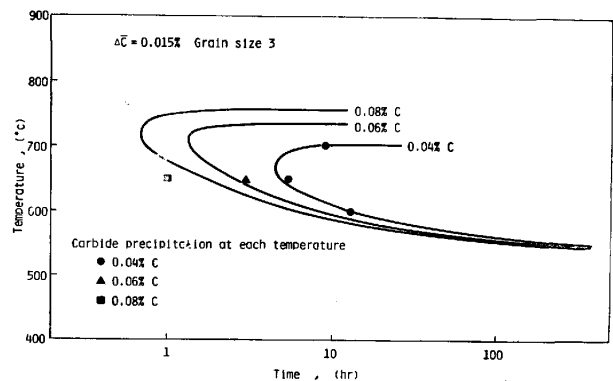


Fig. 5. Time-temperature- ΔC (0.0015%) diagram of 13Cr-3.8Ni cast steel obtained by theoretical calculation.

は、ごく低いC濃度範囲では次式で表される。

$$\log C_{\infty} = -\Delta H / 2.3RT + A \dots\dots\dots (3)$$

ここで ΔH は炭化物の融解熱であり、Cr, Ni 量によらず $170 \pm 25 \text{ kcal/mol}^{18)}$ と考えられるから次式が成り立つ。

$$\log C_{\infty} = -6100/T + 4.83 \dots\dots\dots (4)$$

このようにして求めた 13Cr-3.8Ni 铸钢の C 溶解度式 (4) と (1) 式を使つて $\Delta C = 0.0015\%$ となる時間を計算すると Fig. 5 となり、等温加熱試験の結果と非常に良い一致が得られた。また 950°C から徐冷することにより起こる粒界のモザイク模様が生じる臨界の冷却速度とも相応している。

オーステナイト相における $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ 炭化物の析出は C 量に強く依存しているが、一方 C のオーステナイト相への固溶限は C の活量に支配されるから合金元素の影響を考慮しなければならない。オーステナイト相状態で炭化物が生成する温度域である 650°C で等温加熱し炭化物が析出する時間と C, Si, Mo 量の間を Fig. 6 に示す。なお試料の基本組成は $0.08\% \text{C} - 0.35\% \text{Si} - 0.15\% \text{Mo}$ であり、Fig. 6 には 50°C/h (基本組成試料では炭化物析出ノーズを通過する) で冷却し $600^{\circ}\text{C} \times 10\text{h}$ 焼もどした試料の FATT もあわせて示した。一般に炭素の活量に及ぼす合金元素の影響については WAGNER⁹⁾ の提唱した相互作用母係数で表すと便利である。

$$\ln \gamma_{\text{C}} = \epsilon_{\text{C}}^{\text{C}} N_{\text{C}} + \epsilon_{\text{C}}^{\text{Si}} N_{\text{Si}} + \epsilon_{\text{C}}^{\text{Mo}} N_{\text{Mo}} + \dots\dots\dots (5)$$

