

© 1988 ISIJ

論 文

13 Cr-4 Ni 鋳鋼のオーステナイト域等温保持
による脆化に及ぼす P 量の影響岩 淵 義 孝*・畔 越 喜 代 治*²・波 多 野 隆 司*²Effect of Phosphorous Content on Embrittlement of 13 Cr-4 Ni Cast
Steel Due to Isothermal Holding in Austenite Range

Yoshitaka IWABUCHI, Kiyoharu AZEKOSHI and Takashi HATANO

Synopsis :

Carbide-induced brittleness causes the decrease in notch toughness which often occurs in 13Cr-4Ni steel castings when heated or cooled slowly at about 650°C. The influence of P content on this embrittlement was studied, since the low P content could be obtained in high chromium steels by the advanced refining process. Impact notch toughness was deteriorated when the 13Cr-4Ni steel castings were isothermally held at 650°C in austenite range, and this behavior was remarkable for high P materials. Toughness deterioration was related to intergranular fracture and carbide precipitation at prior austenite grain boundary, and also this tendency was increased with higher P contents. P element was presumed to facilitate the nucleation sites of intergranular carbide, and to promote the carbide precipitation reaction and then grain boundary brittleness.

Key words : toughness deterioration ; intergranular carbide ; embrittlement ; steel casting ; austenite grain boundary.

1. 緒 言

低合金鋼の焼もどし脆性は P, As, Sb あるいは Sn などの不純物元素の粒界偏析によつて起こることはよく知られており^{1)~4)}, また 12Cr マルテンサイト系ステンレス鋼における焼もどし脆性の研究⁵⁾⁶⁾も少なくない. ステンレス鋼は不働態化を得るため 11% 以上の Cr を含有することが必要である. しかしながら, このような高 Cr 鋼の場合, 通常の酸化精錬によつては脱りんが難しく, P 含有量レベルは 0.020% 前後である. したがつて, 12Cr 系鋼の研究では対象材料の P 含有量が高く, また P 量の変化を取り扱つたものは少ない⁷⁾⁸⁾.

一方, 最近の精錬技術の進歩により, 従来の酸化脱りん法を克服し還元脱りん法によつて, 0.010%P 以下のステンレス鋼の製造が可能となつた⁹⁾. そこで水車ランナーやプロペラなどに広く用いられている, 13Cr-4Ni マルテンサイト系ステンレス鋳鋼の脆化挙動と P 量の関係について調べた結果, 著者らが前報¹⁰⁾で報告した,

オーステナイト域における炭化物析出脆化との関連で, 興味深い知見が得られたので報告する.

2. 実 験 方 法

2.1 供試材および熱処理

供試材は SCS 5 相当の 0.04%C-13Cr-4Ni 鋳鋼を基本に, P 量のみを 0.007% (低 P : 供試鋼 L), 0.026% (現行レベル P : 供試鋼 M), 0.049% (高 P : 供試鋼 H) の 3 段階に変化させ, 他成分は工業的レベルで一定とした 3 鋼種を高周波誘導炉により, それぞれ 50 kg 溶製して Y ブロック砂型に鋳込み, 1 050°C の焼鈍を行つた. 得られた化学成分を Table 1 に示す. 熱処理は Fig. 1

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

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
L	0.04	0.27	0.62	0.007	0.023	3.91	12.13	0.25
M	0.04	0.26	0.62	0.026	0.023	3.86	12.23	0.25
H	0.04	0.27	0.65	0.049	0.027	3.97	12.08	0.25

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 1 月 18 日受付 (Received Jan. 18, 1988)

* (株)日本製鋼所室蘭研究所工博 (Muroran Research Center, The Japan Steel Works Ltd., 4 Chatsumachi Muroran 051)

*² (株)日本製鋼所室蘭研究所 (Muroran Research Center, The Japan Steel Works Ltd.)

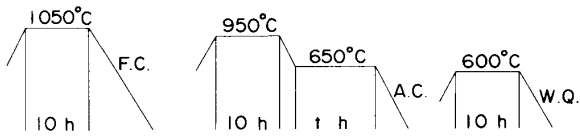


Fig. 1. Heat treatment employed in this study.

に示すように、950°C 加熱後 650°C のオーステナイト域で等温保持後空冷を行い、次に 600°C で焼もどした。ここで焼もどし温度からの冷却は、冷却過程の影響¹¹⁾を避けるため水冷とした。

2.2 試験

シャルピー衝撃試験は 2 mmV ノッチ試験片を用い -100°C で試験した。他方、一部の試料については -190~20°C で試験を行い遷移曲線を得た。また、衝撃試験片破面中央部を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。マイクロ組織は光学顕微鏡および炭化物抽出レプリカを透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。ここで試料のエッチングには酸性ピクリン酸を用いた。

腐食試験には 13Cr 系ステンレス鋼の粒界腐食特性の検出に最も効果的である 6% HNO₃ 水溶液¹²⁾を用い、室温で 24 h 浸漬したのち腐食減量を測定した。

オージェ分光分析 (AES) は熱処理試料で作製した AES 試験片 (3.68 mm 径, 27.5 mm 長さ, 円周切欠き付き) を AES 内に取り付け、超真空中、液体窒素で間接的に冷却後破断させ行つた。分析条件は一次電子加速電圧 5 kV, 試料電流 1.0 μA, ビーム直径約 20 μm, 時定数 0.1 s, 走査速度 6 eV/s である。測定に用いた AES ピークは P (120 eV), Ni (848 eV), Fe (703 eV) で、各ピーク高さを Fe のピーク高さで割つた値、相対

