蒸気タービン車室の経年ぜい化の非破壊評価法[†]

角 屋 好 邦* 後 藤 徹** 武 井 真 男***
春 木 仁 朗**** 生 野 健***** 吉 村 巧 治*****

Nondestructive Evaluation of Temper Embrittlement in Turbine Casing Steels

by

Yoshikuni KADOYA*, Toru GOTO**, Mao TAKEI***

Nirou HARUKI****, Takeshi IKUNO*****

and Kouji YOSHIMURA*****

In order to develop a nondestructive method of evaluating embrittlement for turbine casing steels, a study was conducted using lab-charged P-doped steels. P-doped steels showed evident embrittlement due to segregation of P at grain boundaries. The chemical etching test used was found to be a very good measure of embrittlement for casing steels. There was a good correlation between the width W of the etched grain boundary measured by the penetration of replicas and $FATT$. The correlation between W and $FATT$ was also recognized for the samples taken from long-term-serviced casings. Multiple regression analysis was conducted in order to express $FATT$ using W and other variables which are known or nondestructively measurable. The regression equation obtained gave an estimate of the actual $FATT$ with the scatter of $\pm 20^\circ\text{C}$. On the basis of this result a nondestructive evaluation method of temper embrittlement for turbine casing is proposed.

Key words: Temper embrittlement, Life prediction, Nondestructive evaluation,
Steam turbine casing, Chemical etching test,
Replication technique, Regression analysis

1 緒 言

蒸気タービンプラントの中には、既に運転時間で10万時間を超えるものも多く、その数は今後急速に増加する見通しである。そのため最近では長期間使用したプラントの経年部材の寿命評価に関する問題が注目され始め、各方面でこの種の研究が盛んである。このうち、蒸気タービンプラントに用いられている低合金鋼の経年劣化のひとつに長期間使用による焼戻しぜい化（以下、経年ぜい化と称する）がある。低合金鋼の焼もどしぜい化そのものは古くからの問題であるが、この焼もどしぜい化はぜい性破壊に結びつくために、最近では上述した背景から経年ぜい化の非破壊的検出法に関する研究が盛んである。

Table I は提案されている各種の方法を示したもの

であり、現時点における焼もどしぜい化の検出の可能性を、実施済み (Dem.)、可能性有り (Poss.) および可能性なし (Imposs.) 等と分類して示した。この表のなかで、微小衝撃試験法およびオージェ電子分光分析法はぜい化の定量化としては直接的であるが、小片を切出して試験しなければならず、実機への適用としては難点がある。また、渦電流法およびバルクハウゼンノイズ法の電磁気的手法は、検出精度に限界があり、かつ検出内容も不純物元素の粒界偏析以外にも粒内の組織変化等も同時に検出している可能性があり、両者を区別して検出することは難しいなどの問題点がある。その中で可能性のある手法は、Table I に示すように化学腐食法および分極試験法と非常に限られている。しかも、後者の Cr-Mo-V 鋼を対象として提

[†] 原稿受理 平成4年2月25日 Received Feb. 25, 1992

* 三菱重工業(株)技術本部高砂研究所 〒676 高砂市荒井町新浜, Takasago R&D Center, Mitsubishi Heavy Indust. Ltd., Arai-cho, Takasago, 676

** 正 会 員 三菱重工業(株)技術本部高砂研究所 〒676 高砂市荒井町新浜, Takasago R&D Center, Mitsubishi Heavy Indust. Ltd., Arai-cho, Takasago, 676

*** 三菱重工業(株)高砂製作所 〒676 高砂市荒井町新浜, Takasago Machinery Works, Mitsubishi Heavy Indust. Ltd., Arai-cho, Takasago, 676

**** 関西電力(株)宮津エネルギー研究所 〒626 宮津市小田宿野, Miyazu Energy Res. Center, Kansai Elect. Power Co. Inc., Odajukuno, Miyazu, 626

***** 関西電力(株)総合技術研究所 〒661 尼崎市若王寺, Tech. Res. Center, Kansai Elect. Power Co. Inc., Wakaoji, Amagasaki, 661

Table I. Nondestructive methods of evaluating temper embrittlement.

