

討24 タービン動翼材の腐食液水挙動

三菱重工業(株) 広島研究所 ○江原隆一郎
長崎研究所 紀博徳

1.はじめに

近時、使用条件の苛酷化及び環境の多様化にもなる腐食液水破損事故が各種の機械構造物にしばしば見受けられる。蒸気タービンに關しては腐食液水による動翼の折損例が少なからず報告され、^{1)~4)} 動翼の腐食液水破損防止は蒸気タービンの信頼性向上のための重要な課題の一つとされている。したがって、国内外において動翼の腐食液水に關する研究が最近特に盛んに実施されている。著者らも、これまで、代表的動翼材である13Crステンレス鋼に關して、主として腐食液水強さ及び不純物及びその濃度、溶存酸素濃度、形状係数等の同材の腐食液水強さの各支配因子に關して報告してきた。^{4)~9)} ここでは、13Crステンレス鋼の腐食液水き裂の発生及び進展挙動の特徴について、著者らの研究結果を中心にまとめられた。

2.腐食液水き裂の発生挙動

13Crステンレス鋼の平滑試験片の大気中液水限度は約40 kg/mm²であるが水溶液中にNaCl, NaOH, Na₂S₂O₈PO₄及びCH₃COOH, 湿り空気中にH₂S, SO₂及びCO₂等の不純物が存在するニとにより液水強さは著しく低下する^{4)~6), 10), 11)} 例えは、3×10⁻²% NaCl及び40% NaOH水溶液環境中での時間強さの低下率は、それぞれ80%(10⁹回)及び75%(10⁸回)となる⁴⁾。これ等の不純物を含んだ環境中では試験片表面に微小な腐食ピットを伴ったサブクラックが認められる場合が多い。図1は3×10⁻⁴%という非常に希薄なNaCl水溶液環境中で破断した試験片表面に認められた直径1μmという微小な腐食ピットを伴ったサブクラックである。このような微小な腐食ピットを伴ったサブクラックは実機動翼の表面にも認められている⁴⁾。一オ、不純物を含まない蒸留水環境中においては、液水き裂は幅の広いinfiltrationから発生するとの報告¹²⁾がある。したがって、不純物を含んだ腐食環境下での13Crステンレス鋼の腐食液水き裂の発生には腐食ピットの形成が必要条件のようである。NaCl水溶液環境中での回転曲げ液水試験の結果では、腐食ピットは破面起点部に必ず認められ(図2)、ピットの深さはNaCl濃度及び応力振中にかかわらず略一定で約10~20μmであることを認めている⁵⁾。このように、腐食ピットの深さがNaCl濃度にかかわらず略一定であるニとはピット底でのCl⁻の濃縮が腐食ピット底からの腐食液水き裂の発生を支配する一つの大きな因子であることを想像させている。また、80°Cの3% NaCl水溶液環境中での液水試験の結果では、腐食ピットは低溶存酸素(O₂ 0.01~0.02 ppm)環境において大気開放(O₂ 2.4 ppm)環境の場合と同様に液水破面の起点に必ず認められ、⁸⁾ 腐食ピットの形成にはCl⁻が支配的な役割を果しているニとを示唆している。なおCT試験片によるClarkの実験結果では蒸気中の酸素