ピーク高さ (RPH) を求めた。

3. 実験結果

3.1 衝撃試験と破面観察

供試鋼 M (0.026% P) に関して、950°C からの冷却過程のオーステナイト域における 650°C で 2, 24 および 100 h 等温保持後、600°C で焼もどした試料のシャルピー衝撃エネルギー遷移曲線を Fig. 2(a) に示す。また、Fig. 2(b) は 650°C で 24 h 等温保持した場合について、供試鋼 L (0.007% P), M (0.026% P), H (0.049% P) のシャルピー衝撃エネルギー遷移曲線を比較した。図中の数字は延性破面率で、本試験においては、50% 延性-脆性破面遷移温度 (FATT) を示す衝撃エネルギーは 5~6 kgf·m であることがわかる。これよりオーステナイト域の 650°C で等温保持すると保持時間の増加とともに遷移曲線は高温側に移動し、靱性劣下することが明らかである。また、24 h 等温保持試料で比較すると、P 含有量の増加によつても遷移曲線が高温側に移動する傾向が認められる。このように、オーステナイト域における等温保持ならびに P 含有量の増加で衝撃性質は劣化するが、-100°C の試験温度はいずれの試料または条件でも遷移温度領域にあるから、本試験ではこれらの影響を、-100°C の試験温度での衝撃エネルギーによつて比較検討した。Fig. 3 は得られた結果を等温保持時間と衝撃エネルギーとの関係で示した。いずれの試料も等温保持時間が長くなると衝撃エネルギーは低下するが、P 含有量の増加によつてさらに低下する傾向がある。

Photo. 1 は -100°C で試験したシャルピー衝撃試験片破面中央部を、SEM により観察したものである。P 含有量の少ない供試鋼 L (0.007% P) の場合、等温保持

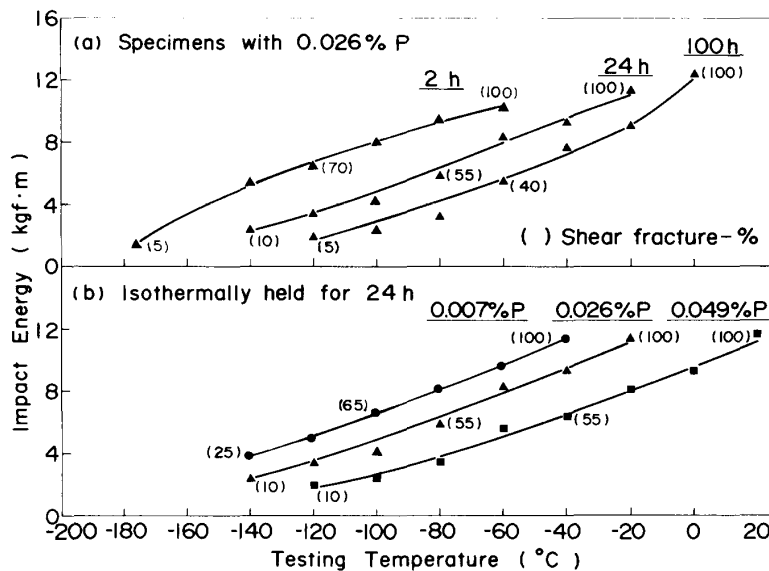


Fig. 2. Variation of Charpy impact transition curves with phosphorous content and isothermal holding time at 650°C for 13Cr-4Ni cast steels having 0.007, 0.026 and 0.049% P.

時間 2 h では 100% ディンプル破面を呈しているが、保持時間が 24 h になると脆性破面が認められるようになる。このような傾向は等温保持時間が長く、また P 含

有量の多い試料ほど顕著であり、さらにへき開破壊から粒界破壊へと変化するのわかる。また粒界破面を拡大して観察すると、等温保持時間 24 h の場合、P 含有量の少ない供試鋼 L では平坦な破面であるが、P 含有量が多くなると粒界面に凹凸が現れ、0.049% P を含有する供試鋼 H では前報¹⁰⁾ で述べたように、オーステナイト粒界に炭化物析出を伴う脆化試料で特徴的なモザイク状模様を呈する。