Approach	Testing method	Temper embrittlement	Ref.
Chemical	Chemical etching test	Dem.	(8), (9), (10)
	Auger analysis	Dem.	(5)
Electro-chemical	EPR test	Poss.	(11)
	ECP test	Poss.	(12)
Electro-magnetic	Eddy-current test	Imposs.	(6)
	Barkhausen noise analysis	Prob. imposs.	(7)
Mechanical	Small punch test*	Dem.	(4)

Dem.: demonstrated, Poss.: possible, Imposs.: impossible.

Prob.: probably.

*: destructive test.

唱されている分極試験法^{(11), (12)}については有効性は確認されているものの、精度上および実用上の点からはそれら手法にも限界があるのが現状である。前者の化学腐食法⁽¹⁰⁾は、焼もどしぜい化をうけた鋼の粒界がピクリン酸中で優先的に腐食されることおよびその選択的腐食がPなどの不純物元素の粒界偏析と対応していることを利用したもので、ロータ材ではViswanathanら⁽¹⁰⁾によるNi-Cr-Mo-V鋼および著者らによるCr-Mo-V鋼^{(8), (9)}で成功した例がある。すなわち、著者らは先に、これまでNi-Cr-Mo-V鋼において評価方法までも含めて成功している化学腐食法を高温のロータ材であるCr-Mo-V鋼にも適用を図り、Cr-Mo-V鋼の高温ロータについて化学腐食法と製造記録データという非破壊的手法により経年ぜい化後の破面遷移温度（以下FATTと略称する）を推定する方法を提案した^{(8), (9)}（以下前報と呼ぶ）。

一方、蒸気タービンプラントの安全性確保のためには上に述べたロータ材の他にも高温部品である車室材の経年ぜい化の非破壊的評価も重要である。車室材は、いずれも鋳鋼品であり、2¼Cr-Mo 鋳鋼および1¼Cr-Mo 鋳鋼などが広く用いられている。これら鋼種を対象とした経年ぜい化の非破壊的評価法は現状では

最適なものは見当たらないが、前報^{(8), (9)}にて、ロータ材であるCr-Mo-V鋼について化学腐食法を用いて非破壊的に経年ぜい化後のFATTを推定する方法が開発されており、この方法が車室材にも適用できるものと考えられる。

そこで、本研究では蒸気タービン車室材の経年ぜい化の非破壊評価法を確立することを目的として以下のように検討した。まず、2¼Cr-Mo鋼を基準にしてPの添加量を変化させた系統的な実験室溶解材を作製した。これら実験室溶解材を用いて前報^{(8), (9)}にて最適とした化学腐食法を適用しその検出能と検出内容を検討した。つぎに、それら結果を踏まえて実験室溶解材の他にも実機車室材の試験片を加えて、FATTをぜい化の指標にとり、このFATTと化学腐食法による検出パラメータの関係を調べた。さらに、前報^{(8), (9)}の知見をもあわせて非破壊的に車室材の経年ぜい化後のFATTを推定する方法について検討した。

2 供試材および実験方法

2.1 供試材

ぜい化模擬材としてTable IIに示すようなP含有量を意図的に変化させた化学組成の実験室溶解材を作製した。いずれも50 kgの真空溶解炉により溶製し、

Table II. Chemical composition and heat treatment of laboratory-charged steels.

Lab charge	Chemical composition (wt. %)										Note
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Sn	
G	0.12	0.23	0.56	0.008	0.005	0.0	2.28	0.87	0.0	0.004	Standard
H	0.12	0.26	0.56	0.089	0.006	0.0	2.31	0.93	0.0	0.005	P-dope
I	0.14	0.27	0.52	0.458	0.007	0.0	2.32	0.91	0.0	0.210	P+Sn dope
J	0.12	0.23	0.56	0.107	0.004	0.0	2.29	0.89	0.0	0.004	P-dope

Heat treatment.

1) As-received: AR
quench; 930°C×2 h
temper; 710°C×2 h

2) Step cooling: SC
ref. (13)
594°C×1 h
538°C×15 h
524°C×24 h
496°C×48 h
468°C×72 h
furnace cool

3) Long-term aging: LA
450°C×10⁴ h

4) Long-term aging: LA
575°C×10⁴ h

Table III. Chemical composition and history of casings investigated.

