

F C Dの高温脆化㈱宇部スチール 工博 糸藤春喜
榎谷 歩
㈱九州テクノリサーチ 影山秀明

1. 緒言

F C Dは、700 K付近の温度域を徐冷するか、或いはその温度域に保持すると、著しく脆化することが知られている。この原因として、C, Nによる動的歪時効説¹⁾、応力誘起S偏析説²⁾、転位集積説³⁾等の脆化機構が提唱されているものの、現象を十分に解明出来るに至っていない。最近の研究⁴⁾によると、Pの含有量を制御すると脆化が抑制されることが分かっている。いずれにしても、F C Dを構成する主要元素、或いは微量不純物元素が、何らかの形で脆化に関与していることは間違いなさそうである。本研究では、673 Kにて脆化を示した引張試験片と脆化を示さなかったものの破面近傍をE P M Aによりカラーマッピング分析し、ミクロ偏析と脆化との関連を検討した。

2. 実験方法

本研究に用いた脆化度が異なる2種の供試材の化学成分及び引張特性を、表1及び2に示す。引張試験片の破断面を目視でマクロ観察すると共に、S E Mで詳細なミクロ観察を行った。次に、破断面を含む縦断面を切り出して研磨し、光学顕微鏡によるミクロ組織の観察並びにE P M A (J X L 8900)によるカラーマッピング分析を実施した。

3. 結果

引張試験片破断面の目視及びS E Mによる観察結果を写真1及び2に示す。673 Kで著しい脆化を示した低P材には、目視により破面の30~40%に銀白色の光沢面が観察された。この光沢面は、S E Mにより粒界破面であることが観察された。粒界破面を更に拡大すると、表面に0.5 μm以下のボイドが多数観察された(写真3)。このような粒界破面の領域は、周囲の延性破面域に比べて球状黒鉛粒数が少なかった。これは、共晶セル間のフェライト粒界破壊を窺わせるものである。高延性を示した他の試料は、P含有量や試験温度を問わず、目視では脆化材のような銀白色の破面は観察されなかった。S E M観察では、局所的にリバーパターンやすべり線が観られたものの、粒界破面は皆無で、良好なディンプル破面であった。

供試材及び引張試験片の破断面近傍のミクロ組織を、写真4及び5に示す。脆化材(低P材, 673 K)は、フェライト結晶や球状黒鉛粒に変形が殆ど観察されなかった。破断面の近くには、共晶セル間のフェライト粒界に沿ったクラックが観察された。これに対し延性材は、両粒の変形度が大きく、S E M観察結果を裏付けるように破壊がフェライト粒内で発生していた。介在物の数は、両供試材の間に大差はなかった。この他、引張試験により新たに析出したと思われる微細な析出物が、共晶セル間に観察された。

カラーマッピング分析は、写真5の視野に対し、S i, M g, P, C, Sについて実施した。その分析結果を図1に示す。これらの元素は、既報で示したように⁶⁾⁻⁸⁾、凝固過程で形成される共晶セルを大まかな境に、その内外に分かれて偏析していた。ミクロ組織における共晶セルは、S iの濃度分布から概略その形態を推測することが出来る⁶⁾⁻⁸⁾。図1-1において、S i濃度が高い領域ほど凝固初期から中期にかけて形成された組織に相当する。一方、S i濃度が低い領域は凝固後期に形成され、共晶セル間に相当する。

M gは、偏析の傾向が三つのタイプに分けられた。第一のタイプは、球状黒鉛周囲へのハロー状の偏析である。詳細には、一次と二次黒鉛の間に相当する位置への偏析が観察された。第二のタイプは、ミクロ組織(200倍)にて識別可能な介在物への偏析である。介在物は、共晶セル間への分布が多い。第一及びこのタイプは、低・高P材共に偏析形態は類似している。第三のタイプは、M gハローと同程度の濃化で共晶セル間に偏析していた。このM gの形態は、引張試験前には、フリーM g(金属M g)であったものと思われる。共晶セル間へのフリーM gの偏析は、著者によって既に確認されている⁶⁾⁻⁸⁾。このM gの偏析は、写真5のミクロ組織において、微細析出物の位置に対応した。第三のタイプは、低P材に多く、高P材には殆どない傾向にある。高P脆化材では、共晶セル間のフェライト粒界に沿ったク

ラックへの偏析と共に、その延長上のクラックのないフェライト粒界への偏析も観察された。Pは、共晶セル間に濃化し、Mgの高濃化部（比較的大型な介在物の位置）とよく一致する。低P材の場合は、共晶セル間の介在物に強く濃化し、その周辺への濃化は極弱い。高P材は、介在物及びその周辺への濃化も強く、共晶セル間への分布域は広い。両P材共に、試験温度による偏析の差はない。

Cは、黒鉛以外にも共晶セル内・間に濃化部が観察された。この濃化部は、黒鉛同様に濃度が高いものと、比較的濃度の低いものとに二分される。前者は、マイクロ組織にて識別可能な既存の介在物の位置とほぼ一致する。形態は、まだ分かっていない。これらのC濃化部の数は、673Kで引張試験した低P材に最も少ないようであった。しかし、クラック開口部の濃度は高い。後者は、濃度が低く、低濃度のMg偏析部と一致する場合がある。また、この偏析は、上述の微細な析出物の位置とも一部一致する。

Sは、マイクロ組織で識別出来る程度の介在物として偏析していた。MgS或いはMg-S-P系の介在物として、共晶セル間に存在しているようである。著しい脆化を示した低P材（673K）に、脆化に関連するような偏析は観られない。低P材は、高P材よりS系介在物が多い。

