

© 1990 ISIJ

 ////////////////
 論 文
 ////////////////

過熱脆化した Ni-Cr-Mo-V 鋼の延性粒界破壊と MnS の関係

勝亦 正昭*・高木 勇*²・梶 晴男*³

Relationship between Ductile Intergranular Fracture and MnS in Overheated Ni-Cr-Mo-V Steel

Masaaki KATSUMATA, Isamu TAKAGI and Haruo KAJI

Synopsis :

Fracture appearance in an overheated Ni-Cr-Mo-V steel for low pressure turbine rotor was characterized as the occurrence of intergranular fracture in ductile fracture range. The facet size of intergranular fracture surface corresponded to the austenite grain size of the steel heated at high temperature during heating before forging. The facet size was not changed by re-austenitizing treatment such as normalizing and quenching whose temperature was relatively low. The intergranular facet consisted of small equiaxed dimples and MnS particles located at the bottom of dimples. The number of MnS particles was approximately 50% of the number of dimples. Voids formed at interfaces between MnS particles and matrix, grew and coalesced, and consequently ductile intergranular fracture occurred. The decreases in upper shelf energy and reduction of area by overheating were explained by the low strain requisite for void formation at the interface of MnS particle. Coarsening of MnS particles with slow cooling resulted in recovering toughness and ductility due to increasing the strain for void formation. Since most austenite grain boundaries before re-austenitizing were eliminated by re-austenitizing, most ductile cracks propagated in grain interior. Voids nucleated at MnS particles on prior austenite grain boundaries before re-austenitizing, grew and coalesced. Thus, faceted fracture surface was formed similar to ductile intergranular fracture surface. The susceptibility to temper embrittlement was not affected by overheating.

Key words : overheating ; low pressure turbine rotor steel ; ductile intergranular fracture ; dimple ; void ; MnS ; temper embrittlement.

1. 緒 言

低圧タービンローター用鋼の靱性を向上させるため低 S 化すると、過熱脆化の生起温度が低下することが指摘されている^{1)~3)}。前報⁴⁾においてはそれを確認し、また、低圧タービンローター用鋼の過熱脆化に及ぼす成分元素及び製造条件の影響を報告した。過熱脆化は高温加熱時に固溶した MnS が冷却中にオーステナイト (γ) 粒界に再析出し、粒界を脆化させたことによるものと考えられている¹⁾。前報においても、過熱脆化材における衝撃試験の破面は延性粒内破壊から延性粒界破壊に変化し、シェルフエネルギー (vEs) の低下量と延性粒界破面率は直線関係にあることを示した⁴⁾。

本研究では、過熱脆化した Ni-Cr-Mo-V 鋼の破面観察及び破断部近傍の組織観察を行い、延性粒界破面を構成するディンプルと MnS 粒子の関係及びマイクロボイドの形成と MnS 粒子、 γ 粒界との関係を検討した。また、低圧タービンローターは製造中及び使用中に焼もどし脆化する可能性があるため、過熱脆化材の焼もどし脆化感受性を調査するとともに破面観察を行った。

2. 実験方法

供試材の化学成分を Table 1 に示す。鋼 N は 65 t 鋼塊から製造された低圧タービンローター軸から採取されたものである。試験片は鍛錬方向に平行に長さ 120 mm の 15 mm 角材として切り出された。鋼 E は過熱脆化材

平成元年 4 月 26 日受付 (Received Apr. 26, 1989)

* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)

*² (株)神戸製鋼所開発企画部 (Research & Development Planning Department, Kobe Steel, Ltd.)*³ (株)神戸製鋼所厚板技術部 (Steel Plate Technology Department, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of steels used (mass %).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
N	0.25	0.08	0.35	0.006	0.005	2.84	1.54	0.36	0.10
E	0.22	0.08	0.31	0.013	0.014	3.41	1.80	0.40	0.10

の焼もどし脆化感受性を調査するために用い、真空高周波誘導炉で溶製し、90 kg の丸形鋼塊を 15 mm 角に熱間鍛造した。

過熱脆化を生じさせるための熱処理は供試材を 1150 ~ 1400°C に 15 min 加熱した後、950°C (一部 1150, 700°C) の炉中で 150 min 保持し、その後水冷する処理及び 1350°C に 15 min 加熱した後 700°C までの γ 域を 0.5 ~ 170°C/min の冷却速度で冷却し、その後水冷する処理を行った。比較のため加熱温度から直接水冷し、過熱脆化を生じていない試験片も用意した。

上記の熱処理を施した供試材に、焼入れ-焼もどし処理あるいは焼もどし処理のみを行った。焼入れは 880°C に 0.5 h 加熱した後、8°C/min で冷却しその後 675°C で 5 h の焼もどしを行った。焼もどし脆化処理は 500°C で 100 h とした。

これら熱処理材から標準寸法の 2 mmV ノッチシャルピー衝撃試験片及び平行部の直径 5 mm、長さ 20 mm の丸棒引張試験片を作製した。衝撃試験は -130 ~ 160°C の種々の温度域で、引張試験は室温で行った。

