OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	発電用耐熱鋼の高音性質とクリープ寿命評価に関する研究
Author(s)	増山, 不二光
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2625
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

発電用耐熱鋼の高温性質と
クリープ寿命評価に関する研究

増山　不二光

目　　次

第1章　序　　論 …… 1
第1節　まえがき …… 1
第2節　発電用耐熱鋼の現状と高温性質に関する問題点 …… 2
第3節　発電用耐熱鋼のクリープ寿命評価に関する従来の研究 …… 16
第4節　研究の目標と概要 …… 22
第1項　研究の目標 …… 22
第2項　研究の概要 …… 23
参考文献 …… 24

第2章　高強度9-12Cr鋼の高温経年変化挙動 …… 29
第1節　緒　　言 …… 29
第2節　供試材および実験方法 …… 29
第3節　実験結果 …… 33
第1項　9Cr-2Mo鋼の経年変化 …… 33
第2項　12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の経年変化 …… 43
第4節　考　　察 …… 50
第1項　高強度9-12Cr鋼の経年変化挙動の特徴 …… 50
第2項　高強度9-12Cr鋼の耐高温腐食性 …… 51
第5節　結　　言 …… 52
参考文献 …… 53

第3章　二重管，クロマイズ管の高温性質と高温腐食挙動 …… 55
第1節　緒　　言 …… 55
第2節　供試材および実験方法 …… 55
第3節　実験結果 …… 58
第1項　高温強度特性 …… 58
第2項　高温加工特性 …… 62
第3項　高温腐食および石炭灰の付着特性 …… 67

第4節　考　　察 …… 76
第1項　クロマイズ管の曲げ加工による表面き裂の発生挙動 …… 76
第2項　高温腐食に及ぼす石炭灰付着挙動の影響 …… 76
第5節　結　　言 …… 78
参考文献 …… 78

第4章　長時間使用耐熱鋼のクリープ損傷挙動 …… 79
第1節　緒　　言 …… 79
第2節　供試材および実験方法 …… 79
第3節　実験結果 …… 82
第1項　クリープ損傷の実態調査 …… 82
第2項　クリープ損傷の進展試験 …… 93
第4節　考　　察 …… 98
第1項　材料劣化に及ぼす化学成分の影響 …… 98
第2項　クリープ損傷の進展とその検出 …… 99
第5節　結　　言 …… 103
参考文献 …… 103

第5章　長時間使用耐熱鋼のクリープ強度の変化 …… 105
第1節　緒　　言 …… 105
第2節　供試材および実験方法 …… 105
第3節　実験結果 …… 107
第1項　クリープ破断試験 …… 107
第2項　クリープ試験 …… 113
第4節　考　　察 …… 118
第1項　クリープ破断試験による寿命消費率の推定 …… 118
第5節　結　　言 …… 120
参考文献 …… 121

第6章　長時間使用耐熱鋼の組織の変化 …… 123
第1節　緒　　言 …… 123
第2節　供試材および実験方法 …… 123
第3節　実験結果 …… 125
第1項　長時間使用オーステナイト鋼における組織変化 …… 125
第2項　長時間使用CrMo鋼における組織変化 …… 129
第3項　時効試験片およびクリープ試験片における組織変化 …… 132
第4節　考　　察 …… 138
第1項　クリープ損傷の発生と組織変化との関係 …… 138
第2項　クリープ損傷の発生と炭化物の変化との関係 …… 139
第5節　結　　言 …… 140
参考文献 …… 141

第7章　損傷劣化の金属組織学的検出手法の検討 …… 143
第1節　緒　　言 …… 143
第2節　供試材および実験方法 …… 143
第3節　金属組織学的損傷検出，定量化法 …… 144
第4節　実験結果および考察 …… 147
第1項　濃度スペクトル …… 147
第2項　σ相の分析 …… 151
第3項　クリープ空孔の広域表示 …… 153
第4項　組織解析結果とクリープ寿命消費との関係 …… 154
第5節　結　　言 …… 155
参考文献 …… 156

第8章　損傷劣化の検出と寿命評価の検討 …… 157
第1節　緒　　言 …… 157
第2節　供試材および実験方法 …… 157

第3節　実験結果 …… 159
第1項　クリープ破断寿命消費率 …… 159
第2項　クリープ疲労損傷率 …… 160
第3項　組織解析 …… 161
第4節　考　　察 …… 167
第1項　組織および合金元素濃度の変化と寿命消費との関係 …… 167
第2項　金属組織学的手法による寿命評価の精度と実用性 …… 171
第5節　結　　言 …… 173
参考文献 …… 173
第9章　総　　括 …… 175
謝　　辞 …… 180

第1章　序　　論

第1節　まえがき

近年における産業の拡充と発展にともなって火力発電プラントの蒸気条件は変遷してきた。すなわち第二次世界大戦以後1960年までは蒸気温度，圧力とも上昇の一途をたどってきたが，その後現在に至るまで20年以上も蒸気条件は停滞し，むしろ大容量化に向けて多大の努力が払われてきた。このような火力発電プラントの動きは効率の向上を図るよりもプラント建設費を抑えることが経済性の面から有利であるとの考え方が支配的であったことによっている。しかしながら昭和48年以降に起きた二度に亘る石油ショックを契機にして石炭の利用が叫ばれるようになり，また省エネルギーの面からこれまで停滞していた蒸気条件を見直し，蒸気温度，圧力を上昇させ，熱効率を向上させようとする動きが強くなってきた[1)]。このように蒸気条件が高温高圧化した場合には火力発電プラントの高温耐圧部材に高温強度，高温腐食，水蒸気酸化など種々の面において問題が生じてくることは必至である。またそこで使用される材料には優れた性能が要求されることになるため，従来経験のない新しい材料の採用が必要になってくるとみられる。

一方において原子力の伸長と経済の低成長にともない，火力発電プラント新設のニーズが著しく低下してきている中で，1960年代から1970年代にかけて相次いで建設されたプラントはいずれも10万時間を越えて運転される状況にあり，今後も現有設備の有効利用のために，さらに長時間の使用が予定されている。このようにプラントの老朽化が進む一方で電源の多用化と需要形態の変化にともなって既設火力発電プラントにもDSS(Daily Start Stop)などの過酷な運転が要求されるようになってきている。これらの既設火力発電プラントは当初は基底負荷用を前提として設計，製作されており，長時間使用された後，さらに急速かつ頻繁なDSS運用に供するには，そこで長時間使用された耐圧部材の信頼性や余寿命の評価を行なって安全性の確保に努める必要がある[2)]。

火力発電プラントにおける上述の課題は現在および将来に亘って重要かつ最大のものであり，いずれも発電用耐熱鋼の信頼性の面から取り組むべきものである。すなわち発電用耐熱鋼の信頼性向上のためには高性能材料の開発，選定ならびに高温性質の評価が必要であり，一方では長時間使用後の安全性を確保していくために，材料の損傷劣化挙動の究明と信頼性，寿命評価技術の開発が必要である。

本論文ではこれらの観点から発電用耐熱鋼の高温性質と寿命評価の問題を取り上げ，超高温

高圧発電プラントに使用が期待される高性能のボイラ用鋼管，高強度9Cr-2Mo鋼，12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼および二重管，クロマイズ管の高温性質と実機使用にともなう経年変化挙動を明らかにするとともに，超高温高圧発電プラントで使用され，損傷が発生した耐圧部材および実機ボイラにおいて10万時間以上の長時間に亘って使用されたボイラ用鋼管を主体にその損傷劣化挙動の究明，寿命評価および金属組織学的損傷検出法の開発を行なった結果について述べる。

第2節　発電用耐熱鋼の現状と高温性質に関する問題点

第1項　背　　景

現在，世界的に経済成長が低下しており，当面急激な伸びも期待できない状況にある。すなわち米国電力研究所(EPRI)の調査[3]によると，米国内の発電量の伸びは1976年以降，年毎に低下してきており，現在ではほとんど停滞した状況にある。しかし紀元2000年までには438GWの電力が必要とされ[3]，この見通しをもとに米国では新しい改良形石炭焚き火力発電プラントの開発を手がけており，1990年までにはこの研究を完成させる予定である[4]。

石炭は二度に亘る石油ショックを機に，その供給安定性が見直されているもので，各研究機関において石炭の有効利用技術が種々検討されている。安価な電源の確保の面からは発電プラントには高効率化が必要とされ，効率向上のためにFig.1-1に示すようなプラント開発の方向が考えられる。このように効率向上の面からはコンバインドプラント，高効率ガスタービンの開発も有効であるが，石炭焚き火力においては超高温高圧化が有利であると考えられてい

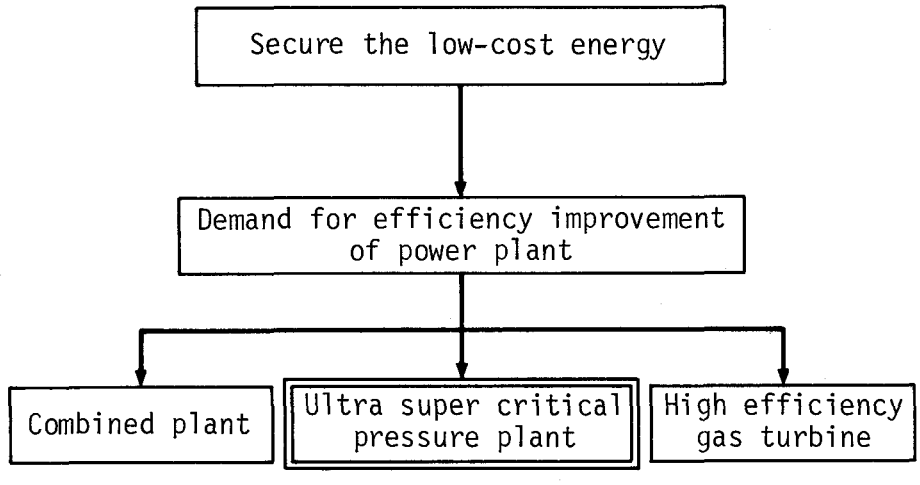


Fig. 1-1　Background of the development of ultra super critical pressure plant

る[5]。 Fig.1-2は超高温高圧化の開発ステップ[6]を示すが，これから開発しようとするプラントと過去に建設されたものとは発電容量および運用条件に大きな差異がある。最終目標としている蒸気条件は，現在も米国で運転されているフィラデルフィア電力エディストン１号機の設計条件と同じ350kgf/cm², 650℃である。Fig.1-3は開発ステップとそれに対応する耐圧部の材料区分を示す。Step－Ⅰは近く国内において建設されようとしているプラント[7]に採用された蒸気条件であり，これには現有の技術で十分対応できる。これに対しStep－Ⅱでは蒸気温度が595℃と我が国においては過去に経験のない条件となり，ボイラの高温耐圧部材料については高温強度，高温腐食および水蒸気酸化に対して十分な配慮が必要とされる。さらにStep-Ⅲでは圧力および温度が一段と高い316～350kgf/cm²g，620～650℃の蒸気条件となるが，これに対しては全く新しい高強度高温材料の採用およびそれに対する溶接，加工などの生産技術の確立が必要になってくる。すなわち過熱器管には18Cr-8Ni系鋼の他に15Cr-15Ni系の高強度オーステナイト鋼が，また管寄せ，主蒸気管，バルブ等には現用の2¼Cr-1Mo鋼では極厚肉とな

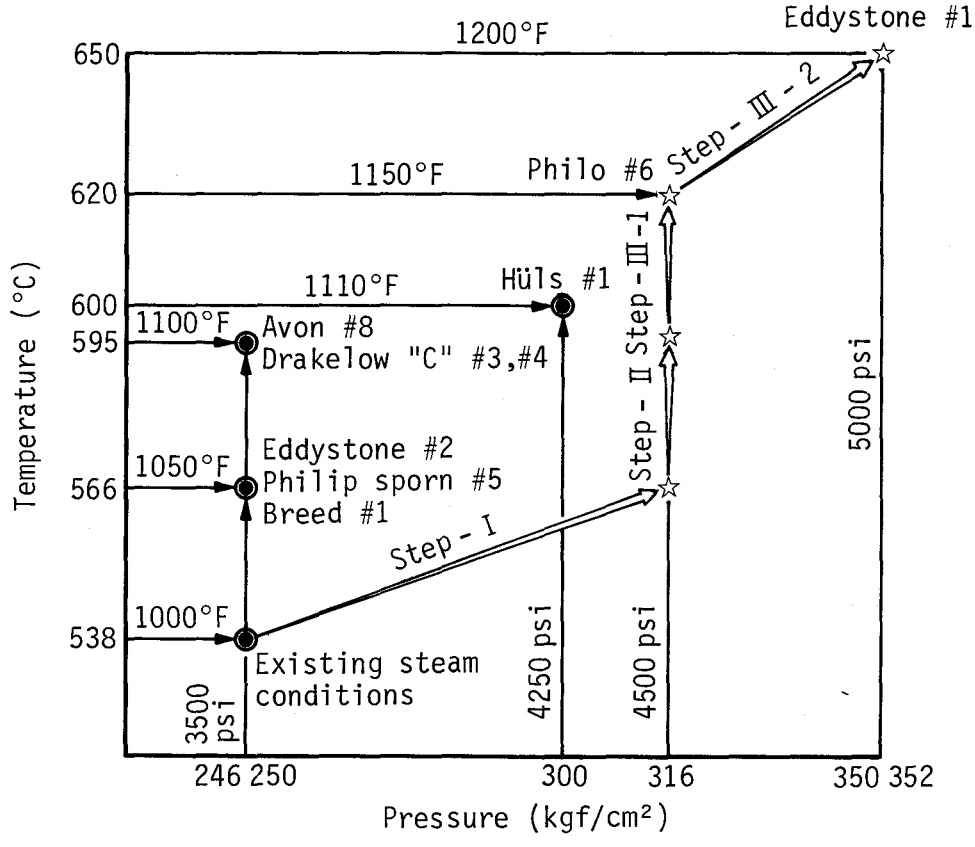


Fig. 1-2 Steam condition of existing ultra supercritical pressure plants and steps for development

るために高強度の9Cr鋼あるいはオーステナイト鋼が使用されるようになる。またオーステナイト鋼の多量の使用はコスト上昇につながるため極力オーステナイト鋼に代えて使用できる高強度フェライト鋼の出現が望まれる。さらに15Cr-15Ni系鋼は高温強度の面からは約700℃までの高温で使用可能であるが，このような高温では高温腐食および水蒸気酸化の問題が避けられず，その対策として二重管あるいはクロマイズ管の採用が必要とされる。そこで以下には極く最近開発された材料も含めて，その高温性質を分析評価し，発電用耐熱鋼の現状と問題点を明らかにするとともに今後の方向について述べる。

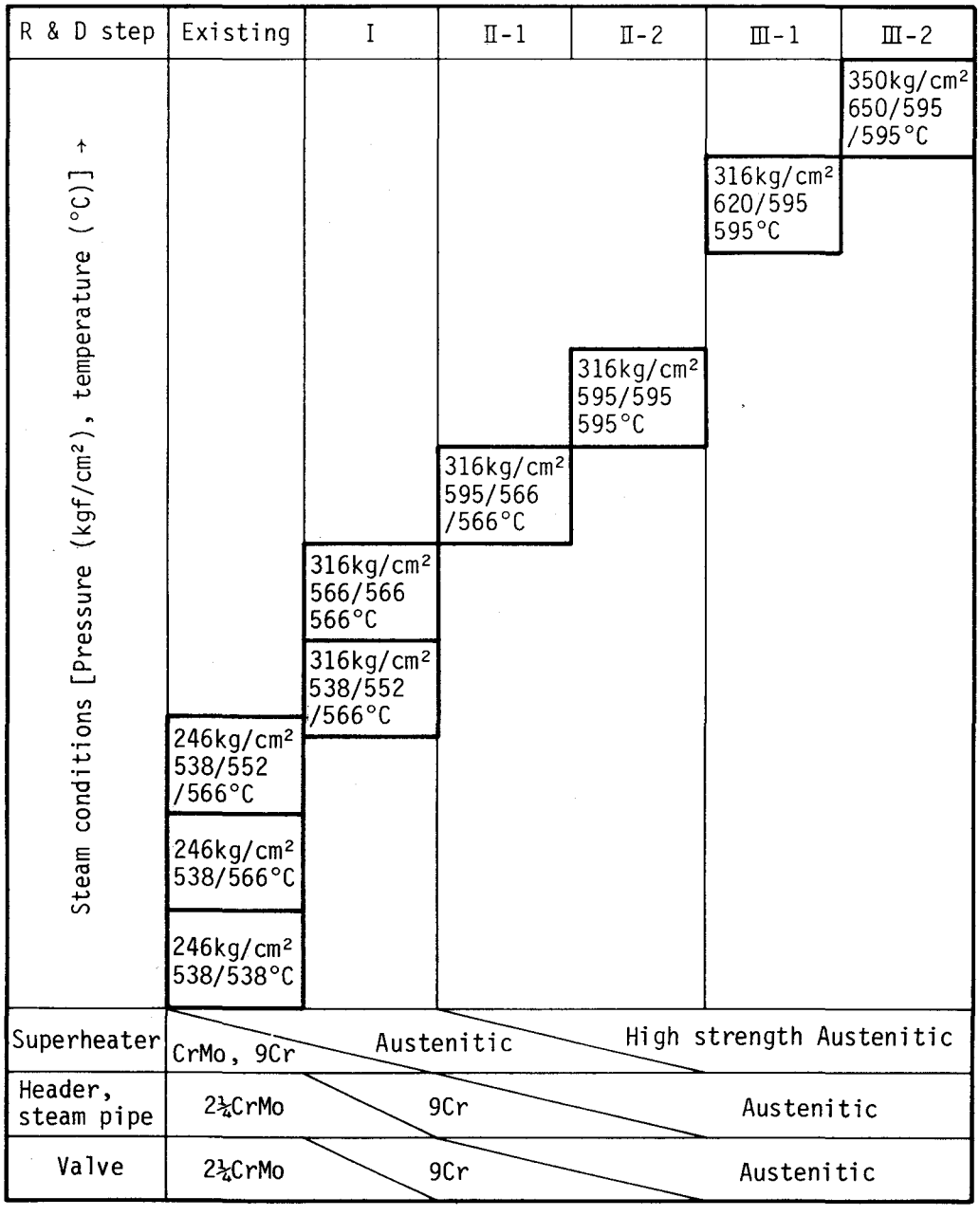


Fig. 1-3 Development aim and pressure parts material for ultra supercritical pressure plant

第２項　発電用耐熱鋼の現状

最近開発された材料を含めボイラ用鋼管材料を一覧で Table 1-1 に示す。ボイラ用鋼管材料は大きく炭素鋼，CrMo低合金鋼，9-12Cr鋼およびオーステナイト鋼に別けられる。この中で9-12Cr鋼およびオーステナイト鋼において最近，特に著しい進歩がみられる。

Table 1-1 Nominal chemical composition of boiler tubing alloys

(wt%)

	Steels	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	Ti	B	Others
Carbon steel	A192	0.12	0.25	0.45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A210	0.20	0.3	0.55	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	52	0.20	0.3	1.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Low alloy steel	T1	0.15	0.3	0.55	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-
	T12	0.12	0.3	0.55	-	1.0	0.5	-	-	-	-	-	-
	T11	0.12	0.75	0.45	-	1.25	0.5	-	-	-	-	-	-
	T22	0.12	0.3	0.45	-	2.25	1.0	-	-	-	-	-	-
	T5	0.12	0.3	0.45	-	5.0	0.5	-	-	-	-	-	-
9Cr steel	T9	0.12	0.6	0.45	-	9.0	1.0	-	-	-	-	-	-
	HCM9M(8,9)	0.07	0.3	0.45	-	9.0	2.0	-	-	-	-	-	-
	NSCR9(11)	0.08	0.2	0.90	-	9.0	2.0	-	0.15	0.05	-	-	-
	Tempaloy F-9(12)	0.06	0.5	0.60	-	9.0	1.0	-	0.25	0.40	-	0.005	-
	EM12(13)	0.10	0.4	0.10	-	9.0	2.0	-	0.30	0.40	-	-	-
	T91(14)	0.10	0.4	0.45	-	9.0	1.0	-	0.20	0.08	-	-	-
12Cr steel	HCM12(16,17)	0.10	0.3	0.55	-	12.0	1.0	1.0	0.25	0.05	-	-	-
	AMAX12Cr(18)	0.07	0.3	0.60	-	12.0	1.5	1.0	0.20	0.05	-	-	-
	HT9(15)	0.20	0.3	0.55	-	12.0	1.0	-	0.25	-	-	-	-
18Cr-8Ni steel	TP304H	0.08	0.6	1.6	8.0	18.0	-	-	-	-	-	-	-
	Tempaloy A-1(22)	0.12	0.6	1.6	10.0	18.0	-	-	-	0.10	0.08	-	-
	TP321H	0.08	0.6	1.6	10.0	18.0	-	-	-	-	0.5	-	-
	TP316H	0.08	0.6	1.6	12.0	16.0	2.5	-	-	-	-	-	-
	TP347H	0.08	0.6	1.6	10.0	18.0	-	-	-	0.8	-	-	-
15Cr-15Ni steel	17-14CuMo(23)	0.12	0.5	0.7	14.0	16.0	2.0	-	-	0.4	0.3	0.006	Cu3.0
	Esshete 1250(24)	0.12	0.5	6.0	10.0	15.0	1.0	-	0.2	1.0	-	0.006	-
20-25Cr austenitic steel	TP310S	0.08	0.6	1.6	20.0	25.0	-	-	-	-	-	-	-
	NF709(31)	0.15	0.5	1.0	25.0	20.0	1.5	-	-	0.2	0.1	-	-
	HR3C(30)	0.06	0.4	1.2	20.0	25.0	-	-	-	0.45	-	-	N0.2
	NF707(32)	0.08	0.5	1.0	35.0	22.0	1.5	-	-	0.2	0.1	-	-
	800H	0.08	0.5	1.2	32.0	21.0	-	-	-	-	0.5	-	Al0.4
	Mod.800H(33)	0.08	0.4	0.8	34.0	22.0	1.25	-	-	0.4	-	-	-
High Cr -high Ni steel	CR30A(28)	0.06	0.3	0.2	50.0	30.0	2.0	-	-	-	0.2	-	Zr0.03
	Grade II(29)	0.08	0.4	1.2	43.0	23.0	-	6.0	-	0.18	0.08	0.003	-

9-12Cr鋼に関しては18Cr-8Ni系鋼に代えて低コストで使用でき，大径厚肉管として従来の2¼Cr-1Mo鋼に代え，管厚を減少させ，耐酸化性を向上させて使用できる優れた材料が開発されている。最近開発された9-12Cr鋼は2¼Cr-1Mo鋼と18Cr-8Ni系鋼の中間の強度を有しているか，あるいは18Cr-8Ni系鋼と同等の強度を有している。Fig.1-4にCrMo鋼も含め，9-12Cr鋼の許容応力を比較して示す。

このうちHCM9M(9Cr-2Mo鋼)[8),9)]はすでに火力発電技術基準に火STBA27として規格化された低炭素 9Cr-2Mo鋼であり，開発以来13年に亘る実機での使用経験とボイラ用鋼管および配管として約1,800トンの使用実績を有している。その高温強度は2¼Cr-1Mo鋼とTP304Hとの中間にあり，特に再熱器管として18Cr-8Ni系鋼に代えて使用されている。またこの材料は合金元素としてVおよびNbを含まず，δ－フェライトと焼戻しマルテンサイトの二相組織からなるために，低合金鋼と同等の優れた溶接性と加工性を有している。また9Cr-2Mo鋼は上述した特徴を生して大径厚肉鋼管としても実用でき，大径厚肉管の2mm Vノッチシャルピー衝撃値は0℃で10kgf･m/cm²を越え，許容応力も小径鋼管と同様に設定されている[10)]。

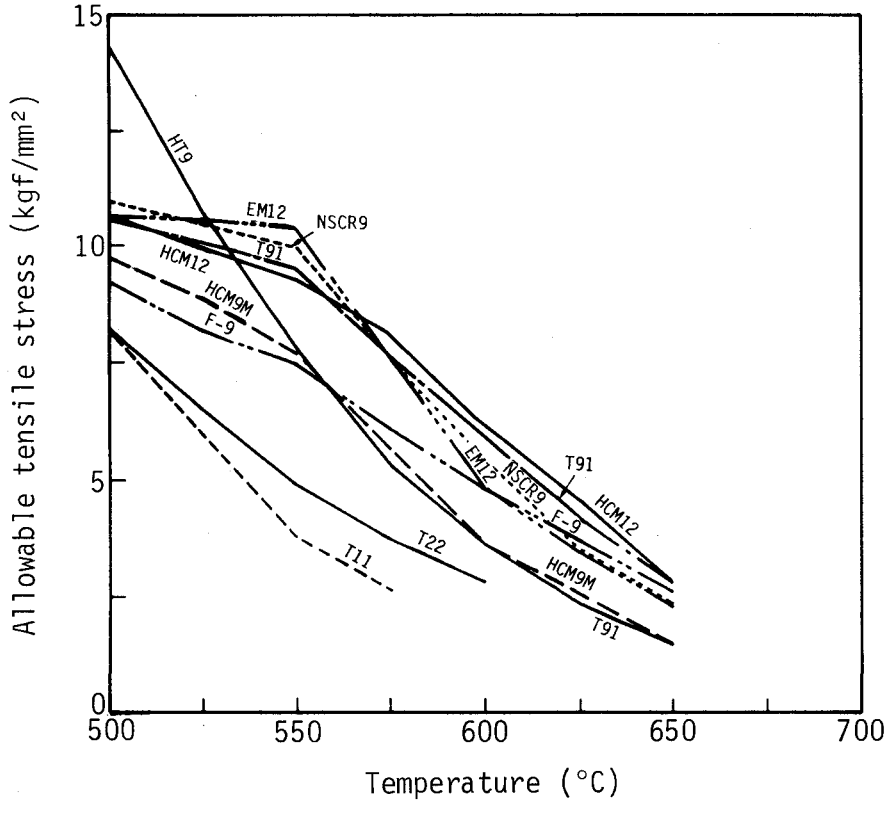


Fig. 1-4 Comparison of allowable stresses for 9-12Cr steels

NSCR9[11], TempaloyF-9[12], EM12[13]およびT91[14]はVやNbのような炭化物形成元素を添加することによって，高温強度を向上させた改良形の9Cr鋼である。これらの改良形9Cr鋼の中で最近米国で開発されたT91は超高温高圧発電プラント用耐圧部材の有望鋼種とみられているが，その特徴は極めて高い許容応力を有している点である。しかしこの材料は9Cr鋼であるために，ボイラ火炉内の過熱器管として使用するには許容限界温度の点で12Cr鋼に一歩劣ると考えられる。

12Cr鋼の中ではHT9(DIN X20CrMoV121)[15]が欧州においてボイラ用鋼管，配管等に広く使用されており，多くの使用実績を有している。しかしこの材料は炭素量が0.2％と高いために溶接性が劣り，また高温強度も特別に高いものではないために我が国および米国ではほとんど使用されない。しかし最近従来の12Cr鋼の欠点を取除いた改良形のボイラ用12Cr鋼が開発されている。すなわちHCM12(12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼)[16),17)]とAMAX12Cr[18]が改良形12Cr鋼といえるが，これらは溶接性と高温強度が著しく改善されたδフェライトと焼戻しマルテンサイトからなる二相組織の12Cr鋼である。特に12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の許容応力は50,000hを越えるクリープ破断データをもとに設定されたもので，この種の材料の中ではクリープ温度域で最も高い許容応力を有している。

以上のように新しく開発された9Cr鋼と12Cr鋼は今後多量に使用されることが予想されるが，その長時間使用による経年変化挙動については十分に研究されていない。

一方オーステナイト鋼に関しても18Cr-8Ni系鋼を高温で使用するために品質の安定化を図り，耐食性を向上させるために種々の改良がなされている。またCr量を増した上で高温強度を向上させた新しい材料の開発も行われており，さらに二重管やクロマイズ管の開発と実用化の研究も進められている[19),20)]。

TP304H, TP321H, TP316およびTP347Hなどの18Cr-8Ni系鋼は従来の蒸気条件の火力発電プラントに依然として使用されているが，一方でTP347H細粒鋼[21]やTempaloy A-1[22]のような改良形18Cr-8Ni系鋼も有望鋼種として挙げられる。18Cr-8Ni系鋼の許容応力を比較してFig.1-5に示すが，この中には15Cr-15Ni系鋼を代表して17-14CuMo[23](公称組成は17Cr-14Niであるが，実際にはCrを16%以下にして使用されるので15Cr-15Ni系鋼として分類される)およびEsshete 1250[24]の許容応力もあわせて示した。この図から18Cr-8Ni系鋼の中ではTempaloy A-1が最も高い許容応力を有することが分る。

15Cr-15Ni系鋼は18Cr-8Ni系鋼に比べて，Cr量を減じ，Ni量を高めてオーステナイト組織を安定化させるとともに，Mo, Nb, Tiおよびその他の元素を添加して大幅に高温強度を高めた材料

である。これらを代表する17-14CuMoおよびEsshete 1250の化学成分はTable 1-1に示したが，これらの他にAN31(15Cr-15Ni-1.5Mo-V-Nb-N)[25]，15-15N(15Cr-15Ni-1.5Mo-1.5W-Nb-N)[26]およびSandvik 12R72 (15Cr-15Ni-1.2Mo-Ti-B)[27]もよく知られた15Cr-15Ni系鋼であり，高い高温強度を有している。これらの15Cr-15Ni系鋼の中では17-14CuMoが化学成分の最適化および製造プロセスの改良によって安定した高温強度を有しているために超高温高圧発電プラント用ボイラ鋼管として最も有望視されている。

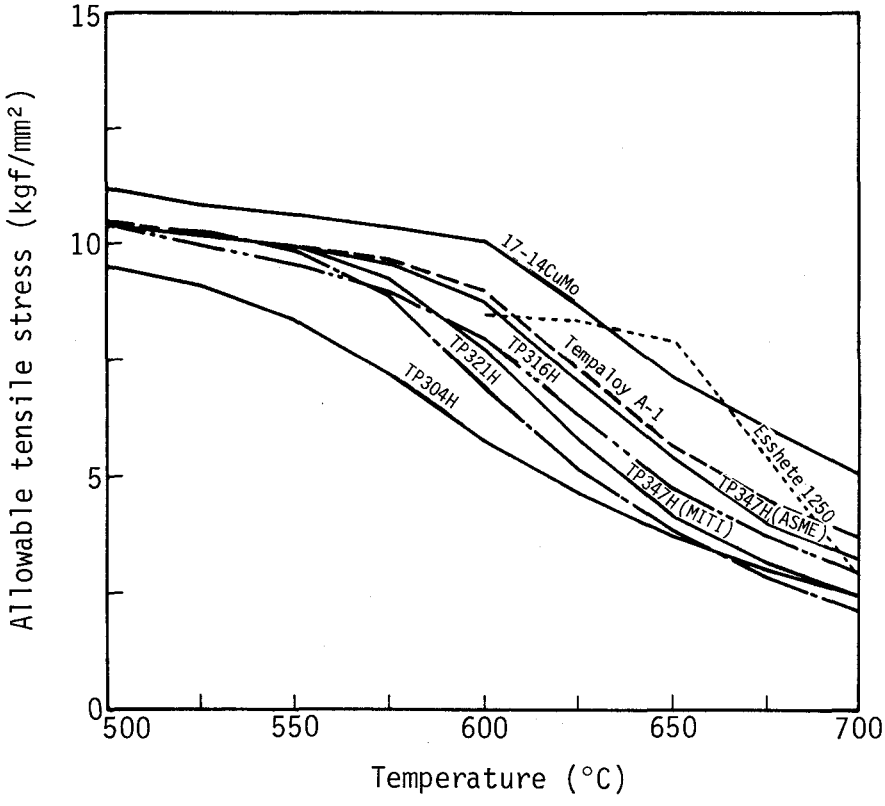


Fig. 1-5 Comparison of allowable stresses for 18Cr-8Ni steels and 15Cr-15Ni steels

20-25Crオーステナイト鋼やCR30A[28]，GradeII[29]のような高Cr-高Ni鋼は他の鋼種に比べて著しく優れた耐高温腐食性および耐水蒸気酸化性を有しているが，許容応力に比較して高価であるのが欠点である。しかしTable 1-1に示したように最近開発された材料，特に20-25Crオーステナイト鋼はその優れた高温強度と比較的低コストである点から興味あるものであり，従来から知られているAlloy 800Hの代替材として使用できる可能性がある。これらの20-25Crオーステナイト鋼および高Cr-高Ni鋼の許容応力を比較してFig.1-6に示す。

HR3C[30]，NF709[31]，NF707[32]，Mod.800[33]およびCR30Aの許容応力はラーソン・ミラー法

による外挿によって100,000h強度を計算して求めたが，これらの新しく開発された20-25Crオーステナイト鋼の中でHR3CとNF709はAlloy800Hよりも高い許容応力を有する材料であり，より高い蒸気条件下および種々の環境下で使用できるものとして期待される。Alloy800Hは多量のNiを添加することによって組織を安定化したものであるが，価格に対して高温強度は十分ではなく，その改良が必要である。

高温腐食対策あるいは水蒸気酸化対策のために開発された二重管およびクロマイズ管は激しい腐食が予想される石炭焚きボイラの超高温過熱器管として重要な候補材料である。すなわち17-14CuMoのような15Cr-15Ni系鋼はオーステナイト鋼の中では高温強度の面から最も優れた材料であるが，そのCr量から分るように高温の蒸気条件で使用するには高温腐食の面から何らかの対策が必要であり，その二重管化あるいはクロマイズ処理が必要とされる。二重管は低Cr高強度鋼を内管にし，高Cr鋼を外管にして同時押出しによって製造されるが，現在までに内管材を17-14CuMo, TP347H細粒鋼, Tempaloy A-1, Alloy800H, TP347Hとし，また外管材をTP310S, 35Crオーステナイト鋼とした組み合せのものが製造できるようになっている[6]。クロマイズ管はCrを管の内外面に拡散浸透させたもので，表面から約100μmの深さの範囲に約40%のCr量が浸透した層が形成され，耐食性を向上させる。17-14CuMo, TP347H, Tempaloy A-1のクロマイズ管がすでに製造できるようになっており，実機においても試験的に使用されている[6]。

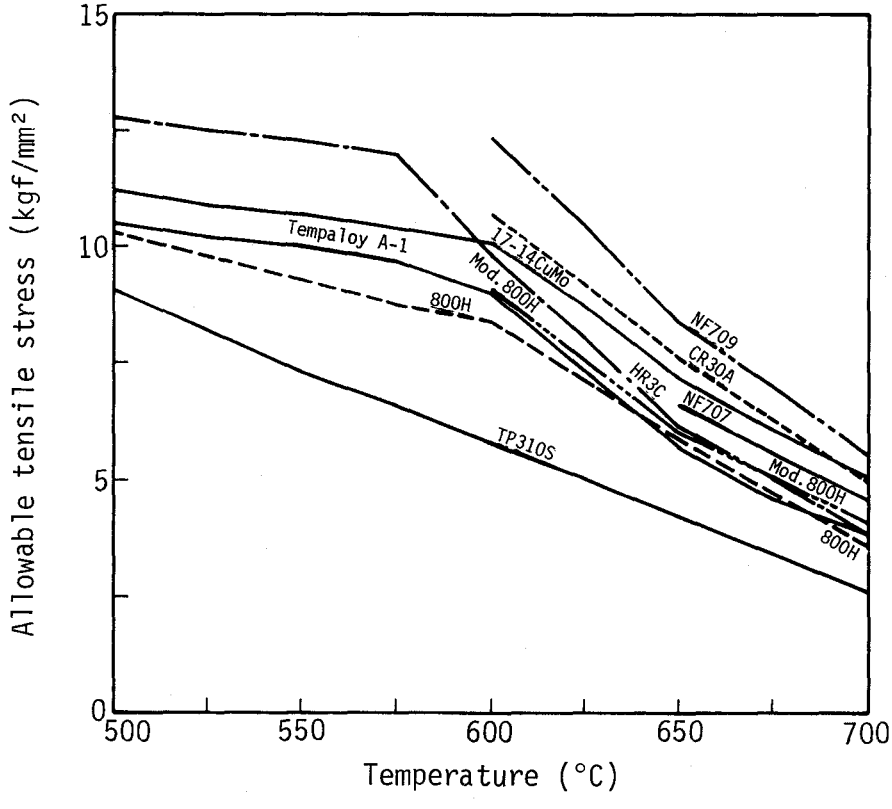


Fig. 1-6 Comparison of allowable stresses for 20-25Cr austenitic steels and high Cr-high Ni steels

第３項　発電用耐熱鋼の高温性質に関する問題点

ボイラ用鋼管材の高温強度特性は前節で述べた許容応力で代表されるが，実使用条件下の許容応力はクリープ破断強度で決まることが多い。従ってクリープ破断強度，特に許容応力設定の基礎となる100,000hまでの長時間強度の確認が重要であり，長時間使用後のクリープ強度の変化と組織の変化を十分に把握し，機器の信頼性向上に反影させる必要がある。また溶接継手についても十分なクリープ破断強度が必要である。一般にフェライト鋼の場合，溶接継手のクリープ破断試験では母材部で破断し，強度も母材と同等以上の値が得られることが多いが，オーステナイト鋼の場合，溶接性を重視するため溶接金属の強度が母材よりも低く，溶接継手の破断位置も溶接金属部となって，母材強度を下廻ることが多い。

ボイラ用鋼管の高温腐食は機器の耐久性を低下させる重要な因子である。一般に材料中のCr量が多くなる程耐食性は良好であり，Cr量が約20%を越えると著しく耐食性が向上する。石炭による高温腐食に関しては温度と雰囲気ガス中の SO_2 が重量減少に大きな影響を及ぼす。Fig.1-7[34]は17-14CuMoとHR3Cの重量減少に及ぼす温度と SO_2 量の影響を示したものである。

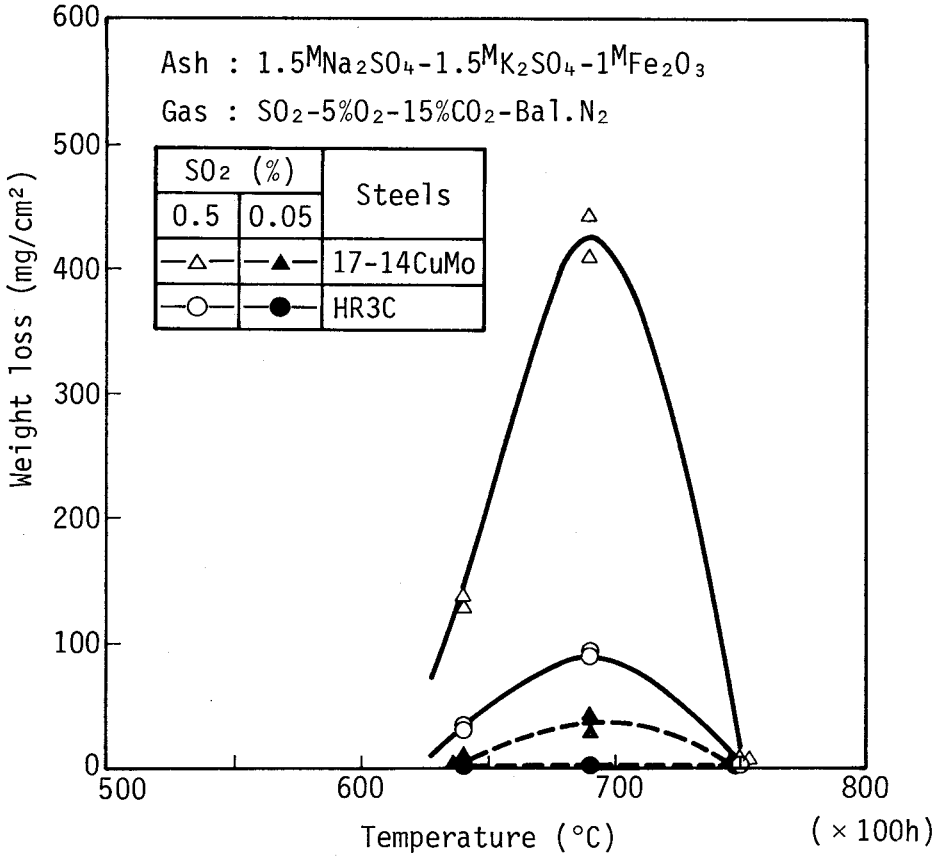


Fig. 1-7　Effect of temperature and SO_2 Content on hot corrosion loss in 17-14CuMo and HR3C

このように25％Crを含むHR3Cは0.5％のSO_2を含む最も厳しい腐食環境でも十分な耐食性を有しているが，Cr量の少ない17-14CuMoでは700℃付近で大きな腐食を生じることが分る。

一般に，クロマイズ管は高温腐食に対してすぐれた抵抗を有しているが，条件によってはクロマイズ層にピッティング腐食を生じることがある。Fig.1-8[35]は17-14CuMoクロマイズ管とTP347Hクロマイズ管の溶融灰腐食によるピッティング発生領域をSO_2とO_2の変化に対して示したものである。これから分るように母地が17-14CuMoの場合にクロマイズ層にピッティングが発生しやすい。

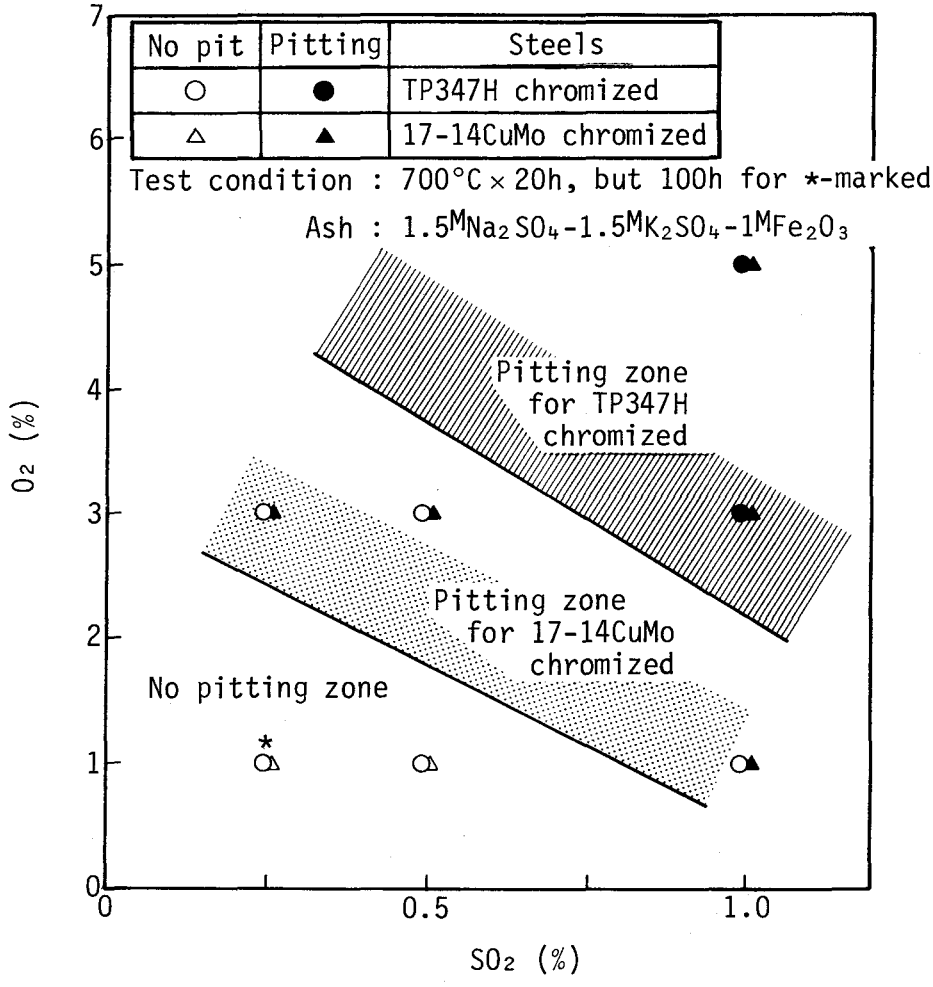


Fig. 1-8 Pitting corrosion zone in terms of SO_2 and O_2 content for 17-14CuMo chromized and TP347H chromized

超高温高圧発電プラント用ボイラ鋼管の実機試験では18Cr-8Ni系鋼と15Cr-15Ni系鋼の水蒸気酸化が最大の問題であると見られている[6]が，細粒鋼やクロマイズ管は十分な耐水蒸気酸化性を有することが確認されており[6]，これらが対策材になり得ると考えられる。

Fig.1-9[34]は実機において3年間使用した18Cr-8Ni系鋼の水蒸気酸化スケール厚さと結晶粒度との関係を示したものであるが，水蒸気酸化スケールの厚さは細粒になる程薄く，耐水蒸気酸化性が優れていることが分る。18Cr-8Ni系鋼の水蒸気酸化スケールは経験的に約200μmの厚さに成長した時に剥離することが知られているが，この図から18Cr-8Ni系鋼においてボイラの寿命(30年，200,000h)中に剥離を生じないためには結晶粒度はASTM No.8より細粒であることが必要である。

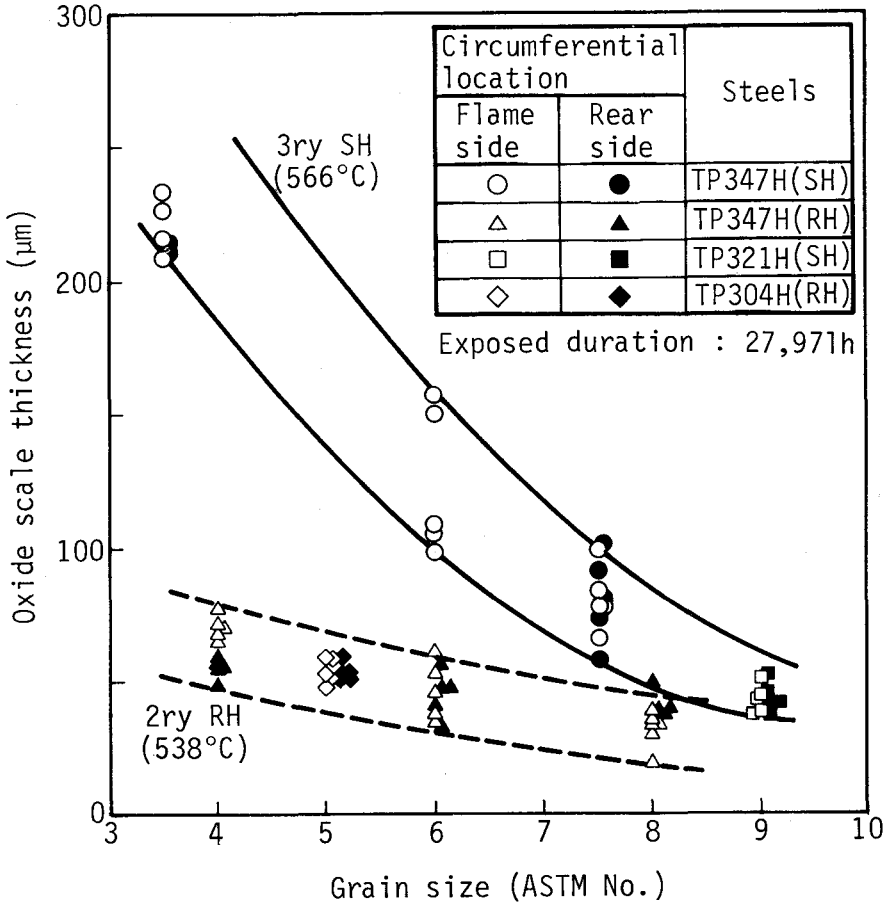


Fig. 1-9 Relation between grain size of 18Cr-8Ni steels and the steam oxidation scale thickness after 27,971h exposure

Fig.1-10[34]は新しく開発された材料を含む各種ボイラ用鋼管材料の許容応力5.0kgf/mm²における許容温度と鋼管価格比との関係を示したものである。ここで鋼管価格は通常の寸法(D/T≧2.5，T：管厚，　D：外径)を基準にして決定し，　許容応力は超高温高圧発電プラントの蒸気条件を考慮して5.0kgf/mm²に選んだ。このように鋼管価格についての検討を行なったのは，価格が材料選定および開発の方向に大きな影響を与える因子であるからである。これから，従来材と新しく開発した材料は比較的広いバンドではあるが，一つの線上に並び，同じ応力条件で使用する場合許容温度が高くなる程鋼管価格は高くなることが分る。これらの中で，従来材の9Cr-1Mo鋼(図中⑨)，12Cr-1Mo-V鋼(HT9)(同⑮)および25Cr-20Ni(TP310)(同㉔)は許容温度からみた価格が例外的に高い。　新しく開発された20-25Crオーステナイト鋼(図中㉕～㉙)の価格はTP347H(同㉑)の約1.5倍であるが，TP347Hよりも約30℃高い温度まで使用できる。　一方15Cr-15Ni系鋼はTP347Hの約1.3倍の価格であるが，　管厚を減少させながらTP347Hよりも約40℃高い温度まで使用することができる。

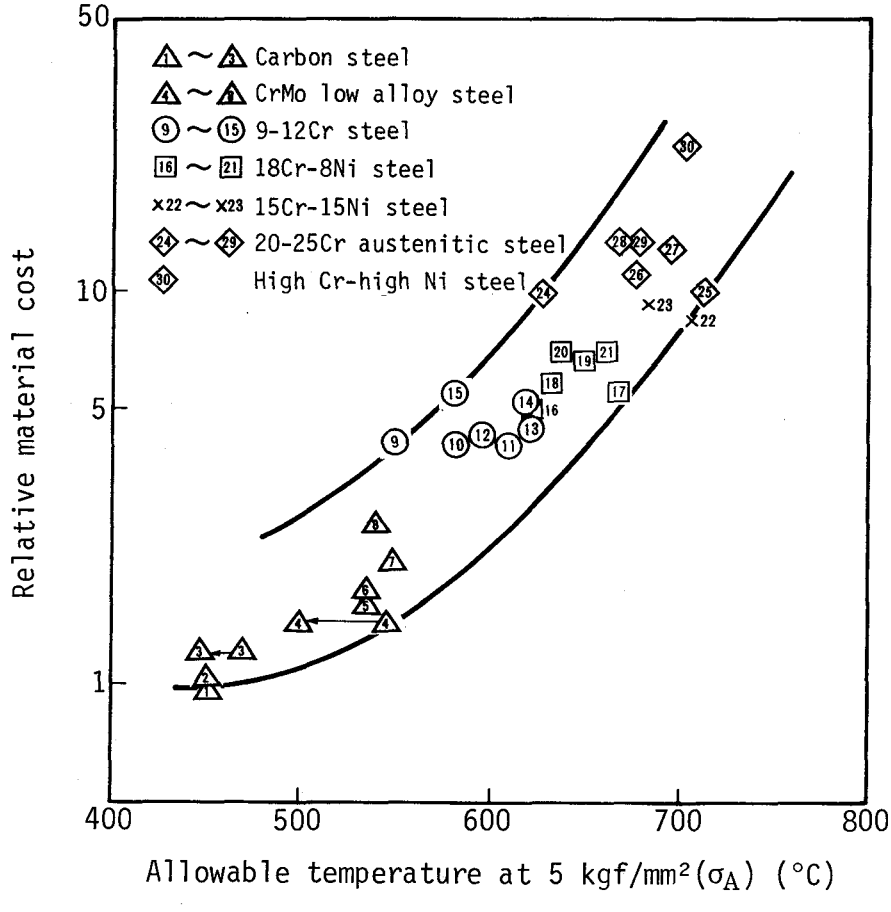


Fig. 1-10　Relation between allowable metal temperature at 5 kgf/mm² of allowable stress and relative material cost

同じ許容応力における許容温度を従来材料と高温強度を最大に改善した材料において比較するとFig.1-11[34]に示すように極めて興味ある傾向が認められる。すなわちこの図は耐熱鋼のCr量と許容応力5.0kgf/mm²における許容温度との関係を示すが，Cr量の増加にともなってフェライト鋼とオーステナイト鋼の間に不連続的な変化がみられ，オーステナイト鋼の許容温度はフェライト鋼のそれに比較して約50℃上昇する。また同じオーステナイト鋼においても18Cr-8Ni系鋼や25Cr-20Ni鋼のような準安定オーステナイト鋼と21Cr-32Ni鋼のような安定オーステナイト鋼との間にも約50℃の差がみられる。一方図から明らかなように従来材料(標準材)と高温強度を最高に向上させた最近の開発材との間にも許容温度に約50℃の差があり，これはフェライト鋼，準安定オーステナイト鋼および安定オーステナイト鋼の全てに共通している。従って現在適用可能な合金強化法を用いても高温強度を最大限に向上させるのは図の上限の線が限界であろうと考えられる。

このようにいずれの合金系においても強度上昇の限界が50℃となるのは現在の強化機構が固溶強化と析出強化によっているためと考えられる。従ってこの図から同様の強化手法によって従来材の高温強度を向上させるとすれば1-5％Cr低合金鋼，Alloy800H改良材および25％Cr安定オーステナイト鋼(約35％以上のNiが必要)において新しい材料が生れる可能性がある。

また18Cr-8Ni系鋼は高温材料としてよく使用されるが，本来耐食材料として開発されたものであり，炭化物形成元素を多量に含む。従って高温強度の面からは最適の組成にはなっていないと考えられる。このことは最近発表された研究[36]からも知ることができ，18Cr-8Ni系鋼においては成分最適化の余地が残されていると考えられる。

以上のように発電用耐熱鋼の現状分析と評価を高温強度，耐食性および経済性を含めた実用性の面から行なった結果，最近開発された高強度9-12Cr鋼，改良形18Cr-8Ni系鋼および20-25Crオーステナイト鋼が今後の蒸気条件を向上させたプラントの高温部材料として有望である。また耐食性の面からは17-14CuMo，TP347HおよびTempaloy A-1のような高強度鋼であるが，Cr量が少なく耐食性が十分ではない鋼種の二重管化，クロマイズ処理も重要であると考えられる。ところで最近開発されたこれらの材料の中ですでに実用段階に達しているのは高強度9-12Cr鋼および二重管，クロマイズ管であり，最も早く実用化されると考えられる。従って実用性の面からこれらの材料の高温性質および経年変化挙動について明らかにしておく必要がある。

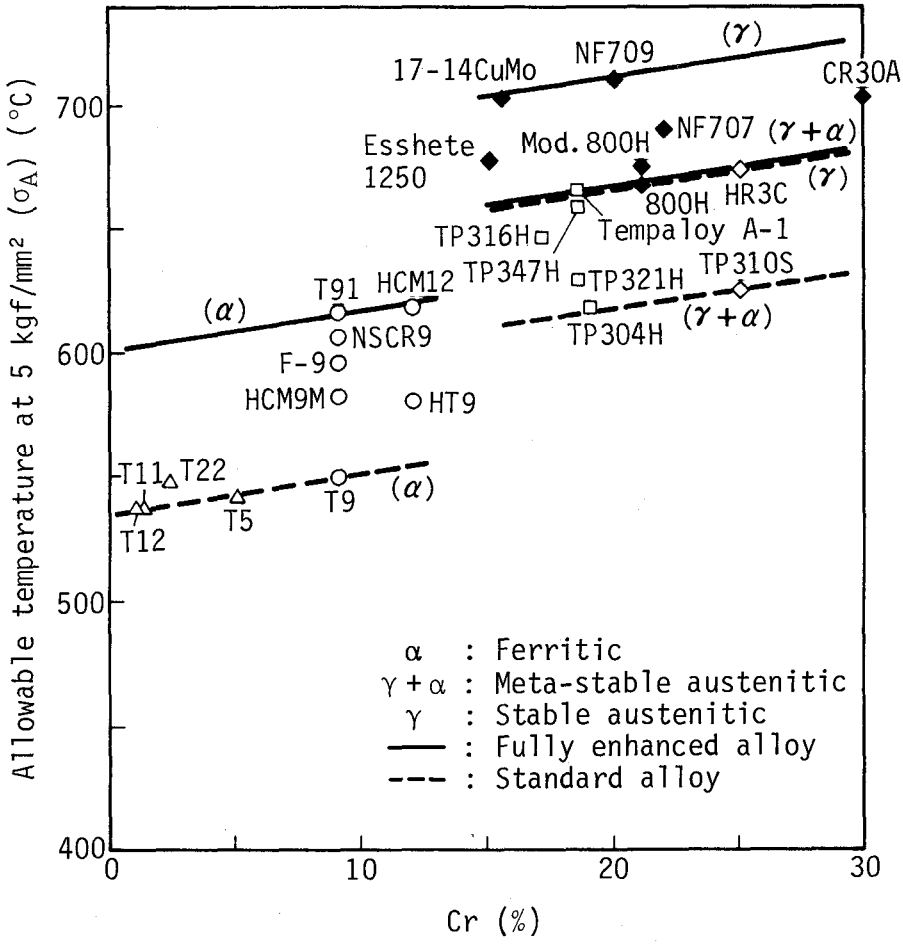


Fig. 1-11 Allowable metal temperature at 5 kgf/mm² of allowable stress as a function of Cr content in alloys.

