

© 1991 ISIJ

論文

硝酸塩溶液を用いた電気化学的手法による
Cr-Mo-V 鋳鋼の焼もどし脆化の非破壊評価渡辺 豊*・庄子 哲雄*²

Nondestructive Evaluation of Temper Embrittlement of Cr-Mo-V Cast Steels by Electrochemical Method Using Calcium Nitrate Solution

Yutaka WATANABE and Tetsuo SHOJI

Synopsis:

Quantitative evaluation of temper embrittlement of turbine casing material, Cr-Mo-V cast steel, by means of anodic polarization behavior in calcium nitrate solution was investigated. Furthermore, based upon these results, nondestructive electrochemical method for detection and evaluation of temper embrittlement of Cr-Mo-V cast steel is newly developed with high sensitivity. Intergranular Corrosion (IGC) occurs only on temper embrittled samples during anodic polarization process in calcium nitrate solution. In polarization curves measured at 60°C, the characteristic changes such as increases in current density at passive potential range and in passivation potential attributable to IGC have a excellent correlation with shifts in FATT caused by temper embrittlement. On the other hand, in polarization curves measured at 30°C, increases in the current density of the second peak current attributable to IGC have a good correlation with shifts in FATT. By use of these electrochemical characteristic values, the degree of temper embrittlement can be quantitatively estimated.

Key words : nondestructive inspection; electrochemical technique; temper embrittlement; steel for elevated temperature; Cr-Mo-V castings.

1. 緒言

現在稼働中の発電プラントあるいは化学プラントなど高温プラントの多くは10万hをこえる運転歴を有する経年プラントである。また近年では頻繁な起動停止などにより従来より厳しい条件での使用が要求されていることから、経年高温プラントの健全性・余寿命の再評価が急務となっている。これらの評価においては脆化・軟化等の経年的材質劣化の非破壊的定量評価が極めて重要であることが広く認識されてきている。これらのプラントの中高温機器には、高温での良好な機械的性質からCr-Mo系低合金耐熱鋼が広く用いられているが、この鋼は400°Cから500°C近傍の温度で長時間使用するとシャルピー試験時に粒界型破壊を呈するような脆化をきたすことが知られている。この脆化は焼もどし脆化と呼ばれ、これまでの多くの研究成果¹⁾⁻³⁾からその主因が旧オーステナイト粒界でのP, Sn, As, Sb等不純物の

偏析にあることが認められてきている。焼もどし脆化感受性はマルテンサイトあるいはペイナイト組織鋼で高く⁴⁾⁵⁾、ペイナイト組織を持つCr-Mo-Vタービンローター鋼あるいはケーシング鋼の安全性確保のためには焼もどし脆化度の定量的評価が極めて重要である。焼もどし脆化度は粒界でのP濃度と対応すること⁶⁾⁻⁸⁾が報告されており、すなわちこれは何らかの非破壊的方法で粒界偏析に起因した粒界性状の変化を捉えることによって焼もどし脆化の非破壊評価が可能であることを意味している。焼もどし脆化をうけた鋼の粒界がピクリン酸中で優先的にエッチングされることは古くから知られており⁹⁾、この化学的な粒界腐食の変化に基づいてピクリン酸を用いた電気化学的手法¹⁰⁾¹¹⁾およびエッチング法¹²⁾¹³⁾が脆化評価法として提案されてきているが、感度および定量性のうえで必ずしも十分でない。

本研究では、人工脆化材および実機使用材を含む焼もどし脆化度の異なるCr-Mo-V鋳鋼材について、その硝

平成2年8月27日受付(Received Aug. 27, 1990)

* 東北大学大学院(Graduate School, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980)

** 東北大学工学部工博(Faculty of Engineering, Tohoku University)

Table 1. Chemical composition of Cr-Mo-V cast steels.

Heat	Chemical composition (wt%)											ASM grain size No.
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	As	Sn	
VCL	0.12	0.52	0.80	0.013	0.007	0.29	1.37	0.96	0.16	0.016	0.014	0.0022
VCH	0.15	0.43	0.76	0.020	0.003	0.26	1.40	0.98	0.16	0.008	0.008	0.0018
NGC	0.13	0.35	0.76	0.008	0.007	0.09	1.23	0.85	0.20	0.028	0.018	0.0036

酸塩溶液中の分極挙動および溶解部位の変化を検討した結果について述べる。さらに、硝酸塩溶液中の分極測定によって得られる電気化学的特性値を用いた新しい焼もどし脆化の定量評価法についても言及する。

