自然電位変化速度の測定による低合金鋼の 焼き戻し脆化検出の検討

佐藤 祐一*, 大和 丈浩*, 小早川 紘一*, 斎藤 潔**

* 神奈川大学工学部

** 株式会社東芝重電技術研究所

Investigation of Detection for Temper Embrittlement of Low Alloy Steel by Measuring Open Circuit Potential Change Rate

Yuichi Sato*, Takehiro Owa*, Koichi Kobayakawa*
and Kiyoshi Saito**

** Faculty of Engineering, Kanagawa University

*** Heavy Apparatus Engineering Laboratory, Toshiba Corporation

Nondestructive technique to estimate the degree of embrittlement in CrMoV steam turbine rotor steel by measuring the open circuit potential change rate in 2,4-dinitrobenzoic acid solution has been proposed. Five CrMoV rotor steels different in design and service operation condition were tested. Plotting the open circuit potential change rate against the degree of embrittlement, a linear relationship was obtained for only one rotor steel but not for the others. These results suggest that open circuit potential technique could be used to detect temper embrittlement qualitatively, however quantitative prediction is not yet possible. Further investigation is required for accurate estimation concerning the effects of various microstructural change in rotor steel on the open circuit potential.

Key words: temper embrittlement, CrMoV steel, steam turbine rotor, nondestructive evaluation, open circuit potential change rate

1. 緒 言

石油精製プラントや発電プラントの高温部に用いられている CrMoV 鋼などの低合金鋼は、高温環境下での使用時間が長くなると、焼き戻し脆化による機械的特性の劣化を招くことが知られている。通常、脆化の評価は衝撃試験によって行われるのであるが、そのためには機器から試験片を採取する必要がある、操業中のプラントへの適用は難しい。また、近年になって戦後製造された火力発電機器の老朽化が進行中でもあり、非破壊的な脆化評価法の確立が急務となっている。

現在までに焼き戻し脆化の非破壊的な評価法として、粒界腐食法¹⁾、電気化学的手法^{2)~4)}等が報告されているが、それらが普遍的に適用可能であるかどうかは明らかではない。そこで本稿では、脆化度に対する再現性、感度共良好であると報告されている、有機酸溶液中における攪拌停止後の自然電位の変化速度を測定する方法⁵⁾を、数種の蒸気タービン・ロータ鋼 (CrMoV 鋼) に適用し、この方法が有用であるか否かを検討した。自然電位の変化速度は、攪拌停止時の見かけの拡散層形成速度を示すパラメータで、本法は試料の脆化度合によりカソード反応よりアノード溶解反応の影響を強く受けることに着目し、脆化と同時に進行している転位の再配列に基づく鋼の溶解性の低下を捕らえる方法である⁶⁾。

* 〒221 横浜市神奈川区六角橋 3 丁目 27-1 (27-1, Rokkakubashi 3-chome, Kanagawa-ku, Yokohama, 221 Japan)

** 〒220 横浜市鶴見区末広町 1-9 (1-9, Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, 230 Japan)

Table 1 Chemical composition and history of CrMoV rotor steels.

Rotor	Chemical Composition (wt%)									History	
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Operation Temp. (°C)	Operation Time (hr)
I	0.35	0.34	0.78	0.019	0.026	0.44	1.03	1.08	0.22	max. 500	140,000
II	0.31	0.35	0.70	0.018	0.015	0.47	1.20	1.40	0.26	max. 566	137,000
III	0.33	0.34	0.73	0.018	0.024	0.49	0.85	1.13	0.28	max. 536	134,000
IV	0.30	0.30	0.73	0.010	0.010	0.36	1.14	1.23	0.27	max. 530	75,000
V	0.27	0.27	0.66	0.009	0.007	0.34	1.10	1.23	0.25	max. 620	6,400

Rotor I ~ IV: Retired, V: Laboratory aged.

2. 実 験

2.1 試 料

調べたロータは、廃棄処分となった4種のロータ(記号I~IV)、および1種類の未使用ロータ(記号V)とそれを人工劣化処理したものである。ロータの化学組成、使用履歴または人工劣化熱処理条件をTable 1に示す。これらのロータからシャルピー衝撃試験片(JIS Z 2202)を採取して衝撃試験を行い、脆性-延性破面遷移温度(Fracture Appearance Transition Temperature=FATT)を測定した。脆化試料と基準試料との間のFATTの差(Δ FATT)を脆化の尺度として用いた。 Δ FATT=0°Cとする基準試料は、タービンの覆いの外側に位置して脆化の生じていないロータ連結部(蒸気が当たらないため温度は80~100°C程度なので脆化は生じない)から採取した。各試料のFATT、 Δ FATTの値をTable 2に示す。Table 1には蒸気の最高温度を示しているが、実際はロータの部位によって温度が異なってくるため、Table 2のように様々なFATTが得られている。

2.2 電気化学的測定

シャルピー衝撃試験後の破断試験片にリード線を取り付けて試料電極に加工した。この試料の一面を#600まで機械的研磨した後アセトンで脱脂して測定面とし、専用セル(電極と電解液が一定の面積で接触するような構造)に組み込み、電解液をセルに入れて5分間攪拌した後に攪拌停止した。試料電極の自然電位は溶液攪拌中は一定値を示し、攪拌停止後は負方向へ遷移する(Fig. 1)。このときの攪拌停止後初期の曲線の傾斜値から自然電位の変化速度を求め、衝撃試験で得られた脆化度との関係を調べた。また、参照電極は銀-塩化銀電極(KCl飽和)、電解液は1.50 g/l 2,4-ジニトロ安息香酸水溶液を用いた⁵⁾。測定は30°Cにて行った。

3. 結果および考察

ロータI~IVの1.50 g/l 2,4-ジニトロ安息香酸水溶液

Table 2 FATT and Δ FATT values of CrMoV steels.

