電気化学的手法を用いた 2.25Cr-1Mo 鋼の 経年劣化の非破壊評価[†]

渡 辺 豊* 庄 子 哲 雄**

Nondestructive Evaluation of Material Degradation in 2.25Cr-1Mo Steel by Electrochemical Technique

by

Yutaka WATANABE* and Tetsuo SHOJI**

2.25Cr-1Mo steel is one of heat resistant materials used most widely in fossil power plants as a header and a boiler tube. The most important phenomenon in material deterioration of 2.25Cr-1Mo steel during a long term operation is carbide coarsening. Carbide coarsening causes such changes in mechanical properties as softening or reduction both of creep strength and of toughness.

In this paper, a new nondestructive method for detection and evaluation of these material degradation in 2.25Cr-1Mo steel by means of an electrochemical technique is described. The main results obtained are as follows.

(1) A degree of material degradation can be evaluated by the peak value of current density (ΔI_p) obtained by the anodic polarization measurement. Since ΔI_p corresponds to the rate of selective dissolution of coarse carbides M_6C , the amount of M_6C carbides can be evaluated quantitatively by ΔI_p .

(2) ΔI_p shows a good correlation with $\Delta FATT$. Hence, the toughness reduction can be nondestructively estimated by ΔI_p measurement.

(3) ΔI_p can be regarded as a representative parameter showing the decrease in Mo concentration in grains caused by M_6C (Mo-rich) carbide coarsening. ΔI_p shows a good correlation with hardness change ΔHv . Based on this interrelation, the degree of softening can be nondestructively estimated.

(4) The L. M. P. value of materials used in actual plants can be estimated by ΔI_p measurement. Hence, the actual operational temperature can be estimated from the operation period with high accuracy.

Key words: Nondestructive, 2.25Cr-1Mo steel, Heat resistant material, Electrochemical technique, Carbide coarsening, Softening, Embrittlement, Polarization curve

1 緒 言

火力発電所、石油精製プラントを始めとしたエネルギー工業分野では、高温でも優れた機械的性質を有するクロム・モリブデン鋼が耐熱材料として広く用いられている。この種の材料は高温での長時間使用に伴い、微視組織変化による経年的材質変化を生じ、当初の優れた材質特性を失うことが知られている。今後、このような経年的材質変化が進行しつつある機器が従来より厳しい条件で使用されることが予想されるため、材質変化を考慮した機器の余寿命の再評価が急務の課題である。

クロム・モリブデン鋼の高温での長時間使用中の材質変化としては、炭化物粗大化が極めて重要である。この炭化物粗大化過程において、固溶強化元素および微細分散炭化物の減少に起因した鋼の軟化・クリープ

抵抗の低下が生じ、また、粗大炭化物に起因したぜい化が生じることが示唆されている¹⁾。これまで、この析出炭化物変化はレプリカ法によって相対評価されるのが一般的であった。また最近、増山らによって CMA (Computer-aided X-ray Micro-Analyser) による濃度スペクトル法が開発され、組織変化の高精度な定量評価が可能であることが示されている²⁾。この方法は微小サンプルの採取が前提となり、プラント内の現位置での迅速評価は不可能である。

一方、組織変化に起因して材料の電気化学的性質が変化することに着目して、電気化学的手法を用いた評価法が検討されてきており、これまでにクロム・モリブデン・バナジウムおよびクロム・モリブデン鋼の不純物偏析に起因した焼もどしぜい化についてその評価法が提案されている^{3),4)}。電気化学的方法はプラント内で

† 原稿受理 平成 2 年 1 月 16 日 Received Jan. 16, 1990

* 東北大学大学院 仙台市青葉区荒巻字青葉, Graduate Student, Tohoku University, Aramaki, Aoba, Sendai

** 正 会 員 東北大学工学部 仙台市青葉区荒巻字青葉, Faculty of Engineering, Tohoku University, Aramaki, Aoba, Sendai

の迅速評価が可能という利点を有しており, 上記の焼もどしぜい化の評価を対象としたプラント内での実機計測例が紹介されている。^{3), 4)}しかし, クロム・モリブデン鋼の炭化物変化に起因した材質劣化についての電気化学的評価法はまだ見出されていない。