2. 供試材および実験方法

2・1 供試材

本研究に供した材料は 3 ヒートの Cr-Mo-V 鋳鋼である。その化学組成および旧オーステナイト結晶粒度を Table 1 に示す。このうち VCL および VCH は実験室溶解材であり、この 2 ヒートについては、おのおの新材に 1 000, 3 000 および 6 000 h の 450°C 等温脆化熱処理を施し、脆化度の異なる人工脆化材を作成した。NGC は実機タービン外部車室として 126 000 h 使用されたものであり、蒸気温度の異なる 2 か所から採取された。これら各試料の脆化熱処理条件あるいは使用履歴を Table 2 にまとめて示す。また、Table 2 中に示されるように一部の脆化試料に脱脆化熱処理を施した材料も、あわせて実験に供した。

2・2 実験方法

各試料から JIS 4 号 V ノッチシャルピー衝撃試験片を採取し、-40°C から 175°C の温度で衝撃試験を実施した。各試料の破面遷移温度 (FATT) を求め、新材の FATT からの上昇分 (Δ FATT) を脆化度の指標とした。

試験後の衝撃試験片の端面を厚さ 5 mm 程度に切りだし、裏面にリード線を接続後、1 cm 平方の測定面以外をエポキシ樹脂で被覆して電気化学的分極計測用試験片とした。測定面は粒度 1 μm のダイヤモンドペーストによって鏡面研磨され、すき間腐食を避けるため測定面周辺部は絶縁性塗料で被覆された。測定面を万能投影機で 10 倍に拡大して面積を計測し、電流値をこの値で除いて電位-電流密度曲線を得た。なお、測定面積はいずれも 0.65 cm² から 0.75 cm² の範囲であった。脆化検出用電解液として 55 wt%Ca(NO₃)₂ 水溶液を用い、自然電位から 0.5 mV/s の速度で貴方向に掃引してアノード分極曲線を計測した。55 wt%Ca(NO₃)₂ 水溶液は粒界に P 偏析を生じた鉄が粒界応力腐食割れあるいは粒界腐食感受性を示す環境溶液として知られている¹⁴⁾¹⁵⁾ ことから、本研究において粒界偏析に起因するとされている

Table 2. Aging or service exposure conditions.

Material	History	
	Temperature (°C)	Time (h)
VCL-1	As received*	
VCL-2	450	1 000
VCL-3	450	3 000
VCL-4	450	6 000
VCL-4DE	VCL-4→De-embrittling heat treated (660°C, 1 h, Oil quenched)	
VCH-1	As received*	
VCH-2	450	1 000
VCH-3	450	3 000
VCH-4	450	6 000
VCH-4DE	VCH-4→De-embrittling heat treated (660°C, 1 h, Oil quenched)	
NGC-A	538* ³	126 000
NGC-B	319* ³	126 000
NGC-ADE	NGC-A→De-embrittling heat treated (650°C, 1 h, Air cooling)	
NGC-BDE	NGC-B→De-embrittling heat treated (650°C, 1 h, Air cooling)	

* 1 050°C, 8 h, AC→705°C, 8 h, FC→690°C, 8 h, FC

*² 1 050°C, 14.5 h, AC→705°C, 8 h, FC→690°C, 8 h, FC

*³ Steam temperature

Table 3. Measured FATT and shifts in FATT.

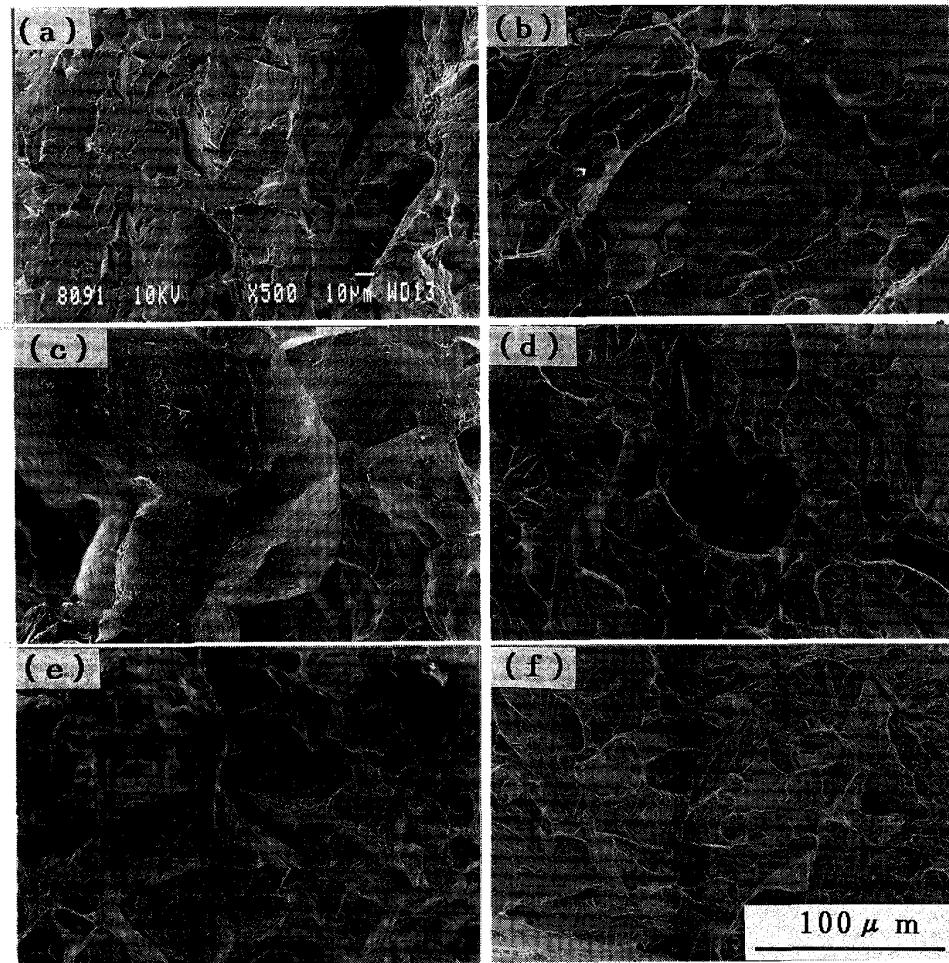
Material	FATT (°C)	ΔFATT (°C)
VCL-1	32	—
VCL-2	71	39
VCL-3	140	72
VCL-4	104	108
VCL-4DE	Not	Measured
VCH-1	38	—
VCH-2	80	42
VCH-3	104	66
VCH-4	145	107
VCH-4DE	Not	Measured
NGC-A	105	25
NGC-B	80	3
NGC-ADE	80	—
NGC-BDE	77	—

