3.5%NiCrMoV 鋼の 403K 水中での
粒界応力腐食割れ感受性の強度依存性[†]

伊 東 眸*

Strength Dependence of Intergranular Stress Corrosion Cracking
Susceptibility on 3.5%NiCrMoV Steel at 403K

by

Hitomi ITOH*

Rotors and discs used in low-pressure turbines must be made of a material possessing high strength, high toughness and be capable manufacturing of extremely large components. For these reasons, 3.5% NiCrMoV steel is widely used. It has been previously reported that intergranular stress corrosion cracking in this material is initiated in wet deaerated steam when the temperature reaches approximately 400 K. As no rotor and disc material with high strength and high toughness that can serve as a substitute for 3.5 NiCrMoV steel has been found, efforts to resolve this problem have been conducted to reduce material strength to lower the susceptibility to stress corrosion cracking.

The purpose of this study was to elucidate a relationship between material strength and intergranular stress corrosion cracking susceptibility. SSRT was performed in a neutral atmospheric environment at a test temperature of 403 K. The results were as follows :

(1) The SSRT found that, as the 0.2% offset strength decreased, the area of the intergranular fracture was reduced. For the test specimen with an 0.2% offset strength of 777 MPa, only a tiny intergranular fracture was observed ; at 0.2% offset strengths of 697 MPa and below, cracking disappeared completely. (2) From the precipitation status of the two carbides M_3C and M_7C_3 precipitated at the grain boundaries, it was found that the disappearance of the M_3C carbide coincided with the disappearance of the intergranular fracture. From this observation, it is thought that differences in composition of these carbides have an effect on the susceptibility of 3.5% NiCrMoV steel to stress corrosion cracking. (3) It was confirmed that the M_3C carbide disappears when the 0.2% offset strength is approximately 700 MPa or below, and that these materials achieve the target value for increased resistance to intergranular stress corrosion cracking in neutral environments.

Key words : IGSCC, 3.5NiCrMoV steel, SSRT, Low pressure turbine

1 緒 言

大容量の低圧タービンのロータおよび円板に使用される鋼は、大型材が製造可能で且つ高強度・高じん性が必要されることから 3.5%NiCrMoV 鋼が多用されている。ところが、1970 年代の後半に米国で温度約 400K の湿り蒸気中で粒界応力腐食割れが発生し、それ以来、原因・対策に係わる多くの検討が行われ、これらの結果から、3.5%NiCrMoV 鋼は遊離アルカリの濃縮によるものではなく脱気純水中で SCC が発生すること、合理的な定検間隔を設定するためにき裂進展速度等が把握されてきた。^{1)~5)} 一方、材料の対策として 3.5%NiCrMoV 鋼に替わる高強度・高じん性を持つ代替のロータ・円板材は見当たらない。しかし本鋼は焼もどし条件により材料強度を変えることができることから、SCC 感受性を低くすることにより、長期に健全使用することが可能と考えられるようになってきた。

そこで、SCC 感受性と材料強度の相関を把握することを目的に、温度 403K の中性雰囲気下⁶⁾で、SSRT 試験により 3.5%NiCrMoV 鋼の SCC 感受性について検討した。

2 実験方法

2・1 供試材

供試材に使用したのは、実タービンの円板用に真空カーボン脱酸・とりべ精練により溶製され、外径約 2700mm、厚み約 700mm に鍛造された 3.5%NiCrMoV 鋼であり、その化学成分を Table I に示す。この円板外形の一部から約 200mm 角で長さ 400mm の 5 つを切出し、1123K にて焼入れ後、強度レベルを変える目的で 853K から 908K で焼もどして供試材とした。供試材の機械的性質を Table II に示すが、0.2% 耐力は 652MPa から 952MPa である。各供試材の金属組織は Fig. 1 に示すようにいずれも焼もどしペーナイト組織を呈しているが、焼

Table I. Chemical composition of test material.