衝撃試験及び引張試験後の破面を走査形電子顕微鏡を用いて観察した。vEs が得られる温度域の破面を用い、延性粒界破面率をポイントカウント法で測定した。また、延性粒界破面を分析電顕または X 線マイクロアナライザーにより観察し、ディンプル底に存在する粒子の分析を行った。さらに、引張破断後、破断面に直角な面の組織観察を行い、ポイドの発生状況を観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 過熱脆化による衝撃遷移曲線の変化と破面組織

Fig. 1 に鋼 N を 1350°C に加熱後、直接水冷した試験材 (直接水冷材) と 950°C で 150 min 保持後水冷した試験材 (等温保持材) を、焼入れ-焼もどしした時のシャルピー衝撃遷移曲線を示す。950°C で 150 min の処理により、vEs の低下と破面遷移温度 (vTrs) の上昇が起こる。この現象が過熱脆化と呼ばれるものであり、延性破壊領域の破壊が粒内から粒界に移ることと深く関係している。

鋼 N の衝撃遷移曲線の延性領域、遷移領域、脆性領域における破面の外観を Photo. 1 に示す。直接水冷材

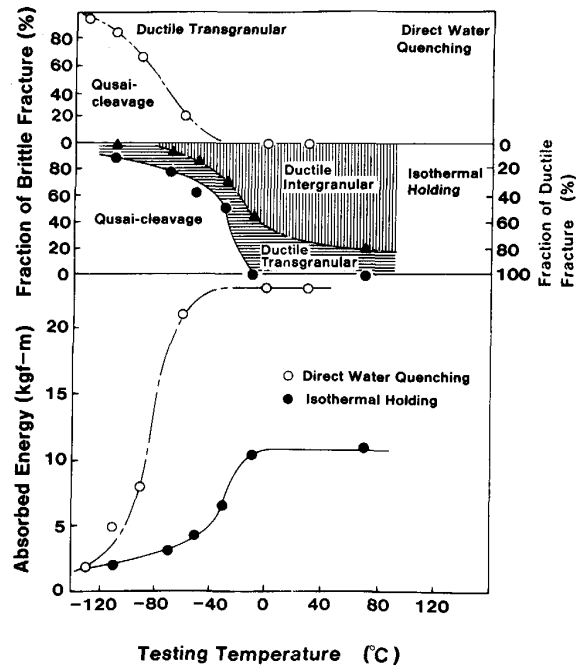
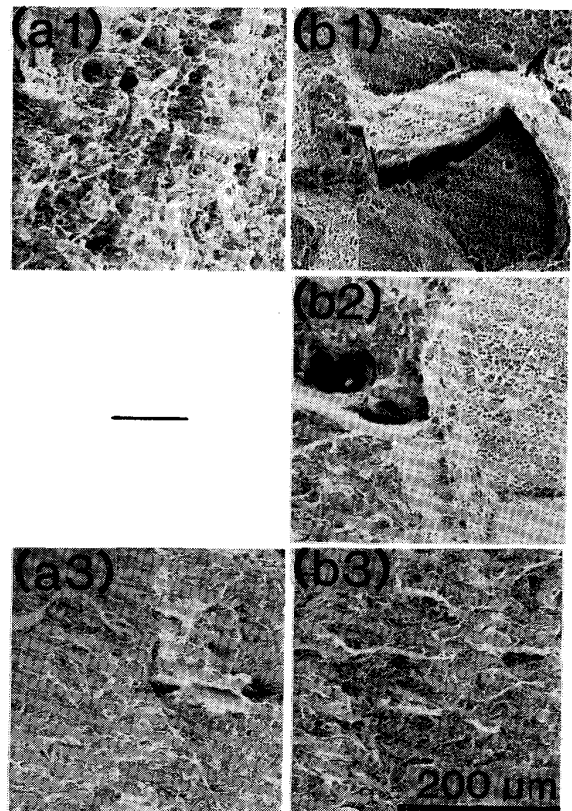


Fig. 1. Charpy impact curves in steel N before and after overheating.



(a) Direct water quenching (b) 950°C holding
(1) Ductile region (2) Transition region (3) Brittle region
Photo. 1. Fracture surface tested at various temperatures in steel N overheated and non-overheated.

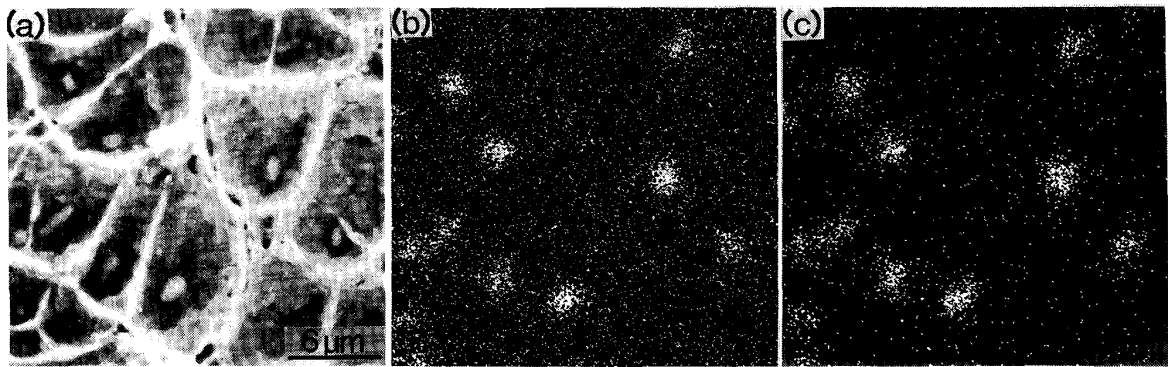


Photo. 2. Secondary electron (a) and characteristic X-ray of Mn (b) and S (c) images on ductile intergranular fracture surface in steel N heated at 1350°C and held at 950°C.