焼もどし脆化の検出用電解液として選択された。電解液は測定前に窒素脱気され、一回の測定ごとに新しいものと交換された。なお、液温は 30°C および 60°C の 2 種類であり、計測中所定の温度の ±1°C 以内に制御された。

3. 結果および考察

3・1 衝撃試験

各試料の FATT および ΔFATT を Table 3 に示す。VCL, VCH 両ヒートとも同様に脆化処理時間とともに著しく FATT が上昇した。Photo. 1(a)~(c) に見られるように、新材 (VCL-1) の破面は一部に粒界破面を含



(a)VCL-1 (b)VCL-2 (c)VCL-4 (d)NGC-B (e)NGC-A (f)NGC-ADE

Photo. 1. Brittle fracture mode of impact specimens.

むもののはほぼ粒内へき開であるのに対し、脆化処理によって粒界破壊が支配的になり、6000 h 時効材(VCL-4)ではほぼ全面が粒界破壊となっている。破面様相の変化はVCHヒートにおいても全く同様であった。粒界破壊への遷移は焼もどし脆化の特徴であり、脆化処理温度(450°C)を考慮すると、このFATTの上昇は焼もどし脆化によるものであると判断される。焼もどし脆化感受性の目安となるといわれている¹⁶⁾¹⁷⁾Jファクター($J = (Mn + Si) \times (P + Sn) \times 10^4$)、ここで各元素含有量はwt%は、VCL356に対してVCH、333とほぼ等しく、両材が同程度の脆化を示したことが理解される。実機材NGCでは、蒸気温度319°Cの部位から採取された試料(NGC-B)は全面がへき開割れであり(Photo. 1(d))、またそのFATTは脱脆化処理後も変化しなかったことから、この部位は使用中の脆化を受けていないと判断される。これは、330°C以下の使用温度ではほとんど脆化が生じないという志賀ら⁷⁾の報告とも一致する。一方、538°C使用材(NGC-A)には粒界破面

が観察され(Photo. 1(e))、FATTもNGC-Bに比べて25°C程度上昇している。また、脱脆化処理によって脆化を受けていないNGC-Bと同等のFATTに回復し破面も粒内へき開に戻っている(Photo. 1(f))ことから、通常いわれている焼もどし脆化温度域よりも若干高めの使用温度ではあるが、NGC-Aは焼もどし脆化によって靭性低下を生じていると判断される。

3・2 硝酸塩溶液中でのアノード分極特性

3・2・1 60°C溶液中での分極挙動

本研究では溶液温度60°Cおよび30°Cでの分極挙動について検討した。まず、60°Cでの結果から述べる。供試材の分極曲線には、脆化に対応してFig. 1に例示されるように顕著な変化が観察された。自然電位から電位およそ100 mV(vs. Saturated calomel electrode、以下同じ)までの活性溶解域では試料間にほとんど差異は観察されなかったが、不働態化電位は脆化処理とともに上昇し、また、不働態維持電流密度も脆化処理とともに増加した。さらに、脱脆化処理により分極曲線は新材時