4. 考察

本研究結果より、FCDの700K付近での著しい脆化は、共晶セル間に偏析したフリーMgが主要因となり、これに二次的要因が働いて起こる現象と思われる。低P材と高P材とでは、共晶セル間へのMgの偏析状態が異なる。脆化が起こる低P材には、共晶セル間に介在物Mgに加えてフリーMgが広範囲に存在するが、脆化しない高P材には、殆ど存在しない。しかし、低P材は、セル間にフリーMgが存在しても常温では脆化せず、700K付近に加熱することにより脆化する。つまり、700K付近では、脆化するための二次的要因が働くことが予想される訳である。

二次的な要因としては、炭化物^{9) 10)}の生成があげられる。この炭化物は、加熱のみでも生成する⁹⁾が、引張変形に伴い生成が促進される¹⁰⁾。炭化物は、脆化材のクラック開口部にMgとCが共に偏析していること、及びMgとCとでは電気陰性度の差がMgS並みに大きいことから、Mg炭化物の可能性もある。形態としては、MgC₂が考えられる。MgC₂は873K（600℃）以下で安定とされ¹¹⁾、それ以上になると2MgC₂→Mg₂C₃+Cの反応にて変化し¹¹⁾、約933K（660℃）で分解してMgとCとに分かれる¹¹⁾。この分解温度は、一度脆化した材料の再延性化温度が948K（675℃）とする報告⁹⁾とよく一致する。

一般に、浸入型元素が、すべり転位と共に移動して粒界に排斥されるとされている。転位密度が大きい場合には、原子サイズ的に容易ではなからうが、Mg自身がフェライト粒界に集積して脆化することも考えられる。しかし、Mg集積による脆化では、948K（675℃）で再延性化する理由が見当たらない。Mgは、フェライトやオーステナイトに対して殆ど溶解度を持たないために、偏析したものを基地組織に固溶させることは難しい。

すべり転位と共に移動しフェライト粒界に集積するSが、Mgと化合物をつかって脆化を促進する²⁾可能性もある。分解温度が約923K（650℃）¹²⁾であり、再延性化の点でも可能性がある。今回、脆化材に割れと関連するようなSの偏析は認められなかったが、更に詳細な再調査をする価値はありそうだ。

共晶凝固後期にPによって介在物化したMgは、共晶セル間のフェライト粒界に排斥されるが、その形態が比較的大型な塊状であることから、脆化に対して影響を及ぼさないようである。この観点からすると、脆化材は、フリーMgと二次的要素からなる要因が、共晶セル間のフェライト粒界上にフィルム状、或いは小型でも無数に存在し、フェライトと結合性がない状態にあることが予想される。或いは、フェライト粒界周辺に集積することによる脆化も考えられる。いずれにしても、共晶セル間に問題点があることには変わりはない。Pを含むMg系介在物は、凝固初期よりも後期に多く見られる⁷⁾。球状化にとって余剰のフリーMgと不純物であるPが、凝固に伴い共晶セル間に濃化していき、そこで介在物化するものと思われる。

今後、脆化・非脆化材の共晶セル間の状態が詳細に観察出来たならば、脆化メカニズムの解明が一段と前進するものと思われる。

4. 結論

1. 低P材の673Kにおける脆化は、粒界破壊である。
2. 低P材には、Mgが共晶セル間に偏析している。高P材には、殆ど偏析していない。
3. このMgマイクロ偏析域に、微細な析出物が認められる。
4. 脆化は、共晶セル間に偏析するMgをPによって固定することにより抑制される。

- 文献
- 1) 柳沢平, 他; 鑄物, 第52卷 (1980), P331.
 - 2) R. N. Wright, et al: AFS Trans., vol. 93 (1985), P853.
 - 3) 千々岩健児, 他; 鑄物, 第51卷 (1979), P375.
 - 4) 岩淵義孝, 他; 鑄造工学, 第68卷 (1996), P209.
 - 5) 榊谷歩, 糸藤春喜; 日本鑄造工学会講演概要集, 第129回全国講演大会 (1996), P46.
 - 6) H. Itofuji; Cast Metals, vol. 5 (1992), No. 1, P6.
 - 7) H. Itofuji; 京都大学学位論文 (1994).
 - 8) 糸藤春喜, 山田肇; 鑄物, 第67卷 (1995), P767.
 - 9) C. Bak and J. M. Schissler; 49th Int. Foundry Cong., Chicago, Paper No. 8 (1982).
 - 10) 柳沢平, 呂傳盛; 鑄物, 第56卷 (1984), P98.
 - 11) ASM International; Binary Alloys Phase Diagrams, 2nd Edition, (1990), P859.
 - 12) 日本鉄鋼協会; 鉄鋼便覧, 改訂3版, 基礎, (1981), P12.

表1 供試材の化学成分 (Mass%)

供試材	C	Si	Mn	P	S	Mg	CE	備考
低P材	3.46	2.42	0.05	0.004	0.009	0.045	4.27	Yブロック (JIS G 5502 C号)
高P材	3.54	2.30	0.19	0.046	0.012	0.046	4.31	本体付ブロック (80 × 200 × 40mm)

表2 低・高P供試材の引張特性(100KNインストロン型引張試験機)

供試材	試験温度 (K)	0.2%耐力 (N/mm ²)	引張強さ (N/mm ²)	伸び (%)	絞り (%)
低P材 (脆化度大)	RT	253	388	25.0	25.2
	673	205	321	9.8	9.8
高P材 (脆化度小)	RT	251	395	24.7	28.8
	673	193	329	21.0	26.9

*0.2%耐力までの歪速度 = $3.0 \times 10^{-3} \text{S}^{-1}$
 0.2%耐力以降の歪速度 = $7.5 \times 10^{-2} \text{S}^{-1}$