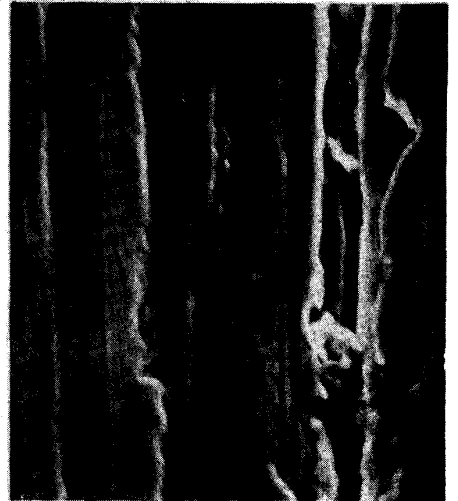


図1 腐食ピットとサブクラック(江原ほか⁴⁾)
3×10⁻⁴% NaCl水溶液
σ=342MPa, Nf=6.3×10⁷



図2 起点部の腐食ピット(江原ほか⁴⁾)
3×10⁻²% NaCl水溶液
σ=183MPa, Nf=5.1×10⁷

は流水き裂の発生には影響を及ぼしていないが¹³⁾、80°Cの3% NaCl水溶液環境中での回転曲げ流水試験の結果では低溶存酸素(O₂ 0.01~0.02 ppm)環境中では、大気中流水限度と比べ10⁶回時間差は約30%低下し、流水き裂の発生に及ぼす酸素の影響が認められる⁸⁾。さらに、3% NaCl水溶液環境中では腐食ピットは平滑試験片ばかりでなく、切欠試験片においても形状係数の大小(K_t=1.5~3.3)にかかわらず、切欠底に必ず認められている。したがって、切欠係数(K_f)と形状係数(K_t)との間には、K_tが小さい領域からK_f<K_tとなり、K_t>2.5ではK_f≒2と略一定値となっている⁸⁾。このように、NaCl水溶液環境中では切欠の影響よりも平滑試験片そのものの流水残さが腐食の影響で大きく低下しているため、切欠効果の飽和現象が見られるものと考えられる。40% NaOH水溶液環境中においても、NaCl水溶液環境中と同様に、腐食ピットを伴ったサブクラックが認められるが⁴⁾、腐食ピット及び腐食流水き裂は切欠底近傍に集中して発生し、鋭いき裂形態を呈し、き裂内部には腐食生成物がほとんど認められないという特徴を有する⁸⁾。そのため、40% NaOH水溶液環境中では、大気中と同様にK_f≒K_tとなっている⁸⁾。大内田によると、13Crステンレス鋼の表面を電解研磨すると介在物の脱落による応力集中と加工硬化層の除去による圧縮残留応力の消失のため、蒸気中での丸棒平滑試験片の流水残さが機械研磨の試験片と比べて、かえって低下している¹⁴⁾。一般に、大気中での流水き裂の発生に及ぼす介在物の影響については、例えば炭素鋼についての角田らの詳細な研究¹⁵⁾があるが、腐食流水き裂の発生に及ぼす介在物の影響については、Parkinsも述べているように¹⁶⁾、その重要性にもかわからず研究実施例は非常に少ないようである。なお、Moskowitz等のス相ステンレス鋼(Alloy 63)に関する報告では流水き裂は大気中では介在物から発生するが、白水(Cl⁻を含む酸性溶液)中ではオーステナイト中の残存すべり帯から発生している¹⁷⁾。13Crステンレス鋼についても今後の検討が必要と思われる。腐食流水ピットの発生場所は、H₂Sガス環境中での流水試験結果(図3)のように、粒内が多いようである。き裂発生場所は、Wilson等が述べているように¹²⁾、おおよそは応力とマルテンサイト組織の方位との関係によって決まると思われるが、発生の時期をも含めて今後の詳細な検討が望まれる。

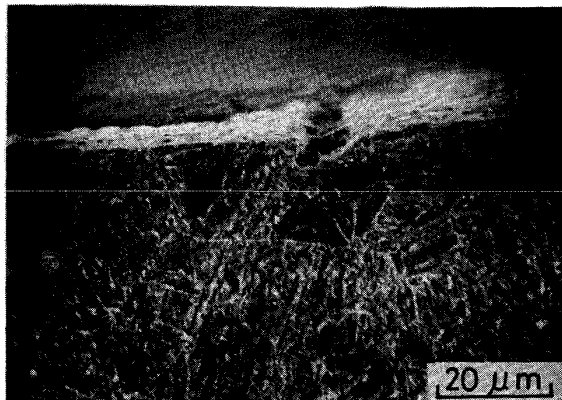


図3. 未破断試験片断面の腐食ピット(江原ほか¹⁸⁾)
H₂Sガス環境(H₂S 20ppm, RH 80%, 80°C)
σ=17.5 kg/mm², N=1.1×10⁷