とほぼ同様に回復した。Fig. 2 に示されるように、実機材においても同様に不働態化電位および不働態維持電流

密度の上昇は脆化材 (NGC-A) にのみ現れた。Photo. 2 に 1500 mV まで分極計測された後の試料表面を示す。

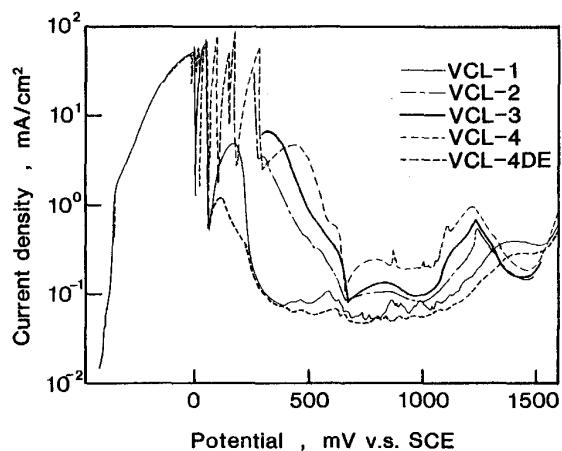


Fig. 1. Change in polarization curves of VCL-heat materials measured in 60°C nitrate solution depending on embrittling or de-embrittling heat treatments.

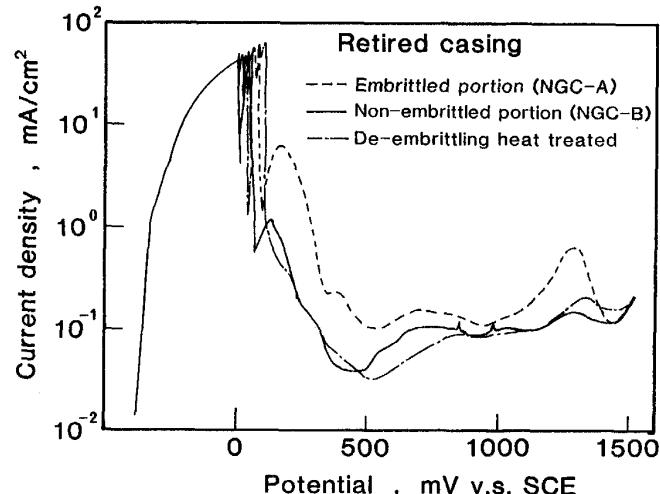
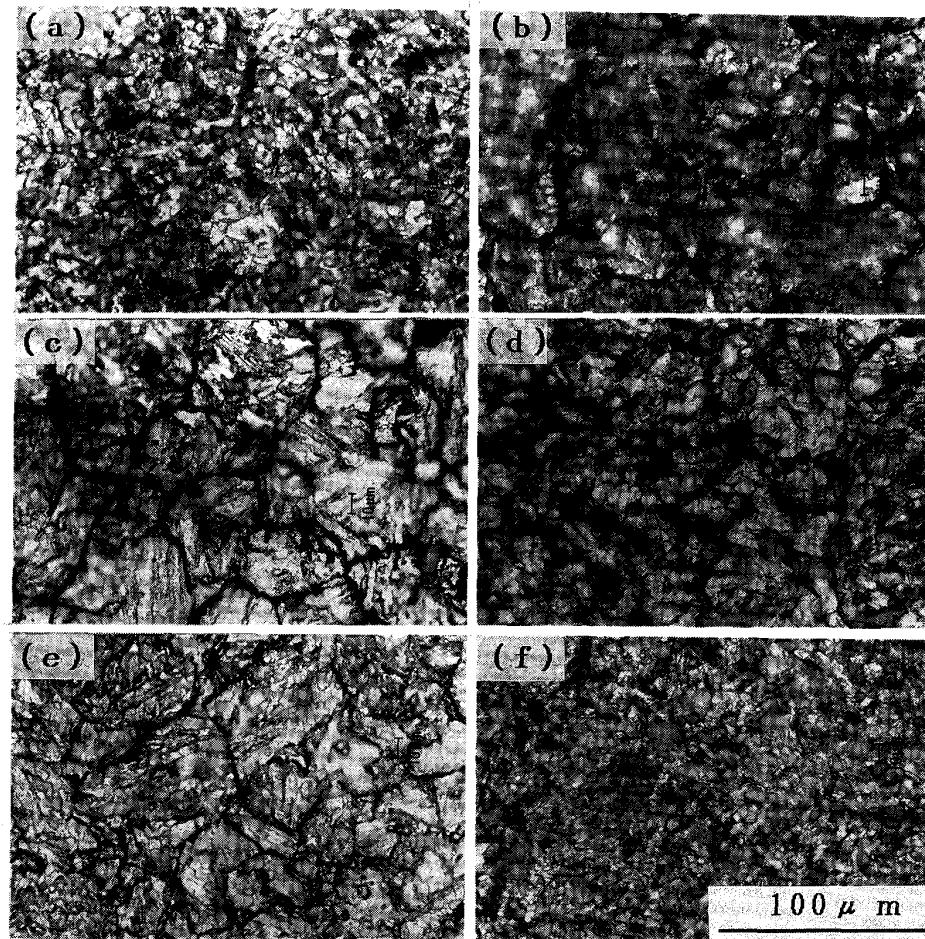
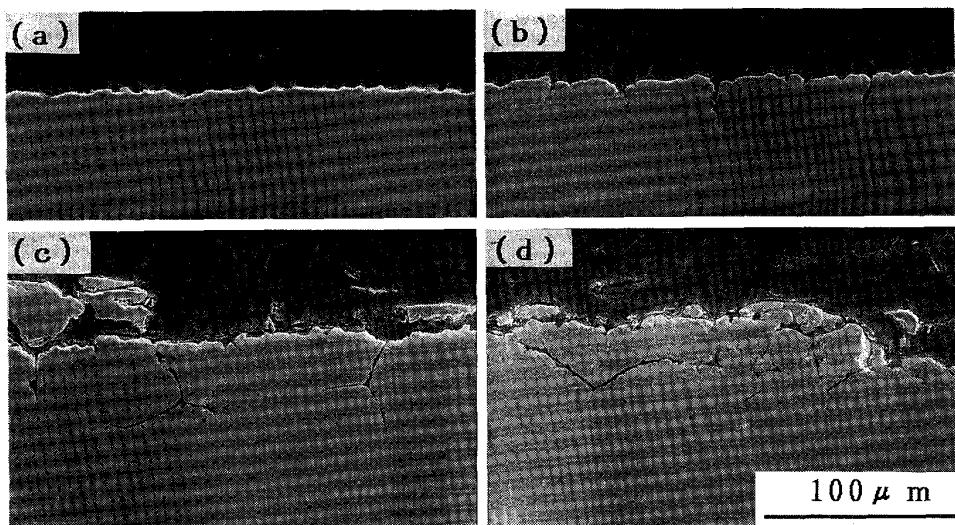