(mass %)								
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
0.26	0.07	0.30	0.005	0.002	3.30	1.54	0.35	0.09

† 原稿受理 平成 13 年 6 月 7 日 Received June 7, 2001

* 正 会 員 三菱重工業(株)高砂研究所 〒676-8686 高砂市荒井町新浜, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Arai-cho, Takasago, 676-8686

Fig. 1. Microstructure of test materials.

Table II . Mechanical properties of test materials.

0.2% offset strength MPa	Tensile strength MPa	Elongation %	R.A. %	Temper
952	1043	19.9	70.9	853K×20h
853	958	21.9	71.8	868K×20h
777	894	25.1	74.2	878K×20h
697	812	25.4	75.8	888K×20h
652	754	28.6	76.3	908K×20h

Fig. 2. Test specimen.

もどし温度が高くなるに従い、前オーステナイト粒界（以下粒界と略称する）が明瞭になる傾向を示している。

2・2 試験要領

SCC 感受性の把握には各種の試験方法があるが、ここでは比較的短時間で試験できる SSRT 試験を選定した。試験温度は上述したように低圧タービンの湿り蒸気となる概略温度の 403K とした。

試験溶液には、酢酸および酢酸ナトリウムの緩衝溶液を用い、中性 (pH_{403K}5.93) 環境に近い pH_{403K}6.0 に設定した。添加した溶質量は CH₃COONa10⁻²M+CH₃COOH 10⁻³M である。

試験片の寸法形状を Fig. 2 に、使用した試験機の概要を Fig. 3 に示す。引張速度は本試験機で設定できる最も遅い 1.67×10⁻⁶ mm/s、歪み速度は 8.3×10⁻⁸/s に設定した。試験後は SEM により破面を観察した。

3 結 果

SSRT 試験の伸び・荷重曲線を Fig. 4 に示す。供試材の強度が高くなるに従い、最高荷重は高くなる。しかしながら、伸びは 5 つの試験片でいずれも約 4mm 程度あ

Fig. 3. Test apparatus.

Fig. 4. Chart of SSRT.

り、材料強度に伴う変化はごくわずかであった。通常 SSRT 試験で利用している延性の変化では整理できないため、破断後の粒界破面（ベイナイト組織では前オーステナイト粒界で破断したものを粒界破面と称している）を SEM により観察した。粒界破面率の測定精度・感度は 1% 程度であり、今回の結果では 952MPa の供試材以外は 1% 未満であったため、粒界破面の有無により SCC 感受性を判断した。粒界破面の面積が最も大きな観察例を Fig. 5 に示すが、SCC 破面自体は外周に散在しているだけであり、占有面積は非常に小さい。そこで、粒界破面部分を拡大比較して Fig. 6 に示す。この結果、0.2% 耐力が低くなるほど粒界破面面積は少なくなり、0.2% 耐力 777MPa の供試材については極くわずか認められるだけであったが、0.2% 耐力 697MPa 以下の 2 供試材では消失していた。

4 考 察

4・1 き裂進展速度に及ぼす材料強度依存性

SSRT 試験はき裂進展を模擬した試験であることから、破面から得られたき裂進展速度を求め、材料強度の依存性を検討した。ここでき裂進展速度の定義として、時間については最大荷重到達時間と考えたが、Fig. 4 から読みとめることは難しいため、Fig. 7 に示すとおりき裂深さを試験時間で除して求めた。また材料強度としては 0.2% 耐力を使用している。粒界破面が得られた 0.2% 耐力 777MPa 以上の供試材の結果から、き裂進展速度の強度依存性を Fig. 8 に示す。この図から、下式が得られた。

$$\ln \frac{da}{dt}_{SSRT} = 1.000 + 0.01\sigma_{0.2} \quad (1)$$

ここで、 da/dt_{SSRT} 、 $\sigma_{0.2}$ はき裂進展速度 (mm/h)、0.2% 耐力 (MPa) をそれぞれ示す。

3.5%NiCrMoV 鋼について、材料強度を含む実機タービンでのき裂進展速度は W. G. Clark ら⁷⁾が下式で報告している。

$$\ln \frac{da}{dt_i} = -4.968 - \frac{7302}{T_R} + 0.0278\sigma_{yk} \quad (2)$$

$\sigma_{0.2}$: 952Mpa pH_T : 6
Temp : 403K $100\mu m$

Fig. 5. Representative fracture appearance after SSRT test.