第3節　発電用耐熱鋼のクリープ寿命評価に関する従来の研究

第1項　背　　景

上述のように高効率化を狙って計画されているプラントにおいても，その長時間使用後には耐圧部材の寿命消費によってその耐久性が問題とされる。現在運転されている大半のプラントがこの問題に直面しており，その解決が急務とされる。すなわち長時間運転されたプラントの耐圧部材には損傷劣化が生じるのでメンテナンスの面で多くの費用を要する。従って早期に損傷劣化を検出して正確な寿命評価を行なう効果的な保守管理技術の確立が必要とされる。

Fig.1-12[37]は一般的なプラントの運用コストの経年変化を示したものである。既設プラントでは減価償却費は低減していくが，新設プラントと比較して効率が劣るため運転費が高く，また老朽化にともなう補修費が増し，製品当りの総コストY_1は次第に増加していく。一方新設プラントでは減価償却費は毎年減少していくので，その総コストY_2はある時点X_2でY_1よりも低くなり，既設プラントの優位性は失われることになる。従って保全対策のための工事を実施する上での条件を考えてみると，Fig.1-12から次の条件が浮かび上がる。すなわち，

a. 工事により，今後の補修費や運転費が大幅に安くなる

b. 工事費が安価で総コストY_1が安い

c. Y_1とY_2とのバランスの見合う時期での工事実施

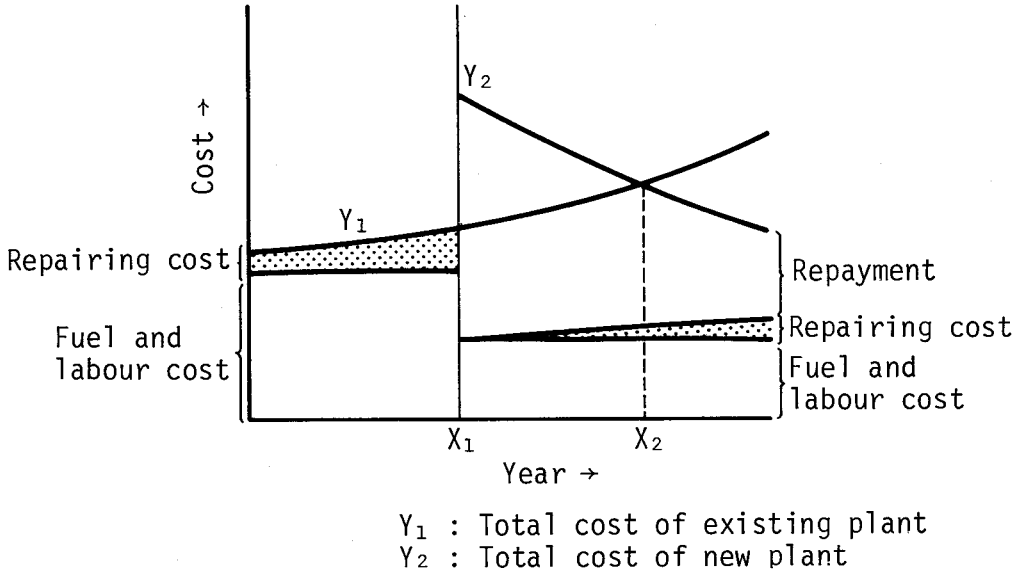


Fig. 1-12　Operating cost of power plant

一方Fig.1-13[38]は火力発電プラントが担っている最近の役割を示すが，原子力が基底負荷用として大きな位置を占めるために，火力発電プラントは大容量プラントも含め発停回数や負荷変化の多い運用パターンになってきており，クリープのみでなく疲労が重畳した損傷も増加する傾向にある。またFig.1-14は米国において30年以上運転されるプラントの将来を見通したものである[39]が，30年に達するプラントの数は1985年頃にピークに達し，2000年頃の発電量は大半が30年以上経過したプラントでまかなわれる。このような傾向は我が国においても，いずれおとずれるものであり，このような老朽プラントに上記の過酷な運転を強いることになると思われる。

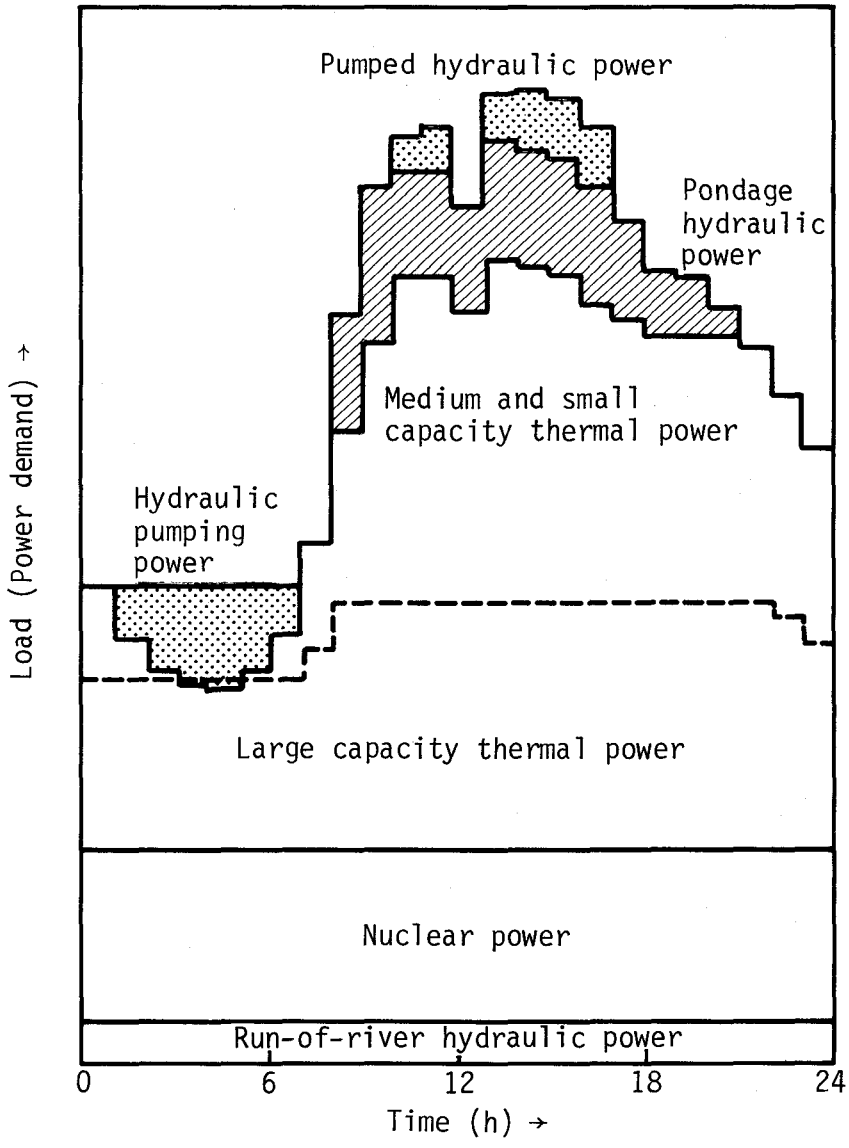


Fig. 1-13 Power demand variation in a day and the roll of power systems

現在運転されている火力発電プラントの劣化更新状況を調査した結果[40]では全般に高温部品の劣化更新が多い。また劣化更新を行なった主な理由として定期検査や特別検査等において材質劣化が認められたことと発電所での経年劣化トラブルを参考に判断したことが挙げられている。

ボイラ構成機器は多岐にわたるが，その損傷の要因は Table 1-2 に示すように(a) クリープおよびクリープ破断，(b) 疲労およびクリープ疲労，(c) 腐食，(d) 摩耗，(e) 材質変化に大

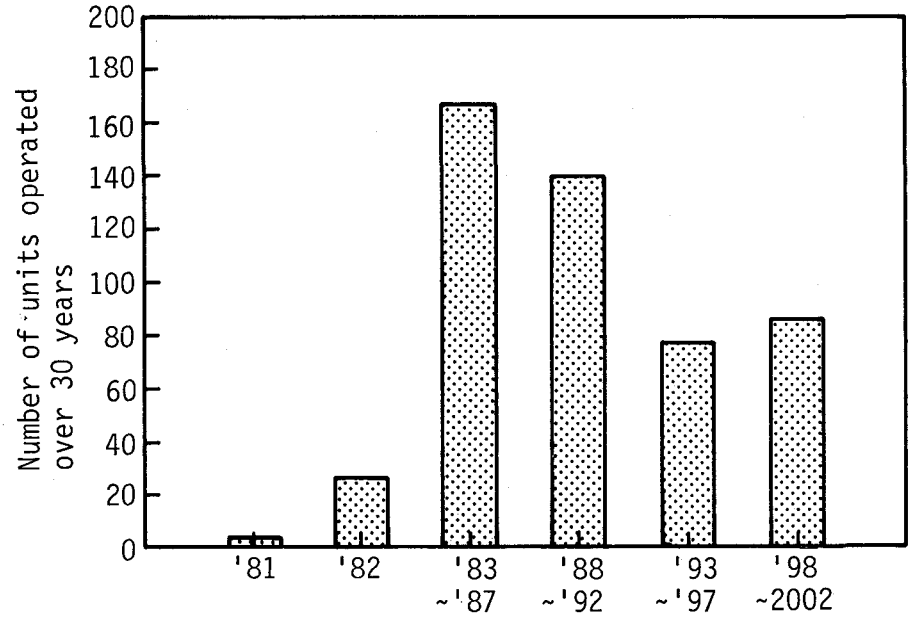


Fig. 1-14 Steam generator aging profile

Table 1-2 Damage factors of boiler components

Components	Damage factor			
	Creep/ Creep rupture	Fatigue/ Creep-fatigue	Corrosion	Erosion
Drum	—	○	△	—
Header	○	○	—	—
Main steam pipe	○	○	—	—
High temp. reheat pipe	○	○	—	—
Circulation pump	—	○	△	—
Economizer	—	○	○	◎
Evaporater	◎	○	○	○
Superheater	◎	○	◎	○
Reheater	◎	○	◎	○
Stub tube	○	◎	○	○
Support metal	△	◎	○	—

Degree of damage : ◎ Severe
○ Fairly severe
△ Slight

別される[41]。これらのうち材質変化は他の要因が加わった場合に損傷に結びつきやすく，材質変化だけが損傷の直接原因になることはまれである。また中間負荷運用を行なった場合には急速起動のために厚肉耐圧部の熱応力が増加し，また負荷変動や発停の回数増加によって応力繰返し数が増加し，疲労やそれがクリープに相乗したクリープ疲労による損傷が加速されると考えられる。

このような状況を背景としてこれまで長時間運転された既設老朽火力発電プラントにおける耐圧部材の損傷劣化と寿命を正しく評価すること，すなわちプラントの安全性を確保し，適切な保守管理を行なって寿命延長を図るための寿命評価技術の確立が現在大きな課題として注目されるようになっている。

第２項　従来の研究

既設火力発電プラントの寿命評価技術に関する研究は国内外の研究機関において活発に行なわれており，特にプラントメーカ，電力関係研究機関において盛んである。中でも米国の電力研究所(EPRI)，Combustion Engineering(CE)社，Babcok and Wilcox(B&W)社，Battelle Columbus 研究所等では Fig.1-15[42]に示すような総合的な寿命評価システム試作のための研究が行なわれている。

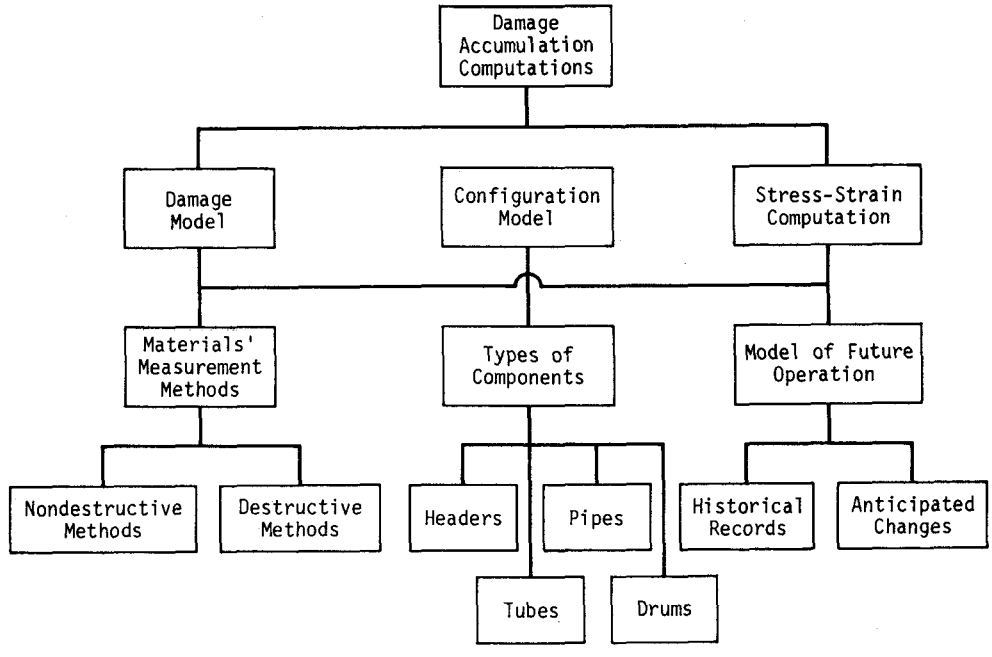


Fig. 1-15　Systematic boiler life-assessment methodology

例えば，EPRIでは既存のボイラ耐圧部寿命評価手法よりさらに優れた非破壊的評価システムの開発を目的として異材溶接継手と厚肉配管の寿命評価システムを開発中である。すなわち異材溶接継手にはフェライト鋼とオーステナイト鋼の熱膨張率の差によって発生する熱応力によるクリープ損傷事例が多いために，その寿命評価技術の開発が急務であり，すでにPODIS(Prediction of Damage In Service)システム[43]が開発されている。このシステムは異材溶接継手の損傷を熱膨張率の差による熱応力に起因した損傷，死荷重や内圧による損傷および熱膨張の拘束によって生ずる応力による損傷に分け，実験式をもとに算出した総和を全損傷量として余寿命を予測しようとするものである。また厚肉配管の損傷もクリープによることが多く，損傷はクリープ空孔の発生，成長によって進展するとし，クリープ空孔の検出とその定量化技術についての検討が行なわれている。またクリープ空孔をレプリカ法によって検出し，余寿命を予測する手法[44)-46)]が検討されているが，この方法をボイラ過熱器管寄せに適用してクラックに成長する以前のクリープ空孔の検出が可能であることを確認した例[47)]も報告されている。

B＆W社における寿命評価技術の例[48)]は次のようであり，これらの手法をボイラ耐圧部の信頼性評価に適用している。すなわち，

(1) 管寄せ，伝熱管，支柱等の外観検査

(2) 管寄せ，配管の寸法測定

(3) 溶接部の染色探傷

(4) 管台，継手部のレプリカ採取

を行なって，(2)の検査結果からクリープ空孔の生成によるスウェリング量を，また(4)の検査結果からクリープ空孔の生成状況を調査し，Fig.1-16に示すような図[48)]を作成して損傷状態を評価している。

またCE社では運転履歴をもとにしたクリープ疲労寿命解析法によってボイラ耐圧部材の寿命消費量を算出し，危険な状態にある部材を抽出してその損傷を軽減するための運用法を提案するシステム[49)]を開発している。これはボイラの起動／停止速度を解析するBoiler Stress and Condition Analyserと呼ばれ，火力発電プラントの主蒸気管に実際に装着されている。この装置ではボイラの各耐圧部における危険個所の温度，圧力，流速および負荷に関するデータを連続的に収集し，熱応力解析を行なって各部材に加わる応力，歪みのレベルとモードから各部材のクリープ疲労損傷量を求める。

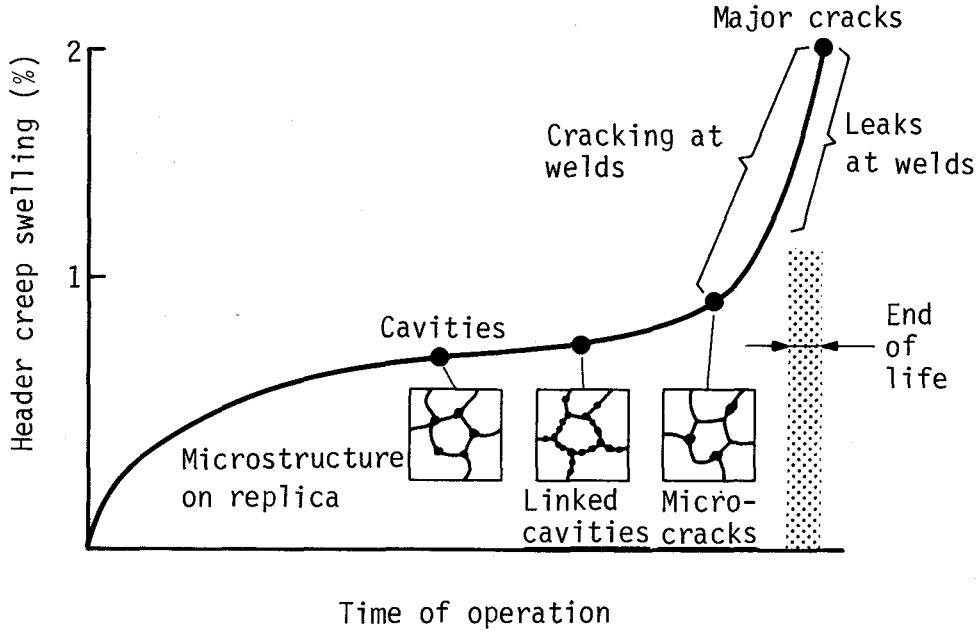


Fig. 1-16 Creep swelling and microstructural changes occurring during life of headers and piping systems

以上のように寿命評価技術については応力解析による方法を主体に活発な研究開発が行なわれているが，実機の損傷状態を直接検出する方法としては切断調査やレプリカ法によるクリープ空孔の検出が行なわれている程度であり，従来技術に比べて目立った進歩はない。また実機における早期損傷の検出とその評価に関する研究は十分行なわれていないのが現状である。

一方非破壊検査技術に関しては，長時間使用された管寄せについてバルクハウゼンノイズを測定して使用中に蓄積された表面残留応力を算出し，局所的な変形と損傷を検出する方法[46]，超音波探傷でのシグナル処理にコンピュータを組み込んだシステム[51]，自動的に管内部の欠陥を検出するSAFT(Synthetic Aperture Focusing Technique)－UT法[52]，従来法と同様の探触子を使用しながら欠陥の表示法を改良した方法（ランダムスキャン超音波ホログラフィ）[53]，欠陥の成長を連続的に監視するアコースティックエミッション法[54]，多周波数シグナルを用いた渦電流法をコンピュータ化することによってデータのデジタル化および画像化を従来法より高精度，短時間で行なうCINDE(Computer Intelligence for NDE)法[55]などの開発が行なわれているが，微小き裂やクリープ空孔が発生する以前の損傷を検出する手法については確立されたものがない。

材料の損傷状態を非破壊的に検出する方法としては，劣化の進行にともなって生成するオーステナイト鋼のCr欠乏層を定量化する電気化学的方法[56]，損傷の進展にともなって変化する転

位などの下部組織を定量化する細束X線法[57]，クリープ空孔の生成によって変化する電気抵抗を測定する電気抵抗法[58]などが検討されているが，どの方法にも標準試料が必要であり，実用できる程十分な精度は得られていない。

また損傷の進展にともなう金属組織の変化や機械的性質の変化についての研究も一部行なわれているが，その中でクリープの各段階における金属組織の変化については比較的研究例[59),60]が多い。新谷ら[61),62]はオーステナイト鋼とフェライト鋼の100,000hまでのクリープ破断試験を実施してクリープ破壊機構と温度，応力との関係を解明したクリープ破壊機構領域図を作成しているが，実機における損傷と破壊に適用するには十分とは言えない。しかし最近損傷を支配する組織因子に関する研究としてクリープ試験の各段階における2¼Cr-1Mo鋼の粒界析出物近傍での硫黄の偏析とクリープ損傷との関係[63]，またオーステナイト鋼のσ相の量と寿命消費率との関係などについての報告[64]が散見されるようになり，これらをもとに新しい損傷劣化の検出，寿命評価手法が生れる気運があるように見られる。

第4節　研究の目標と概要

第1項　本研究の目標

本研究では，まず前述の超高温高圧発電プラントに使用できる耐熱鋼として有力な候補材料である高強度9Cr-2Mo鋼および高強度12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の実機使用による経年変化挙動の検討を行なうとともに，より高温の条件下で使用されることになる二重管，クロマイズ管について高温加工性を含めた高温性質の検討と石炭灰中における高温腐食挙動を究明することにした。

次に長時間使用材の寿命評価技術に関しては，上記のように種々の研究が実施されているが，まだクリープによる損傷劣化挙動が十分明確になっておらず，またこれを精度よく検出，評価する実用性の高い損傷検出法および寿命評価法も確立されていないことから，長時間使用耐熱鋼のクリープ損傷挙動について検討するとともに高温強度特性と組織の変化を追究して金属組織学的手法によるクリープ損傷の検出，寿命評価手法の検討を行なうことにした。

すなわち本研究では火力発電プラントにおいて，現在最も重要な課題とされる超高温高圧発電プラントの実現と老朽既設火力発電プラントの寿命延長の両面に大きく係わる発電用耐熱鋼の信頼性に関する問題を取り上げ，新しく開発された高強度9-12Cr鋼および二重管，クロマイズ管の高温性質と経年変化挙動を明らかにしてその実用性を評価すること，ならびに長時間使用材におけるクリープ損傷の実態を明らかにするとともに高温強度特性と組織の変化を追究し，クリープ損傷の金属組織学的検出法および寿命評価法を確立することを目的とした。

第２項　研究の概要

本論文は第１章から第９章までの９章で構成されているが，以下に各章の研究内容を要約する。

第１章では，発電用耐熱鋼の現状と高温性質に関する問題点ならびにクリープ損傷の検出，寿命評価に関する従来の研究について概説し，本研究を行なうに至った背景，目的および本論文の概要について述べた。

第２章では，将来の超高温高圧発電プラントの重要な候補材である高強度9-12Cr鋼の機械的性質，組織，クリープ破断特性，高温腐食，水蒸気酸化等の諸性質についてその長時間使用後の変化を調べ，経年変化挙動を追究して実機使用に対する信頼性を検討した。

第３章では，高強度9-12Cr鋼と同様に将来の超高温高圧発電プラントの重要な候補材である二重管，クロマイズ管の高温強度特性，高温加工特性等の高温性質について初めて検討を加え，これらの管に対する最も重要な要求特性である耐高温腐食性を明らかにするため石炭焚きボイラで使用した供試材の腐食挙動を石炭灰の付着挙動を含めて検討した。

第４章では，米国の超高温高圧発電プラントおよび国内火力発電プラントで長時間使用され，損傷が発生した耐圧部材の損傷状況を詳細に調査し，実機で発生するクリープ損傷の実態を把握した。また損傷状況の調査を通じて得られた知見をもとに実験室において実機でみられる損傷を再現する試験を実施し，クリープ損傷の発生，進展挙動について検討した。

第５章では，火力発電プラントで長時間使用されたオーステナイト鋼およびCrMo鋼のクリープ破断特性とクリープ特性を追究し，長時間使用によるクリープ破断強度低下の原因と寿命消費量の推定法について検討した。

第６章では，火力発電プラントで長時間使用されたオーステナイト鋼およびCrMo鋼の経年変化挙動を金属組織の面から追究するとともに時効およびクリープ中断した試験片の組織変化を調査し，組織変化とクリープ破断寿命消費との関係を検討した。

第７章では，クリープ損傷の早期損傷である金属組織の変化を検出し，定量化する手法を開発するために損傷劣化度の異なるオーステナイト鋼を用い，組織状態を合金元素濃度分布の面から定量化することを試みた。また組織変化に関係したその他の 2，3 の損傷因子の定量化を検討した。

第８章では，本研究で見出した金属組織学的手法による寿命評価法を検証するために実用面から重要な材料である2¼Cr-1Mo鋼を取り上げ，異材溶接継手として長時間使用された供試材の組織状態と損傷劣化を定量化してクリープ破断試験結果と比較し，寿命評価法としての実用

性について検討した。

第9章では，本論文の各章で得られた成果を総括して述べた。

参考文献

1) T. Suzuki : EPRI Fossil Plant Rate Improvement Workshop, Charlotte, North Carolina, Aug.26-29,(1981)

2) 佐藤征夫，松岡一祥：非破壊検査，33(1984),453

3) A. F. Armor, R. I. Jaffee and R. D. Hottenstine : Proc. American Power Conf., 46(1984),70

4) A. F. Armor, R. I. Jaffee and G. L. Touchton : Proc. American Power Conf., 48(1986),51

5) K. E. Yeager : Proc. American Power Conf., 47(1985),45

6) Y. Nakabayashi, H. Yugami, J. Iritani, H. Haneda, M. Miyazawa, Y. Nishimoto, T. Daikoku, F. Masuyama, T. Tsuchiya and T. Yokoyama : Mitsubishi Technical Review, 23(1986),10

7) M. Sano : The 1st Int. Conf. Improved Coal-Fired Power Plants, Palo Alto, California, Nov.19-21,(1986)

8) T. Yukitoshi, K. Nishida, T. Oda and T. Daikoku : Trans. ASME, J. Pressure Vessel Technology, 98(1976),173

9) 行俊照夫，湯沢　浩，吉川州彦，大黒　貴，鶴田長利，増山不二光：火力原子力発電，31(1980),34

10) H. Haneda, T. Daikoku, F. Masuyama, T. Tsuchiya, T. Yukitoshi, K. Yoshikawa, H. Yuzawa and M. Kubota : Proc. The 3rd Int. Conf. Steel Rolling, Tokyo, Japan, Sept.2-6,(1985),669

11) T. Fujita, K. Asakura, T. Sawada and Y. Otoguro : Metall. Trans. A, 12A(1981), 1071

12) 木下和久：日本鋼管技報，62(1973),602

13) M. Ivenel : Revue Generale Term, (1964),555

14) V. K. Sikka, C. T. Ward and K. C. Rhomas : ASM Int. Conf. Production, Fabrication, Properties and Applications of Ferritic Steels for High-Temperature Applications, Warren, Pennsylvania, Oct.6-8,(1981)

15) G. Kalwa, K. Haarmann and J. K. Janssen : The Metallurgical Society of AIME, Topical Conf. Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technology, Snowbird, Utah, June 19-23,(1983)

16) K. Yoshikawa, A. Iseda, H. Teranishi, F. Masuyama, T. Daikoku and H. Haneda: Int. Conf. High Temperature Alloys, Petten, Netherlands, Oct.15-17,(1985)

17) K. Yoshikawa, A. Iseda, M. Yano, F. Masuyama, T. Daikoku and H. Haneda : The 1st Int. Conf. Improved Coal-Fired Power Plants, Palo Alto, California, Nov.19-21, (1986)

18) E. J. Vineberg, T. B. Cox, C. C. Clark and P. Boussel : Int. Conf. High Temperature Alloys, Petten, Netherlands, Oct.15-17,(1985)

19) Y. Nakabayashi, H. Yugami, J. Iritani, H. Haneda, T. Namiki and F. Masuyama : Proc. Conf. Coatings and Bimetallics for Energy Systems and Chemical Process Environments, Hilton Head, South Carolina, Nov.12-14,(1984),103

20) 伊藤正道，河村裕士，桑原和夫，宮崎松生，福井　寛，竹田頼正，羽田壽夫，石本礼二，田村広治：火力原子力発電，37(1986),727

21) H. Teranishi, K. Yoshikawa, K. Tokimasa, H. Fujikawa, M. Miura and M. Kubota : Proc. Conf. Coatings and Bimetallics for Energy Systems and Chemical Process Environments, Hilton Head, South Carolina, Nov.12-14,(1984),89

22) Y. Minami, H. Kimura and M. Tanimura : ASM Int. Conf. New Development in Stainless Steel Technology, Detroit, Michigan, Sept.17-21,(1984)

23) F. Eberle, F. G. Ely and J. S. Dillon : Trans. ASME, 76(1954),665

24) J. D. Murray: Welding and Metal Fabrication, 9(1962),350

25) Verlag Stahleisen, Ergebnisse Deutscher Zeitstandversuche Ianger Dauer, (1969)

26) C. L. Clark, J. J. B. Rutherford, A. B. Wilder and M. A. Cordovi : Trans. ASME, 82(1960),35

27) L. Egnell : Metal Progress, 98(1970),102

28) M. Tamura, N. Yamanouchi, M. Tanimura and S. Murase : 1985 Expo. and Symp. Industrial Heat Exchanger Technology, Pittsburgh, Pennsylvania, Nov.6-8,(1985)

29) 椹木義淳，吉川州彦：鉄と鋼，72(1986),S672

30) 椹木義淳，寺西洋志，牧浦宏文，三浦　実，久保田　稔：住友金属，37(1985),166

31) M. Kikuchi, M. Sakakibara, Y. Otoguro, H. Mimura, S. Araki and T. Fujita : Int. Conf. High Temperature Alloys, Petten, Netherlands, Oct.15-17,(1985)

32) 新日本製鐵株式会社技術資料，超々臨界圧発電用ボイラチューブNF707，(1986)

33) H. Doi, C. Asano, M. Sukekawa and S. Kirihara : Int. Conf. Creep, Tokyo, Japan, Apr.14-18,(1986)

34) F. Masuyama and H. Haneda : The 1st. Int. Conf. Improved Coal-Fired Power Plants, Palo Alto, California, Nov.19-21,(1986)

35) 住友金属工業株式会社技術資料，クロマイズ処理鋼管の石炭焚きボイラを想定した高温腐食試験条件の検討，(1984)

36) A. J. Moorhead and V. K. Sikka : Weld. J. Suppl., 58(1979),253S

37) 小島千尋，阿部正明：日本非破壊検査協会，構造用金属材料の劣化・損傷の実態と非破壊検査技術シンポジウム論文集，(1984)

38) 火力原子力発電技術協会：火力原子力発電，30(1979),516

39) S. Tordonato, W. F. Siddall, H. Hambrecht and P. Medeiros : Proc. ASME 1985 Pressure Vessels and Piping Conference, New Orleans, Louisiana, June 23-26, (1985),167

40) 火力電子力発電技術協会：火力原子力発電，34(1983),242

41) H. Haneda, F. Nanjo, S. Kaneko, T. Toyata, K. Setoguchi, F. Masuyama and K. Iwamoto : Mitsubishi Technical Review, 22(1985),217

42) C. E. Jaske : Proc. ASME 1985 Pressure Vessels and Piping Conference, New Orleans, Louisiana, June 23-26,(1985),3

43) R. Viswanathan : ibid,9

44) B. Neubauer and V. Wedel : Proc. ASME Int. Conf. Advances in Life Prediction Methods. Albany, New York, Apr.18-20,(1983),307

45) P. Auerkari : ibid,352

46) H. Weber : ibid,327

47) P. Auerkari and J. Salonen : Proc. Int. Conf. Creep Fracture Fngineering and Materials Structures, Swansea, UK, Apr.1-6,(1984),1227

48) G. H. Harth and T. P. Sherlock : Proc. ASME 1985 Pressure Vessels and Pipings Conf., New Orleans, Louisiana, June 23-26,(1985),19

49) M. J. Davidson and T. J. Jones, Jr.: ibid,65

50) J. J. Yavelak : ibid,73

51) G. J. Dam, M. M. Behravesh, S. H. Lingland and M. J. Avioli, Jr.: ibid,195

52) S. R. Doctor, S. L. Crawford and T. E. Fall : ibid,203

53) D. K. Thome : ibid,211

54) P. H. Hutton and R. J. Kurty : ibid,217

55) H. L. Whaley and J. H. Flora : ibid,223

56) 桑原和夫，新田明人，北村隆行，緒方隆志：火力原子力発電，31(1980),27

57) 砂本大造，後藤　徹，山内崇賢，小西　隆：三菱重工技報，14(1977),19

58) R. Matera and F. Rustichelli : Creep of Engineering Materials and Structures, (1979),389

59) L. Bendersky, A. Rosen and A. K. Makherjee : Int. Met. Rev., 30(1985),1

60) 木村一弘，松尾　孝，田中良平：鉄と鋼，71(1985),1803

61) 新谷紀雄，田中秀雄，村田正治，貝瀬正次：鉄と鋼，70(1984),S237

62) 京野純郎，今井義雄，九島秀昭，新谷紀雄：鉄と鋼，71(1985),S507

63) 池田清一，吉原一紘，新居和嘉，金子隆一：日本金属学会昭和60年度春期大会一般講演概要集，(1985),248

64) 北村公一，川島捷宏，曽我　弘，小川洋行，佐伯　毅，佐藤満義，金子治郎：鉄と鋼，70(1984),2294

第２章　高強度9-12Cr鋼の高温経年変化

第１節　緒　　言

火力発電用ボイラ，プラントの信頼性向上の面から材料を選ぶ場合，高強度９Cr鋼および12Cr鋼は蒸気配管や過熱器，再熱器管として好適であり，将来２¼Cr-1Mo鋼やオーステナイト鋼に代って広く用いられるようになると考えられる。

ところで，従来から２¼Cr-1Mo鋼やオーステナイト鋼の実機使用による経年変化挙動についてはよく研究されており，長時間使用後の特性変化についても報告[1),2)]が多い。これに対して最近開発された高強度９Cr鋼および12Cr鋼については実機使用が少ないせいもあるが，経年変化挙動に関する研究はほとんどなされていないのが現状であり，今後これらの材料が広く用いられる傾向にあることを考えれば，これに関する研究は極めて重要である。ここでは高強度９Cr鋼および12Cr鋼として著者らが開発した９Cr-2Mo鋼[3)-5)]および12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼[6),7)]を取り上げた。

９Cr-2Mo鋼はすでにボイラ用鋼管として多量の使用実績を有しているが，長時間使用後の特性変化を明らかにするために10年間に亘って実機で使用された過熱器，再熱器管を用いて試験を行なった[6),9)]。また12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼はボイラ用鋼管として最近開発されたものであり，使用実績は少ないが，9～12％Cr鋼の中ではCr量が多く耐食性が優れているために特に火炉内の過熱器，再熱器管として今後多量に使用されると考えられるので，実用性評価のために実機で過熱器管および再熱器管として１年間使用された供試管の経年変化を調査した[9)]。

第２節　供試材および実験方法

9Cr-2Mo鋼は昭和49年５月に火力発電用ボイラの過熱器および再熱器に装着して試験を開始し，１年目，２年目，６年目および10年目に抜管した。また昭和55年に新たに装着した供試材も４年間使用した後，抜管して調査を行なった。一方12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼は昭和58年６月から同じボイラの過熱器および再熱器に装着して試験を開始し，１年間使用した後抜管した。またこの時9Cr-2Mo鋼をTP321HおよびTP347Hとともに新たに装着，抜管し，同じ使用条件下での経年変化挙動を比較した。これらの供試材の代表的化学成分をTable 2-1に示す。

試験ボイラの仕様と各供試材の使用時間をTable 2-2に，また供試材の挿入位置をFig.2-1に示す。挿入位置は３次過熱器の上段（最高温部）および中段のほか２次再熱器の最も高温腐食が発生しやすい場所の３ヶ所としたが，３次過熱器の上段は温度が高く，従来からオーステ

ナイト鋼が使用されているので，これと同等の高温強度を有する12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼のみを供試した。

Fig.2-2に抜管材の形状，寸法を示すが，これから分るように抜管材は90度の曲げ加工部，同材溶接継手およびTP321HあるいはTP347Hとの異材溶接継手を含んでいる。試験片はこれらの各部から採取したが，経年変化挙動を明らかにするために硬さ測定，引張試験，シャルピー衝撃試験およびクリープ破断試験を実施するとともに顕微鏡組織観察および管内外面の腐食状況の調査を行なった。これらの実験方法の詳細は実験結果とあわせて後述する。

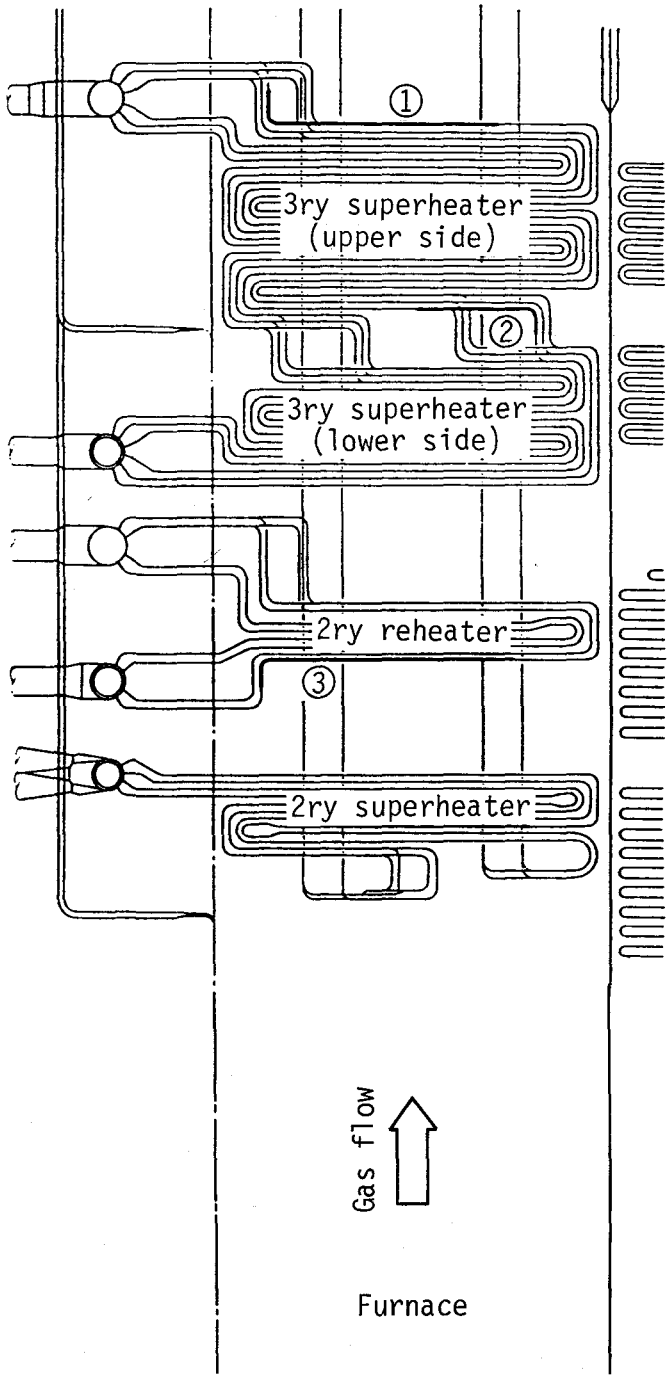
Table 2-1 Chemical composition of test tubes

(wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	W	Nb	Ti	V
9Cr-2Mo	0.07	0.28	0.55	0.014	0.010	0.02	0.07	9.11	2.05	-	-	-	-
12Cr-1Mo-1W-V-Nb	0.11	0.29	0.55	0.003	0.004	0.01	0.20	12.10	1.04	1.07	0.09	-	0.27
TP321H	0.08	0.54	1.47	0.025	0.004	0.13	11.00	17.40	0.16	-	-	0.45	-
TP347H	0.08	0.51	1.60	0.026	0.004	0.09	12.55	18.60	0.09	-	0.81	-	-
TP304H	0.07	0.41	1.66	0.023	0.009	0.02	8.83	18.37	0.031	-	-	-	-

Table 2-2 Specification for test boiler and service exposed time for test tubes

Boiler specification		Service exposed time (h)
• Type	: Forced circulation type	• 9Cr-2Mo
• Maximum pressure	: 195 kgf/cm² (Superheater) 43 kgf/cm² (Reheater)	1-year service : 8,535 2-year service : 16,560 4-year service : 31,246 6-year service : 48,289 10-year service : 79,535
• Steam temperature	: 571°C (Superheater) 543°C (Reheater)	
• Feed water temperature	: 267°C (Economizer)	• 12Cr-1Mo-1W-V-Nb
• Amount of steam flow	: 510,000 kgf/h	1-year service : 8,050
• Fuel	: Blast furnace gas and oil	



① 12Cr-1Mo-1W-V-Nb
$\phi 38.1 \times t8.5$ (mm)
(No.21,22,23,24,25 panel)

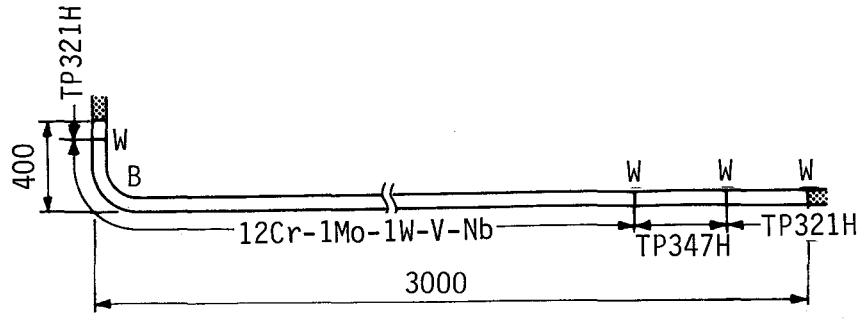
② 9Cr-2Mo
$\phi 38.1 \times t8.5$ (mm)
(No.10,11,31,32,51,53 panel)

12Cr-1Mo-1W-V-Nb
$\phi 38.1 \times t8.5$, t7.0 (mm)
(No.6,7,8,12,13 panel)

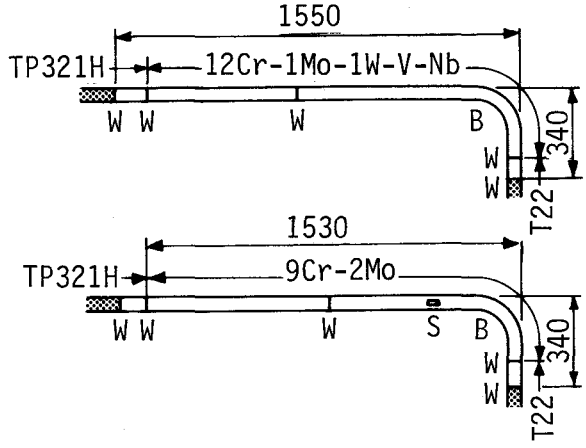
③ 9Cr-2Mo
$\phi 54 \times t5$ (mm)
(No.10,11,31,32,51,53 panel)

12Cr-1Mo-1W-V-Nb
$\phi 54 \times t5$ (mm)
(No.9,10,11,12,13 panel)

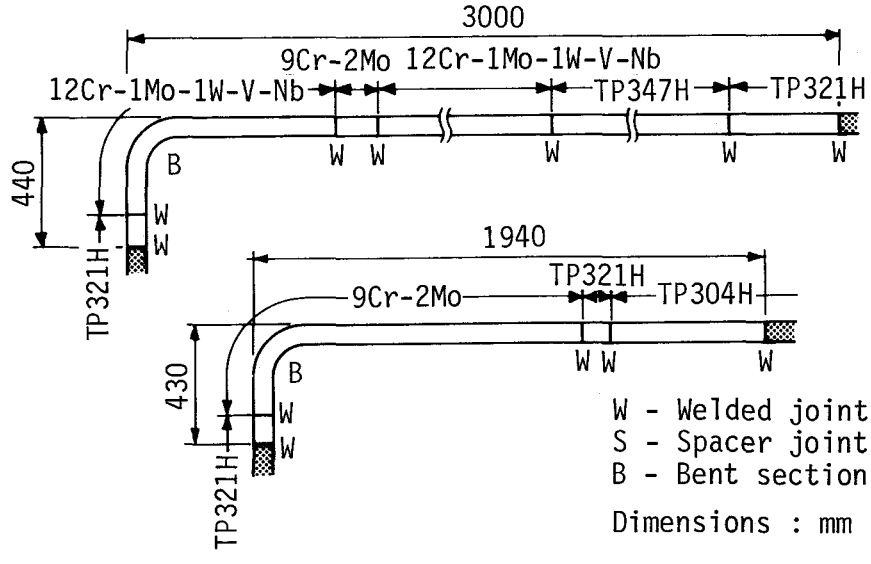
Fig. 2-1 Location of test tubes in test boiler and tube size



① 3ry superheater (upper side)



② 3ry superheater (lower side)



③ 2ry reheater

Fig. 2-2 Details of test tubes

第３節　実験結果

第１項　9Cr-2Mo鋼の経年変化

(1) 機械的性質

Fig.2-3 は10年間に亘る供試材のビッカース硬さ変化を示す。硬さはフレーム側の管横断面中央部において荷重 10kgf で測定したが，いずれの鋼種とも使用時間が長くなるに従い硬さが高くなり，10年間の使用によって約 Hv210 の値になった。

引張試験はフレーム側の管厚部から管軸方向に採取した試験片を用いて室温で実施した。Fig.2-4 は６年間の引張強さの変化を示す。引張強さは全般に使用時間が長くなるに従い僅かに高くなったが，耐力にはほとんど変化は認められなかった。9Cr-2Mo鋼の場合，６年間の使用によって引張強さは４～６ kgf/mm² 上昇し，耐力は１～３ kgf/mm² 減少したが，伸びは最初の１年間の使用によって僅かに低下したのみで，その後大きな変化はみられなかった。

Fig.2-5 は 9Cr-2Mo 鋼の母材部および熱影響部のシャルピー衝撃値の10年間の変化をTP304HおよびTP321Hと比較して示したものであるが，シャルピー衝撃試験はフレーム側の管厚部から管軸方向に断面が４×10mmのサブサイズの試験片を採取して2mmVノッチを付けた後，0℃で実

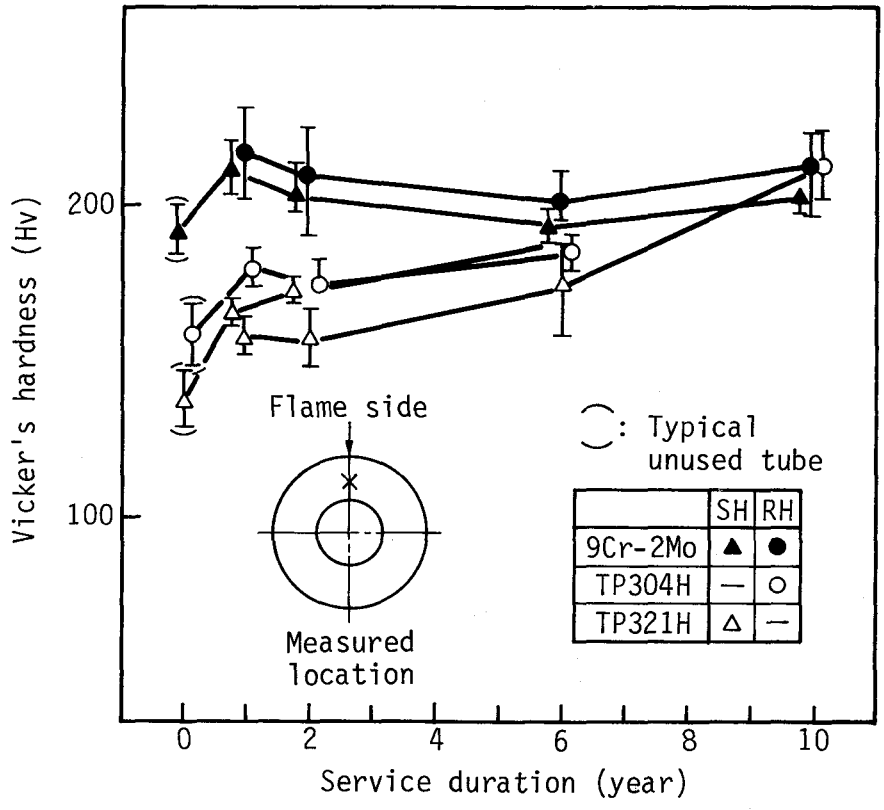


Fig. 2-3　Changes in hardness of tubes with service time

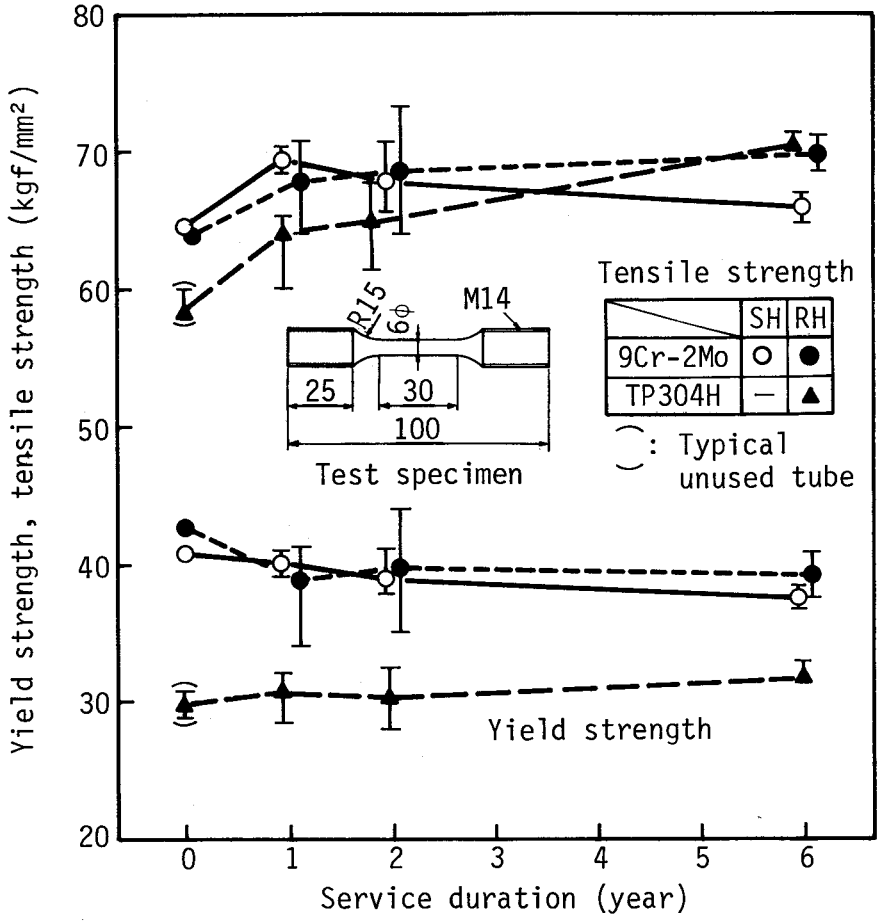


Fig. 2-4 Changes in tensile properties with service time

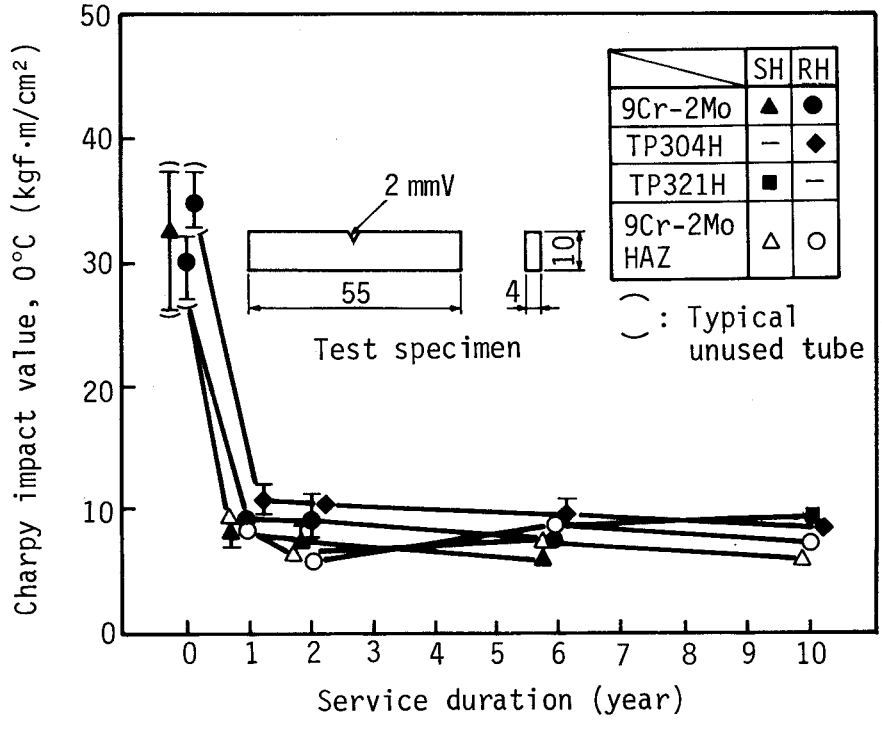


Fig. 2-5 Changes in Charpy impact properties with service time

施した。図から分るようにいずれの鋼種ともシャルピー衝撃値は最初の1年間の使用によって未使用材のそれの約⅓に低下したが，母材部および熱影響部ともその後の使用によって変化がなく，10年使用後も8kgf･m/cm²前後の値を示した。

次に Fig.2-6 に 9Cr-2Mo鋼とTP321Hとの異材溶接継手の縦断面中央における硬さ分布を示すが，硬さはビッカース硬さ計を用い，荷重10kgfで測定した。これから分るように1年使用後と6年使用後の硬さに大差はみられず，また9Cr-2Mo鋼の熱影響部の硬さは最高でも約Hv225であり，母材の硬さより僅かに高い程度であった。

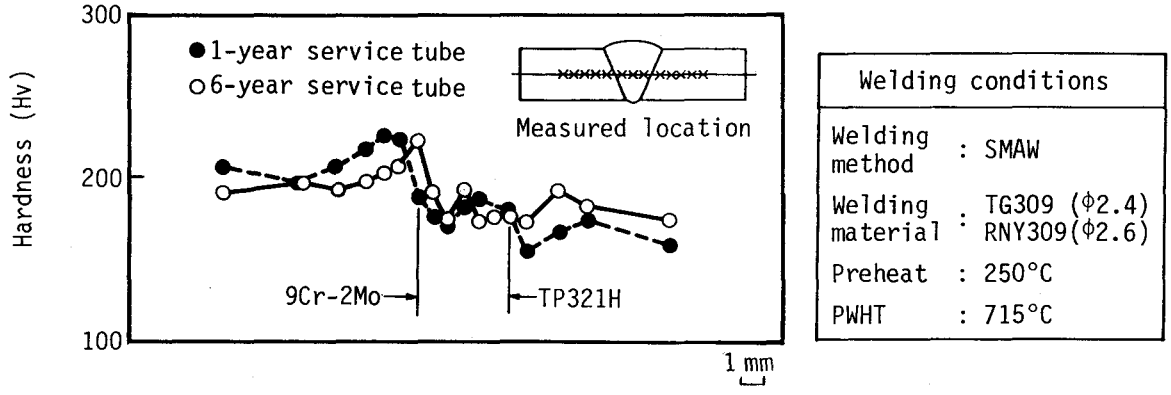


Fig. 2-6 Cross-weld hardness distribution in weldment of reheater tube

(2) クリープ破断特性

2年目および6年目抜管材についてクリープ破断試験を実施した。試験片はフレーム側およびリア側の管厚部から管軸方向に採取し，標点間距離(GL)が25mmの丸棒平滑型としたが，平行部直径は応力により変えた。Fig.2-7は過熱器管について600℃で試験した結果である。2年目および6年目抜管材とも未使用材のデータバンド内にあったが，6年目抜管材は未使用材に比べてやや低く，データバンドの下限側の強度を示した。しかしフレーム側とリア側との間にはほとんど差は認められなかった。

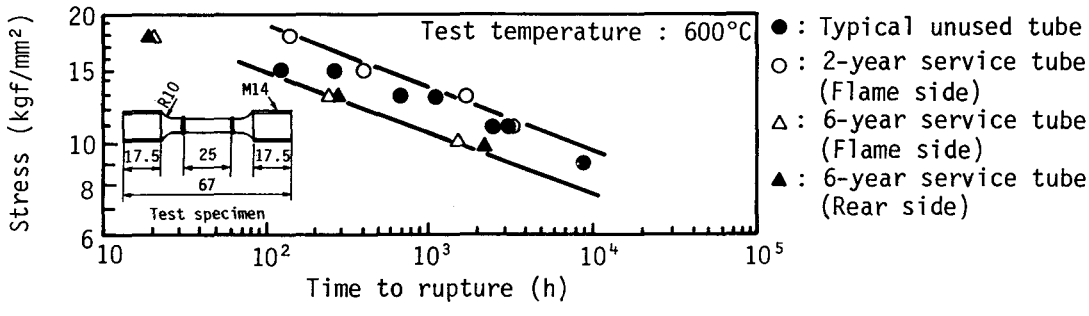


Fig. 2-7 Creep rupture properties of used 9Cr-2Mo steel tubes

(3) 組　　織

顕微鏡組織をフレーム側の管横断面の管厚中央部について観察した。Fig.2-8は10年目までの光学顕微鏡組織の変化を示すが，これから1年目以降の組織には大きな変化は認められず，フェライト粒内および焼戻しマルテンサイト粒内に多数の析出物が生成しているのが観察された。Fig.2-9は9Cr-2Mo鋼の微視組織の長時間使用による変化を透過電子顕微鏡で観察したものである。長時間使用によって析出物の数が増加し，またフェライト粒内および焼戻しマルテンサイト粒内の転位密度は著しく減少して焼戻しマルテンサイト粒内には回復と再結晶が生じているのが観察された。電子線回折による析出物の同定を行なったところ，未使用材ではほとんど全ての析出物が$M_{23}C_6$であったが，長時間使用によって塊状あるいは棒状に生成した析出物は$M_{23}C_6$およびM_6Cと同定された。また使用材には一部にFe_2Moの析出物が生成しているのが同様の解析によって確認された。Table 2-3は電解抽出によって分離した抽出残査をX線回折および化学分析して析出物の種類とその多寡を調査した結果である。これから分るように，未使用材に現われる析出物は$M_{23}C_6$であったが，1～2年の使用によりM_6Cが析出し，さらにFe_2Moも使用時間が長くなるに従いその数が増加する傾向が認められた。

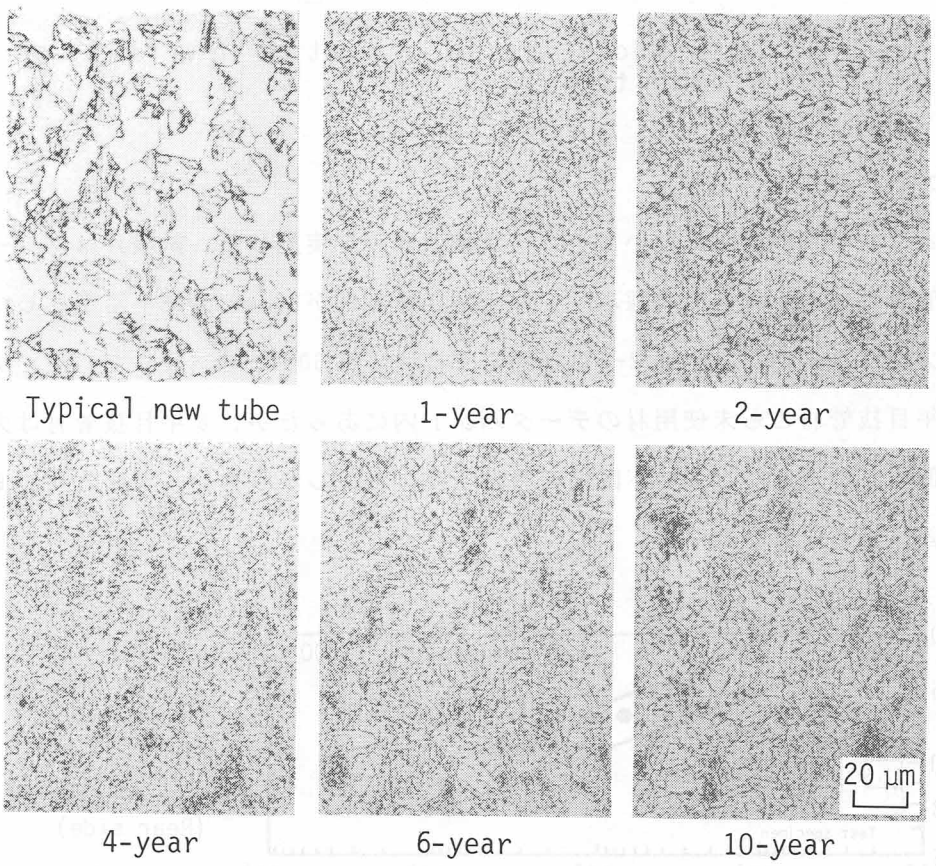


Fig. 2-8 Microstructures of 9Cr-2Mo superheater tubes at various service durations

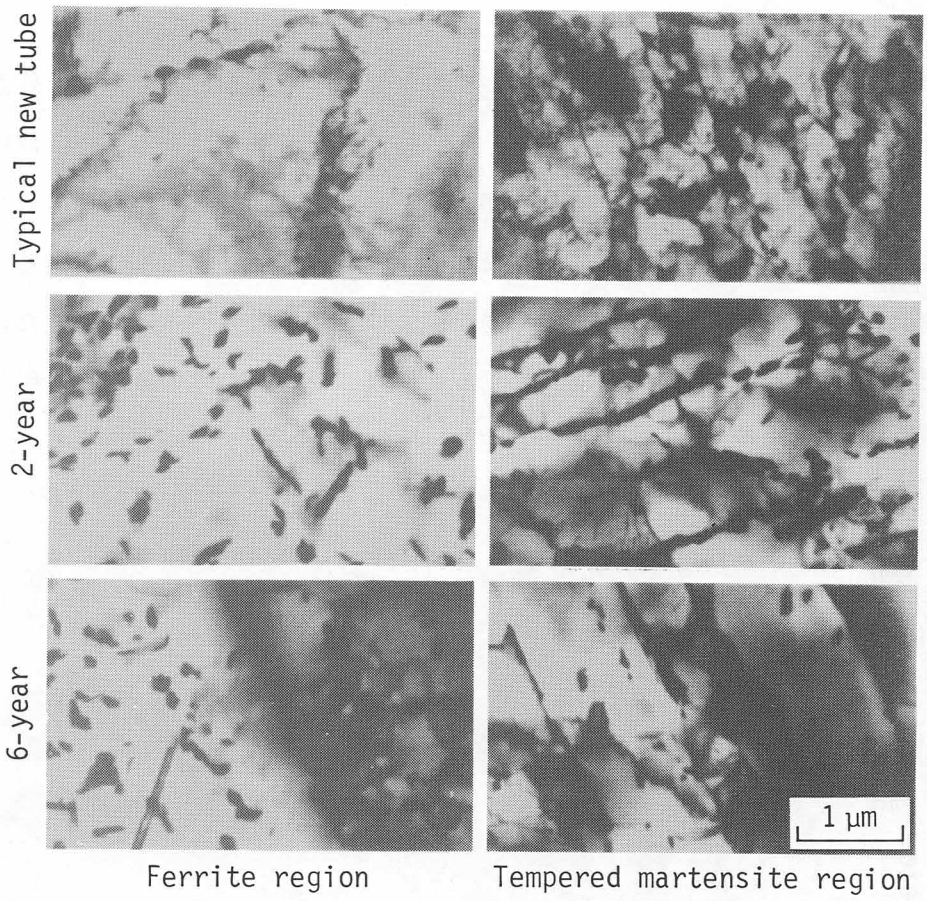


Fig. 2-9 Transmission electron micrographs of 9Cr-2Mo steel tubes

Table 2-3 X-ray analysis of the residue extracted from 9Cr-2Mo steel tubes

Tube		Substance indentified		
		$M_{23}C_6$	M_6C	Fe_2Mo
Unused tube	-	ss	-	-
1-year service tube	SH	m	w	ww
	RH	ms	mw	ww
2-year service tube	SH	ms	mw	ww
6-year service tube	SH	s	w	ms
	RH	s	w	ss

Intensity of X-ray s: strong, m: medium strong, w: weak

(4) 高温腐食および水蒸気酸化

抜管材は燃焼灰が付着したまま過熱器および再熱器から取外したので，その外表面状況を観察するために付着灰とスケールを除去した。その結果，Fig.2-10に示すように最初の6年間の使用によってTP304HおよびTP321Hには外表面に肌荒れが生じ，局部的な高温腐食が認められたが，9Cr-2Mo鋼には顕著な腐食は認められなかった。このような状況は2次再熱器管において顕著であり，TP321HよりもTP304Hにおいて高温腐食の程度は激しいものであった。Fig.2-11は10年後の管外面状況を示すが，Fig.2-12に示した管横断面のマクロ組織からも明らかなよう

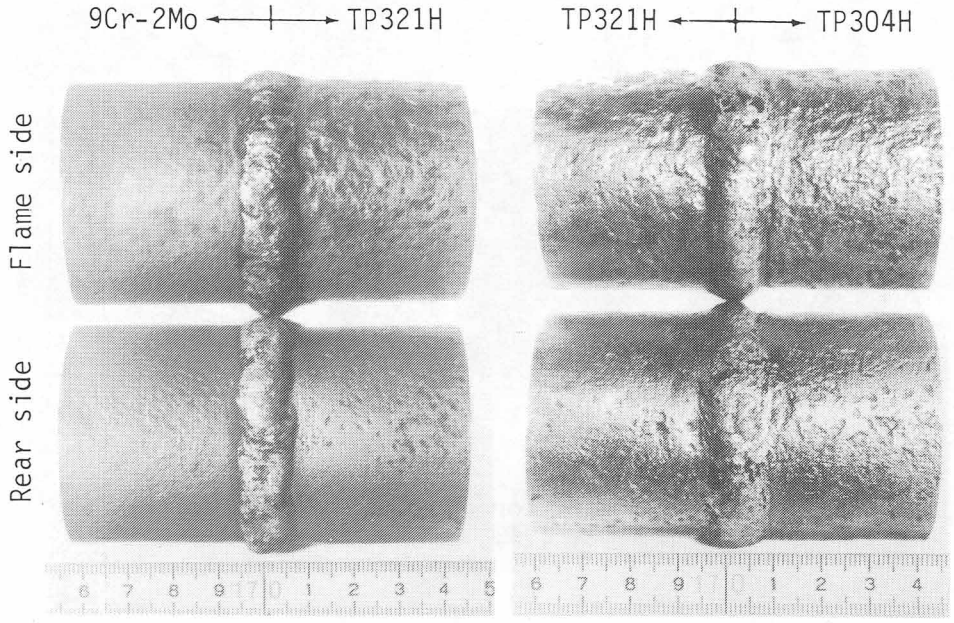


Fig. 2-10 External appearance of 6-year service reheater tubes after descaling

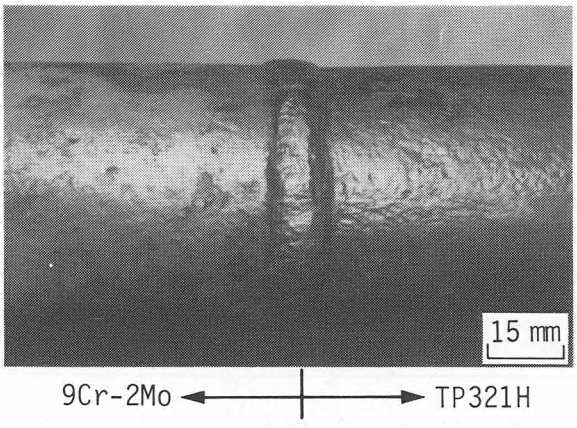


Fig. 2-11 External appearance of 10-year service reheater tubes after descaling

に 9Cr-2Mo鋼には著しい減肉は認められなかったのに対し，TP321Hには局部的な減肉がみられた。このような 9Cr-2Mo鋼とオーステナイト鋼における腐食形態の差異は，ボイラの燃料として高炉ガスに加えて重油を最も多く使用していた試験開始後約 6 年間において最も顕著に観察された。高温腐食の進行を管外径の変化としてみるために各鋼種の外径をフレーム側とリア側を結ぶ方向およびそれに直角の方向においてノギスで測定した。測定結果を使用期間と対比してFig.2-13に示すが，2 次再熱器管においては 9Cr-2Mo鋼に比べてTP304Hの管厚減少が大きいことが分った。