Fig. 2. Comparison between the polarization curve of embrittled portion of casing (NGC-A) and that of non-embrittled portion (NGC-B).



(a)VCL-1 (b)VCL-2 (c)VCL-4 (d)VCL-4DE (e)NGC-A (f)NGC-B
Photo. 2. Specimens surfaces after polarization measurements at 60°C, IGC occurs only on embrittled samples.



(a) Interrupted at 0V (b) Interrupted at 200 mV (c) Interrupted at 1000 mV (d) Polarized up to 1500 mV
Photo. 3. Cross-sectional surface of embrittled specimen (VCL-3) after anodic polarization.

新材および脱脆化材では粒界腐食が観察されなかったのに対し、脆化材には粒界の選択的腐食が認められ、脆化度が増すにつれて粒界腐食もより顕著になった。このことは、上述の分極曲線の変化が脆化粒界の選択的腐食によってもたらされることを示唆するものである。ところで、これまでに粒界にPの偏析した鉄が55 wt%Ca(NO₃)₂水溶液中で粒界応力腐食割れ(IGSCC)あるいは粒界腐食(IGC)感受性を持つことが知られており¹⁴⁾¹⁵⁾、KUPPERら¹⁵⁾はPによって不働態皮膜の形成が阻害されることが原因であると説明している。本研究でCr-Mo-V鉄鋼の脆化材に生じた粒界腐食も粒界偏析に起因するものと考えられる。ここで、分極曲線の変化と粒界腐食の関係をより詳細に検討するため、脆化材(VCL-3)について種々の電位で分極を中断し、その試料断面をSEMで観察した。0 mV中断材(Photo. 3(a))には粒界腐食は観察されず、200 mV(Photo. 3(b))では観察されることから粒界腐食の初生電位は0~200 mVの間にあることがわかる。このことは分極曲線のおよそ100 mVより卑側の部分では脆化処理による差異が生じていないことと一致する。また、脆化材において不働態化電位および不働態維持電流密度が上昇するのはPhoto. 3に示されるような粒界侵食の進展および粒界エッチ部の溶解によるものであろう。

3・2・2 30°C溶液中の分極挙動

30°Cの溶液中で計測された分極曲線の例をFig. 3に示す。液温30°Cでは60°Cに比べ不働態化電位が大きく低下し、脆化の有無にかかわらずおよそ-40 mVで不働態化した。また、臨界電流密度にも差異はなく、各

