

球状黒鉛鑄鉄の 673K 脆性に及ぼす化学成分の影響

岩淵 義孝* · 小林 勲* · 近藤 龍一**

Effect of Chemical Composition on 673K Brittleness of Ductile Cast Iron

Yoshitaka IWABUCHI Isao KOBAYASHI Ryuichi KONDOU

Abstract - Elevated temperature brittleness (673K brittleness) of ductile cast iron (DCI) has been referred to as reduced ductility within an elevated temperature range and has been related to grain boundary brittleness. The phenomenon of 673K brittleness has not been yet clearly understood. In this study, the mechanism of 673K brittleness was studied in terms of strain rate and chemical composition. Yield strength was related to solid solution hardening of silicon. The reduced tensile ductility was the direct result of intergranular embrittlement and the temperature, at which ductility was minimum, was strain-dependent and was about 650K. Heats containing high phosphorous exceeding 0.032 mass% were found to be immune to 673K brittleness, while sulphur had little effect on 673K brittleness. It is found that 673K brittleness could be suppressed by the ratio of magnesium and phosphorous to less than 1.5

Key word : ductile cast iron, 673K brittleness, intergranular fracture, segregation, impurity

1. 緒言

フェライト基地の球状黒鉛鑄鉄(以下DCI)には673K前後の温度で、引張強さ、破断伸びなどが低下する高温脆化現象(673K脆性)がある。673K脆性に関しては、幾つかの報告^{1)~3)}があり、狭い温度範囲で起こり、粒界破壊に関連して引張り延性が低下し、歪み速度に依存する特徴を有する。また、著者らの研究から、化学成分としては、S、Mg、Pの影響^{3)~6)}が認められている。

673K脆性の特徴については、柳沢ら²⁾が明らかにしており、また、Wright³⁾らはデンドライト樹間のMgSが主因で、Sが粒界に応力誘起偏析することによって起こると報告している。一方、Pの影響は鉄鋼材料における粒界脆化に対する作用⁷⁾⁸⁾とは逆であり、それぞれの元素の定量的な関係、あるいは673K脆性の機構については不明な点が少なくない。

そこで本研究では、DCIの673K脆性に及ぼすS、Mg、Pの影響を系統的に解析するとともに、その機構と役割との関連を考察した。

2. 実験方法

本実験で用いた供試材は、いずれも30kg実験室高周波炉で溶製し、Yブロック砂型に鑄造したもので、ケベック銑と鋼屑を使用し、市販の処理材を用いて球状化処理と接種を行った。いずれもFCD400相当のDCIで、Mg、P、S含有量のみを変化させ、他成分は工業的レベルで一定になるよう努めた。各供試材の化学成分をTable 1に示す。

また、基地をフェライト化するため、これらの供試材にはフェライト化熱処理(1173K×72ks 983K×72ks F.C.)を施した。ミクロ組織をFig.1に示す。

Table 1 Chemical composition of the heats used for this study (mass%).

Heat	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mg	Remark
A	3.51	2.70	0.08	0.038	0.005	0.30	0.042	standard
B	3.51	2.68	0.07	0.016	0.005	0.30	0.036	low P
C	3.59	2.68	0.08	0.032	0.004	0.32	0.072	high Mg
D	3.53	2.66	0.08	0.077	0.004	0.30	0.079	high P-high Mg
E	3.60	2.79	0.07	0.034	0.016	0.31	0.040	high S

*釧路高専機械工学科

**長岡技術科学大学

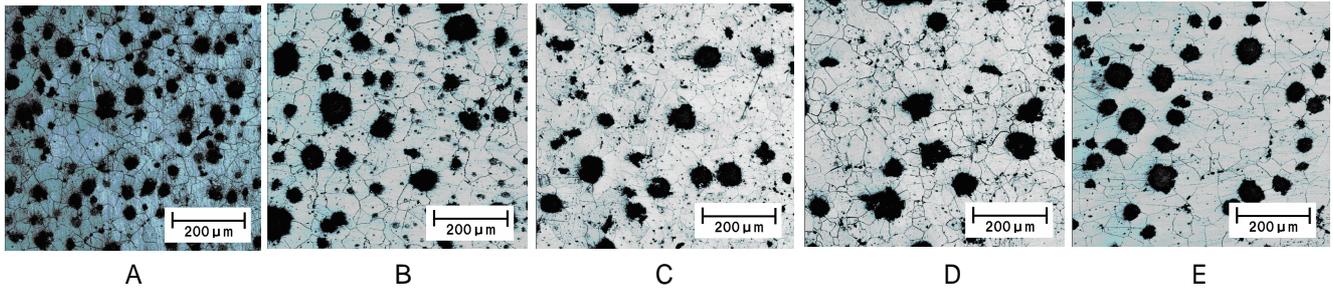


Fig.1 Optical Microstructure of each casting after ferritizing.