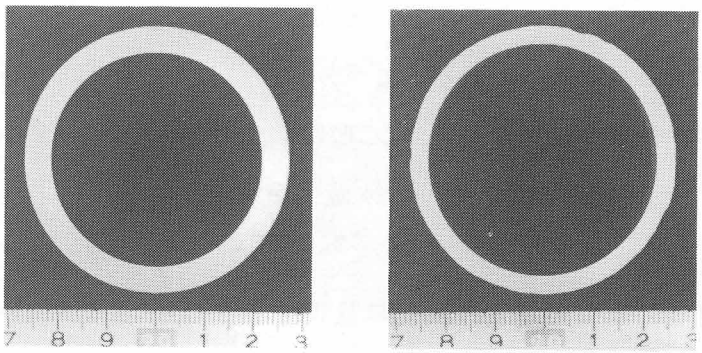


Fig. 2-12 Cross sectional appearances of 10-year service reheater tubes

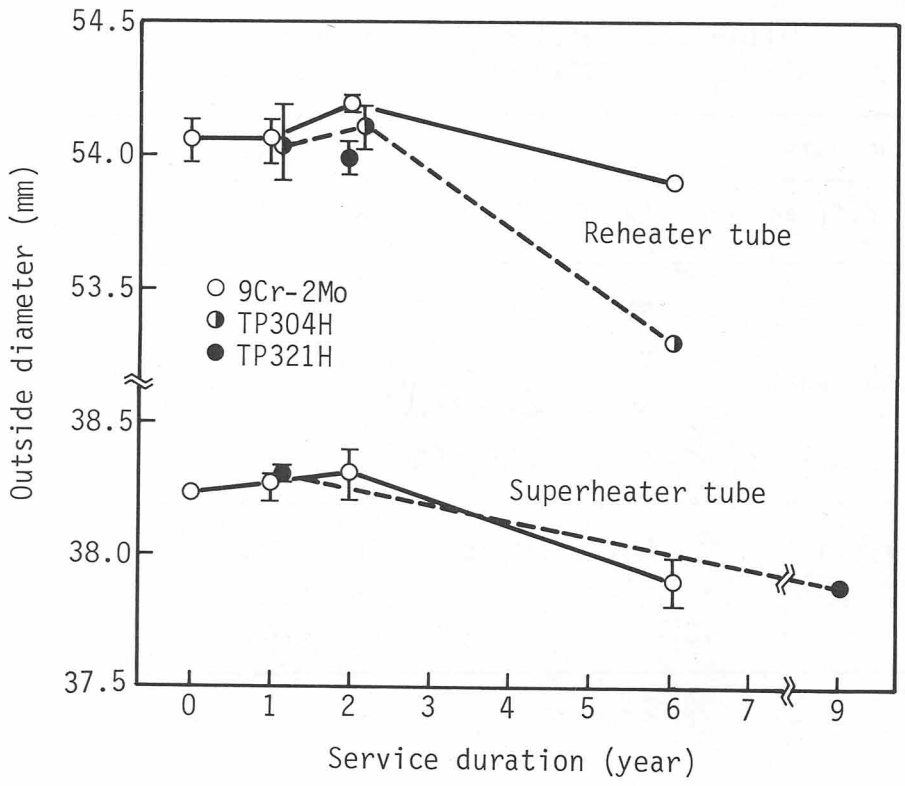


Fig. 2-13 Dimensional changes in outside diameter

Table2-4は管外面付着灰のX線回折，示差熱分析による化学分析および融点測定結果を示すが，この付着灰は使用中に溶融する可能性のある硫酸塩からなるものであった。Fig.2-14およびFig.2-15はそれぞれ9Cr-2Mo鋼とTP304Hの金属－スケール界面をX線マイクロアナライザーによって分析した結果である。TP304Hでは界面に硫黄およびNiが濃縮し，Vも全面に亘って分布していたが，9Cr-2Mo鋼の場合，界面部にVおよび硫黄の濃縮はみられず，Cr，Fe，Oが比較的均一に存在していた。

管内面の水蒸気酸化スケールを管横断面において光学顕微鏡で観察した。Fig.2-16は10年目抜管材におけるフレーム側の管内面に生成した水蒸気酸化スケールを示すが，9Cr-2Mo鋼およびTP321Hとも内外2層から構成されていることが分った。また9Cr-2Mo鋼は内外2層のまま均一なスケールがそのまま残存していたのに対しTP321Hではスケールの外層側が剥離し，消失しているのが認められた。Fig.2-17は10年間の水蒸気酸化スケールの成長曲線を示したものである。TP321Hにおいてはスケールの剥離が生じているために大きなバラツキを示したが，いずれの鋼種とも線の傾きは1/2で近似でき，ほぼ放物線則[10]に従ってスケールが成長しているのが分った。また同じ再熱器管においてスケール厚さを比較すると9Cr-2Mo鋼がTP304HおよびTP321Hに比べて最も小さいものであった。

Table 2-4 Results of analysis of ash and scale after 6-year service

Analysis	Results
X-ray diffraction	Na_2SO_4, Fe_3O_4, α-Fe_2O_3, $Na_{0.33}V_2O_5$, $Na_2V_6O_{16}$
Chemical analysis	Na_2O : 14.8 ~ 31.3% V_2O_5 : 4.3 ~ 7.6% SO_3 : 20.5 ~ 42.4% Fe_2O_3: 5.6 ~ 45.0%
Differential thermal analysis	Melting point : 430 ~ 505°C 670 ~ 705°C 825 ~ 880°C

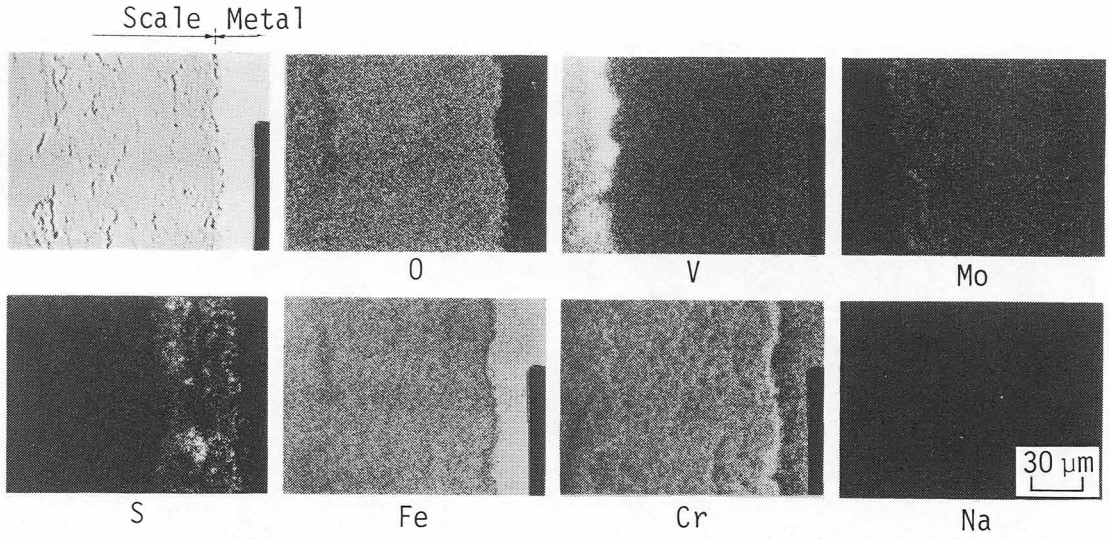


Fig. 2-14 Results of X.M.A. analysis of metal-scale interface of 9Cr-2Mo steel tubes after 6-year service

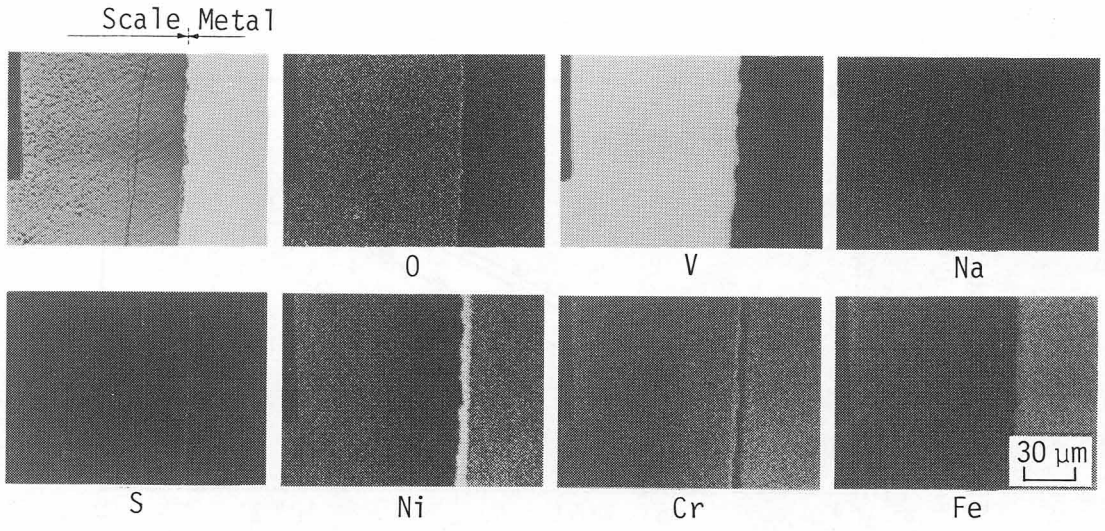
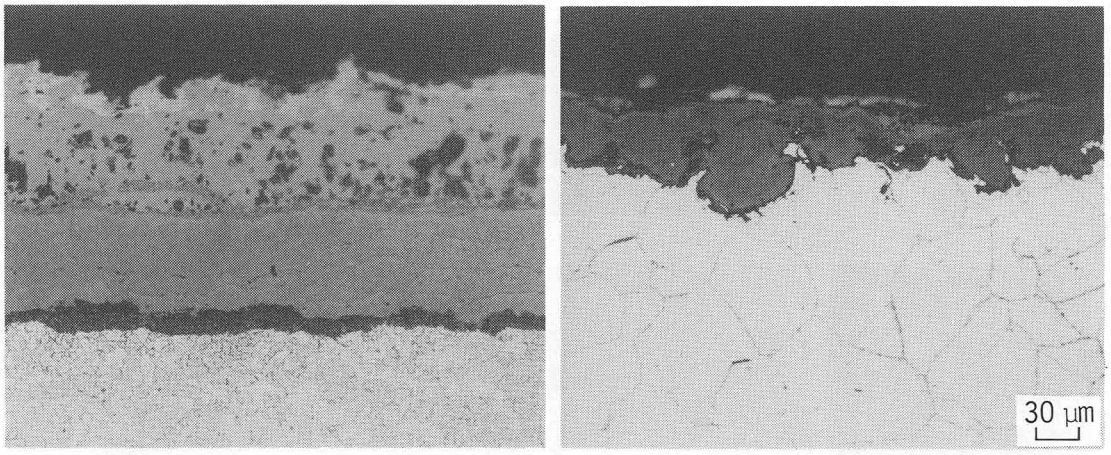


Fig. 2-15 Results of X.M.A. analysis of metal-scale interface of TP304H tube after 6-year service



9Cr-2Mo TP321H

Fig. 2-16 Comparison of steam oxidation behavior between 9Cr-2Mo steel and TP321H reheater tubes after 10-year service

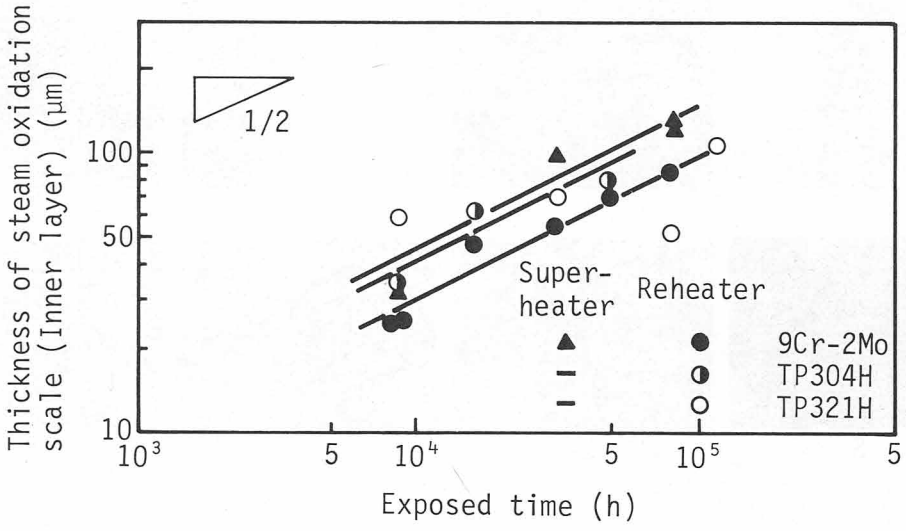


Fig. 2-17 Relationship between exposed time and thickness of steam oxidation scale

第２項　12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の経年変化

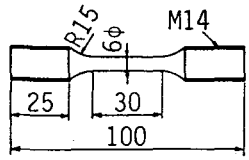
(1) 機械的性質

9Cr-2Mo鋼の場合と同様にフレーム側の管厚部から管軸方向に試験片を採取し，室温，600℃および650℃で引張試験を行なった。試験結果をTable 2-5に示すが，12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼は１年間の使用によって引張強さが僅かに上昇し，耐力は若干低下した。また絞りには大きな変化はなかったが，伸びには比較的大きな増加がみられた。

Table 2-6に１年使用後の衝撃値を未使用材と比較して示す。試験片はフレーム側およびリ

Table 2-5　Tensile properties of 12Cr-1Mo-1W-V-Nb steel tubes after 1-year service

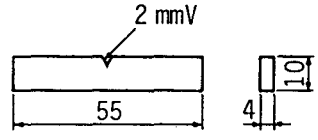
	Yield strength (kgf/mm²)			Tensile strength (kgf/mm²)			Elongation (%)			Reduction of area (%)		
Test temp. (°C)	RT	600	650	RT	600	650	RT	600	650	RT	600	650
1-year service	40.1	22.7	17.8	67.6	31.6	25.1	32.9	43.6	61.4	58.1	82.1	90.1
Unused tube	44.2	23.4	17.6	65.2	31.7	24.0	25	34	42	66	83	87



Test specimen

Table 2-6　Charpy impact properties of 12Cr-1Mo-1W-V-Nb steel tubes after 1-year service exposed at various temperature

		Charpy impact value at 0°C (kgf.m/cm²)			
		Superheater tube			Reheater tube
Exposed temperature(°C)		600	565	565	620
1-year service	Flame side	4.3 3.8	3.8 4.1	5.0 4.7	3.4 3.4
	Rear side	4.1 4.4	4.4 4.1	5.0 3.8	3.8 3.4
Unused tube		9.3 8.8		10.0 9.2	10.5 9.1



Test specimen

ア側の管厚部から2mmVノッチを付けたサブサイズのものを採取し，0℃で試験を行なった。また金属温度の異なる位置から試験片を採取し，衝撃値におよぼす使用温度の影響について検討した。表から分るように12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の衝撃値は1年間の使用によって未使用材のそれに比べて約½に低下したが，それでもまだ4kgf･m/cm²前後の衝撃値を有していた。またフレーム側とリア側の衝撃値に差はみられなかったが，使用温度の影響については565℃および600℃に比べ620℃で使用した場合に低下の程度が若干大きい傾向がみられた。

Fig.2-18は溶接継手断面中央部における硬さ分布を示したものである。12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の母材部の硬さは1年使用後も未使用材のそれとほぼ同様で変化はみられなかった。また熱影響部の硬さはHv 250～300の範囲の値であったが，これは溶接後の熱処理として行なった715℃での応力除去焼鈍に対応する硬さであった。

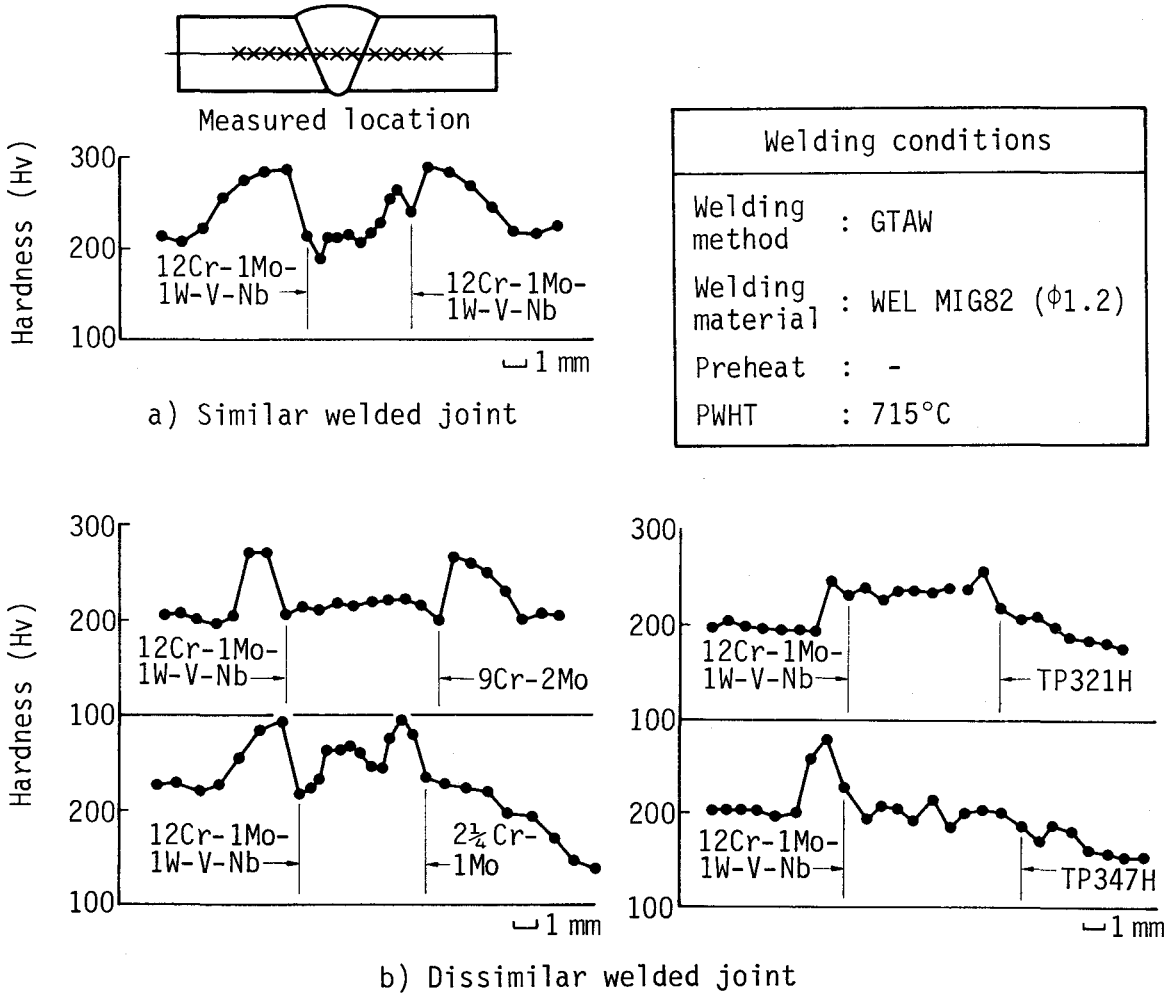


Fig. 2-18 Cross-weld hardness distribution in weldments after 1-year service exposure

(2) クリープ破断特性

未使用材および1年使用後抜管材のフレーム側の管厚部からそれぞれ25mmの標点間距離(GL)を有する丸棒平滑型のクリープ破断試験片を管軸方向に採取し，試験に供した。応力は平行部直径を変えて変化させ，600℃および650℃で試験を行なった。試験結果をFig.2-19に示すが，1年使用後のクリープ破断強度は未使用材のデータバンド内にあり，また破断伸びも30%以上と未使用材と同等であった。Fig.2-20は試験結果をラーソン・ミラーパラメータ［P=T(C+log tr)，ここでT: 温度(K)，tr: 破断時間(h)，C : 定数］で整理して示したものである。これによって推定される10^5h強度は未使用材のデータバンド内にあり，1年間の使用によってもクリープ破断強度はほとんど低下しないことが認められた。

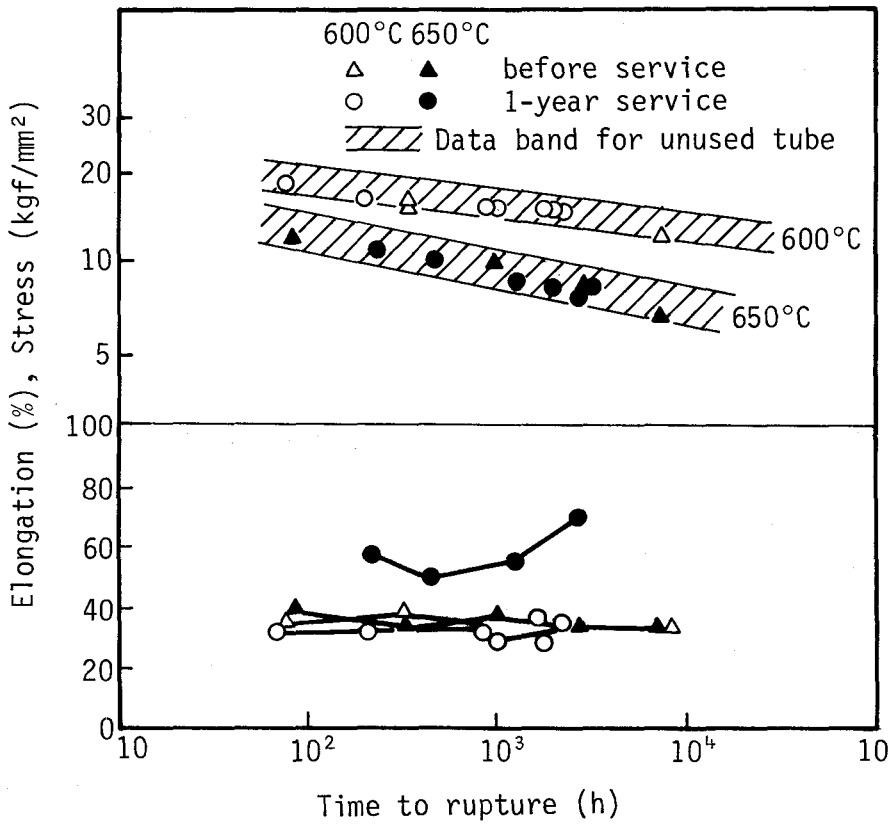


Fig. 2-19 Creep rupture properties of 12Cr-1Mo-1W-V-Nb steel tubes before and after 1-year service (flame side)

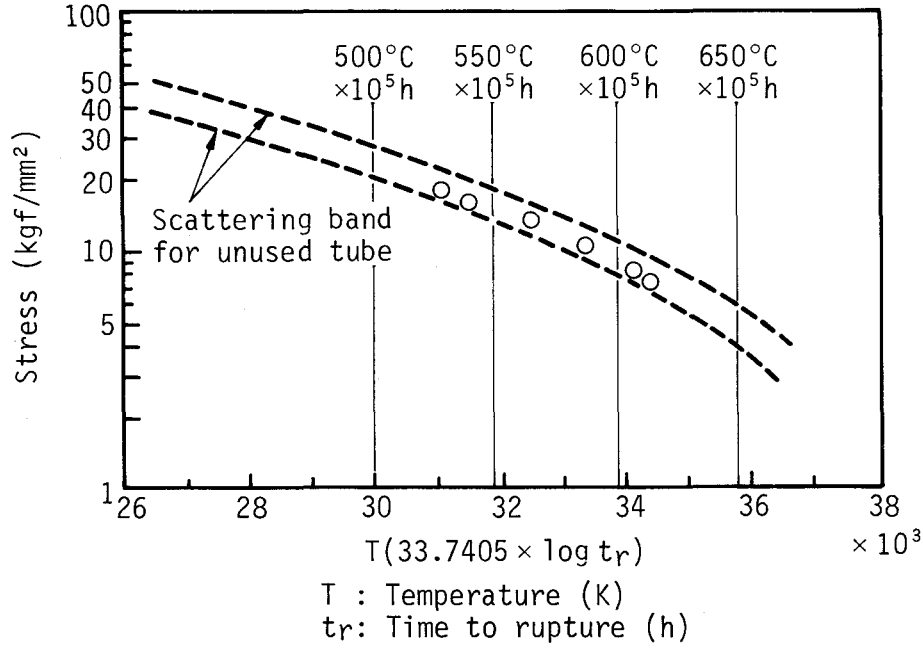


Fig. 2-20 Creep rupture properties of 12Cr-1Mo-1W-V-Nb steel tubes after 1-year service

(3) 組　織

Fig.2-21は1年使用後における管の縦断面中央部の光学顕微鏡組織を示す。この材料特有のδフェライトと焼戻しマルテンサイトの二相組織がみられたが，9Cr-2Mo鋼の長時間使用後にみられたδフェライト粒内の析出物は観察されなかった。そこでFig.2-22に示すように，抽出レプリカを用いて透過電子顕微鏡で析出物を観察し，電子線回折によってその同定を行なった。その結果，粒界およびマルテンサイトラス境界に多数の塊状析出物が観察され，同定の結果これらは $M_{23}C_6$ であることが確認された。またこの他に $(Fe,Cr)_2(Mo,W)$ からなる Laves 相が粒界に存在することが確認された。 Laves相はδフェライト粒内にも板状の析出物として生成しているのが確められたが，δフェライトおよびマルテンサイトラス粒内の主たる析出物は微細に分散したVNおよびNbCであった。 このような組織および析出物の状態は未使用材のそれ[7]とほとんど同じであり，1年間の使用による主な組織変化は Laves 相の析出がみられたことであった。

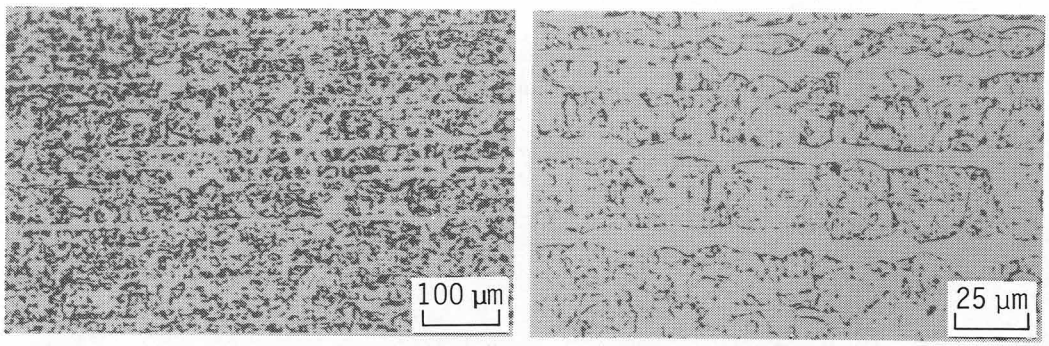


Fig. 2-21 Microstructures of 1-year service 12Cr-1Mo-1W-V-Nb steel tube (3ry superheater)

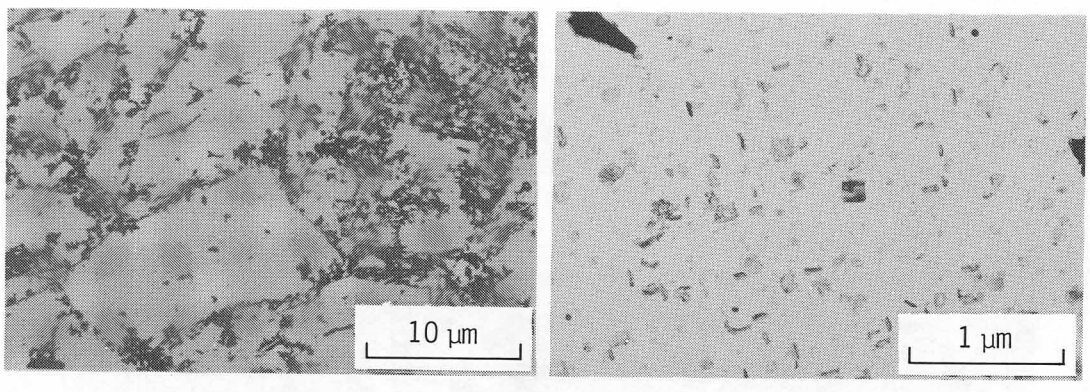


Fig. 2-22 Transmission electron micrographs of precipitates of 1-year service 12Cr-1Mo-1W-V-Nb steel tube (3ry superheater)

(4) 高温腐食および水蒸気酸化

1年使用後の12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の管外面の高温腐食状況を他鋼種と比較するために3次過熱器上段および2次再熱器から抜管したTP347Hとの溶接継手について付着灰およびスケールを除去し，管外表面を観察した。Fig.2-23にスケールを除去した管の外表面状況を示す。両鋼種とも高温腐食による減肉および肌荒れは全くみられず，燃焼灰による腐食はほとんど生じていなかった。またFig.2-24はTP347HおよびTP321Hと比較して管横断面のマクロ組織を示すが，これからも分るようにいずれの鋼種とも高温腐食による減肉および肌荒れはみられなかった。

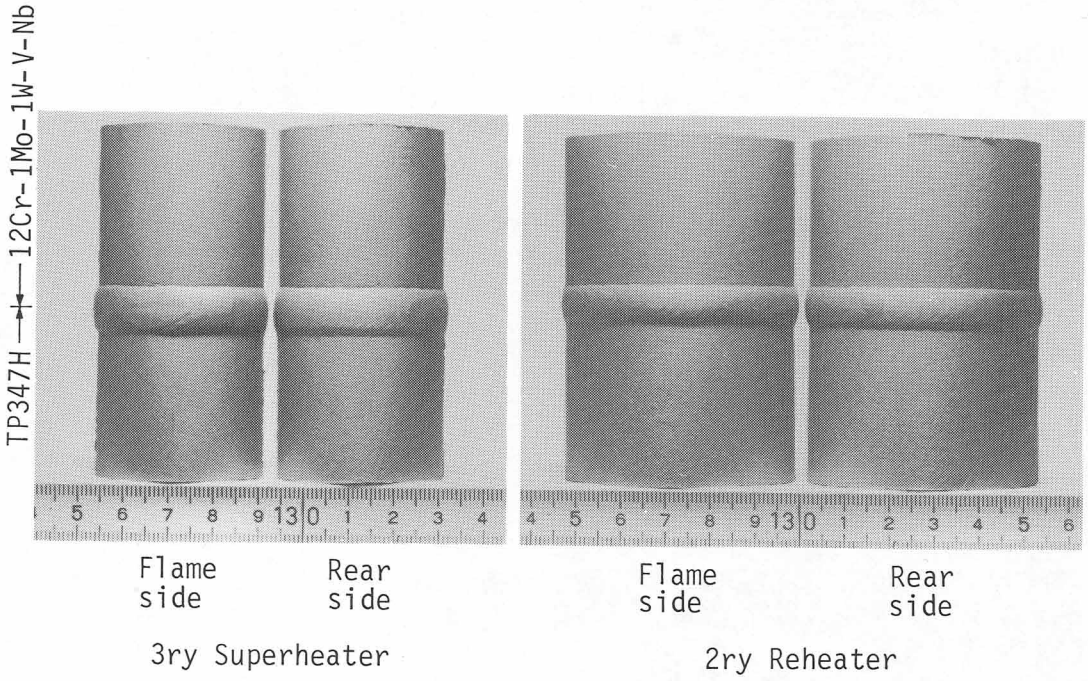
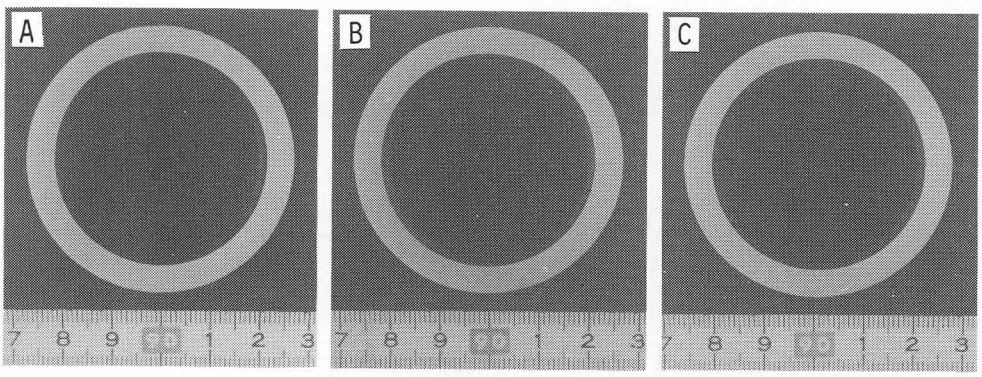


Fig. 2-23 External appearances of 12Cr-1Mo-1W-V-Nb steel and TP347H tubes after descaling



A : 12Cr-1Mo-1W-V-Nb
B : TP347H
C : TP321H

Fig. 2-24 Cross-sectional macrostructures of reheater tubes

次に管内面側における水蒸気酸化スケールについて調査した。Fig.2-25は管横断面の内面の組織をTP321Hと比較して示したものである。両者ともスケールの構造は内外2層からなっており，同条件で1年間に生成したスケール厚さはほぼ同じであった。また3次過熱器および2次再熱器における水蒸気酸化スケール厚さと金属温度との関係について明らかにするために金属温度の異なる部分のスケール厚さを測定し，Fig.2-26に示す図が得られた。これから分るように12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼のスケール厚さはTP321Hよりも薄い傾向にあり，再熱器においては高温部でも18Cr-8Ni系鋼の中で最も耐水蒸気酸化性が優れているTP347Hと大差がなかった。

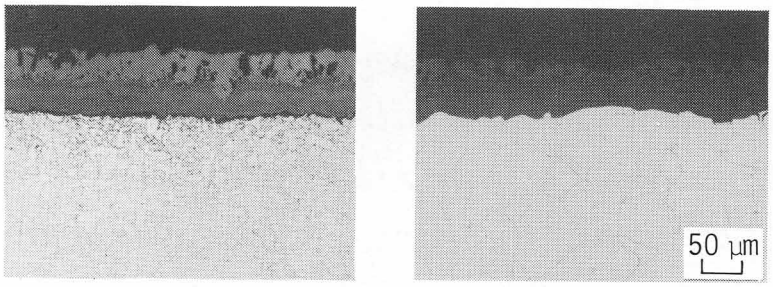


Fig. 2-25 Steam oxidation scales on superheater tubes service exposed at 600°C for 1-year

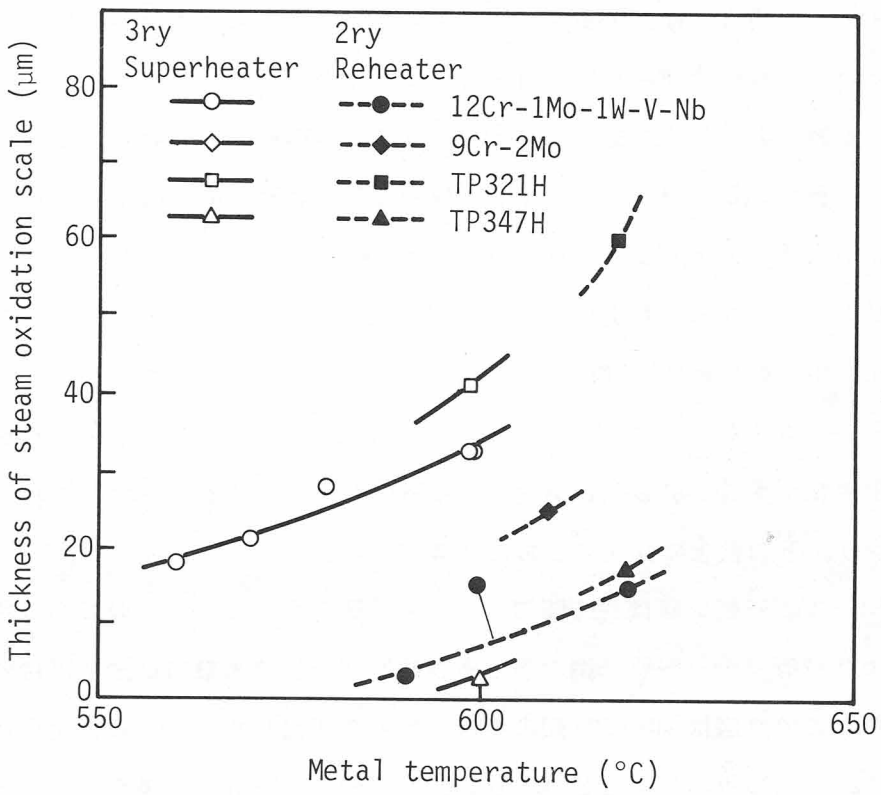


Fig. 2-26 Relationship between thickness of steam oxidation scale and serviced metal temperature

第4節　考　　察

第1項　高強度9-12Cr鋼の経年変化挙動の特徴

高強度9-12Cr鋼として9Cr-2Mo鋼および12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼を火力発電用ボイラの過熱器および再熱器に装着し，長時間使用後の経年変化を調査した結果，実用上問題になるような材質劣化は生じないことが確認されたが，従来から使用されているCrMo鋼とは異なる経年変化挙動がみられ，また特に耐食性の面においてオーステナイト鋼より優れた特性を示すことが認められた。そこで以下に9Cr-2Mo鋼と12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の経年変化挙動の特徴とその原因について述べる。

機械的性質の変化についてみると9Cr-2Mo鋼の引張性質は0.2％耐力が僅かに低下し，引張強さが上昇する傾向がみられた。この傾向は12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼においても同様であったが，延性は9Cr-2Mo鋼の場合に低下するのに対し，12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼ではかなり大きく上昇する傾向にあった。ところで従来材の9Cr-1Mo鋼の場合，引張性質は長時間使用によってもほとんど変化せず，また2¼Cr-1Mo鋼の場合，0.2％耐力および引張強さが大幅に低下すると言われている[11),12)]。従って9Cr-2Mo鋼と12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の長時間使用による機械的性質の変化は従来材とは異なることが分るが，これらは組織変化の差異に起因していると考えられる。すなわち9Cr-1Mo鋼の場合には，未使用材の状態においてすでに粗大な炭化物が生成し，微細な析出物がないために長時間使用しても引張性質に変化が生じず，また2¼Cr-1Mo鋼の場合，長時間使用による組織変化が比較的大きく，フェライト中の微細炭化物である M_2C および粒界炭化物の $M_{23}C_6$ が粗大化し，層状パーライトが球状化していくために軟化が生じ，0.2％耐力および引張強さが大幅に低下する。これに対し9Cr-2Mo鋼および12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の場合，未使用材の組織はδフェライトと焼戻しマルテンサイトからなるが，長時間使用によって焼戻しマルテンサイト中の転位密度が減少して軟化が生じる一方で，δ－フェライト中に9Cr-2Mo鋼では $M_{23}C_6$ および M_6C が，また12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼ではNbCやVNが多数析出するためにフェライト地の析出硬化が生じ，引張強さが上昇するものと考えられる。また0.2％耐力の低下は焼戻しマルテンサイトの軟化に起因するものと考えられる。

9-12Cr鋼のシャルピー衝撃値は長時間使用によって低下することが一般に知られているが，9Cr-2Mo鋼および12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の場合も長時間使用後の衝撃値は未使用材のそれの約⅓～½に低下した。この原因は9Cr-2Mo鋼の場合，粒界に析出した $M_{23}C_6$ の粗大化と Fe_2Mo として確認されたLaves相の析出によるとみられ，12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の場合，粒界およびマルテンサイトラス境界に多数析出した塊状析出物の $M_{23}C_6$ とこれに接して析出する $(Fe,Cr)_2(Mo,W)$

のLaves相によるとみられる。すなわちこれらの炭化物および金属間化合物は脆く，また焼戻しマルテンサイトラス粒界の消失，再結晶などにより組織が粗くなることが靱性低下の主たる原因と考えられる。しかし衝撃値の低下は従来材でもほぼ同様であり，Fig.2-5に示したように，オーステナイト鋼においても衝撃値が約⅓に低下した。このような変化は1年間の使用後に生じたが，その後の変化はほとんどなく，これより一段と低い値になることはないと考えられる。

長時間使用によるクリープ破断強度の変化についてみると，9Cr-2Mo鋼は2年使用後に未使用材に比べ若干強度が上昇し，6年使用後に未使用材のデータバンドの下限近くに低下した。これはFig.2-9およびTable 2-3に示したように1～2年使用後にδフェライト地に$M_{23}C_6$およびM_6Cが析出するために強度が上昇するが，その後$M_{23}C_6$の粗大化が生じ，強度が低下するためと考えられる。9Cr-2Mo鋼は2¼Cr-1Mo鋼と同様にVやNbなどの炭化物形成元素を添加していないが，この場合Moによるフェライト地の固溶強化の他にフェライト地への$M_{23}C_6$およびM_6Cの析出が生じ，これによって強度が確保される。このような強化機構の場合，2¼Cr-1Mo鋼と同様に長時間使用によって炭化物の粗大化による短時間側の強度低下がみられるが，高温長時間側の強度は未使用材と差がなくなる[13]と推測される。

一方12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の場合，1年使用後のデータしか得られていないが，そのクリープ破断強度は未使用材と差異はなかった。この材料は従来材および9Cr-2Mo鋼と異なり強力な炭化物形成元素を添加しているために未使用材の状態においてすでに微細なVNやNbCがフェライト中に析出している。VNは550～650℃の温度域では大きさが変化しないために長時間側のクリープ強度を向上させる効果があり[7]，また焼戻し温度を800℃以上と高くしているために焼戻しマルテンサイトは未使用材の状態においてすでに安定化している[7]。従ってこれらの要因が重なって12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼ではクリープ破断強度の低下がみられなかったものと考えられる。

第2項　高強度9-12Cr鋼の耐高温腐食性

12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼を実缶試験に供した時期および9Cr-2Mo鋼の供試期間の後半においては付着灰の腐食性が弱いために著しい腐食は発生しなかった。しかしそれ以前においては多量の重油を燃料としていたために硫化物による腐食環境となり，高強度9-12Cr鋼とオーステナイト鋼の高温腐食挙動に顕著な差異がみられた。すなわちオーステナイト鋼はFig.2-15に示したように腐食界面に硫化物が生成して激しい腐食が生じたが，9Cr-2Mo鋼および12Cr-1Mo-1W-V-Nb

鋼ではこのような現象はみられなかった。このような差異はFig.2-27に示すX線マイクロアナライザーによる分析結果をもとにしたスケールおよび付着灰中の化合物の分布状況から理解できる。すなわち9Cr-2Mo鋼および12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の場合には外表面が灰成分のNaおよび硫黄を含まないCr-Fe-Oからなる厚いスケールで覆われるが，TP321Hの場合にはスケール中に灰成分のVや硫黄が存在することになる。従って9-12Cr鋼の場合はスケールが安定で保護皮膜としての効果があるのに対し，TP321Hではスケールが不安定で灰中の腐食性成分が金属地へ侵入し，腐食が進行すると考えられる。

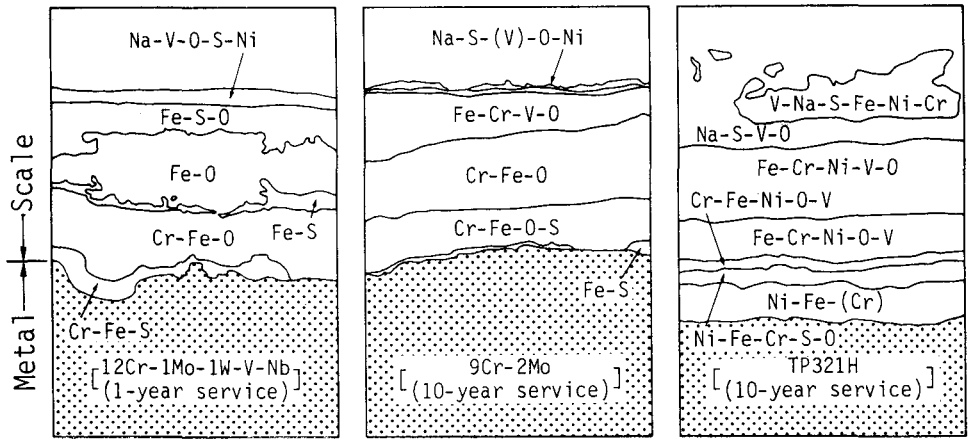


Fig. 2-27 Distribution of element on outer surface scale layer

第5節 結　言

今後，超高温高圧発電プラントなどで多量に使用されるとみられる高強度9Crおよび12Cr鋼として9Cr-2Mo鋼および12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼を取り上げ，その経年変化挙動を明らかにするために長時間使用後の機械的性質，組織，クリープ破断特性の変化および高温腐食と水蒸気酸化の状況について調査を行ない，次の結果が得られた。すなわち，

(1) 9Cr-2Mo鋼および12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の機械的性質は長時間使用によって0.2％耐力が若干低下し，引張強さが上昇するなど従来のCrMo鋼とは異なった経年変化を示すことが認められたが，これはδフェライト中に微細な炭化物あるいは窒化物が析出するとともに焼戻しマルテンサイト中の転位密度の減少による軟化が生じるためと考えられた。またシャルピー衝撃値が未使用材の約⅓～½に低下したが，これは $M_{23}C_6$ の粗大化および Laves 相の析出に起因していると考えられた。

(2) 9Cr-2Mo鋼のクリープ破断強度は長時間使用中の炭化物等の析出挙動と関係があり，強度は未使用材に比べ2年使用後に若干上昇し，6年使用後にはデータバンドの下限近くに低下し

た。しかし9Cr-2Mo鋼のクリープ破断強度の変化は，強化機構からみて2¼Cr-1Mo鋼の長時間使用後の変化と同様であると考えられ，短時間側の強度は低下するが，高温長時間側の強度は未使用材のそれと差がなくなるとみられる。また12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼は強力な炭化物形成元素を含んでいるために未使用材の状態において微細な炭化物および窒化物が生成し，長時間使用後もその大きさが変化しないためにクリープ破断強度の変化は認められなかった。

(3) 9Cr-2Mo鋼および12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼の耐高温腐食性は硫黄を多く含む燃焼灰中ではオーステナイト鋼よりも著しく優れていることが確認されたが，これはスケールの構造に起因し，9-12Cr鋼の場合にはCr-Fe-Oからなる保護性のあるスケールが生成するのに対し，オーステナイト鋼ではスケール中に灰成分のVや硫黄が存在し，スケールが不安定になるために耐食性が劣ると考えられた。

参考文献

1) V. A. Biss and T. Wada : Metall. Trans. A, 16A(1985),109

2) T. Wada and V. A. Biss : Metall. Trans. A, 14A(1983),845

3) 三好栄次，小倉静逸，森島達明，堤　和夫：火力発電，20(1969),325

4) T. Daikoku, F. Masuyama, K. Uehara, K. Ishikawa, H. Watanabe and M. Okada : Mitsubishi Technical Review, 19(1982),1

5) 行俊照夫，湯沢　浩，吉川州彦，大黒　貴，鶴田長利，増山不二光：火力原子力発電，31(1980),183

6) F. Masuyama, T. Daikoku, H. Haneda and T. Tsuchiya : Mitsubishi Technical Review, 23(1986),229

7) K. Yoshikawa, A. Iseda, H. Teranishi, F. Masuyama, T. Daikoku and H. Haneda : Int. Conf. High Temperature Alloys, Petten, Netherlands, Oct.15-17,(1985)

8) T. Yukitoshi, K. Yoshikawa, T. Daikoku and F, Masuyama : ASM J. Materials for Energy Systems, 4(1982),99

9) F. Masuyama, T. Daikoku, H. Haneda, K. Yoshikawa, A. Iseda and H. Teranishi : Int, Conf. High Temperature Alloys, Petten, Netherlands, Oct.15-17,(1985)

10) 薄田　寛，作本嘉郎，原田良夫，秋田卯介：三菱重工技報，8(1971),649

11) 行俊照夫，西田和彦：住友金属，24(1972),14

12) 行俊照夫，吉川州彦：耐熱金属材料第123委員会研究報告，15(1974),125

13) R. M. Goldhoff and H. J. Beattie : Trans. AIME, 233(1965),1743

第3章　二重管，クロマイズ管の高温性質と高温腐食挙動

第1節　緒　　言

第1章において述べたように二重管およびクロマイズ管は蒸気条件が厳しいボイラの高温腐食対策および水蒸気酸化対策として有効なものであり，将来の石炭焚き超高温高圧発電プラントの過熱器管材として重要な候補材料であると考えられる。しかしこれらの管材の開発は比較的新しいためにこれまで使用実績が少なく，その高温強度特性および高温加工特性について検討した例はほとんどない。また工作技術の確立に必要な基礎データも得られておらず，石炭灰中での高温腐食挙動も明らかにされていない。そこで本章では17-14CuMoを母材とし，外管をTP310Sとして製作した二重管（以下17-14CuMo/TP310S二重管と表す）とクロマイズ管の高温強度特性および高温加工特性について検討する[1),2)]とともに，その実機における高温腐食挙動を石炭焚きボイラにおける燃焼灰の管への付着挙動とあわせて追求することにした[3)]。ところで，17-14CuMoを母材として取り上げたのはこの材料が既存材料の中で最も高温強度が高く，将来の超高温高圧発電プラントの過熱器管材として有力な候補材料でありながら耐食性が十分ではないために二重管化あるいはクロマイズ処理が必要になると考えられたためである。

第2節　供試材および実験方法

ここで用いた二重管は機械加工した円筒状の内外ビレット（内：17-14CuMo，外：TP310S）を組み合せ，ユジーン・セジュルネ式製管機によって高温で同時押出しして製造されたものである。内管および外管に使用した17-14CuMoおよびTP310Sの化学成分をTable 3-1に示す。一方クロマイズ管は従来の小径管の製法で製作された管を最終熱処理工程の前に粉末法によってクロマイズ処理して製造されたものである。すなわち粉末法では金属Cr，アルミナおよび塩化アンモニアの混合粉末中に管を埋め込み，高温の水素零囲気中で長時間加熱してCrを管の内外表面に拡散浸透させ，これによって管の内外表面に約100 μmの深さのCr拡散層を形成させた。

Table 3-1　Chemical composition of steels used for coextruded tube

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb
17-14CuMo	0.12	0.54	0.74	0.005	0.001	2.88	14.15	15.70	1.85	0.33	0.43
TP310S	0.06	0.56	1.42	0.025	0.003	-	20.10	24.75	-	-	-

Fig.3-1は二重管およびクロマイズ管の管横断面で測定した境界部における硬さ分布を，またFig.3-2は強力X線回折によって定量分析した合金元素の分布状態を示す。二重管の場合，最終的に溶体化処理が施されているが，17-14CuMoとTP310Sの硬さがほぼ同等であるために硬さ分布に変化はみられなかった。これに対しクロマイズ管はCr拡散層の硬さが約Hv450の値であり，またクロマイズ層の組成はCrが約40%，残りがFe約47%，Ni約10%であった。

上述の供試材を用いてその高温強度特性および高温加工特性を評価するために次のような試験を行なった。

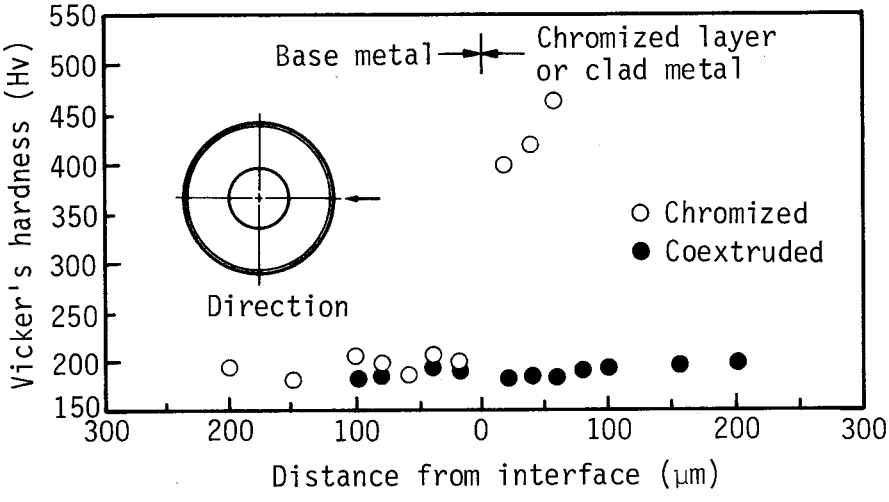


Fig. 3-1 Hardness distribution at the interface of chromized tube and coextruded tube

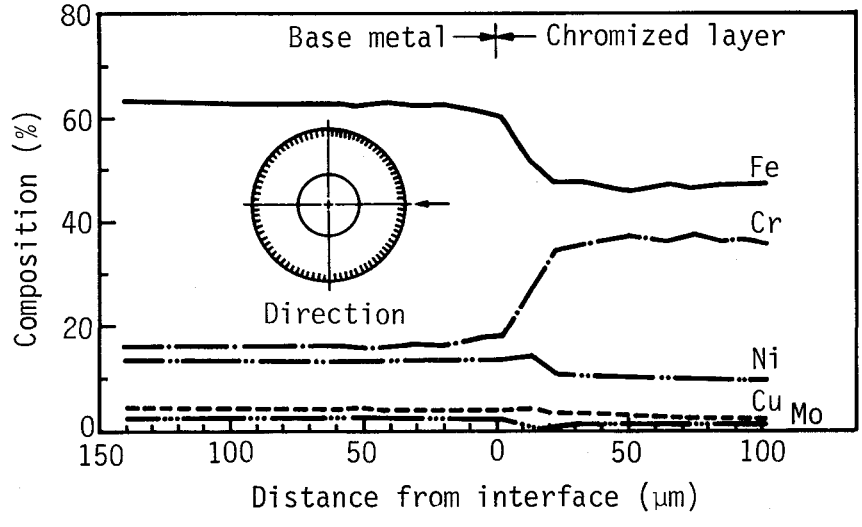
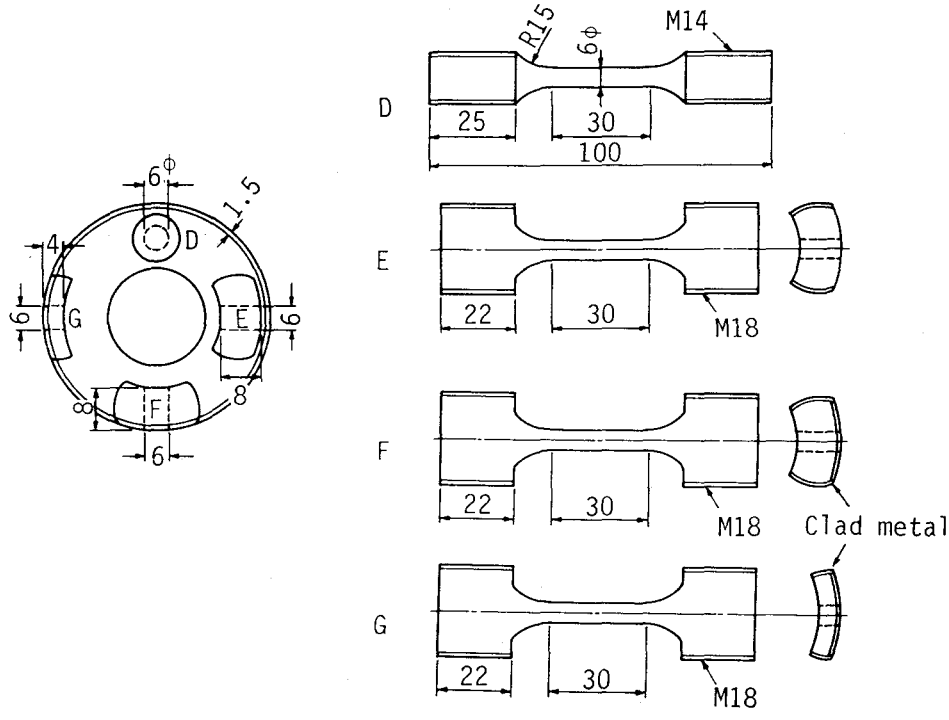
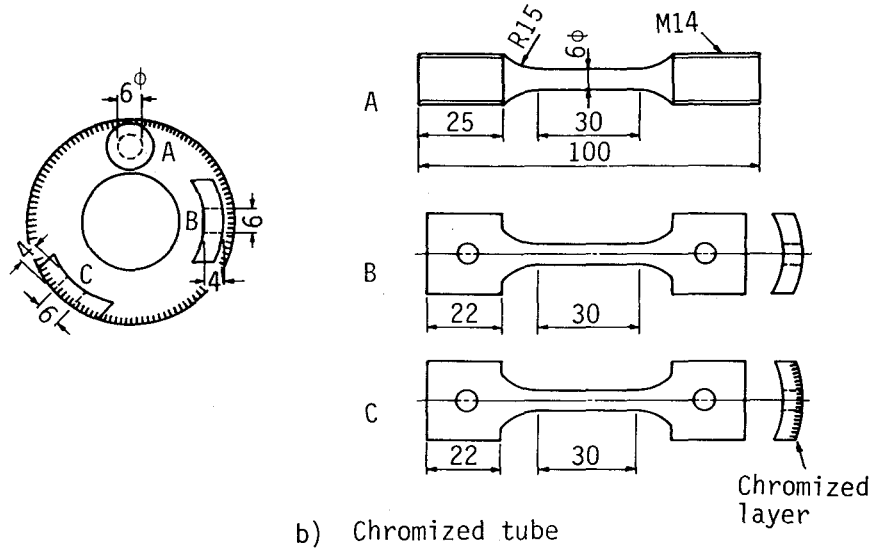


Fig. 3-2 Chemical composition of the cromized layer

まず高温強度特性については(1)二重管あるいはクロマイズ管の製造プロセスが母材(17-14CuMo)の材料特性に影響を及ぼさないか，また(2)二重管における外管あるいはクロマイズ管におけるクロマイズ層が母材(17-14CuMo)の材料特性および工作性に影響を及ぼさないかについて調査することにし，二重管あるいはクロマイズ管からFig.3-3に示すように，外管あるいはクロマイズ層を付したまま，またはこれを除去した試験片を採取した。試験片は管軸



a) Coextruded tube



b) Chromized tube

Fig. 3-3 Test specimens for chromized tube and coextruded tube

方向に平行に採取し，高温引張試験およびクリープ破断試験を実施した。なお供試材の寸法は外径48.6mm，管厚13.7mmとしたが，二重管の場合，この内管に厚さ1.5mmの外管が接合しており，クロマイズ管の場合，内外表面の約100μmはCrが約40%拡散浸透したクロマイズ層となっている。

高温加工特性については3種類の条件，すなわち曲げ半径2.5D(D:管外径)での冷間曲げ，同1.5Dでの熱間曲げおよび熱間密着曲げを行ない，曲げ部の健全性を調査するとともにクロマイズ管についてはインストロン引張試験機を用いて管から軸方向にクロマイズ層を付けて採取した弧状の試験片に種々の温度で歪を与え，クロマイズ層に表面き裂が発生する限界歪量を求めて加工性の検討を行なった。

さらに二重管およびクロマイズ管についてはその高温腐食挙動を石炭燃焼灰の付着挙動とともに検討したが，その実験方法については実験結果とあわせて述べることにする。

第3節　実験結果

第1項　高温強度特性

Fig.3-4およびFig.3-5は二重管の高温引張試験結果を示すが，図中には17-14CuMo単一管のデータバンド[4)]を点線で示した。二重管の引張強さおよび耐力はそれぞれの荷重を内管(17-14CuMo)のみの断面積で除して求めたので，外管の存在によって強化されることになり，図に示すように単一管の強度よりも高い値を示した。また二重管の破断延性は単一管のデータバンドと比較してほぼ同等であり，外管が存在しても延性は変化しないことが分った。Fig.3-6およびFig.3-7はクロマイズ管の高温引張試験結果を示す。これから分るようにクロマイズ管の高温引張性質はクロマイズ層の有無にかかわらず同等であり，単一管のデータバンド内にあった。

クリープ破断試験は前述の丸棒状および孤状の試験片の他，管厚13.7mmを内径側から削って4mmの厚さにした管状試験片を用いて，650℃,700℃および750℃で内圧クリープ破断試験を実施した。二重管およびクロマイズ管の試験結果をそれぞれFig.3-8およびFig.3-9に示す。図中には17-14CuMo単一管のデータバンド[4)]を点線で併記したが，外管あるいはクロマイズ層の有無および試験片の形状によってクリープ破断強度に差はみられず，またクリープ破断強度は単一管のデータバンド内にあった。

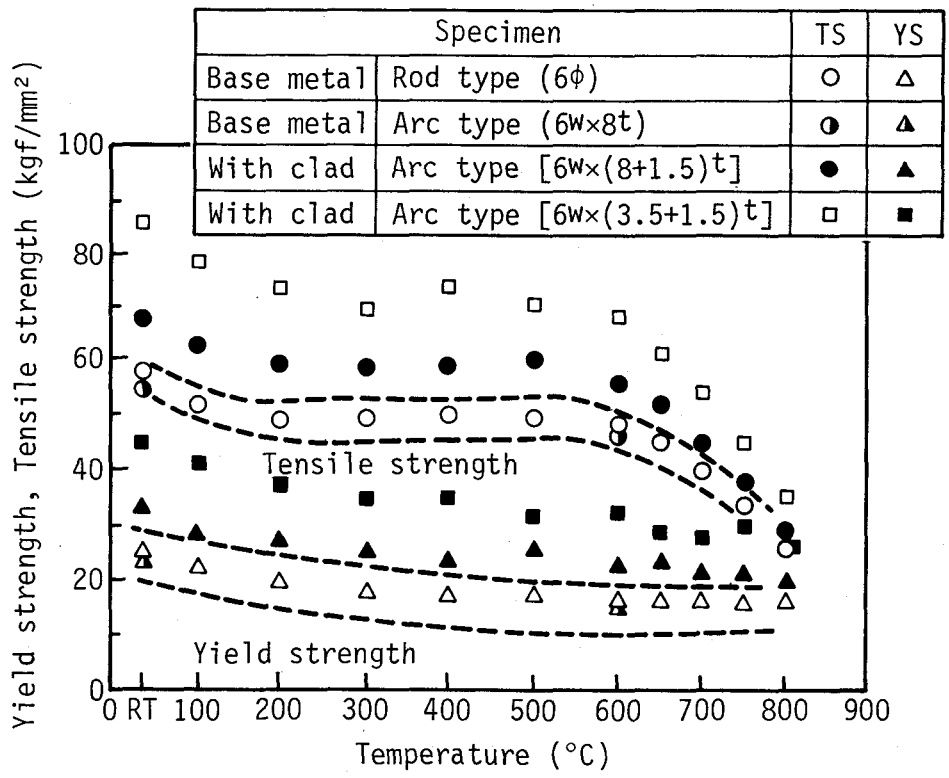


Fig. 3-4 Tensile properties for 17-14CuMo/TP310S coextruded tube (Yield strength and tensile strength)

