

.....  
**技 術 報 告**  
 .....

## 大型タービンロータ軸用 Ni-Cr-Mo-V 鋼の 焼もどし脆性に及ぼす Cr および Mo 含有量の影響\*

竹 内 秀 光\*\*・北 川 幾 次 郎\*\*

### Effect of Chromium and Molybdenum on the Temper Brittleness of Ni-Cr-Mo-V Steel for Large Turbine Rotor Shaft Forgings

Hidemitsu TAKEUCHI and Ikujiro KITAGAWA

#### Synopsis:

The effects of chromium and molybdenum contents on the temper brittleness of Ni-Cr-Mo-V steel, used for turbine rotor shaft forgings, have been investigated. The steels alloyed with 0.52~1.73% Cr and 0.3~0.6% Mo were subjected to embrittling treatment at 500°C for 100 hr. The degree of temper brittleness was estimated and compared by the 50% fracture appearance transition temperature (50% FATT) obtained by Charpy impact test (2 mm V notch Charpy), and the fracture appearance of each test piece was observed by scanning electron microscope.

The results are as follows:

- (1) The degree of temper brittleness increases with the content of chromium and molybdenum.
- (2) The embrittled steels have a tendency increasing the ratio of intergranular fracture, however, there is no clear quantitative relationship between the degree of embrittlement and the ratio of intergranular fracture. This tendency is greatly influenced by the austenite grain size, and fine grain steel shows considerable low values in the ratio of the intergranular fracture, even in embrittled specimens.

(Received Sept. 15, 1969)

## 1. 緒 言

構造用合金鋼の焼もどし脆性については、すでに数多くの研究があるが、その機構に関してはまだ十分解明されているとはいえない<sup>1)2)3)</sup>。

この焼もどし脆性は、焼もどし後の急冷によつて回避することが可能であり、また Mo の適当量を添加することによつて軽減または遅滞せられるので<sup>4)5)6)</sup>、小物構造用合金鋼では実際上あまり問題とならない。

しかし大型鍛鋼品においては、焼もどし後たとえ外部を急冷しても内部ではかなり冷却速度は遅くなり、また内部応力の残留の点から冷却速度にはかなりの制約を受けるので、焼もどし脆性は熱処理上重要な問題である。さらに大型鍛鋼品では合金元素や不純物の偏析がおりやすく、このことは脆化を助長する傾向にあるので、ますます大型化の傾向とともに高度の品質が要求される大型鍛鋼品の現況にあつては、この焼もどし脆性はあらためて重大な問題となつてきている。

Ni-Cr 鋼および Mn-Cr 鋼などにおいては、古くか

ら顕著な焼もどし脆性の存在が知られており、一般に Mo の適量添加によつてこの性質は著しく改善される。しかし Mo を含有する Ni-Cr-Mo-V 鋼においても Cr および Mo が比較的多量に含有され、しかも脆化温度に長時間保持される場合にはかなりの脆化がおこることが報告されている<sup>7)</sup>。

本研究では、大型低圧タービンロータ軸材などに広く適用されている Ni-Cr-Mo-V 鋼の焼もどし脆性に及ぼす Cr および Mo 含有量の影響について調査したので、以下これら実験結果について報告する。

## 2. 供試材および実験方法

### 2.1 化学成分

C 0.27%, Si 0.20%, Mn 0.25%, Ni 3.5%, V 0.10% とほぼ一定にし、Cr および Mo をそれぞれ 0.52~1.73%, 0.31~0.68% の範囲で変化させた 7 鋼

\* 昭和44年10月本会講演大会にて発表  
昭和45年2月9日受付

\*\* 三菱製鋼(株)技術研究所

Table 1. Chemical composition of raw material used (%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
0.10	0.28	0.50	0.015	0.013	0.20	0.11
Cr	Mo	V	Al	Sn	As	Sb
0.09	0.02	0.026	0.008	0.008	0.024	0.0023

種を、35 KVA 高周波溶解炉で溶製し、6 kg 鋼塊となし、これを 15 mm 中に鍛伸後、実験に供した。

なお、不純物元素を同一にするため、溶解原材料には同一の自家発生屑を使用した。

これら溶解原材料の化学成分を Table 1 に、また供試材の化学成分を Table 2 に示す。

## 2.2 熱処理

### 2.2.1 焼入れ条件

焼もどし脆性に影響を及ぼす因子の一つとして、オーステナイト結晶粒および組織の影響があげられる。WOODFINE<sup>2)</sup>の報告によると、結晶粒は大きくなるに従い脆化の程度も速度も増大するとともに、組織と脆化傾向の関係についてはマルテンサイトがもつとも感受性が高く、ベイナイト、パーライトの順に低くなることを報告している。

したがって本実験の焼入れ処理は、オーステナイト結晶粒を細粒と粗粒の2種類とし、組織はマルテンサイトに統一して実験を行なった。

#### 1) 細粒材

通常使用されるこれらの鋼種は、850°C 相当で焼入れ処理を施行するため、オーステナイト結晶粒 (AGS-No) は 6~8 程度で、かなり微細である。したがって本実験においても、この程度の結晶粒とするため次のような処理をした。

すなわち、鍛伸後炭化物の固溶化および均一分布を目的として、1100°C 加熱後炉冷を行ない、その後 650°C で焼もどし処理を施行し前処理とし、焼入れは、焼入れ