各供試材について、ミクロ組織の特性値はほぼ等しく、平均値で表すと、黒鉛面積率は 16%、黒鉛球状化率は 91%、フェライト率 99%、黒鉛粒径は 38 ~ 60 μm である。

引張試験は直径 10mm、標点間距離 50mm のつば付き試験片で、25kN インストロン型試験機を使用して、試験片中央に取り付けた熱電対で炉内温度を制御して、常温 ~ 773K の試験温度で、歪み速度を $2.6 \times 10^{-5} \sim 10^{-3} \text{s}^{-1}$ で試験した。また、引張試験片破断面を走査電子顕微鏡(SEM)で観察した。

3. 実験結果

引張強さを試験温度との関係で Fig.2 に示す。いずれも試験温度の上昇に伴い緩やかに低下し、550 ~ 600K を超えると急激に低下する。常温の引張強さはいずれも 440MPa 前後でほぼ等しいが、500 ~ 700K の範囲では 2 グループに分けられ、供試材 B, C では温度上昇に伴う低下が大きい。

伸びと試験温度との関係を Fig.3 に示す。ここには

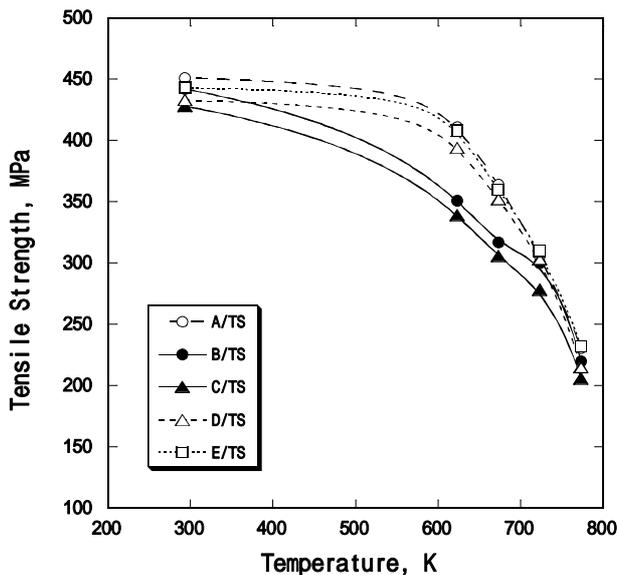


Fig.2. Variation of tensile strength of each casting with testing temperature.

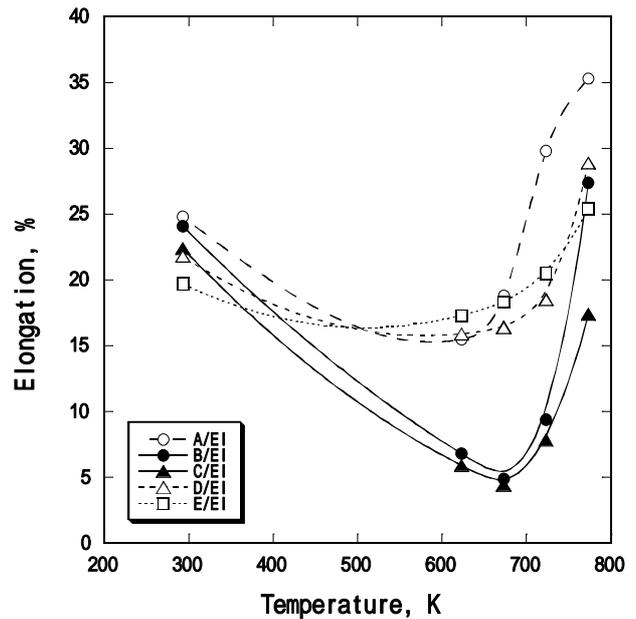


Fig.3. Variation of elongation of each casting with testing temperature.