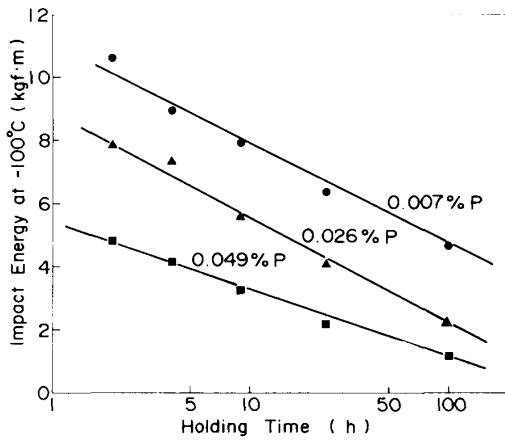
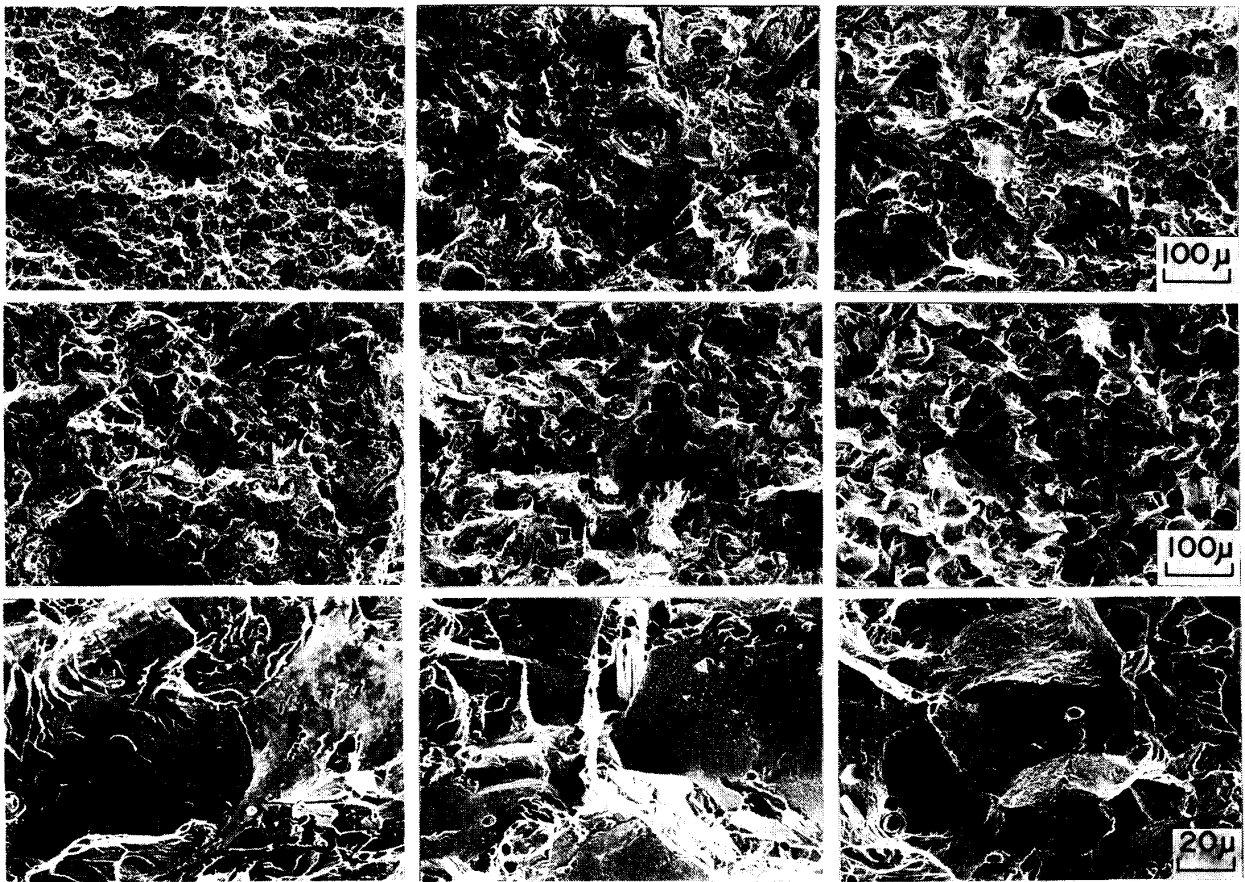


Fig. 3. Relation between impact energy at -100°C and isothermal holding time at 650°C .

Fig. 4 は各試料について行った破面形態の観察結果を等温保持時間との関係で示した。これより、等温保持時間が長くなると粒界破面率が増加し、さらに P 含有量の増加でその傾向は助長されることが明らかである。

粒界破面で行った AES 測定結果を、 $650^{\circ}\text{C} \times 100\text{ h}$ 等温保持試料について Fig. 5 に示す。いずれの供試鋼で得られたスペクトルからも P, C, Cr, Ni のピークが認められた。また、この P のピーク高さは P 含有量が多い試料ほど大きくなる。24 h および 100 h 等温保持した各試料における P と Ni の RPH と P 含有量の関係は



0.007% P

0.026% P

0.049% P

Top row : 2 h Middle and bottom rows : 24 h

Photo. 1. Scanning electron fractographs of brittle fracture surfaces of Charpy impact specimens tested at -100°C .

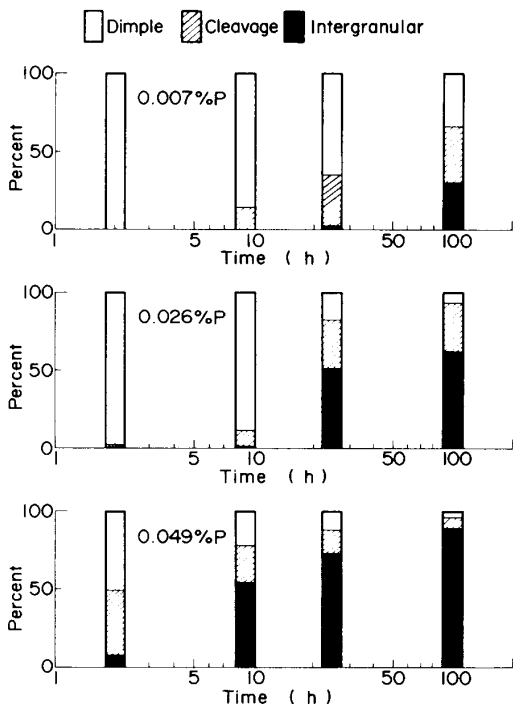


Fig. 4. Variation in fracture mode of Charpy impact specimens tested at -100°C with isothermal holding at 650°C for 13Cr-4Ni cast steels having 0.007, 0.026 and 0.049% P.