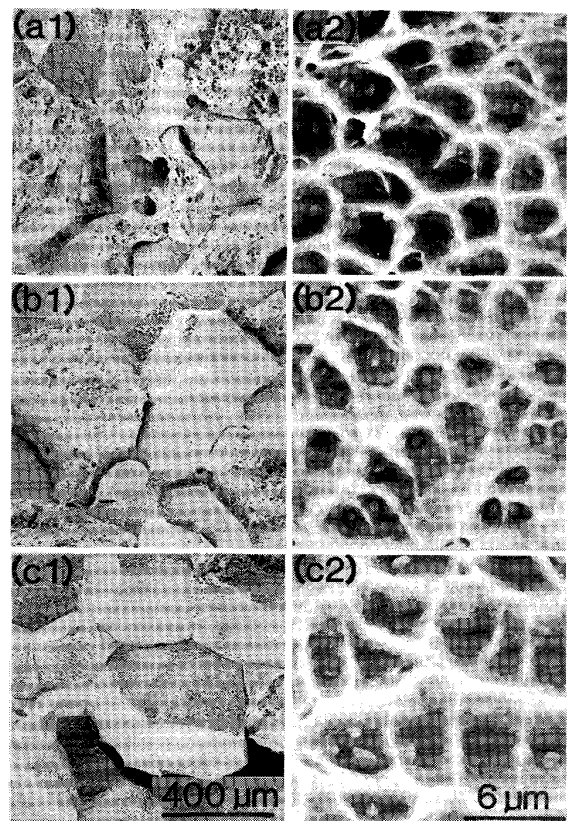
(a) は延性領域では大小のディンプルからなる延性粒内破面であり、遷移領域ではそれに擬劈開（脆性粒内）破面が混入してくる。脆性領域になると大部分が擬劈開破面となる。等温保持材 (b) の延性領域での破面はファセット状をなしており、ファセット内には細かいディンプルが認められ、いわゆる延性粒界破面が大部分を占めている。ファセットの大きさは、1350°C に加熱した時の γ 粒径に相当する大きさである。遷移領域では直接水冷材と同様に擬劈開破面が混入しており、試験温度の低下とともにこの量が増加し、脆性領域に入ると大部分が擬劈開破面となる。すなわち、過熱脆化は延性領域の破壊が粒内から粒界に変化したことによるものであり、焼もどし脆性にみられる脆性粒界破壊による靱性劣化とは破壊形態が異なる。

Photo. 1 の延性粒界破面で観察された細かいディンプルの底には粒状の第 2 相が存在する。この粒状相を X 線マイクロアナライザーで分析した。Photo. 2 に破面の二次電子線像と Mn 及び S の特性 X 線像を示す。二次電子線像で観察されるディンプル底の粒状相に対応する位置に Mn と S が存在することから、粒状相は MnS と考えられる。

Photo. 3 に鋼 N の加熱温度とシャルピー破面の外観を示した。加熱温度の上昇に伴い延性粒界破面率が増加する。また、加熱温度上昇に伴ってディンプルの密度は減少し、ディンプル底にある MnS 粒子は多少大きくなる。

前報⁴⁾ の Fig. 3 に示したように延性粒界破面率が増加すると vEs は直線的に低下し、延性粒界破壊が 100% となると vEs は約 6 kgf-m となり、延性粒界破壊が 0% のときの vEs 、約 20 kgf-m の約 30% となった。