示さなかったが、試験温度の上昇に伴う伸びと絞りの変化は類似しており、引張強さの変化同様、2つのグループに分けられる。供試材 A, D, E の場合、試験温度の上昇に伴い、伸びは緩やかに低下し、650K 前後の温度で最低値を示した後、再び上昇する。これに対して、供試材 B, C では、伸びが急激に低下し、600 ~ 700K で 6% 前後の低い値を示した後、700K 以上では再び上昇する。

623K および 673K で試験した引張試験片破断面を、SEM で観察した結果、供試材 A, D, E では、破断面の大部分がデンプル破面であり、一部に粒界破面が認められるが、供試材 B, C の場合、粒界面は 30% 近くも観察された。

これらの供試材について、673K の試験温度における降伏強さ、引張強さならびに絞りを歪み速度との関係で Fig.4, 5, 6 に示す。降伏強さは、いずれの供試材とも歪み速度が大きくなると低下し、最低値を

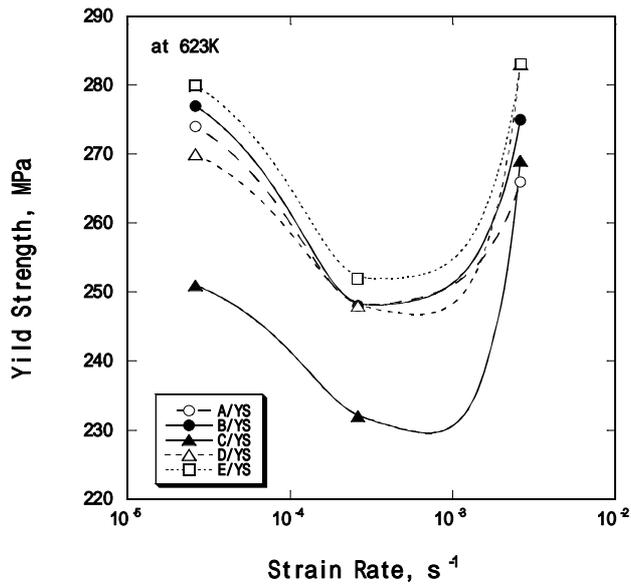


Fig.4. Variation of yield strength of each casting with strain rate.

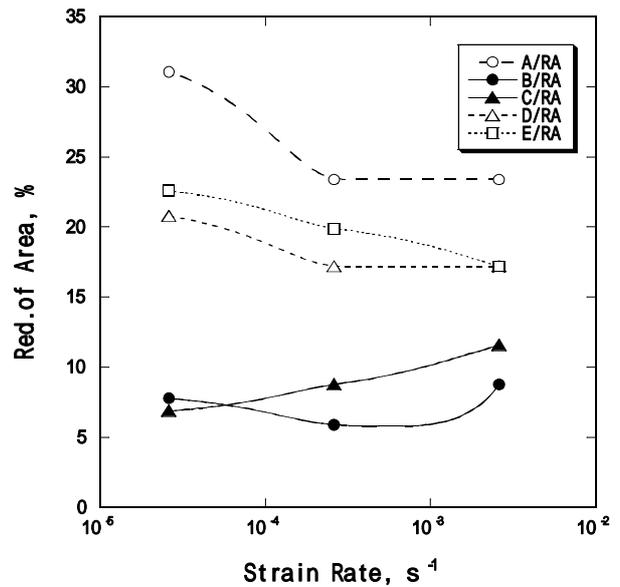


Fig.6. Variation of reduction of area of each casting with strain rate.

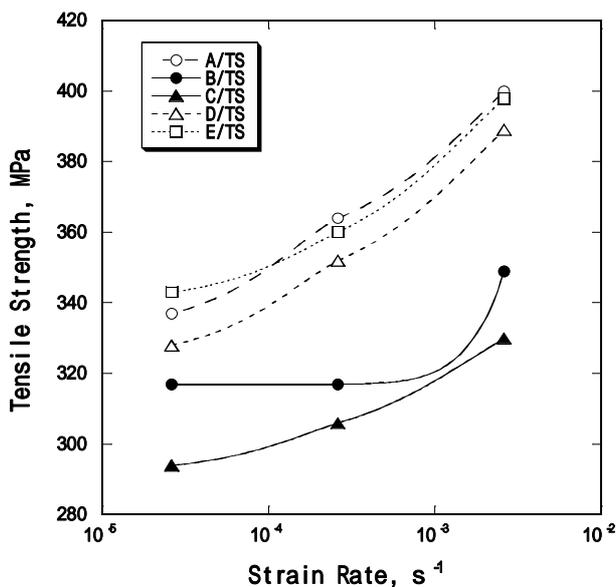


Fig.5. Variation of tensile strength of each casting with strain rate.