本報においては, 2.25Cr-1Mo 鋼の炭化物変化を電気化学的に検出する方法についてまず述べ, つぎに同法を用いた炭化物変化に起因する材質劣化の非破壊的評価法について述べる。

2 供 試 材

2・1 化学成分および履歴

供試材はボイラ用クロム・モリブデン鋼 STBA24 および STPA24 の新材, 人工時効材および実機抜き取り材である。新材の化学成分を Table I に, また時効条件または実機使用条件およびビッカース硬度を Table II に示す。ここで, 実機使用温度は設計値である。A2~A4 および P2~P4 はそれぞれ新材 A1 および P1 に 640°C×400~4000 hr の時効処理を施したものの, B2, B3 は新材 B1 に 650°C×50, 500 hr の時効

Table I. Chemical composition of materials tested.
(wt%)

	Heat	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
STBA24	A	0.10	0.24	0.44	0.022	0.009	2.14	0.92
	B	0.10	0.35	0.47	0.015	0.009	2.20	0.90
	H-3	0.11	0.37	0.50	0.019	0.007	2.26	0.95
	S-3	0.11	0.35	0.49	0.013	0.011	2.08	1.05
	SS-2	0.13	0.38	0.48	0.015	0.005	2.22	0.94
STPA24	P	0.08	0.33	0.49	0.010	0.002	2.23	0.96

Table II. Operating or aging conditions of materials tested.

	Specimen	Operating or aging temp. (°C)	Operating or aging time (hr)	Hardness Hv	
STBA24	A1	—	—	153	Artificially aged
	A2	640	400	142	
	A3	640	2000	135	
	A4	640	4000	121	
	B1	—	—	142	
	B2	650	50	134	
	B3	650	500	131	
	S-3	565	178680	131	Extracted from actual plants
	SS-2	568	91650	130	
	H-3	540	132000	141	
STPA24	P1	—	—	162	Artificially aged
	P2	640	400	156	
	P3	640	2000	144	
	P4	640	4000	136	

処理を施したものである。S-3, SS-2, H-3 は火力発電所実プラントからの抜き取り材であり, それぞれ 565°C×178680 hr, 568°C×91650 hr および 540°C×132000 hr の使用履歴を持つ材料である。

2・2 顕微鏡組織および硬度変化

本材の処女組織はいずれもフェライト・パーライトである。Fig. 1 に示す通り, 時効に伴って炭化物の凝集・粗大化さらに球状化が観察された。実機材においても同様に粗大化炭化物が観察された。

2.25Cr-1Mo 鋼では, 固溶モリブデンあるいは微細分散炭化物 Mo_2C が高温強度に有効であるが, 高温・長時間使用 (あるいは人工時効) 中に Mo 富化炭化物が粗大化し軟化を招くことがよく知られている。^{1), 5)} Table II の硬さのデータに示されるように本供試材においても, チャージ間の違いは見受けられるものの人工時効あるいは実機使用による軟化が生じている。

3 実験方法

各材料を面積およそ 1 cm^2 となるよう切り出し, 裏面にリード線を接続したのち試験面以外をエポキシ樹脂で被覆し, 試料電極とした。試験面は $1\text{ }\mu\text{m}$ ダイヤモンド・ペーストまで湿式研磨し脱脂乾燥後, すき間腐食を避けるため試験片周辺部をエナメルで被覆して電気化学的測定に供した。万能投影機により 10 倍に投影して試料面積を計測し, 分極測定で得られた電流値をこの値で除して電流密度を算出した。試料電極は 0.001 mol/l 濃度の Na_2MoO_4 水溶液に浸漬され, 不働態電位 (250 mV vs. SCE) に 5 min の間保持されたのち 0.5 mV/sec の電位掃引速度で卑方向に掃引された。得られた分極曲線の模式図を Fig. 2 に示す。

Fig. 1. Change in microstructure by artificial aging (Heat A materials).

Fig. 2. An example of measured polarization curve and a definition of ΔI_p .