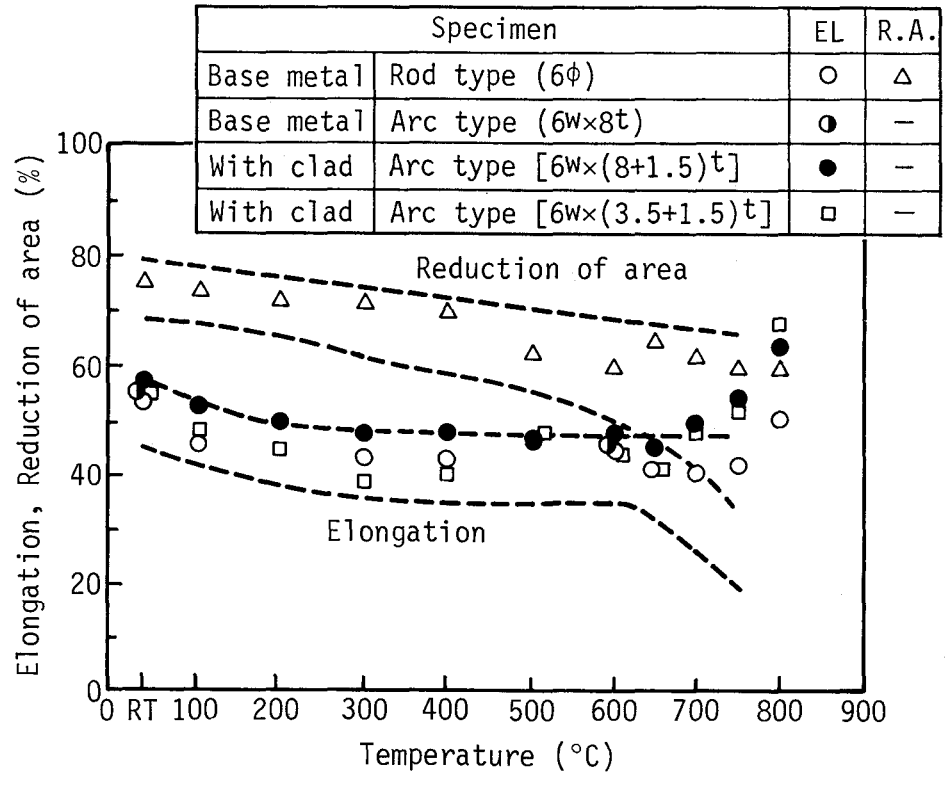


Fig. 3-5 Tensile properties for 17-14CuMo/TP310S coextruded tube (Elongation and reduction of area)

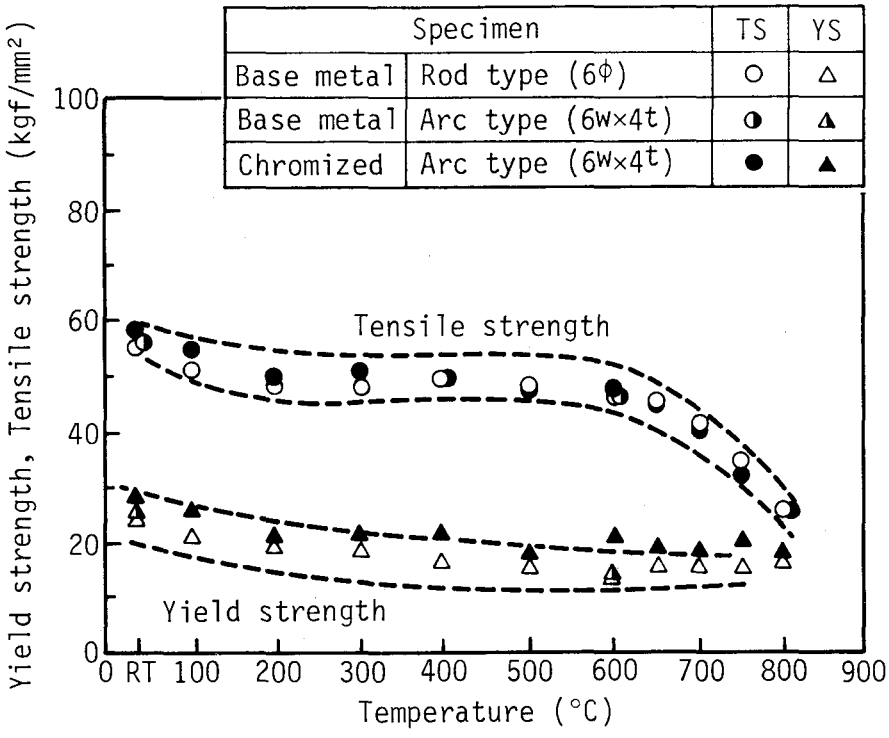


Fig. 3-6 Tensile properties for 17-14CuMo chromized tube (Yield strength and tensile stress)

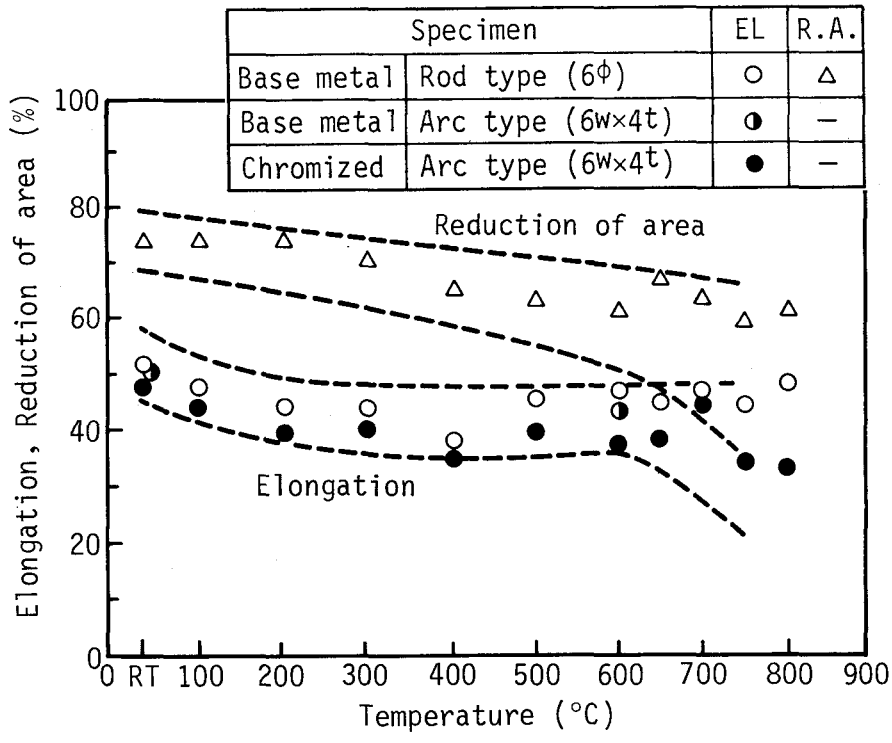


Fig. 3-7 Tensile properties for 17-14CuMo chromized tube (Elongation and reduction of area)

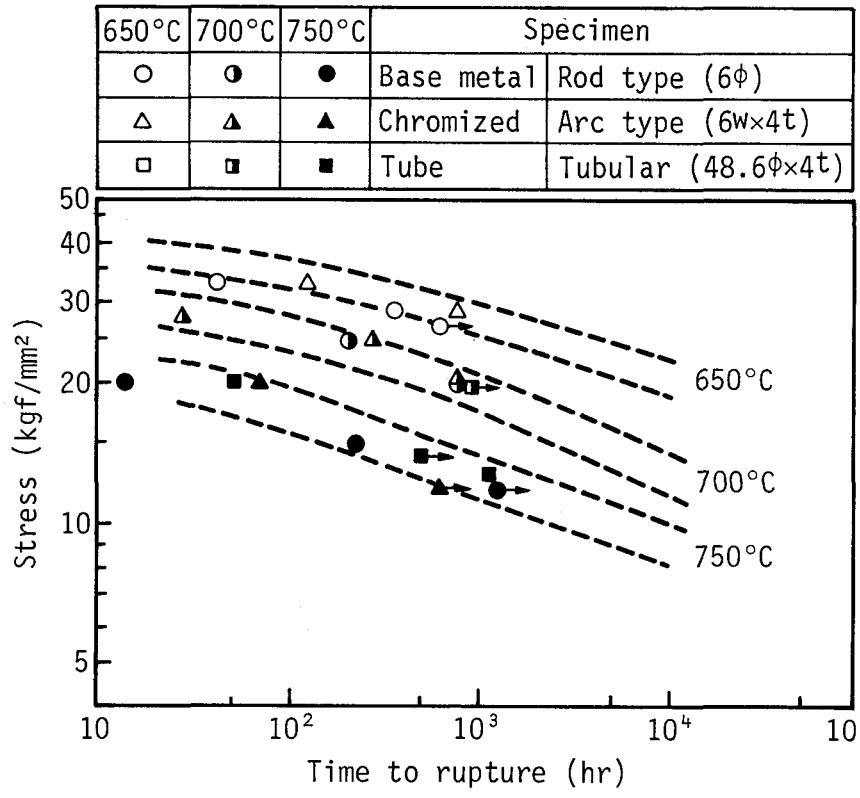


Fig. 3-8 Creep rupture properties for 17-14CuMo/TP310S coextruded tube

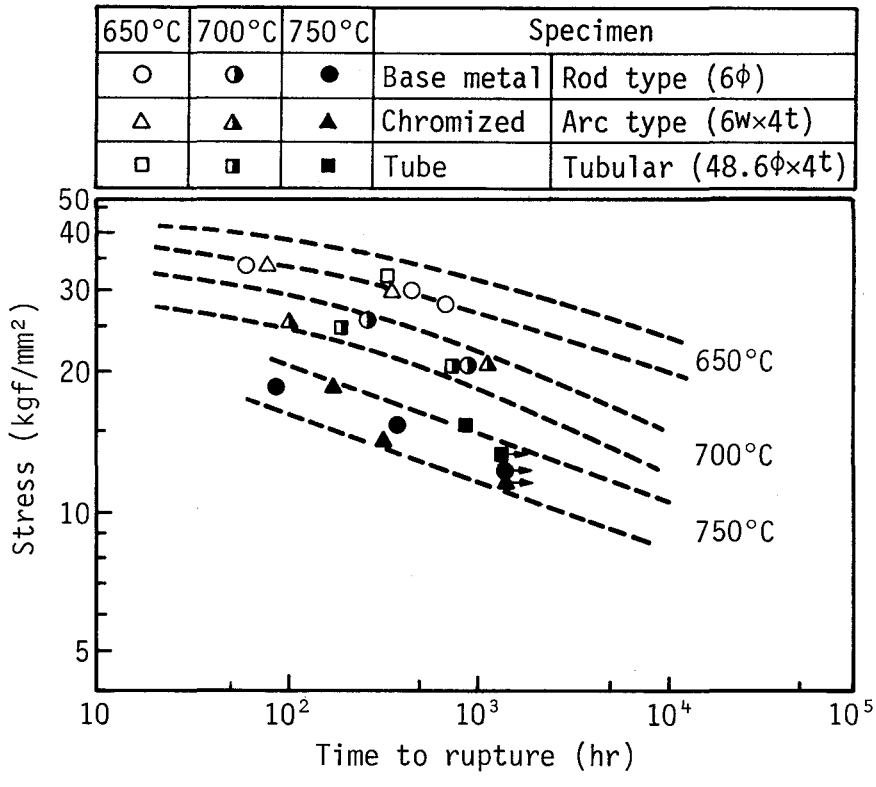


Fig. 3-9 Creep rupture properties for 17-14CuMo chromized tube

第２項　高温加工特性

ボイラ鋼管にはその工作過程で冷間曲げ，熱間曲げ，密着曲げなどの塑性加工が施される。二重管およびクロマイズ管は一種の複合管であるので，組み合せた２種の材料の変形特性に差異があれば健全な曲げ加工管が得られない可能性がある。そこで，まずボイラ鋼管の工作過程で施される上記３種類の曲げ加工を二重管およびクロマイズ管に適用した。なお曲げ加工条件は一部前述したが，冷間曲げの場合，室温において曲げ半径が2.5D（D:管外径，48.6mm），すなわち121.5mmになるように金型に押し当てながら180度の角度に曲げた。また熱間曲げの場合，曲げ管の内側に相当する部分を管軸方向に帯状に高周波誘導加熱コイルで約1000℃に加熱した後，曲げ半径が1.5D，すなわち72.9mmになるように金型に押し当てながら180度の角度に曲げた。さらに密着曲げでは上記熱間曲げで一旦加工した曲げ加工管の全体を約1000℃に再び加熱した後，管が密着するように設計された金型に入れ，成形加工した。

Fig.3-10は二重管を上記条件で曲げ加工した後，縦断面のマクロ組織を観察したものである。これから分るように全体的に曲りの状態は良好で，不均一な変形および欠陥の発生はみられなかった。さらに二重管の内管と外管の境界部における剥離等の欠陥発生の有無を光学顕微鏡によって調べたが，Fig.3-11に示すように内管および外管の接合状態および組織は引張側，圧縮側および中立位置のいずれにおいても健全なものであり，二重管に対しては従来の単一管に適用している曲げ加工条件を適用して問題ないことが分った。

次にクロマイズ管を上記と同じ条件で曲げ加工した結果，冷間曲げは問題なくできたが，熱間曲げでは中立位置から引張側に約45度の位置においてFig.3-12に示すようにクロマイズ層に表面割れが発生した。そこで前に述べたようにクロマイズ管から外面にクロマイズ層を付けた厚さ4mm，平行部幅6mm，平行部長さ30mm（Fig.3-3参照）の孤状試験片を採取し，各温度で表面き裂が発生するまで引張歪を与えた。試験片は除荷した後，表面を拡大鏡と走査電子顕微鏡で詳細に観察し，またクロマイズ層と母材との界面を調査するために断面の顕微鏡組織を観察した。

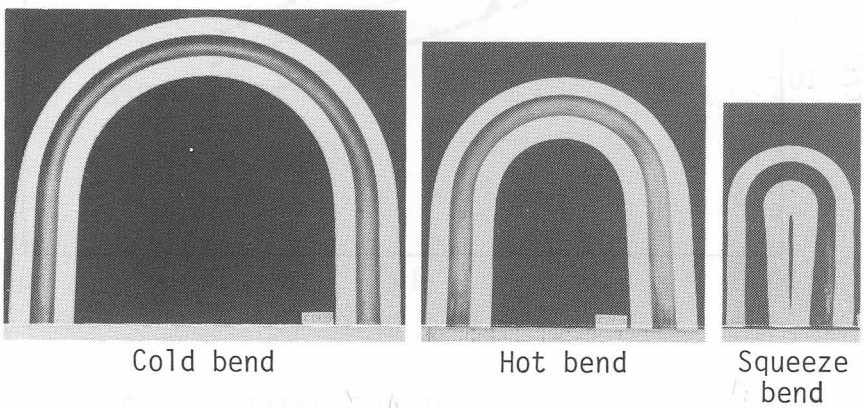


Fig. 3-10　Sectional appearances of bent 17-14CuMo/TP310S coextruded tubes

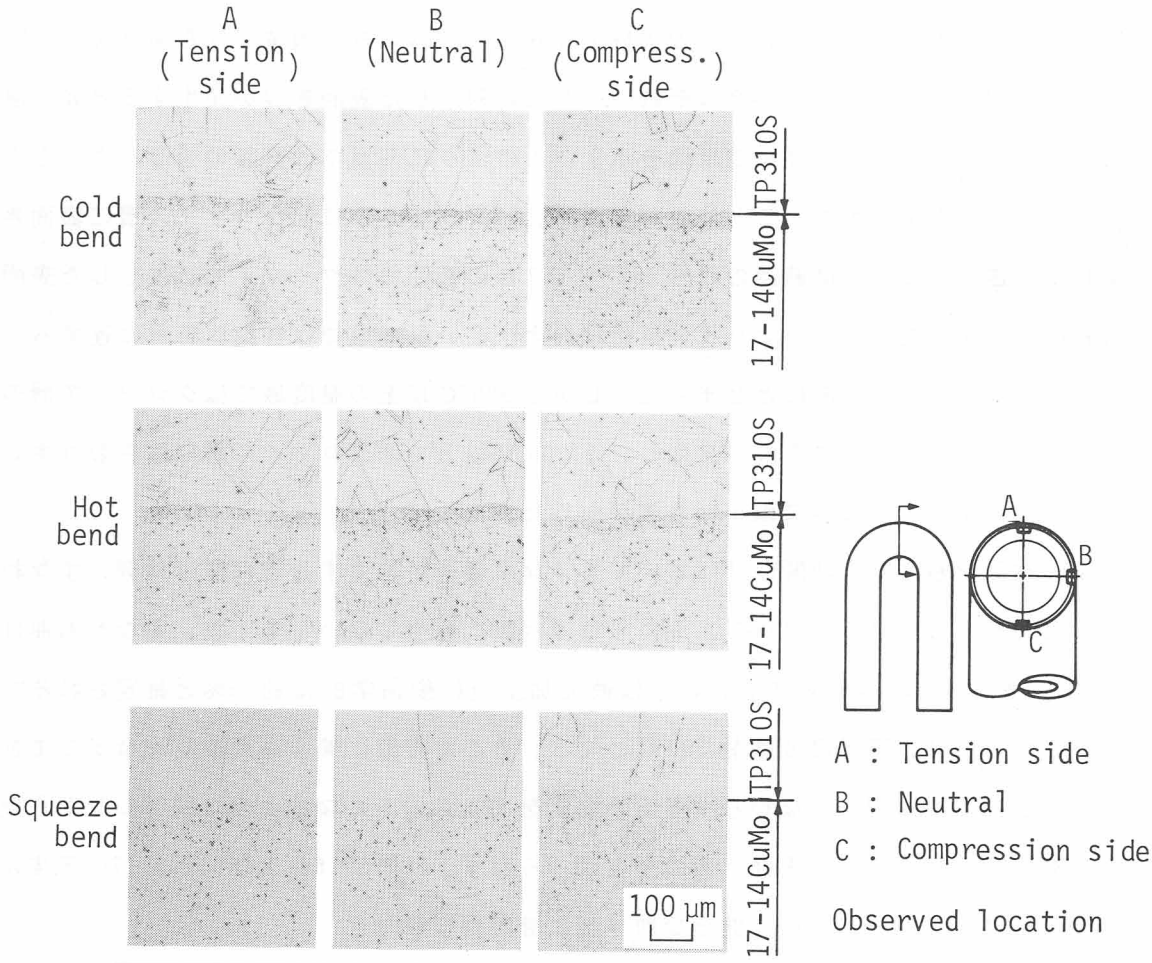


Fig. 3-11 Microstructure of cladding interface of bent 17-14CuMo/TP310S coextruded tubes

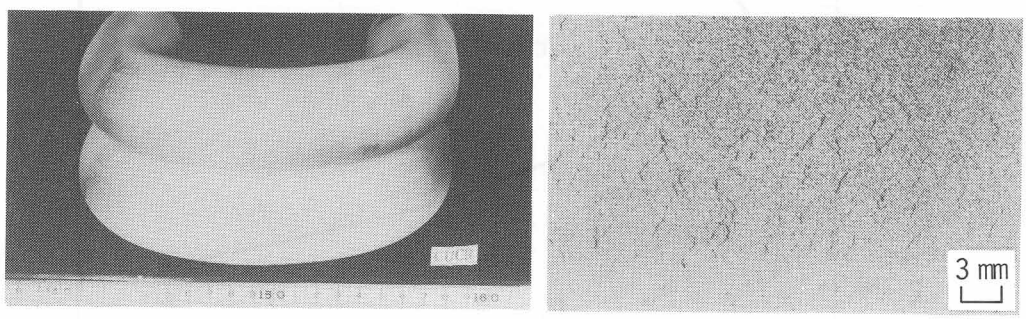


Fig. 3-12 Surface cracking observed on hot bent chromized tubes

Fig.3-13は表面き裂の発生に及ぼす温度と歪との関係を示す。これから分るように温度と歪との間には表面き裂が発生する特定の領域が存在し，それ以外の領域ではき裂は発生しなかった。Fig.3-14およびFig.3-15にそれぞれFig.3-13に対応した表面き裂が発生する限界の温度と歪における表面状況と断面顕微鏡組織を示す。このように常温では30%の歪を与えてもクロマイズ層表面にき裂が発生することはなかったが，550 ～ 900℃ではクロマイズ層に表面き裂が発生した。さらにこの温度範囲のうち650 ～ 750℃の範囲ではクロマイズ層に生じた表面き裂は母材にまで達したが，これより低い温度域および高い温度域ではき裂は母材に達することはなく，クロマイズ層内のみにとどまった。しかし900℃以上の温度域ではクロマイズ層のき裂発生とは無関係に母材中にき裂が発生し，1,000℃以上ではクロマイズ層にはき裂は生じないにもかかわらず，母材のみに微小なき裂が生じた。

以上の知見をもとに，熱間曲げにおいて大きな引張歪が発生する管の曲げ外側，すなわち引張側の温度を約500℃以下になるようにすればき裂は発生しないと考えた。すなわち曲げ半径1.5D(D：管外径)の熱間曲げにおいては最大加工歪は幾何学的に約25%と推定されるので，Fig.3-13から歪発生限界温度は約500℃となる。そこで実際に管を高周波誘導コイルで加熱する時，加熱部の反対側，すなわち引張側の温度を500℃以下になるように制御しながら熱間曲げ加工を行なったところ，表面き裂の発生はみられず，Fig.3-16およびFig.3-17に示すように3種類の曲げ加工条件において健全な曲げ加工管が得られた。

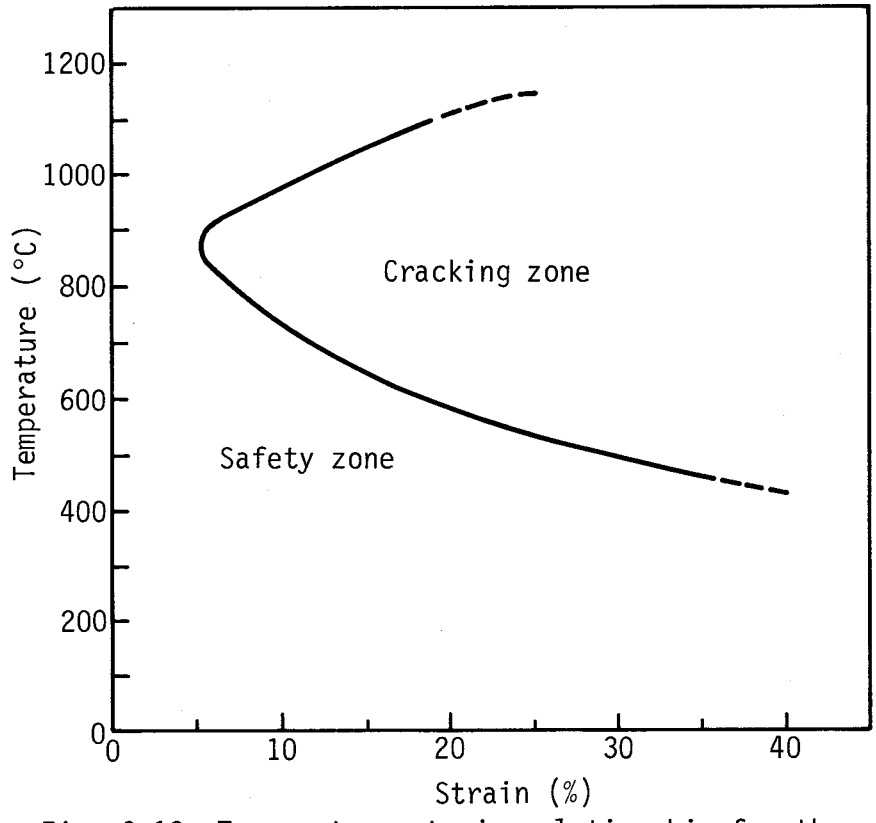


Fig. 3-13 Temperature-strain relationship for the occurrence of the surface cracking

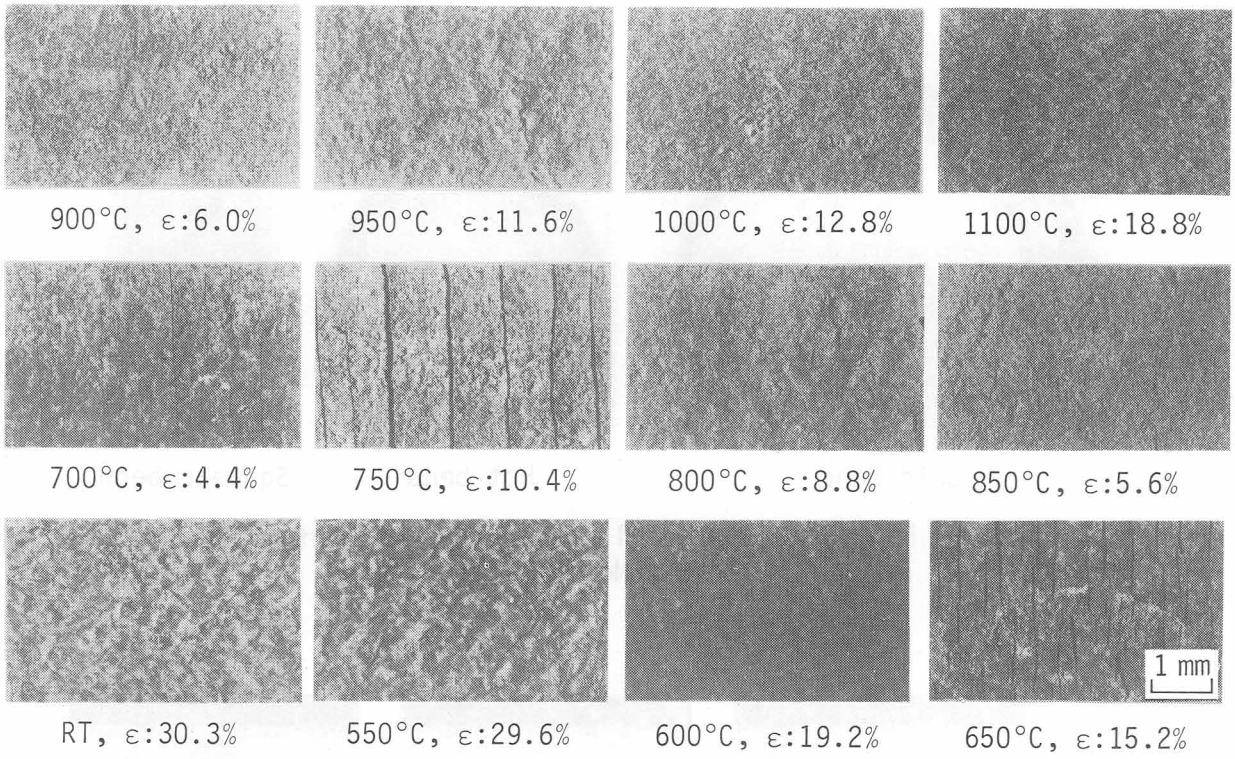


Fig. 3-14 Microstructures of the surfaces of the chromized specimen tensile-strained at various temperature (ε:strain)

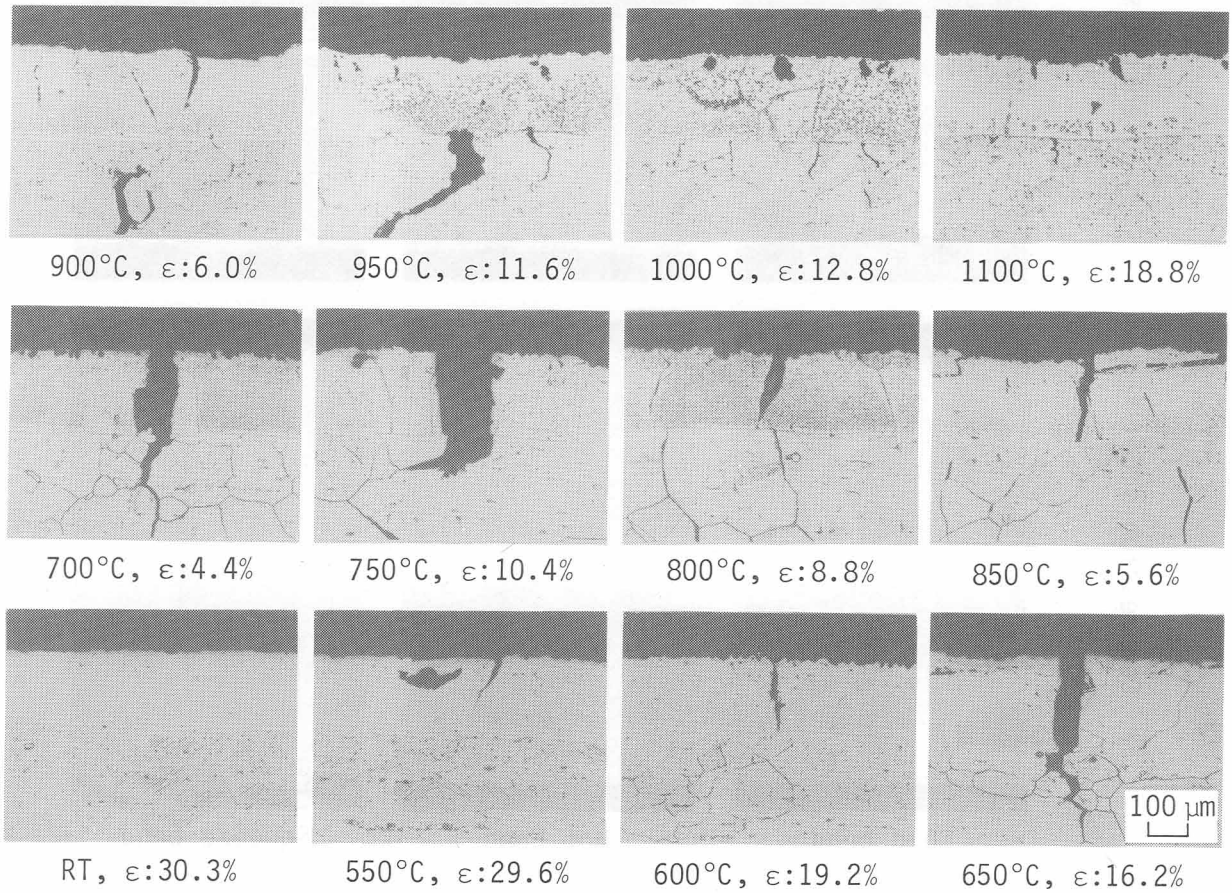


Fig. 3-15 Microstructures of the sections of the surface cracks on the chromized specimen
(ε:strain, Etchant:hydrochloric acid and picric acid)

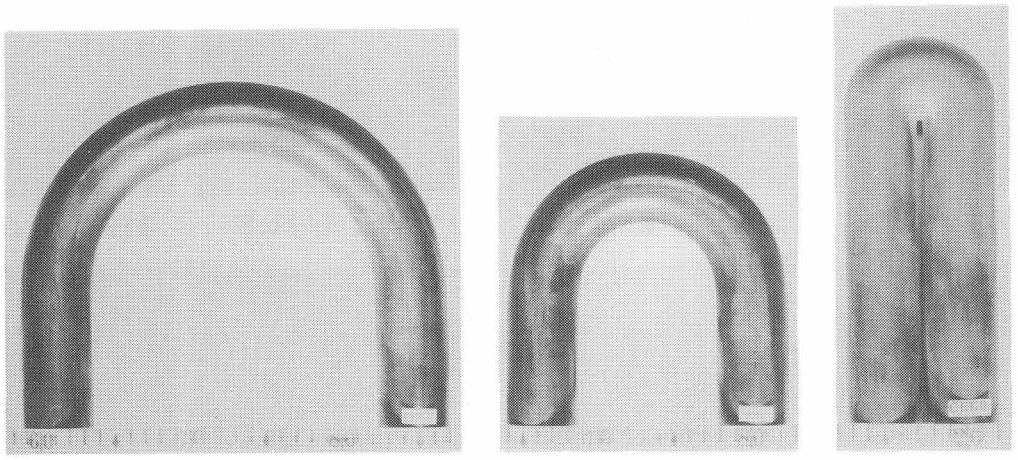


Fig. 3-16 External appearances of bent 17-14CuMo chromized tubes

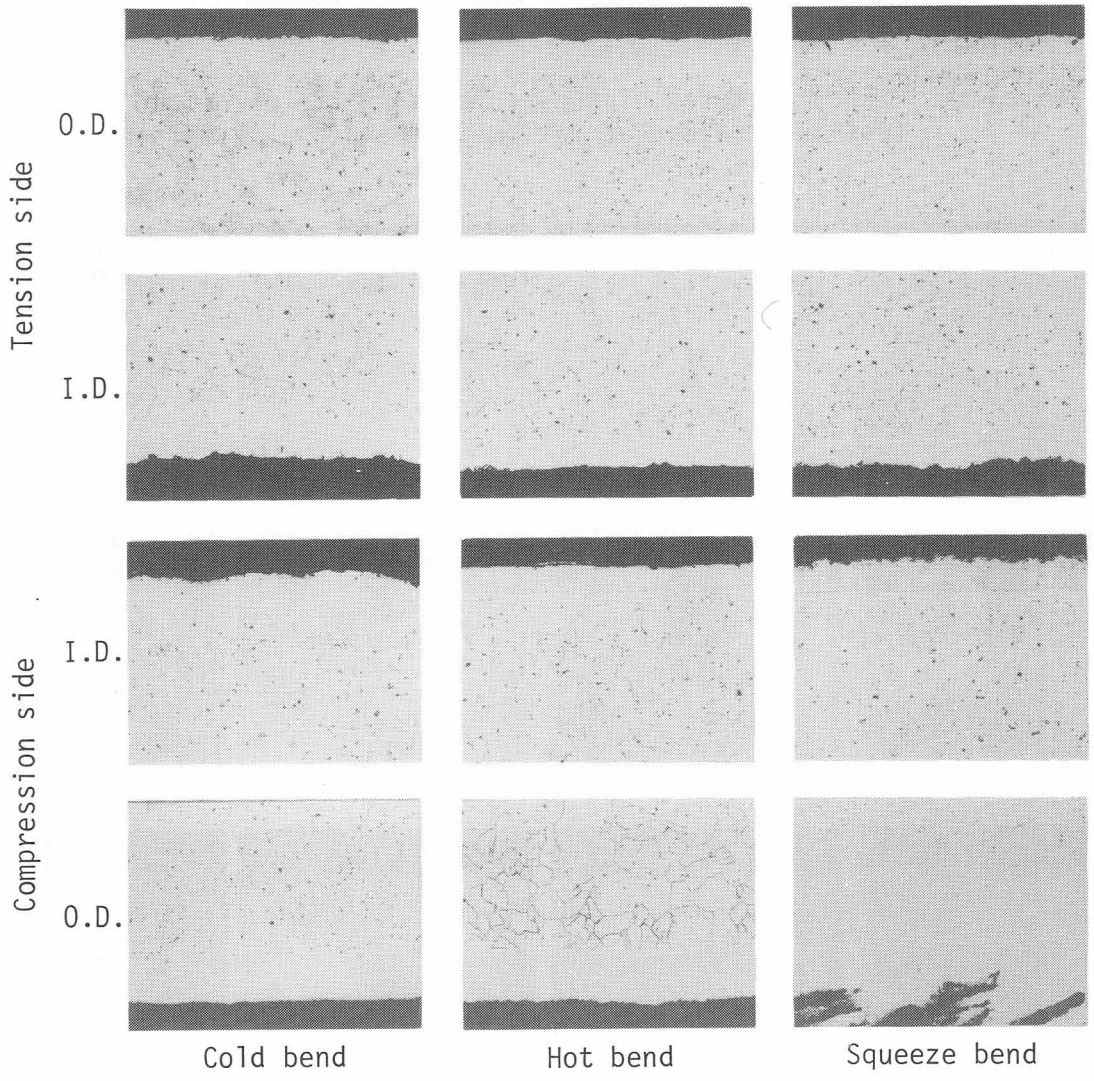


Fig. 3-17 Cross-sectional microstructures of bent chromized tubes, showing the sound chromized layer (Etchant:hydrochloric acid and picric acid)

第３項　高温腐食および石炭灰の付着特性

二重管あるいはクロマイズ管を使用する最大の目的は高温腐食対策あるいは水蒸気酸化対策にある。そこで実際に石炭焚きボイラの燃焼ガス雰囲気中で高温にさらされた二重管およびクロマイズ管の高温腐食挙動を従来材と比較しながら調査することにした。供試材は国内炭を燃料としているボイラＡにおいて過熱器管として蒸気温度620℃（推定金属温度 650℃）で１年間使用されたものおよび海外炭を燃料とするボイラＢにおいて空気冷却式高温腐食試験プローブ（以下，空冷式プローブ）として金属温度約650℃で１年間使用されたものであり，さらにボイラＡにおいて蒸気温度571℃（推定金属温度 610℃）で15年間使用されたTP321Hも腐食挙動の比較のため供試材とした。

なおボイラＡおよびボイラＢの主な仕様と採取した供試材の種類を以下に示す。ここでボイラＡは亜臨界圧，またボイラＢは超臨界圧の蒸気条件からなる。

ボイラ仕様		ボイラＡ	ボイラＢ
蒸発量（ton/h）		825	1,640
蒸気圧(kgf/cm²)	過熱器	176	255
	再熱器	38	42
蒸気温度（℃）	過熱器	571	543
	再熱器	543	541

ボイラＡから採取した供試材：

(1) 17-14CuMoクロマイズ管　(2) TP347Hクロマイズ管　(3) 17-14CuMo/TP310S二重管

(4) 17-14CuMo　(5) TP347H　(6) TP321H

ボイラＢから採取した供試材：

(1) 17-14CuMoクロマイズ管　(2) 17-14CuMo/TP310S二重管　(3) TP347H

供試材は腐食減量を求めるためにスケールを除去し，管外径および管厚をそれぞれノギスおよびマイクロメータで測定するとともに管横断面を光学顕微鏡で観察し，腐食形態を調査した。腐食減量についてはいずれの供試材も寸法誤差内の測定結果しか得られず，明瞭な差異はみられなかったが，腐食形態には二重管およびクロマイズ管と従来材との間に差異が認められた。すなわちFig.3-18およびFig.3-19に示すように二重管，クロマイズ管には腐食の徴候は全く認められなかったのに対し，17-14CuMoおよびTP347Hにはピッティング腐食をともなった局部腐食が生じていた。

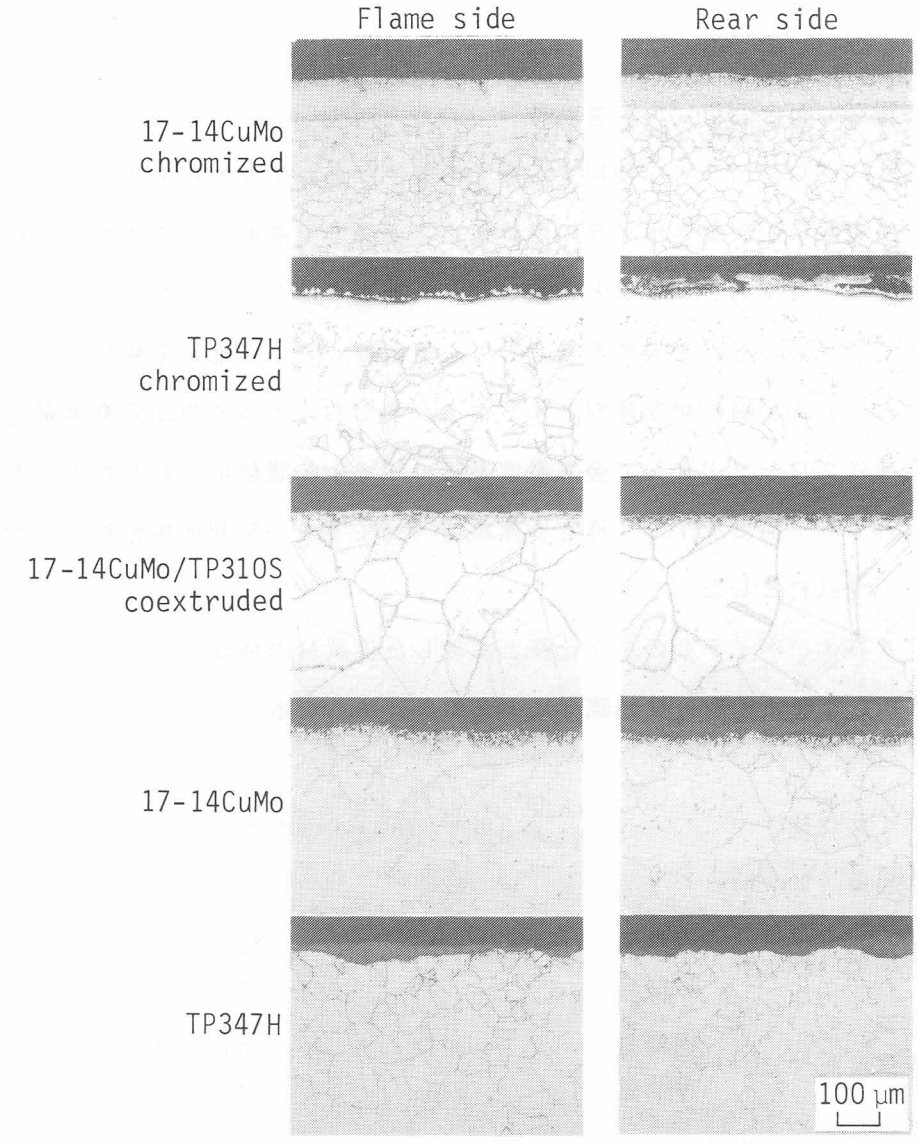


Fig. 3-18 External corrosion appearances of the boiler A (Etchant:hydrochloric and picric acid)

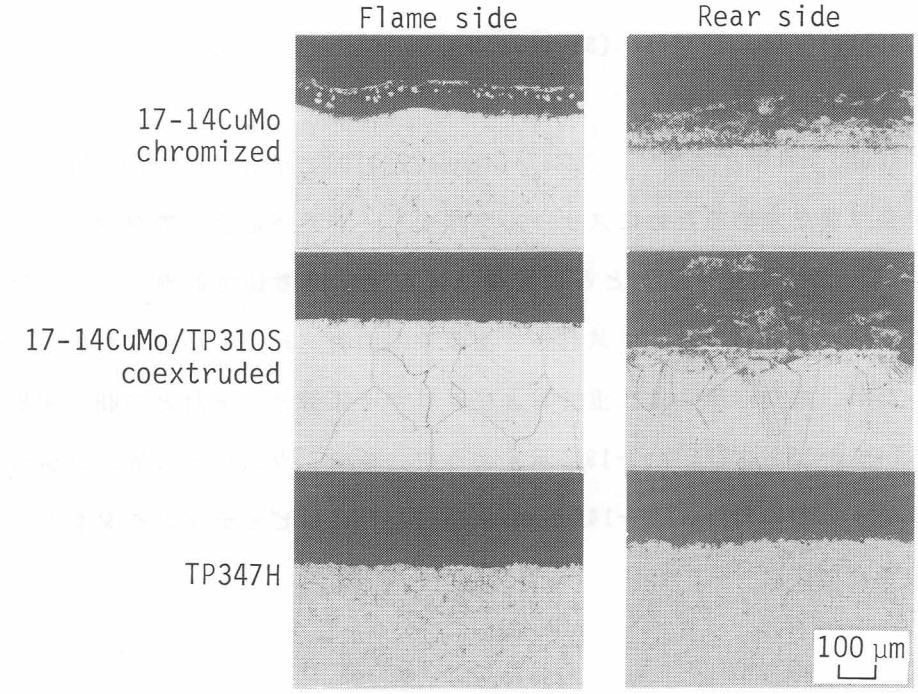


Fig. 3-19 External corrosion appearances of the boiler B (Etchant:hydrochloric and picric acid)

Fig.3-20およびFig.3-21は，それぞれ17-14CuMo/TP310S二重管およびTP321Hの金属－スケール界面のX線マイクロアナライザーによる分析結果である。二重管の場合，腐食界面は耐食性の良好なTP310Sとなっており，金属－スケール界面にはCrとOの濃縮がみられたのみで，金属側への腐食性元素の浸入は全くみられなかった。これに対しTP321Hの場合，金属表面にはCr酸化膜の存在を示唆するCrとOの濃縮がみられたが，界面近くの結晶粒界にはNiと硫黄が同時に存在していたので，腐食はNi硫化物を生成しながら進行したものと推定される。

以上に述べたように，二重管およびクロマイズ管はCr量が多いために耐食性が優れているのは当然であるが，Cr量が多い管が良好な耐食性を示すのは材料そのものの耐食性が良好なこととあわせて石炭燃焼灰の付着挙動も関係していると考え，以下に述べる調査および検討を行なった。

まず燃料として使用される石炭の性状と付着灰の性状について述べる。Table 3-2はボイラAおよびボイラBで使用された石炭の代表的分析例である。これから分るように，両ボイラで使用されている石炭は硫黄含有量の比較的少ないものである。これらの石炭を燃焼させて発生する灰はボイラ内の位置によってその性状が著しく異なるが，代表的な外観状況の差異をみるためにボイラ内の異なる位置から採取した付着灰の外観状況をFig.3-22に示す。これから火炉出口および板形過熱器付近のガス上流側から採取された灰は固着したものであり，反対に管のガス下流側およびボイラ後部の過熱器および再熱器管に付着した灰は粉末状であることが分った。

Table 3-3 はボイラAにおいてそれぞれ蒸気温度が571℃，543℃で運転された過熱器，再熱器管と595℃および620℃で運転された過熱器から，またボイラBにおいて金属温度を500℃～700℃に制御した空冷式プローブから採取した灰の分析結果を示す。ガス上流側から採取した灰は下流側から採取したものに比べFe_2O_3量が多く，Al_2O_3およびSiO_2の量が少ない傾向を示した。またX線回折の結果から付着灰中に存在する化合物はα-Fe_2O_3，α-SiO_2，$CaSO_4$および$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$であることが確認された。　しかし示差熱分析結果からは金属表面温度に相当する650℃付近で溶融するような低融点化合物の存在は認められなかった。

Fig.3-23およびFig.3-24はこれらの分析結果をもとにそれぞれボイラAおよびボイラBにおける付着灰中の化合物の分布状況を示したものである。これらの図から分るようにFe_2O_3はボイラ火炉内に集っていたが，吊下型再熱器の位置を境目にしてそれより後流側では付着灰中のFe_2O_3は10%以下に低下し，　Al_2O_3とSiO_2の量は石炭の灰分と同程度の組成にまで増加した。またNa_2O，K_2OおよびSO_3の量はボイラBにおけるよりもボイラAにおいて多く，またガス

の後流側程増加する傾向にあったが，SO_3はフライアッシュが多い吊下型再熱器および過熱器の位置で最大となった。これはSO_3が燃焼灰中のフライアッシュによく吸着されるためと考えられる。

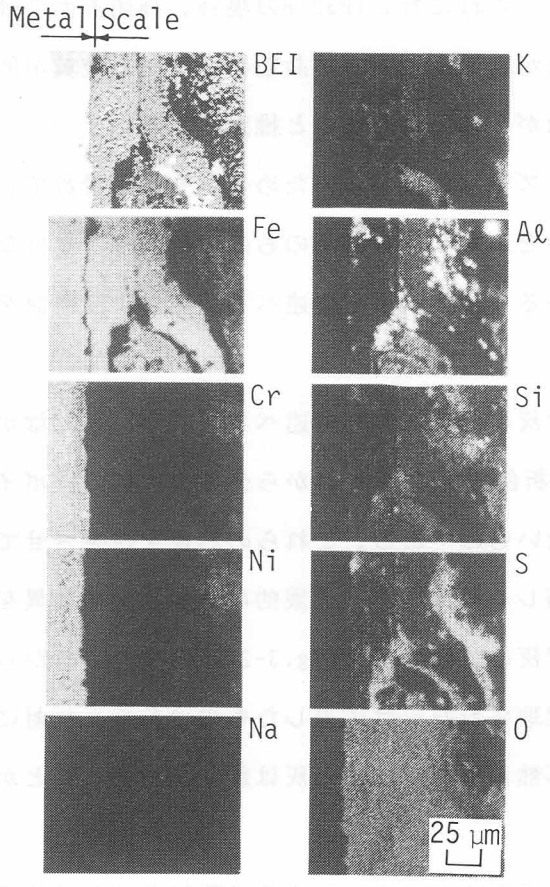


Fig. 3-20 XMA analysis of 17-14CuMo/TP310S coextruded tube

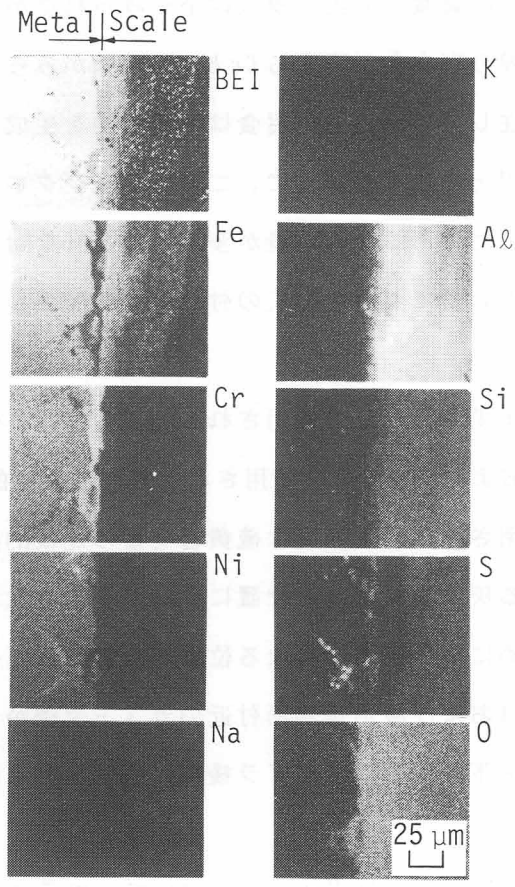


Fig. 3-21 XMA analysis of TP321H tube

Table 3-2 Analysis data for coals used

(wt%)

	Coal	Surface moisture	Inherent moisture	Fixed carbon	Volatile matter	Ash	Total S	C	H	O	N	Cℓ (mg/kg)	F (mg/kg)	Fe_2S	Free S
Coal	I	9.0	2.6	41.9	35.6	19.9	1.63	66.0	4.8	6.3	1.01	497	114	0.98	3.6
	II	10.2	4.2	53.2	29.4	13.2	0.86	72.2	4.5	7.6	1.10	273	119	0.70	4.9
	III	7.1	3.0	44.8	32.0	20.2	0.96	66.2	4.8	6.1	1.21	527	132	0.58	5.9

	Coal	SiO_2	$Aℓ_2O_3$	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	MgO	SO_3	P_2O_5	Na_2O	K_2O
Ash	I	54.4	22.9	5.0	5.3	1.0	1.4	4.1	0.3	2.7	1.5
	II	65.2	17.9	6.1	2.8	0.6	1.1	2.2	0.5	0.5	1.4
	III	64.7	20.9	3.6	2.2	0.9	1.3	1.8	0.4	1.3	1.6

I : used for boiler A

II and III : used for boiler B

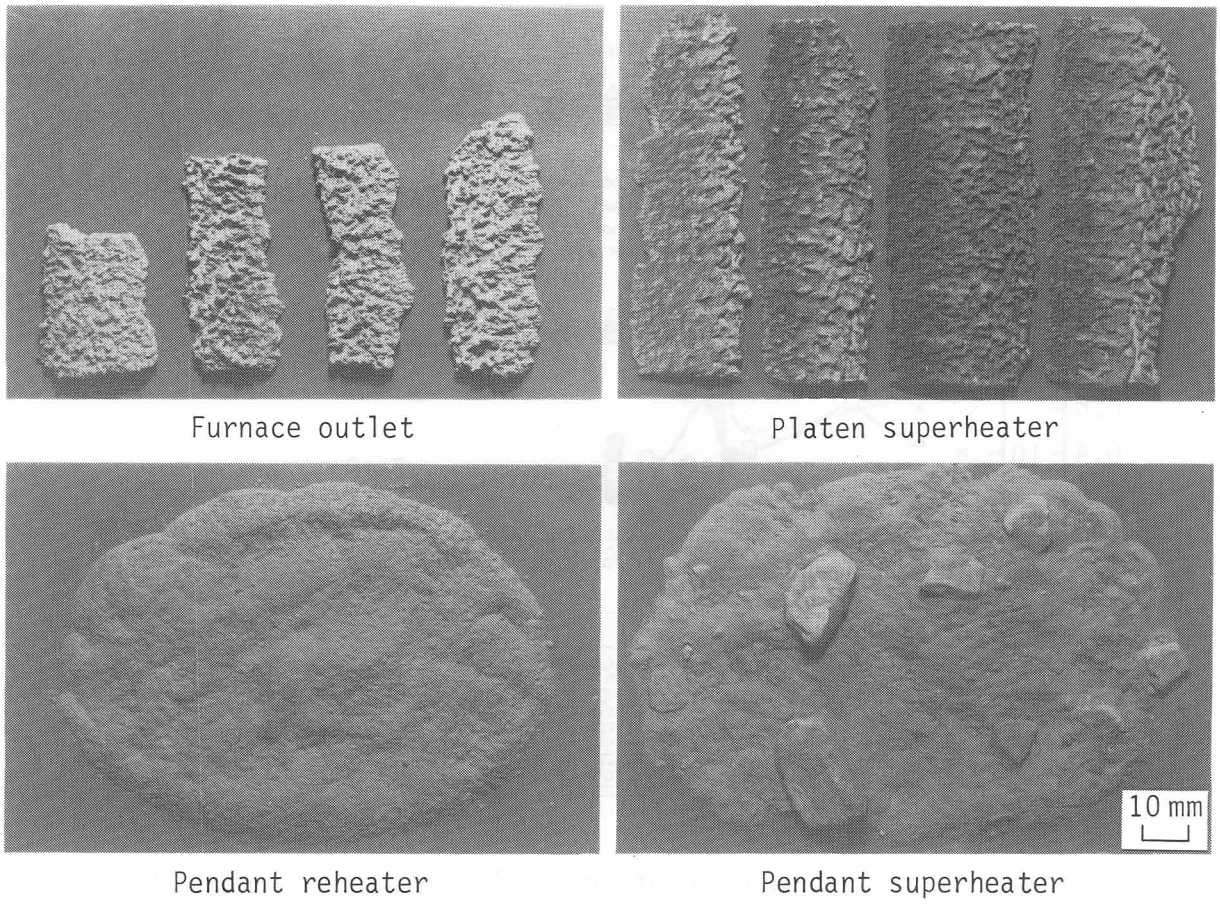


Fig. 3-22 External views of ash and deposit sampled from tubes of test probes

Table 3-3 Chemical analysis of deposit

	Sample	Water soluble (wt%)							Water insoluble (wt%)									
		PH	Na_2O	K_2O	Cℓ	SO_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	P_2O_5	SiO_2	$Aℓ_2O_3$	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	TiO_2
Boiler A (Heater tubes)																			
Pendant superheater	(a)	5.5	1.1	0.7	0.0	7.2	4.6	1.4	0.5	0.6	0.5	0.3	48.3	21.3	9.0	1.6	0.0	0.0	1.2
	(b)	9.3	0.2	0.2	0.0	3.9	4.0	1.5	1.8	1.3	2.1	0.5	51.3	22.4	6.3	1.5	0.0	0.0	1.3
	(c)	3.2	1.4	0.5	0.0	12.8	4.7	1.4	0.6	0.5	3.3	0.1	42.3	21.8	5.2	1.7	0.0	0.0	1.1
Pendant reheater	(d)	3.3	0.9	0.5	0.0	13.0	6.1	1.5	0.9	0.8	5.9	1.0	38.7	18.2	7.1	1.9	0.2	0.0	1.3
	(e)	4.2	0.9	0.8	0.0	13.0	4.4	1.4	1.1	0.9	2.4	1.1	49.8	20.7	5.9	1.3	0.1	0.0	1.3
	(f)	3.3	0.8	0.4	0.0	11.0	4.6	1.5	1.1	1.1	5.1	0.1	41.6	19.2	6.6	2.9	0.1	0.0	1.2
Ultra superheater 595°C	(g)	6.5	0.2	0.0	0.0	9.1	4.8	1.0	1.8	1.4	0.6	0.2	48.1	23.3	5.1	0.6	0.7	0.0	1.2
	(h)	3.6	0.3	0.0	0.0	9.4	4.6	0.9	1.9	1.5	0.5	0.3	47.1	23.7	6.8	0.5	0.5	0.0	1.2
Ultra superheater 620°C	(i)	10.7	0.3	0.0	0.0	2.5	0.9	0.0	1.7	1.4	0.5	0.3	50.4	23.5	9.4	4.9	1.5	0.1	1.1
	(j)	7.2	0.3	0.0	0.0	5.4	3.1	0.3	1.9	1.4	0.3	0.4	50.4	23.9	7.2	1.9	1.1	0.1	1.2
Boiler B (Test probes)																			
Furnace outlet windward	(k)	6.6	0.1	0.0	0.0	2.0	0.5	0.1	0.2	0.4	0.5	0.3	27.7	10.1	51.8	3.4	1.1	0.3	0.2
leeward	(ℓ)	7.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.4	0.0	0.8	1.6	0.2	0.4	57.9	18.8	12.8	2.4	1.2	0.1	0.3
Platen superheater windward	(m)	9.2	0.0	0.0	0.0	2.4	0.5	0.0	0.1	0.3	0.0	0.3	18.2	6.7	66.2	3.5	0.9	0.2	0.0
leeward	(n)	8.4	0.0	0.0	0.0	1.0	0.2	0.0	0.4	1.4	0.0	0.6	66.2	20.3	6.5	2.0	1.0	0.1	0.2
Pendant reheater	(o)	9.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.3	0.0	0.5	1.6	0.3	0.6	65.3	18.2	8.4	2.3	1.0	0.1	0.3
Pendant superheater	(p)	6.7	0.0	0.0	0.0	3.1	0.8	0.2	0.9	1.3	1.4	0.5	56.8	22.2	6.9	3.2	1.2	0.1	0.7

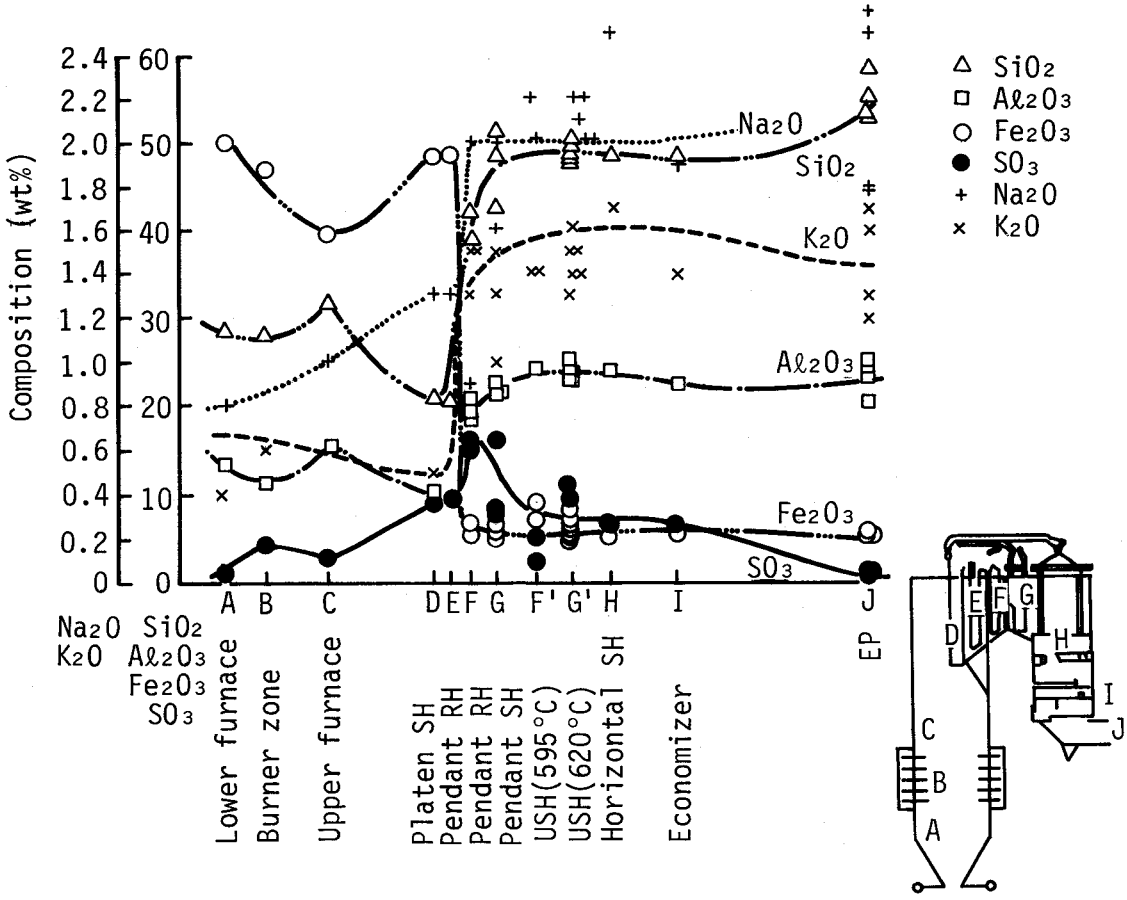


Fig. 3-23 Distribution of chemical compound in boiler A

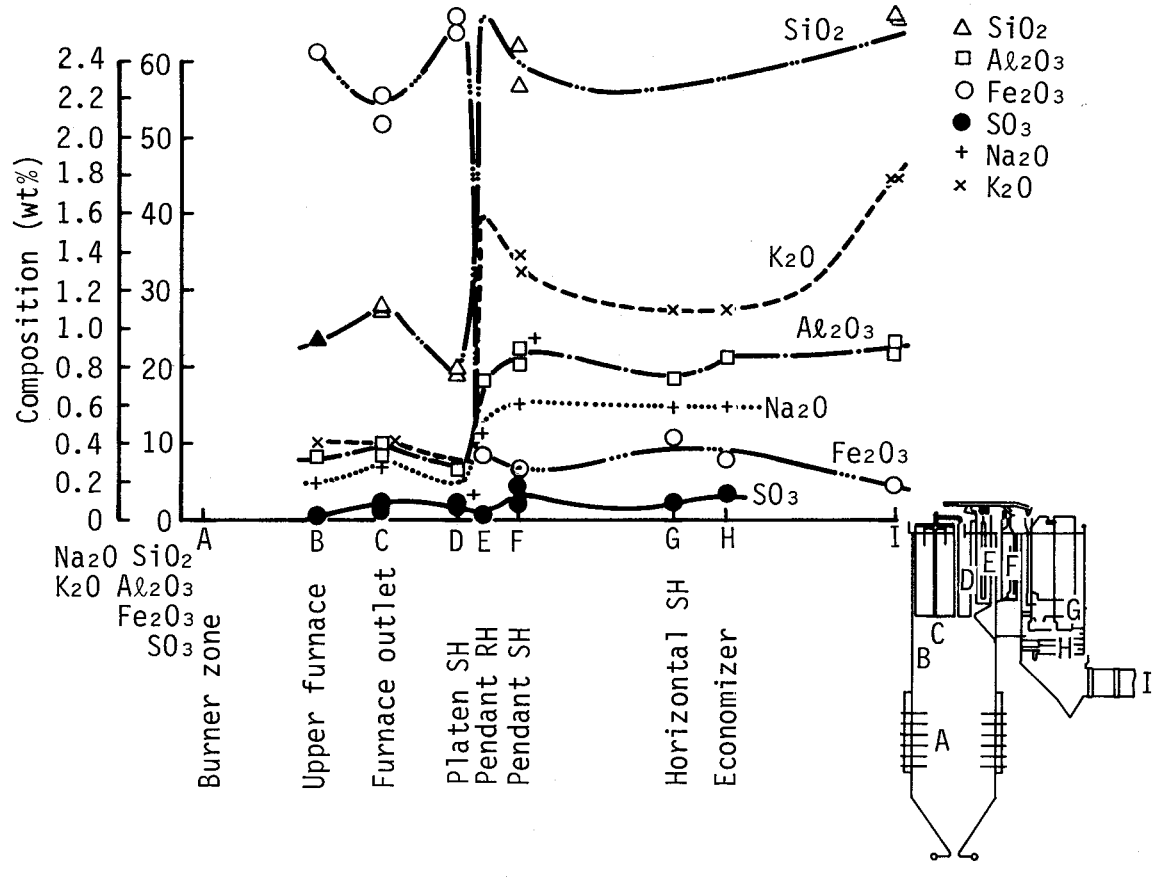
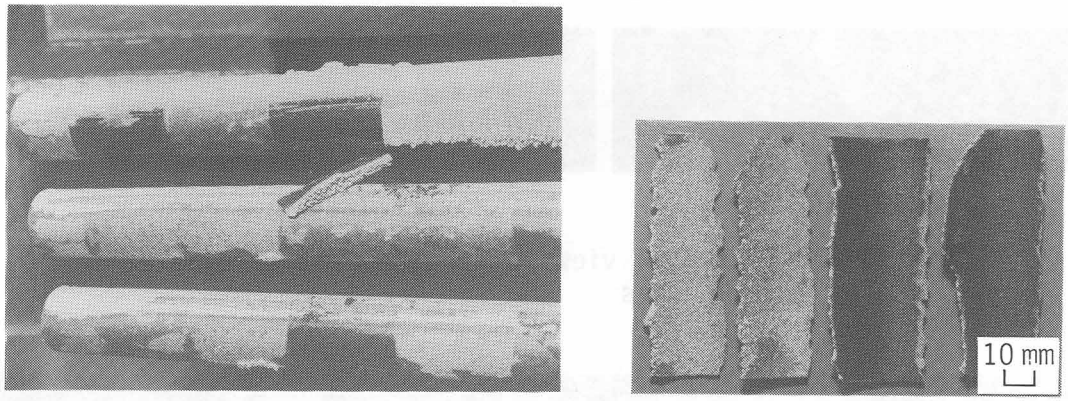