γ_{C} : 炭素の活量係数

ϵ : 相互作用母係数で $\epsilon = \partial \ln \gamma / \partial N$ で表す。

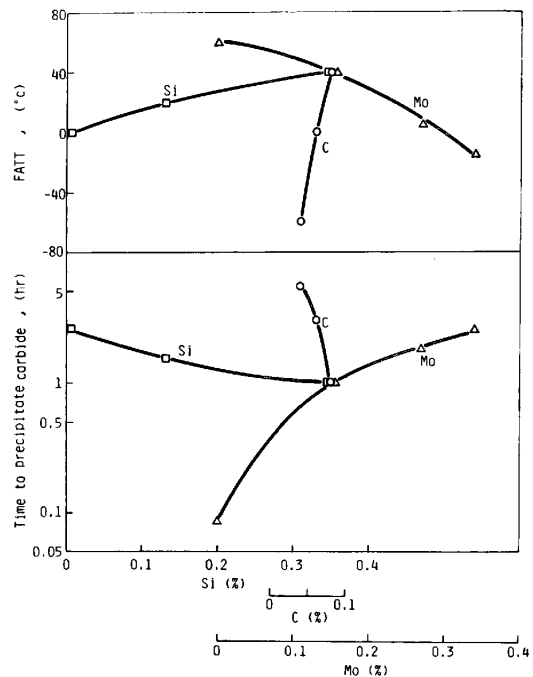
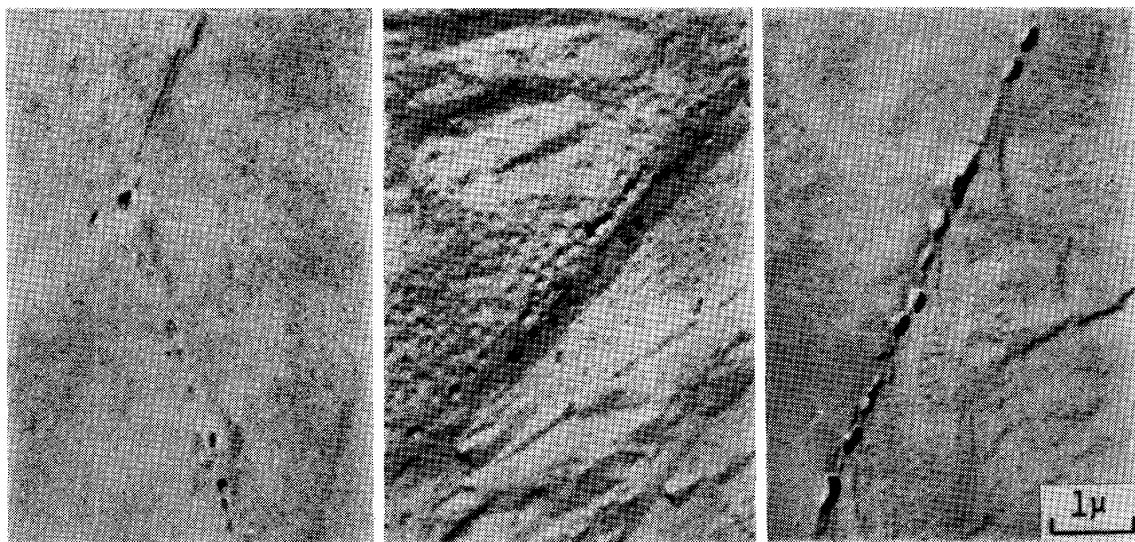


Fig. 6. Effect of C, Si and Mo on time to precipitate carbide at 650°C and FATT of specimens cooled at 50°C/h from 950°C and tempered.

N: 合金元素の原子分率

(5) 式の相互作用母係数はこれまでの報告²⁰⁾²¹⁾によると、 $\epsilon_{\text{C}}^{\text{Cr}} = -10.7$, $\epsilon_{\text{C}}^{\text{Ni}} = -4.3$, $\epsilon_{\text{C}}^{\text{Fe}} = 4.6$, $\epsilon_{\text{C}}^{\text{Si}} = 4.8$ であり、負の値が大きいくほど C との結びつきが強く活量係数を下げ、ひいては溶解度を大きくする。Fig. 6 に示したように Mo の増加または Si の低減により C の活量が



(0.08C-0.12Si-0.15Mo)
Low Si

(0.08C-0.35Si-0.15Mo)
Standard

(0.08C-0.35Si-0.01Mo)
Low Mo

Photo. 5. Transmission electron micrographs of the specimens with $0.08\% \text{C}$ isothermally transformed at 650°C for 8h showing the effects of Si and Mo content on M_{23}C_6 carbide precipitate.

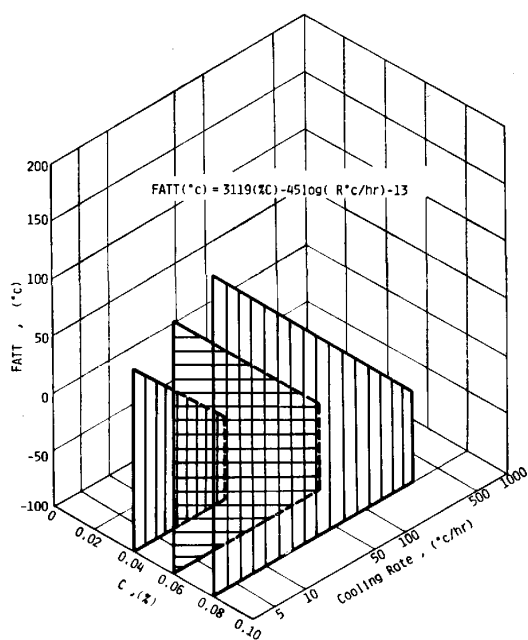


Fig. 7. Effect of carbon content and cooling rate on FATT of 13Cr-3.8Ni cast steel.