RT



673 K

a. 低P材



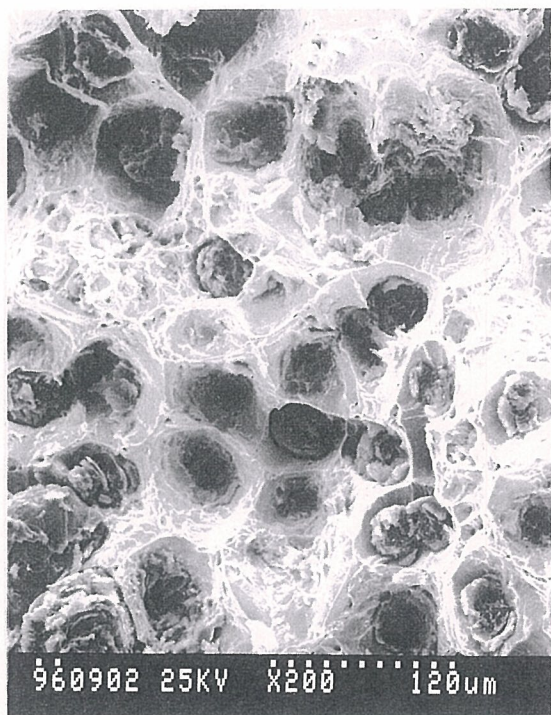
RT



673 K

b. 高P材

写真1 引張試験片破面の目視観察結果 (左右で一对)

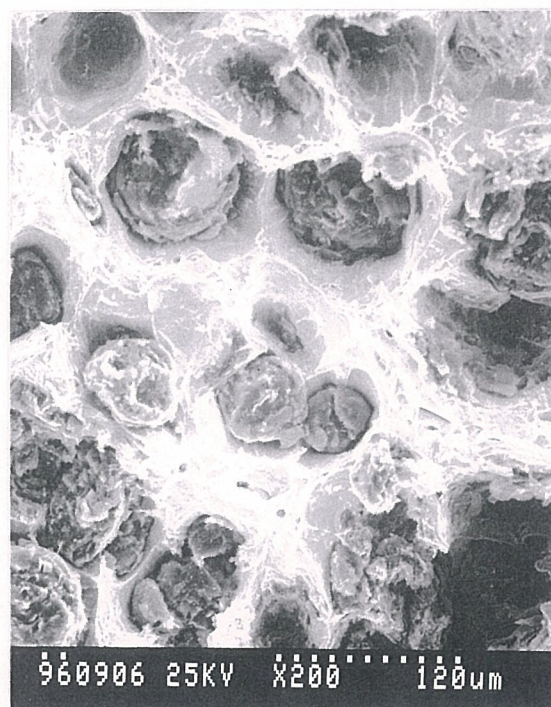


RT

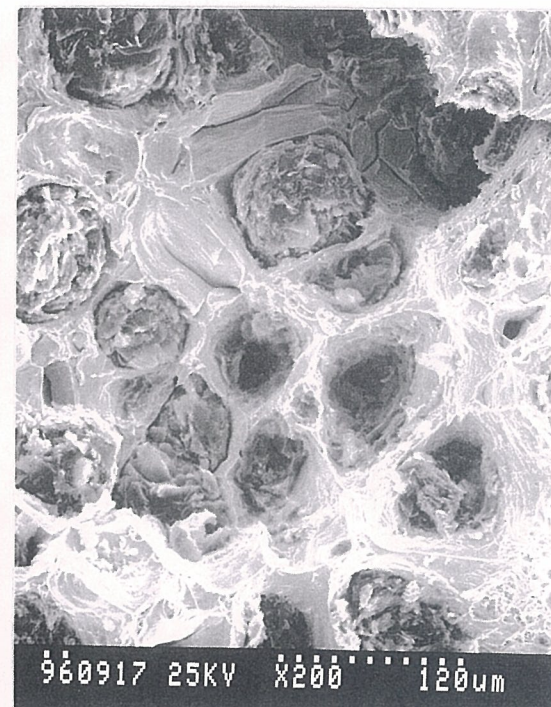


673K

a. 低P材



RT



673K

b. 高P材

写真2 引張試験片破面のSEM観察結果

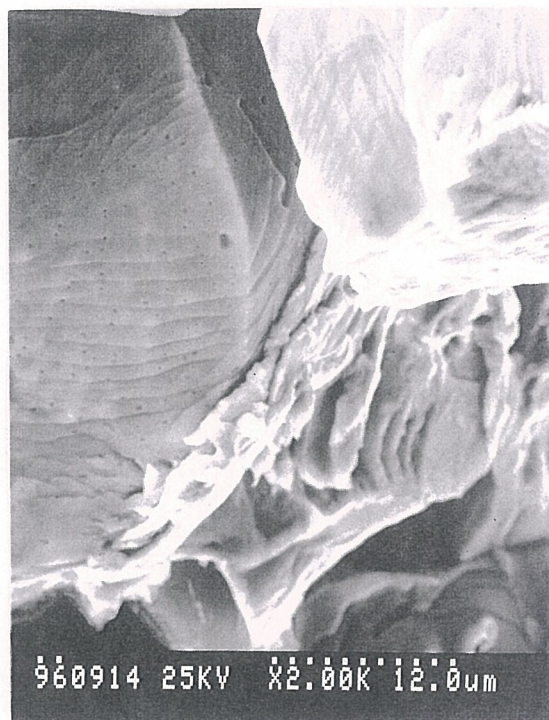
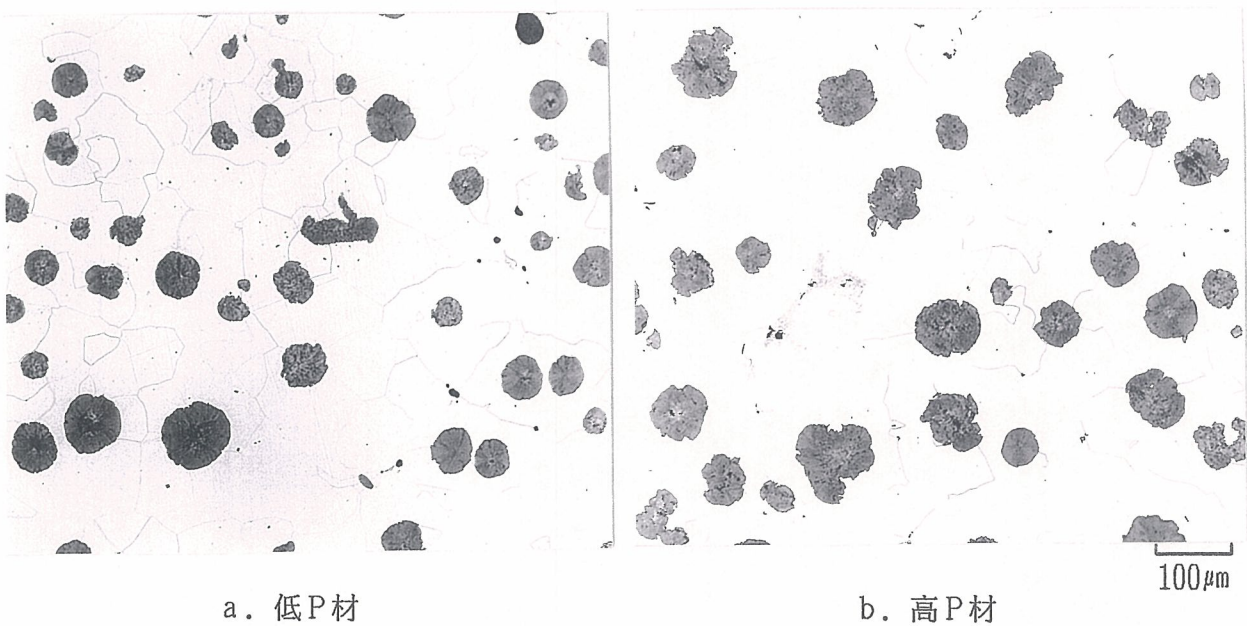