性の差による組織の差をさけるため 850°C よりの油冷を行ないマルテンサイト組織とした。

#### 2) 粗粒材

焼もどし脆性に及ぼす合金元素の影響を明りようならしめるために、脆化の顕著な粗粒材についても比較した。しかし、合金元素含有量によつて粗大化傾向は異なるので、あらかじめオーステナイト化温度と結晶粒大いさとの関係を求め、この結果より、結晶粗粒化温度を 1200°C と決定した。なお、粗粒材においても、すべてマルテンサイト組織とするために油冷処理を採用したが、焼割れをさけるために、1200°C から 850°C まで空冷し、その後油冷した。

### 2.2.2 焼もどし条件

#### 1) 焼もどし処理

焼もどし後のかたさの差による衝撃値のばらつきをさけるため、各供試材のブリネルかたさを HB 250~260 に揃えた。

各供試材の焼もどし抵抗性の差は無視しうる程度であつたため、すべて焼もどし温度は 650°C としたが、細粒材と粗粒材とではわずかに差が生じたので、保持時間により調整した。

#### 2) 脆化処理

本鋼種の脆化速度は、かなりおそいので<sup>3)</sup>、650°C 焼もどし後、これら鋼種の最大脆化温度である 500°C での長時間保持による脆化処理を採用した。

以上の熱処理条件を Table 3 に示した。

## 2.3 実験方法

### 2.3.1 脆化度の調査

脆化程度の判定方法としては、各試料を JIS 4 号衝撃試験片に加工し、シャルピー試験による 50% 破面遷移温度 (50% FATT) を求め、靱性試料と脆化試料との温度差を脆化度とした。

### 2.3.2 光学顕微鏡による組織調査

供試材の合金元素含有量変化による組織の差ならびに靱性試料と脆性試料の粒界における析出炭化物の挙動を調査するため、光学顕微鏡による観察を行なった。

Table 2. Chemical composition of specimens (%).

Marks	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V
A	0.25	0.18	0.25	0.015	0.012	0.21	3.56	0.52	0.56	0.11
B	0.25	0.25	0.29	0.015	0.012	0.22	3.56	0.80	0.50	0.09
C	0.27	0.24	0.29	0.015	0.013	0.23	3.51	1.11	0.50	0.10
D	0.26	0.25	0.31	0.016	0.014	0.21	3.46	1.42	0.51	0.10
E	0.27	0.22	0.25	0.015	0.014	0.21	3.53	1.73	0.50	0.10
F	0.28	0.18	0.24	0.014	0.013	0.21	3.46	1.73	0.31	0.10
G	0.27	0.21	0.27	0.014	0.013	0.22	3.53	1.64	0.68	0.11

Table 3. Heat treatment condition.

	Solution treatment	Quenching	Quenching	Embrittle treatment
Fine grain specimen	1 100°C×2hr FC 650°C×10hr AC	850°C×2hr OQ	650°C×12hr AC	—
	〃	〃	〃	500°C×100hr AC
Coarse grain specimen	1 200°C×2hr AC	1 200°C×30min AC→ 850°C×30min OQ	650°C×17hr AC	—
	〃	〃	〃	500°C×100hr AC