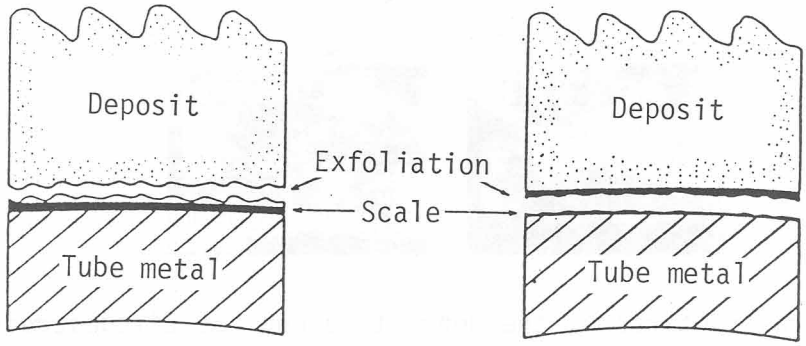
Fig. 3-24 Distribution of chemical compound in boiler B

一般に付着灰の管への固着はボイラ火炉に位置する管，例えば板型過熱器管においてよくみられる。ボイラBに取付けた空冷式プローブは耐食性の良好な二重管およびクロマイズ管の他，従来材のオースナイト鋼やフェライト鋼から構成されているが，オーステナイト鋼の付着灰は空冷式プローブをボイラから大気中に引き抜いた時，それが付着していた管の種類およびさらされていた金属温度に対応してFig.3-25に示すように特徴のある剥離を生じた。すなわち図からも分るように剥離面の状態には2種類あり，一つは剥離面に黒色皮膜があるもの，また他の一つは剥離面が褐色になっているものである。Fig.3-26に2種類の剥離の形態を模式的に示すが，二重管やクロマイズ管のようにCr量が多い材料および18Cr-8Ni系鋼のように相対的にCrが低い材料でも金属温度が低かった場合には剥離は付着灰中で生じて剥離面は褐色となり，17-14CuMoや18Cr-8Ni系鋼のように相対的にCrが低い材料で金属温度が高かった場合には剥離は管表面のスケール中で生じて剥離面には黒色の皮膜がみられた。



a) Appearance of exfoliation　　b) Surface of deposit

Fig. 3-25 Exfoliation behavior of deposit



- High chromium alloy such as TP310S and chromized layer
- Lower metal temperature

- Low chromium alloy such as 17-14CuMo and 18Cr-8Ni steel
- Higher metal temperature

Fig. 3-26 Schematic illustration of the exfoliation

Fig.3-27はボイラBの板形過熱器の付近に装着した空冷式プローブのガス上流側に堆積した付着灰の断面組織を観察したものである。これから分るように付着灰はガス上流側に向って成長しており，連続的に堆積，成長した部分とその間隙を埋めた白色の部分から成っていた。

Fig.3-28は付着灰を鋼管の横断面の円周に沿って観察した顕微鏡組織であるが，これからスラグ状の粒子に囲まれた中に一部溶融した形跡があるのが認められた。またスラグ状の粒子の間隙には球状の微細粒子がみられたが，これからスラグ状の粒子がガス上流側に向ってスケルトン状に成長する一方で，灰分がスケルトンの間隙を埋めたものと推測される。

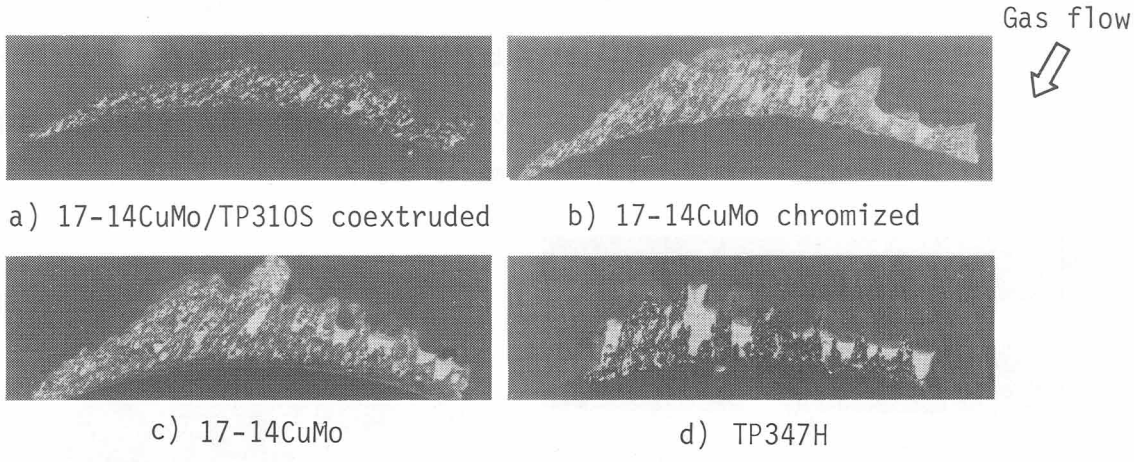


Fig. 3-27 Sectional views of the deposit exfoliated from tubes

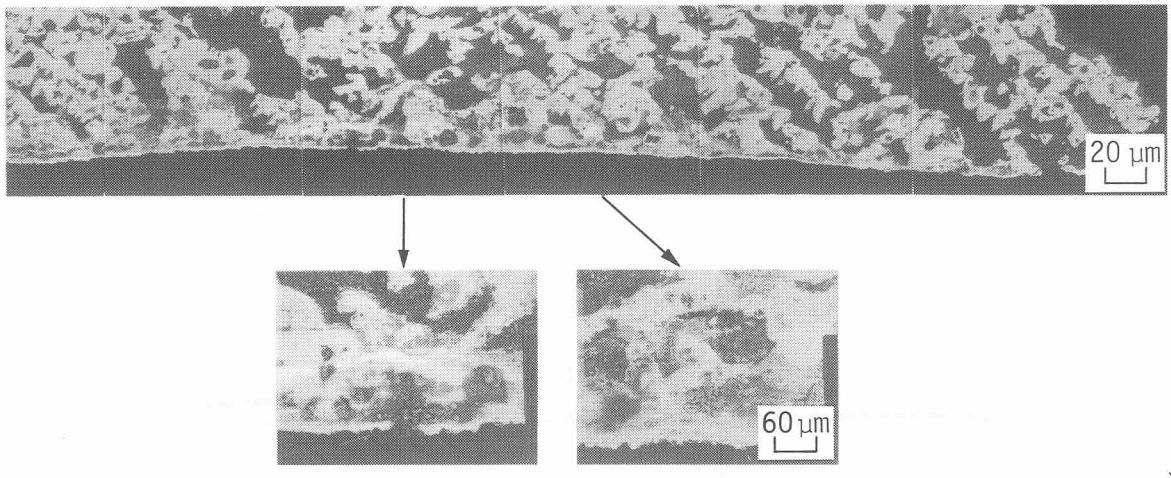


Fig. 3-28 Microstructures of the deposits along the circumference of tubes

Fig.3-29は一部溶融した形跡を有する付着灰の管材側についてX線マイクロアナライザーによる分析を行なった結果である。一部溶融した形跡がある部分にはK，Mg，Ni，硫黄が検出され，管材に接していた部分にはCr，Fe，Niおよび硫黄が濃縮しているのが認められた。またスラグ状の粒子にはFeが含まれていたが，前に述べた分析結果をもとに推測するとこれらの粒子はFe_2O_3であると考えられる。

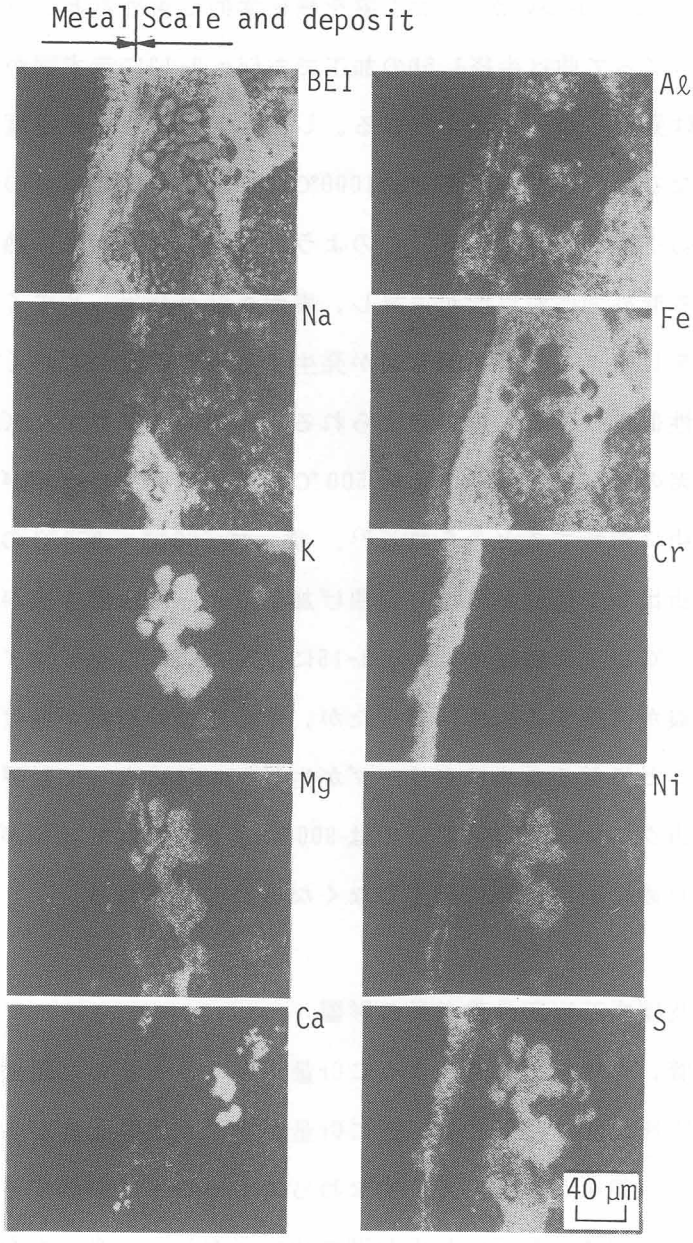


Fig. 3-29 XMA analysis of the deposit

第4節　考　　察

第1項　クロマイズ管の曲げ加工による表面き裂の発生挙動

二重管，クロマイズ管の高温強度特性および高温加工特性のうち問題となる点はクロマイズ管の熱間曲げ加工による表面き裂の発生であった。そこで以下には表面き裂の発生挙動について述べる。

曲げ加工は管の加工性を考慮して曲げ半径を冷間曲げでは2.5D（D：管外径），熱間曲げでは1.5D(D：管外径)とすることが多いが，加工率を幾何学的に求めると2.5Dの場合約15%，1.5Dの場合約25%となる。従って曲げ半径1.5Dの加工でもFig.3-13に示す図からは500℃以下の温度であれば表面き裂は発生しないと考えられる。しかし管全体を一定温度で加工すれば管円周方向の偏肉が大きくなるので，管内面側を約1000℃に加熱し，この部分の塑性変形を大きくして円周方向の偏肉を防止する必要がある。このように管内側を高温に加熱した場合には伝熱によって引張歪を受ける管外面側も温度が上昇し，表面き裂が発生しやすくなる。

ところで約850℃をピークとして表面き裂が発生する限界歪量が小さくなったが，この原因はクロマイズ層の延性低下によるものと考えられる。すなわちクロマイズ層は約40%のCr，約47%のFeおよび約10%のNiからなるので，約500℃以上の温度ではσ相が析出し，850℃以上ではσ相がα(Fe,Cr)中に溶解するとみられる[5]。従って500℃～850℃の温度領域ではクロマイズ相に脆いσ相が析出して延性が低下し，曲げ加工によって表面き裂が発生しやすくなると考えられる。また900℃以上の温度ではFig.3-15に示したようにクロマイズ層の表面き裂は少なくなり，母材にき裂が発生するようになったが，この原因は母材が曲げ加工中に900℃以上の高温で歪を受けることになるためにクリープが生じ，これによって粒界にき裂が発生するものと考えられる。一方クロマイズ層においては900℃以上の温度でσ相が消失していくために延性が回復し，そのために表面き裂は発生しなくなると考えられる。

第2項　高温腐食に及ぼす石炭灰付着挙動の影響

前述のとおり二重管，クロマイズ管のようにCr量が多く，もともと耐酸化性が優れた材料ではそれに付着した石炭灰は灰中で剥離し，逆にCr量が少なく耐酸化性が劣る材料では石炭灰は材料表面のスケールの一部をともなって，すなわちスケール中で剥離することが分った。そこでスケールをともなって剥離した灰の断面を顕微鏡で観察し，元素分布をX線マイクロアナライザーによって分析した結果，材料に接していた灰の一部に溶融した形跡が認められ，この部分には高温腐食を著しく促進させる硫酸塩錯化合物が生成していたと推定された。このように

材料の高温腐食挙動の差異は材料自身の耐食性のみでなく石炭灰の付着挙動にも大いに影響を受けることが分ったので，以下にその機構について検討した。

Fig.3-30はCr量が多い材料とそれが少ない材料における石炭灰の堆積，剥離過程を模式的に示したものである。Cr量が多い材料では剥離は付着灰の中で生じるために，腐食性成分を多く含んだ新しい燃焼灰は一部残留した付着灰の上に堆積することになり，材料表面のスケールと直接接触することはない。従って新しく堆積した灰中の SO_3 およびアルカリ金属は SiO_2 および Al_2O_3 を主体とする残留灰に吸着されることになるので，硫酸塩錯化合物は生じにくく，主にアルカリ硫酸塩が生じるものと考えられる。しかしアルカリ硫酸塩は比較的融点が高いので，使用中に材料表面で溶融することは少なく，激しい高温腐食を引き起すことはないとみられる。これに対してCr量が少ない材料では剥離によって材料表面のスケールが露見し，そこに新しい灰が堆積するので，その中の SO_3 およびアルカリ金属はスケール中の酸化物および硫化物と接触して反応し，局部的に $Na_3Fe(SO_4)_3$ あるいは $K_3Fe(SO_4)_3$ などのアルカリ鉄硫酸塩，すなわち硫酸塩錯化合物[6]を生成すると考えられる。この化合物は融点が低いために650℃付近の温度で溶融し，材料表面に接触して激しい溶融塩腐食を生じることになる[7]と考えられる。このように石炭灰の付着挙動は材料によって異なり，腐食性化合物の生成にも影響を及ぼす。従ってもともと耐酸化性の優れた二重管，クロマイズ管はこのような面からも石炭燃焼灰中での腐食が生じにくくなるものと推測される。

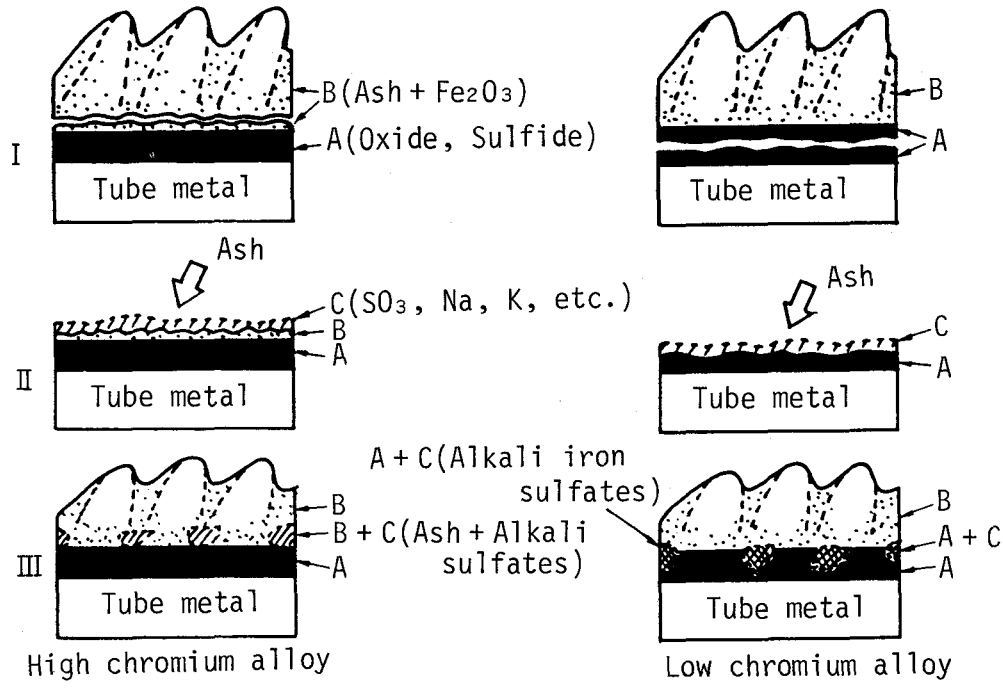


Fig. 3-30 Schematic illustration of the mechanism for the formation and exfoliation of the deposit

第5節　結　　言

将来の厳しい蒸気条件下でも優れた耐食性を有し，高温強度の高い材料として超高温高圧発電プラントの重要な候補材に挙げられている二重管，クロマイズ管の高温強度特性，高温加工特性および耐高温腐食性の検討を行なうとともに高温腐食と石炭灰の付着挙動との関係について調べた。その結果は次のとおりである。すなわち，

(1) 二重管，クロマイズ管は従来の単一管と同等の高温強度特性を有し，その製造プロセスおよび外管，クロマイズ層の存在は母材の高温強度特性に悪い影響を及ぼさないことが確認された。

(2) クロマイズ管の曲げ加工においては加工歪量と加工温度に対して表面き裂が発生する特定の条件が存在するが，これを避ける加工歪量および加工温度を設定すれば表面き裂の発生を防止できることが明らかになった。

(3) 二重管，クロマイズ管に堆積した付着灰は灰中で剥離するために新しい灰は残留した灰の上に堆積し，腐食性化合物が生成しにくいことが分った。また従来材のTP321Hは石炭灰中で粒界浸食が生じたが，二重管，クロマイズ管はその表面に生成するCr酸化膜が安定な上に上記のように腐食性化合物が生成しにくいため耐高温腐食性が優れていることが明らかになった。

参考文献

1) H. Haneda, F. Nanjo, T. Daikoku, F. Masuyama, H. Fujimura, T. Tsuchiya and T. Hashiguchi : ASM J. Materials for Energy Systems, 8(1987),426

2) 大黒　貴，増山不二光，藤村浩史，羽田壽夫，南条房幸，土屋　喬：三菱重工技報，22(1985),384

3) Y. Nakabayashi, H. Yugami, J. Iritani, H. Namiki and F. Masuyama : Proc. Conf on Coatings and Bimetallics for Enengy Systems and Chemical Process Environments, Hilton Head, South Carolina, Nov.12-14,(1984),103

4) 椹木義淳，吉川州彦，久保田稔：住友金属，39(1987),183

5) T. B. Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.1, ASM, (1986),822

6) W. Nelson and C. Cain, Jr. : Trans. ASME, 82(1960),194

7) C. Cain, Jr. and W. Nelson : Trans. ASME, 83(1961),468

第4章　長時間使用耐熱鋼のクリープ損傷挙動

第1節　緒　　言

前章までにおいては，現在我が国，米国および欧州において開発が進められている超高温高圧発電プラント用材料の方向と有望な候補材として開発された高強度9-12Cr鋼および二重管，クロマイズ管の高温性質とその実機における経年変化挙動および腐食挙動について述べた。

ところで，このような超高温高圧発電プラントの開発においてはプラントの性能改善および効率向上と同様に耐圧部材の信頼性の確保が重要な点である[1)]。超高温高圧発電プラントとして1960年から運転されている米国フィラデルフィア電力会社エディストン1号機は耐圧部材の信頼性の問題に関して種々の経験を有している貴重なプラントである[2)-4)]。従ってここで長時間使用された高温耐圧部材を調査することは機器の信頼性評価技術の開発はもちろん，将来の超高温高圧発電プラントの開発の面からも極めて有益であると考えられる。

そこでここではエディストン1号機においてき裂発生あるいは漏洩により取替えられた各種主蒸気系統耐圧部材をはじめとして，国内の火力発電プラントで使用されたボイラ用鋼管の損傷の実態について調査，解析する[5)-7)]とともに，調査を通して得られた知見にもとづいて実機で経験されると同様のクリープ損傷を再現，進展させる試験を実施し，クリープ損傷の発生，進展挙動について検討した結果[8),9)]を述べる。

第2節　供試材および実験方法

本章では米国の超高温高圧発電プラントおよび国内火力発電プラントで長時間使用され，クリープ損傷が発生した耐圧部材を用いて損傷の実態を明らかにすることおよび実機で経験されるクリープ損傷を実験室において再現して，その発生，進展挙動を追究することを目的として試験を実施した。従って供試材としては米国フィラデルフィア電力エディストン1号機で主蒸気管，管寄せおよびバルブ配管として使用されたTP316型オーステナイト鋼および国内の発電用ボイラで過熱器管の異材溶接継手として使用された2¼Cr-1Mo鋼を用い，また損傷の再現試験には2¼Cr-1Mo鋼を使用した。Table 4-1にTP316型オーステナイト鋼の化学成分を，またTable 4-2に再現試験に使用した2¼Cr-1Mo鋼の化学成分を示すが，実機から採取した異材溶接継手および実験室で製作した異材溶接継手の2¼Cr-1Mo鋼には市販の鋼管材(JIS規格 STBA 24)を使用したので，これらの化学成分は省略した。

エディストン1号機から採取したクリープ損傷が発生した供試材については損傷部の断面組

織の観察および析出物の解析を行なうとともにクリープ破断試験を実施した。国内ボイラから採取した異材溶接継手についても同様に損傷部の断面組織を観察し，断面硬さを測定した。

Table 4-1 Chemical composition of TP316 austenitic samples

(wt%)

Samples	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ni-Bal.	Cr-eq.
Leaked pipe	0.035	0.44	1.78	0.021	0.022	12.90	18.04	2.30	-1.077	20.508
Sampled pipe in 1980 (Heat A)	0.042	0.39	1.67	0.020	0.024	12.94	17.98	2.36	-0.651	20.432
Sampled pipe in 1980 (Heat B)	0.040	0.40	1.64	0.021	0.021	12.57	17.20	2.28	0.074	19.648
Junction header	0.040	0.47	1.58	0.021	0.023	13.16	18.24	2.52	-1.249	21.045
Connecting pipe	0.070	0.58	1.79	0.022	0.011	13.60	15.92	2.16	3.625	18.218
Transition pipe	0.053	0.28	1.77	0.020	0.026	13.20	15.92	2.44	1.610	19.362

Ni-Bal. = 30(C + N) + 0.5Mn + Ni + 11.6 - 1.36(1.5Si + Cr + Mo + 0.5Nb)

Cr-eq. = Cr + 0.31Mn + 1.76Mo + 0.97W + 2.02V + 1.58Si + 2.44Ti + 1.7Nb + 1.22Ta - 0.115Ni - 0.117Co

Table 4-2 Chemical composition of 2¼Cr-1Mo steel used for test

(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.12	0.24	0.34	0.017	0.007	2.07	0.96

次にクリープ損傷の再現試験ではFig.4-1に示すクリープ損傷試験法を新たに考案し，歪を拘束した状態でクリープ損傷を発生，進展させる試験を実施した。試験片の外観をFig.4-2に示すが，試験片は2¼Cr-1Mo鋼とTP316Hとを溶接によって組み合せ，熱膨張係数の差を利用して2¼Cr-1Mo鋼に引張応力が発生するようにし，この応力が高温に加熱された時緩和する過程でクリープ損傷が繰返し蓄積するようにした。一方異材溶接継手による損傷再現試験では2¼Cr-1Mo鋼とTP321HあるいはTP304Hの管同志を円周突合せ溶接で接合して継手を製作し，内圧応力を負荷せずに加熱冷却のみを繰返す試験と内圧を加熱保持中に負荷しながら加熱冷却を繰返す試験を実施した。試験片の形状と熱サイクル条件をFig.4-3に示す。またこの試験ではステンレス溶接棒(D309，25Cr-12Ni系)を用いた損傷再現試験用継手の他に比較のためインコネル溶接棒(Inconel 82，70Ni系)で製作した継手も試験に供したが，これらの溶接条件はFig.4-3の中に示した。

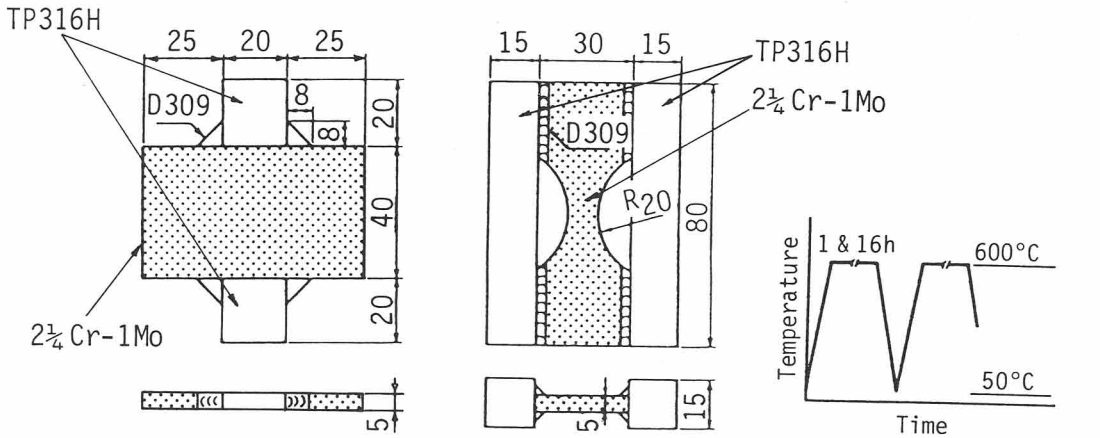


Fig. 4-1 Specimen and test conditions of creep damage test

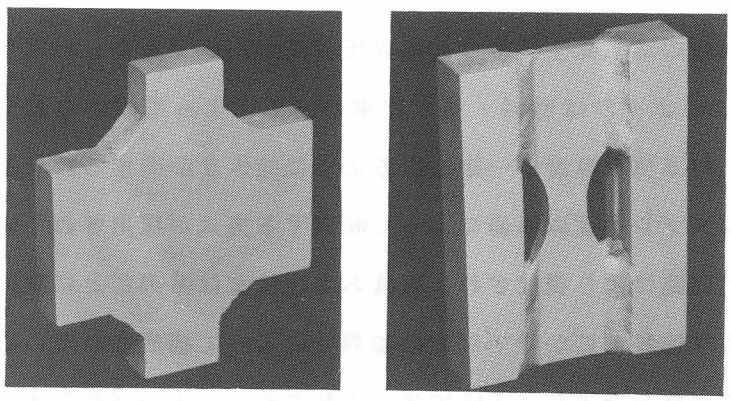


Fig. 4-2 Appearances of creep damage test specimens

Welding conditions

Weldment	Welding method	Welding material	Preheat	PWHT
D309	SMAW	TG309 (2.4) RNY309 (2.6)	200°C	As weld or 715°C × 1/2h or 673°C × 110h
	GTA	-	-	
Inconel	SMAW	TG309 (2.4) NIC70A (2.6)	200°C	As weld or 715°C × 1/2h or 673°C × 110h
	GTA	WEL MIG82(1.2)	None	As weld or 715°C × 1/2h or 673°C × 110h

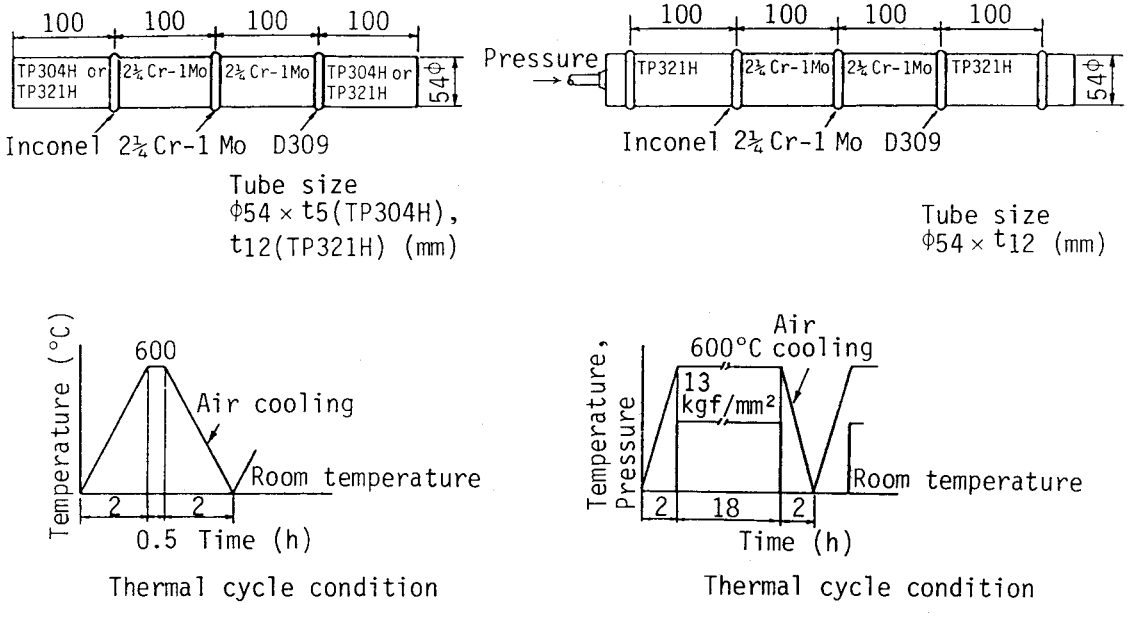


Fig. 4-3 Specimen assembly and test condition of thermal cycle tests

第3節 実験結果

第1項 クリープ損傷の実態調査

(1) エディストン1号機における損傷

エディストン1号機の蒸気発生装置は超臨界圧貫流ボイラであり，1960年2月5日に営業運転が開始された。このボイラは燃料・給水比率の制御によって水から蒸気への遷移が起る部分，すなわち遷移出口蒸気の温度が一定となるように給水を制御する設計となっており，過熱器内の各点の温度はスプレイ式減温器によって制御する方式が採用されている。この蒸気発生装置は4系列の並列回路により構成され，温度および流量は系列ごとに制御され，各系列はエコノマイザー入口より遷移部にかけて60本の並列管によって構成されている。また発生した蒸気は8系列の過熱器回路を通過し，649℃まで過熱され，8本の過熱器出口管寄せに至るように設計されている。

主蒸気系統は8本のTP316型ステンレス鋼管で構成されており，主蒸気は4組の主蒸気止弁（2台）・バイパス弁（1台）組み合せ部を経て8系列で集合管寄せに一旦集められた後，4系列に分かれ，それぞれのタービン止弁および制御弁の組合せ弁を経て超高圧タービンへ導びかれる。タービンはクロスコンパウンド型で，出力は325MW，蒸気条件は350kgf/cm²，649℃/649℃の2段再熱方式となっている。このボイラは上記のような系統から分るように蒸発器と過熱器の間にウォータセパレータを有する最近の超臨界圧ボイラとは異なり停止時には給水が節炭器，火炉，過熱器を経て過熱器出口に至り，主蒸気管を通過してボイラ止弁と一対になっているバイパス弁を経てバイパスウォータセパレータへと排出される旧タイプの超臨界圧貫流ボイラである。従ってボイラ停止時には過熱器出口管寄せからボイラ止弁までの主蒸気管はその内面が急激に冷却される。

主蒸気系統耐圧部品としては，蒸気上流側から主蒸気管，ボイラ止弁・バイパス弁，集合管寄せ，タービン止弁・制御弁およびこれらの弁・管寄せをつなぐ蒸気配管があるが，いずれもTP316型ステンレス鋼で製作されている。

上記耐圧部品のうち，これまでの運転で経験された損傷について以下に述べる。まず運転開始後比較的早い時期にボイラ止弁・バイパス弁およびその後流側に配置されている集合管寄せにおいて，それらの内表面にき裂が発見された。例えば，主蒸気止弁・バイパス弁においてはシート部の弁体内側に深い円周方向のき裂が発生し，集合管寄せにおいては内面に多数のき裂が発見された[10]。またこれと類似の現象はタービン止弁・制御弁においても発見されたが，これらの原因は当時熱疲労に対する設計手法が未確立の段階であったため全般に余肉が大きすぎ，また形状も不良で過大な熱応力によって生じた熱疲労によるものであった。しかしこれらの問題は新しい設計手法および改良された鍛造法の採用によって余肉を減じ，形状も応力集中の少ないなめらかな形にするとともに結晶組織を改善することによって解決した[11]。

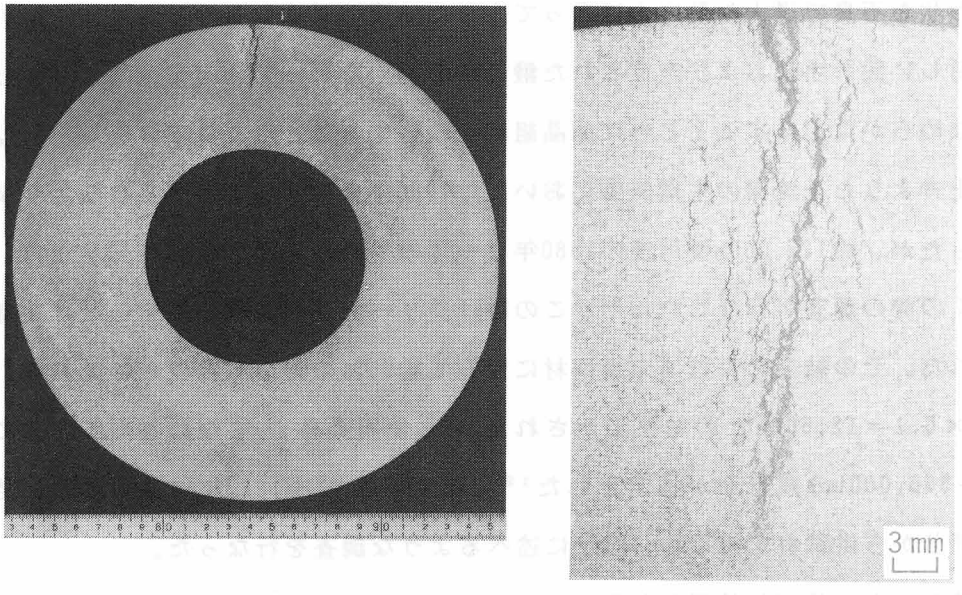
ボイラ止弁よりも上流側の主蒸気管においては1980年までは特に問題となるような損傷は発生しなかったが，約125,000h使用後の1980年に一部の管の外表面にき裂が発見され，き裂部分および近くの管の調査が行なわれた[12]。この時はクリープ破断試験結果をもとに残寿命の検討も行なわれた。その結果によれば未使用材に対して約90%の寿命が消費されており，残寿命は125,000h×0.1＝12,500hとの結果が示されたが，使用条件，すなわち内圧応力に対しては250,000～350,000hの残寿命が推定された[12]。しかしその後1983年に蒸気漏洩が発生したので，その部分から供試材を採取し，以下に述べるような調査を行なった。

き裂は管軸方向に伸びた外面から発生したもので，主蒸気管に使用された14ヒートのうち4

ヒートの管に発生し，蒸気漏洩部のき裂長さは最大686mmに達するものであった。この主蒸気管の公称寸法は外径229.9mm，管厚64.1mmであり，漏洩が発生するまでに130,520h使用された。

Fig.4-4に供試管の断面マクロ組織を示すが，外周に1ヶ所の大きなき裂と3ヶ所の小さなき裂が存在し，いずれも外面から内面に向って進展したものであった。また供試管の各部の外径，管厚はき裂が生じた部分も含めほぼ同じ値であり，公称寸法と比較してほとんど変化がみられなかった。4ヶ所のき裂はいずれも微細なき裂をともなったものであるが，Fig.4-5にき裂部の顕微鏡組織を示す。観察位置はFig.4-4に示したもののうち最大のき裂およびその反対側のき裂であるが，いずれのき裂も粒界に沿ったものであり，外面に近い部分のき裂は酸化皮膜に覆われたものであった。またき裂発生の比較的初期とみられる小さいき裂の観察から明らかであるが，外表面から約0.2～1mmの位置においてき裂の幅が他の位置に比べてやや大きく，酸化皮膜も厚い傾向がみられ，き裂の起点は外表面から僅かに内部に入った部分であると推測された。またき裂先端では粒界に連続した空孔が認められ，これらの空孔およびき裂はいずれもフープ応力の方向にほぼ垂直な粒界に生じたものであった。

これらの空孔について走査電子顕微鏡によってその形態を詳細に観察した。Fig.4-6は漏洩が生じた主蒸気管のき裂がない部分において観察した空孔である。この場合，空孔は粒界に析出した粗大な析出物（σ相）に接して発生しており，σ相が分断されて空孔となったのも観察された。これらの空孔はいずれも円周方向，すなわちフープ応力にほぼ垂直な粒界にみられ，空孔の発生と応力との間に関係があることを示唆している。次にこれらの空孔の分布状況を漏



a) Sectional view of leaked pipe　　b) Cracked portion

Fig. 4-4 Sectional macrostructure showing cracks in leaked main steam pipe

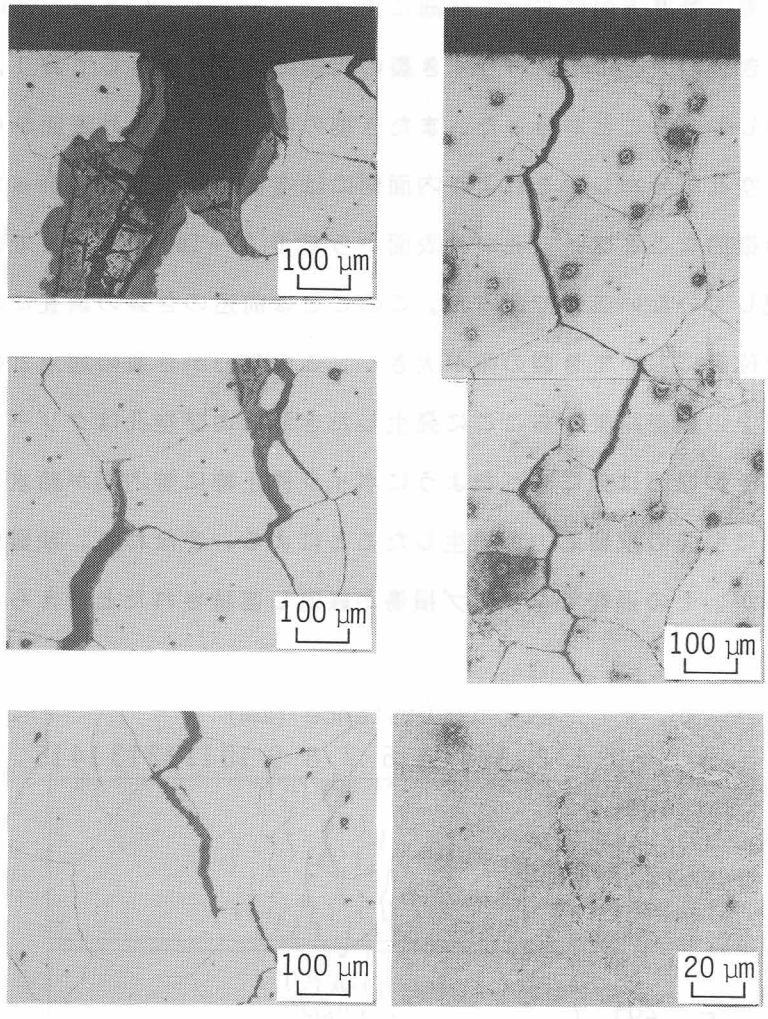


Fig. 4-5 Microstructures of cracks in leaked main steam pipe

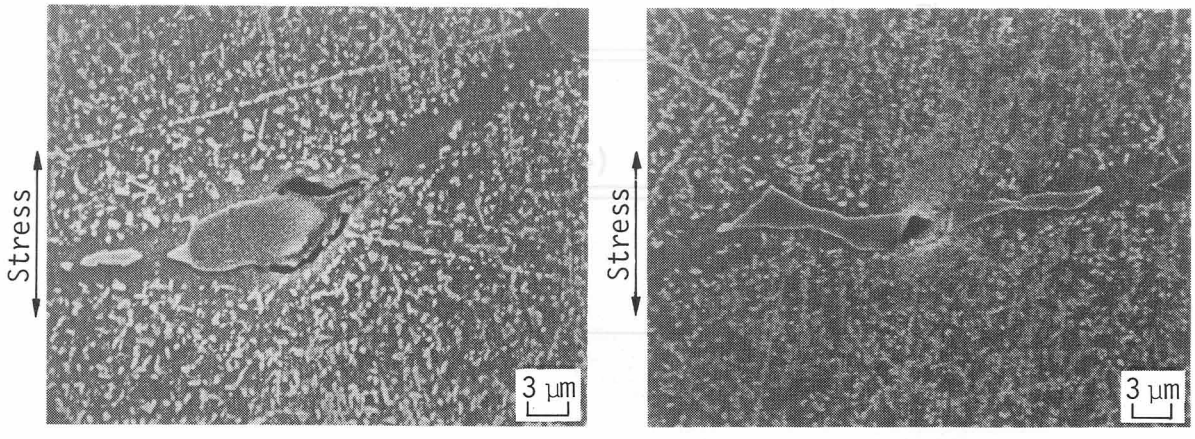


Fig. 4-6 SEM structures showing creep cavities in leaked main steam pipes

洩を生じた主蒸気管の管厚方向において詳細に調べた。Fig.4-7 にき裂近傍における空孔の分布状況を示すが，き裂の大小にかかわらずき裂の周囲には空孔が生じており，き裂の先端を先行して空孔が分布していることが分った。またき裂のない部分でも外表面から約20mm深さの位置までほぼ一様に空孔が分布し，それより内面側には空孔は観察されなかった。さらに空孔の発生傾向として特徴的なことは，空孔が外表面から約 0.2 ～ 1mm の深さまでの部分に集中しており，表面に連続していないことであった。このことは前述のき裂の調査において表面から僅かに内部に入った位置においてき裂の幅が大きく，この部分がき裂の起点と推測されたこととよく一致する。以上の調査結果からここに発生したき裂および空孔はクリープによるものであることが分るが，その原因は先に述べたようにボイラ停止時に管内面が給水によって急激に冷却され，管外面側に引張の残留応力が発生したことによる。すなわち，残留応力は起動のたびに高温で緩和するが，その過程でクリープ損傷が繰返し蓄積されたと考えられる[7]。

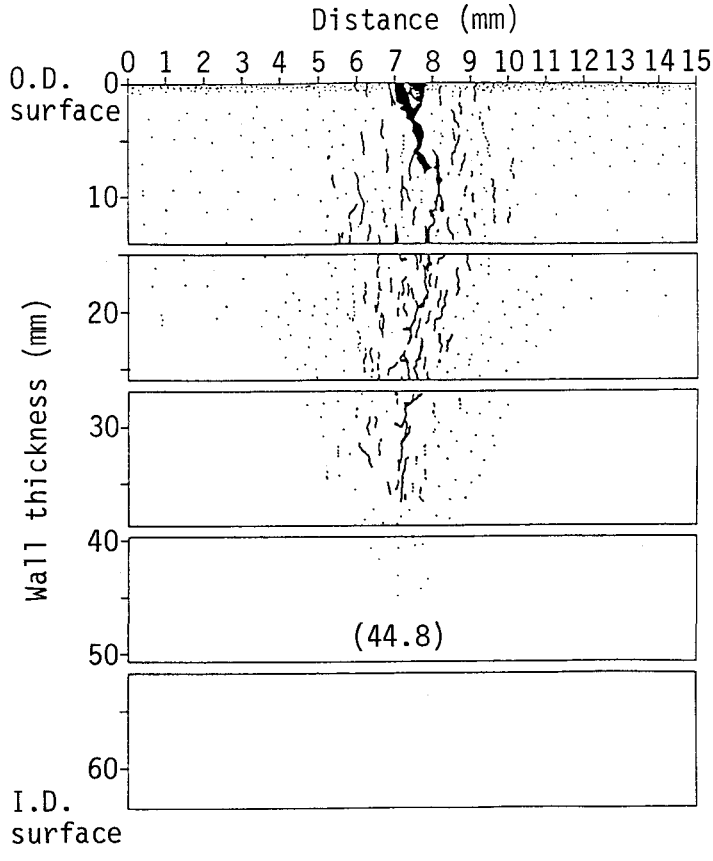


Fig. 4-7 Distribution of creep cavities around cracks in a leaked pipe

次に前述のエディストン１号機で長時間使用された各種耐圧部材の組織について調査した。Fig.4-8 は各供試材の顕微鏡組織であるが，ピクリン酸塩酸および水酸化カリウム溶液で腐食した組織を対比して示した。ピクリン酸塩酸では炭化物が明瞭に観察され，水酸化カリウム溶液ではσ相が着色されて明瞭に観察することができた。主蒸気管および集合管寄せには粒界に粗大な析出物が観察されたが，タービン止弁・制御弁の接続管および連絡管の結晶粒界には微小な析出物が多数連続し，粒界近傍にはピクリン酸塩酸で強く腐食される析出物帯が認められた。

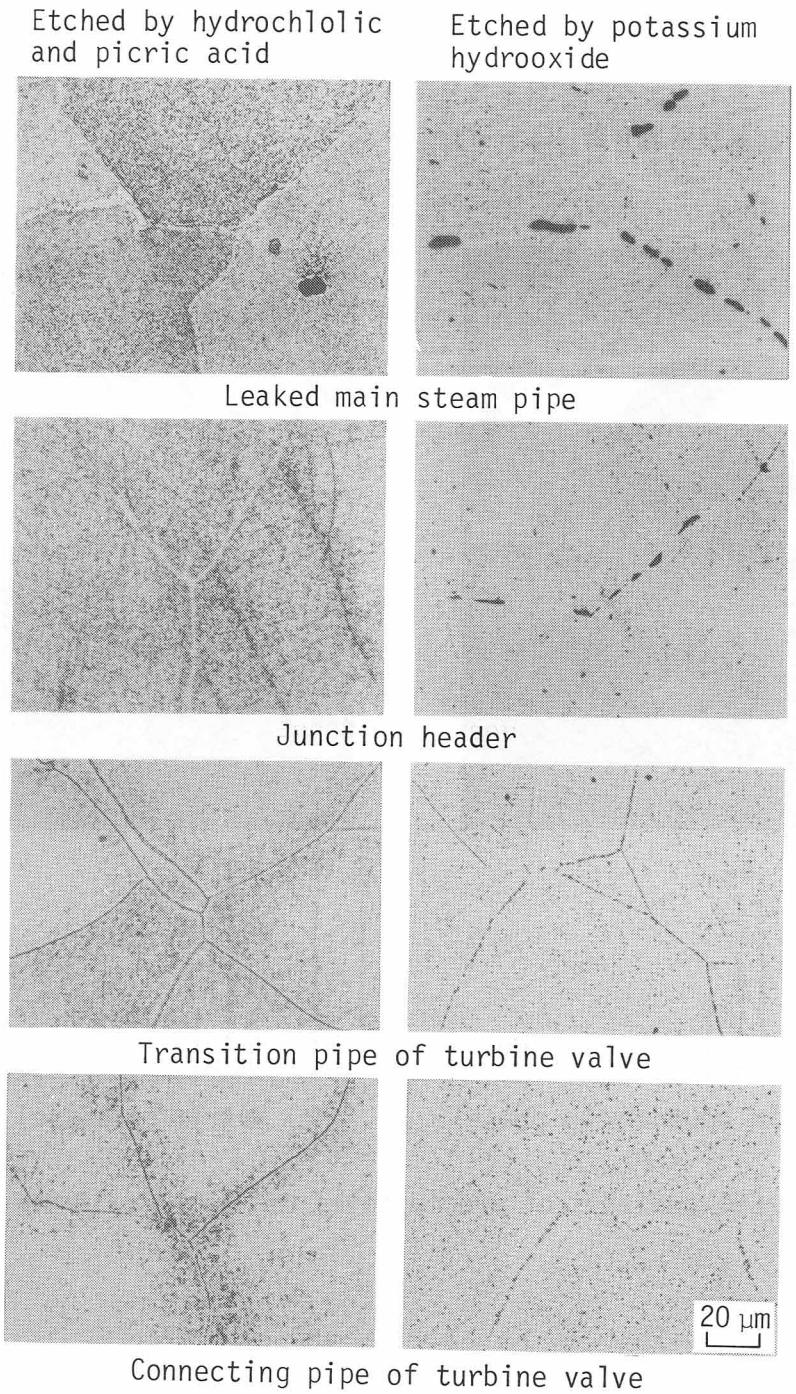
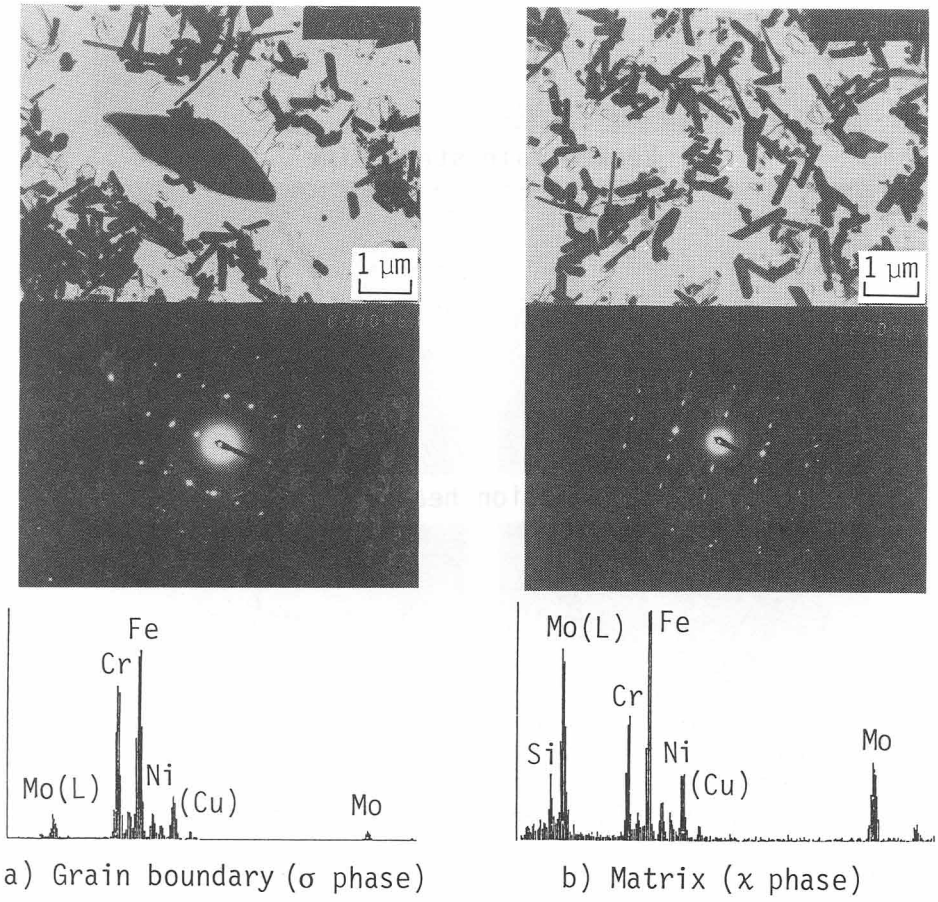


Fig. 4-8 Microstructures of main steam line pressure parts

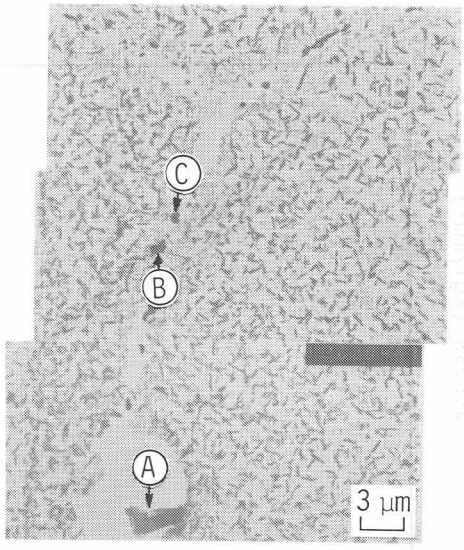
このように同じTP316型ステンレス鋼でありながら長時間使用後の組織が大きく異なる主蒸気管と連絡管について析出物の解析を行なった。Fig.4-9は主蒸気管で観察された粒界の粗大な析出物および粒内の棒状の析出物を電子線回折およびエネルギー分散分光器（EDS）で分析した結果であるが，これから粒界の粗大な析出物はσ相，また粒内の棒状の析出物はχ相であると同定された。また同様に連絡管について観察した結果をFig.4-10に示すが，この場合には粒界のσ相は極めて少なく，その他にも明確に同定することはできなかったが，Cr，Ni，Mo，Si，Vからなる析出物あるいはFe，Mo，Crからなる析出物が存在した。また粒内には微細なM_6C，$M_{23}C_6$およびFe，Mo，Crからなる析出物が検出された。このような析出物の種類と析出物の成分の変化は材料の経年変化と関係があるとみられ[13]，特にσ相の析出は材料劣化と同時にクリープ損傷の発生と関係があると考えられている[14]。



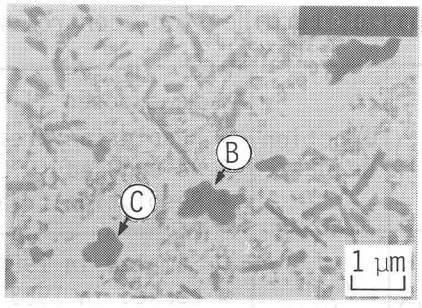
a) Grain boundary (σ phase)　　b) Matrix (χ phase)

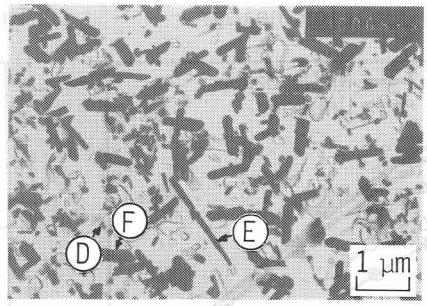
Fig. 4-9 EDS analysis of precipitates of leaked main steam pipe

上述したように，切断調査の結果によればエディストン１号機から損傷が生じて取外された耐圧部品に発生した破壊はクリープあるいはクリープ疲労によるものであった。そこで主蒸気管，集合管寄せ，タービン止弁制御弁の連絡管，接続管についてクリープ破断試験を行なった。クリープ破断試験は長時間使用ままの他，組織の劣化を回復させるために使用前に施されたと同じ 1,065℃×1/2h水冷の条件で再溶体化処理を行なった。また試験結果を未使用材の強



Ⓐ: σ phase (Fe,Cr)
Ⓑ: (Cr,Ni,Mo,Si,V)
Ⓒ: (Fe,Mo,Cr)





Ⓑ: (Cr,Ni,Mo,S,V)
Ⓒ: (Fe,Mo,Cr)

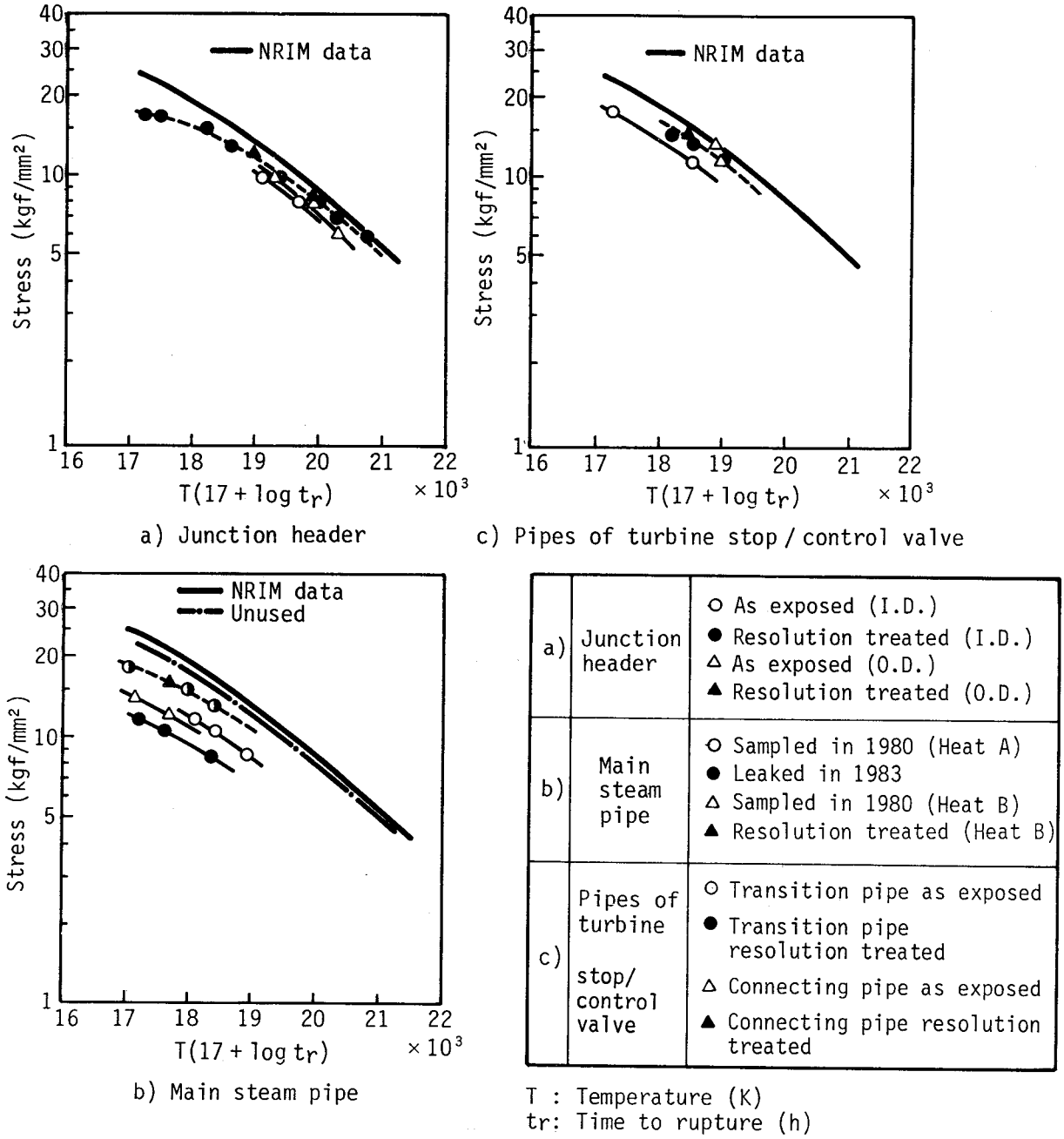
(a) Grain boundary

Ⓓ: Cr_6C
Ⓔ: (Fe,Mo,Cr)
Ⓕ: $(Fe,Mo,Cr)_{23}C_6$

(b) Matrix

Fig. 4-10 Precipitate analysis of connecting pipe of turbine valve

度[15]と比較し，寿命消費率を求めた。Fig.4-11はそれぞれ主蒸気管，集合管寄せおよびタービン止弁制御弁の接続管と連絡管のクリープ破断マスター曲線を示す。これらのクリープ破断データをもとに長時間使用材の寿命消費率と熱処理によって回復した寿命を冶金的損傷として求めたのがTable 4-3である。長時間使用によって耐圧部のクリープ破断強度は低下したが，再溶体化処理によってクリープ破断強度は回復した。しかし再溶体化処理による強度の回復，すなわち冶金的損傷は寿命消費率の大小にかかわらず30%前後の値であった。



a)	Junction header	○ As exposed (I.D.) ● Resolution treated (I.D.) △ As exposed (O.D.) ▲ Resolution treated (O.D.)
b)	Main steam pipe	○ Sampled in 1980 (Heat A) ● Leaked in 1983 △ Sampled in 1980 (Heat B) ▲ Resolution treated (Heat B)
c)	Pipes of turbine stop/ control valve	○ Transition pipe as exposed ● Transition pipe resolution treated △ Connecting pipe as exposed ▲ Connecting pipe resolution treated