Rotor	FATT(°C)	Δ FATT(°C)
I	150	0
	200	50
	217	67
	220	70
	234	84
	240	90
II	80	0
	100	20
	136	56
	144	64
	148	68
	158	78
	162	82
	172	92
III	133	0
	139	6
	145	12
	131	-2
	131	-2
IV	96	0
	115	19
	125	29
V	113	0
	115	2 *

*: Laboratory aged sample.

中における攪拌停止後の自然電位の変化速度と、 Δ FATTとの関係をFig. 2に示した。ロータIでは自然電位の変化速度と Δ FATTとの間に直線関係が得られた。これはSatoらの報告⁵⁾と一致しており、ロータIについては、自然電位の変化速度から脆化度を非破壊的に評価することが可能である。しかし、ロータII~IVでは同様の直線関係は得られず、脆化した各試料の自然電位の変化速度値が、 Δ FATT=0°Cの試料に対応する

Fig. 1 Changes in open circuit potential with lapsed time before and after solution stirring was stopped in 1.50 g/l 2,4-dinitrobenzoic acid solution.

Fig. 2 Relation between the open circuit potential change rate in 1.50 g/l 2,4-dinitrobenzoic acid solution and $\Delta FATT$ for CrMoV rotor steels.

Rotor: I (○), II (●), III (△), IV (▲), V (□).

を定性的に判断する目安とはなり得る可能性があるが、高精度の定量的評価は難しい。また、自然電位の変化速度と FATT (Table 2) との関係も調べたが、各ロータ間に良好な相互関係は認められなかった。しかし、全ロータにおいて測定値の変動は約 ± 10 mV/min 以下であり、自然電位の変化速度の再現性は良好であった。

ここで、高温環境下で CrMoV 鋼の経年劣化をもたらす内部構造の変化を列挙すると、①炭化物の粗大化、②転位の再配列、③リンなどの不純物の粒界偏析がある。焼き戻し脆化は、リンなどの不純物の粒界偏析(③)によって粒界強度が弱まり、粒界破壊しやすくなることに起因すると言われている⁷⁾。よって、③のみを選択的に検出する手法であれば、それは理想的な焼き戻し脆化検出法となり得る。しかし、今回得られた結果では、5種のロータのうち4種について、自然電位の変化速度と $\Delta FATT$ との間に良好な相互関係は認められなかった。また、ロータ V (人工劣化処理ロータ) についての結果では、人工劣化処理試料と未処理試料との自然電位の変化速度の差が 36 mV/min となった。そして、大きく脆化したロータ I, II の破壊形態は粒界破壊であり、Auger 電子分光法でリンの粒界偏析を確認したが、ロータ III~V は粒界破壊せず、リンを確認できなかった。しかし、一般に $\Delta FATT$ の小さな試料はリンの粒界偏析は少ないことが知られている⁸⁾。したがって、人工劣化処理試料の FATT と未処理試料の FATT の差はほとんど無い (Table 2) ので、ロータ V ではリンの粒界偏析が無いと考えられ、一方、SEM 観察により炭化物の粗大化が確認されている。すなわち、少なくとも鋼中の炭化物の粗大化のみに対しても、自然電位の変化速度は影響を受けるということになる。また、Sato らも示しているように⁹⁾、転位の再配列等の微細構造の変化が、自然電位の変化速度に影響を与えることも十分に考えられる。

現時点では、自然電位の変化速度に対して、内部構造の変化①、②、③の各因子の影響度が明らかになっていない。また、実用鋼材においては、同一仕様の材料であっても材質が個々に微妙に異なっており、この違いが経年的な材質変化にも影響を及ぼしていると考えられる。従って現状では、本方法によって種々のロータについて普遍的に脆化度を予測することは難しい。

今後、本法を信頼性のある脆化検出法として適用していくためには、測定されるパラメータが、鋼の経年変化のうち、どの内部構造変化に対応しているのかを明らかにすることをはじめとして、種々の検討が必要であると考えられる。

(Received June 11, 1990)

それと異なっているということがわかるだけである。したがって、自然電位の変化速度は、焼き戻し脆化の有無

文 献

- 1) 野方文雄, 瀬尾健二, 正木順一, 川野浩二, 八重樫 彰, 鄭 世喜: 非破壊検査, **36**, 535 (1987).
- 2) 木村和成, 犬飼隆夫, 斎藤 潔, 柏谷英夫: 材料, **38**, 87 (1989).
- 3) 廬 友紹, 庄子哲雄, 高橋秀明: 日本機械学会論文集 (A編), **53**, 1550 (1987).
- 4) 斎藤 潔, 木村和成, 犬飼隆夫, 柏谷英夫: 日本機械学会講演概要集, No. 880-7, 1988.
- 5) N. Sato & M. Suzuki: *Electrochim. Acta*, **33**, 1383 (1988).
- 6) N. Sato & M. Suzuki: *Electrochim. Acta*, **33**, 1391 (1988).
- 7) 高橋秀明, 庄子哲雄, 鈴木正彦, 村松正光, 木村和成, 斎藤 潔, 鈴木雅行: 電気現場技術, **23**, 39 (1984).
- 8) S. M. Bruemmer, L. A. Charlot, M. T. Thomas & R. H. Jones: EPRI Report RD-3859, January (1985).