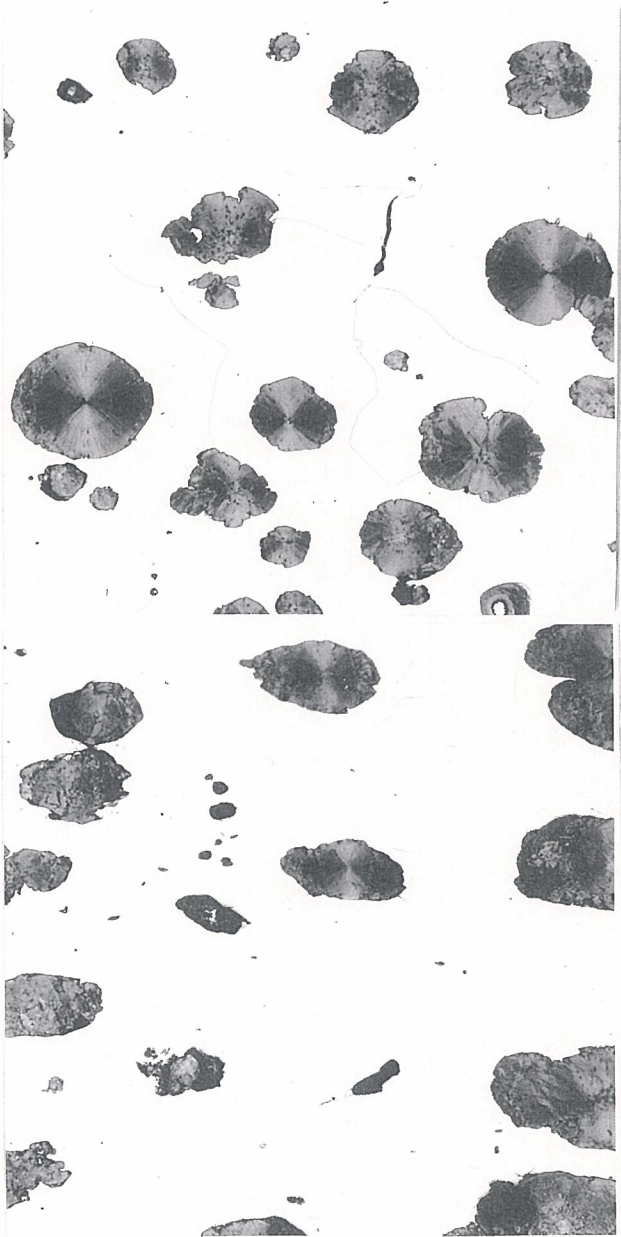
写真3 673Kで引張試験した低P材の粒界破断面 (高倍SEM)