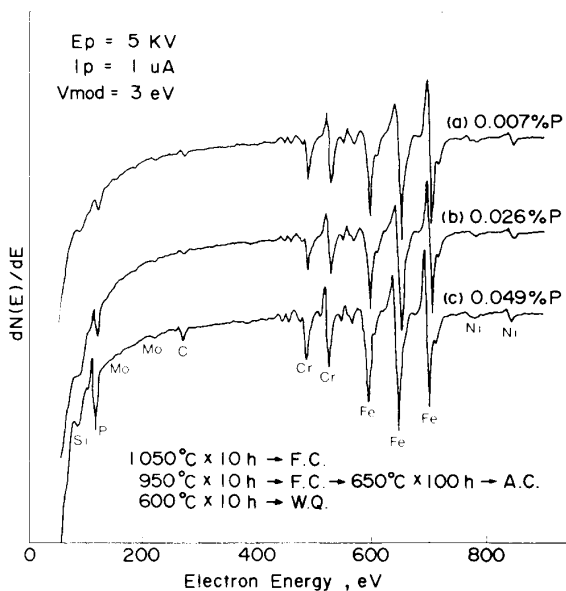


Fig. 5. Auger spectra from fracture surfaces of specimens having 0.007, 0.026 and 0.049% P.

Fig. 6 のとおりである。P の RPH は P 含有量の増加とともに上昇し、また保持時間の増加によっても高くなるのが明らかである。他方、Ni の RPH は P 含有量ならびに保持時間には依存せずほぼ一定値を示した。この

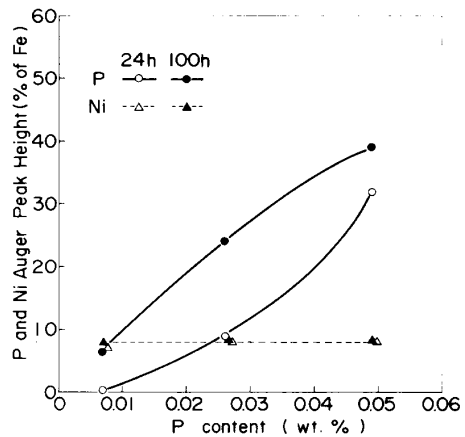


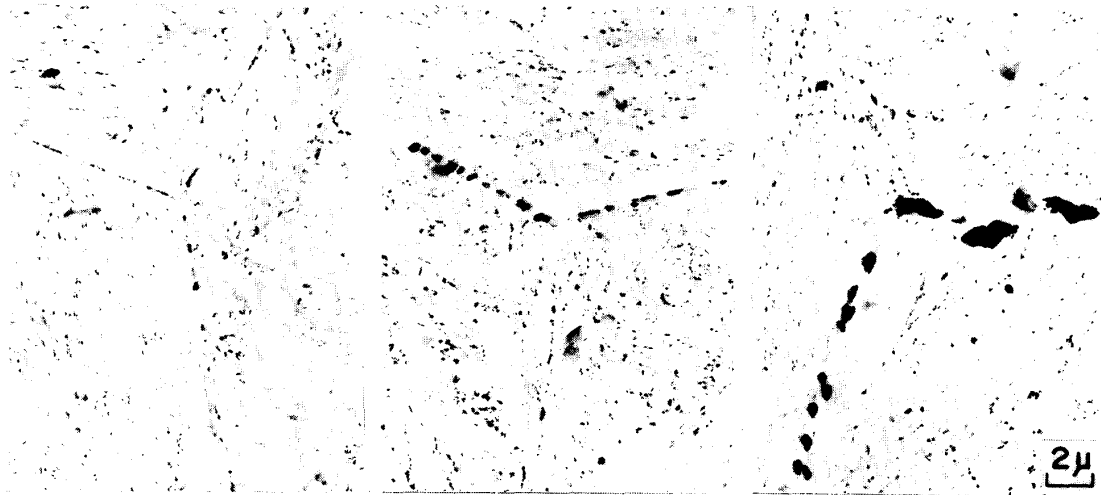
Fig. 6. Variation of relative peak heights of P and Ni with P content and isothermal holding time at 650°C .

Ni の偏析は粒界に炭化物が析出するときに、その近傍の Ni が炭化物に含まれないため排斥されることによつて起こるものと推測される。また、このような低い温度領域では Ni の拡散速度は遅く、P 含有量、保持時間には依存せず一定値をとるものと考えられる。