示した後、再び高くなる傾向が認められる。また、供試材 C が他に比べて 20MPa 程度低くなっているのが特徴的である。

これに対して、引張強さは歪み速度が高くなるとともに、いずれの供試材ともほぼ単調に増加する傾向が認められる。ただし、供試材 B, C は A, D, E に比較して全体的に低い値を示した。

絞りの場合も引張強さと同様に、2つのグループに分けられ、供試材 B, C は A, D, E よりも著しく低いレベルに推移しており、また、歪み速度による影響も逆の傾向を示した。

4. 考察

常温～773K の温度範囲で引張試験を行った結果、650K 前後の温度で起こる伸びおよび絞りの低下は、特定の供試材で顕著であり、また、歪み速度にも依存し、粒界破壊に関連することがわかった。以下、673K 脆性に及ぼす化学成分の影響について考察する。

常温の機械的性質と化学成分との関係については、Rauch ら¹⁰⁾が(1)式で表される回帰式により予測しており、また伸びを支配する因子については、岡田ら¹¹⁾により、(2)式の多重回帰式が得られている。

$$T.S. (N/mm^2) = 527 + 61\%Si + 23\%Ni - 73\%C \dots (1)$$

$$El. (\%) = -20 - 0.59(\%Si)^2 - 26(\%Mn)^2 - 52\%P - 0.032 \dots (2)$$

：黒鉛球状化率(%), :黒鉛分布密度(個/mm²), :パーライト量(%)

これより、常温の強度レベルの差は Si や C の変動によるものと考えられる。また、常温伸びのバラツキは、マイクロ組織観察からも明らかなように、化学成分よりも、黒鉛球状化率によるところが大きいと推測される。

これに対して、600～700K の温度域における強さと延性の変化は異質なものであり、延性低下の著しい供試材 B, C では、引張り破断面に粒界破面が多く観察されており、すなわち粒界の脆化に起因するものと考えられる。

このような DCI で生じる 673K 脆性について、柳沢²⁾らは動的歪み時効と球状黒鉛の応力場で説明し

ており, Hipsley ら⁹⁾は粒界への応力誘起溶質濃化が原因であると報告している。しかしながら, 著者らの研究⁶⁾から, C, N との親和力の大きな Mo の影響がほとんど認められず, またセレーションを伴わないことから, 動的歪み時効が脆化の原因とは考えにくい。

応力誘起 S 偏析による高温粒界脆化³⁾⁹⁾は S の移動に関連し, 拡散律速と考えられ, 負荷応力はクラック先端における S の拡散速度に影響し, 臨界の応力を超えると破壊を生じる。

延性の低下は絞りによって表されることが多いが, DCI では絞りを正確に測定することが難しい場合があるので, 両者の相関を求めて, 他方を推定することが有用である。Fig.7 は伸びと絞りの関係を表したもので, 両者はほぼ等しいことがわかる。

Wright ら³⁾は 673K 脆性を Mg 誘起 S 偏析により生じるものと考察している。このような, Mg と S の影響を (%Mg) × (%S) で表されるパラメータにより Fig.8 に整理した。なお, この図には Fig.7 を用いて伸びから推測された絞りも含まれている。673K 脆性の大きさは 600 ~ 700K の温度域における最小絞りと室温の絞りとの比 ($R.A._{min}/R.A._{room}$) によって表されているが, 極めてバラツキが大きく, また本試験の結果では, S 含有量の高い供試材で必ずしも 673K 脆性が生じていないことが明らかとなった。

これは, Wright ら³⁾の試験で用いた供試材では, Mg, S 以外に P や Si など, 本研究で注目している元素の変動量が大きく, これらの元素の影響を考慮すべきと考えられる。

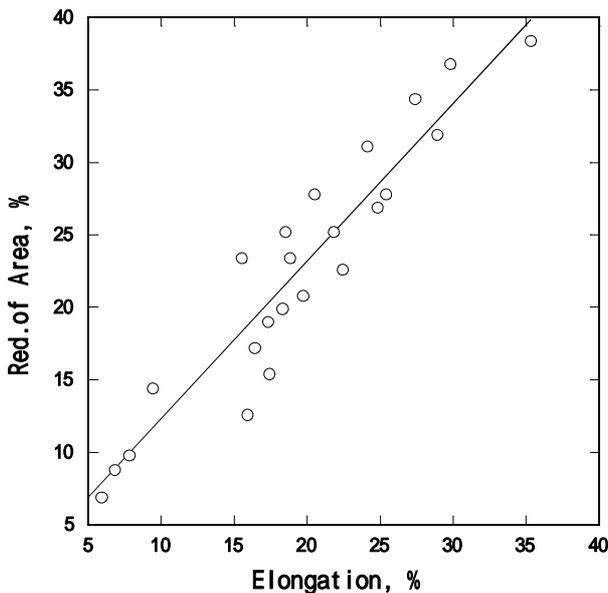


Fig.7 Relation between elongation and reduction of area of ductile cast iron.