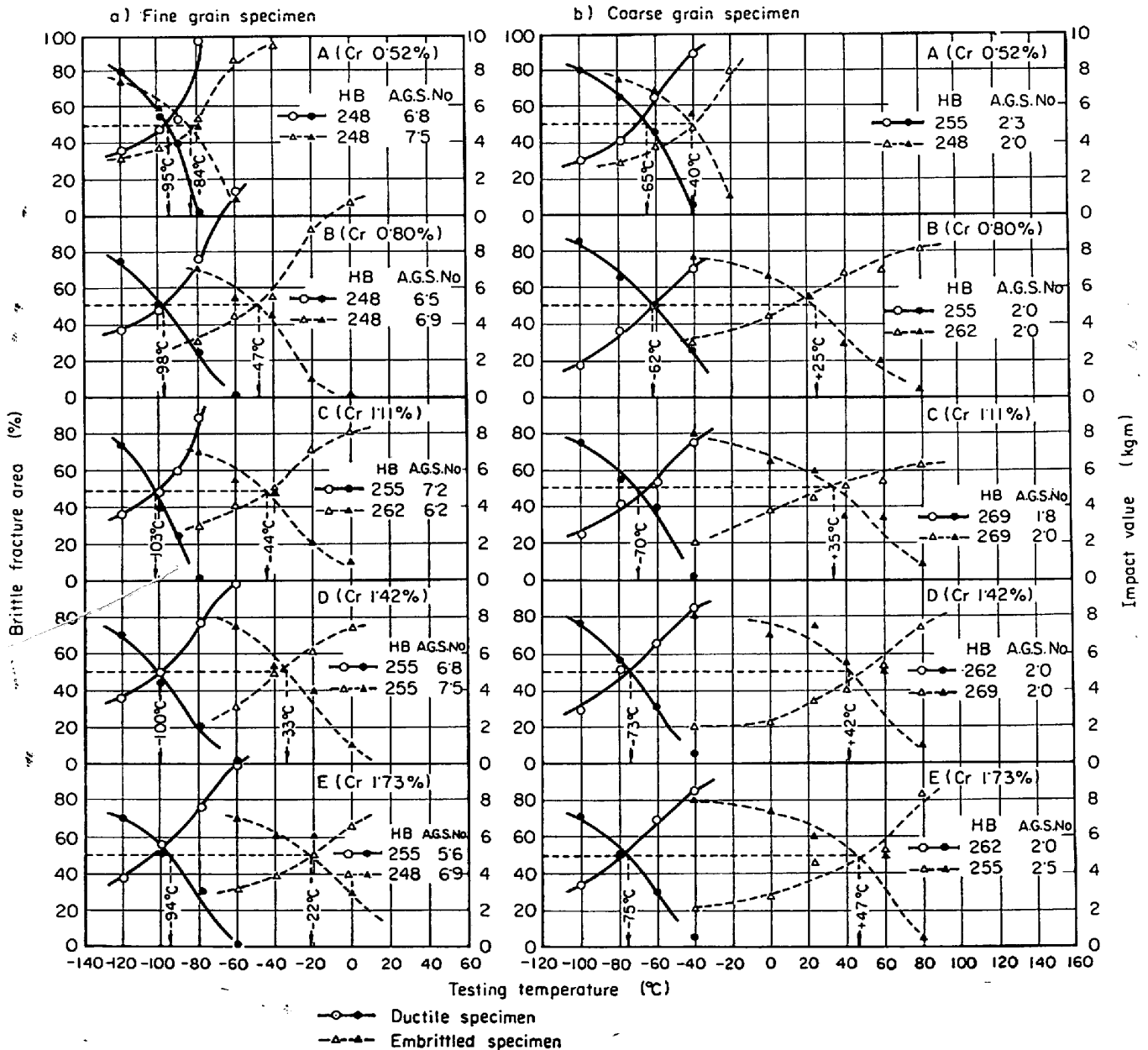


Fig. 1. Effect of chromium content on Charpy impact test value.

2.3.3 電子顕微鏡による粒界近傍の炭化物調査

Cr および Mo 含有量を変化させることにより、当然炭化物組成および分布状況が相異なるものと考えられ、

とくに粒界付近での炭化物挙動と脆化の関連性を調査する目的で、抽出レプリカによる電顕観察を行なった。

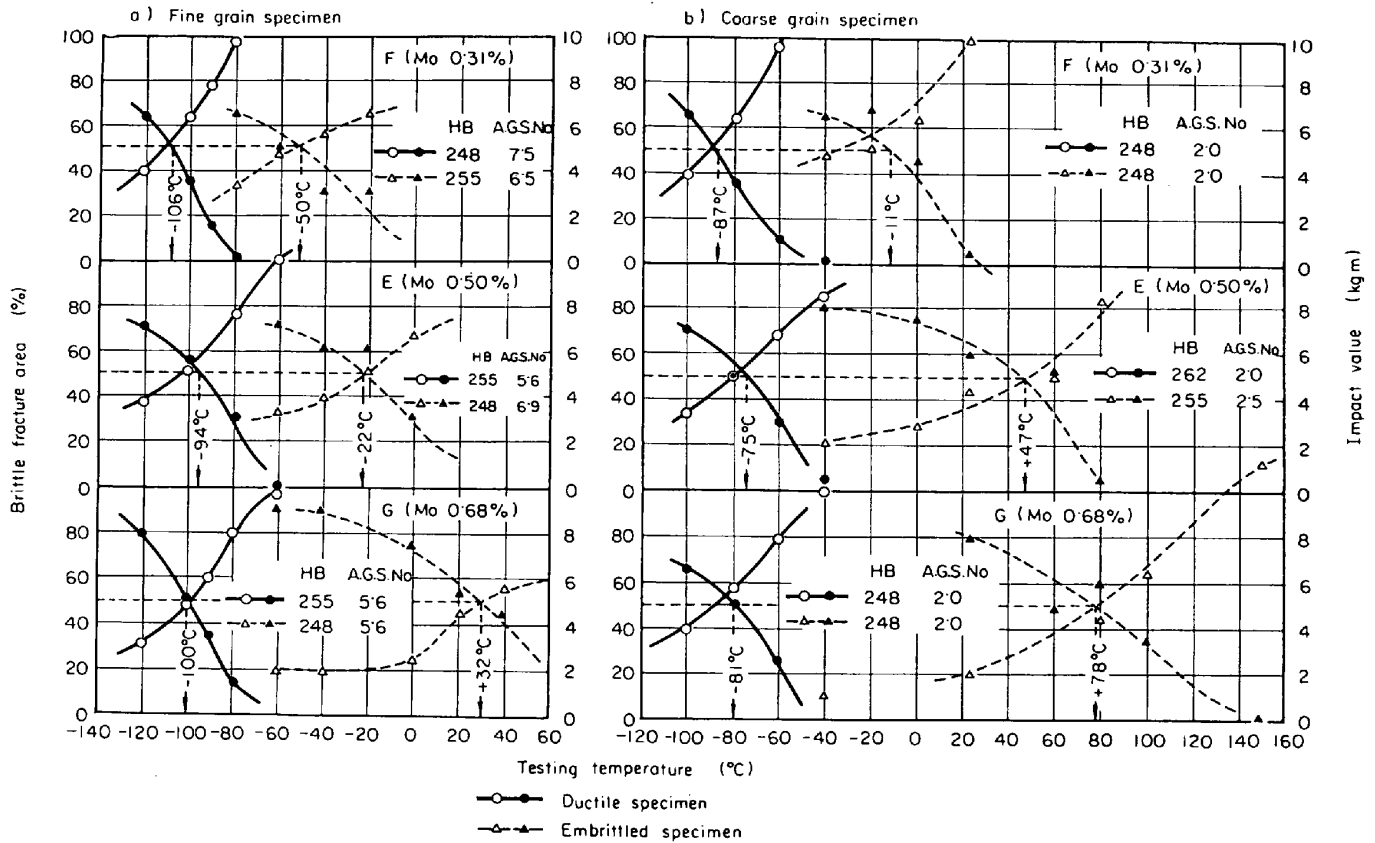


Fig. 2. Effect of molybdenum content on Charpy impact test value.