3.2 組織観察と腐食試験

650°C で 24 h 等温保持した試料の研磨面でも得られた炭化物抽出レプリカを TEM により観察したものを Photo. 2 に示す。各試料はいずれも等温保持後 $600^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ h W. Q.}$ の焼もどしを行つてゐるため、粒内には主に焼もどし過程で析出した炭化物が観察される。一方、粒界に析出した炭化物は P 含有量の多い試料ほど粗大化する傾向が認められる。Photo. 3 は焼もどし過程の炭化物析出の影響を除くため、オーステナイト域の等温保持を行い焼もどしを施していない試料で炭化物抽出レプリカを作製し、TEM 観察したものである。なおレプリカは研磨面と衝撃試験片の粒界破面から作製した。試料は焼入状態のマルテンサイトであるため、研磨面のレプリカを観察すると、粒内にはほとんど析出物が認められないが、粒界に析出する炭化物は P 含有量の多い試料ほど多い。また、粒界破面上に観察される炭化物は P 含有量の増加とともに粗大化している。このように、Photo. 3 で観察される P 含有量の増加による粒界炭化物の粗大化傾向は、焼もどしを行つた試料の結果 (Photo. 2) と一致しており、またその大きさも比較的良く対応していることから、P 含有量の増加はオーステナイト域における粒界炭化物析出を促進するものと推測される。

Photo. 4 は Photo. 3 と同一の、焼もどしを施さない試料を用い、腐食試験後の試料表面を軽研磨した後、光

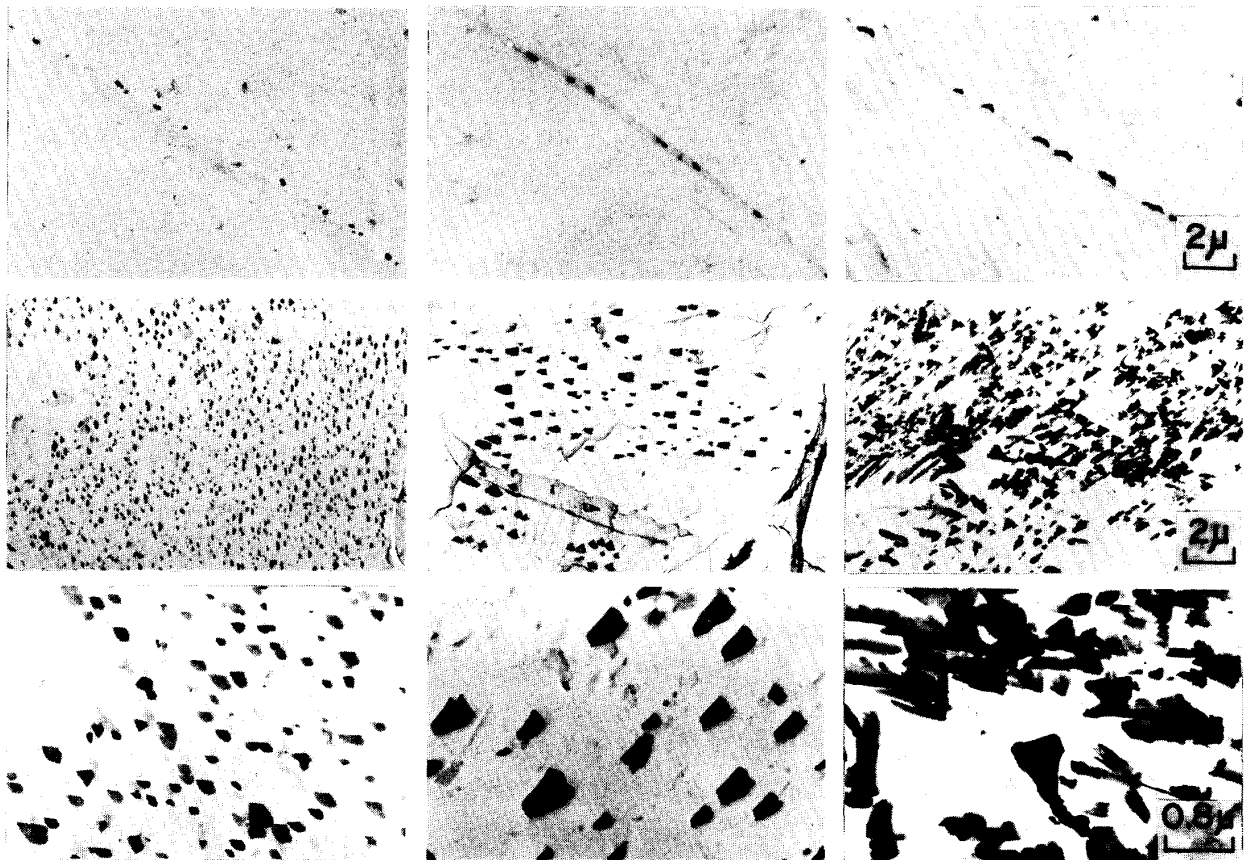


0.007%P

0.026%P

0.049%P

Photo. 2. Transmission electron micrographs of carbon replicas extracted from specimens isothermally held at 650°C for 24 h and followed by tempering.



0.007%P

0.026%P

0.049%P

Top : Section surface Middle and bottom : Fractured surface

Photo. 3. Transmission electron micrographs of carbon replicas extracted from section and fractured surfaces of specimens subjected to isothermal holding at 650°C without tempering.