Casing	Chemical composition (wt. %)										Operating history
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Sn	Time in service (h)
Casing A	0.11	0.50	0.64	0.013	0.018	0.16	2.32	0.93	0.02	0.012	118000
Casing B	0.13	0.23	0.54	0.010	0.005	0.0	2.13	0.88	0.02	0.005	0
Casing C	0.11	0.81	0.90	0.012	0.017	0.08	0.52	0.92	0.26	0.009	173000
Casing D	0.26	0.34	0.70	0.016	0.008	0.24	1.17	0.99	0.02	0.023	173000

厚さ 65 mm の板状に鍛造した。これを幅 30 mm, 長さ 130 mm の寸法に細分切断し, 現用の車室の肉厚部に相当する調質処理を施した。これを受入れまま材 (AR) とした。さらに, 上記の調質処理終了後にステップクーリング処理 (SC) および 2 種類の異なる温度で長時間加熱処理 (LA) を付与したぜい化処理材を作製し, 以下の実験に供した。調質処理, ステップクーリング処理および長時間加熱処理条件は Table II に示すとおりである。なお, Sn 含有量を意図的に変化させた実験室溶解材は, I だけであるが, これは, 前報^{(8),(9)}の知見より Cr-Mo 鋼の焼もどしぜい化に及ぼす Sn の影響は小さいとみなして, Sn 含有量を系統的に変化させた化学組成の実験室溶解材の作製および検討は省略した。

また, 経年ぜい化後の FATT 推定の検討には, 上記の実験室溶解材の他に 1 種類の製造時車室および 3 種類の廃却車室のあわせて 4 種類の実機車室の各位置から採取した試験片を用いた。これら実機車室の化学組成および使用時間を Table III に示す。

2・2 シャルピー衝撃試験および金属組織試験

前節の供試材から V ノッチシャルピー衝撃試験片を採取し, 衝撃試験を行って FATT を決定した。衝撃試験後の試験片は硬さ測定, 結晶粒度測定およびオージェ電子分光分析に供した。

2・3 化学腐食法による検出能および検出内容の検討

Table II に示した供試材を用いて, 非破壊手法として Table I の中から前報^{(8),(9)}で最適とした化学腐食法をとりあげて下記の要領で試験を行った。それらの結果に基づき, Table III に示した実機車室の試験片も供試材に加えて, 同じ要領で試験を行い FATT と検出パラメータの関係を調べた。

衝撃試験後の試験片の表面を金属組織観察用に研磨し, 化学腐食試験に供した。本方法は, ピクリン酸水溶液系腐食液で旧オーステナイト粒界を選択的に腐食後, レプリカ採取を行い粒界腐食度から FATT を推定する手法である。なお, Cr-Mo-V 鋼, Ni-Cr-Mo-V 鋼および Ni-Cr 鋼において粒界腐食度と P の粒界偏析量の間には良い対応関係があることは確認されている。また, 前報^{(8),(9)}で述べたように計測上の問題点と

しては, 精度上の観点から極力腐食条件を一定に保つことが不可欠であり, 腐食速度を早めるために腐食液温を室温から 50~60°C に上げるとともに, 腐食時間の制限が正確にできるような腐食装置を試作した。前報^{(8),(9)}に示した装置を用いて, 液温: 50~60°C および腐食時間: 3 min の腐食条件で試験した。さらに, レプリカ採取後の粒界腐食度の定量化については, 前報^{(8),(9)}と同様に粒界腐食溝幅を採用することとした。具体的にはレプリカの SEM 観察により, 粒界腐食溝幅を画像処理装置を用いて求めた。

3 実験結果

3・1 シャルピー衝撃試験および金属組織試験

実験室溶解材についてシャルピー衝撃試験により求めた FATT を P 含有量で整理して, Fig. 1 に示す。ここで, 白印は受入れまま材, 黒印はステップクーリング処理材, 半黒印は長時間加熱材を示し, これら符号の説明には例として丸印を用いた (以下 Fig. 3 および Fig. 5 同一表示) が, 符号の形状が同じものは同じヒートを示す。また, 同図には結晶粒度および硬さの測定結果を併記した。この図から, FATT は P 含有量の増加にほぼ比例して上昇することが認められた。また, ステップクーリング処理材および 450°C×10⁴

Fig. 1. Comparison of embrittlement behavior of P contents and heat treatment.