低下し炭化物の析出が長時間側へ移行する。

Photo. 5 は等温加熱試料の炭化物抽出レプリカの一例を示す。基本組成試料 (0.08C-0.35Si-0.15Mo) では 650°C×8h 加熱でオーステナイト粒界に炭化物が明瞭に認められているが、Si 量を 0.12% に低減した試料では炭化物析出が起こっていない。一方 Mo を含まないものでは析出量も多くまた炭化物は凝集粗大化しており、炭化物の析出状況からも Si, Mo の活量係数への影響が確認される。

4.2 靱性劣化

Fig. 7 は 0.04~0.08%C 試料の FATT を冷却速度と C 量の関係で整理した結果を示す。Fig. 7 から明らかのように冷却速度を対数で整理すると、炭化物がオーステナイト粒界に析出する領域の FATT は C 量と冷却速度の関数で表され、(6)式に示したように C 量の増加による FATT の上昇が著しい。

$$FATT(^{\circ}C) = 3119(\%C) - 45\log(R^{\circ}C/h) - 13 \dots\dots\dots (6)$$

また Photo. 3 の SEM 破面写真で、粒界に析出した炭化物からクラックが発生し、それらが脆性的に連結することにより進行したと考えられる様相が観察されている。

靱性に及ぼす炭化物の影響については軸受鋼や工具鋼においてはよく研究²²⁾²³⁾されており、KREIMER は Griffith-Orowan の理論を利用して以下の実験式を得ている。

$$\sigma^2 = AEC + K \dots\dots\dots (7)$$

σ : 臨界破断応力,

A, K : 定数, E : 弾性係数, C : C₀ 量

炭化物サイズは定数 K に影響を及ぼし、炭化物量とそのサイズが靱性を決定する主要因子と考えている。また岡村²³⁾らは Fisher-Hart-Pry の分散強化の関係²⁴⁾を適用し、(8)式が成立することを見出しているが、未溶解炭化物の粒径が大きくなると吸収エネルギーが増大するという結果は軸受鋼等の結果と相反するものである。

$$\sigma = K\sqrt{2}\sqrt{d} \dots\dots\dots (8)$$

σ : Frank-Read 源を活動させるのに必要な外部応力

K : 定数, d : 炭化物径

このように炭化物の靱性への寄与についての考え方にはまだ不明な点が少なくない。しかし、本鋼種のごとくオーステナイト粒界に炭化物が析出する場合には、C 量の増加、または冷却速度の低下によつて析出炭化物量が増すばかりでなく粗大化するため、Photo. 3 に示したように、炭化物界面および炭化物自体の破壊によりクラックが容易に進行して吸収エネルギーが低下し、その結果 FATT が上昇すると考えられる。

したがつて(6)式の係数は Fig. 6 の炭化物生成曲線に関係づけられるもので、冷却速度の対数で整理することも理解できる。また C に関しては、その活量が他成分の影響を受けることが Fig. 6 に示した結果からも明らかで、(6)式の C 量の係数を決定していると考えられる。Fig. 8 は Fig. 6 の結果を FATT と 650°C において炭化物が析出する時間の関係で整理したもので、

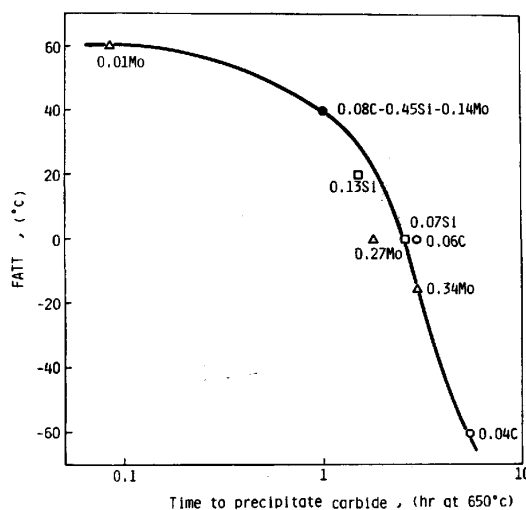
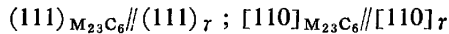


Fig. 8. Relation between FATT and time to precipitate carbide at 650°C for 13Cr-3.8Ni cast steel.