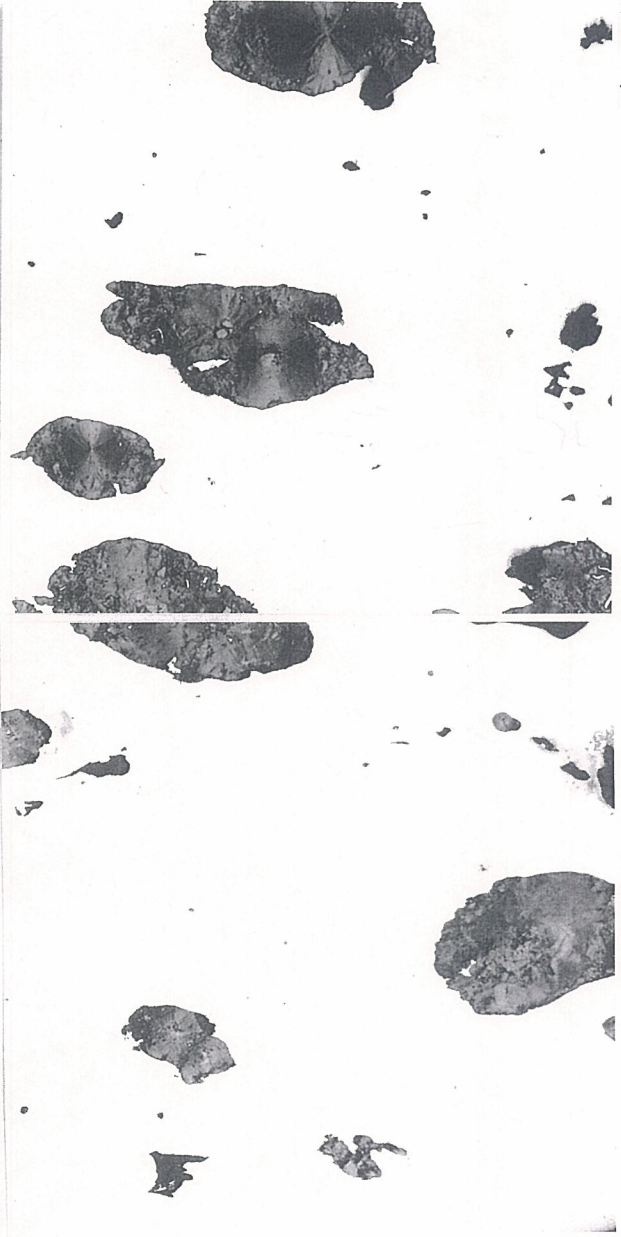
a. 低P材

b. 高P材

写真4 供試材のマイクロ組織



低P材



高P材

50μm

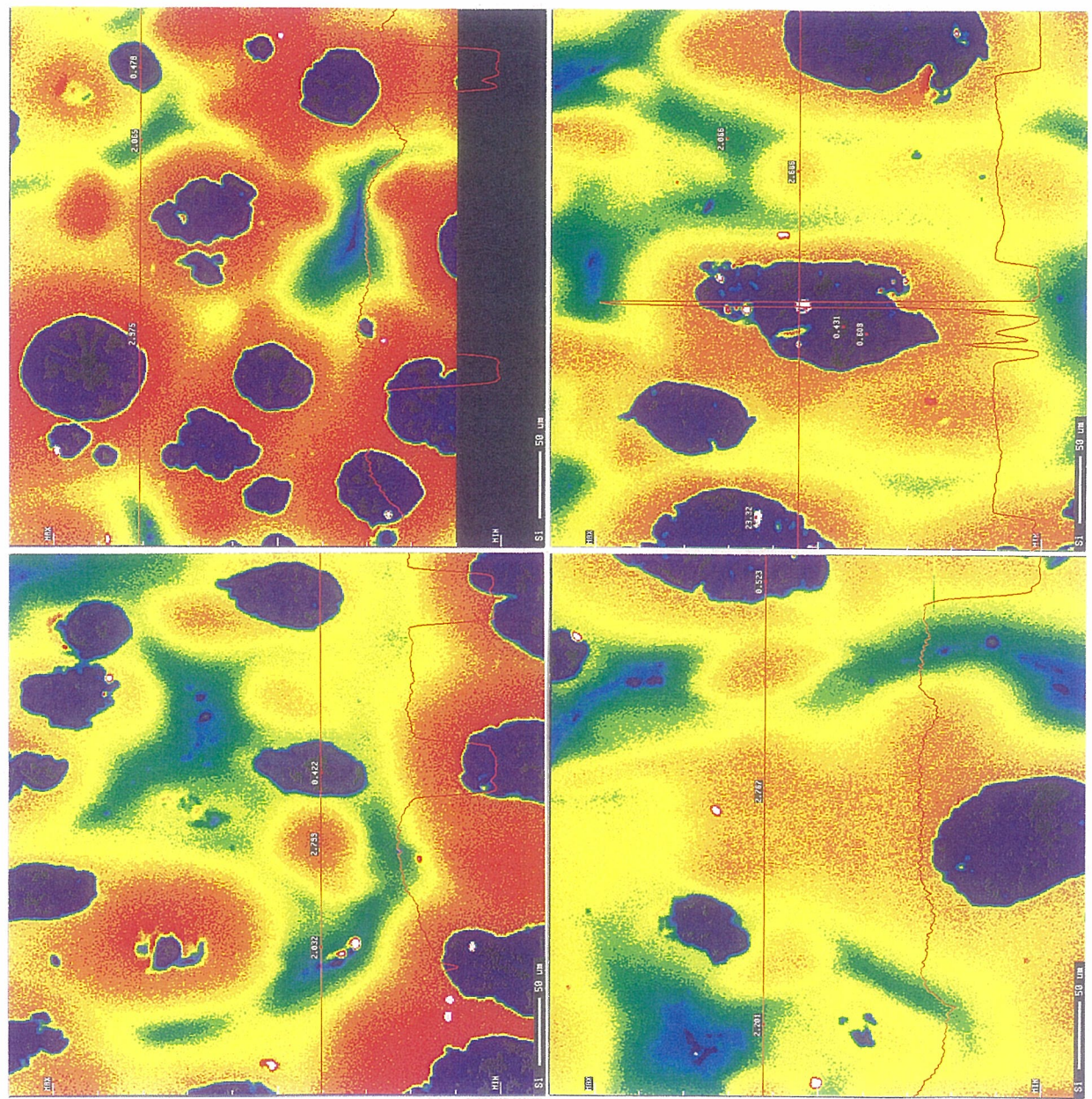
673K

RT

写真5 マッピング分析を実施した引張試験片破面近傍のミクロ組織 (3% Nital etch)