Photo. 4 は連続冷却材のシャルピー破面の外観を示す走査電顕写真である。冷却速度が遅くなるとディン

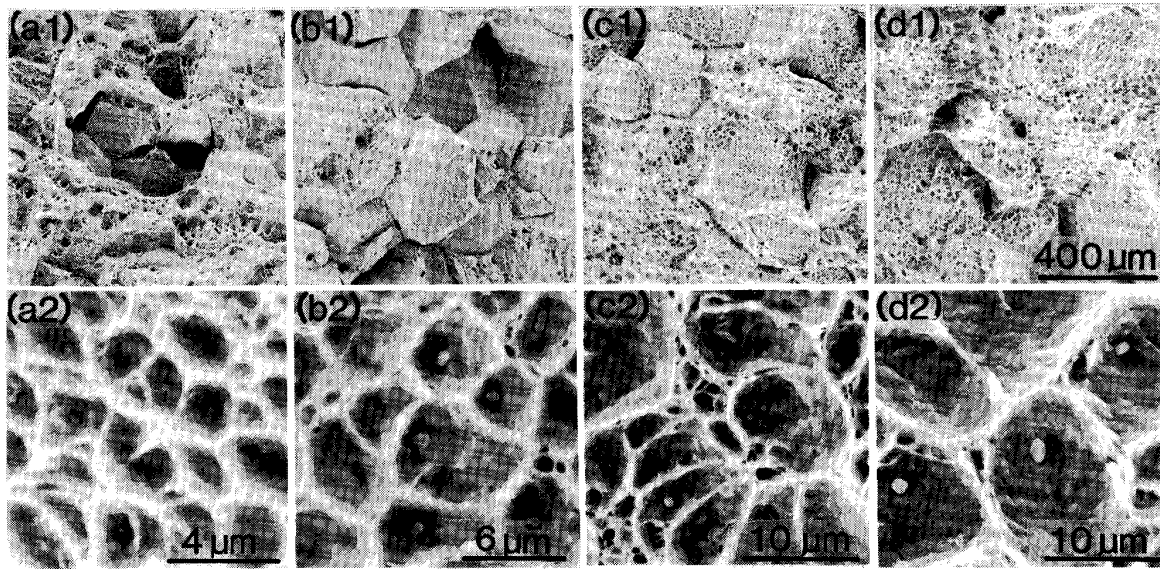


(a) 1250°C (b) 1300°C (c) 1350°C

Photo. 3. Change in ductile fracture surface with heating temperatures in steel N held at 950°C.

ルの大きさやディンプル底の粒子の半径が大きくなる。なお、ディンプル底に見られる粒状相はいずれも MnS であることを確認した。連続冷却材においても vEs と延性粒界破面率の関係は等温保持材と同様であった。

Fig. 2 は単位面積の延性粒界破面上のディンプルの数とディンプル底に存在する MnS 粒子の数の関係を示す。これから MnS 粒子の数はディンプル数の 30~50%



(a) 300°C/min (b) 30°C/min (c) 2°C/min (d) 0.5°C/min

Photo. 4. Change in ductile fracture surface with cooling rate in steel N heated at 1250°C.

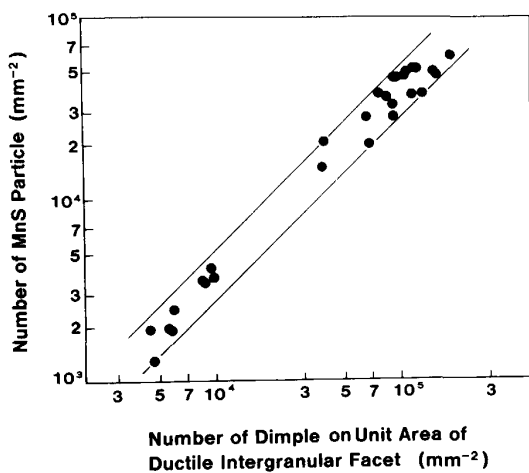


Fig. 2. Relationship between number of dimples and number of MnS particles.

(平均約 42%) であることがわかる。シャルピー試験後の破面の双方において Fig. 4 の関係が得られたため、延性粒界破壊のボイドが形成される時 MnS が核となり、MnS と母相の界面が剝離し、破壊後はどちらかの破面上に残ると考えられる。そのため理想的には破面上のディンプルの 50% に MnS 粒子が存在することになる。しかし、シャルピー試験中あるいは試験後に一部脱落した結果、42% の MnS 粒子が破面上に残ったと考えられる。この結果から、延性粒界破面上のディンプルの核となる粒状相は大部分 MnS と考えてさしつかえないであろう。

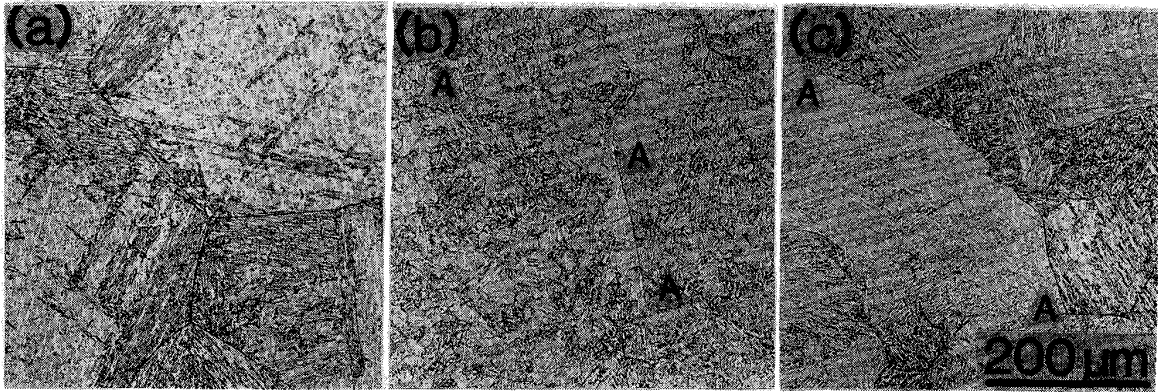
3・2 過熱脆化と γ 粒界の関係

前報⁴⁾で報告したように、再 γ 化処理により過熱脆化は若干回復した。そこで、再 γ 化処理による γ 結晶粒径の変化と延性粒界破面の関係を調査した。低圧タービンローター用鋼の再 γ 化時の γ 粒径は加熱速度により変化し、加熱速度が遅いと、鍛錬時に形成された粗大 γ 粒が細粒化しないことが知られている⁵⁾。そこで、再加熱時の加熱速度は大形低圧タービンローターの加熱速度に近い 35°C/h と、急速加熱の 25°C/min の 2 条件とした。