2.3.4 走査型電顕による破面調査

走査型電顕によつて衝撃試験片の破面を視察し、脆性破面における粒界破壊面と脆化度との関連について調査した。

3. 実験結果および検討

3.1 衝撃遷移温度および脆化度

Fig. 1 および 2 に Cr, Mo 含有量を変化させた細、粗粒材の靱性および脆化試料の衝撃試験結果を示した。

この結果、靱性試料についての 50% FATT は細粒材で  $-100^{\circ}\text{C}$  前後、粗粒材で  $-70\sim-80^{\circ}\text{C}$  で前者のほうがわずかに優れている。しかし、Cr, Mo 含有量の影響はほとんど認められない。一方、脆化試料における 50% FATT は、Cr, Mo 量の増加とともに高温側へ移行し、脆化の程度が顕著になることを示している。その傾向は Fig. 3 に示すが、脆化の程度は細粒材より粗粒材の方が顕著である。

Cr 量についての脆化の傾向は、Cr 0.52% では細粒材で約  $10^{\circ}\text{C}$  の脆化であるのに対して、0.80% になると急激に脆化度は上昇し約  $50^{\circ}\text{C}$  となる。しかしさらに Cr が増加し、Cr % が 1.73% に増加しても脆化度の差は、約  $20^{\circ}\text{C}$  で比較的ゆるやかな傾向を示している。

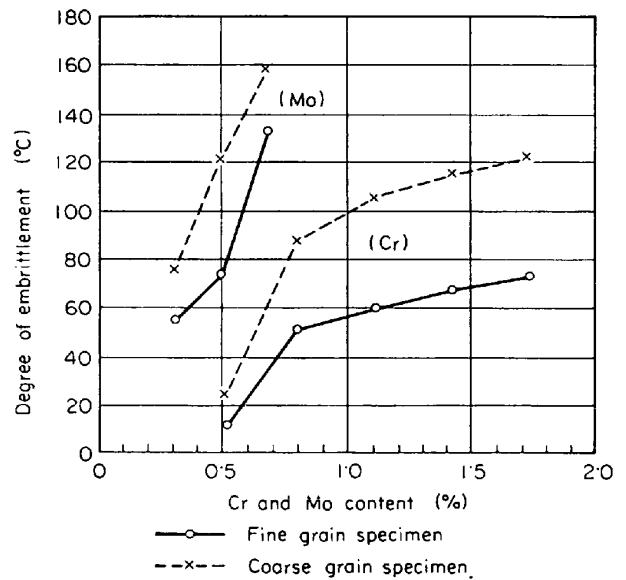


Fig. 3. Effect of chromium and molybdenum on temper embrittlement.

この傾向は粗粒鋼についても同様である。

Mo 量についても、含有量の増加とともに、脆化が顕著となり、本実験の範囲内では Cr よりむしろ Mo の影響のほうが大であることを示している。

### 3.2 脆化と諸性質との関連

焼もどし脆性は、粒界脆化に起因するといわれている<sup>9)</sup>が、その確認はまだ十分とはいえない。本実験においては、Cr, Mo 量を変化させた試料について、衝撃試験により焼もどし脆化度の比較を行なったが、さらに衝撃試験残材について光学顕微鏡組織、電子顕微鏡による粒界近傍の電子回折および走査型電顕による破面観察などの調査を行ない脆化度との関連性を検討した。

#### 3.2.1 光学顕微鏡組織

焼もどし脆性に影響を及ぼす因子のうち、結晶粒の大きさについては、本実験でも明りような差異が認められた。すなわち、結晶粒が大きくなるに従って脆化程度も増大する傾向にある。いままでの報告<sup>9)10)</sup>によると靱性試料と脆化試料を特殊な腐食液で腐食した場合、脆化試料ではオーステナイト粒界が強く腐食されると報告している。本実験においても、腐食による実験を試みたが、靱性試料と脆化試料との粒界現出の差はなく、とくに脆化試料の粒界腐食が顕著であるとか、析出物が集中しているようなことは認められなかった。

さらに、Cr, Mo 含有量の差による組織への影響を調査する目的で、各試料を2%ピクルルで腐食し、400倍

光顕で観察した。その結果、靱性試料と脆化試料の差は全く認められなかった。一例として試料AおよびBの細粒材について Photo. 1 に示した。

これらの供試材は、すべて油冷によりマルテンサイト化しており、さらに高温長時間の焼もどしを施行しているため、合金元素量による焼入性の差や焼入れ温度による組織の疎密の差などは、ほとんど認められない。ただ、Cr 含有量の低いA試料のみは、わずかに他の試料に比べて炭化物分布が疎である。しかし、いずれの試料においても炭化物分布は十分均一で粒界と粒内の差は認められなかった。