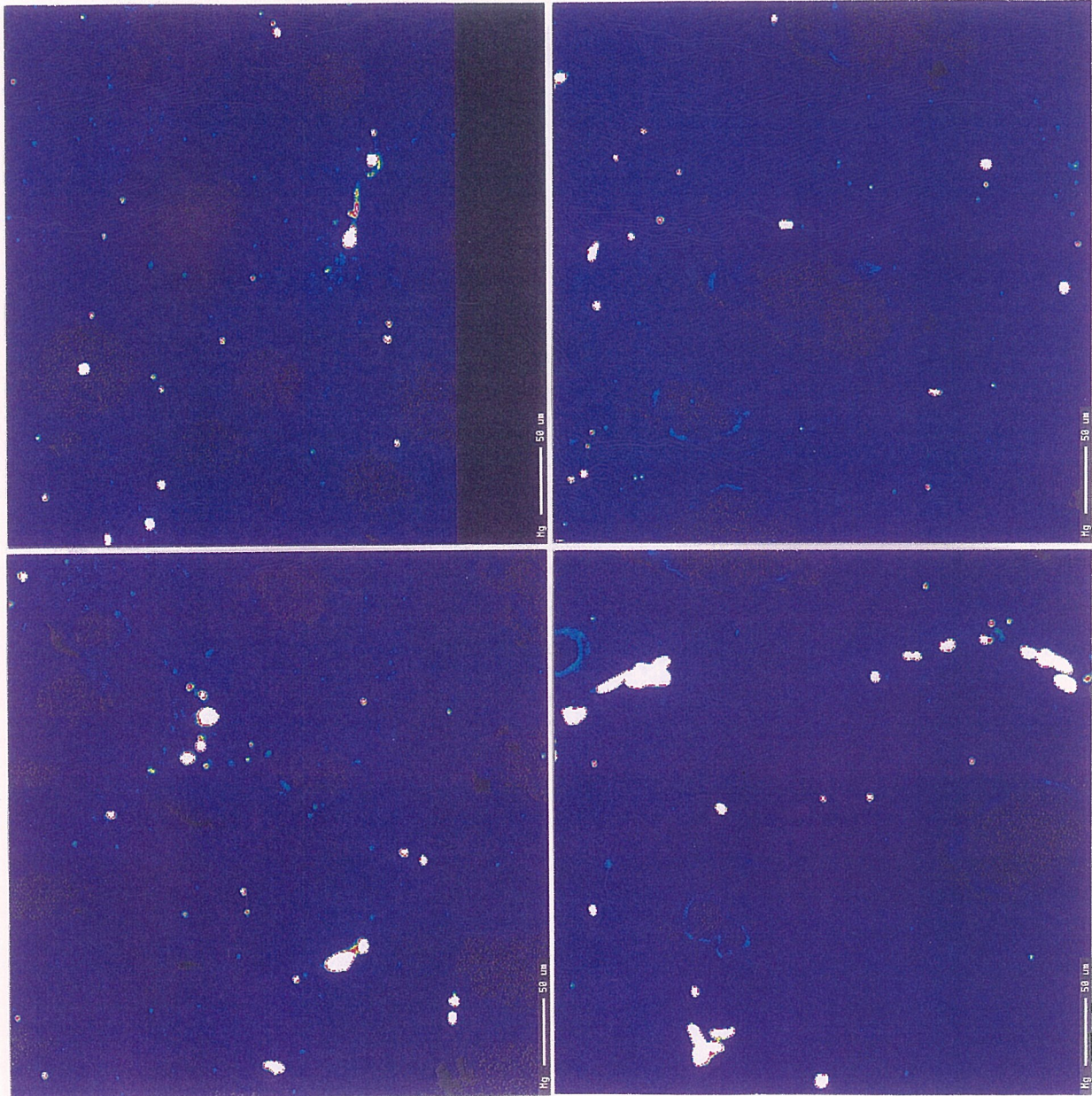
低P材

高P材



RT 673K

図1-1 マッピング分析結果; Siマップ



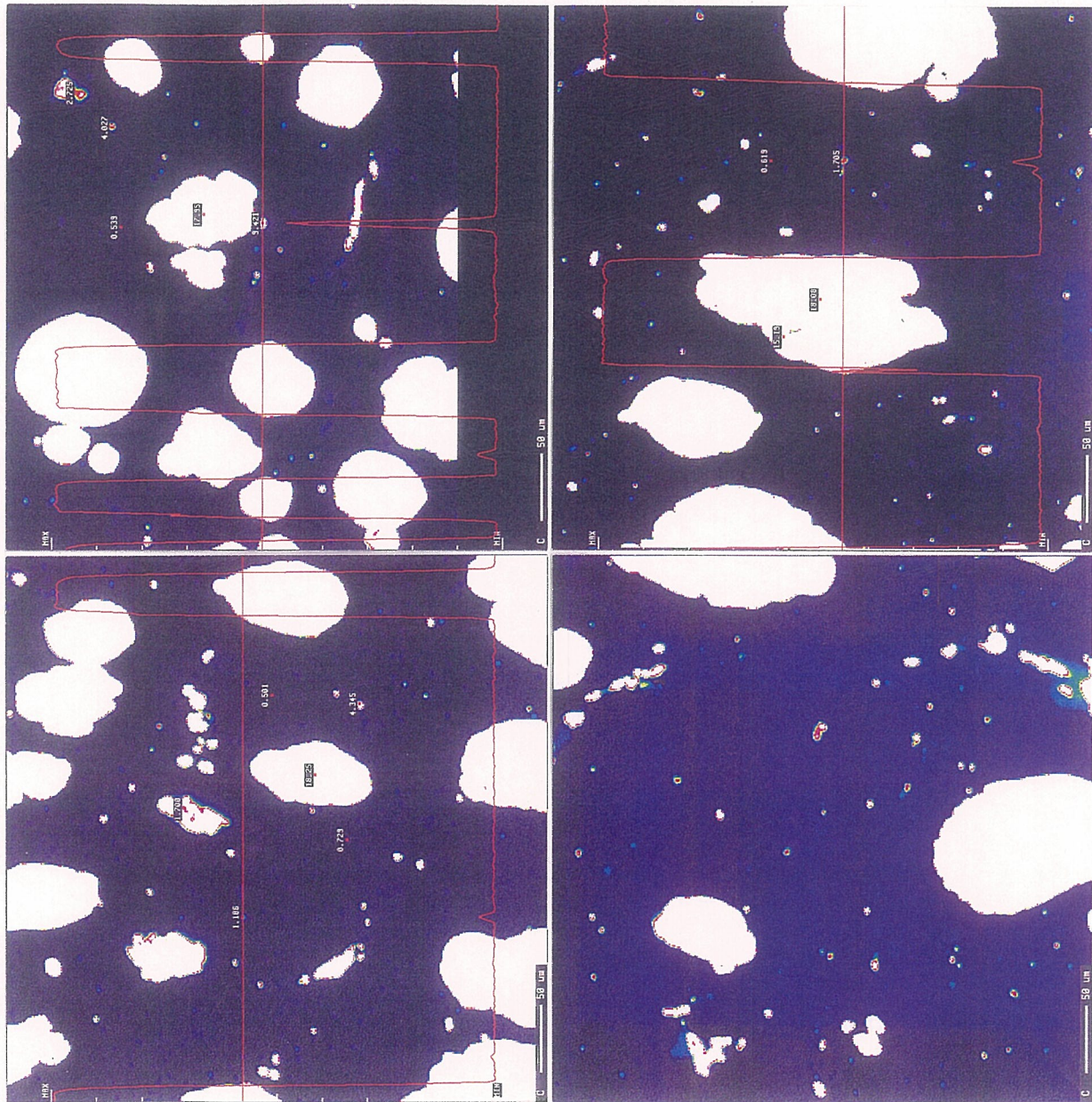
低P材

高P材

RT

673K