Fig. 2. Scanning electron micrograph of typical intergranular fracture surface.

Fig. 3. Correlations between *FATT* versus P and Sn on grain faces measured by AES.

h 長時間加熱材の *FATT* は受入れまま材のそれに比べて大きいことが認められた。一方、実験室溶解材および実機車室材の走査型電子顕微鏡で粒界破面が検出された例を Fig. 2 に示す。さらに、これら粒界表面における P 元素の相対ピーク強度比と *FATT* の値の関係を Fig. 3 に示す。また、同図には Sn 元素の相対ピーク強度比の値を符号の下に併記した。これより、2 1/4Cr-Mo 鋼および 1 1/4Cr-Mo 鋼の経年ぜい化現象は、^{(8), (9)} 前報の Cr-Mo-V 鍛鋼と同様に P 元素の粒界への偏析が主たる要因であり、Sn あるいはその他

の不純物元素はあまり影響しないことが示唆される。

3・2 化学腐食法による検出能および検出内容

化学腐食試験後のレプリカの SEM 観察による表面状況の例を Fig. 4 に示す。写真から明らかなように、明瞭な粒界の選択的腐食が認められる。オージェ分析の結果により主に P 元素が粒界に偏析していることが確認されていることから、^{(8), (9)} 本方法による粒界の選択的腐食は、前報

の Cr-Mo-V 鍛鋼と同様に P の粒界偏析と対応しているものと考えられる。Fig. 4(b) に示すようなフェライト/フェライトの結晶粒界に着目し、任意の観察視野での粒界腐食溝幅の寸法を求めた。これらの数値の平均した値を粒界腐食溝幅として用い、この値と *FATT* の関係を調べた。その結果を Fig. 5 に示すが、

Fig. 5. Correlation between *FATT* and width of penetration from replica in chemical etching test for laboratory-charged steels.

両者の間にはばらつきはあるものの良い対応関係が認められた。

4 経年ぜい化の非破壊推定法

4・1 粒界腐食溝幅と *FATT* の関係

前章において、車室材の非破壊手法による *FATT* の検出法としては前報の^{(8), (9)} ロータ材と同様に化学腐食法が可能性のあることを示した。そこで、Table III に示した実機車室の試験片も供試材に加えて、粒界腐食溝幅と *FATT* の関係を調べた。その結果を、Fig. 6 に示す。Fig. 5 と同様に実験室溶解材および実機車室材の試験片いずれの場合も一定の対応関

Fig. 4. Scanning electron micrograph showing intergranular attack morphology after chemical etching test.

Fig. 6. Correlation between *FATT* and width of penetration from replica in chemical etching test for laboratory-charged steels and casings.

係があることが知られる。この関係はほぼ同じ傾きのバンドで整理可能である。しかしながら、この図からわかるように、同じ粒界腐食溝幅であっても Casing C および D の 1 1/4 Cr-Mo 鋼の実機車室材のデータは 2 1/4 Cr-Mo 鋼の実機車室材および実験室溶解材のデータよりも大きな *FATT* を示す。この原因のひとつとして、P の粒界偏析量ばかりでなく化学組成および硬さ等の製造時の初期特性の違いが考えられる。実際、低合金鋼の経年ぜい化の非破壊推定法として、この点を考慮して検討した報告も多い^{(8), (9)}。そこで、前報と同様な観点に立ち、次節において製造時の初期特性を入れた重回帰分析による検討を試みた。

4.2 重回帰分析による *FATT* 回帰式の提案

Fig. 6 の粒界腐食溝幅 *W* と *FATT* の関係から、前報と同様に下記式 (1) の様な回帰式を想定した。

$$FATT = a \cdot W + \sum b_i \cdot X_i \quad (1)$$

ここで、*a* は Fig. 6 からわかるように実験室溶解材および実機車室材の種類に依存しない係数としてよい。また、*X_i* は製造時の初期特性要因であり、*b_i* はその