いずれの試験片においても、不働態電位である 250 mV (SCE 以下同) での保持時間中に電流密度は $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度となる。卑方向への掃引が始まると電流密度はいったん低下し、つぎに電位約 90 mV 付近で最初の電流密度ピークをむかえる。さらに卑側で再び電流密度が低下した後電位 $-250 \sim -300 \text{ mV}$ で 2 つ目のピークを示す。ここで貴側電流密度ピーク値を I_p と、また、同図中に示したように貴側電流密度ピーク値と不働態電流密度値との差を ΔI_p と定義した。

分極後の試料表面の溶解状況を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、研磨試料面の組成像およびあらかじめナイトール・エッチングされた試料面の SEM 像と比較することにより、溶解部位の同定とその状況の把握に供した。また、EDS 分析 (エネルギー分散型 X 線分析) によって析出炭化物の分類を行い、分極時の溶解箇所と析出炭化物の関係について検討した。

一部の試料については、6% 塩酸-エタノール中での定電流電解抽出 ($20 \text{ mA}/\text{cm}^2$) を行い、X 線回折によって残渣炭化物を同定した。また、 $0.001 \text{ mol}/\ell$ Na_2MoO_4 水溶液中での炭化物の電気化学的挙動を把握するため、神森らの方法を用いて上記溶液中での残

渣炭化物の分極曲線を計測した。

4 結果および考察

4・1 経年材質変化の電気化学的検出機構の検討

供試材について得られた分極曲線の例を Fig. 3 に示す。電位約 90 mV 付近での電流密度ピークは新材においては現われず、人工時効および実機使用材においては ΔI_p は高温・長時間側でより大きな値として得られる。

光学顕微鏡観察により、ピーク値の現われた試料にのみその分極後の試料面には微小な溶解こんと考えられる黒点が観察された。そこで、 ΔI_p 値と時効組織の詳細な関係を調査するため、試料 A4 を上記と同様の手順で分極し、 I_p 値を示す電位で 1 hr 保持した後取

Fig. 3. Aging time dependence of polarization curves of Heat A materials.

Fig. 4. Current decay curve with time held at I_p potential.

り出して、溶解箇所の同定を行った。なお、電位保持中の電流密度の変化は Fig. 4 に示される通りであり、1 hr 経過時には初期の 5 分の 1 以下に減衰している。Fig. 5(a) は分極前の研磨面の組成像（反射電子像）であり、Fig. 5(b) は同一試料面の定電位電解後の SEM 像である。両図の比較から、組成像中の白点の部位が溶解こんと一致することがわかる。また、Fig. 6(a), (b) に研磨面の組成像とその同一試料面のナイター・エッチング後の SEM 像を示す。同図より組成像中のすべての白点の一部は炭化物に一致していることがわかる。これら試料中の炭化物は EDS 分析により Mo-Fe 富化炭化物と Fe-Cr 富化炭化物の 2 種に大別され、組成像の白点に一致する炭化物は Mo-Fe 富化炭化物であった。これら 2 種の炭化物の EDS 分析結果の例をおおの Fig. 7(a) と (b) に示す。これまでに知られている 2.25Cr-1Mo 鋼の時効中の炭化物種類の変化とそれら析出炭化物の主な組成から、今回得られた Mo-Fe 富化炭化物は M_6C 、Fe-Cr 富化炭化物は $M_{23}C_6$ であると同定された。すなわち、本分極過程において貴側ピーク電位では、 M_6C あるいは M_6C 近傍の選択的溶解が生ずることが明らかである。

また、試料 S-3 を 6% 塩酸-エタノール中で電解し、その抽出残渣の上記検出溶液中での分極曲線を計測した。残渣の X 線回折結果と分極曲線をおおの Fig. 8

Fig. 5. A comparison between compositional image and dissolved site of A4 specimen, (a) compositional image of polished surface of A4 specimen and (b) surface of A4 specimen held at I_p potential.

Fig. 6. Comparison between compositional image and distribution of carbides of A4 specimen, (a) compositional image of polished surface of A4 specimen and (b) etched surface of A4 specimen by Nital.