952 MPa		SCC
853 MPa		SCC
777 MPa		SCC
697 MPa		No SCC
$\sigma_{0.2}$	SEM micrograph	IGSCC

10 μm

Temp : 403K pH_T : 6 E_{corr} 0.1 $\mu m/min$

Fig. 6. SEM micrographs of the specimens with various strengths.

ここで、 da/dt_i 、 T_R および σ_{yk} はそれぞれき裂進展速度 (inch/h)、ランキン温度 (°R) および 0.2% 耐力 (ksi) である。この式では式 (1) との比較ができないため、単位換算して書き換えると下式となる。

$$\ln \frac{da}{dt_i} = -1.733 - \frac{4057}{T} + 0.0403\sigma_{0.2} \quad (3)$$

ここで、 da/dt 、 T および $\sigma_{0.2}$ はそれぞれき裂進展速度 (mm/h)、絶対温度 (K) および 0.2% 耐力 (MPa) である。

今回の試験では、試験温度を一定の 403K としたので、式 (2) および (3) の右辺 1 項および 2 項は定数項となる。

式 (1) と式 (3) を比べると、材料強度の項の係数は前者の結果がやや大きな値になっているが、き裂が発生し

Fig. 7. Crack propagation rate defined in this investigation.

Fig. 8. Crack propagation rate obtained by SSRT in a neutral buffer solution at 403K.

てから進展が終了するまでの時間が明確でないなどの曖昧な点が残る SSRT 試験であることを勘案すれば、有意な差ではないと考えられる。このことから、式 (1) は実機の雰囲気下におけるき裂進展速度に及ぼす材料強度の依存性を示していると見なしてよい。

そこで、再度 Fig. 6 を見ると 0.2% 耐力 697MPa 以下の供試材では粒界破面は得られておらず、777MPa 以上の供試材との間には変化がある。即ち、700MPa 付近を境にき裂進展速度は急激に低下し、実質上き裂が進展しなくなると考えられる。

4・2 SCC き裂進展に及ぼす金属組織の影響

上述したように、700MPa 付近においてき裂進展速度が実質上無視できるしきい値の存在が示唆される。式 (2) は Arrhenius 式の変形であり、この式的前提として粒界析出物の種類が変わるような金属組織的な変化は考慮されていない。したがって、粒界での金属組織が変化すれば、当然ながら式 (2) の成立温度範囲は狭くなる。

本研究で検討した 3.5%NiCrMoV 鋼では粒界で発生する SCC であり、材料強度を変化させる熱処理過程で粒界の金属組織が変わった可能性が高い。

粒界の変化としては、2つの因子が考えられる。1つは粒界への偏析、他方は粒界炭化物の析出である。このうち、粒界への偏析としてこの種合金には焼もどしぜい性となる P 等の濃縮が挙げられる。高アルカリ側の SCC に対しては加速するという結果⁸⁾とその影響は無いという結果⁹⁾と見解が2分されている。一方、中性領域では材料強度ほどの影響は認められない⁴⁾とされていることから、SCC に対する大きな因子とは見なされていない。