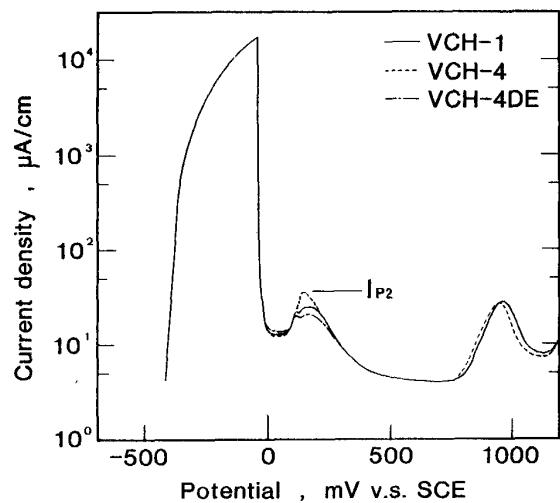
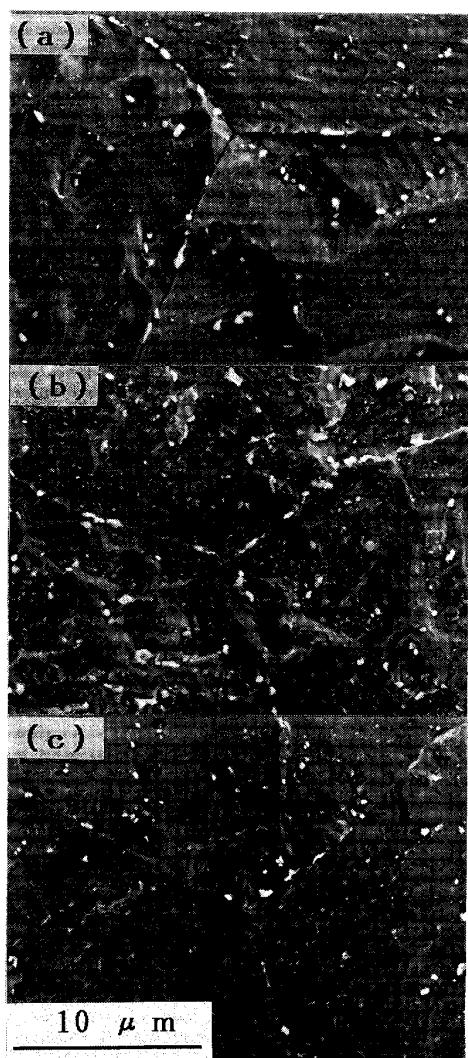


Fig. 3. Change in polarization curves of VCH-heat materials measured in 30°C calcium nitrate solution depending on embrittling or de-embrittling heat treatments.

試料のアノード分極挙動は類似したものであった。しかしながら、およそ140 mVの電位で現れる2次ピーク電流には試料間に顕著な差が認められた。すなわち、新材および脱脆化処理材はなだらかで低いピークを示すのに対し、脆化材ではシャープかつ高いピークが現れた。Photo. 4(a)はアノード分極を2次ピーク電流が現れる電位140 mVで停止し、同電位で15 min保持した後の脆化材VCL-3の表面である。ここに示されるように粒界に沿って細い粒界腐食溝が観察された。一方、同様の処理を受けた新材には粒界腐食は観察されなかった(Photo. 4(b))。また、2次ピークが現れる直前の電位



(a)VCL-3 specimen potentiostatically etched at 140 mV following potentiodynamic polarization up to 140 mV
 (b)VCL-1 specimen potentiostatically etched at 140 mV following potentiodynamic polarization up to 140 mV
 (c)VCL-3 specimen potentiodynamically polarized up to 0 V

Photo. 4. Specimens surfaces polarized in 30°C calcium nitrate solution.

(0 mV)で分極を中断した脆化材には粒界腐食が観察されない(Photo. 4(c)). このことから、脆化材に認められる2次ピーク電流の上昇は脆化した粒界の溶解によるものであり、2次ピーク電流によって焼もどし脆化を検出できると考えられる。

ここで液温 60°C での分極挙動との相違について考察してみる。60°C の溶液中では、非脆化材においてもおよそ 100 mV 以下の電位で活性溶解すること、また、粒界腐食の初生電位が 0~200 mV の間にあることは先に述べたとおりである。すなわち 60°C では、金属母地の活性溶解電位域が貴側に広がっているため、粒界腐食に起因したアノード電流が分極曲線上で分離して観察され

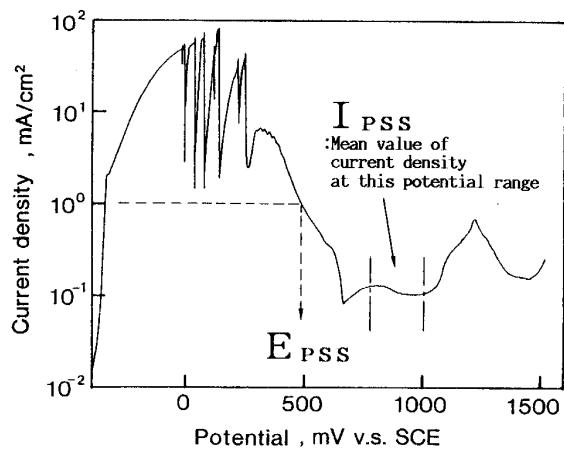


Fig. 4. Schematic illustration of measured polarization curve in 60°C nitrate solution and the definition of E_{PSS} and I_{PSS} .