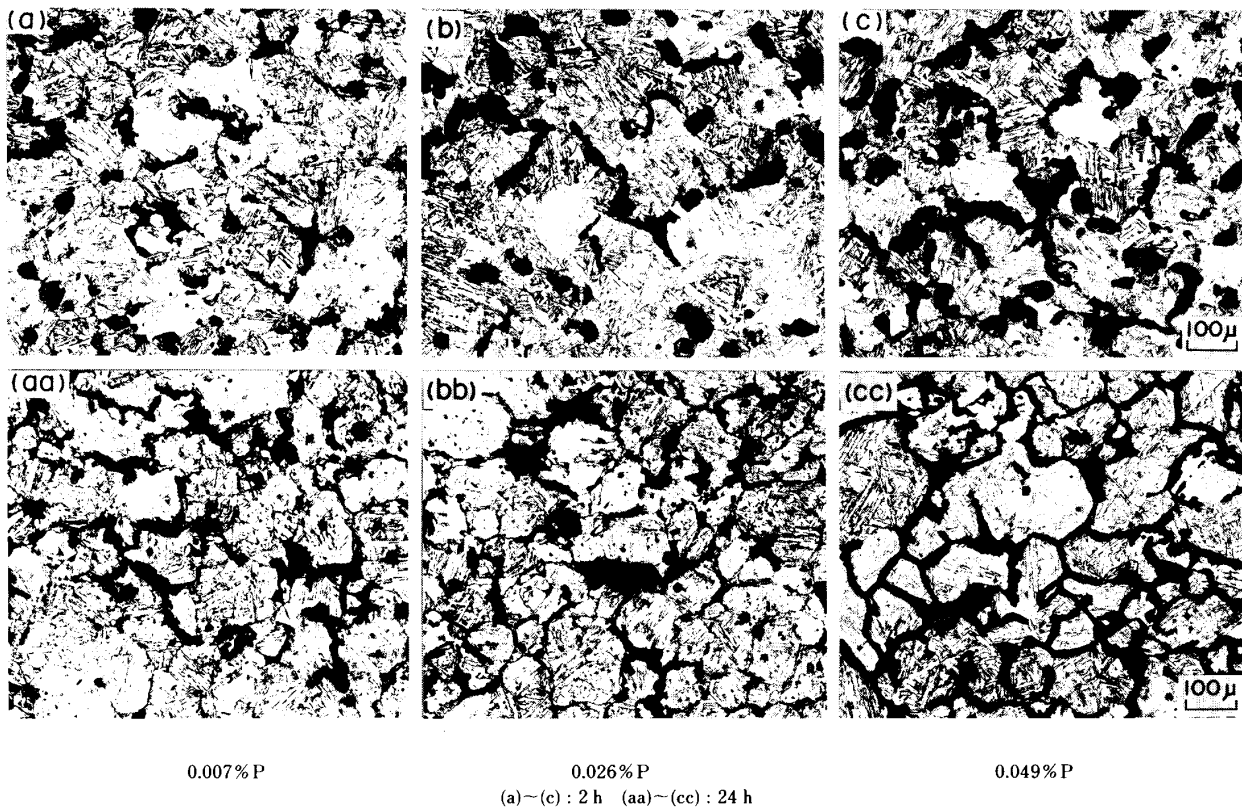


Photo. 4. Optical micrographs of specimens after corrosion test.

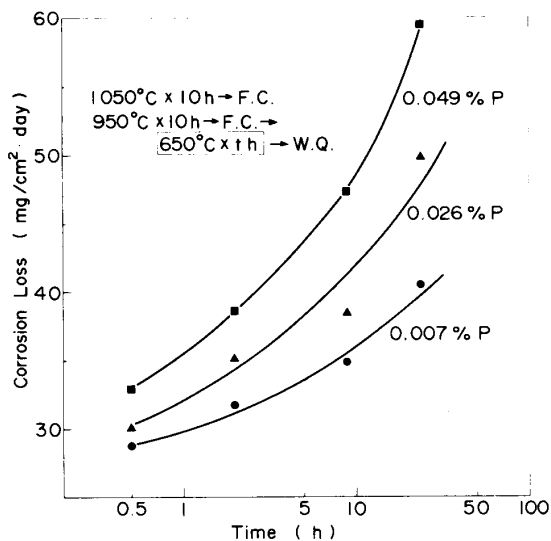


Fig. 7. Variation of corrosion loss with isothermal holding time at 650°C for 13Cr-4Ni cast steel having 0.007, 0.026 and 0.049% P.

学顕微鏡で観察したものである。各試料とも腐食試験によつてオーステナイト粒界が侵食され溝になっているのが観察されるが、溝の生成割合は等温保持時間の増加ならびにP含有量の増加で著しくなる。このような溝は腐食減量として観察されており、Fig. 7に等温保持時間

との関係で示した。腐食減量の変化はマイクロ組織で観察された傾向と合致しており、等温保持時間ならびにP含有量の影響が定量的に表されている。

4. 考 察

オーステナイト相状態における750~550°Cの温度域を徐冷するかまたは等温保持すると、13Cr-4Ni 铸鋼はオーステナイト粒界が脆化し粒界破壊を起こす。この現象は著者らによつて報告¹⁰⁾されているが、本試験ではP含有量を低減するとこのような脆化が抑制され、オーステナイト粒界への炭化物析出ならびにPの偏析も低減することが明らかとなった。以下ではこれらの実験事実に基づいて、13Cr-4Ni 铸鋼における炭化物析出ならびに粒界脆化とP含有量との関係について考察する。

粒界脆化の本質は、不純物元素の粒界偏析による粒界の原子間結合エネルギーの低下と想定され、粒界破壊の物理モデルは、集積転位により形成された微視界面き裂(炭化物あるいは介在物/母相界面のき裂)がある負荷条件のもとで不安定に伝播する状態である。亀田¹³⁾はこの微視き裂の負荷は局所引張応力および転位の集積応力によると述べている。また、BANERJIら¹⁴⁾は粒界脆化において粒界炭化物は転位の障壁として作用すると考え、不純物偏析により結合エネルギーの低下した炭化物/母