3. 腐食流水き裂の進展挙動

13Crステンレス鋼の腐食流水き裂進展部の破面形態としては、大気中ではstriationが支配的に現れるのに対して、NaCl水溶液環境中では粒界破面が支配的に現れる(図4)^{6),7)}。80°Cの3% NaCl水溶液環境中での流水試験の結果では、粒界破面は低溶存酸素(O₂ 0.01~0.02 ppm)環境中でも大気開放(O₂ 2.4 ppm)環境中と同様に認められた⁸⁾。Schmitt-Thomas等の研究結果では、3%及び27% NaCl水溶液中での一定繰返し応力(σ_a=160 MPa, σ_m=345 MPa)での流水寿命は室温~150°Cまでは次第に低下するが、150°C~200°Cにかけて再び増加している。この場合、150°Cまでは粒界破面が支配的だが、150°C以上では保護被膜の形成のため粒内破面が支配的に認められている¹⁹⁾。粒界破面はH₂S, SO₂及びCO₂をそれぞれ単独に含む湿り空気中でも同様に認められて

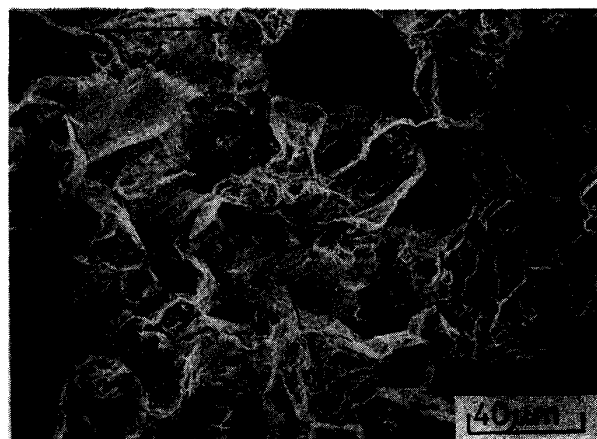


図4. 粒界破面(江原ほか⁶⁾), 起点約5.4mm
3×10⁻²% NaCl水溶液
σ=95 MPa, N_f=5.7×10⁶, 矢印:き裂進展方向

いる。¹⁸⁾しかしながら、40% NaOH 水溶液環境中においては粒界破面はほとんど認められず、粒内破面が支配的に認められている。⁸⁾この粒内破面の詳細については今後の検討が必要だが、ほとんどの破面がマルテンサイト組織に対応しているようである。一般に NaCl 水溶液中での破面と比べ、NaOH 水溶液中での破面に関する情報は非常に少なく、その特徴は十分に把握されていない。今後の詳細な検討が望まれる。なお、アンモニアを蓄積した湿り蒸気中に CH₃COOH を含んだ環境中での粒界破面が支配的に認められている。¹⁰⁾以上のように、13Cr ステンレス鋼の液水き裂進展部の破面には NaOH 以外の不純物を含んだ環境中では粒界破面が支配的に現れることが明らかになったが、粒界破面率と K_{max} との間にはよい対応関係が認められる。すなわち、大気開放と脱気の 3% NaCl 水溶液環境 (80°C) 中での回転曲げ液水試験結果と関し、A. J. Bush の実験式²⁰⁾を適用して求めた K_{max} と粒界破面率との関係をまとめると図5及び図6の如くなる。⁸⁾

図5から、粒界破面率は K_{max} の減少に伴って増大し、最大 80% となった後再び減少し、 $K_{max} = 20 \text{ kg/mm}^{3/2}$ 程度で 0 となっていることがわかる。粒界破面率の最大値は 3% NaCl 水溶液中の溶存酸素量の多少にかかわらず約 70~80% 程度で、粒界破面率の最大値に及ばず溶存酸素の影響は認められない。しかしながら、粒界破面率が最大となる K_{max} 値は大気開放の場合 $50 \sim 60 \text{ kg/mm}^{3/2}$ であるが、低溶存酸素の場合には $60 \sim 70 \text{ kg/mm}^{3/2}$ であり溶存酸素量の多少により異なっている。粒界破面率と ΔK との関係も、粒界破面率と K_{max} との関係と同様によい対応関係を示す。²¹⁾蒸気及び蒸留水について得られた Wilson 等の実験結果¹²⁾と合わせて考えると、 ΔK の変化に対応する粒界破面率の変化は環境によらず同様の傾向を示すが、粒界破面率の最大値は環境によって異なる。すなわち、13Cr ステンレス鋼の粒界破面率は 80°C の 3% NaCl 水溶液及び室温の $3 \times 10^{-2}\%$ NaCl 水溶液環境中では最大 80% 程度だが、水蒸気環境中では最大 50~60% 程度である。それによって、各種環境中での粒界破面率と ΔK 値との関係を種々の条件下で求めておけば、腐食液破面解析の際に破壊応力のみならず実機環境の推定の手がかりを得ることが可能と考えられ、今後のデータの蓄積が望まれる。ところで、NaCl 等の不純物を含んだ環境中では粒界破面は起点部の腐食ピットが直ちに現れない。すなわち、起点部近傍には無特徴な粒内破面が先ず現れ、ある程度の深さになって粒界破面が現れる。⁴⁾図7は大気開放の 3% NaCl 水溶液 (80°C) 中での回転曲げ及び平面曲げ液水試験で得られた結果と蒸気環境中での Wilson 等の結果¹²⁾を併せて示したものである。ここで応力値は圧縮側は無視し、引張側のみを考慮しており、回転曲げの場合は応力振中、平面曲げの場合には応力範囲としている。同図から、応力が大きいと粒界は直ちに現れるが、応力が低いと起点からかなりの