#### 3.2.2 電子顕微鏡による粒界近傍の炭化物の観察

供試材A, BおよびCの靱性材および脆化材における粒界炭化物について、抽出レプリカ法による電子回折を試みた。

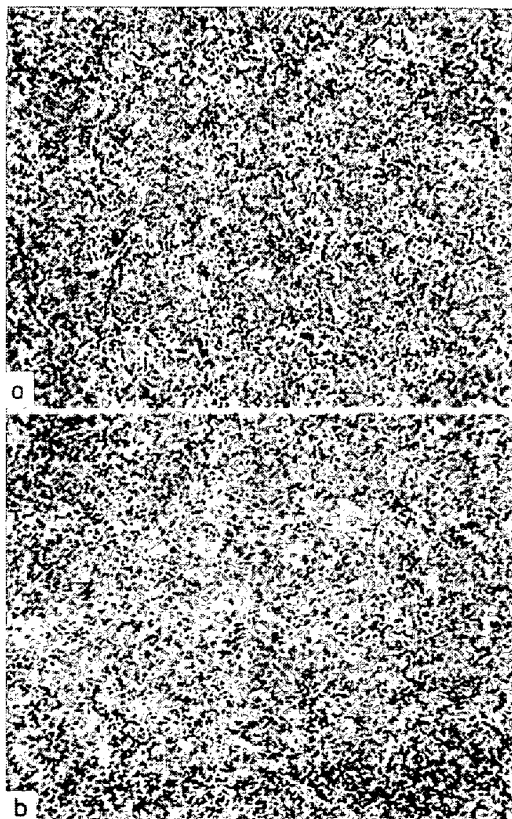
この結果、細、粗粒試料とも  $V_4C_3$ ,  $Mo_2C$  は確認されたが、その分布については、靱性材および脆化材の差異は認められなかった。

また、その他の炭化物については  $M_3C$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  あるいは  $M_7C_3$  などの存在が確認されたが、Cr, Mo 量の増加との関連は見い出せなかった。しかし、供試材のAの靱性試料では  $Mo_2C$  が少ないことが認められた。また各試料とも  $500^\circ C \times 100hr$  の脆化処理により  $Mo_2C$  が若干増加する傾向にある。

しかし、以上の調査結果から炭化物挙動と脆化度との関連性を見出すことはできなかつた。

#### 3.2.3 走査型電顕による破面観察

脆化試料における破壊様相に関して、ENTWISLE と SMITH<sup>11)</sup> は Ni-Cr 鋼についてフラクトグラフィーによる研究を行ない、靱性試料ではへき開破壊であるのに対し、脆化試料は粒界破壊になることを明らかにした。また、WOODFINE<sup>12)</sup> や JAFFE<sup>12)</sup> らは破面を垂直に切断して側面から観察し、破壊がもとのオーステナイト粒界に沿っていることを実際に確かめている。しかし、これらはいずれも間接的な手段によるものであり、破断状況を正確に把握する方法としては若干不十分である。



a) A specimen, b) B specimen

Photo. 1. Microstructure of embrittled fine grain specimens.  $\times 400$  (6/7)

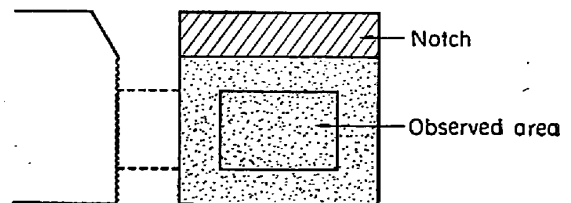


Fig. 4. Observed area of the broken test specimen (2VCp).

本実験では、走査型電顕によつて、靱性試料と脆化試料の衝撃試験片破面の観察を試み、そして脆化度と粒界破面率との関連を求めた。

観察試験に使用した試験片は、Cr および Mo 量の最低ならびに最高含有量のものについてである。試験片の衝撃試験温度および破面の観察範囲は、次のとおり一定にした。

(1) 破面観察用試験片の衝撃試験温度は、脆性破面率 80% 以上のものを対象にして比較することにして、全試験片とも  $-140^{\circ}\text{C}$  と一定とした。

(2) 走査型電顕による観察試験範囲は、衝撃試験片ノッチ底より 2 mm 下の Fig. 4 に示す範囲とした。また、観察倍率は 100倍~3000 倍とした。

まず、靱性試料の脆性破面の観察を行なつたが、破面の形式は細、粗粒材とも擬へき開破面であり、Cr および Mo 量の変化についての差異は認められなかつた。しかし細粒材と粗粒材を比較した場合は、粗粒材のほうが粗い羽毛状を呈していた。

次に、脆化試料の脆性破面についての結果を、Photo. 2~3 に示す。

Photo. 2 は Cr が最低、最高量の A および E 試料の破面であるが、細粒材においては結晶粒界破壊面はほと

んど観察されず、脆化度のはげしい E 試料でわずかに見られるにすぎない。一方、粗粒材においては、脆化度の少ない A 試料でもかなりの粒界破壊面を呈し、E 試料においてはそのほとんどが粒界破壊である。なお粗粒材の粒界破面では、A 試料と E 試料とで若干異なり、前者では粒界表面に flake 状のものの付着および flake の脱落したあととみなされる cave の存在が認められるが、後者ではほとんど平滑な面のみより構成されている。

Photo. 3 は Mo 量を変化した F, E および G 試料の破面写真であるが、粒界破壊面と脆化度との関係は、Cr 量変化の場合と同じ傾向にあり、Cr の場合よりさらに明りようである。

次に、これら破面写真より脆化度と粒界破壊との関係を定量的に求めるため、点算法により粒界破壊面の面積率を求めた。その結果を Table 4 に示した。

この結果からもわかるように、細粒材と粗粒材の粒界破壊面の量的傾向は異なるが、脆化度と粒界破壊面との関係は、脆化度が大になるに従い粒界破壊面は増加する傾向が明りようである。