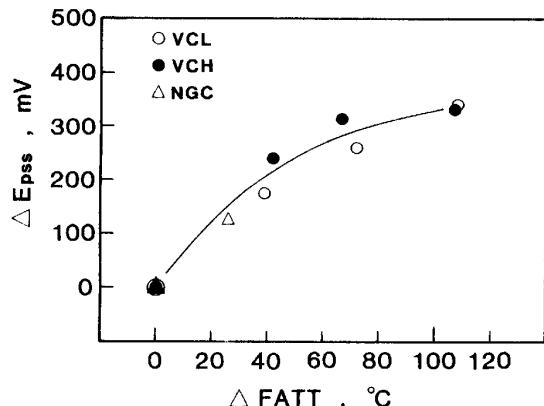


Fig. 5. Correlation between shifts in FATT ($\Delta FATT$) and shifts in passivation potential (ΔE_{PSS}) in 60°C solution.

にくかったものと考えられる。また、液温 60°C では環境側の腐食性が 30°C に比べて高いため粒界腐食が著しく、不働態への遷移域および不働態電位域における電流密度にも影響をおよぼしたものと推察される。

3・3 電気化学的手法による焼もどし脆化の評価

3・2・1 で述べたように、60°C の 55 wt%Ca(NO₃)₂ 水溶液中で計測されたアノード分極曲線には脆化粒界の選択的溶解に対応して不働態化電位の上昇および不働態維持電流密度の上昇がみられた。ここでは、これらのアノード分極挙動の変化を以下のように定量化して脆化度との関係を検討した。不働態化電位に関しては Fig. 4 に示されるように、アノード分極中の不働態化の過程で電流密度が 1 mA/cm² まで減少した電位を E_{PSS} と定義した。各試料の E_{PSS} の新材の E_{PSS} からの変化分 (ΔE_{PSS}) と FATT の新材からの上昇 ($\Delta FATT$) の関係を示したものが Fig. 5 である。実験に供した 3 ヒー

トを含めて両者の間には単一の良い相関関係が得られている。不働態維持電流密度については Fig. 4 中に示されるように、すべての試料がおのおのほぼ一定の不働態維持電流を示す電位域である 800 mV~1 000 mV 間の電流密度の平均値を I_{pss} と定義して、不働態維持電流密度の代表値とした。 I_{pss} の新材からの上昇分 (ΔI_{pss}) が脆化度と対応すると予想されるが、3・2・1 中の考察からも明らかなように、この I_{pss} の増加分 (ΔI_{pss}) は粒界の選択的腐食によりもたらされるものであるから、互いに粒径の異なる複数ヒートを統一的に評価するためには単位面積中に含まれる粒界長さの総和のヒート間の相違を考慮する必要がある。ここでは、木村ら¹⁸⁾と同様に単位面積中に含まれる粒界長さの総和に比例する $2^{N/2}$ (N は結晶粒度番号) を用いて粒径の相違を補正した。すなわち、 $\Delta I_{pss}/2^{N/2}$ は、 I_{pss} 増加への単位粒界当たりの寄与を表すものである。 $\Delta I_{pss}/2^{N/2}$ と $\Delta FATT$ の関係を Fig. 6 に示す。この両者にもほぼ単一の相関関係が得られている。

3・2・2 で述べたように、30°C の溶液中での分極挙動では、脆化材において 2 次ピーク電流密度の上昇が観測された。Fig. 3 中に示されるようにこの 2 次ピーク電流密度を I_{P2} と表す。上で I_{pss} について述べたと同じ考え方に基づいて、 I_{P2} の新材時からの変化分 (ΔI_{P2}) を $2^{N/2}$ で除したものと $\Delta FATT$ との関係を示したもののが Fig. 7 である。ここでも、両者に良好な相関が得られた。

上述のように、60°C 溶液での E_{pss} 、 I_{pss} および 30°C 溶液での I_{P2} のいずれによても脆化度を評価することが可能であるが、脆化度に対応した電気化学的特性値の変化量は 60°C の液温を用いたほうが大きく、評価精度の点で有利であると考えられる。しかしながら、実プラントでの計測の容易さという観点からは 30°C の液温

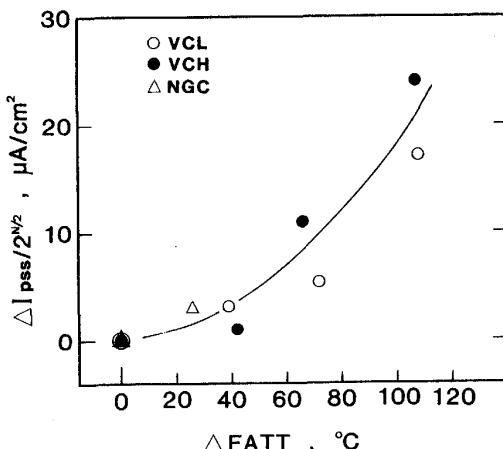


Fig. 6. Correlation of $\Delta FATT$ with shifts in passive current density ($\Delta E_{pss}/2^{N/2}$) in 60°C solution.