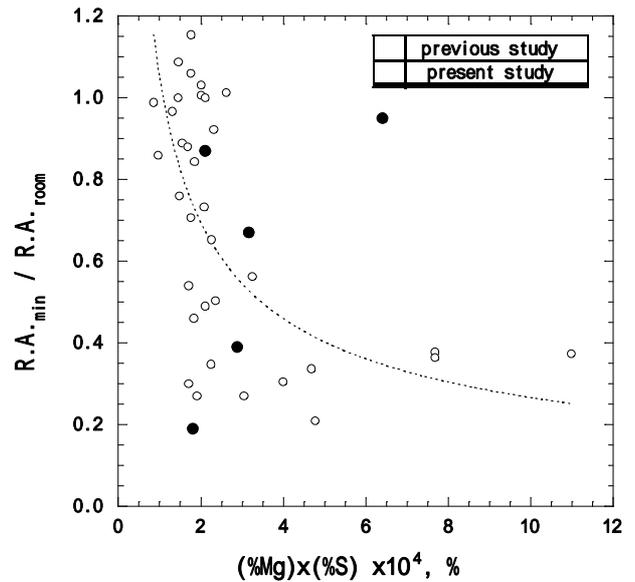


Fig.8 Dependence of elevated temperature ductility of ductile cast iron on the combination of magnesium and sulfur content.

歪み速度が大きくなるとともに引張強さが高くなる現象は, Cottrell モデルで説明され, 侵入型元素による転位の固着に関連し, 転位と固着元素の移動速度のバランスで生じる動的歪み時効で起こる。したがって, 強さの上昇とともに延性は低下するので, 歪み速度に対する伸びの挙動は引張強さとは対照的である。Fig.9 に伸びと引張強さの関係を示す。

しかしながら, 降伏強さと歪み速度の関係は, このような Cottrell モデルで説明することは難しい。試験温度が高くなると, 熱活性化が大きくなり, ま

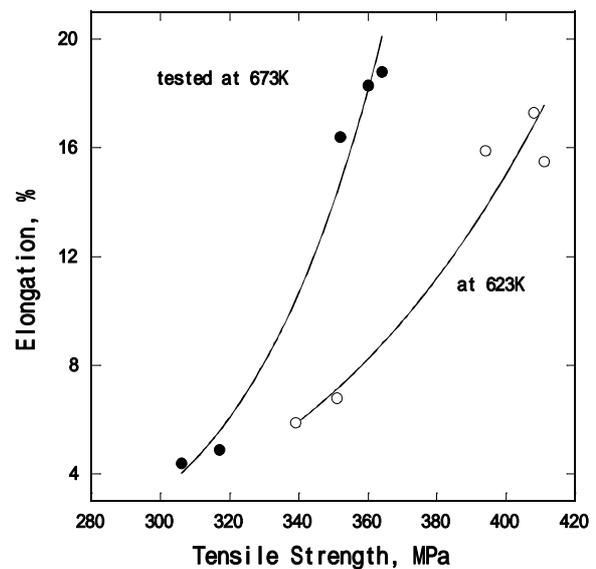


Fig.9. Relation between tensile strength and elongation at each testing temperature.

た溶質元素の固溶限も大きくなるため、動的歪み時効は起こりにくくなるが、高歪み側で降伏強さが大きくなる現象は、歪み速度が大きいと熱活性化の余裕がないため、より高温まで動的歪み時効が残ったものと考えられる。

本試験の結果をみると、673K 脆性の極めて顕著な材料と、ほとんど認められないものがあり、粒界脆化が支配的であることがわかる。このなかで特徴的なことは、P 含有量の低い供試材は 673K 脆性が著しく、逆に高いものは抑制効果があることである。