### 3.3 高純度鋼との比較

本実験では、P, Sn, Sb などの不純物元素の影響をみるために、比較的低級な屑鉄を溶解原材料に使用し、ま

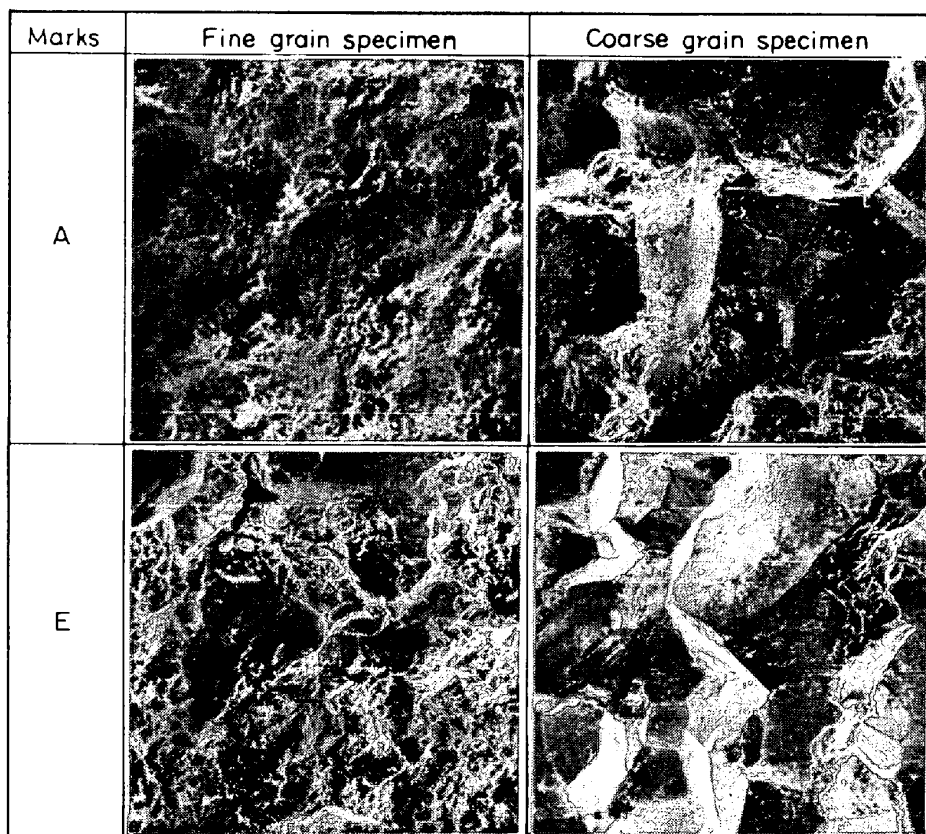


Photo. 2. Fractographs of embrittled specimen containing chromium.  $\times 300$  (5/6)