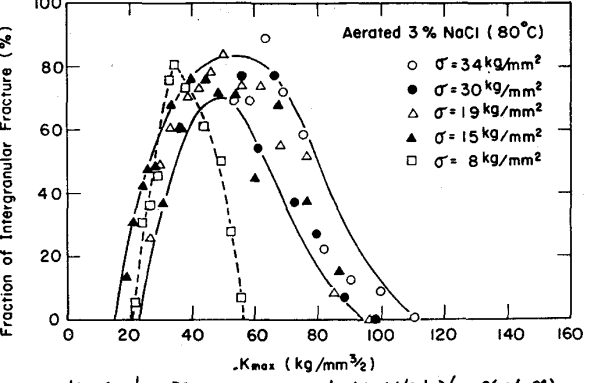


図5. 粒界破面率と K_{max} との関係 (大気開放, 3% NaCl) [江原ほか⁸⁾]

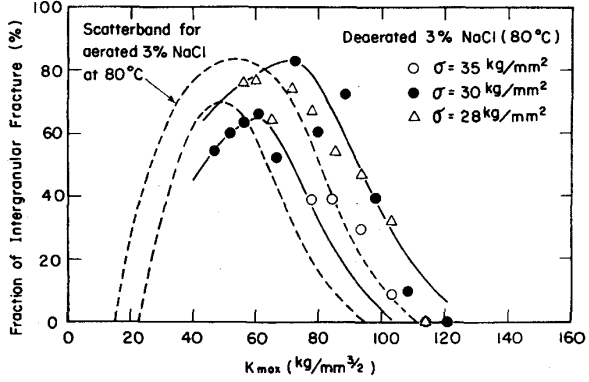


図6. 粒界破面率と K_{max} との関係 (脱気, 3% NaCl) [江原ほか⁸⁾]

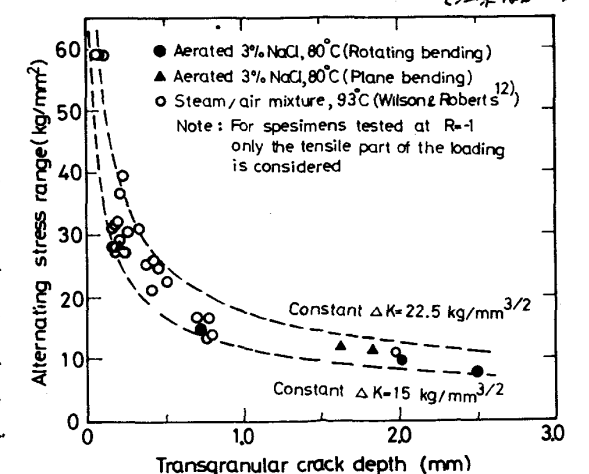


図7. 起点近傍の粒内破面の深さと応力との関係 [経²¹⁾]