Photo. 5 に鋼 N の再 γ 化前後の γ 結晶粒界を示す。再 γ 化前の γ 粒界は直線的であるが、再 γ 化により γ 粒界は曲線的となり、粒径は減少している。また、加熱速度が速いほど粒径は小さくなる。さらに、過熱脆化が生じている再 γ 化前の粒界は再 γ 化により大半は消滅しているが、写真中に (A-A) で示したように、一部残存している。

Table 2 に過熱脆化した鋼 N の再 γ 化処理による機械的性質の変化を示す。再 γ 化処理により引張試験の延性は直接水冷材の値にまでほぼ回復する。しかし、過熱脆化により直接水冷材の約 30% にまで低下した vEs は、再 γ 化処理を行っても約 50% までにしか回復しない。

Photo. 6 に vEs を求めた試験片の破面を示す。再 γ 化によらず延性粒界破面のファセットの大きさはほとんど変化せず、最初の加熱温度 (Photo. 6 では 1350°C) で形成した γ 粒に相当している。延性粒界破面率は



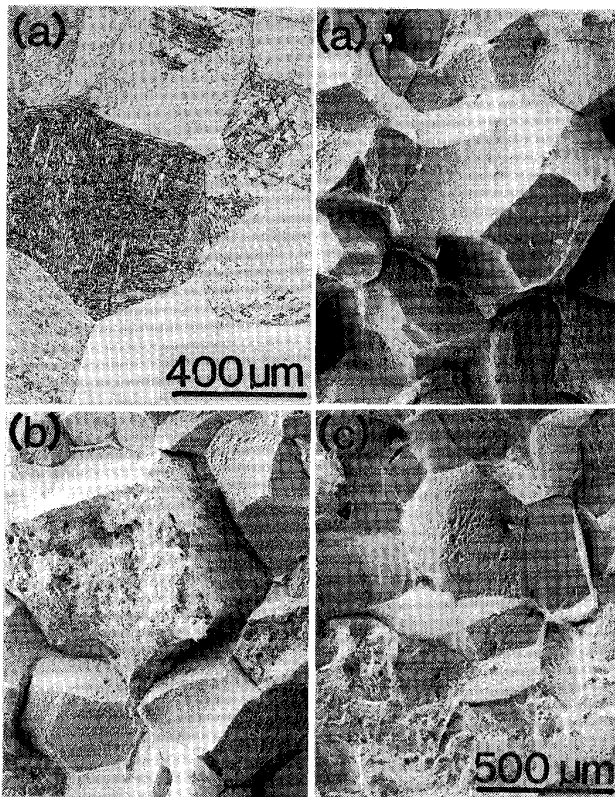
(a) Before re-austenitizing (b) After re-austenitizing (Heating rate : 25°C/min) (c) After re-austenitizing (Heating rate : 35°C/h)
Photo. 5. Austenite grain boundary before and after re-austenitizing in steel N.

Table 2. Effect of mechanical properties on re-austenitizing in steel N.

Thermal cycle*	0.2% proof stress (kgf/mm ²)	Tensile strength (kgf/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	vEs (kgf-m)	Fraction of DIF* ² (%)
A→E	73.8	87.1	25.1	70.7	22.3	0
B→E	73.2	86.3	17.2	36.2	7.3	95
B→C→E	72.9	83.4	23.6	63.5	10.8	65
B→D→E	66.9	80.9	22.8	65.3	10.8	65

* A : 1 350°C WQ B : 1 350°C→950°C-150 min WQ C : 880°C (Heating rate : 25°C/min) WQ D : 880°C (Heating rate : 35°C/h) WQ
E : 675°C-5 h

*² Ductile Intergranular Fracture



(a) Before re-austenitizing (b) After re-austenitizing (Heating rate : 25°C/min) (c) After re-austenitizing (Heating rate : 35°C/h)

Photo. 6. Ductile fracture surface before and after re-austenitizing in steel N.

Table 2 に示したように再 γ 化により 30% 減少する。なお、ディンプル底に存在する MnS 粒子径は再 γ 化によりほとんど変化しなかった。

再 γ 化後の延性粒界破面の大部分は γ 粒界を伝播しておらず、再 γ 処理化前の旧 γ 粒界 (MnS が析出しており、再 γ 化後は粒内) に沿って伝播しており、粒界破面と同様のファセット状の破面が形成されたと考えられる。再 γ 化により、絞り値や vEs が増加するので、MnS 粒子を核に形成したボイドの発生、成長、合体は粒界上に粒子が存在した方が容易となっている。これは粒界が存在すると転位が粒界に集積しやすいため、低い公称歪みにおいてもボイドの発生、成長、合体が可能となるが、再 γ 化により MnS 粒子が粒内に存在する場合は粒界への転位集積による補助がなくなるため、ボイドの発生、成長、合体の起こる公称歪みが高くなると考えられる。