図1-2 マッピング分析結果; Mgマップ



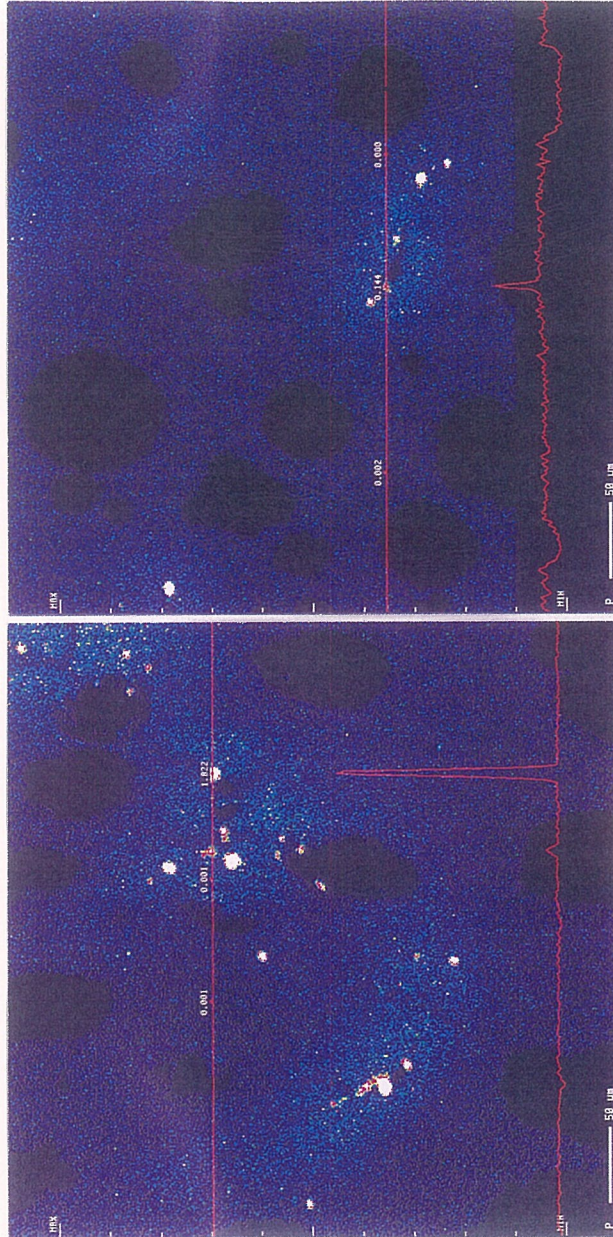
低P材

高P材

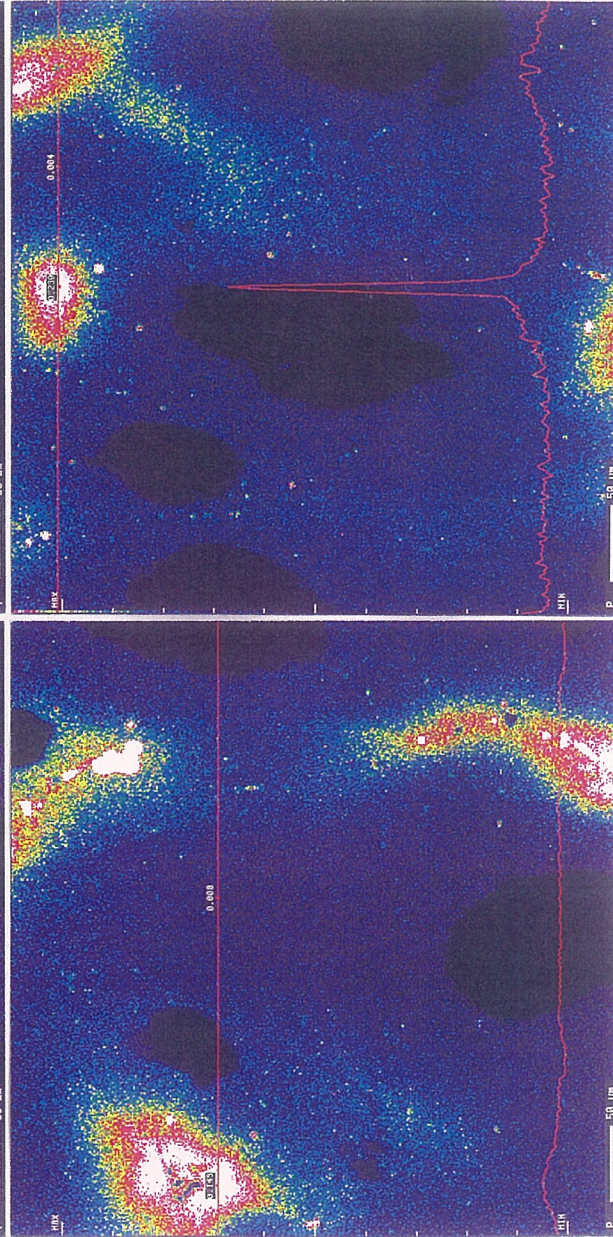
RT

673 K

図1-3 マッピング分析結果; Cマップ



低P材