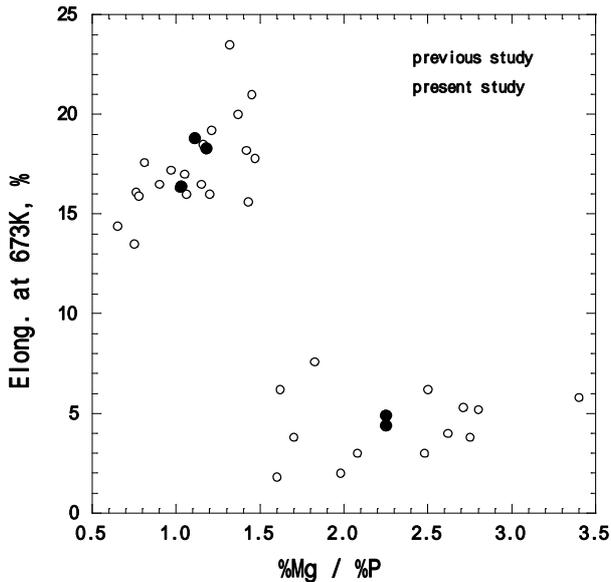


Fig.10. Dependence of elevated temperature ductility of ductile cast iron on a ratio of magnesium to phosphorus.

P, Sn, As, Sb などトランプ元素の粒界偏析による焼戻し脆性⁷⁾では、特にPの影響が大きく、P含有量とともに脆化は著しくなる。本試験の結果をみると、673K脆性が極めて顕著な材料と、ほとんど認められないものがあり、粒界脆化が支配的であることがわかる。このなかで特徴的なことは、P含有量の低い供試材は673K脆性が著しく、逆に高いものは抑制効果があることである。また、Mgとの関連でP含有量の影響をMg/P比で673Kにおける伸びを整理すると、Fig.10に表されるように、Mg/P比が1.5以上で、伸びは著しく低下することが明らかである。

Hippesleyら⁹⁾が低合金鋼の粒界破壊機構として考察したように、粒界への応力誘起溶質濃化過程において、Wrightら³⁾はDCI特有の含有元素であるMgを媒体とするSの偏析によって673K脆性が起こると報告している。

しかしながら、Fig.8で示したように、673K脆性をMgとS含有量で整理すると、S含有量の高い材料

で必ずしも脆化が顕著ではなく、またこれらの元素だけの関係では、脆化度合いの相違が大きく、S偏析の可能性を否定するものである。

DCIの主要成分を鉄鋼材料と比較すると、C, Si, Mg含有量が異なる。Cは黒鉛として生成しているから、MgとSiに着目すると、673K前後の温度における相変化はMg₂Siの析出が考えられる。Mg₂Si析出による脆化機構としては、Mg₂Siが粒界に連続的に析出することによる粒界の脆化、またはマトリクスに微細析出することによるマトリクスの強化によって、粒界が相対的に弱化的なことで、粒界に歪みが集中することで粒界破壊を起こすことが考えられる。

ここで、Mg/Pで整理される673K脆性の抑制効果としては、(1)固溶MgまたはSi濃度の低下、(2)サイトコンペティション効果、(3)化学的相互作用などが考えられる。

しかしながら、本研究の試験結果からは、脆化の本質については十分な知見が得られず、今後の研究を待たなければならない。

5. 結言

DCIの673K脆性に及ぼす化学成分の影響について試験を行い、以下の結論が得られた。

- (1)673K脆性は粒界脆化によって起こり、伸び、絞りが低下する。
- (2)Sは673K脆性にほとんど影響しない。
- (3)Pは673K脆性を抑制する。
- (4)673K脆性はMg/P比が1.5以下ではほとんど起こらず、1.5以上で顕著となる。

参考文献

- 1)千々岩健児, 林守仁: 鋳物 51(1979), 395
- 2)柳沢平, 丸山益輝 他: 鋳物 52(1979), 331
- 3)R.N.Wright and T.R.Farrel: AFS Trans. 137 (1985), 853
- 4)S.F.Chen, T.S.Lui and L.H.Che: Metall. Trans. A, 25A(1994), 557
- 5)高根沢政明, 小林良紀, 友田陽: 鋳物 69(1997)41
- 6)岩淵義孝, 小林勲, 成田英記: 鋳物 69(1997), 304
- 7)J.R.Rellick and C.J.McMahon, Jr: Metall. Trans. 5(1974), 2439
- 8)亀田純: 日本金属学会会報 19(1980), 595
- 9)C.A.Hippesley and H.Rauh: Acta Metall., 32 (1984), 1381
- 10)A.H.Rauch and J.B.Peck: Trans. AFS67(1959)187
- 11)岡田千里, 前橋良嗣: 鋳物 41(1969)291