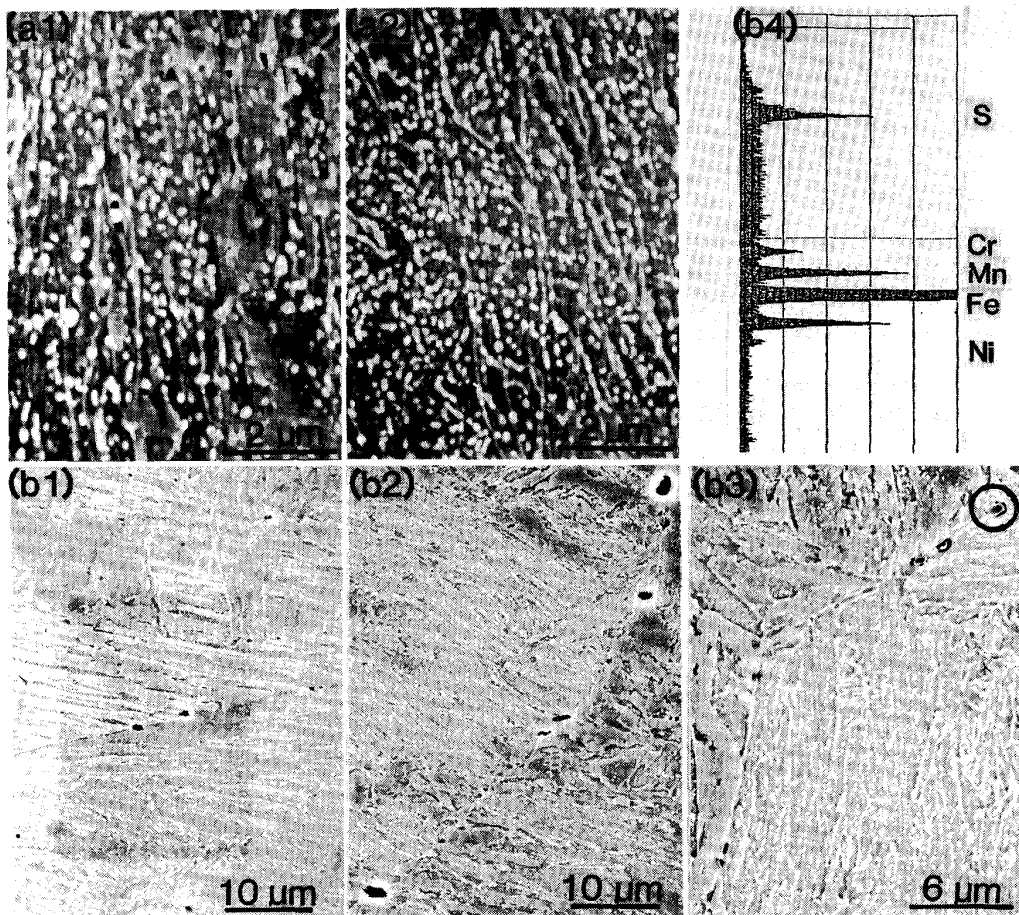
3.3 γ 粒界に析出した MnS からのボイドの発生

Table 3 に鋼 N の直接水冷材と 950°C 等温保持材、連続冷却材の引張特性を示す。各処理材で 0.2% 耐力、引張強さに差はみられないが、伸び、絞りは等温保持材及び連続冷却材の一部で低下し、伸びに比べ絞りの低下が顕著である。ただし、過熱脆化により応力-歪み曲線の形にはほとんど変化がみられなかった。延性の低下に伴い延性粒界破面率が増加することはシャルピー試験の

Table 3. Tensile properties of overheated steel N.

Mark	Reheating temperature (°C)	Cooling condition	Proof stress (kgf/mm ²)	Tensile strength (kgf/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
A1 A2	1 200	WQ IT*	75.1 77.9	86.8 89.5	24.0 19.5	68.4 61.7
B1 B2	1 250	WQ IT*	77.0 78.9	88.6 90.4	22.0 18.0	72.6 58.3
C1 C2	1 300	WQ IT*	77.6 78.6	88.6 90.4	19.5 18.5	67.0 46.4
D1 D2	1 350	WQ IT*	73.8 76.4	87.1 88.2	22.5 15.0	70.7 37.3
F1 F2 F3 F4	1 250	300°C/min 75°C/min 2°C/min 0.5°C/min	72.9 73.9 66.0 74.9	88.5 87.8 88.6 85.8	22.0 18.5 19.0 23.5	67.4 54.7 66.5 71.2