と Fig. 9 に示す。Fig. 8 からわかるように残渣は主に M_6C および $M_{23}C_6$ である。Fig. 9 に示されるように残渣炭化物は -60 mV 以上の電位で活性に溶解するが、この電位は金属試料の貴側ピークの立ち上がり電位と一致する。このことは貴側ピーク電位では M_6C 炭化物の溶解が生じていることを示している。

以上検討してきたように、分極曲線の貴側ピークは材料中の Mo 富化炭化物 M_6C の溶解によるもので、 ΔI_b 値は M_6C 析出量を反映した値であることが明らかである。

4・2 分極法による材料劣化評価

ラーソン・ミラー・パラメータを横軸として各試料の ΔI_b 値を示したものが Fig. 10 である。人工時効材、実プラント抜き取り材を含めて同一のラインで整理され、 ΔI_b 値は材料の時効程度をよく表現していると考えてよい。このことから、分極計測によって ΔI_b 値を求め、この線図を用いることによって実機材のラーソン・ミラー・パラメータ値を推定可能である。さらに、

Fig. 7. EDS spectrum of carbides, (a) Mo-Fe rich carbide and (b) Fe-Cr rich carbide.

Fig. 8. X-ray diffraction of electrolytic extraction residue of S-3 specimen.

使用時間から測定部材の使用温度が精度よく推定できる。

ところで、モリブデン富化炭化物である M_6C の析出・粗大化に伴って、固溶強化元素であるモリブデンの母地中濃度の低下および微細分散炭化物 Mo_2C の減少が生じ、鋼の軟化・クリープ強度の低下が生じる^{1),5)}。また、詳細な機構は明らかにされていないが、粗大モリブデン炭化物がぜい化要因となることが示唆されている¹⁾。これらのことから、 M_6C 析出量を反映する ΔI_b 値は材料の軟化、クリープ損傷および炭化物誘起ぜい化程度と強い相関を持つことが期待される。

$\Delta FATT$ と ΔI_b の関係を Fig. 11 に示す。なお、各

Fig. 9. Anodic polarization curve of electrolytic extraction residue of S-3 specimen.

Fig. 10. A relationship between ΔI_p and L.M.P.

試料の破壊様式は粒内へき開であり、FATT 上昇は粒界偏析焼もどしぜい化ではなく、炭化物に誘起されたぜい化であると判断された。Fig. 11 は M_6C とぜい化の因果関係を表現しているものと考えられ、同図を用いて材料の炭化物誘起ぜい化の程度を非破壊的に検出・評価し得ると考えられる。Fig. 12 には各試料の新材を規準とした硬度の変化量 (ΔHv) と ΔI_p の関係を示す。同図に示される通り ΔHv - ΔI_p 間に良い相関関係が認められるのでこの関係を規準として実機材の軟化程度を非破壊的に推定できる。

また、 M_6C の析出とクリープ損傷の間の相関性については、これまで以下のような報告がなされている。佐田らは、 M_7C_3 型および $M_{23}C_6$ 型炭化物と M_6C 型炭化物の相対量の変化からクリープ破断寿命消費率

Fig. 11. A relationship between ΔI_p and $\Delta FATT$.

Fig. 12. A relationship between ΔI_p and ΔHv .

を推定できると述べている。さらに、増山らは⁹⁾ CMA 法を用いて M_6C の析出状態に起因する Mo の濃度スペクトル変化をおのおの損傷度の異なる実機使用材について求め、 Mo 濃度スペクトルの各係数とクリープ破断試験による寿命消費率との間により相関関係を得ている。これらの結果は計測方法こそ異なるが、いずれも M_6C の析出を定量化することによってクリープ損傷の評価が可能であるとするものである。これらの報告を踏まえれば、 ΔI_p 値によるクリープ損傷の評価が可能になることが期待され、今後クリープ試験材についての ΔI_p 計測を含めてさらにデータの蓄積が必要である。

5 結 言

電気化学的分極手法を用いたクロム・モリブデン銅の炭化物粗大化の非破壊的定量評価法を開発した。得られた結果を要約して以下に示す。

(1) 本方法は、材料の Na_2MoO_4 水溶液中での分極計測により得られる貴側電流密度ピーク値 (ΔI_p 値) によって材料の劣化度を評価するものである。 ΔI_p 値は材料中の粗大化炭化物 M_6C の選択的溶解反応量に対応した値であり、 ΔI_p 値は M_6C 析出量を反映している。

(2) モリブデン富化炭化物 M_6C 量を反映した値で

ある ΔL_b 値は同時に粒内モリブデン濃度の低下を表現していると考えられる。今回計測された試料において ΔL_b 値は軟化量と良い相関性を示した。この関係を規準として実機材の軟化程度を非破壊的に推定できる。