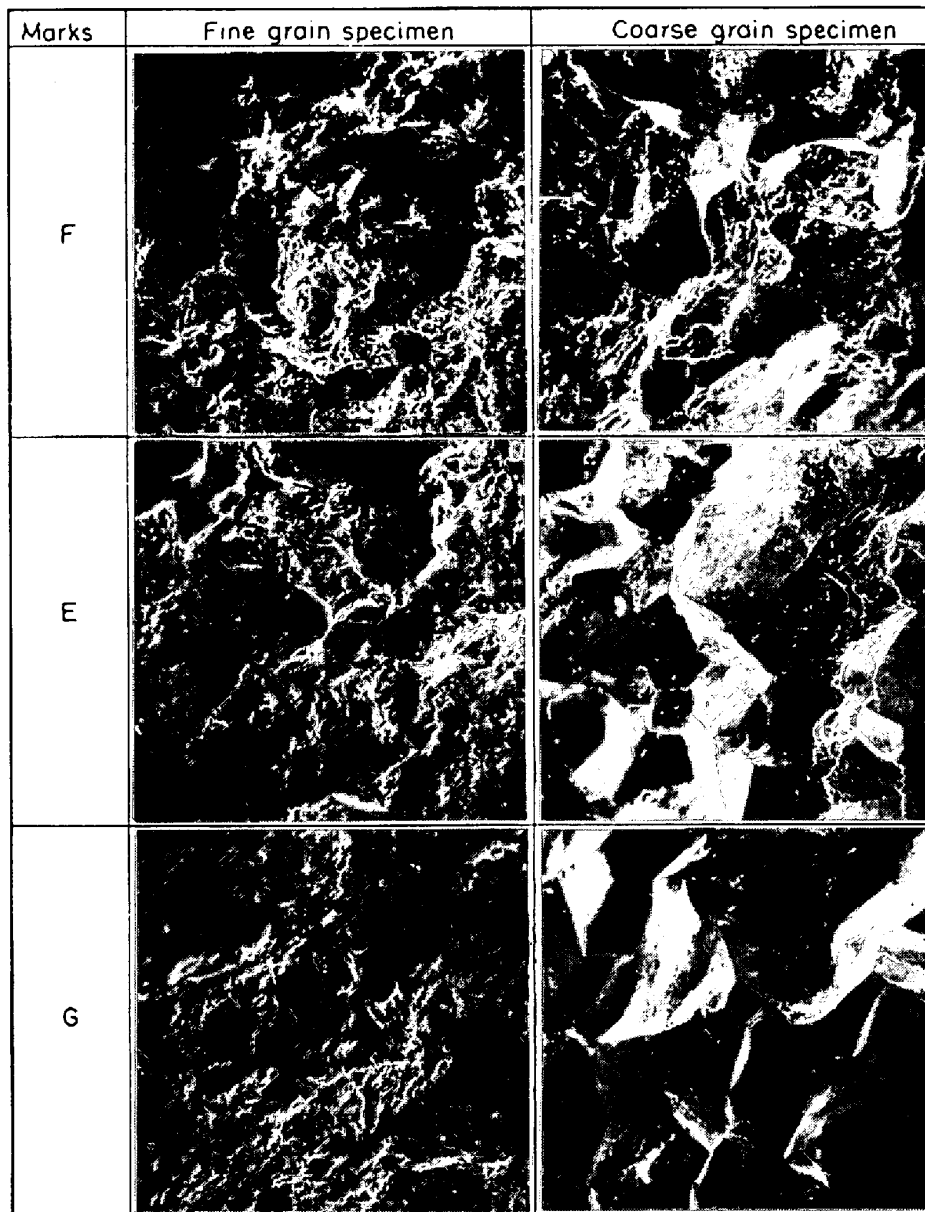


Photo. 3. Fractographs of embrittled specimen containing molybdenum.  $\times 300$  (5/6).

た各試料への影響を同一にするためすべて同一原材料を用いた。したがって以上の結果は、かなりの不純物元素を含有する場合の Cr, Mo 含有量の影響である。一方、最近の研究<sup>13)</sup>によれば、P, Sn, Sb などの不純物元素を含まない純度の高い Ni-Cr 鋼では、ほとんど焼もどし脆性は認められないと報告されている。

著者らは、いままでの結果を高純度鋼と比較するために、Table 5 に示す電解鉄を溶解原材料とした H 試料を作製した。供試材の化学成分は、脆化度もつとも大きい E 試料と同一にした。その化学成分を Table 6 に示す。

なお、衝撃試験の試験片作製方法は、前記実験と全く同様であり、その結果を Fig. 5 に示す。

これによると Cr 含有量が 1.73% と高いにもかかわらず、脆化度は細、粗粒材ともわずか  $10^{\circ}\text{C}$  程度にすぎない。

しかし走査型電顕により、脆性破面の調査を行なった結果は Photo. 4 にみられるように、粗粒材では 50% 程度の粒界破面が観察され、細粒材でも 10% 程度の粒界破面が存在した。このことは焼もどし脆性とは無関係に、粗大化によつて粒界弱化が起こつたことを想定せしめる。しかし粗粒靱性試料では、高純度鋼においても前記の実験材と同じく粒界破壊面は認められず、 $500^{\circ}\text{C} \times 100\text{hr}$  の脆化処理によつてはじめて粒界脆化が進行したことは明らかである。

また、前記の実験と高純度鋼による実験結果より検討

Table 4. Relation between embrittlement and percentage of intergranular fracture.

a) Cr

Treatment	Marks	Impact value (kgm)	Brittle fracture area (%)	Hardness (HB)	Degree of embrittlement (°C)	Intergranular fracture (%)
Fine grain specimen	A	2.5	85	248	11	3
	E	1.7	100	248	72	11
Coarse grain specimen	A	1.0	100	248	25	70
	E	0.6	100	255	122	95

Tested at -140°C

b) Mo

Treatment	Marks	Impact value (kgm)	Brittle fracture area (%)	Hardness (HB)	Degree of embrittlement (°C)	Intergranular fracture (%)
Fine grain specimen	F	2.1	95	255	56	3
	E	1.7	100	248	72	11
	G	2.1	90	248	132	15
Coarse grain specimen	F	0.8	95	248	76	82
	E	0.6	100	255	122	95
	G	0.4	100	255	159	98

Tested at -140°C

Table 5. Chemical composition of electrolytic iron used (%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
0.02	nil	nil	0.003	0.006	nil	nil

Cr	Mo	V	Al	Sn	As	Sb
nil	0.04	nil	0.019	0.008	0.005	0.0012

Table 6. Chemical composition of specimen (%).