* Isothermal holding at 950°C for 150 min followed by water quenching



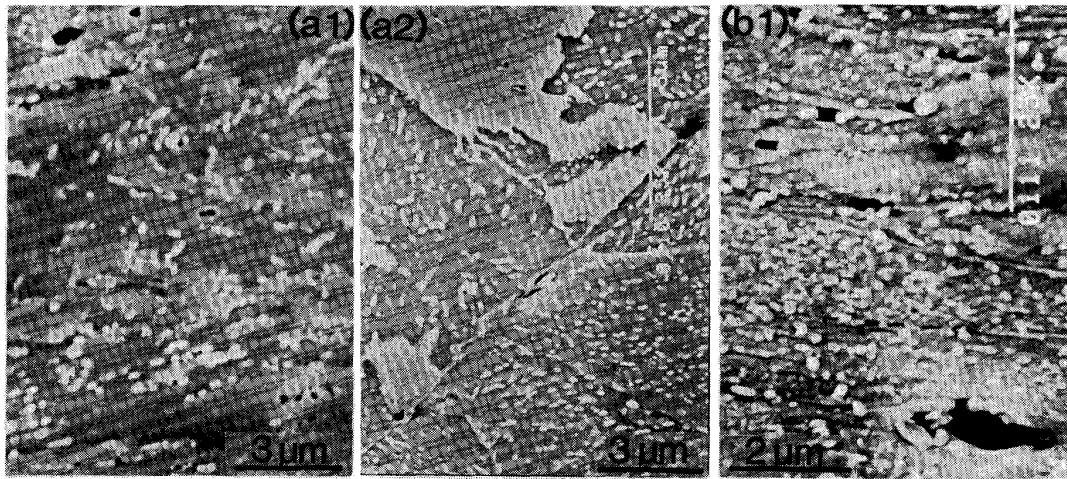
(a1) (b1) Just below fracture surface (a2) 2mm from fracture surface (b2) 0.8mm from fracture surface
(b3) 2mm from fracture surface (b4) Analysis of particle in a circle on (b3)

Photo. 7. Void formation at MnS particles in steel N directly water quenched from 1 200°C (a) and heated at 1 350°C and held at 950°C (b).

場合と同様であった。

1 200°C 加熱-直線水冷材 (A1), 1 350°C 加熱-等温保持材 (D2), 1 250°C 加熱連続冷却材 (冷却速度 75°C/min (F2) と 0.5°C/min (F4)) の 4 種類の供試材の引張破断部近傍の組織を観察し、延性破壊の起点とな

るボイドの発生位置の調査を行った。観察結果を Photo. 7, 8 に示す。過熱脆化が生じていない A1 材では、破断部近傍のくびれ部に炭化物を起点としたボイドが観察されるが (Photo. 7(a1)), 破断部から約 1.5 mm 以上離れた位置 (真歪み 0.56) ではボイドは観察



(a1) (b1) Just below fracture surface (a2) 5mm from fracture surface

Photo. 8. Void formation at MnS particles in steel N continuously cooled at 75°C/min (a) and 0.5°C/min (b) from 1250°C.

されなかった (Photo. 7(a2)). 一方、過熱脆化の著しい D2 材では破断部近傍においても炭化物を起点とするボイドの数は少なく、旧 γ 粒界に析出した MnS を起点としたボイドが観察された (Photo. 7(b1), (b2)). このボイドは破断部から十分に離れた均一伸びの領域 (真歪み 0.07) においても観察された (Photo. 7(b3), (b4)).

75°C/min で冷却した F2 材においても均一伸びの領域 (真歪み 0.07) で、旧 γ 粒界に析出した MnS を起点としたボイドが観察されたが (Photo. 8(a2)), その数は D2 材に比べて少なかった。また、破断部近傍においては粒内に析出した炭化物から発生したボイドも観察された (Photo. 8(a1)). 一方、0.5°C/min で冷却した F4 材では破断部から約 2 mm 離れた位置 (真歪み 0.40) までボイドは観察された。ボイドは主に炭化物から発生しているが、旧 γ 粒界に析出し、徐冷により成長した MnS と考えられる粗大粒子からのボイド発生も一部観察された (Photo. 8(b1)).

以上の観察結果から、MnS が旧 γ 粒界に析出すると、MnS と母材の界面の結合力が低いため、非常に小さな歪み量でボイドが発生し、これが成長、合体して、延性粒界破壊を起こすと考えられる。MnS を起点に発生したボイドの成長、合体に要する歪み量は粒内に存在する微細な炭化物を起点とするボイドの発生に必要な歪み量より大きい、成長、合体に必要な歪みより小さいため粒内破壊はほとんど起こらない。ところが、F2 材のように加熱温度が 1250°C と低くなると単位粒界面積上に析出する MnS 量が減少するため、MnS を起点としたボイドの発生は低歪みで生ずるが、成長、合体に要す

る歪み量が増大し、炭化物を起点としたボイドの成長、合体が可能となり、延性粒界破壊の割合が減少する。さらに、F4 材のように析出した MnS の寸法が大きくなるとボイド発生のために必要な歪み量が増大し (第 2 相析出物の寸法増大によりボイド発生歪みが高くなることはセメント粒子に関して認められている⁶⁾)、炭化物を起点とするボイドの発生歪みと同等になる。ボイドの成長、合体はボイド密度の高い粒内で起こりやすいため、破壊は粒内を伝播し、延性粒界破壊はほとんど観察されなくなる。

衝撃試験は引張試験と比べ破壊速度が大きく、荷重モードも異なるが、過熱脆化挙動は引張試験の結果とほとんど同じため、同様なボイドの発生、成長、合体が起こっていると考えられる。

3・4 過熱脆化を生じた材料の焼もどし脆化感受性

過熱脆化が生じた材料では、 γ 粒界に脆化の原因となる MnS が析出しているため、その後の熱処理や使用中における焼もどし脆化が促進される恐れがある。Table 4 は鋼 E を用い過熱脆化を生じた供試材と脆化していない供試材に 500°C-100 h の焼もどし脆化処理を与えた場合の vEs と $vTrs$ を調査した結果である。 vEs は従来から知られている⁷⁾ ように焼もどし脆化処理により変化は見られない。一方、 $vTrs$ は焼もどし脆化処理後は過熱脆化の有無によらずほぼ一定の値を示す。