Fig. 4-11 Creep rupture master curve for long-term used pressure parts

Table 4-3 Creep life consumption and recoverable metallurgical damage obtained from creep rupture data

Pressure parts	Creep life consumption (%)	Recoverable metallurgical damage (%)
Leaked pipe	98.6	-
Sampled pipe in 1980 (Heat A)	90.7	34.7
Sampled pipe in 1980 (Heat B)	95.3	26.6
Junction header (ID)	51.1	36.8
Junction header (OD)	38.9	28.0
Transition pipe	83.9	26.8
Connecting pipe	57.1	21.4

(2) ボイラ鋼管異材溶接継手における損傷

Fig.4-12はボイラ過熱器に使用されたオーステナイト鋼(TP321H)と2¼Cr-1Mo鋼の異材溶接継手の2¼Cr-1Mo鋼側に発生した代表的なき裂の形態を示す。この場合，過熱器管は590℃で99,000h使用され，その間の発停回数は176回であった。き裂発生の原因は溶接境界に発生した炭素移行部に熱膨張係数の差に基づく熱応力が繰返し作用して発生したクリープ損傷によると考えられる[a)]。Fig.4-13は溶接金属(D309)と2¼Cr-1Mo鋼境界の硬さ分布を示したものであるが，溶接境界に近い2¼Cr-1Mo鋼側では炭素移行による脱炭によって硬さの低下がみられた。

以上に述べた損傷はエディストン1号機の損傷と同様に基本的に粒界破壊を主体としたクリープ破壊であるが，損傷はいずれも管厚および管外径の変化をともなわずに発生している点に特徴がある。

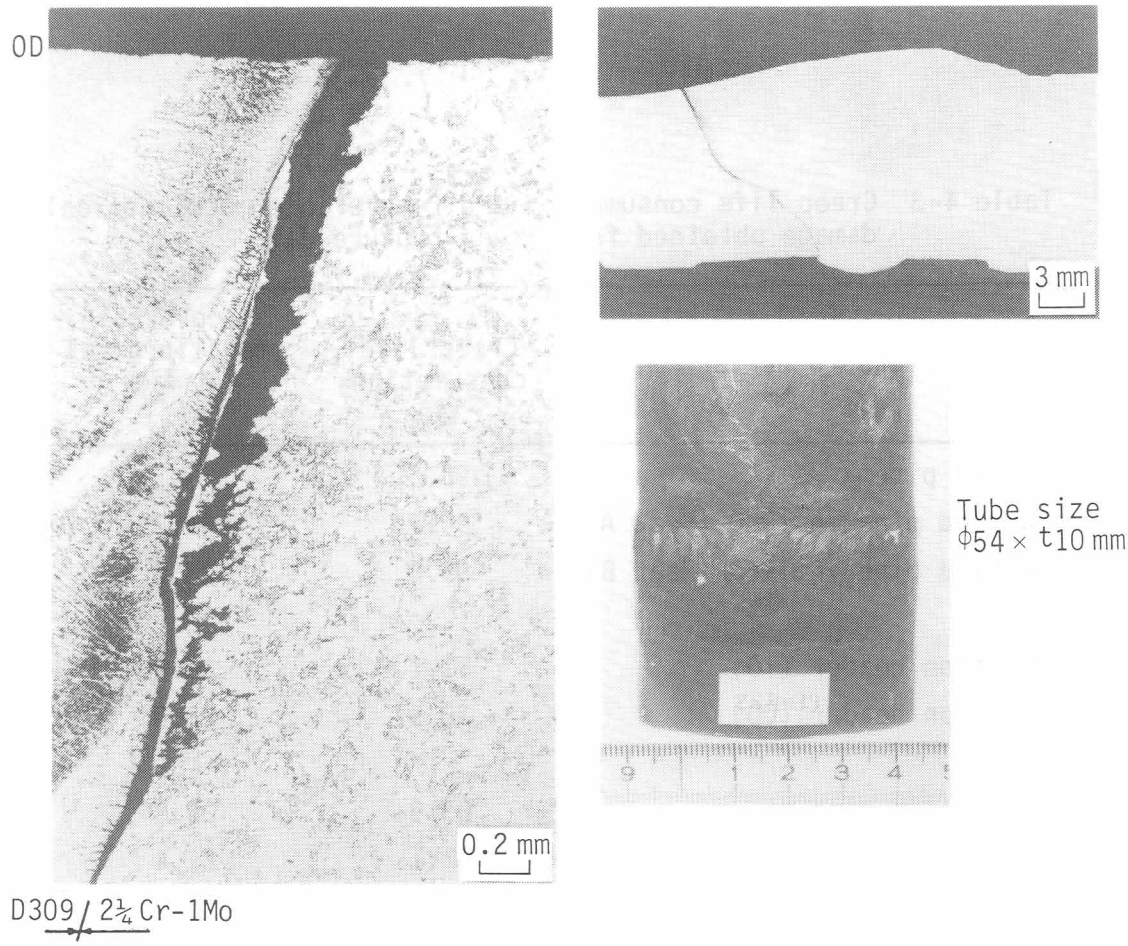


Fig. 4-12 Creep cracks observed in 2¼Cr-1Mo steel of dissimilar metal welded joint used as a superheater outlet tube for 99,000 h at 590°C

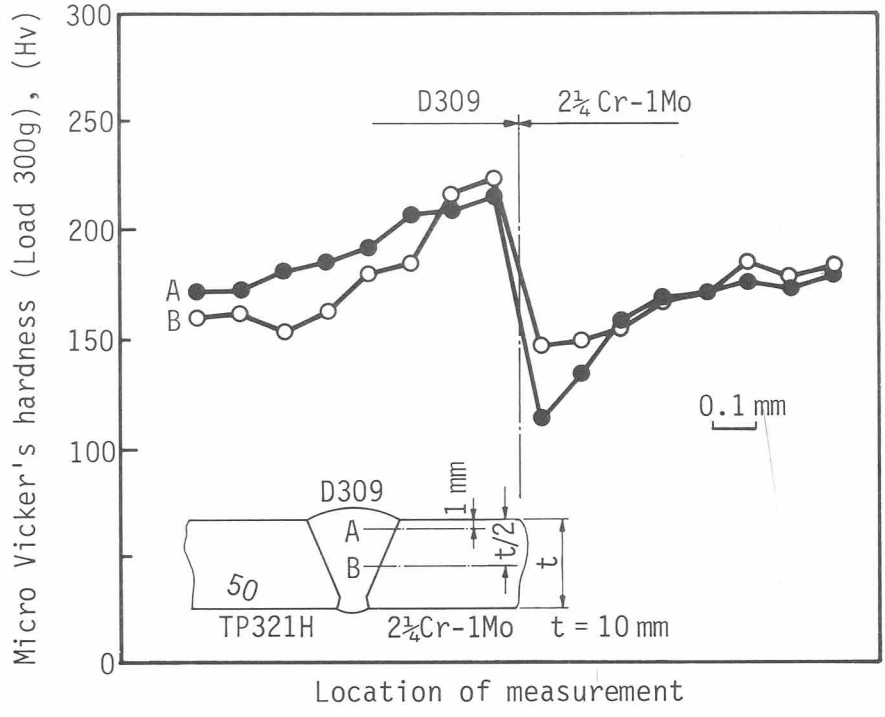
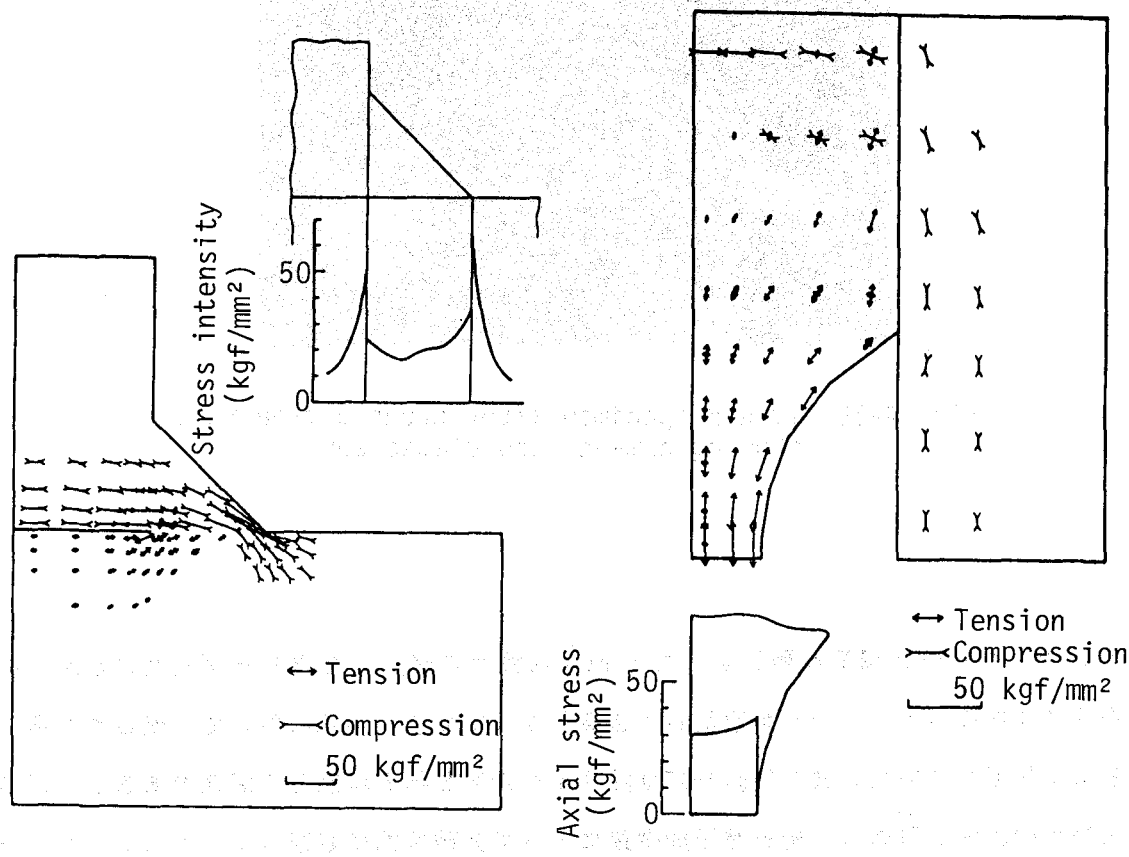


Fig. 4-13 Distribution of micro Vicker's hardness

第２項　クリープ損傷の進展試験

(1) クリープ損傷試験

前に述べた試験条件において２種類の試験片に発生する熱応力を有限要素法による弾性応力解析によって推定した。Fig.4-14はそれぞれTypeA試験片およびTypeB試験片において50℃から600℃に昇温した時の熱応力の分布を示すが，いずれの試験片においても試験の目的にかなった応力が発生すると推測された。またFig.4-15はクリープ損傷試験後におけるTypeB試験片の供試材表面の状況を示すが，表面の酸化皮膜に応力と直角方向のき裂が生じているのが観察され，実際に応力と歪が試験片に発生しているのが確認された。



a) Type A　　b) Type B

Fig. 4-14　Stress distribution at 600°C in creep damage test specimen

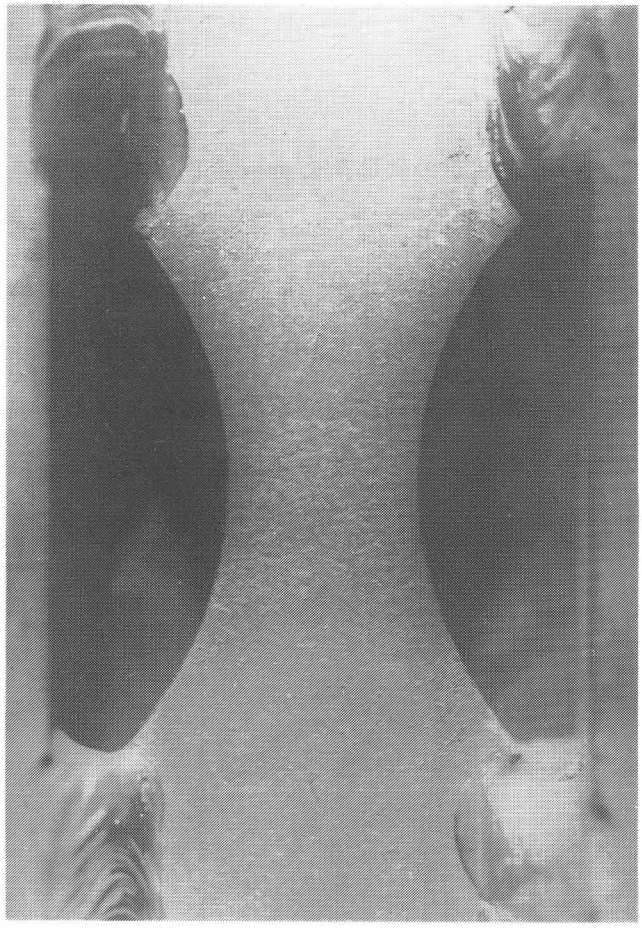


Fig. 4-15 Type B specimen after creep damage test showing damage accumulated zone

Fig.4-16はクリープ損傷試験によってTypeA試験片に発生したクリープ空孔とき裂であるが，空孔は粒界に発生し，それが連結してき裂となっており，実機において観察された損傷の形態とよく類似していた。またFig.4-17は熱サイクル数と損傷状態との関係であるが，損傷状態は試験片の表面を研磨し，走査電子顕微鏡によって非破壊的に観察した。これからクリープによって発生した空孔およびき裂は熱サイクル数の増加にともない大きくなっているのが分る。従来のクリープ破断試験によっても破断以前の試験片において空孔が観察されることがあるが，その増殖およびき裂への成長については変形がともなっているために観察が容易ではなく，また実機損傷を再現させることは困難である。

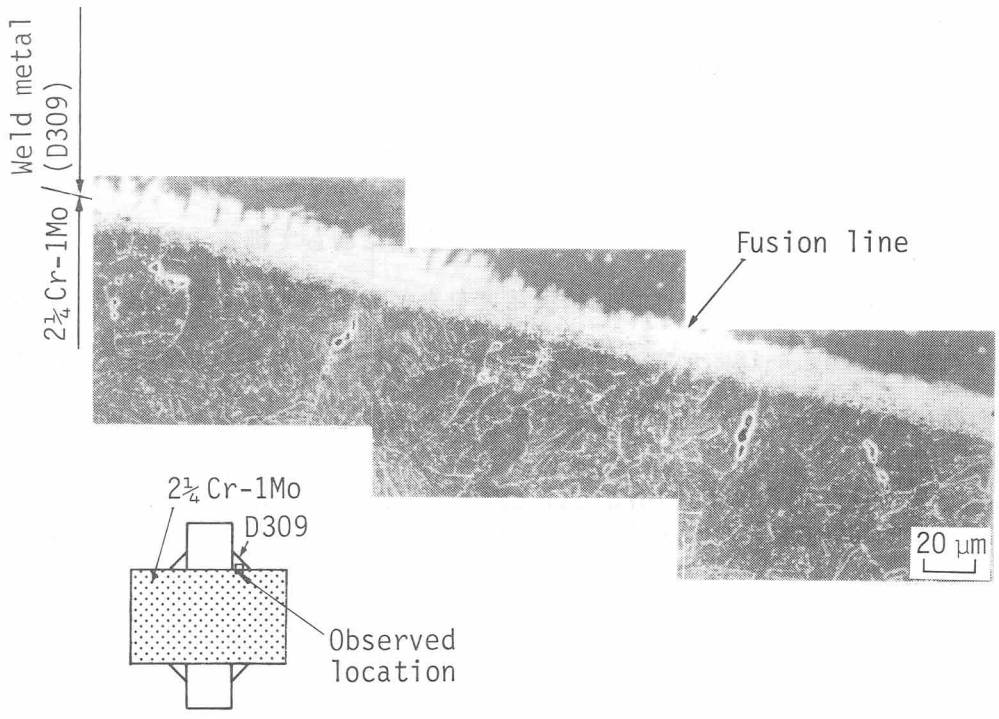


Fig. 4-16 Cavitations and cracks observed in Type A specimen

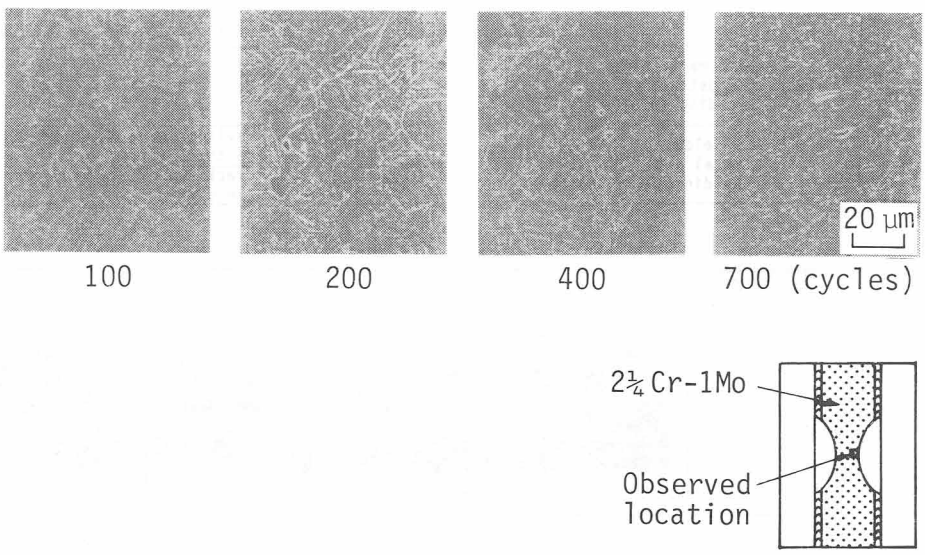


Fig. 4-17 Progression of the cavitation and crack formations on the surface of Type B specimen as a function of the number of heating cycles

(2) 異材溶接継手熱サイクル試験

上述のクリープ損傷試験と同様に2¼Cr-1Mo鋼とオーステナイト鋼(TP321HまたはTP304H)とをオーステナイト系溶接棒(D309)およびインコネル溶接棒(Inconel82)により溶接して製作した異材溶接継手を供試材とし，Fig.4-3に示した条件で熱サイクルを与え，2¼Cr-1Mo鋼側熱影響部におけるクリープ損傷の発生状況を染色探傷法によって調査するとともに，切断して縦断面におけるき裂発生状況を調べた。試験結果をまとめてTable 4-4に示す。試験片を切断して調査した結果，Fig.4-18に示すようにクリープ空孔は50サイクル目で結晶粒界に発生し，サイクル数が増すに従い，空孔同志が結合して粒界き裂に成長する過程が観察された。これに

Table 4-4 Results of metallurgical examination of the specimens for the thermal cycle test (Test A) of dissimilar metal welded joint

Specimen	Dissimilar joint	Wall thickness (mm)	Welding method	Heat treatment	Test temp. (°C)	No. of cycles (cycle)	Results of metallurgical examination	
							Inconel weld	D309 weld
①	2¼Cr-1Mo /TP321H	12	Shielded metal arc welding (SMAW)	715°C × ½h SR	600	50	No crack	Cavities were observed on the outside, which joined together as cycles increased.
②						100		
③						166		Cracks were observed on the outside. As cycles increased, the number of cracks increased and joined together, and cavities were observed on the inside, too.
④						350		
⑤						981		
⑥	2¼Cr-1Mo /TP304H	5		As weld		166		Cracks were observed on the outside and the inside.
⑦						350		
⑧	2¼Cr-1Mo /TP321H	12				166		Cracks were observed on the outside and cavities were observed sporadically on the outside.
⑨						350		
⑩			Automatic gas tungsten arc welding (GTA)			166		—
⑪				715°C × ½h SR				
⑫			Shielded metal arc welding(SMAW)	673°C × 110 h heating		166		Cavities were observed sporadically on the outside.
⑬						350		Cracks were observed sporadically on the outside.

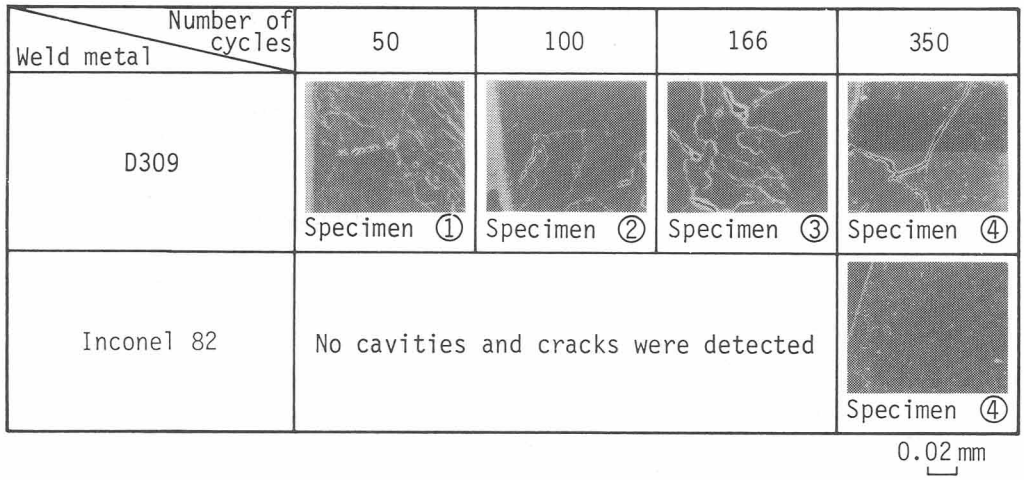


Fig. 4-18 Relationship between the number of cycles and the cavity and crack formation

対してインコネル溶接継手には損傷は全く発生しなかった。Fig.4-19はステンレス溶接継手における空孔およびき裂の最大長さをサイクル数に対してプロットしたものであるが，サイクル数の増加にともなって空孔，き裂が成長しているのが分る。

Fig.4-20はFig.4-3に示したように内圧応力を負荷しながら熱サイクル試験を行なったものであり，サイクル数は730回，保持時間は20,261hに達したものである。これから分るようにインコネル溶接継手(A3)には損傷は検出されなかったが，ステンレス溶接継手(A1)には管外表面にき裂が発生した。

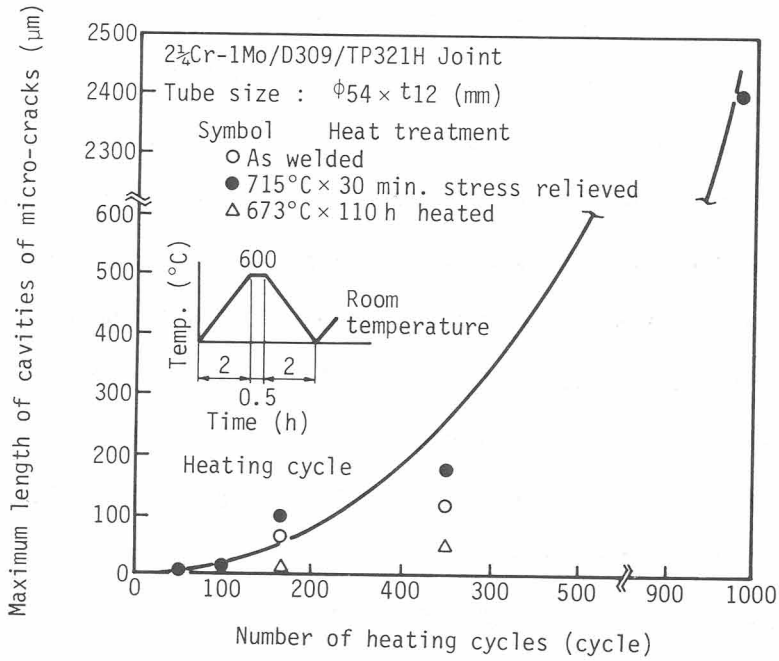


Fig. 4-19 Correlation between number of heating cycles and voids or microcracks

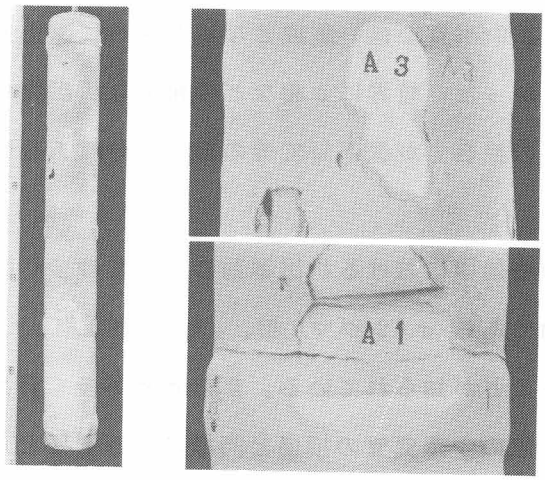


Fig. 4-20 Appearance of a cracked joint after 730 cycles and 20,261 h in the thermal cycle test (Test B)

第4節　考　　察

第1項　材料劣化に及ぼす化学成分の影響

エディストン1号機からは劣化の程度が異なる種々の耐圧部材を供試材として採取し，その損傷状況の調査を行なったが，TP316型オーステナイト鋼においては材料劣化と化学成分との間に大きな関係があることが示唆された。

ここで組織解析および評価の対象とした供試材の化学成分はTable 4-1に示したとおりであるが，表中には枠外に示した式で計算したNiバランス[16]およびCr当量[17]も併せて示した。これらのNiバランスおよびCr当量はオーステナイト組織の安定性を示す指標として提唱されたものでNiバランスが高く，Cr当量が低い程オーステナイト組織が安定でσ相が生成しにくい[16),17)]。これらの分析結果から主蒸気管および集合管寄せはNiバランスがマイナスの値を示し，Cr当量が高いことが分る。これに対してタービン止弁・制御弁はCおよびNi量が高く，Cr量が低くなっているためにNiバランスが高く，Cr当量が低い。Cr当量とσ相の量との関係についてのJ. K. L. Laiの試験結果[18]によれば，Cr当量 20.31％の材料のσ相の量はラーソン・ミラーパラメータを $P_{LM}=T(20+\log t)$ [ここでT:温度(K)，t:加熱時間(h)]とすれば，675℃×31,664h($P_{LM}=23.23\times10^3$)加熱後に 1.434％である。従って 620℃×130,520($P_{LM}=22.43\times10^3$)の条件で使用された損傷主蒸気管のσ相の量は同様の推測によりこれより若干少なく 1.4％程度であると推定される。

このように各耐圧部材は同じTP316型ステンレス鋼ではあるが，長時間使用後の顕微鏡組織にはそれぞれに著しい差異がみられた。この原因は組織の変化が使用条件よりもむしろ材料の化学成分に大きく依存していることを示すものである。すなわちTable 4-1に示したように主蒸気管および集合管寄せはNiバランスが低く，Cr当量が高いものには粗大なσ相の析出がみられ，逆にNiバランスが高く，Cr当量が低い組成となったタービン止弁・制御弁の接続管および連絡管にはこれがみられなかった。粒界にσ相などの粗大な析出物が生成した場合には当然延性が低下し，σ相と母相との接合力が低下してその部分に分離あるいはσ相の割れが生じやすくなると考えられる。

TP316型ステンレス鋼の時効中における析出挙動については多くの研究例[19),20)]があり，$M_{23}C_6$および金属間化合物であるσ(シグマ)相，χ(カイ)相，η(イータ)相の析出は，温度と時間に関係していることが知られている。またσ相が多く析出したTP316型ステンレス鋼ボイラ鋼管においても上記の主蒸気管の損傷と同様に変形をほとんどともなわずに，クリープによって破壊した例も英国において報告されている[18]。

析出物解析の結果からは粒界析出物として粗大なσ相の他に棒状のη相および塊状あるいは粒状の$M_{23}C_6$が観察された。これらの析出状態は実験室的に観察されているTP316型ステンレス鋼の等温加熱による析出物の生成挙動[20]ともよく一致していた。

粒内における析出挙動とNiバランスとの関係についてみると，Niバランスの低い材料ではほとんどの析出物はχ相であり，$M_{23}C_6$はほとんど見られなかったのに対してNiバランスが高いもの程$M_{23}C_6$の割合が多くなる傾向にあった。ところで粒内の$M_{23}C_6$は転位の運動を阻止するが，χ相の多量の析出は固溶強化に寄与するMoを減少させ，また粒内の$M_{23}C_6$の析出を抑制してクリープ強度を低下させると言われている[21]。従って上記のようにNiバランスが低い程$M_{23}C_6$の量が少なく，逆にχ相の量が多くなっていたことはこれらのクリープ破断強度がNiバランスが高いものに比べて低くかったことと関係があるとみることができる。

一方粒界の析出挙動についてみるとNiバランスが高くなる程σ相が少なく，また$M_{23}C_6$が多くなる傾向がみられた。粒界に析出する$M_{23}C_6$はその析出密度や粒径の増大にともない粒界すべりを抑制するが，一般に析出物の端部は応力集中のためにクリープ空孔の核になりやすい。またσ相は$M_{23}C_6$よりも粗大化するために応力集中の程度がより大きく，$M_{23}C_6$に優先してクリープ空孔を生じさせる[22]と言われており，σ相の量が多い程クリープ強度が低かったことと良く対応している。

第2項　クリープ損傷の進展とその検出

以上の観察結果から主蒸気管の損傷進展過程についてFig.4-21に示すようなモデルが考えられる。

ところで，このような変形をともなわずに発生するクリープ損傷について，その機構を次のように考えることができる。すなわちFig.4-22に示すようにクリープは前述の再熱処理によって回復し得る冶金的損傷とクリープ空孔やそれが連結して生じた微小き裂などの機械的損傷からなると考えられる。冶金的損傷は析出物や下部組織の回復に関係があり，その変化によってクリープ強度を低下させる。一方機械的損傷は断面減少による応力集中や析出物周囲の接合力低下による延性低下を生じる。このうち冶金的損傷の検出とその定量化については第7章および第8章において述べるが，以下にはき裂進展の極めて初期段階であるクリープ空孔あるいは微小き裂の検出法について述べる。

Fig.4-23は肉眼で検出できるような粗大な開口き裂から組織変化による材料劣化までの各種の損傷形態に対応する検出方法を整理したものである。現在のところ材料の物理的性質の変化

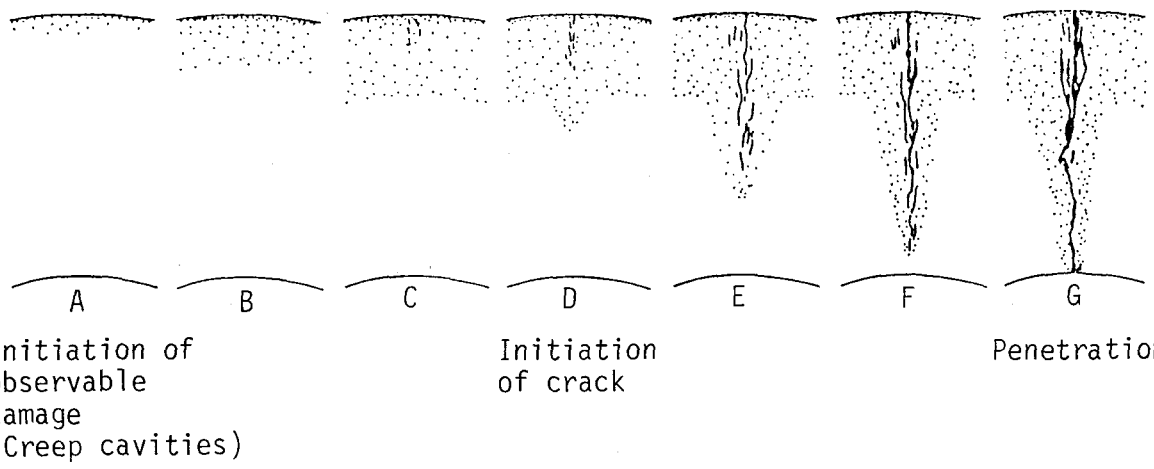


Fig. 4-21 Damage progression model for main steam pipe failure

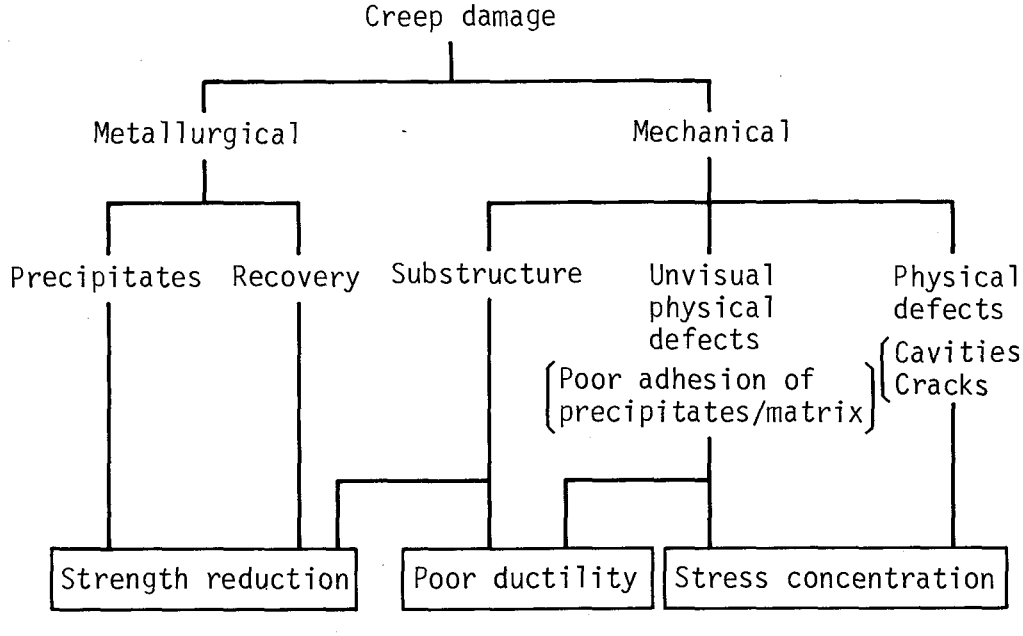


Fig. 4-22 Illustration of types of creep damage

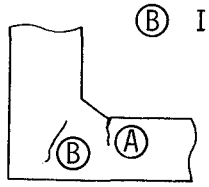
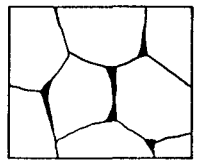
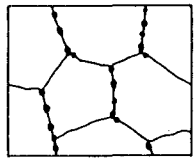
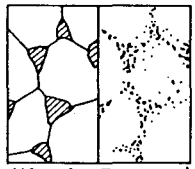
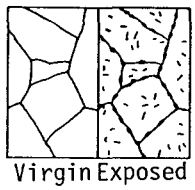
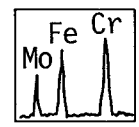
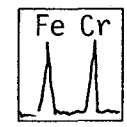
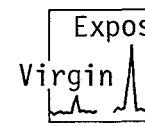
Damage mode	Non-destructive detecting method
Cracking Ⓐ Surface cracks Ⓑ Internal cracks 	for Surface cracks ∘ Penetrant Test ∘ Magnetic particle Test ∘ Ultrasonic Test ∘ Electric resistance method for Internal cracks ∘ Radiographic Test ∘ Ultrasonic Test
 Micro cracks	∘ Replication method ∘ Physical Test (Not established) [Ultrasonic, Electric, Magnetic, Radiographic]
 Cavities	∘ Replication method ∘ Physical Test (Not established) [Ultrasonic, Electric, Magnetic, Radiographic]
 Ferritic steel Structural degradation [Pearlite spheroidizing]  Austenitic steel [σ phase precipitation]	∘ Replication method ∘ Extraction method ∘ Physical Test [Hardness, X-ray diffraction] ∘ Electro-chemical Test Examples of precipitates analysis  Carbide  σ phase  Intensity depends on exposed time

Fig. 4-23 Non-destructive damage detecting methods for reliability evaluation of long-term exposed specimen

から損傷を検出する手法は未確立のものが多いが，レプリカ法は使用前の状態にかかわらずIn-Situ 的に損傷を検出できる点で実用的である。Fig.4-24は実体からのレプリカ採取方法と析出物の抽出方法を示したものであり，Fig.4-25はレプリカ法により前述のTP316型ステンレス鋼主蒸気管の外表面においてクリープ空孔を検出した例である。このようにクリープ空孔および微小き裂はレプリカを用いて検出できる。

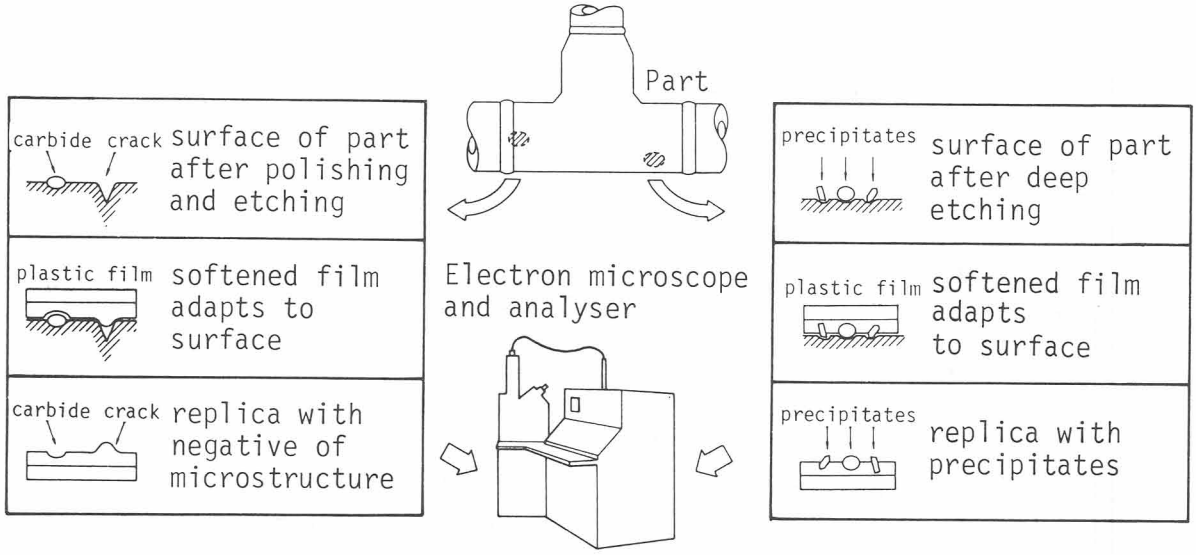


Fig. 4-24 Schematic illustration of replication and extraction method for damage detection

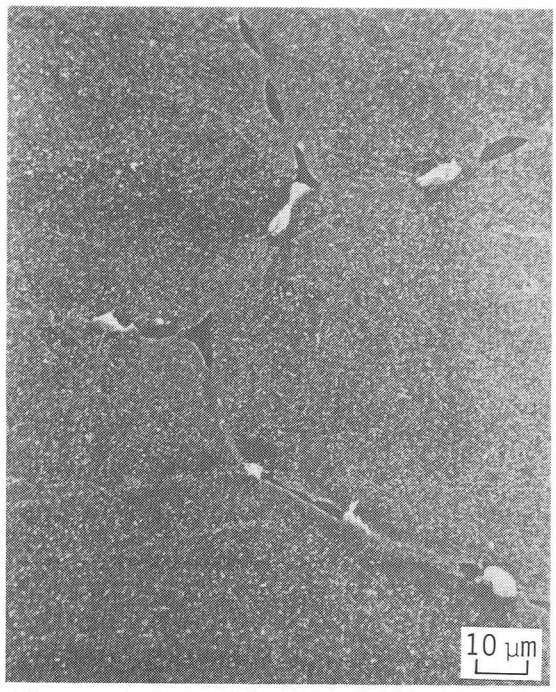


Fig. 4-25 Observation of creep cavities on outside surface of main steam pipe sampled in 1980 by use of replication method

第5節　結　　言

本章では米国フィラデルフィア電力エディストン1号機においてき裂が発生または破壊して取外された主蒸気系統耐圧部材（TP316型ステンレス鋼）および火力発電ボイラで長時間使用された過熱器管異材溶接継手の2¼Cr-1Mo鋼側に発生した損傷の調査を行ない，さらに実験室において実機で発生するクリープ損傷の再現試験を実施した。その結果，実機で発生した損傷は変形はともなわないが，クリープによって発生したものであり，粒界にクリープ空孔が生成し，それがき裂に進展したものであることが分った。また再現試験によって変形をともなわずにクリープ空孔を発生させることができ，それがき裂に成長する過程を追跡することができた。これらの試験結果をもとにクリープ損傷の機構について検討し，クリープ損傷は空孔が発生する以前から生じる冶金的損傷と空孔やき裂などの機械的損傷からなると考えた。またクリープ損傷の検出手法としてレプリカ法による空孔および微小き裂の観察が有効なことを明らかにした。

参考文献

1) 増山不二光：日本金属学会・日本鉄鋼協会九州支部，第55回講演討論会「重工業における高温材料の諸問題」講演概要集，(1984)，1

2) J. H. Harlow : Combustion, 13(1962),37

3) J. H. Harlow : Int. Conf. Creep, (1963),7

4) C. W. Lawton : Inter-Amenican Conf. Material Technology, San Antonio, Texas, May 20-24,(1968)

5) F. Masuyama, K. Setoguchi, H. Haneda and F. Nanjo : Trans. ASME, J. Pressure Vessel Technology, 107(1985),260

6) T. Daikoku, F. Masuyama, K. Setoguchi, H, Haneda, T, Tsuchiya, W. F. Siddall, F. V. Ellis and J. F. DeLong : Mitsubishi Technical Review, 22(1985),12

7) J. F. DeLong, W. F. Siddall, F. V. Ellis, 羽田壽夫，土屋　番，大黒　貴，増山不二光，瀬戸口克哉：火力原子力発電，35(1984),1225

8) K. Setoguchi, T. Daikoku, F. Masuyama, H. Haneda and K. Muraishi : Proc. ASME Int. Conf. Advances in Life Prediction Methods, Albany, New York, Apr.18-20, (1983),179

9) 瀬戸口克哉，増山不二光，上原勝景，高野勇作：日本材料学会，第22回高温強度シンポジ

ウム前刷集，(1984)，82

10) H. G. Chamberlain : EPRI Advanced Pulverized Coal Power Plant Utility Advisory Committee Meeting, Washington, D. C., July 27,(1963)

11) C. W. Lawton, E. Vogel and W. H. Tuppeny, Jr. : Experimental Mechanics, 10(1970),27N

12) F. V. Ellis and J. E. Bynum : Proc. ASME Int. Conf. Advances in Life Prediction Methods, Albany, New York, Apr.18-20,(1983),337

13) K. Uehara and Y. Takano : Prakt. Metallogr., 20(1983),74

14) F. V. Ellis , J. E. Bynum and B. W. Roberts : Combustion Eng. Inc. Technical Report, MML-80-135 "Evaluation of 17-14 CuMo Superheater Tubing ", (1980)

15) 科学技術庁金属材料技術研究所：NRIM Creep data sheet, No.6A, (1978)

16) W. T. DeLong : Weld. J. Suppl., 35(1956),521S

17) F. C. Hull : ibid, 52(1973),104S

18) J. K. L. Lai : Materials Science and Eng., 58(1983),195

19) J. K. L. Lai : ibid, 61(1983),101

20) J. K. L. Lai and A. Wickens : Acta Metall., 27(1979),217

21) F. Garofaro : Trans. ASM, 54(1967),430

22) 新谷紀雄，田中秀雄，村田正治，貝瀬正次：鉄と鋼，70(1984),S237

第5章　長時間使用耐熱鋼のクリープ強度の変化

第1節　緒　　言

現在，我が国における火力発電設備の高温耐圧部品は，そこに使用される材料の10万時間クリープ破断強度をもとに設計されることが多い。しかし昭和30年代から昭和40年代にかけて相ついで建設された火力発電プラントの多くは10万時間を越えた現在でも使用されており，現有設備の有効利用の観点から今後も継続して運転されることになっている。また電力需要の変化に対応して頻繁に起動，停止を行なうことになるため発生する熱応力およびその発生頻度の増大によってそこで使用される材料の寿命消費は一段と大きくなるとみられる。従ってここで使用される耐圧部材についてはその長時間使用後の高温強度特性を適確に把握し，精度の高い寿命評価を行なう必要がある。従来から長時間使用による高温強度，特にクリープ強度の変化については多くの研究がなされており[1),2)]，クリープ破断強度の変化から寿命消費率を求めることは一般的な手段として確立されている。しかしこの方法によれば長時間の試験が必要であり，未使用材の強度の選び方によって寿命消費量は変化する。また長時間使用材のクリープ挙動については未だ十分には明らかにされておらず，強度低下とクリープ過程との関係についても十分に解明されていない。そこで，ここでは火力発電用ボイラで長時間使用された鋼管材のクリープ破断特性およびクリープ特性の変化を調査して長時間使用材のクリープ挙動を追究するとともに，クリープ破断試験結果による寿命消費率推定法について検討した。

第2節　供試材および実験方法

供試材は火力発電用ボイラの過熱器管および再熱器管として実機で長時間使用された9Cr-1Mo鋼，2¼Cr-1Mo鋼，18Cr-8Ni-Ti鋼および18Cr-8Ni鋼である。Table 5-1 に供試材の化学成分を示す。いずれもJIS規格を満足するものであったが，9Cr-1Mo鋼ではC量およびCr量に，また18Cr-8Ni-Ti鋼ではNi量に比較的大きな供試材間の差がみられた。Table 5-2 は供試材の寸法と使用条件であるが，このうち使用応力は内圧による応力を平均径の式を用いて求めた。

これらの供試材についてここではクリープ破断およびクリープ試験を実施したが，クリープ破断試験片は管厚部から軸方向に採取し，標点間距離(GL)が25mmの丸棒平滑型とした。また試験はマルチプル型試験機を用いて行ない，平行部の直径を変えて試験応力を変化させた。またクリープ試験片もクリープ破断試験片と同様に管厚部から軸方向に採取し，平行部直径6mmおよび標点間距離(GL)50mmとして 9Cr-1Mo鋼および 18Cr-8Ni-Ti鋼について試験を行なった。

Table 5-1 Chemical composition of test samples

(wt%)

Steel	Mark	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti
9Cr-1Mo	A0	0.11	0.67	0.52	0.033	0.010	-	8.02	1.02	-
	A12	0.17	0.56	0.51	0.032	0.015	-	8.22	1.00	-
	A11-1	0.11	0.46	0.42	0.013	0.010	-	8.74	0.97	-
	A11-2	0.10	0.43	0.47	0.014	0.008	-	8.92	0.95	-
2¼Cr-1Mo	B11-1	0.12	0.33	0.42	0.011	0.009	-	2.12	0.87	-
	B11-2	0.10	0.37	0.43	0.008	0.011	-	2.04	0.82	-
18Cr-8Ni-Ti	S2	0.08	0.56	1.71	0.021	0.016	11.20	18.53	-	0.48
	S5	0.06	0.62	1.78	0.030	0.017	12.43	18.38	-	0.54
	S11	0.08	0.51	1.66	0.028	0.017	12.80	18.34	-	0.46
18Cr-8Ni	T11-1	0.08	0.50	1.48	0.025	0.011	10.09	17.98	-	-
	T11-2	0.08	0.59	1.48	0.021	0.015	10.32	17.82	-	-

Table 5-2 Dimensions and exposed conditions of test samples

Steel	Mark	Dimension (mm)	Temp. (°C)	Exposed term (h)	Stress (kgf/mm²)
9Cr-1Mo	A0	φ63.5 × t7.0	-	0	-
	A12		-	120,000	-
	A11-1	φ54.0 × t6.0	600	110,000	1.3
	A11-2		580	110,000	1.3
2¼Cr-1Mo	B11-1	φ54.0 × t11.8	550	110,000	4.7
	B11-2	φ54.0 × t10.5	520	110,000	5.4
18Cr-8Ni-Ti	S2	φ54.0 × t7.0	-	20,000	-
	S5		-	50,000	-
	S11		-	110,000	-
18Cr-8Ni	T11-1	φ54.0 × t6.2	620	110,000	3.7
	T11-2		590	110,000	3.7

第3節　実験結果

第1項　クリープ破断試験

Fig.5-1およびFig.5-2はそれぞれ9Cr-1Mo鋼および2¼Cr-1Mo鋼の長時間使用後のクリープ破断試験結果を示す。9Cr-1Mo鋼については未使用材の試験結果を，また2¼Cr-1Mo鋼については科学技術庁金属材料技術研究所(NRIM)のクリープデータシート[3]のデータバンドを未使用材のデータとして併記した。9Cr-1Mo鋼の場合，長時間使用材のクリープ破断強度は未使用材に比べて低下し，その低下量は応力に依存せずほぼ一定であった。2¼Cr-1Mo鋼の長時間使用後のクリープ破断強度は600℃における高応力の試験では未使用材のデータバンドを大きく下廻るものであったが，高温および低応力での試験では強度低下は小さく，650℃，4kgf/mm²では強度の低下は全く認められなかった。

Fig.5-3およびFig.5-4にそれぞれ18Cr-8Ni-Ti鋼および18Cr-8Ni鋼の長時間使用後のクリープ破断試験結果をNRIMクリープデータシートのデータバンド[4),5)]とともに示す。18Cr-8Ni-Tiの場合，低温高応力では未使用材に比べて強度はかなり大きく低下したが，高温低応力では未使用材に比べ強度の低下はみられなかった。これに対して18Cr-8Ni鋼の長時間使用後のクリープ破断強度は未使用材のデータバンド内にあったが，高温，長時間側では強度の低下が大きい傾向がみられた。

以上の結果から，長時間使用によるクリープ破断強度の変化はクリープ破断試験の温度および応力と関係があることが分ったので，各供試材のクリープ破断試験結果をラーソン・ミラーパラメータ法[6]によって整理し，応力とクリープ破断寿命消費率との関係を求めることにした。ここで応力(σ)とラーソン・ミラーパラメータ(P_{LM})との関係は(1)式の2次回帰式として表わし，ラーソン・ミラーパラメータ定数(C_{LM})と(1)式の各係数の最適値を非線形の最小二乗法によって求めた。

$$P_{LM}=\sum_{i=0}^{2} a_i\ (\log\sigma)^i \qquad (1)$$

ここで，$P_{LM}=(T+273.15)\ (C_{LM}+\log\ tr)$

T :試験温度（℃）

σ :試験応力(kgf/mm²)

a_i: 2次回帰式のi次の係数

Table 5-3に各供試材のラーソン・ミラーパラメータ定数(C_{LM})と2次回帰の係数(a_0,a_1,a_2)の最適値を示す。次にこれらの値を用いて計算した未使用材と使用材のクリープ破断時間

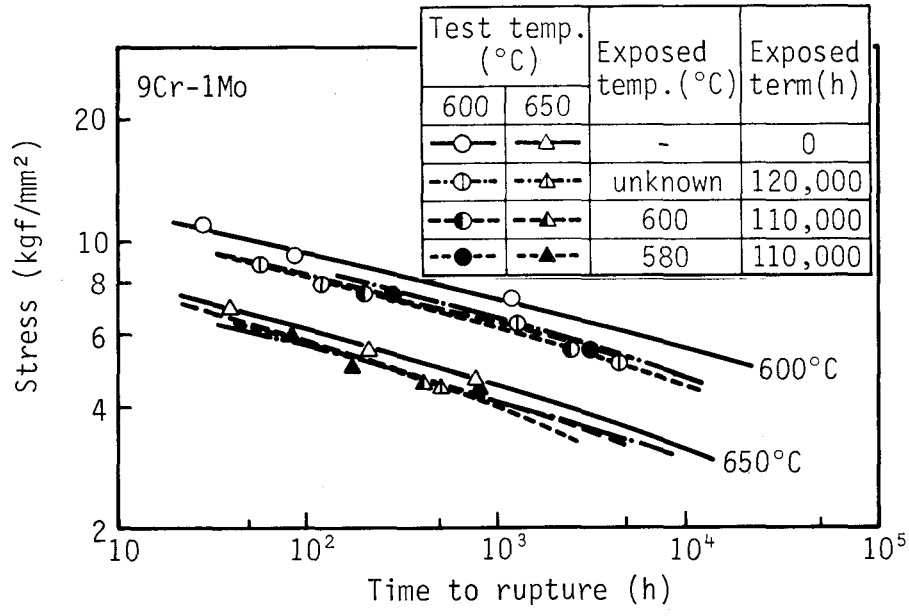


Fig. 5-1 Stress-time to rupture properties for long-term exposed 9Cr-1Mo steels

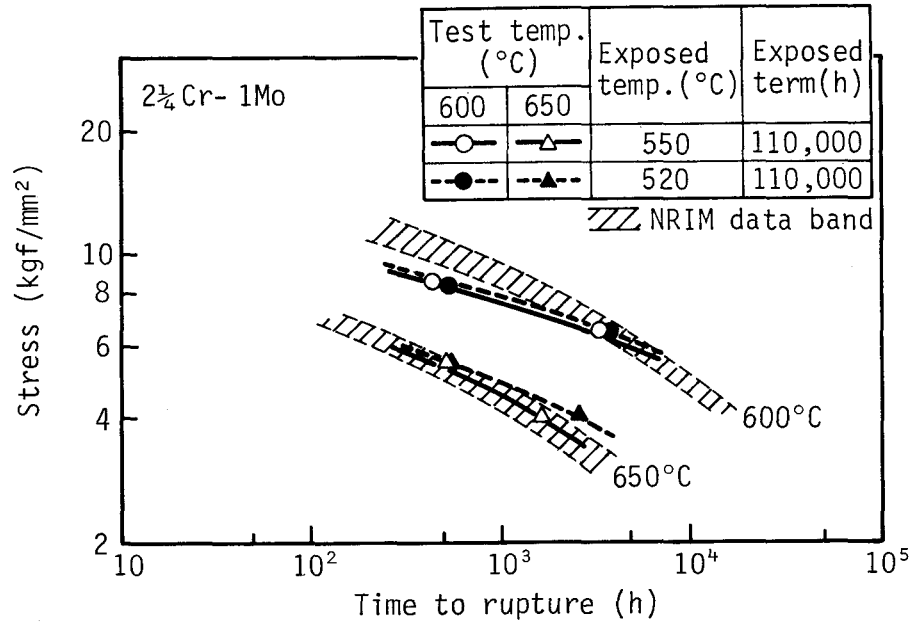


Fig. 5-2 Stress-time to rupture properties for long-term exposed 2¼Cr-1Mo steels

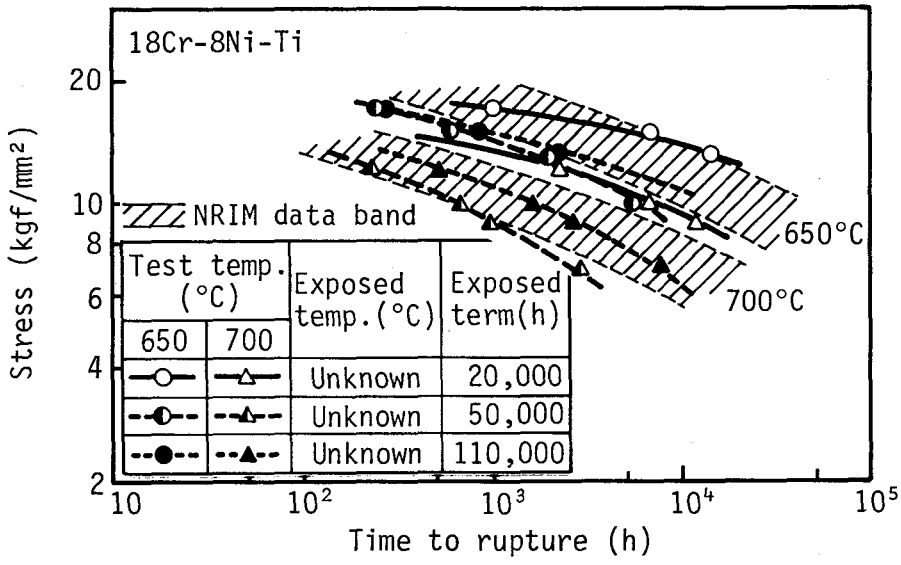


Fig. 5-3 Stress-time to rupture properties for long-term exposed 18Cr-8Ni-Ti steels

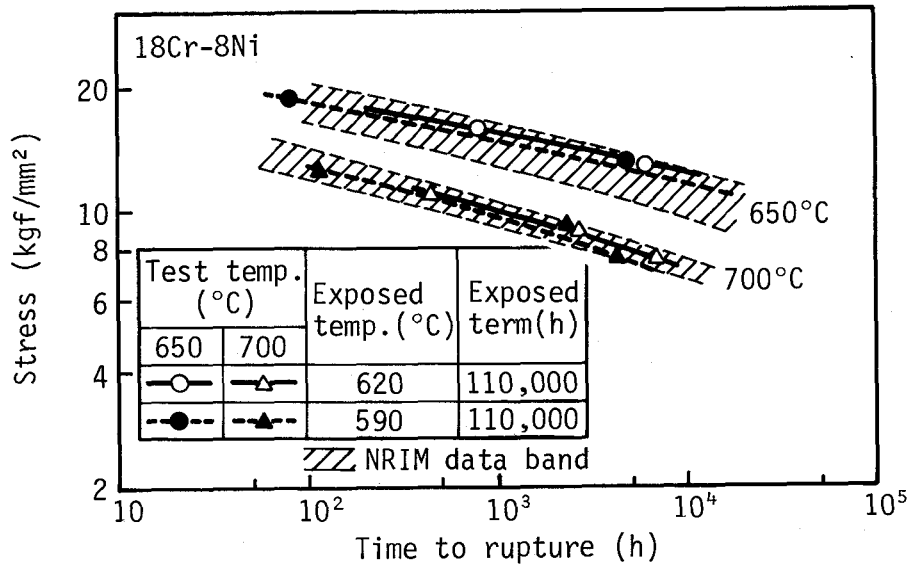


Fig. 5-4 Stress-time to rupture properties for long-term exposed 18Cr-8Ni steels

Table 5-3 Larson-Miller parameter constant (C_{LM}) and coefficients of second order by least square method

Mark	Steel	C_{LM}	a_0	a_1	a_2
A0	9Cr-1Mo	27.2	3.09×10^4	-2.82×10^3	-2.78×10^3
A12		20.9	2.47×10^4	-2.53×10^3	-2.74×10^3
A11-1		21.1	2.44×10^4	-1.70×10^3	-3.16×10^3
A11-2		23.4	3.13×10^4	-1.43×10^4	4.96×10^3
B11-1	2¼Cr-1Mo	19.5	2.09×10^4	3.40×10^3	-5.44×10^3
B11-2		20.0	2.28×10^4	2.94×10^1	-3.47×10^3
S2	18Cr-8Ni-Ti	24.3	4.19×10^3	4.95×10^4	2.64×10^4
S5		15.8	1.82×10^4	4.46×10^3	-4.53×10^3
S11		14.3	1.56×10^4	8.05×10^3	-6.71×10^3
T11-1	18Cr-8Ni	29.6	3.21×10^4	6.52×10^3	-6.90×10^3
T11-2		27.4	3.00×10^4	6.09×10^3	-6.58×10^3

$$P_{LM} = T(C_{LM} + \log t_r) \times 10^3$$

$$P_{LM} = a_0 + a_1 \log \sigma + a_2 (\log \sigma)^2$$

P_{LM} : Larson-Miller parameter, C_{LM} : Larson-Miller parameter constant
T : Temperature (K), t_r : Time to rupture (h), σ : Stress (kgf/mm^2)

の比から長時間使用によるクリープ破断寿命消費率を求めた。なお未使用材データのない 2¼Cr-1Mo鋼, 18Cr-8Ni-Ti鋼および18Cr-8Ni鋼については安全側の評価を得るためにNRIMデータシートの上限値を未使用材データとした。

Fig.5-5～Fig.5-8 に 9Cr-1Mo鋼, 2¼Cr-1Mo鋼, 18Cr-8Ni-Ti鋼および18Cr-8Ni鋼の長時間使用によるクリープ破断寿命消費率と応力との関係を示す。 9Cr-1Mo鋼のクリープ破断寿命消費率は応力が低い程大きく，使用温度および応力がそれぞれ 600℃, 2kgf/mm²であったとするとこの条件での寿命消費率は最大で約90%となる。使用条件の違いについてみると 580℃, 110,000h使用材の寿命消費率と応力との関係が他の使用条件のものと異なった傾向を示したが，その原因の一つにこの供試材のCr量が他に比べて高いなど，化学成分の違いが考えられる。

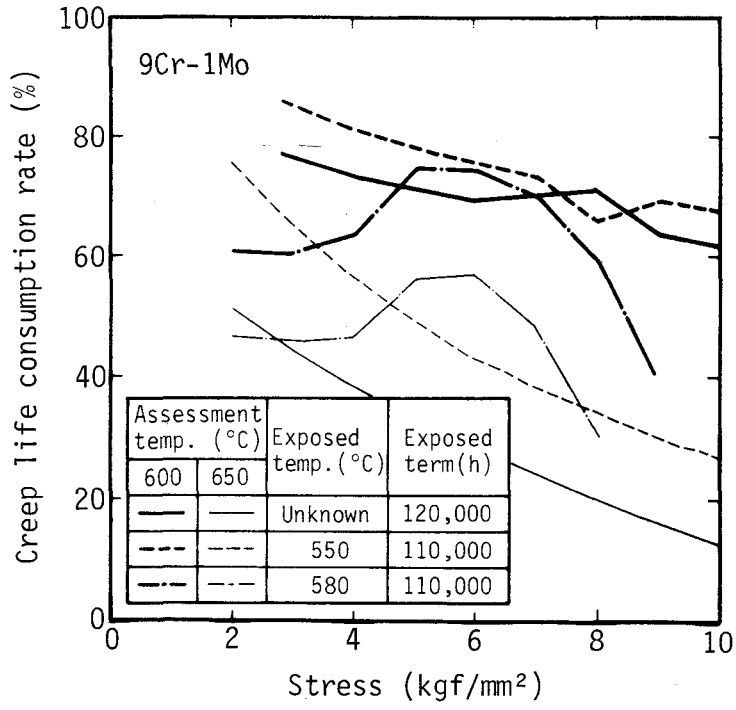


Fig. 5-5 Relation between creep life consumption rate and stress of long-term exposed 9Cr-1Mo steels