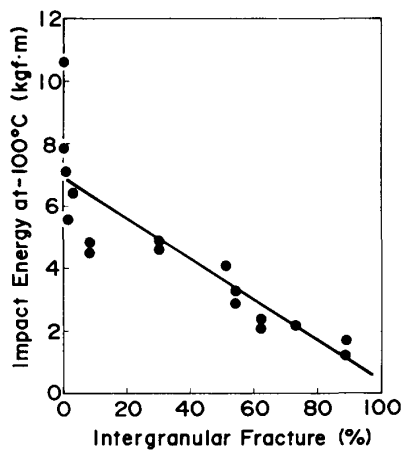


Fig. 8. Relation between impact energy at -100°C and fraction of intergranular fracture.

相界面の分離が助長されるので、炭化物析出を伴わない場合、集積転位は近接粒内のすべり変形によつて緩和されると報告している。また、Fe-C-P合金においてP原子の粒界偏析のみでは脆化が起こらないという山中らの実験結果¹⁵⁾はこのような粒界脆化における炭化物析出の存在を裏付けるものである。

Fig. 3に示された -100°C におけるシャルピー衝撃エネルギーとFig. 4の粒界破面率の関係を図示するとFig. 8のように良好な相関が得られる。このように遷移温度領域における靱性が粒界破壊に関連することは、13Cr-4Ni 鋳鋼のオーステナイト粒界の脆化を決定づけるものである。粒界破壊の増加、いわゆる衝撃性質の低下は粒界脆化によるものであり、粒界炭化物の析出を伴つて起こることは、Photo. 2, 3の炭化物抽出レプリカによつて観察されている。P含有量の多い低合金鋼を 500°C 前後の温度で脆化処理すると、Pの粒界偏析により粒界が腐食されやすくなる事実は古くから良く知られている¹⁶⁾。一方、本鋼のごとき13Cr鋼における希硝酸水溶液中の腐食は耐食性の劣化つまりCr欠乏層に関連づけられるから¹²⁾¹⁷⁾、本試験における粒界腐食の要因はCr炭化物の析出であり、腐食量は炭化物析出量に対応するものと考えてよいであろう。

Fig. 9はこのような腐食減量と粒界破面率の関係ならびにAES分析で測定した粒界破面におけるPのRPHとの関係を示したもので、いずれとも良い相関があることがわかる。したがつて本鋼の粒界脆化がPの粒界偏析によるものか、炭化物析出に関連するか、二つの可能性の区別はできない。前報¹⁰⁾の実験ではC量の増加とともにオーステナイト粒界の脆化が促進され、靱性劣化が大きくなった。また焼もどし過程でも同様にオー

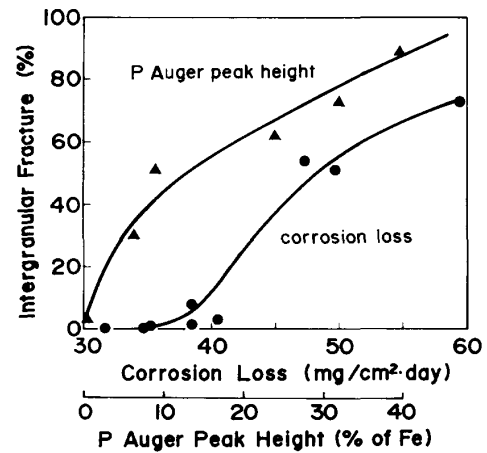


Fig. 9. Variation in fraction of intergranular fracture as function of corrosion loss and relative peak height of P.

ステナイト粒界への炭化物析出を伴う脆化が起こるがP含有量にはほとんど依存しない¹¹⁾¹⁸⁾。したがつて、BANERJIら¹⁴⁾が報告しているように、粒界脆化に対して粒界炭化物の役割が大きいと考えられる。

このようなオーステナイト粒界への炭化物析出とP含有量との関係を論じたものはほとんど見あたらない¹⁹⁾。一方、本鋼はオーステナイト状態から冷却すると約 250°C でマルテンサイト変態するが、それ以上の温度領域における挙動はオーステナイト系ステンレス鋼と同等と考えられる。オーステナイト系ステンレス鋼の炭化物析出に関しては新井²⁰⁾が理論的検討を行つており、それにしたがつて13Cr-4Ni 鋳鋼のオーステナイト域における炭化物析出量 ΔC を(1)式のように反応速度律速として計算すると、実験結果と良い一致を示すことは前報¹⁰⁾で述べた。

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

r_0 : 結晶粒を球形にしたときの半径

C_0 : $t=0$ の固溶炭素濃度

C_{∞} : 炭素の固溶限

t : 時間

ここで反応速度定数 $K (= K_0 \exp(-Q/RT))$ は18Cr-8Ni鋼で求められた K_0 と Q を用いて設定しているが、P含有量との関連でみると、Pは炭化物中の金属元素と置換し $(\text{Cr}_{18}\text{Fe}_4\text{P}_1)\text{C}_6$ の形で M_{23}C_6 炭化物を形成することにより格子定数が低下し、核生成を容易にすることがBANERJEEら¹⁹⁾により報告されている。したがつて、P含有量の増加は反応速度定数 K を大きくすることが推論され、炭化物析出が促進されるものと考えられる。