2つ目の因子として、粒界炭化物の変化が挙げられる。本供試材はいずれも焼もどしペーナイト組織で粒界・粒内ともに炭化物が析出している。まず、金属組織全体の析出相を把握することとして、得られた結果を Fig. 9 に示す。これは供試材を 5%HCl アルコール溶液で電解抽出し、その抽出残渣を XRD (X-Ray Diffraction) により同定した。同表には対母材抽出比も併示している。これから、0.2% 耐力 952MPa の供試材では 1.1% であったものが、焼もどし温度が高くなり 0.2% 耐力 652MPa のそれでは 3.7% に増加している。析出物のメインピークは 0.2% 耐力 952MPa だけが M_3C であり、試験した全材料強度でのそれは M_7C_3 となっている。しかしながら、これは焼もどしの温度上昇に伴い M_3C が M_7C_3 に変化したと言うよりも、焼もどし温度が高くなるにつれて後者の析出が漸増し、メインピークになったものと考えられる。

そこで、粒内炭化物の影響を除くために抽出レプリカを利用して粒界炭化物の観察とそれらの同定を行った。抽出レプリカは金属組織観察用に鏡面研磨をした後にナイタルでエッチングした面から炭化物を転写・採取した。抽出レプリカの採取過程で析出物が移動することがあるが、前後の粒界にある析出物と形状を確認しながら同定を実施した。粒界の観察例を Fig. 10 に示す。焼もどし温度が高くなるに従い、粒界析出物は粗大化すると共に明瞭になる傾向を示している。粒界析出物として同定されたのは、XRD で検出された M_3C と M_7C_3 の2種類である。この電子線回折および EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) による同定過程で両炭化物の成分に大きな違いが認められた。即ち、両者共に Fe, Cr, Mo から成る炭化物であるが、前者では立方晶系の構造を持ち Fig. 11 に示すように Fe が 75% ~ 95% で主体であるのに対し、後者は斜方晶又は三斜晶系となるため電子線回折でストリークが見られ、成分的にも Cr が主体となるため Fe は 30% ~ 50% となる。Mo はいずれも約 5% で差異はない。

Fig. 12 に示すこれら2つの炭化物の析出状況と SSRT 試験の結果を重ね合わせると、697MPa の供試材で M_3C が若干見られるものの M_3C と粒界破面の消失がほぼ一致している。このことから、この炭化物成分の差が 3.5%NiCrMoV 鋼の SCC 感受性に影響を与えているもの

Fig. 9. XRD results of whole precipitates extracted in 5% HCl solution.

Fig. 10. Representative TEM micrographs of grain boundary.

Fig. 11. Chemical composition of M_3C and M_7C_3 analyzed by EDS.

Fig. 12. Grain boundary carbide distribution of 3.5%NiCrMoV steel.

と考えられる。この場合、母相自体の Cr 量が低い（約 1.5%）ため、Cr が主成分の M_7C_3 の周りでは、オーステナイトステンレス鋼のような Cr 欠乏層を形成するのではない。 M_7C_3 では Cr および Mo を含有するスピネルを形成するのに対し、 M_3C では Fe が多いので耐食性の低い Fe_2O_3 の皮膜しか形成されず、き裂が進展しやすくなっているものと推定される。

4・3 3.5%NiCrMoV 鋼の SCC 感受性

低圧タービンロータおよび円板に使用される NiCrMoV 鋼は ASTM A470 Classes 5,6 and 7 および A471 Classes 1 to 6 に相当材が示されており、材料強度的には 0.2% 耐力 520MPa ～ 1035MPa の間で段階的に規定されている。この材料強度の要求値を満足するため、製造者は最終熱処理時の焼もどし条件（温度・時間）だけで調整するわけではなく、化学成分、特に C 含有量を適正化している。

C 自体は偏析しやすい元素であるため、偏析を軽減するよう精練・造塊・予備熱処理工程で改善がなされてきた。この C 量は概ね 0.2 から 0.3% 程度の範囲にあり、熱処理条件としては別材料として考えられるほど広い可能性がある。このために、上記で得られた試験結果を 3.5% NiCrMoV 鋼全般に適用できるかが課題となる。