Mark	C	Si	Mn	P	S
H	0.28	0.26	0.29	0.010	0.008

Mark	Cu	Ni	Cr	Mo	V
H	0.22	3.51	1.73	0.50	0.10

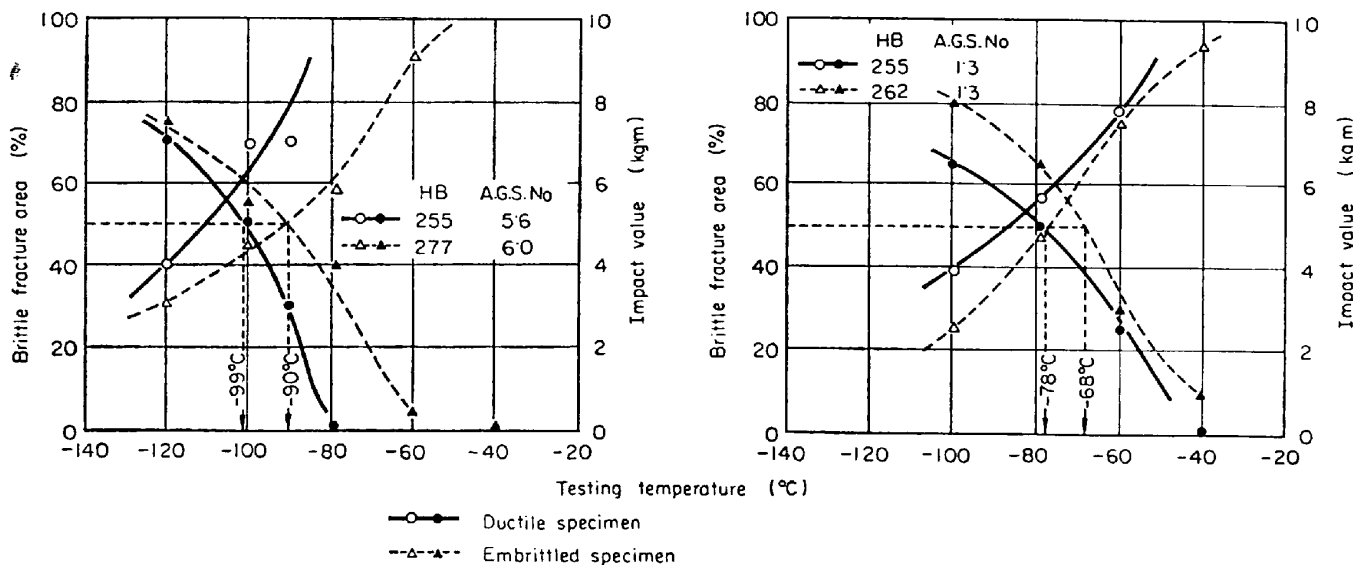
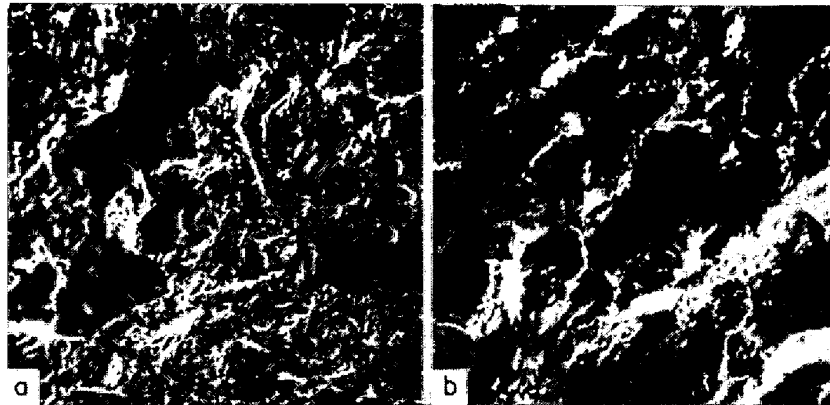


Fig. 5. Notched for test result of specimen H (Used electrolytic iron).





a) Fine grain specimen.  $\times 300$  (9/10) b) Coarse grain specimen.  $\times 100$  (9/10)  
Photo. 4. Brittle fracture appearance of the specimen used electrolytic iron.

を行なうと、脆化の進行とともに粒界破壊がおりやすくなることは事実であるが、脆化の程度と粒界破面率の増加とは必ずしも対応せず、結晶粒の大きさおよび不純物量によつて大きく変化することがわかつた。とくに、高純度鋼の粗粒脆化試料では、脆化度が  $10^{\circ}\text{C}$  で、また脆化後の 50% FATT が  $-68^{\circ}\text{C}$  と著しくすぐれているにもかかわらず、粒界破面率が約 50% であることは粒界脆化の機構に一示唆を与えるものであろう。

#### 4. 結 言

低圧タービンロータ軸材などに使用される Ni-Cr-Mo-V 鋼について、焼もどし脆性に及ぼす Cr および Mo 含有量の影響を衝撃試験によつて調査し、走査型電顕などによつて検討を行なつた結果、次のことが明らかになつた。

(1) Mo は一般に Ni-Cr 鋼の焼もどし脆性を軽減するといわれているが、0.31~0.68% の範囲での長時間恒温脆化処理の結果では、むしろ Mo% の増加とともに脆化傾向は増大した。

(2) すなわち、焼もどし脆化の進行とともに粒界破面率は増加するが、その傾向はむしろオーステナイト粒度によつて大きく影響され、微細結晶粒の場合には、脆化度の大きな試料でも粒界破面率はかなり低値を示した。

#### 文 献

- 1) D. McLEAN and K. NORTHCOTT: J. Iron Steel Inst., 158 (1948), p. 169
- 2) B. C. WOODFINE: J. Iron Steel Inst., 173 (1953), p. 240
- 3) P. A. RESTANIO and C. J. McMAHON, Jr.: Trans. Amer. Soc. Metals, 60 (1967), p. 699
- 4) A. P. TABOR, J. F. THOYLIN, and J. F. WALLACE: Trans. Amer. Soc. Metals, 42 (1950), p. 1033
- 5) A. E. POWERS: J. Iron Steel Inst., 186 (1957), p. 323
- 6) W. STEVEN K. BALAJIVA: J. Iron Steel Inst., 193 (1959), p. 141
- 7) 川口: ASTM, Conference June 1, 1965
- 8) 田代, 堀田: 鉄と鋼, 54 (1968), S 167
- 9) J. B. COHEN: Trans. Amer. Soc. Metals, 39 (1947), p. 109
- 10) 本間, 田部, ほか: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1069
- 11) A. R. ENTWISLE, and G. C. SMITH: Trans. Amer. Soc. Metals, 43 (1957), p. 8
- 12) L. D. JAFFE, and D. C. BUFFUM: J. Metals, 9 (1951), No 1 p. 8
- 13) J. R. LOW, D. F. STEIN, A. M. TURKALS, and R. P. LAFFORCE: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 14