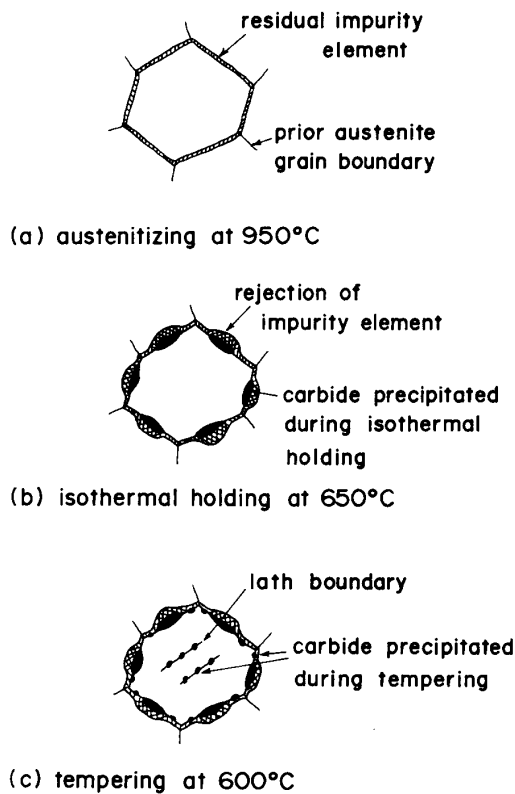


Fig. 10. Schematic representation of phosphorous segregation and carbide precipitation at the prior austenite grain boundary.

他方、P元素がオーステナイト化状態で粒界に偏析していることは McMAHON ら¹⁴⁾(21)²²⁾ や BRIANT ら²³⁾ によって確認されており、本実験においても 950°C のオーステナイト化状態でオーステナイト粒界への P の偏析が起こっているものと想定すると、その後のオーステナイト域の 650°C に等温保持する過程で粒界の空孔と偏析した P の位置に $M_{23}C_6$ が優先的に析出し、保持時間とともに P は炭化物中の金属元素と置換されるが、含有 C 量が低いため 0.003% 以上の P は界面に排斥され粒界偏析すると考えられる。これらの現象を Fig. 10 に模式的に示す。

5. 結 言

13Cr-4Ni マルテンサイト系ステンレス鋼のオース

テナイト域における炭化物析出と粒界脆化に及ぼす P 含有量の影響について試験を行い、以下の結果が得られた。

(1) オーステナイト域における 650°C で等温保持すると保持時間とともに衝撃性質は劣化し、P 含有量の多いものほどその傾向が大である。

(2) 衝撃性質の劣化傾向は粒界破面率と相関があり、粒界炭化物析出の程度が大きいとモザイク状の破面を呈する。また、P 含有量の増加でこの傾向はさらに助長される。

(3) 衝撃性質は粒界腐食挙動で示される炭化物析出量と対応しているが、P の偏析とも合致していることから、粒界脆化はこの両者の作用によつて起こるものと考えられる。

(4) P はオーステナイト粒界に偏析し炭化物の優先核として作用し、炭化物析出を促進するものと考えられる。

文 献

- 1) C. J. McMAHON, Jr.: ASTM STP 407 (1967), p. 127
- 2) 三村 広: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 2273
- 3) R. A. MULFORD, C. J. McMAHON, Jr., D. P. ROPE and H. C. FENG: Metall. Trans. A, **7** (1976), p. 1183
- 4) H. ERHART and H. J. GRABKE: Met. Sci., **15** (1981), p. 401
- 5) A. PINEAU and M. GUTTMAN: Met. Sci., **13** (1979), p. 496
- 6) R. GUILLOU and M. GUTTMAN: Met. Sci., **15** (1981), p. 63
- 7) L. S. TAYLOR: Foundry Trade J., **25** (1968), p. 147
- 8) 岩淵義孝, 畔越喜代治, 工藤博昭: 鋳物, **58** (1986), p. 330
- 9) 竹之内朋夫, 北村和夫, 岩波義幸, 舟崎光則: 日本金属学会会報, **23** (1984), p. 267
- 10) 岩淵義孝, 竹之内朋夫: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1502
- 11) 岩淵義孝: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 707
- 12) 岩淵義孝, 波多野隆司: 鉄と鋼北海道支部大会 (1981)
- 13) 亀田 純: 日本金属学会会報, **19** (1980), p. 595
- 14) S. K. BANERJI, C. J. McMAHON, Jr. and H. C. FENG: Metall. Trans. A, **9** (1978), p. 237
- 15) 山中和夫, 大森靖也: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 1162
- 16) J. KÜPPER, H. ERHART and H. J. GRABKE: Corrosion Sci., **21** (1981), p. 227
- 17) 沢田可信: 日本金属学会誌, **20** (1956), p. 308
- 18) 岩淵義孝: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1437
- 19) B. R. BANERJEE, E. J. DULIS and J. J. HAUSER: Trans. ASM, **61** (1968), p. 103
- 20) 新井 宏: 鉄と鋼, **56** (1970), p. 44
- 21) B. J. SCHULZ and C. J. McMAHON, Jr.: ASTM STP 499 (1972), p. 104
- 22) J. R. RELIC and C. J. McMAHON, Jr.: Metall. Trans., **5** (1974), p. 2439
- 23) R. M. HORN and R. O. RITCHIE: Metall. Trans. A, **9** (1978), p. 1039