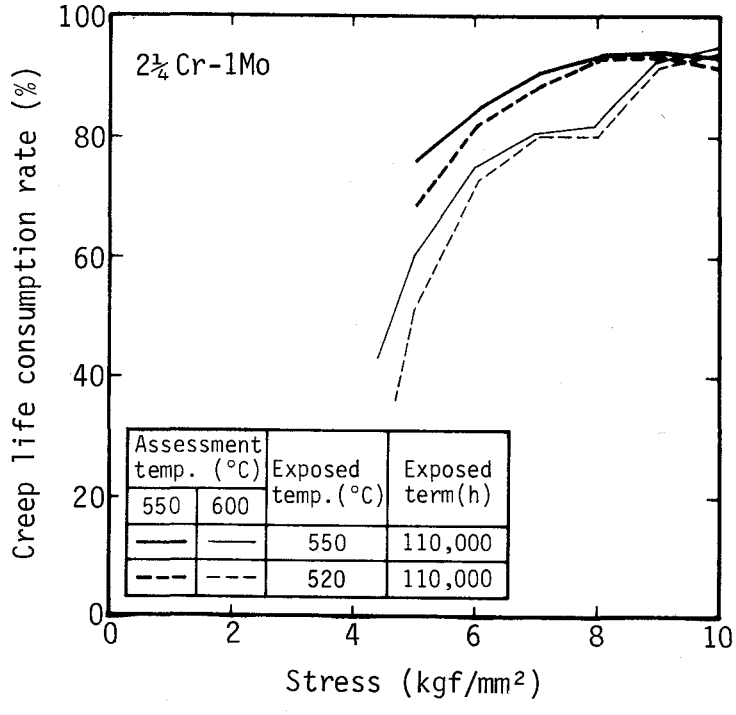


Fig. 5-6 Relation between creep life consumption rate and stress of long-term exposed 2¼Cr-1Mo steels

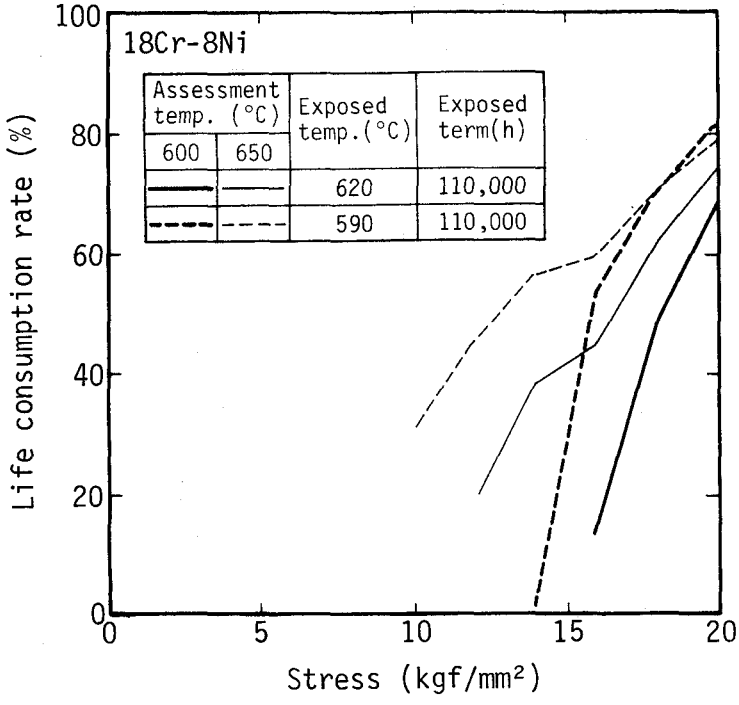


Fig. 5-7 Relation between creep life consumption rate and stress of long-term exposed 18Cr-8Ni steels

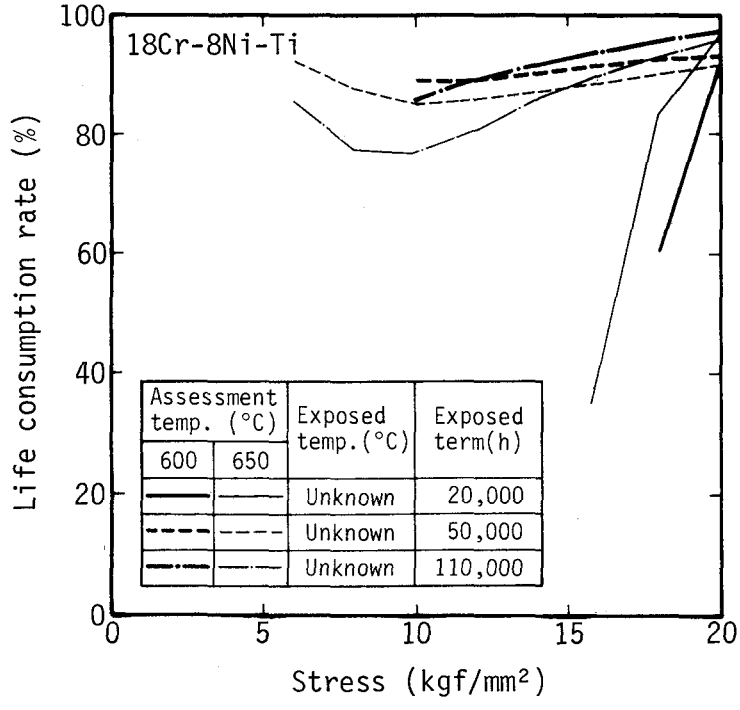


Fig. 5-8 Relation between creep life consumption rate and stress of long-term exposed 18Cr-8Ni-Ti steels

2¼Cr-1Mo鋼の長時間使用後のクリープ破断寿命消費率はFig.5-2に示したクリープ破断特性からも明らかなように応力が低い程，また温度が高い程小さくなる傾向がみられた。この場合高応力の加速試験によって得られる寿命消費率は実際の使用条件下での寿命消費率より大きくなり，安全側の評価を与えることになるが，逆に温度加速試験による寿命消費率は実機使用温度でのそれより小さくなり，危険側の推定を行なうことになると考えられる。また使用条件の違いによる差をみると高温で使用された供試材の方が寿命消費率が大きくなったが，応力と寿命消費率との関係はほぼ同様の傾向を示した。ここで2¼Cr-1Mo鋼の使用条件と考えられる550℃，5kgf/mm²における寿命消費率を550℃×110,000h使用材および520℃×110,000h使用材について求めたところ，それぞれ75.6%および68.2%の値が得られた。

18Cr-8Ni-Ti鋼の長時間使用後のクリープ破断寿命消費率と応力との関係は使用条件によって異なっており，20,000h使用材は高応力の試験では大きな寿命消費率を示したが，応力の低下とともに寿命消費率は急激に減少し，寿命消費が全くない未使用材とほぼ同様の強度となった。一方50,000h使用材と110,000h使用材の寿命消費率は応力によらずほぼ一定であり，温度の違いによる差も小さいものであった。従ってこの場合，高温高応力の加速試験によっても実機使用条件での寿命消費率とほぼ同じ値を推測することができる。なお使用条件と考えられる600℃，6kgf/mm²における寿命消費率は50,000h使用材が89.2%，110,000h使用材が85.3%となり，50,000h使用材の方が寿命消費率は大きな値となったが，その原因は使用条件の違いの他Table 5-1に示したように供試材のNi量およびCr量の差異によると考えられる。

18Cr-8Ni鋼の長時間使用後のクリープ破断寿命と応力との関係は供試材によらずほぼ同じであり，応力が低くなる程寿命消費率はほぼ直線的に低下した。その低下の程度は高温(620℃)で使用された供試材の方が低温(590℃)で使用された供試材よりも大きく，寿命消費率も大きいものであった。しかし使用条件と考えられる600℃，6kgf/mm²における寿命消費率はほぼ0%であると推定された。

第2項　クリープ試験

Fig.5-9およびFig.5-10にそれぞれ9Cr-1Mo鋼および18Cr-8Ni-Ti鋼のクリープ曲線を示すが，これをもとにある時間におけるクリープ速度 $\dot{\epsilon}$ をそれと前後それぞれ3点を含めた合計7点の歪(ϵ)を2次回帰式($\epsilon = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$)によって表した後，時間微分することによって求めた。

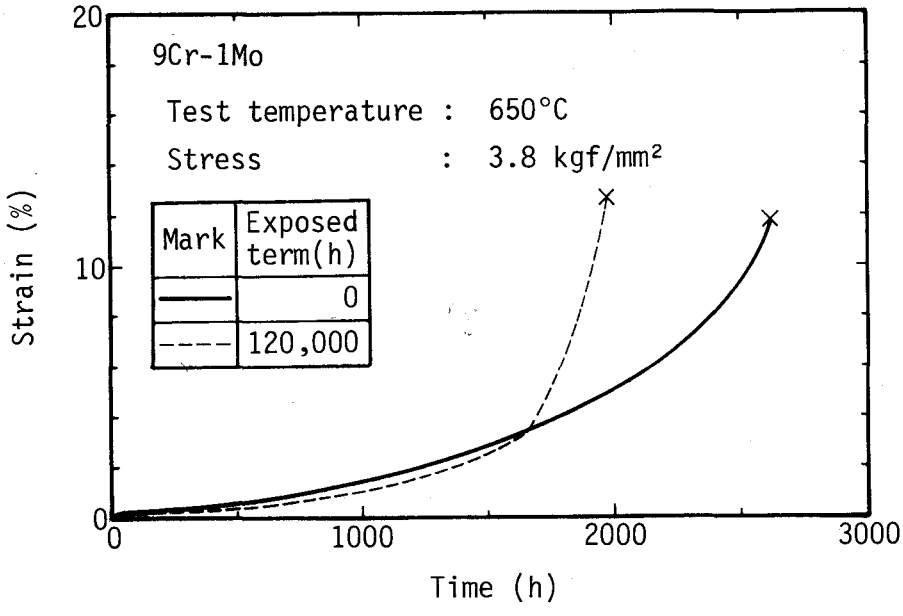


Fig. 5-9 Creep curves of 9Cr-1Mo steels

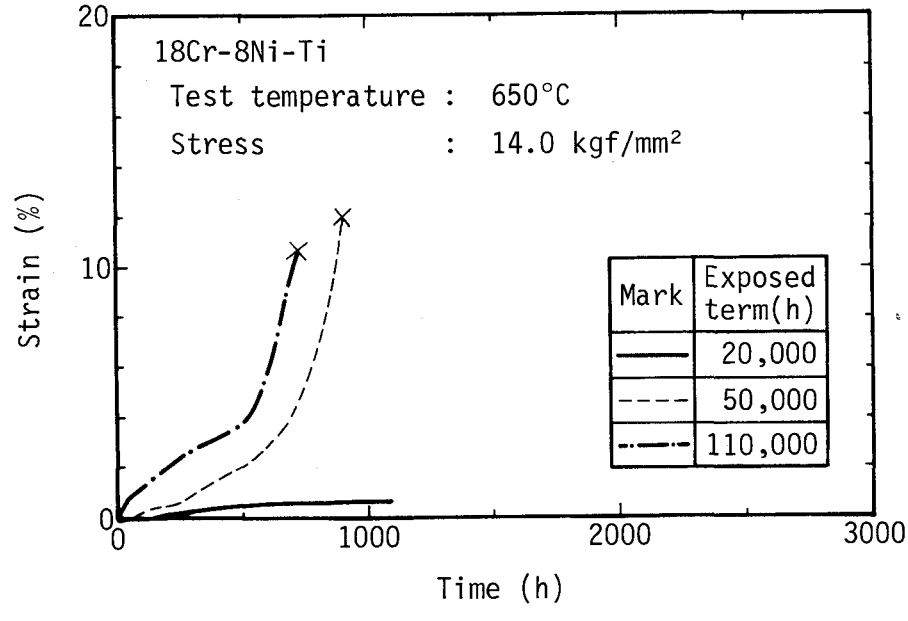


Fig. 5-10 Creep curves of 18Cr-8Ni-Ti steels

また Fig.5-11 に示すクリープ速度($\dot{\epsilon}$)と時間(t)との関係から最小クリープ速度($\dot{\epsilon}_m$)を求め，クリープ速度が最小となる時間におけるクリープ歪に 0.2 % を加えた歪を起点として最小クリープ速度と同じ傾きの直線を引き，この直線とクリープ曲線とが交叉する時間および歪をそれぞれ加速クリープ開始時間(t_2)および加速クリープ開始歪(ϵ_2)とした。

ところで一般に定常クリープ速度($\dot{\epsilon}_s$)と真応力(σ)との間には次の Norton 則が成り立つことが知られている[7]。

$$\dot{\epsilon}_s = A\sigma^n \qquad (2)$$

そこで長時間使用材について $\dot{\epsilon}_m$ と σ との関係を求めたところ，Fig.5-12に示すようになり，この場合にもNorton則が成り立ち，指数は18Cr-8Ni-Ti鋼の場合，使用条件によらず15～16の値であった。これに対して 9Cr-1Mo鋼の場合使用材の値は9.9であり，未使用材の値 8.2 よりやや大きくなった。

次に平均クリープ速度(ϵ_r/t_r)と応力(σ)との関係を Fig. 5-13 に示すが，両者の間には次式が成立した。

$$\epsilon_r / t_r = A\sigma^m \qquad (3)$$

指数 m の値は9Cr-1Mo鋼では使用材と未使用材との間に差はみられなかったが，18Cr-8Ni-Ti鋼では110,000h使用材が他に比べて小さい傾向がみられた。また全般に使用材の平均クリープ速度は未使用材に比べて大きいものであったが，これは使用材の最小クリープ速度が未使用材のそれに比べて大きいことによると考えられる。

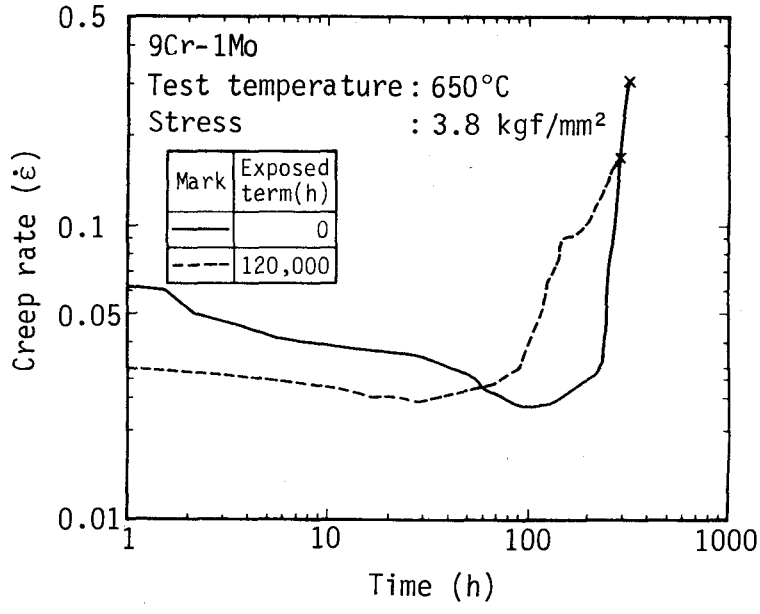


Fig. 5-11 Relations between creep rate and time for 9Cr-1Mo steels

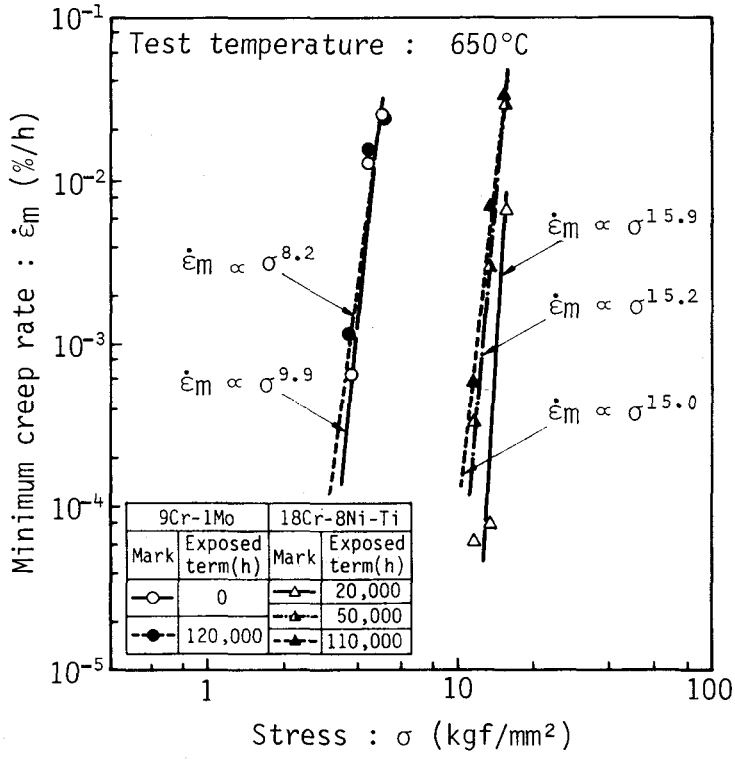


Fig. 5-12 Relations between stress and minimum creep rate for long term exposed steels

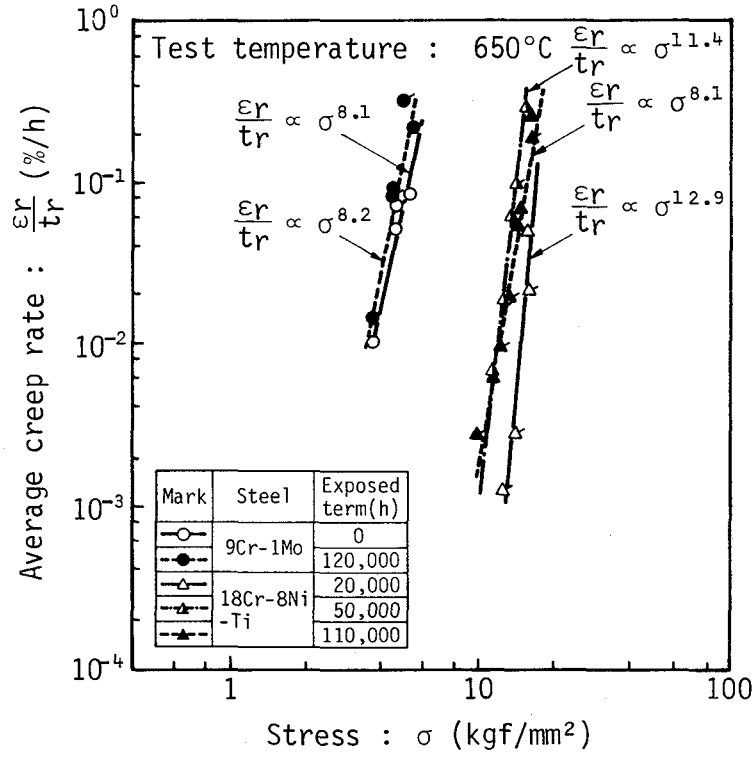


Fig. 5-13 Relations between stress and average creep rate for long term exposed steels

平均クリープ速度(ϵ_r/t_r)と最小クリープ速度($\dot{\epsilon}_m$)との間には一般に次の関係が成り立つことが知られている[8]。すなわち，

$$\epsilon_r/t_r = C\dot{\epsilon}_m^{\ell} \qquad (4)$$

しかし長時間使用材における両者の関係は未使用材のデータバンド内にあり，長時間使用による変化は認められなかった。また両者の関係は鋼種，使用条件の違いによっても変化はみられず，平均クリープ速度と最小クリープ速度との関係は総じて次式で表わされることが分った。

$$\epsilon_r/t_r = 1.4\ \dot{\epsilon}_m^{0.68} \qquad (5)$$

すなわち，(5)式における定数および指数は未使用材で得られたもの[5]とほぼ同じ値であった。

次に破断時間(t_r)と加速クリープ開始時間(t_2)との関係をFig.5-14に示す。一般に未使用材の加速クリープ期間($t_m = t_r - t_2$)は破断時間の50～60%である[10]が，図から分るように長時間使用材の加速クリープ期間はこれより短く約40%であった。従って長時間使用材のクリープ速度は若干大きくなる程度であるが，加速クリープ開始時間に変化はなく加速クリープ期間が短縮して破断時間が短くなると考えられる。

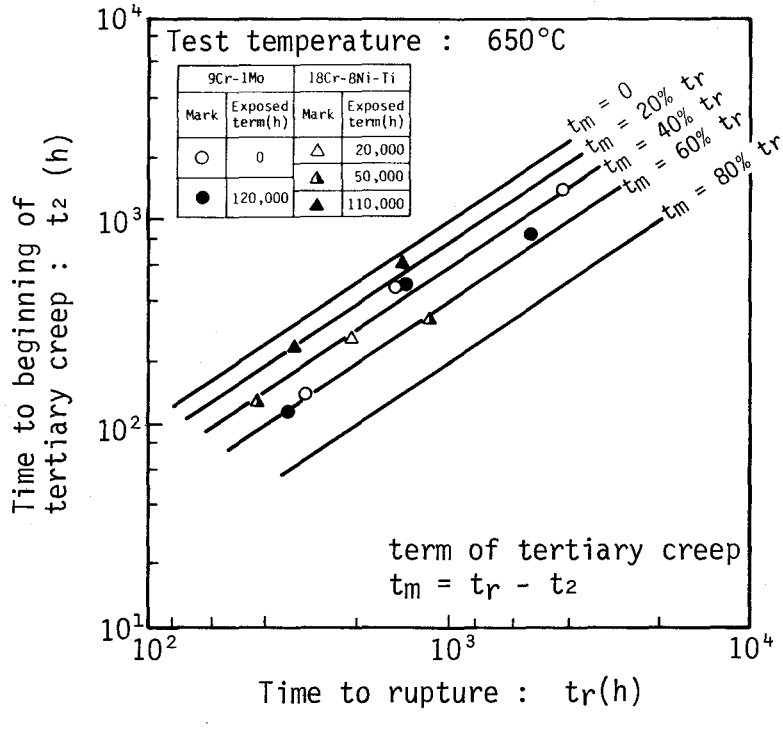


Fig. 5-14 Relations between time to beginning of tertiary creep and time to rupture for long term exposed steels

第4節　考　　察

第1項　クリープ破断試験による寿命消費率の推定

一般に，未使用材と長時間使用材のクリープ破断時間－応力線図を比較した場合次の3通りがある。すなわち，

A．長時間使用材のクリープ破断時間－応力線図の傾きが未使用材よりも小。

B．長時間使用材のクリープ破断時間－応力線図の傾きが未使用材と同じ。

C．長時間使用材のクリープ破断時間－応力線図の傾きが未使用材より大。

従って，この3通りに対する寿命消費率と応力との関係を模式的に図示するとFig.5-15のようになる。すなわちAの場合には低応力側における寿命消費が小さく，逆にCの場合には低応力側における寿命消費が大きくなる。

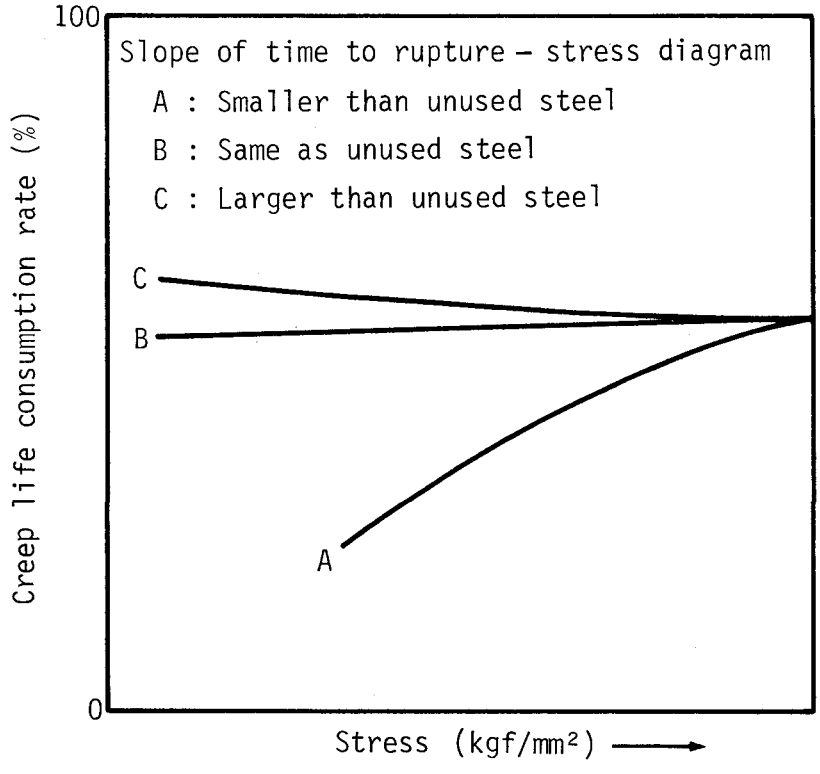


Fig. 5-15　Relation between creep life consumption rate and stress of long term exposed steels

ところで，高応力下でのクリープは粒内の転位のすべりに基づく粒内変形が支配的である[11),12)]のに対し低応力では粒界破壊が主体となり，クリープ空孔の発生，進展[13),14)]によってクリープ破壊が進行する。また応力作用下における組織の変化と寿命消費との関係を模式的にFig.5-16に示すが，粒内では寿命消費の比較的初期に析出物の生成，凝集，粗大化が生じ，寿命消費の後期においては析出物と母材との界面への硫黄やリン等の不純物の偏折が生じると考えられる。従って粒内のクリープ抵抗の減少は高応力の試験の場合に影響が大きく，寿命消費の初期であっても高応力試験では寿命消費率が大きく求められると考えられる。また低応力試験の場合には寿命消費の後期において寿命消費率が大きく求められると考えられる。

そこで寿命消費率－応力線図の勾配は実際の使用条件における寿命消費率と関係があると考え，その勾配をFig.7-7～Fig.7-10から一次回帰によって求め，それと使用条件下での寿命消費率との関係を求めたところFig.5-17が得られた。これをみると鋼種および使用条件の違いに関係なく両者に相関関係があることが分る。従って，縦軸の寿命消費率－応力線図の勾配を無次元化すれば未使用材のクリープ破断強度の絶対値は必要でなくなり，未使用材のデータが不明であっても使用条件下での寿命消費率を求めることができると考えられる。

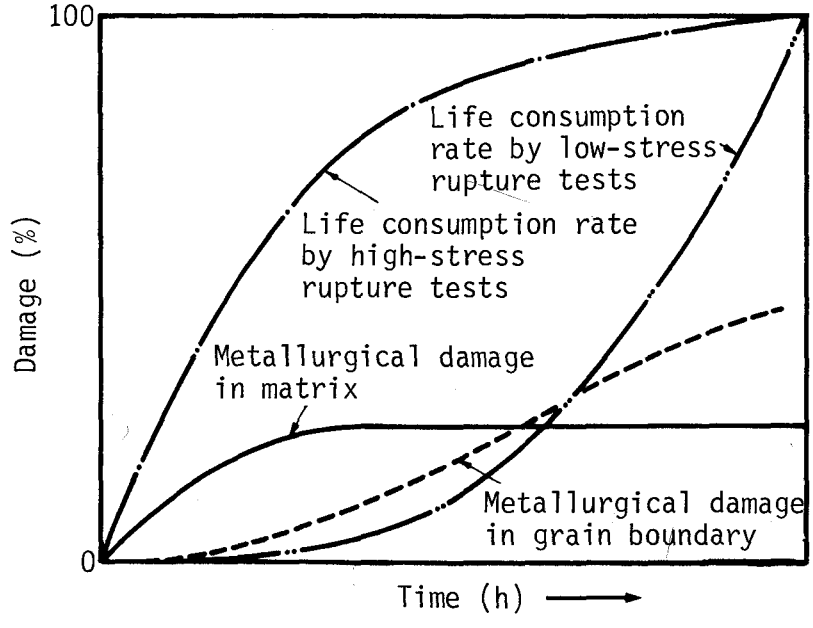


Fig. 5-16 Relation between metallurgical damages and creep life consumption rate

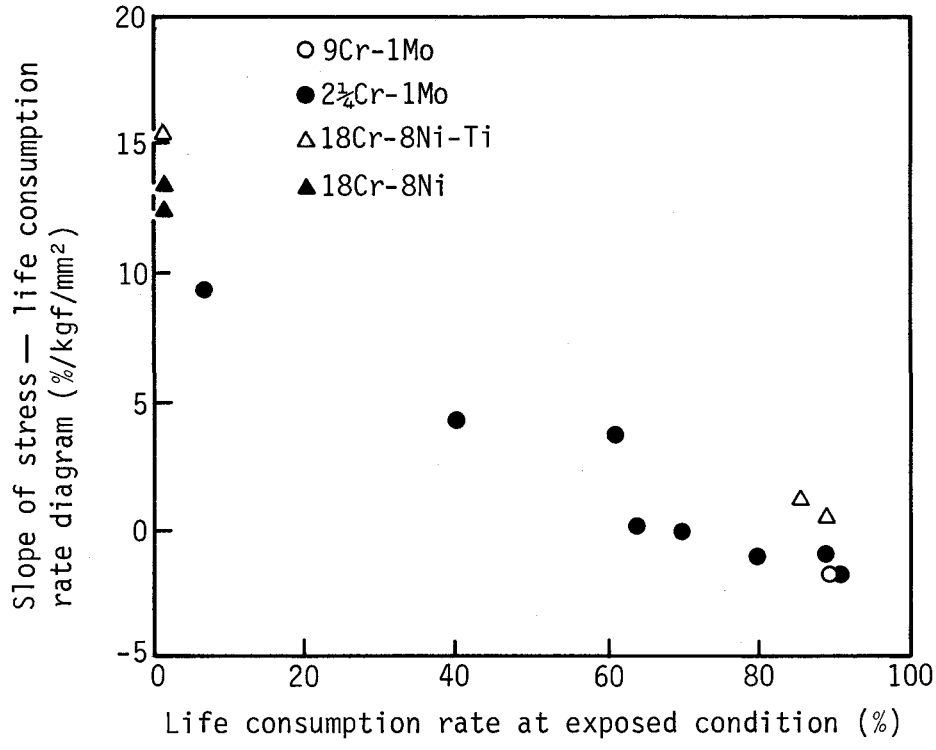


Fig. 5-17 Relations between life consumption rate at exposed condition and slope of stress — life consumption rate diagram

第5節 結　言

発電用ボイラで長時間使用された鋼管材を用いてクリープ破断試験およびクリープ試験を実施し，クリープ強度の変化を調査するとともに寿命消費の推定とクリープ挙動について検討した結果，以下のことが明らかになった。すなわち，

(1) 長時間使用材のクリープ破断寿命は未使用材に比べて低下しているのが確認され，クリープ破断試験結果をもとに寿命消費率－応力線図の傾きを求めることによって，未使用材の強度が不明であっても別途作成したこの傾きと使用条件におけるクリープ破断寿命消費率との関係から一義的に寿命消費率を求めることができるとの見通しを得た。

(2) 長時間使用によって最小クリープ速度は若干大きくなったが，未使用材に比べて加速クリープ開始時間には変化はなく，長時間使用材の破断時間は加速クリープ期間が短縮するために短くなると考えられた。

参考文献

1) 桑原和夫，新田明人：火力原子力発電，29(1977),175

2) 行俊照夫，吉川州彦：石油学会誌，18(1975),213

3) 科学技術庁金属材料技術研究所：NRIM Creep data sheet, No.3A, (1976)

4) ibid, No.5A, (1978)

5) ibid, No.4A, (1978)

6) F. R. Larson and J. Miller : Trans. ASME, 4(1952),765

7) F. Garofaro ：金属クリープの基礎，丸善，東京，(1968),103

8) F. Dobes and K. Milicka : Metal Sci., 10(1976),382

9) 田村　学，井原義夫：火力原子力発電，31(1980),901

10) 横井　信，門馬義雄：鉄と鋼，65(1979),831

11) L. Bendersky, A, Rasen and A. K. Mukhevjee : Int. Metallurgical Revue, 30(1985),1

12) 山本俊二，太田定雄：鉄と鋼，53(1967),S567

13) 新谷紀雄，田中秀雄，村田正治，貝瀬正次，横井　信：鉄と鋼，71(1985),S114

14) 京野純郎，今井義雄，九島秀昭，新谷紀雄：鉄と鋼，71(1985),S507

第6章　長時間使用耐熱鋼の組織の変化

第1節　緒　　言

高温で応力を負荷した条件下で長時間使用された発電用耐熱鋼には前章で述べたように高温強度が低下するなどの変化がみられたが，損傷劣化の進行にともなって組織変化が生じることはよく知られており，このことは第4章においても述べた。

従来からクリープ中の組織変化については比較的多くの研究がなされており[1)-3)]，炭化物の析出挙動や転位などの下部組織とクリープ挙動との関係についても種々の知見が得られている[4)]。しかし実機で長時間使用されクリープ損傷が発生した材料の組織解析例は比較的少なく，またクリープ損傷の発生，進展の因子として組織変化をとらえ，寿命消費との関係を論じたものはほとんどない。そこでここでは実機で長時間使用されたクリープ損傷度の異なるTP316型ステンレス鋼と1¼Cr-½Mo鋼を用いて，特にクリープ損傷の因子として重要な組織変化を追究し，さらに2¼Cr-1Mo鋼を用いて実験室で時効およびクリープ中断した試験片の組織変化を調査し，寿命消費との関係について検討した。

第2節　供試材および実験方法

ここでは火力発電プラントで使用された耐圧部材と実験室で人工的に作製した損傷材，すなわち時効試験片，クリープ破断試験片およびクリープ中断試験片を供試材とした。実機で使用された供試材は先に述べたTP316型ステンレス鋼[5),6)]および異材溶接継手の1¼Cr－½Mo鋼であり，これらの化学成分をTable 6-1に示す。また時効試験およびクリープ試験にはTable 6-1の下段に示す化学成分の2¼Cr-1Mo鋼を用いた。

Table 6-1　Chemical composition of test samples

(wt%)

Sample	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
A(Leaked pipe)	0.035	0.44	1.78	0.021	0.022	12.90	18.04	2.30
B(20B)	0.046	0.36	1.69	0.019	0.011	12.67	17.49	2.47
1¼Cr-½Mo	0.09	0.67	0.49	0.006	0.017	-	1.28	0.53
2¼Cr-1Mo*	0.12	0.21	0.43	0.006	0.006	-	2.50	1.07

* Test sample for aging and creep test

Fig. 6-1およびFig. 6-2にそれぞれ時効試験片およびクリープ破断試験片の形状と組織観察位置を示す。またTable 6-2およびTable 6-3は時効試験およびクリープ破断試験の条件である。時効試験およびクリープ破断試験の試験温度は600℃および650℃としたが，保時時間は時効試験の場合，最長5,000h，クリープ破断試験では最長4,077.6hであった。試験後の供試材については透過電子顕微鏡による析出物および転位構造の観察を行なった。

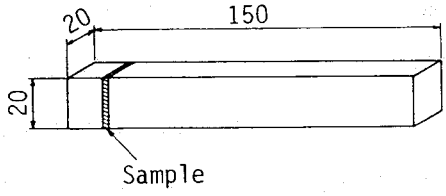


Fig. 6-1 Shape of aging test specimen and location of sample

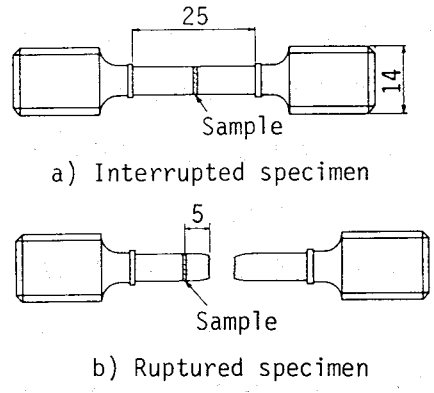


Fig. 6-2 Shape of creep test specimens and location of sample

Table 6-2 Aging test conditions

Aging temperature (°C)	600, 650
Aging time (h)	1, 3, 10, 30, 100, 300, 1000, 3000, 5000

Table 6-3 Creep test conditions

Temperature (°C)	Stress (kgf/mm²)	Interrupted time (h)	Time to rupture (h)
600	10.0	200, 250, 300	412.5
	8.0	500, 1000, 1500	1638.7
	6.0	4000	4077.6
650	6.0	200, 240, 360	410.7

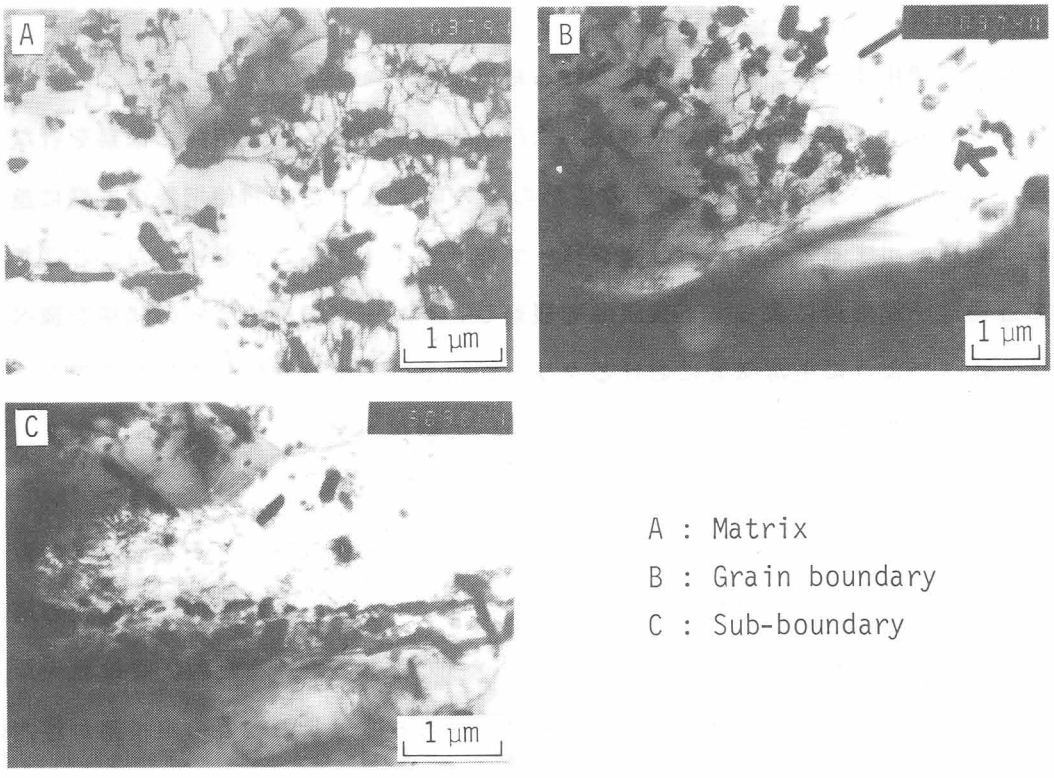
第3節　実験結果

第1項　長時間使用オーステナイト鋼における組織変化

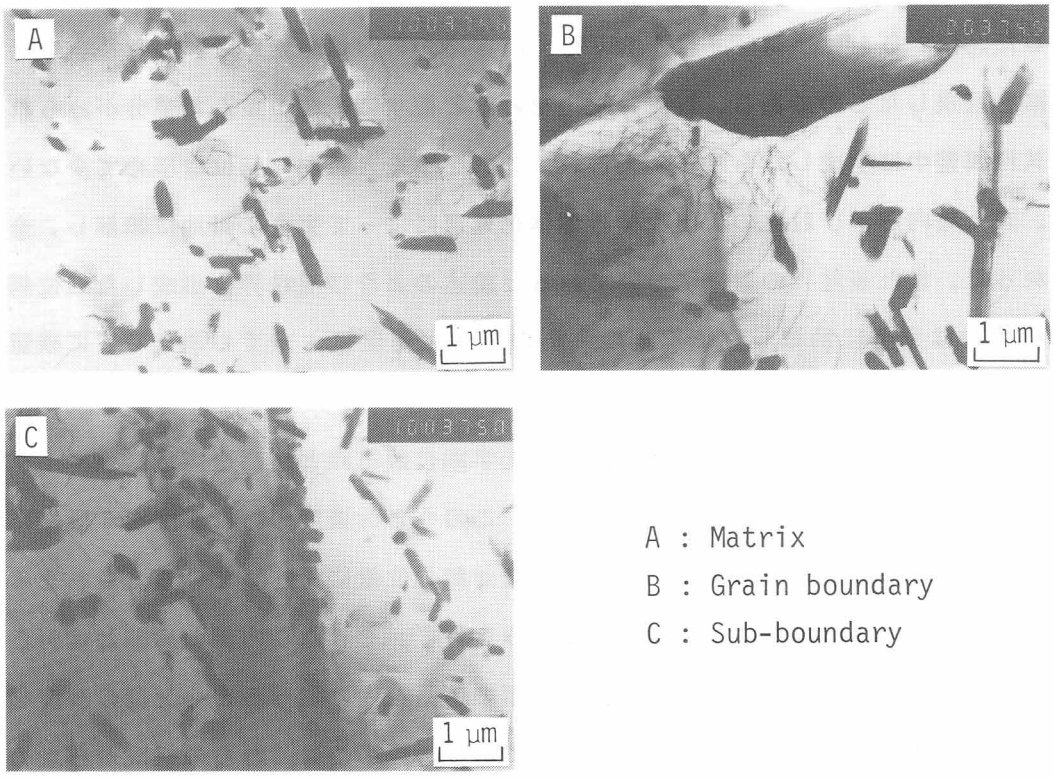
第4章ではクリープによって生じたき裂および析出物解析を含めた組織の観察を行ない，同じTP316型ステンレス鋼でも化学成分の僅かの違いによって長時間使用後の組織に差異が生じ，特にσ相が析出するとそれに接してクリープ空孔が生成することを述べた。ここでは薄膜を用いて透過電子顕微鏡によって下部組織を観察し，クリープ損傷発生との関係を調べた。また第4章で述べたように主蒸気管におけるクリープ損傷の発生位置は外表面から僅かに内部に入ったところであると推定したが，この原因について酸化スケールの生成による表面近傍の組織変化が関係していると考え，その検討を行なった。

Fig.6-3 はき裂が発生して破壊した供試材Aとクリープ破断試験結果から88.1%の寿命消費率が求められた供試材Bの透過電子顕微鏡組織を示す。いずれにも粒内には析出物の周囲に転位が集っているのが観察されたが，その数は少ないものであった。また粒界には粗大なσ相の周辺に転位の集積がみられ，粒界からは亜粒界とみられる直線状の転位の集積帯が粒内に伸びているのが観察されたが，この亜粒界は微小な析出物を取込んだ転位網からなるものであった。そこで次に長時間使用によるこれらの組織変化が再熱処理によって消滅するか否かについて調査した。Fig.6-4 は供試材Bに1,060℃×1h空冷の再溶体化処理を施した後，透過電子顕微鏡組織を観察したものである。粒内の組織をみると帯状に転位が並んだ部分がみられたが，これは試料調整中に生成したものと考えられ，これを除くと粒内の転位は極めて少ないものであった。また粒内および粒界の析出物は再溶体化処理によって完全に母地に溶解し，全く観察されなかった。また亜粒界の組織についてみると前述のように亜粒界を形成した転位網に取込まれた析出物は完全に消滅し，転位網のみが再溶体化処理によっても消失せずに残留していた。

Fig.6-5は上記と同じ供試材Bの外表面部の光学顕微鏡組織と超高速広域X線マイクロアナライザーによるCr濃度分布を示したものである。このうちCr濃度分布は濃度を3段階に分けて表示しており，24%以上のCr濃度を示す点はほぼσ相の位置に対応している。これをみると酸化皮膜の直下約0.2mmの範囲にはσ相の析出がみられず，それより内側の組織とは明らかに差異がみられた。Fig.6-6はこの試験片の外表面側の結晶粒内における合金元素の濃度をX線マイクロアナライザーによって定量分析したものであり，図中にはこれらの組成から求めたσ相の生成し易さの目安となるNiバランス[7]およびCr当量[8]も併せて示した。この結果から外表面側の結晶粒内の合金元素の濃度分布に大きな変化はみられなかったが，Moの濃度分布はSiおよ



a) Sample A (Leaked pipe)



b) Sample B (20B)

Fig. 6-3 Transmission electron micrographs of as-exposed TP316 stainless pipe B

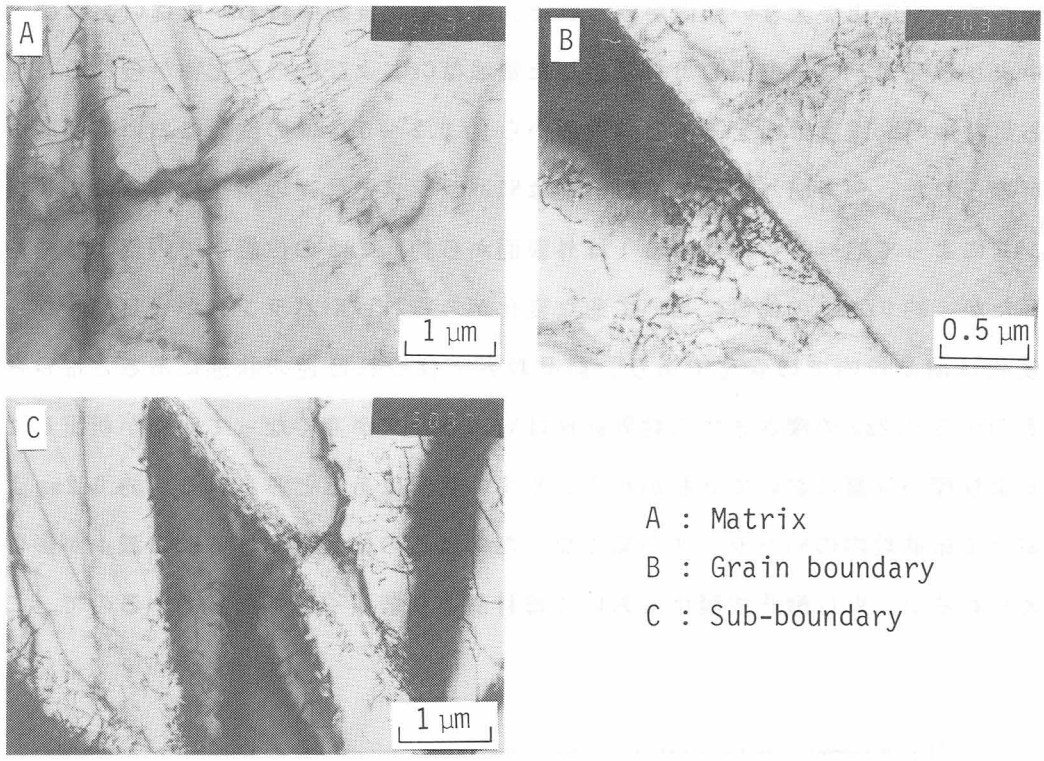
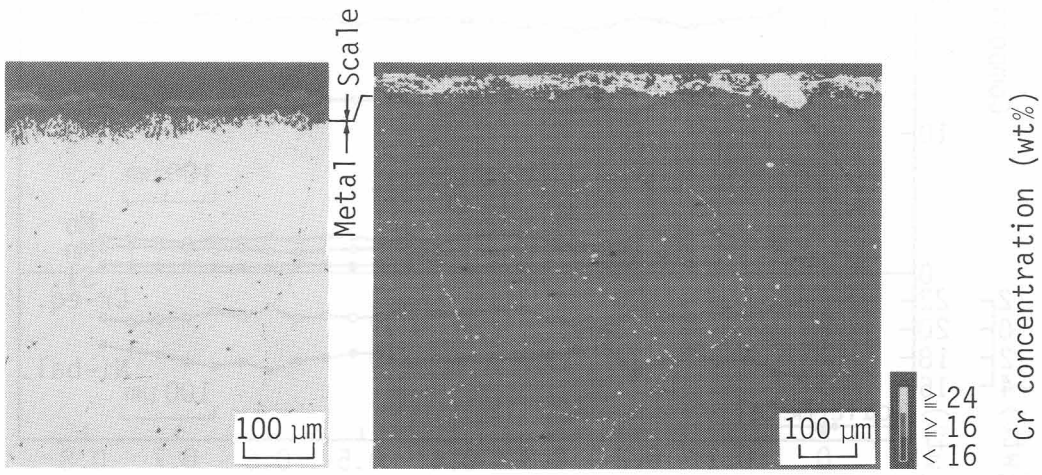


Fig. 6-4 Transmission electron micrographs of resolution treated TP316 stainless pipe, sample A (20B)



a) Microstructure b) Cr concentration map

Fig. 6-5 Cross-sectional microstructure and Cr concentration map on the outside of TP316 stainless pipe, sample A (20B)

びMnに比べてやや変化が大きい傾向がみられた。また酸化皮膜中においてはCrおよびMoの濃度が母材中よりも高く，酸化皮膜の母材に接した領域はCrおよびMoの酸化物からなると推定される。なお母材中のMo濃度分布をみると外表面から約 0.2～0.3mm の位置において濃度が低下した領域がみられた。一方Niバランス（Cr当量はNiバランスとは逆の関係にあるので，以下にはNiバランスによって述べることにする）は外表面から約 0.2mm の位置まで内部よりやや低目の値を示したが，約 0.2mm の位置において急な変化がみられ，Niバランスが一旦高くなった。これらの変化は結晶粒内での変化であり，結晶粒界ではこれと逆の状態にあると推定されるので，外表面から 0.2mm の深さまでの粒界近傍はNiバランスが高くなってσ相が析出しにくく，約 0.2mm より深い位置においてσ相が析出しやすい状況にあるとみられる。約 0.2mm より深い位置において結晶粒内のNiバランスが高くなったのはこの位置におけるMoの減少が影響したためと考えられるが，Moは酸化皮膜中において母材部より著しく多くなっているので，この位置

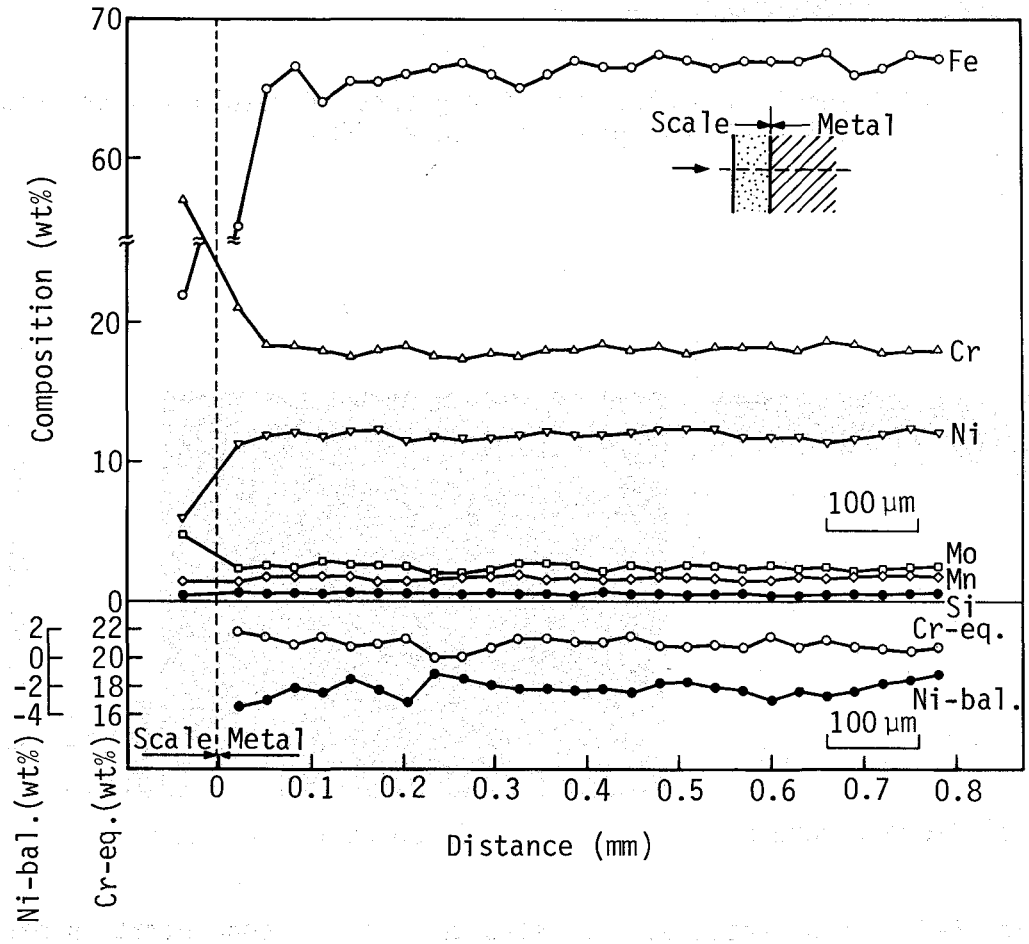


Fig. 6-6 Distribution of chemical composition, Ni-balance and Cr equivalent

におけるMoの減少は母材から酸化皮膜中へのMoの移行が関係していると推測される。なお第4章における観察結果からクリープ損傷の発生位置は外表面から約0.2～1mmの位置であると推定されたが，これは上記の試験結果とよく一致する。

第2項　長時間使用CrMo鋼における組織変化

1¼Cr－½Mo鋼とオーステナイト鋼(TP321H)との異材溶接継手は火力発電用ボイラにおいて536℃で110,000h使用されたものである。損傷の程度は溶接境界に沿った管外面，管内面，管厚中央の順に大きく，溶接境界から離れる程小さくなる傾向が認められたので，以下にはこれら4ヶ所の組織を観察した結果について述べる。

Fig.6-7は上記4ヶ所の光学顕微鏡組織であるが，Dは溶接境界から十分離れた母材部の組織であり，フェライト・パーライト組織のうちパーライト部にはセメンタイトの球状化が生じ，炭化物が析出しているのが認められた。これに対し溶接境界に沿った3ヶ所の組織は焼戻しベーナイト組織であるが，管外面部には結晶粒界にき裂が生じているのが観察された。Fig.6-8およびFig.6-9はそれぞれ抽出レプリカおよび薄膜を用いて透過電子顕微鏡により各位置における析出物と転位構造を観察したものである。析出状態は母材部と熱影響部において顕著な差異があり，母材部では粒内に多数の微細な析出物が，また粒界には粗大析出物がみら

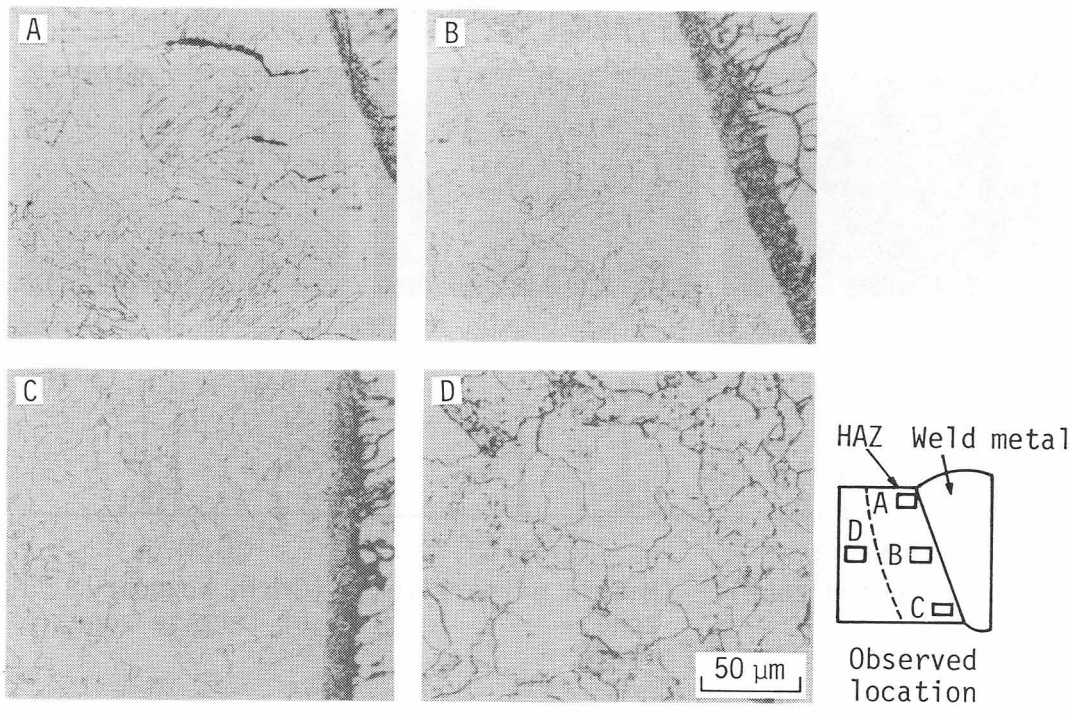


Fig. 6-7　Optical microstructures of dissimilar metal welded joint (1¼Cr-½Mo steel)

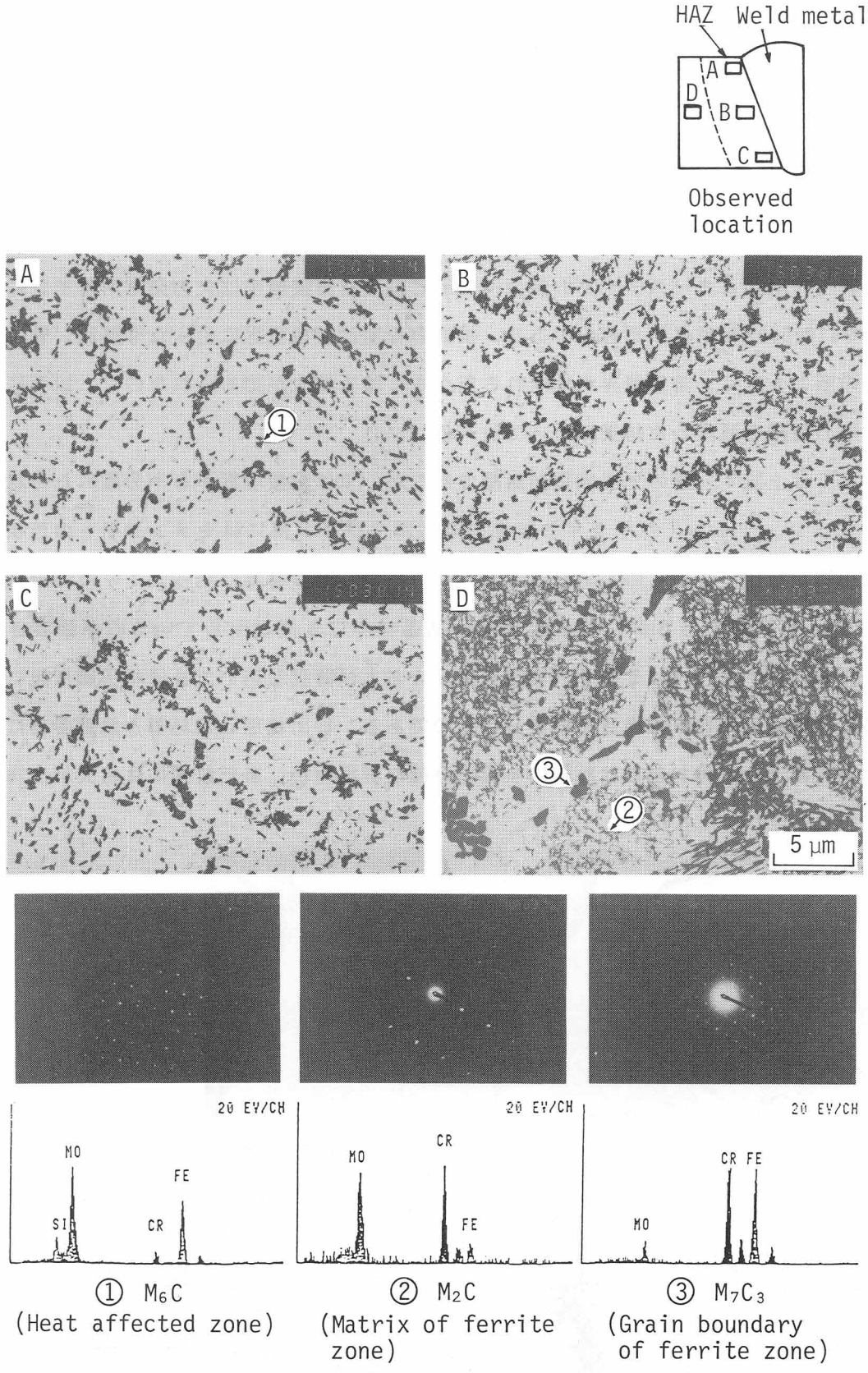


Fig. 6-8 Precipitate analysis of a $1\frac{1}{4}$Cr-$\frac{1}{2}$Mo steel service-exposed in dissimilar metal welded joint

れた。これに対し，熱影響部ではベーナイト粒界に比較的粗大化した析出物がみられ，また損傷度が大きい位置Aおよび C では析出物の数が少なくなって，析出物のない無析出帯が多くなる傾向にあった。これらの析出物を電子線回折およびエネルギー分散分光器（EDS）によって解析した結果，母材部の粒内析出物は M_2C であり，粒界析出物は $M_{23}C_6$ と M_7C_3 が主体で M_6C が僅かに存在することが分った。また熱影響部の析出物はほとんど全てが M_6C であった。次に Fig.6-9 において転位構造を観察すると損傷度の小さい D および B においては転位は粒内析出物の周りに均一に分布しているのに対し，損傷度が大きい C では転位のからみあいが生じてセル化が進行し，さらにき裂がみられた A の部分においては球状化した粗大炭化物を境界として明瞭なセル組織が形成されているのが観察された。