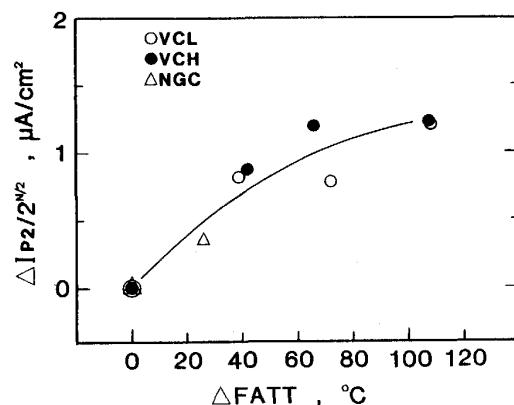


Fig. 7. Correlation between $\Delta FATT$ and shifts in current density of the second current peak ($\Delta I_{P2}/2^{N/2}$) measured in 30°C solution.

での計測の方が簡便であることから、実機への適用では、まず 30°C において計測を行い、より高精度な評価が必要な場合（例えば、 $\Delta I_{pss}/2^{N/2}$ が 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を超えた部位）には、60°C での計測を実施するといった利用法が考えられる。

4. 結 言

焼もどし脆化の非破壊評価法の開発を目的として、脆化度の異なる Cr-Mo-V 鋳鋼を人工脆化材、実機使用材を用意し、その硝酸塩溶液中での分極挙動および腐食相の変化を調査した。さらに、同溶液中でのアノード分極の計測によって得られる電気化学的特性値と脆化度の関係について検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 焼もどし脆化を受けた Cr-Mo-V 鋳鋼は 55 wt% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中でのアノード分極過程で粒界腐食を生じる。これは、粒界に偏析した不純物による耐食性の低下に起因すると推察される。

(2) この粒界腐食に起因して、アノード分極曲線に変化が生じる。60°C の溶液中では不働態化電位の上昇および不働態維持電流密度の増加が顕著に観察され、30°C の溶液中での特徴的变化としては 2 次ピーク電流密度の増加が挙げられる。

(3) 上述の電気化学的特性値の変化はいずれも材料の脆化度 ($\Delta FATT$) とよい相関関係を有しており、この関係を用いればアノード分極曲線の計測によって材料の焼もどし脆化度を非破壊的に推定することが可能となる。

終わりに、本研究で用いた材料は東北電力(株)火力部および応用技術研究所ならびに(株)日立製作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する。

文 献

- 1) C. J. McMAHON, Jr.: ASTM STP407 (1968), p. 127
- 2) R. VISWANATHAN and A. JOSHI: Metall. Trans. A, **6** (1975), p. 2289
- 3) N. S. CHERUVU and B. B. SETH: Metall. Trans. A, **20** (1989), p. 2345
- 4) R. VISWANATHAN: ASTM STP672 (1979), p. 169
- 5) 三村 宏: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 2273
- 6) R. VISWANATHAN: Damage Mechanisms and Life Assessment of High-Temperature Components (1989), p. 294 [ASM International]
- 7) 志賀正男, 佐々木良一, 桐原誠信, 舟谷文男, 篠田哲守, 青木逸郎: 材料, **33** (1984), p. 298
- 8) B. K. STEWART: ASTM STP499 (1971), p. 37
- 9) B. C. WOODFINE: J. Iron Steel Inst., **173** (1953), p. 240
- 10) K. KIMURA, K. FUJIYAMA, K. SAITO, M. MURAMATSU and M. AKIBA: Life Extension and Assessment of Fossil Power Plants, ed. by R. B. DOOLEY and R. VISWANATHAN (1987), p. 677 [EPRI CS 5208]
- 11) 墓 友紹, 庄子哲雄, 高橋秀明: 日本機械学会論文集 A, **53** (1987), p. 1550
- 12) R. VISWANATHAN, S. M. BREUMMER and R. H. RICHMAN: Proc. Int. Conf. Life Assessment and Extension, Hague, Paper No. 2. 5. 1 (1988), p. 92
- 13) 野方文雄, 濱尾健二, 正木順一, 川野浩二, 八重樫彰, 郷 世喜: 非破壊検査, **36** (1987), p. 535
- 14) R. H. JONES, B. W. AREY, D. R. BAER and M. A. FRIESEL: Corrosion, **45** (1989), p. 494
- 15) J. KUPPER, H. ERHART and H. J. GRABKE: Corros. Sci., **21** (1981), p. 227
- 16) R. VISWANATHAN: Damage Mechanisms and Life Assessment of High-Temperature Components (1989), p. 339 [ASM International]
- 17) R. L. BODNAR, T. OHASHI and R. I. JAFFEE: Metall. Trans. A, **20** (1989), p. 1445
- 18) 木村和成, 犬飼隆夫, 斎藤 潔, 柏谷英夫: 材料, **38** (1989), p. 175