距離と粒内破面が現れた後粒界破面となることが明らかである。また、同図から、粒界破面が現れる ΔK_{th} 値は15~22.5 $\text{kg}/\text{mm}^{3/2}$ であることがわかる。この値は13Crステンレス鋼の ΔK_{th} 値(例えばTU等²²⁾、大気中22.7 $\text{kg}/\text{mm}^{3/2}$)と略等しく、初期の液れき裂進展機構との関連から興味深く、今後の一層の検討が望まれる。最後に、表1に、種々の環境中における13Crステンレス鋼の支配的な腐食液れ破面形態と粒界破面率を一括して示す。

表1 種々の環境中における13Crステンレス鋼の支配的腐食液れ破面形態と粒界破面率 (F)

環 境		発 生 部	進 展 部
大	気	粒 内 (Intrusion / Extrusion)	粒 内 (場合によつては F = 50%)
蒸	気	粒 内	粒 界 (Fmax = 50 ~ 60%)
蒸	留 水	粒 内 (Intrusion / Extrusion)	(室温) 粒 内 (60°C) 粒 界
NaCl 水 溶 液 (3~3x10 ⁻³ %)	大 気 開 放 室 温, 80°C	腐食ピット+粒内	粒 界 (Fmax = 80 ~ 90%)
	脱 気 (O ₂ 10 ~ 20ppb) 80°C	腐食ピット+粒内	粒 界 (Fmax = 80 ~ 90%)
40% NaOH 水 溶 液, 80°C		無特徴な半円形状破面	粒 内
H ₂ S SO ₂ CO ₂ ガス, RH80%, Temp 80°C		腐食ピット+粒内	粒 界

4. おわりに

以上、代表的動翼材である13Crステンレス鋼の腐食液れき裂の発生及び進展挙動についてをまとめられた。これまでの研究によつて同材の腐食液れ挙動はかなり明らかにされてきた。しかしながら、みかけは非常にマイルドな環境中での不純物の局部的濃縮の機構と腐食液れき裂の発生及び進展挙動との関係、長寿命域での腐食液れき裂の発生及び進展挙動と寿命との関係等不明な点が多い。タービン動翼の腐食液れ破面を確実に防止するためには動翼材の腐食液れき裂の挙動を更に詳細に把握することが必要である。今後の尚一層の研究が期待される。

(参考文献)

1) J. Leopold, *Der Maschinen Schaden* 44 (1971), 81~91 2) H. Spähn, *Corrosion Fatigue*, NACE, 40~51 (1971). 3) 下田, 星野, *機械学会誌* 76 (1973), 1167~1171 4) 江原, 三原, 経, 貝, 片山, 増田, *三菱重工技報* 15 (1978), 310~317 5) 江原, 貝, 井上, 益本, *材料* 27 (1978), 64~68
6) R. Ebara, T. Kai and K. Inoue, *Proc. of the 21st Japan Congress on Materials Research*, 89~92 (1978) 7) R. Ebara, T. Kai and K. Inoue, *Corrosion Fatigue Technology*, ASTM STP 64Z, 155~168 (1978)
8) 江原, 経, 高野, 中島, 畑野, *三菱重工技報* 16 (1979), 162~167 9) 江原, *ターボ機械* 2 (1979) 176~181
10) M. G. Higgins, P. E. Down and A. W. Jones, *Metallurgia* 80 (1970), 45~50 11) 江原, 重村, 井上, 畑野
鉄と鋼 63 (1977) S34Z 12) I. L. W. Wilson and B. W. Roberts, *paper presented to TMS-AIME Fall Meeting* (1977) 13) W. G. Clark, Jr, *ASTM STP 559*, 205~224 (1974). 14) 大内田, *機械学会論文集* 19 (1953), 27~34 15) 角田, 内山, 荒木, *鉄と鋼* 57 (1971) 298~374 16) R. N. Parkins, *paper presented to Metals Society Meeting on Corrosion Fatigue* (1978) 17) J. A. Moskovitz and R. M. Pelloux *ASTM STP 64Z*, 134~154 (1978) 18) 江原, 未発表 19) Kh-G, Schmitt-Thomas, H. M. Tensi, A. Leidung and R. Schmid, *Arch. Eisenhüttenwes.* 46 (1975) 223~227 20) A. J. Bush, *Experimental Mechanics* 16 (1976), 249~280 21) 経, 未発表 22) L. K. L. Tu and B. B. Seth, *Journal of Testing and Evaluation* 6 (1978), 64~74