FATT はCの活量に影響を及ぼす合金元素の濃度を考慮した炭化物析出時間と相関があることがわかる。

一方、クラックの発生源となる $M_{23}C_6$ 炭化物の析出と成長に関してはオーステナイトステンレス鋼について研究されており¹³⁾、次のようにオーステナイト相と平行関係を有している。



13Cr-3.8Ni 鋳鋼においても炭化物析出は同様の関係が成り立つと推定され、粒界破面に現れたモザイク状の特徴的な模様は、これらの平行に並んで析出した $M_{23}C_6$ 炭化物によるものと考えられる。

5. 結 言

水車ランナー材として広く用いられている 13Cr-3.8Ni 鋳鋼の靱性に対する炭化物の寄与ならびに炭化物析出に及ぼす合金元素の影響について検討した。その結果、次の結論が得られた。

(1) オーステナイト相状態における $750^\circ\sim 550^\circ\text{C}$ の温度域を徐冷するとオーステナイト粒界に $M_{23}C_6$ 炭化物が析出し、この場合破面はモザイク状の特徴的な粒界破壊を呈する。

(2) 炭化物析出による靱性劣化はオーステナイト化温度からの冷却速度 (R) とC量に依存し、FATT は次式で表される。

$$\text{FATT} (^\circ\text{C}) = 3119(\%C) - 45\log(R^\circ\text{C}/\text{h}) - 13$$

(3) オーステナイト粒界への $M_{23}C_6$ 炭化物析出は反応速度律速であり、C濃度およびオーステナイト相のC固溶限に依存する。

(4) Mo の添加または Si の低減によりCの活量が低下し、炭化物の析出が抑制される。

文 献

1) G.M. GILL, B. SWEENEY, and J. BRADSHAW:

- British Foundryman, 59 (1966), p. 463
 2) F. MARAN: JISI, 109 (1961), p. 7
 3) H. SOURSNY and H. SAUER: Giesserei, 58 (1971), p. 775
 4) E. RAJAKOVICS: Giesserei, 50 (1963), p. 3
 5) E. ZIGG and T. GEIGER: SAAT, 23 (1957), p. 71
 6) S. ARWIDSON, G. BAGSTRÖM, and L. HELLNER: ISI Publication (1969) 117, p. 1
 7) M. GROUND and S. RAO: Trans. ASM, 62 (1969), p. 902
 8) P. GUIRALDENG, B. VIEILLARD-BARON, and J. HOCHMAN: Mem. Sci. Rev. Met., 69 (1972), p. 855
 9) Y. IWABUCHI and S. SAWADA: ASTM STP 756 (1982), p. 332
 10) Y. IWABUCHI and K. SUZUKI: AFS Transaction, 41 (1982), p. 411
 11) 佐藤知雄: 日本金属学会報, 7 (1968), p. 363
 12) E.M. MAHLA and N.A. NIELSEN: Trans. ASM, 43 (1951), p. 290
 13) L.K. SINGHAL and J.W. MARTIN: Trans. Metall. Soc. AIME, 242 (1968), p. 814
 14) C.S. TEDMON, Jr., and D.A. VERMILYEA: Metall. Trans., 1 (1970), p. 2043
 15) E. C. BAIN, R. H. ABORN, and J. J. B. RUTHERFORD: Trans. ASM, 21 (1933), p. 481
 16) 新井 宏: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 44
 17) 西野知良, 賀川直彦: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 107
 18) M. DEIGHTON: JISI, 118 (1970), p. 1012
 19) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloy (1952), p. 51 [Addition-Wesley, Chambridge, Mass]
 20) 倉部兵次郎: 鋳物, 47 (1974), p. 40
 21) 西沢泰二: 日本金属学会報, 12 (1973), p. 401
 22) 清永欣吾: 鋼の強靱性 (1971), p. 209 [日本クライマックスモリブデン]
 23) 岡林邦夫, 富田恵之, 山口俊雄: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 98
 24) J.C. FISHER, E.W. HART, and R.H. PRY: Acta Metall., 1 (1953), p. 336
 25) 岩淵義孝, 沢田 進: 鉄と鋼, 67 (1981), S 613