最近では円板を複数枚焼嵌めたロータではなく、円板とロータが 1 つになった一体ロータが主体となっているために、円板ならば 1 昼夜程度の焼もどしで終了するのに対し、後者の場合数日間の焼もどし作業となる。この場合、長時間の焼もどしであるため、必然的に C 含有量は低く抑えられることとなる。それ故、CCT 曲線は必然的に変わり、低 C になった分だけベーナイトノーズは遅延し、長時間側に移行するが、ロータの質量が大きくなった分、冷却速度が遅れるので、全体としてみる場合、焼入れ時の金属組織差はなくなる。

しかしながら、焼もどし条件が異なる場合には、材料強度に依存する可能性があるため、手持ちの数種の実機材料から $70 \times 50 \times 15\text{mm}$ の試験材を採取して、1223K からの油冷による焼入れ後、焼もどし条件が材料強度に及ぼす影響を確認した。焼もどし温度は 823K から 923K で焼もどし時間は 20h 一定としている。結果を Fig. 13 に示す。焼もどし温度が高くなるに従って 0.2% 耐力は低くなるが、本試験の範囲内では C 量の差による 0.2% 耐力の変化はばらつきの範囲内にあった。このうち一部の試験片で粒界炭化物を確認しその結果を Fig. 14 に示す

Fig. 13. Correlation of temper temperature and 0.2% offset strength.

Fig. 14. Disappearing of M_3C in grain boundary related by temper and 0.2% offset strength.

が、0.2% 耐力が概ね 700MPa 以下の材料では M_3C が消失していることが確認されており、概ね 100MPa 以下の材料が中性環境下での耐 IGSCC 性を高める目標値となることが確認された。

5 結 言

低圧タービンに使用されるロータおよび円板に使用される 3.5%NiCrMoV 鋼の試験温度 403K での中性雰囲気下での SSRT 試験により IGSCC 感受性と材料強度の相関の把握を目的に検討し、以下の知見を得た。

(1) SSRT 試験の結果、SCC 破面自体は外周に散在しているだけであり、面積は非常に小さい。0.2% 耐力が低くなるほど粒界破面面積は少なくなり、0.2% 耐力 777 MPa の供試材については極くわずかに認められるだけであったが、0.2% 耐力 697MPa 以下では消失していた。

(2) 粒界に析出している 2 つの炭化物 M_3C と M_7C_3 の析出状況と SSRT 試験の結果を重ね合わせると、 M_3C と粒界破面の消失がほぼ一致している。このことから、この炭化物種類の差が 3.5%NiCrMoV 鋼の SCC 感受性に影響を与えているものと考えられる。

(3) 0.2% 耐力概ね 700MPa 以下の材料では M_3C が消失しており、概ね 700MPa 以下の材料が中性環境下での耐 IGSCC 性を高める目標値となることが確認された。

参 考 文 献

- 1) F. F. Lyle, Jr. and H. C. Burghard, Jr., EPRI NP-2429-LD RP-1398-5, "Steam Turbine Disc Cracking Experience" Vol. 1 ~ 7 (1982).
- 2) B. W. Roberts and P. Greenfield, CORROSION-NACE, **35**, 402 (1979).
- 3) F. F. Lyle, Jr. and H. C. Burghard, Jr., Materials Performance, **35** (1982).
- 4) F. F. Lyle, A. McMinn and G. R. Leverand, Proc. Instn. Mech. Engrs. Vol.199 No.A1, 59 (1985).
- 5) D. A. Rosario, R. Viswanathan, C. H. Wells and G. J. Licina, CORROSION, **54**, 531 (1998).
- 6) H. Itoh and T. Momoo, Proc. 9th Int. Conf. Nuclear Engineering, Paper No.9-302 (2001).
- 7) W. G. Clark, B. B. Seth and D. H. Shaffer, ASME/IEEE Power Generation Conf. (1981).
- 8) 例えば、J. Kameda and C. J. McMahon, Jr., CORROSION/81 Paper No.81 (1981).
- 9) 例えば、N. Bandyopadhyay, C. L. Briant and E. L. Hall, Metall. Trans. Vol. 16A, 1333 (1985).