係数である。すなわち、*W* と *FATT* の関係は平行な直線群となる。

つぎに、*X_i* の候補としては化学組成の他にも硬さおよび結晶粒度番号などがある。これらが *FATT* と関連することは多くの報告で認められている。さらに、ぜい化の度合を示すパラメータとして従来から良く知られている J-factor^{(15)~(17)} : $(P+Sn) \cdot (Si+Mn) \times 10^4$ を *X_i* の候補に加えた。

以上、式 (1) を決定するための因子に *W* と化学組成 (C, Si など)、硬さ (Hv)、および J-factor (J) をとりあげ、25 個の個々の解析用データを試料として採用し、後述するパラメータで重回帰分析を行った。まず、*FATT* と各変数との相関性をみるために相関係数 γ で整理した結果を Table IV に示す。本研究の解析用データの範囲では *W*, Si, Mn などが比較的強い相関性を有している。これら結果は、経年ぜい化に関する従来の知見とも良く対応している。ここでは前報の結果に基づき、*W*, Hv, Si, Mn, P, Cr, Sn, J-factor の各変数を採用して回帰式を求めた。

それら結果を Table V に示すが、前報^{(8), (9)} のロータ材の場合に導出した回帰式の重相関係数および標準偏差ともほぼ同じ分析結果が得られた。したがって、上記の変数による回帰式を採用することとし、*FATT* 推定式として次式 (2) を導出した。

$$FATT = a \cdot W + b_1 \cdot Hv + b_2 \cdot [Si] + b_3 \cdot [Mn] + b_4 \cdot [P] + b_5 \cdot [Cr] + b_6 \cdot [Sn] + b_7 \cdot J\text{-factor} + b_8 \quad (2)$$

ここで、*W* は粒界腐食溝幅 (μm)、*Hv* は硬さ (Hv)、[Si], [Mn], [P], [Cr], [Sn] は各元素含有量 (wt %), J-factor は $([P] + [Sn]) \cdot ([Si] + [Mn] \times 10^4)$ である。また、*a* = 146, *b₁* = -0.134, *b₂* = -304, *b₃* = -320, *b₄* = -8779, *b₅* = -76, *b₆* = -8826, *b₇* = 1.113, *b₈* = 339.7 である。

Fig. 7 は式 (2) による *FATT* の推定値と *FATT* の実測値を比較したもので実験室溶解材および実機車室材にかかわらず ±20°C 以内で実測値を推定していることが認められる。

以上のことから上述の方法をまとめて Fig. 8 に示す。

Table IV. Correlation coefficients between *FATT* and individual variables.

Correlation coefficient	Factor													
	W	Hv	G. S.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Sn	J
γ_{FATT}	0.66	0.28	0.21	0.26	0.51	0.58	0.19	0.36	0.45	0.48	0.58	0.44	0.21	0.24

Table V. The results of multiple regression analysis.

Method	Factor														Multiple correlation coefficient (γ)	Coefficient of determination (γ^2)	Standard deviation
	W	Hv	G.S.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Sn	J			
Standard	○	○			○	○	○			○			○	○	0.953	0.907	17.2

Fig. 7. Comparison between measured values of *FATT* and predicted values of *FATT* using the present method.

Fig. 8. Estimation procedure of *FATT* using the present method.

まず、解析計算および経年劣化調査の結果を参考にし、評価対象箇所を選定する。続いて計測箇所について化学腐食試験を実施し、その後レプリカ採取を行い粒界腐食溝幅 W を求める。さらに化学組成の製造記録データおよび硬さなどの経年劣化調査データをあわせて、*FATT* 回帰式に入力して最終的に *FATT* の推定を行う手法である。これより、蒸気タービン車室材の経年ぜい化の非破壊評価が可能となる。