(3) FATT の上昇は ΔL_b 値の増加と良い対応が見受けられた。このことは、 M_6C の析出・粗大化がぜい化要因となること、さらに、分極計測による炭化物誘起ぜい化の検出の可能性を示唆するものである。

(4) 計測された ΔL_b 値とラーソン・ミラー・パラメータの関係は人工時効材・実機使用材を含めてほぼ一本のラインで整理できる。すなわち ΔL_b 値を計測し、この関係を用いることによって材料のラーソン・ミラー・パラメータ値が推定でき、さらに使用時間から使用温度が推定可能である。

本供試材のうち、実機抜き取り材および時効材については、それぞれ東北電力(株)応用技術研究所斎藤喜久主管研究員および東北電力(株)火力部、(株)パブコック日立より提供をいただいた。研究の遂行にあたっては、東北大学工学部 4 年生岩渕義昌君の熱心な協力を得た。また、本研究の一部は文部省科学研究補助金試験研究(課題番号 62850017)によって実施されたものである。付記して謝意を表す。

(平成元年12月7日 高温強度シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) N. S. Cheruvu, Metallurgical Transaction, **20A**, 87 (1989).
- 2) F. Masuyama, N. Nishimura and K. Setoguchi, Int. Conf. on Creep of Engineering Materials and Structures, Swansea, UK, p. 879 (1987).
- 3) 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, **261**, 39 (1984).
- 4) 八重樫彰, 松尾憲之助, 慮 友紹, 庄子哲雄, 高橋秀明, 非破壊検査, **37**, 79 (1988).
- 5) J. D. Baird, A. Jamieson, R. R. Peterson and R. C. Cochrane, Proc. Conf. on the Creep Strength in Steel and High Temperature Alloys, Sheffield, Metals Society, London, p. 207 (1973).
- 6) 神森大彦, 田口 勇, 小野昭紘, 日本金属学会誌, **33**, 403 (1969).
- 7) 科学技術振興調整費研究「構造材料の信頼性評価技術の開発に関する研究」高温強度ワーキンググループ, 高温損傷評価システム (1988).
- 8) 佐田哲朗, 南篠房幸, 増山不二光, 西村宜彦, 三菱重工技報, **24**, 255 (1987).
- 9) 増山不二光, 西村宜彦, 日本金属学会会誌, **27**, 287 (1988).

書 評

“表 面 の 科 学”

筏 義 人 (著)

(1990年, 産業図書(株)発行, B 6 判, 210ページ, 1600円)

すべての物質, 材料には表面がある。本書は液体の表面から始めて, 最近とくに研究の発展が著しい金属, 高分子, 生体の表面についてその特徴を解説, 紹介したものである。

第1章では, はじめに表面とは何か, 表面にはどのようなものがあるかについて述べてあり, 本書の枠組を記している。次いで, 第2章では物質の基本となる原子と分子の表面について述べ, 物質の表面を理解するためには分子表面の電子のふるまいを知ることの重要性を述べている。第3章には液体の表面とコロイド化学について記してあるが, ここでは主に表面科学の始まりと歴史を書いてあり, 学生時代に化学を専攻した英国のサッチャー首相のコロイドに関する論文を載せてあるのも興味深い。第4章では金属について, 表面の構造と性質, 表面での反応, 表面の改質など, 第5章では高分子表面での濡れと付着・接着の仕組み, 表面の硬さ, 帯電とその防止について, それぞれの物質を構成する原子や分子の特徴に触れながら説明している。第6章では, 生体の表面について, まずタンパク質の表面に触れたのち, 生物の増殖に必要な細胞の融合と接着に果たす生体表面の役割について述べたあと, 生体の情報伝達のレセプターとして重要な役割を果たす細胞膜表面について多くのページをさいているほか, さらに人工のレセプターへの可能性に話が及んでいる。

かなり性格が違いくつかの物質について, それらの特徴を抽出して執筆するのは難しいことであると思うが, 分かりやすく書かれている。多少の物理, 化学, 生物学の基礎知識は必要であるが, 比較的気楽に読める入門書である。

(京都大学農学部 佐道 健)