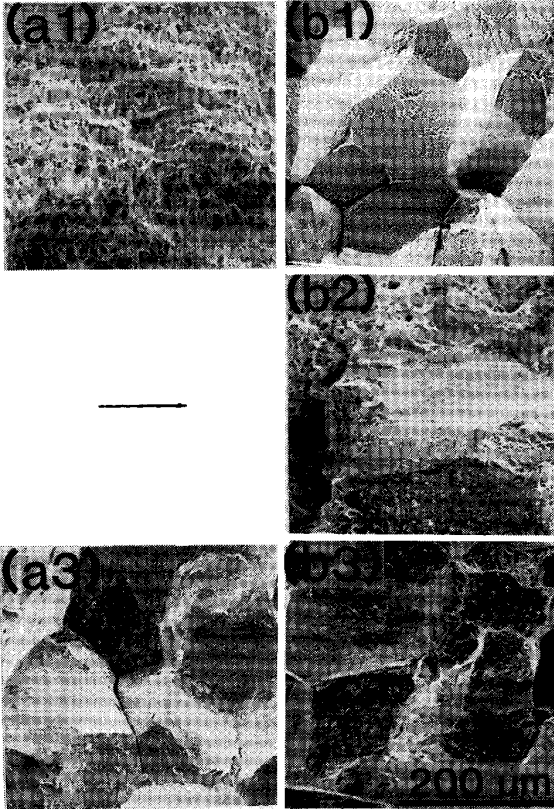
破面の様相を Photo. 9 に示す。試験温度の低下に伴い破面は延性破面から脆性破面に変化するが、過熱脆化と焼もどし脆化の組合せにより下記のように変化する。

過熱脆化なし-焼もどし脆化なし

…………… 延性粒内破面→脆性粒内破面

Table 4. Effect of overheating on temper embrittlement in steel E.

	Transition temperature (°C)			Upper shelf energy (kgf-m)		
	As tempered	Temper embrittled	Difference	As tempered	Temper embrittled	Difference
Non overheated	-88	24	112	15.2	15.0	-0.2
Overheated	-60	20	80	10.2	9.6	-0.6



(a) Direct water quenching (b) 950°C holding
 (1) Ductile region (2) Transition region (3) Brittle region

Photo. 9. Fracture surface tested at various temperatures in steel E overheated and/or temper embrittled.

- 過熱脆化なし-焼もどし脆化あり
 …………… 延性粒内破面→脆性粒内破面
- 過熱脆化あり-焼もどし脆化なし
 …………… 延性粒界破面→脆性粒内破面
- 過熱脆化あり-焼もどし脆化あり
 …………… 延性粒界破面→脆性粒界破面

本実験結果から、MnS の γ 粒界への析出は、焼もどし脆化には何ら影響を与えない。前節で示したように、延性破壊時に γ 粒界に析出した MnS は炭化物などに比べその界面での剝離は低歪みで起こり、延性破壊挙動への影響がある。しかし、脆性破壊のようにき裂先端での

歪みが著しく小さい場合、粒界に析出した MnS の影響はみられない。焼もどし脆化処理により γ 粒界に不純物が偏析した場合⁷⁾、粒界に析出した MnS と炭化物は脆性粒界破壊の発生、伝播に関してほぼ等価に働いていると考えられる。

4. 結 言

過熱脆化した低圧タービンローター用 Ni-Cr-Mo-V 鋼の延性粒界破面及び破壊の発生過程を調査し、次の結果を得た。

(1) 過熱脆化材の破面の特徴は、延性領域において粒界破壊が現れることであり、この破面は微細な等軸ディンプルより構成され、ディンプル底には MnS 粒子が存在する。

(2) 延性粒界破面のファセットの大きさは、高温に加熱した時の γ 粒径に相当し、低温での再 γ 化により、高温 γ 化時の粒界が消滅し、 γ が細粒化してもファセットの大きさは変わらなかった。このことから、再 γ 化時の破壊径路の大部分は γ 粒界を伝播しておらず、再 γ 化処理前の旧 γ 粒界 (MnS が析出しており、再 γ 化後は粒内) に沿って伝播しており、粒界破面と同様のファセット状の破面が形成されたと考えられる。

(3) γ 粒界上に析出した MnS と母材の界面では非常に低い歪みでボイドが形成された。徐冷により MnS 粒子が大きくなるとボイド発生のために必要な歪み量が増大した。

(4) 過熱脆化により焼もどし脆化感受性に変化はみられなかった。

文 献

- 1) G. D. JOY and J. NUTTING: Effect of Second-Phase Particles on the Mechanical Properties of Steel (1971), p. 95 [The Iron Steel Inst.]
- 2) T. J. BAKER and R. JOHNSON: J. Iron Steel Inst., 211 (1973), p. 783
- 3) J. S. MCBRIDE: Met. Mater., 8 (1974), p. 269
- 4) 勝亦正昭, 高木 勇, 梶 晴男: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 230
- 5) 本間亮介: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 898
- 6) 井上 毅, 木下修司: 塑性と加工, 14 (1973), p. 293
- 7) 例えば, 三村 宏: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 2273