5 結 言

蒸気タービン車室材の経年ぜい化の非破壊評価法を確立することを目的として、 P の添加量を変化させた系統的な実験室溶解材を作製して、化学腐食法を適用しその検出能と検出内容を検討した。さらに、それら結果を踏まえて実験室溶解材以外にも実機車室材の試験片を加えて、*FATT* と化学腐食法による検出パラメータの関係を調べ、経年ぜい化後の *FATT* を推定する方法について検討した。得られた結果は次のとおりである。

(1) 従来 $Ni-Cr-Mo-V$ 鋼および $Cr-Mo-V$ 鋼において成功している化学腐食法は、車室材である $2\frac{1}{4}Cr-Mo$ 鋳鋼および $1\frac{1}{4}Cr-Mo$ 鋳鋼にも適用可能で

ある。また、 $2\frac{1}{4}Cr-Mo$ 鋳鋼および $1\frac{1}{4}Cr-Mo$ 鋳鋼を対象とした本方法による粒界の選択的腐食はオージェ電子分光分析の結果から主に P の粒界偏析を検出しているものと考えられた。

(2) (1) の結果から、化学腐食法をとりあげて粒界腐食溝幅と *FATT* の関係を調べた結果、実験室溶解材および実機車室材いずれの場合も良い対応関係のあることが明らかとなった。

(3) さらに、粒界腐食溝幅の他に硬さおよび化学組成などの製造時の初期特性を考慮して、実験室溶解材および実機車室材をあわせて重回帰分析を試みた結果、 $\pm 20^\circ C$ 以内で *FATT* の実測値を推定しうる回帰式を導出した。

(4) 以上のことから、蒸気タービン車室材について化学腐食法と製造記録データという非破壊的手法により経年ぜい化後の *FATT* を推定する方法を提案した。今後は、本方法を実機に適用し、その有効性を検証するとともに、さらに多くのデータを蓄積してゆく予定である。

終わりに、本研究で用いた $1\frac{1}{4}Cr-Mo$ 鋳鋼の車室材料は中部電力(株)電力技術研究所より御提供いただいたものである。ここに附記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 岸 輝雄, 大友 暁, 横井 信, 鉄と鋼, **71**, 1077 (1985).
- 2) 新谷紀雄, 鉄と鋼, **73**, 1089 (1987).
- 3) C. J. McMahon, ASTM STP407, 127 (1968).
- 4) 竹田頼正, 高野勇作, 藤田明次, 後藤 徹, 材料, **45**, 1178 (1988).
- 5) O. Zhe, W. Yu-Qing, S. C. Fu, D. H. Genter and C. J. McMahon, EPRI Report CS-3248 (1982).
- 6) W. G. Clark and W. R. Junker, Materials Evaluation, **43**, 1546 (1985).
- 7) J. Kameda and R. Ranjan, Acta metall., **35**, 1527 (1987).
- 8) 角屋好邦, 後藤 徹, 武井真男, 春木仁朗, 生野 健, 西村勇作, 日本機械学会論文集, A-57, 1085 (1991).
- 9) Y. Kadoya, T. Goto, M. Takei, N. Haruki, T. Ikuno and Y. Nishimura, JSME Int. J., **35**, 226 (1992).
- 10) R. Viswanathan, S. M. Bruemmer and R. H. Richman, ASME Journal of Engineering Materials and Technology, **110**, 313 (1988).
- 11) S. M. Bruemmer, Corrosion, **42**, 180 (1986).
- 12) K. Saito, K. Kimura, M. Muramatsu and M. Kashiwaya, EPRI Fossil Plant Inspection Workshop (1986) San Antonio.
- 13) D. L. Newhouse and H. G. Holtz, ASME STP407, 106 (1967).
- 14) 小倉次夫, 牧野彰宏, 増本 健, 日本金属学会誌, **45**, 1093 (1981).
- 15) L. K. Tu and B. B. Seth, Metals Technology, March, 79 (1978).
- 16) 木村和成, 犬飼隆夫, 斎藤 潔, 粕谷英夫, 材料, **38**, 175 (1989).
- 17) R. Viswanathan and S. Gehl, EPRI Conference Plant Maintenance Technology (1989) Houston.
- 18) Y. Murakami, T. Nomura and J. Watanabe, ASTM STP755, 383 (1982).