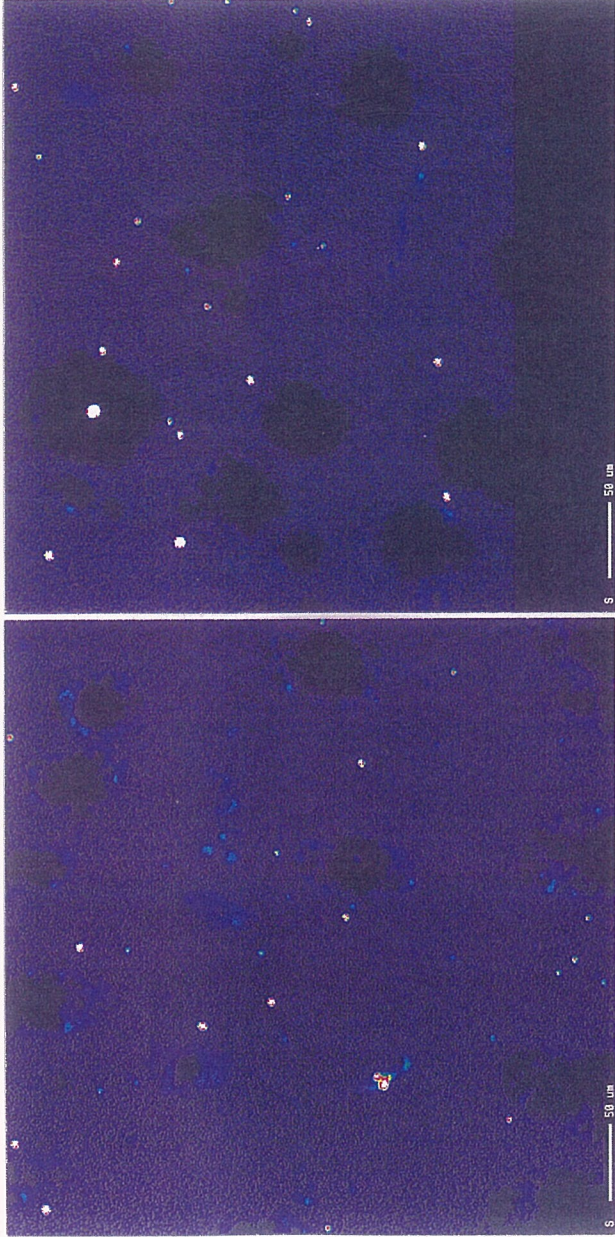
高P材

RT

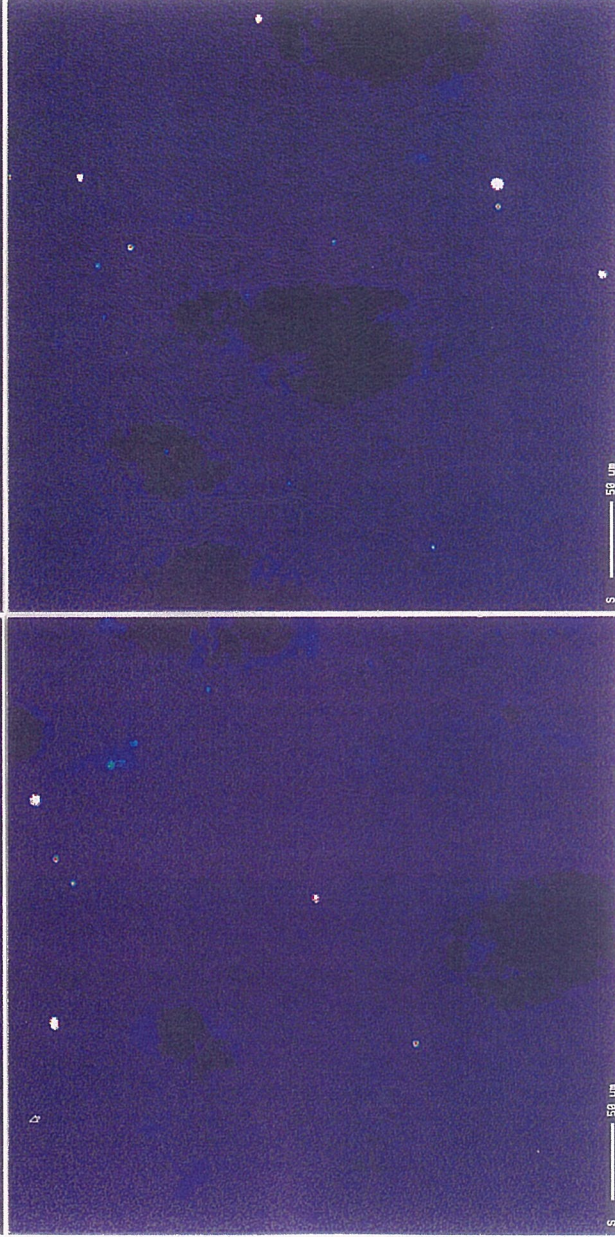
673K

図1-4 マッピング分析結果；Pマップ

低P材



高P材



RT

673K

図1-5 マッピング分析結果; Sマップ