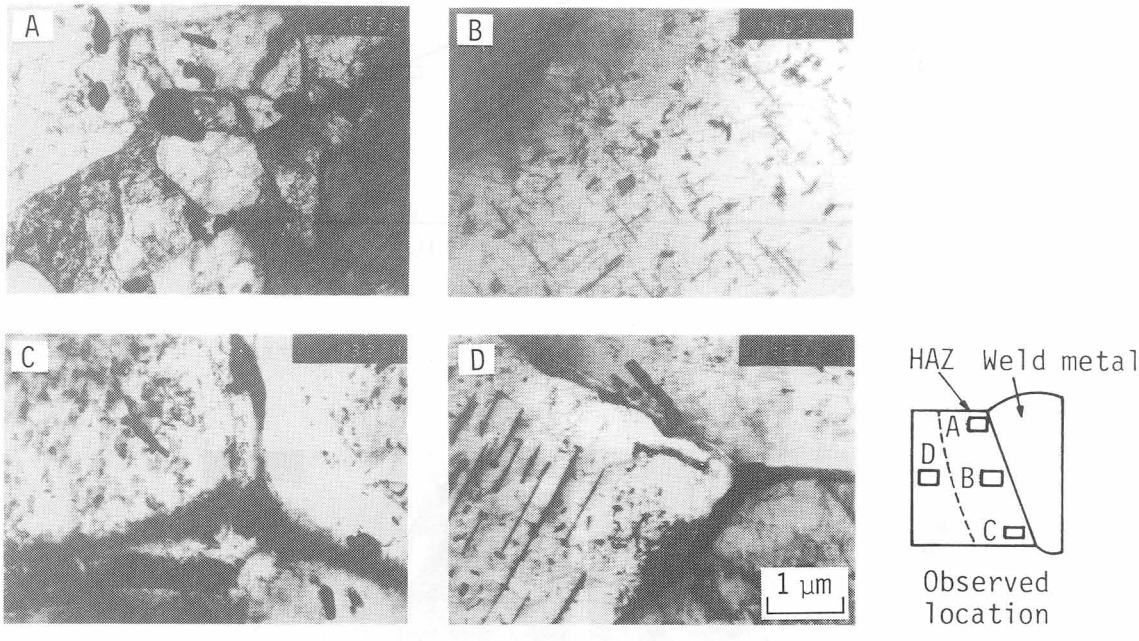


Fig. 6-9 Transmission electron microscope structures of dislocation in dissimilar metal welded joint (1¼Cr-½Mo steel)

第３項　時効試験片およびクリープ試験片における組織変化

Fig.6-10に応力－クリープ破断時間線図および中断時間を示すが，これから中断試験片の寿命消費率を求めた。

Fig.6-11は時効試験片の透過電子顕微鏡組織を時効条件毎に観察したものである。いずれにも粒界に炭化物の析出がみられたが，これらは別途実施した電子線回折およびEDS分析の結果からM_6CおよびCr_7C_3であると同定された。粒界炭化物は時効の初期においては針状あるいは棒状であったが，時効時間が長くなるに従い球状化し，その傾向は温度が高い程顕著であった。

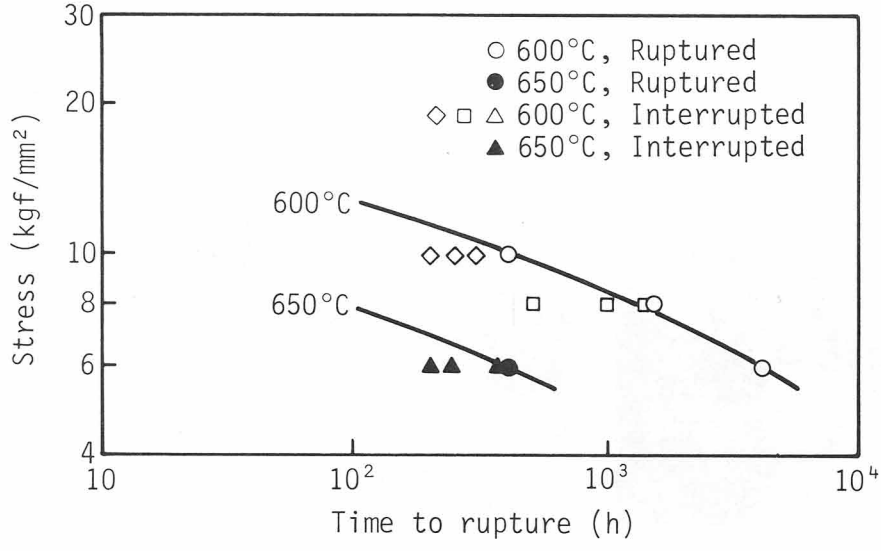
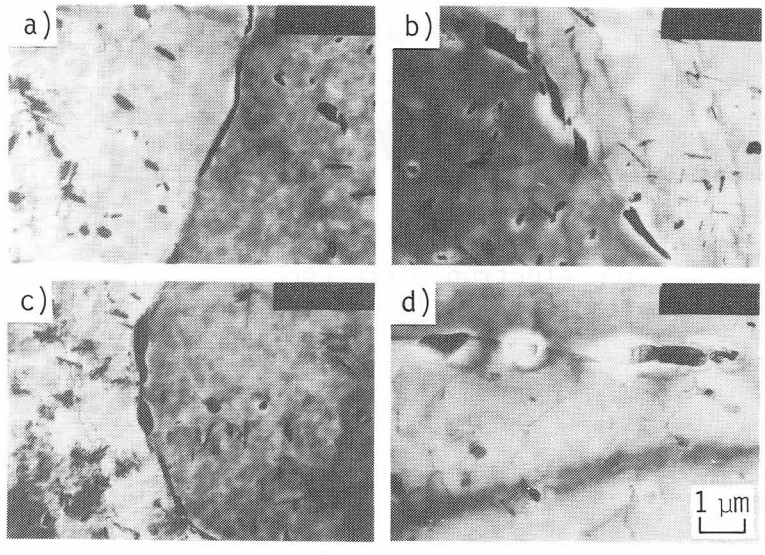


Fig. 6-10　Stress-time to rupture property

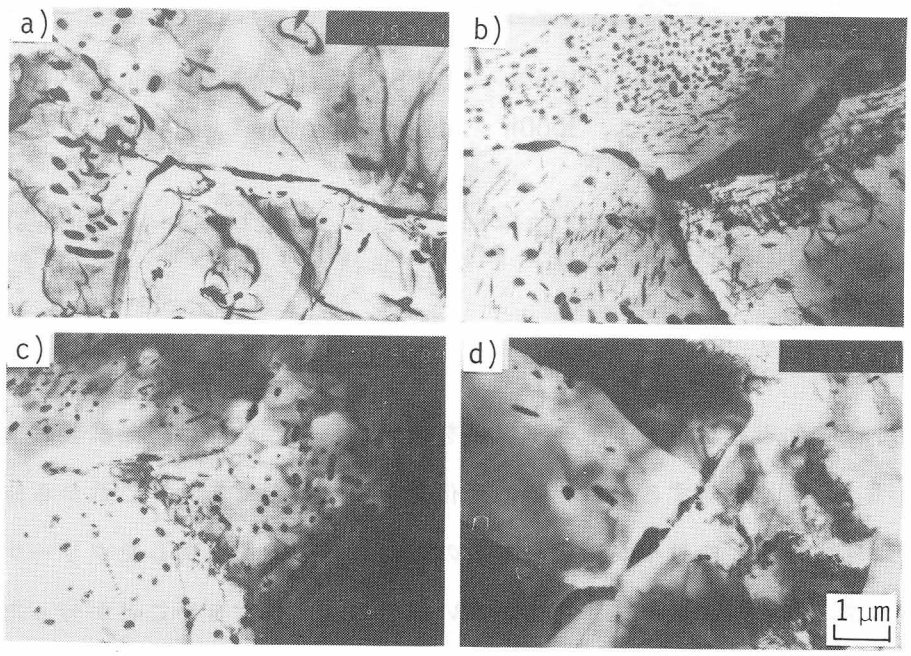


a) 600°C, 300h　b) 600°C, 5000h
c) 650°C, 300h　d) 650°C, 5000h

Fig. 6-11　Transmission electron microscope structures of aged specimens

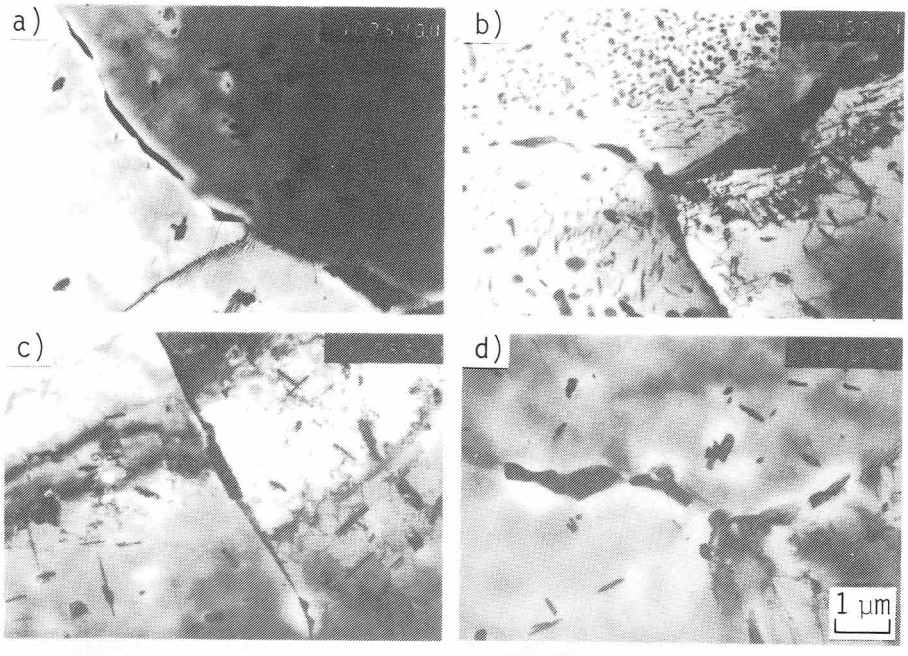
Fig.6-12は600℃，8kgf/mm²でのクリープ中断試験片における析出物を観察したものである。この場合も時効試験片と同様に M_6C および Cr_7C_3 の析出物が検出されたが，時間の経過とともに炭化物は球状化しているのが分った。また破断時間に対して1および0.92に達したものには粒界析出物を境界として転位のセル組織が発達し，サブグレインを形成しているのが観察された。

Fig.6-13は組織に及ぼす応力の影響を調べるために時効試験片とクリープ中断試験片の組織を比較して観察したものである。いずれも応力を負荷したクリープ中断試験片の方が粒界炭化物の球状化の程度が大きく，応力の作用によって組織の変化が加速されているのが分った。そこで次に時効試験片とクリープ中断試験片の粒界炭化物の粒界方向の長さとそれに直角方向の長さの比，すなわちアスペクト比を炭化物の球状化率として，1つの試験片について30個の



a) 500h (t/tr = 0.31)　b) 1000h (t/tr = 0.61)
c) 1500h (t/tr = 0.92)　d) 1630.7h (t/tr = 1.00)

Fig. 6-12 Transmission electron microscope structures of specimens interrupted creep test at 600°C and 8 kgf/mm²



a) no stress, 1000h　b) 8.0 kgf/mm², 1000h
c) no stress, 3000h　d) 6.0 kgf/mm², 3000h

Fig. 6-13 Transmission electron microscope structures of aged specimens and interrupted creep test specimens at 600°C

炭化物について球状化率を測定し，その平均値を求めた。Fig.6-14は時効試験およびクリープ中断試験における時間比に対する球状化率の変化を示したものである。これから時効試験片では時間とともに球状化率がゆるやかに上昇するのに対し，応力を負荷したクリープ破断試験片では球状化が加速される傾向があり，応力が高い程その傾向は大きいことが分った。

次に時効試験片およびクリープ中断試験片から薄膜および抽出レプリカを採取し，時効あるいはクリープの進行にともなう析出物の変化を検討した。Fig.6-15は薄膜を分析電子顕微鏡で観察しながら粒界上に存在する50個の任意の析出物をEDSおよび電子線回折により解析し，M_6Cと同定された析出物数の50個に対する比率を時効試験およびクリープ中断試験の時間比に対比して示したものである。 試験温度はいずれも600℃であるが，応力を負荷した場合，M_6Cの比率は時効試験材に比べて全般に大きく，破断時間に対する中断時間の比率，すなわちクリープ破断寿命消費率の増加にともなって増大する傾向がみられた。

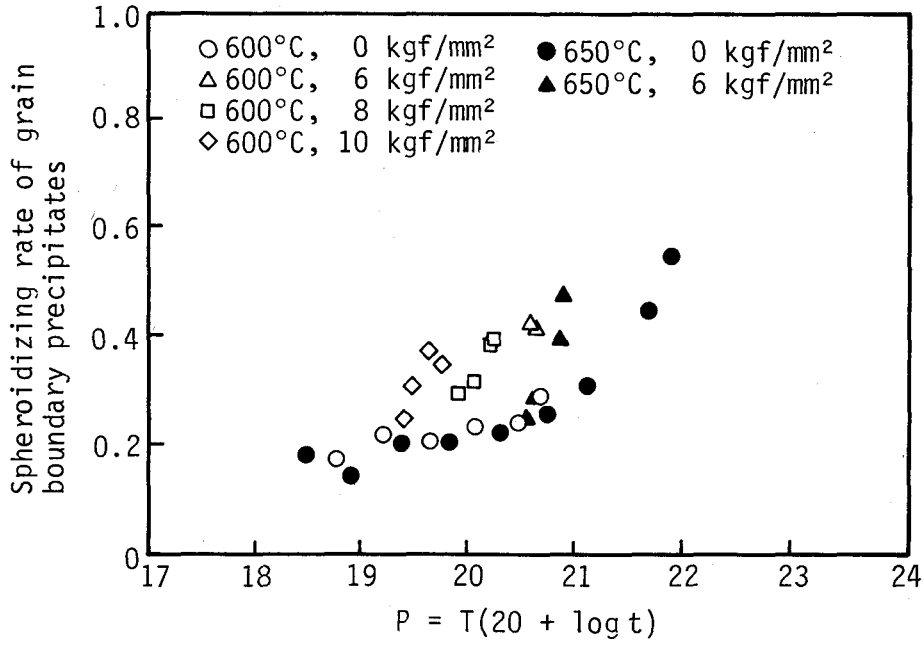


Fig. 6-14 Relation between spheroidizing rate of grain boundary precipitates and aging parameter (T:K, t:h)

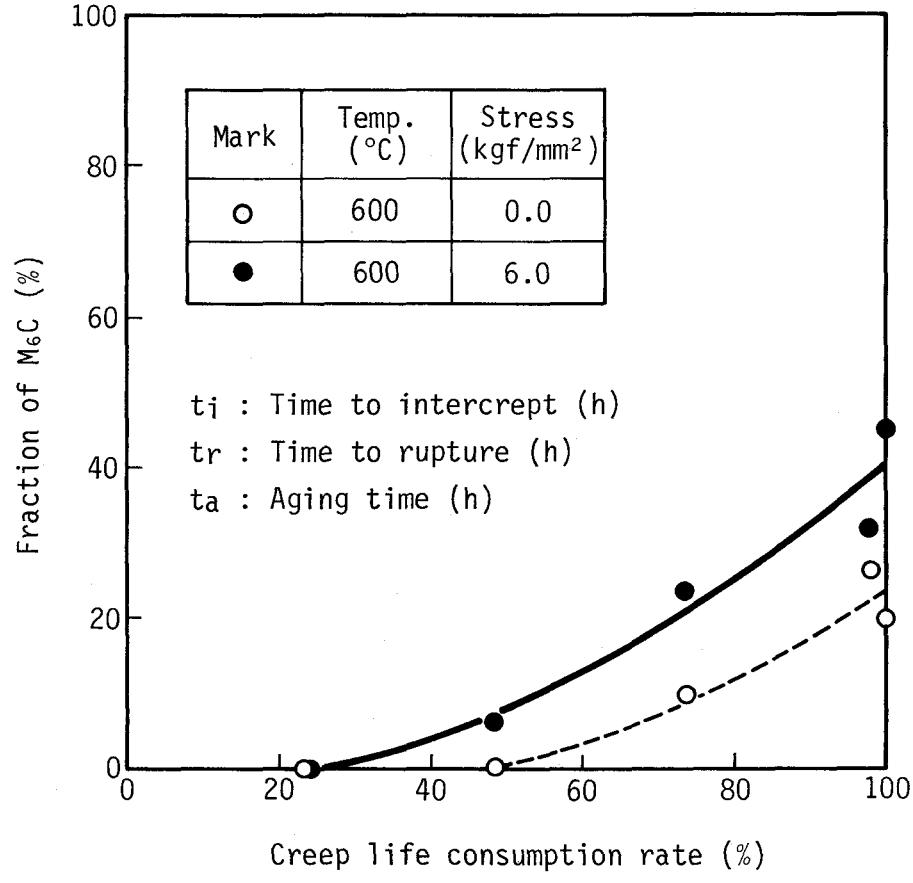


Fig. 6-15 Relation between relative amount of M_6C and intercrept time rate $(t_i/t_r)\times 100$ or aging time rate $(t_a/t_r)\times 100$

フェライト・パーライト組織からなる2¼Cr-1Mo鋼の粒界炭化物は初期段階では$M_{23}C_6$あるいはM_7C_3であったが，クリープの進行にともなって炭化物の種類が変化することが分ったので，次にこのような炭化物の変化にともなう不純物元素の粒界偏折の可能性を調べるために薄膜試料を用いて粒界および粒界析出物近傍におけるCr，Moおよび硫黄の濃度をEDSによって定量分析した。

Fig.6-16は析出物のない粒界から600nmの範囲におけるCr，Moおよび硫黄の分析結果であるが，硫黄は全く検出されず，Cr，Moについても粒界，粒内において大きな変化は認められなかった。またFig.6-17はM_7C_3近傍の分析結果であり，M_7C_3がMoをほとんど含まずCrを主体とする炭化物であることを示していたが，硫黄は全く検出されなかった。一方Fig.6-18はM_6C近傍の分析結果であるが，M_6CにはCrとMoが存在し，Moが多く含まれると同時に最大約1％の硫黄が検出された。そこで硫黄の存在個所を明らかにし，炭化物の組成を知るためにレプリカによって炭化物のみを抽出し，これをEDSによって定量分析を行なった。Table 6-4に分析結果を示す。M_6CはMoを主体としてFeを約23%，Crを約3％含み，またM_7C_3はCrを主体としてFeを約27%，Moを約8％を含む炭化物であるが，いずれにも硫黄は全く含まれていなかった。以上の調査結果から判断して薄膜を使った場合には母材も含めて分析しているので，M_6C近傍の分析で検出された硫黄はM_6Cと母材との界面の母材側に偏析しているといえる。

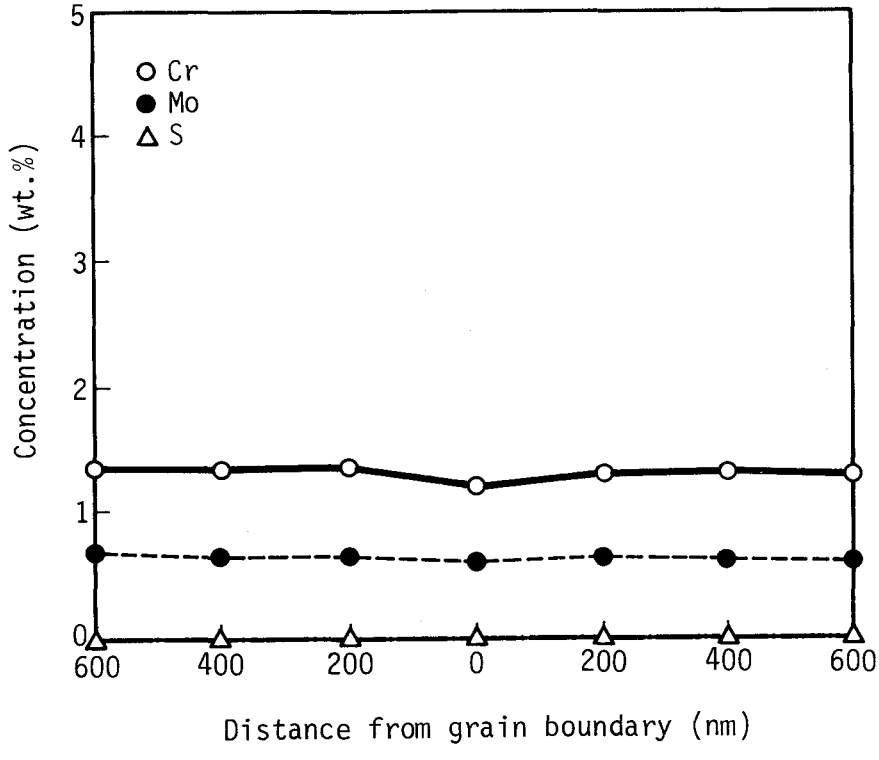


Fig. 6-16 Element distribution in the region of grain boundary in interrupted creep rupture specimen (600°C, 6.0kgf/mm^2×3000h)

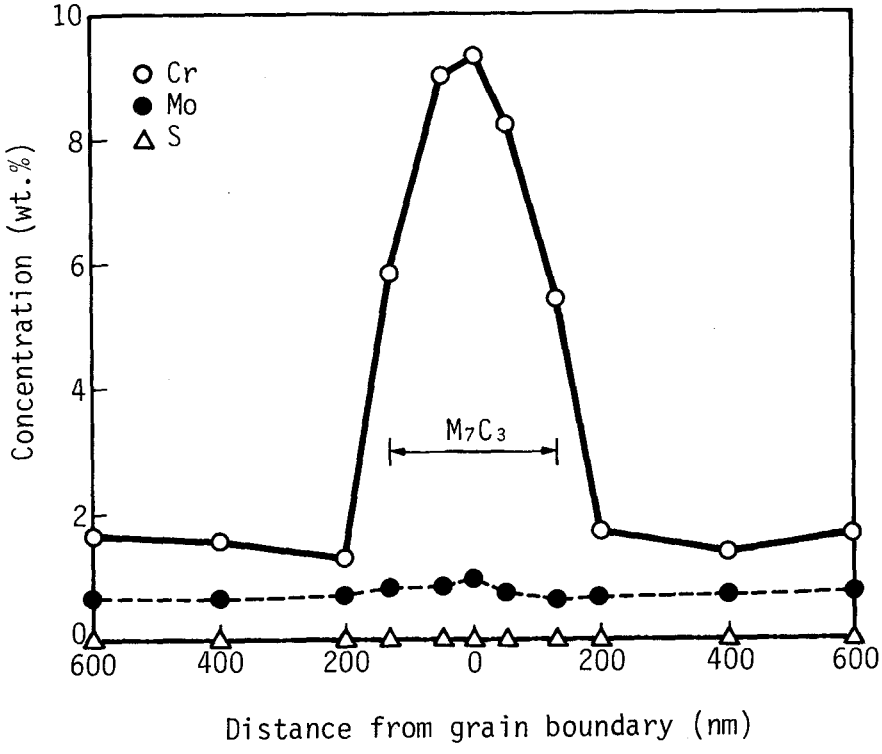


Fig. 6-17 Element distribution in the region of grain boundary M_7C_3 in interrupted creep rupture specimen (600°C, 6.0kgf/mm^2×3000h)

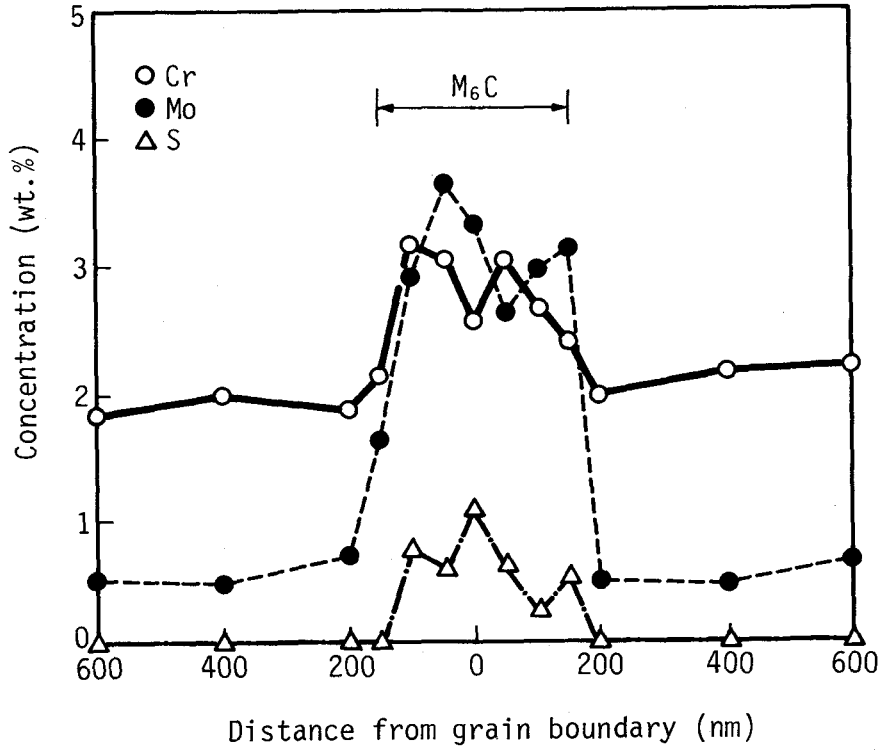


Fig. 6-18 Element distribution in the region of grain boundary M_6C in interrupted creep rupture specimen (600°C, 6.0kgf/mm^2×3000h)

Table 6-4 Chemical composition in precipitates extracted by replica

(wt%)

Precipitate	Fe	Cr	Mo	S
M_6C	23.03	3.32	68.37	0
M_7C_3	27.13	65.13	7.72	0

第4節 考　察

第1項 クリープ損傷の発生と組織変化との関係

まずオーステナイト鋼であるTP316型ステンレス鋼のクリープ損傷の発生と組織変化との関係については次のように考えられる。透過電子顕微鏡で観察した両供試材の寿命消費率はいずれも80%を越えたものであったが，下部組織からは結晶粒内に転位のセル組織はみられず，粒界から伸びた亜粒界が析出物を取込んだ転位の網目構造として観察された。また粒内では析出物（χ相）に固着した転位が均一に分布しているのが観察されたので，そこで両供試材の転位密度をSmith-Guttmannの方法[9]によって求めたところ，供試材A(噴破材)は約3×$10^9$$cm^{-1}$,供試材Bは約1×$10^{-9}$$cm^{-1}$であり，供試材Aの方が若干高いものであった。このようにクリープ破断寿命の末期にありながら粒内クリープ変形の末期にみられる局所的な転位構造の回復が観察されなかったことはTP316型ステンレス鋼における損傷が粒内の転位構造にはあまり依存していない[10]ことを示唆するものと考えられる。そこで粒界に着目すると両供試材とも粒界近傍に無析出帯がみられ，また粗大なσ相の回りには高密度の転位の集積がみられたが，これは無析出帯に転位の移動の障害物となる析出物がないために転移が移動しやすく，それらがσ相の部分に集まったものと考えられる。このように多数の転位が粒界の粗大な析出物の周囲に集積し，応力集中が生じた場合にはそこはクリープ空孔の核になりやすいと考えられる。すなわちTP316型ステンレス鋼におけるクリープ損傷の発生は粒界のσ相析出とその周囲の無析出帯の形成などによるものと考えられる。

次にCrMo鋼のクリープ損傷の発生と組織変化との関係について述べる。異材溶接継手に使用した1¼Cr－½Mo鋼の溶接境界近傍のうち最も損傷度が大きい外面部では転位のからみ合いによる亜粒界が形成され，典型的なセル組織が観察された。また比較的損傷度の大きい内面部に

も転位のからみ合いがみられ，セル組織が形成されようとしていた。一方溶接境界中央部および溶接熱影響部から離れた母材部には溶接境界の外面部および内面部にみられたようなセル組織は形成されておらず，転位は析出物に固着されて均一に分布していた。従ってこれらの調査結果からCrMo鋼におけるクリープ損傷の発生については次のように考えられる。すなわち炭化物の粗大化と消失によって析出物に固着されていた転位が移動し，粗大化した析出物を境界として転位のからみ合いが生じてセル組織を形成するという形でクリープ損傷が発生するものと考えられる。またこれと同時に熱影響部においては析出物の種類と分布状況が母材部とは全く異なり，ほとんどがMoを主体としたM_6Cであって，これらは旧オーステナイト粒界およびマルテンサイトラス境界に析出していた。従ってこの部分におけるクリープ損傷の発生，とりわけ粒界クリープ空孔の生成は上述の転位組織の変化以外に炭化物の析出挙動にも関係があるものと考えられる。

第２項　クリープ損傷の発生と炭化物の変化との関係

フェライト・パーライト組織からなる2¼Cr-1Mo鋼の時効試験およびクリープ中断試験の結果から，クリープの進行にともなって粒界炭化物に変化が生じM_6Cの比率が大きくなるとともに炭化物が球状化していくことが確認された。上記異材溶接継手の母材部に相当するフェライト・パーライト組織では前に述べたように粒内にM_2Cが，また粒界にM_7C_3とM_6Cが存在していたが，溶接熱影響部に相当する焼戻しマルテンサイト組織または焼戻しベーナイト組織では炭化物はほとんど全てがこれらのラス境界および粒界に生成し，初期には針状の$M_{23}C_6$とM_7C_3であったのが長時間使用後にはM_6Cに変化していた。これから溶接熱影響部はM_6Cが析出しやすい粒界に相当する部分が多いので，フェライト・パーライト組織の母材部に比べてM_6Cの比率が大きくなりやすいと考えられる。

ところで炭化物近傍の合金元素と硫黄の濃度分布を測定した結果，M_7C_3には全くみられなかったことであるが，M_6Cには母材との境界の母材側に高濃度の硫黄が偏折していることが確認された。またM_6Cの組成はMoが約68％であり，Moの多い炭化物であることも分った。従って2¼Cr-1Mo鋼におけるクリープ損傷の発生は炭化物の変化と深い関係があり，クリープ空孔発生について次のような機構が考えられる。すなわち棒状の炭化物として析出したM_6Cは長時間使用中に温度，応力の影響によってマクロ的に球状化していくが，この過程では母相中のMoがM_6Cに移行することが推測される。また硫黄はMoとの親和力が強いために主として旧オーステナイト粒界のM_6Cの近傍に硫黄が移動し，次第にM_6Cと母相の境界に濃化される。このように

不純物としての硫黄が M_6C と母相との界面に偏折すると界面の原子間結合エネルギーが低下する[11]と考えられるので，粒界析出物と母相との界面への硫黄の偏折がクリープ空孔形成の一つの要因と考えられる。このことは長時間使用後に炭化物のほとんどが M_6C となる溶接熱影響部において粒界に空孔が発生してき裂に成長する例が多く，フェライト・パーライト組織の母材部ではこのようなクリープ損傷がほとんどみられないこととよく一致する。しかしフェライト・パーライト組織でも粒界に M_6C が生成するのでクリープ空孔の発生によってクリープ損傷が生じる可能性は十分ある。事実，第4章のFig.4-18に示したようにフェライト・パーライト組織の供試材を用いたクリープ損傷試験のType B試験片においてクリープ空孔が粒界に発生した。

第5節　結　　言

火力発電プラントで長時間使用されたTP316型ステンレス鋼および1¼Cr－½Mo鋼の下部組織および析出物を観察し，時効試験片およびクリープ中断試験片の時間の経過にともなう組織変化を追究した結果，以下のことが明らかになった。すなわち，

(1) TP316型ステンレス鋼のクリープ損傷の発生は粒界σ相とその周囲の無析出帯の形成などによるものと考えられ，また転位網によって形成された亜粒界は熱処理によっても消滅しないことを確認した。また実機使用材においては酸化皮膜の形成がその直下の母材の成分に影響を与え，クリープ損傷の発生位置は外表面から僅かに内部に入った部分となることが分った。

(2) 異材溶接継手に使用された1¼Cr－½Mo鋼の溶接境界近傍では管外面部および管内面部にクリープ損傷が進行しているのが観察されたが，その発生原因の一つは炭化物の変化にともなってそこに固着されていた転位が移動し，転位のセル組織を形成することによると考えられた。

(3) 時効試験およびクリープ中断試験を行なった2¼Cr-1Mo鋼ではクリープの進行にともなって粒界炭化物中に占める M_6C の割合が大きくなることが分った。また M_6C の生成，球状化にともなって M_6C と母相との界面に硫黄が偏折することが確認され，これをもとにクリープ空孔の発生機構を次のように考えた。すなわち M_6C と母相との界面への硫黄の偏折が母相から M_6C へのMoの移行とともに生じ，これによって界面の原子間結合エネルギーが低下してクリープ空孔が発生するものと推測される。

参考文献

1) V. A. Biss and T. Wada : Metall. Trans. A, 16A(1985),109

2) T. Wada and V. A. Biss : Metall. Trans. A, 14A(1983),845

3) 木佐貫哲也，小松周一，山口泰広，松尾　孝，田中良平：耐熱金属材料第123委員会研究報告，22(1981),277

4) B. Walser and A. Rosselet : Sulzer Research, (1978),67

5) F. Masuyama, K. Setoguchi, H. Haneda and F. Nanjo : Trans. ASME. J. Pressure Vessel Technology, 107(1985),260

6) J. F. DeLong, W. F. Siddall, F. V. Ellis, 羽田壽夫，土屋　番，大黒　貴，増山不二光，瀬戸口克哉：火力原子力発電，35(1984),1225

7) W. T. DeLong : Weld. J. Suppl., 35(1956),521S

8) F. C. Hull : ibid, 52(1973),104S

9) 幸田成康：金属物理学序論，コロナ社，(1977),298

10) F. Garofaro : 金属クリープの基礎，丸善，(1968),103

11) J. Yu and C. J. McMahon, jr. : Metall. Trans. A, 11A(1980),291

第7章　損傷劣化の金属組織学的検出手法の検討

第1節　緒　　言

火力発電プラント耐圧部の保守管理においては，各耐圧部品がプラントの運転に及ぼす影響の大きさ，取替えの難易度，運用条件から推定される寿命消費率，過去の損傷経験等種々の要因を考慮して管理対象部品を選定し，欠陥調査，材料特性試験などの精密診断を行なうとともに運転条件をもとにした余寿命予測を行なうことになるが，欠陥発生以前においても材料の信頼性を適確に評価し，計画的な保守管理を行なっていく必要がある。

そのためには材料における早期損傷の検出，定量化技術の開発が求められており，その基礎技術として長時間使用材の劣化，損傷機構の解明と損傷因子の把握が必要とされる。そこで，ここでは長時間使用され，損傷劣化が生じた耐圧部材を用いて経年変化に関する重要な損傷因子の一つである組織状態を定量化する手法を開発し，その損傷劣化の検出と評価に対する有効性について検討することにした。

第2節　供試材および実験方法

供試材は第4章で述べたと同じエディストン1号機で使用されたTP316型オーステナイト鋼の主蒸気管[1),2)]である。これらの化学成分をTable 7-1に示すが，クリープ破断試験によって求めた寿命消費率は第4章で述べたように18Dが80.2%，20Bが88.8%，25Bが73.4%であった。実験では組織状態の定量化のために第3節に述べる手法によって合金元素濃度分布を測定し，それをスペクトルとして表わすことを試みるとともにσ相やクリープ空孔の分布状態を従来の観察方法よりも著しく広い領域について表示する手法を検討した。

Table 7-1　Chemical composition and creep life consumption rate of tested samples

(wt%)

Sample	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
18D	0.044	0.40	1.86	0.020	0.012	13.02	16.68	2.36
20B	0.046	0.36	1.69	0.019	0.011	12.67	17.69	2.47
25B	0.055	0.36	1.78	0.021	0.012	12.95	16.32	2.30

第3節　金属組織学的損傷検出，定量化手法[3)]

組織の状態を定量化する手法としてここでは超高速広域X線マイクロアナライザー(Computer-aided X-ray Micro Analyser，以下CMAと略す）を用いた。本装置は本体（電子線照射系，大形試料ステージ，X線分光器，操作・走査系，X線測定系），コンピュータ，複合インターフェイス，データ格納装置およびデータ表示装置から構成されたものであり，材料状態の分析およびその結果を画像処理して解析する上で極めて有用である[4),5)]。

電子線照射系は1～50kVの加速電圧で発生した電子線を試料面上に70A～数百μmの径に制御して照射することができる。試料は大形ステージ(100mm×100mm大までの試料が装着可能で80mm×80mmの領域の分析が可能)に装塡され，0.1μm単位のステップで駆動される。また元素分析のため3基の直進式波長分散型X線分光器が装着され，同時に3元素までの分析が可能である。本体装置の制御，X線・電子線信号のデータ収集および処理にはミニコンピュータ（LSI 11/23 ：メモリー48Kワード）を使用している。また複合インターフェイスは電子線径と照射位置，X線の分光検出と計測，試料の駆動，アナログ信号のデジタル化等がコンピュータで制御され，試料の二次元元素分析が各機能間で効率よく行なえるように複合化されている。分析プログラム，データ収集処理プログラムおよび元素の面分析結果の格納には2基のハードディスク（メモリー10MB）を用い，格納された分析結果は処理プログラムによりカラーディスプレイマップ像として表示される。Fig. 7-1はCMAの機能の概要をブロック図式化して示したものである。

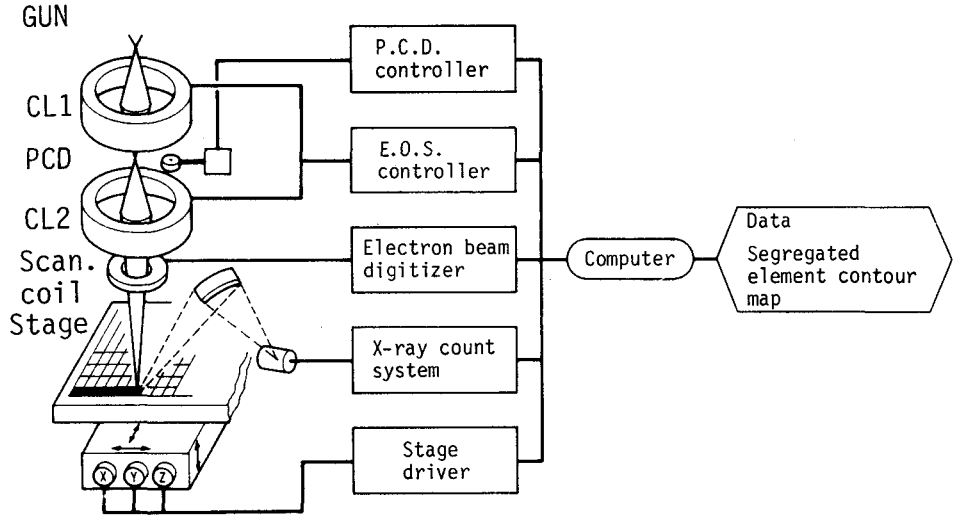


Fig. 7-1　Functional diagram of CMA

試料の広領域を面分析する時には試料面を小区域に分割し，その1区域を1分析点とする。最大分析点数はXY平面上において1,000×1,000個である。分析領域を入力すると試料はZ位置を駆動補正されながらXY面を順次電子線照射位置まで自動的に移動し，1msec以上の設定された計測時間内に元素の特性X線を検出する。これらはデータとしてカウンターに取り込まれ，各分析点毎に計測値が外部メモリーに格納される。格納された数値データはカラーディスプレイ，グラフィックプロッター，プリンター等目的に合せて演算処理後出力される。1元素について重量濃度毎にレベル分けしてレベルに対応した色でマップ像を表示（濃度マッピング）する場合，各分析点の濃度は測定されたX線強度データから検量線法によって自動演算されるが，本研究では検量線を純金属を用いて算出しているために濃度の絶対値は真の値からシフトしている。より真の値に近い値を得ようとすると試料の化学成分とほぼ同等で，且つ微視的に濃度が均一な標準試料を数種類準備することが必要であるが，データを相互比較する場合は純金属にもとづく検量線による値の方がデータのバラツキが少なく高精度のデータが得られる。

この装置によって研磨した供試材表面の濃度分布を測定することにしたが，析出物も含めた供試材の濃度分布は当然その組織の状態に対応するものである。すなわち耐熱鋼を高温で応力を負荷して長時間使用した場合，そのクリープ強度は炭化物の凝集粗大化にともなって低下する。従って組織の状態，析出物の凝集粗大化を定量的に求めることができれば，それによってクリープ損傷の程度を推定できる。そこで以下に合金元素濃度の分布状態をCMAによって解析する手法について述べる。

CMAによる元素濃度分析は微小領域の分析を多数点二次元的に連続して集積することによって行なわれる。そこで集積記憶された分析点の濃度を任意の濃度区分（C～C+△C）に分類し，全分析点数Nに対するある濃度区分内にある分析点数n(C)の割合から(1)式に示す面積率X(C)を算出する。

$$X(C)=\frac{n(C)}{N}\times 100 \qquad (1)$$

分析領域内の最小濃度から最大濃度までの全濃度領域に対してX(C)を求めて濃度Cに対してX(C)をプロットするとFig.7-2に示すような濃度プロファイルが得られる。濃度プロファイル内の面積は常に一定（100％）であるから，濃度プロファイル内のピーク濃度（a,a′），半価幅（b,b′）およびピーク波高（c,c′）を求めることにより濃度分布状態を定量化することができる。例えば濃度分布が均一である場合には濃度スペクトルは平均濃度にピークを持ち波高が高

く半価幅が狭い単一のプロファイルとなるが，濃度分布が不均一になる程ピークが低くなり，半価幅が広くなる。また濃度の異なるいくつかの相からなる組織では各相の平均濃度でピークを有する複数のピークからなるスペクトルとなり，各相の面率比はそれぞれのピーク波高に対応する。

次にCMAによって組織変化の状態を測定する方法について述べる。長時間使用された耐熱鋼の析出物は主として合金元素のCr，Mo，Fe等からなる炭化物あるいは金属間化合物である。これらの炭化物が析出していないか，あるいは析出していてもCMAによる分析点内で均一に分布している場合にはFig.7-3に示すように合金元素の濃度スペクトルはピーク波高が高く，半価幅が狭いプロファイルとなるが，炭化物が凝集粗大化するに従って各点での濃度値が不均一になることに対応して濃度スペクトルはピーク波高が低く，半価幅の広いプロファイルとなる。従って濃度スペクトルのピーク波高と半価幅から析出物の凝集粗大化の程度を定量的に求めることができる。

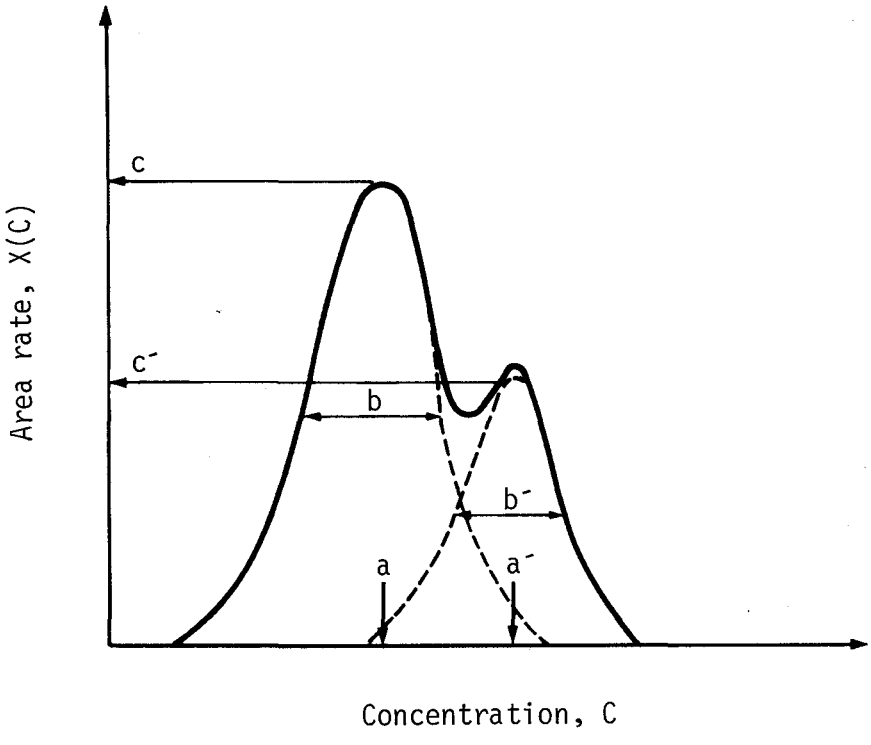
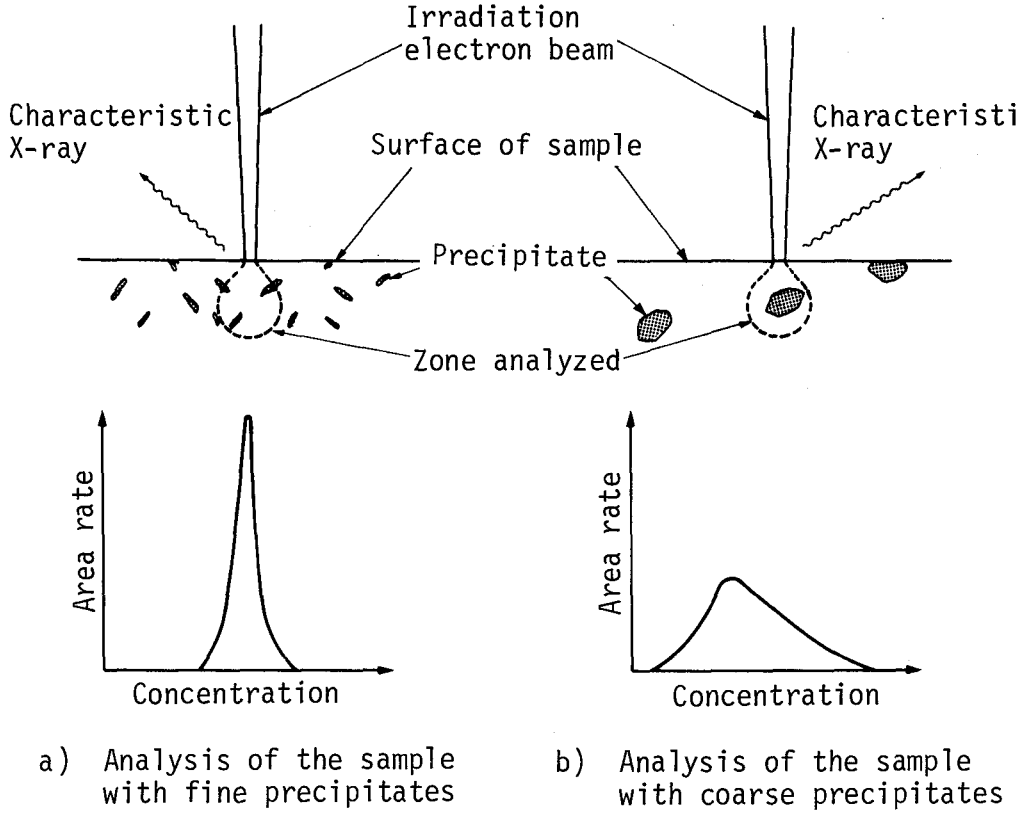


Fig. 7-2 Concentration profile



a) Analysis of the sample with fine precipitates

b) Analysis of the sample with coarse precipitates

Fig. 7-3 CMA analysis of the sample with precipitates

第4節 実験結果および考察

第1項 濃度スペクトル

濃度スペクトルによる濃度の均一性は析出物の分布状態と関係がある。つまり母相内に析出物が析出し，凝集粗大化していくに従ってCMAによる分析領域（μm^3程度）内に析出物の占める割合が各分析点で異なり，析出物を構成する合金元素の濃度スペクトルは不均一になる。従って高温長時間使用材のある合金元素の濃度分布はクリープ強度あるいはクリープ寿命消費と関係があると考えられる。

Fig.7-4およびFig.7-5は供試材20Bの管横断面に電子線を照射し，上記の方法によって求めたCrおよびMo濃度スペクトルであるが，この場合面積率を自然対数により表示した。図中には後述するガウス分布式でピークプロファイルを近似した曲線を測定点とともに図示した。このようにCr濃度スペクトルは3つのスペクトルに分離され，各々二次関数で精度よく近似できた。これは各ピークがそれぞれ(2)式に示すガウス分布型の分布を持つことを示している。

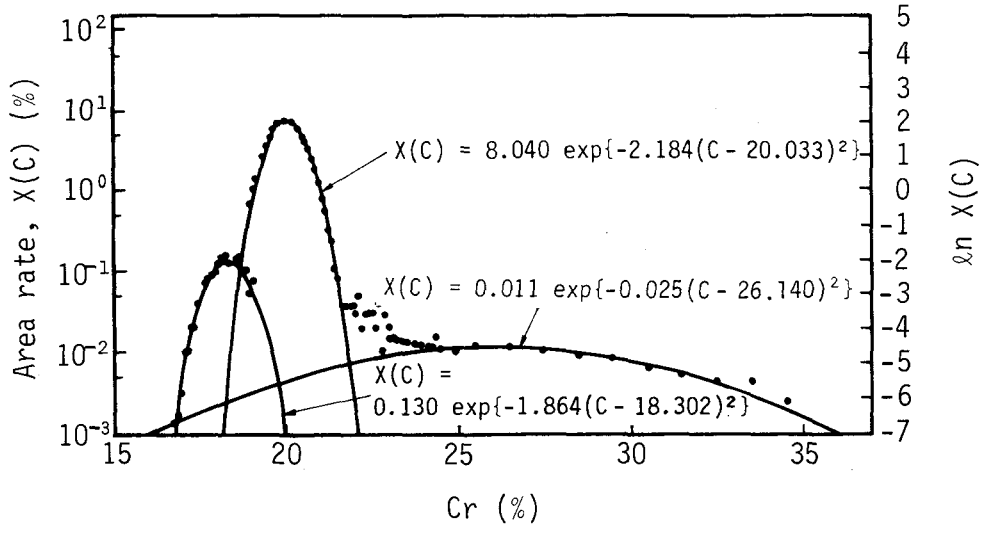


Fig. 7-4 Cr concentration spectra of long term used TP316 steel (20B)

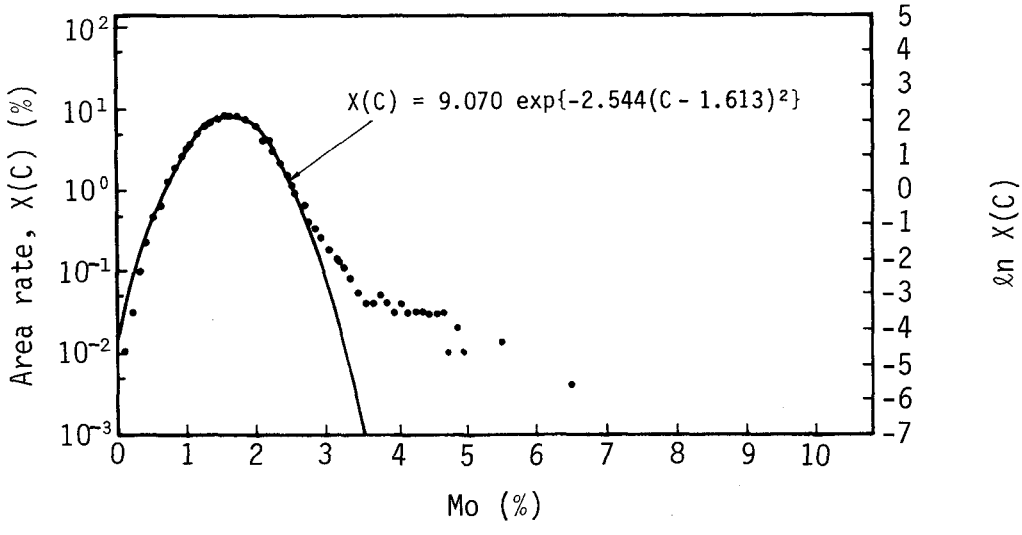


Fig. 7-5 Mo concentration spectra of long term used TP316 steel (20B)

$$X(C) = K_1 \exp\{-K_2(C-Cav)^2\} \quad (2)$$

ここで，X(C)：面積率（％）

C ：濃度（wt％）

Cav：平均濃度（wt％）

Fig.7-4をFig.7-6と比較してみると中央の最も高いピークは母相内の濃度分布，すなわち母相内析出物の分布状況を示すもので，低濃度側のピークは粒界の欠乏層を，また高濃度側のピークは粒界σ相の分布状況と対応することが分る。一方Mo濃度スペクトルについては合金中のMo量がCr量に比べて低く，またMoは特性X線強度が低いために統計誤差が大きくなり，ピークの分離はできなかったが，高濃度側のガウス分布からはずれたスペクトルはσ相によるものと考えられる。

そこでFig.7-7およびFig.7-8に示すようにクリープ破断寿命消費率の異なる供試材，18D，20Bおよび25BについてCrおよびMo濃度分布を自然対数表示し，次に主ピークをガウス分布式で近似し，最小二集法によって各係数値を求めた結果，Table 7-2が得られた。ここで係数K_1は分布の最大値，すなわちピーク波高を示すもので，CrおよびMo濃度スペクトルとも25B，18D，20Bの順に高い値を示した。また係数K_2は分布の分散を示すもので，K_2の値が大きくなる程ピークの分散が小さくなることを示しているが，CrおよびMo濃度スペクトルともK_2は25B，18D，20Bの順に高い値となった。

上述したように主ピークの形状は母相内の析出物の分布状況に依るものであり，主ピークの形状を示すK_1値およびK_2値はいずれもクリープ破断寿命消費率に対応して変化していたことからクリープ破断寿命消費率はCMAによる濃度スペクトルの主ピークを解析することによって求めることができると考えられる。

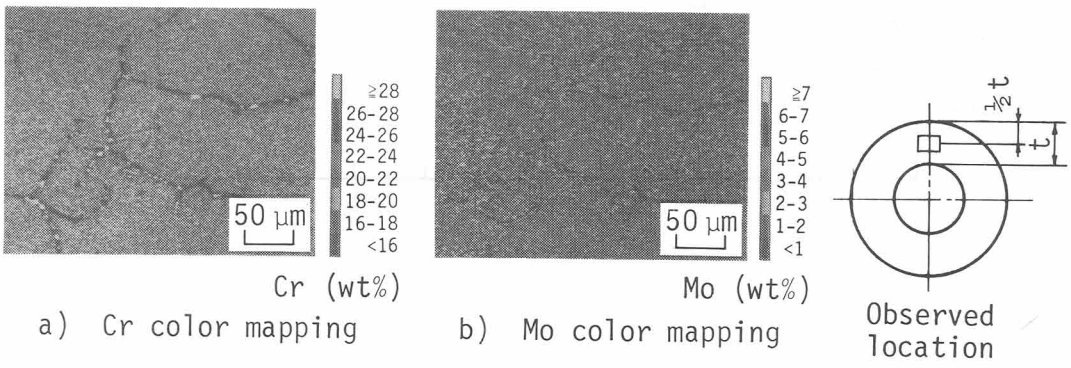


Fig. 7-6 Cr and Mo mapping in long term used TP316 steel (20B)

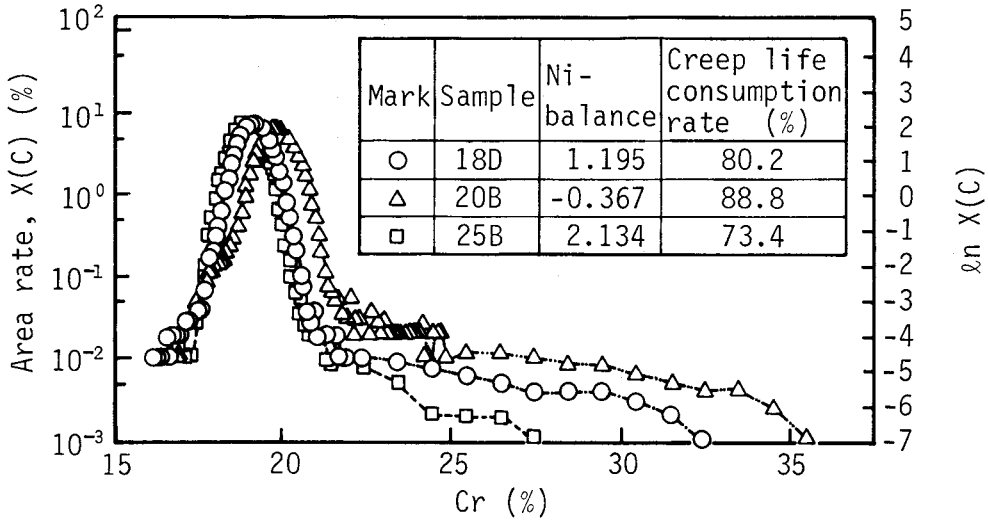


Fig. 7-7 Cr concentration spectra of long term used TP316 steels

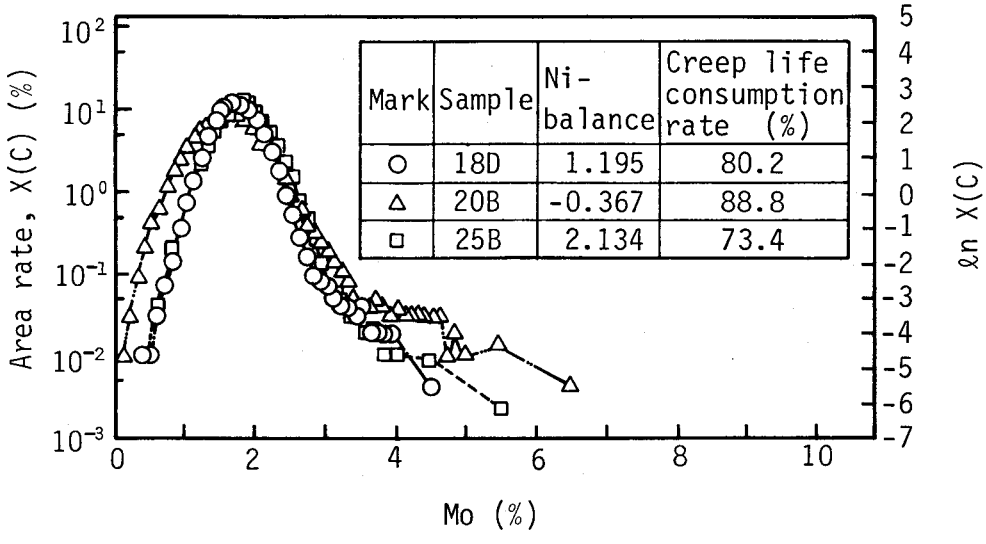


Fig. 7-8 Mo concentration spectra of long term used TP316 steels

Table 7-2 Spectra analysis data for long term used TP316 stainless steels

Sample	Element	Spectra analysis data		
		K_1	K_2	Cav
18D	Cr	8.525	2.463	19.916
	Mo	11.401	5.292	1.925
20B	Cr	8.040	2.184	20.033
	Mo	9.070	2.544	1.613
25B	Cr	8.962	2.551	19.085
	Mo	11.740	5.450	1.856

$$X(C) = K_1 \exp\{-K_2(C - Cav)^2\}$$

where X(C) : Area rate (%)
C : Concentration (wt%)

第2項 σ相の分析

σ相は主にFeとCrとからなる金属間化合物(原子比, Fe:Cr=1:1)であり, 光学顕微鏡組織および抽出レプリカによる透過電子顕微鏡組織で観察されるように数μmにおよぶ粗大な析出物として粒界に析出する。ここではσ相を粒内よりもCr濃度が高い領域あるいは粒子としてCMAによって分析し, 広域表示することを試みた。

CMAによってσ相を含んだ領域を分析したCr濃度は領域の大きさ, すなわち分析面積と電子線の照射電流および電圧によって変化する。そこで電子線の照射電流を0.2μA, また照射電圧を20kVとし, 分析範囲の大きさを変化させてσ相を含む領域のCr濃度を検量線法によって求めたところTable 7-3に示す結果が得られた。この結果からσ相を含む領域から発生する特性X線の統計変動を考慮してσ相におけるCr濃度の下限値を求めると1μm × 1μmの場合24.15wt%(X線取り込み時間, 50msec), 4μm × 5μmの場合22.67wt%(同100msec), 8μm ×10μmの場合20.88wt%(同100msec), 40μm × 50μmの場合20.62wt%(同100msec)となり, 40μm ×50μmの場合には下限値が母相のCr濃度以下になり, σ相の分析が実際上不可能であることが分った。

Fig.7-9は供試材の管横断面に電子線を照射し, 4μm × 5μmの範囲におけるCr濃度の下限値以上の濃度を示す領域がσ相であるとしてその部分を白色で表示(σ相マッピング)したものである。この方法によって広い領域におけるσ相の分布を容易に知ることができる。

Table 7-3 Cr concentration analysis data in the peak profiles from the matrix with σ phase and without σ phase as a function of analyzed range

(wt%)

Analyzed range	with σ phase	without σ phase
1 μm × 1 μm	25.24	20.43
4 μm × 5 μm	23.21	20.63
8 μm × 10 μm	21.42	20.81
40 μm × 50 μm	21.16	20.92

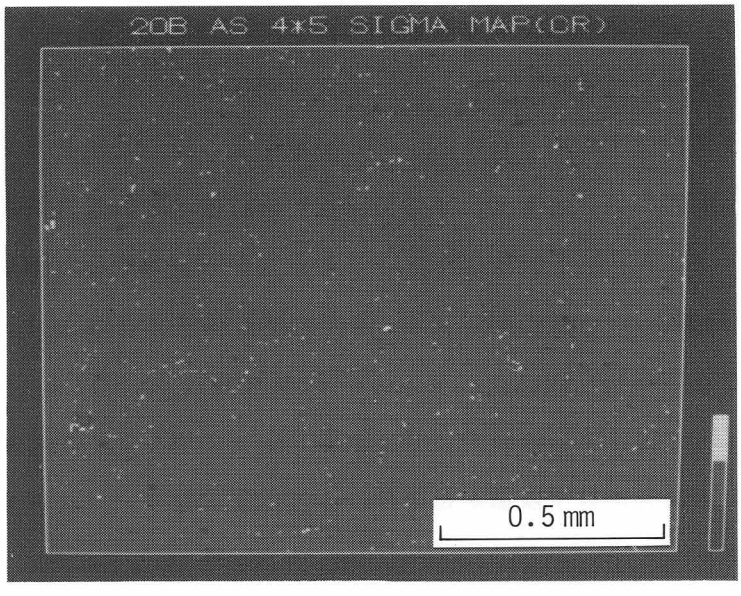


Fig. 7-9 σ phase mapping in wide range for long term used TP316 steel (20B)

第3項　クリープ空孔の広域表示

クリープ空孔の分布状態は一般に走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察されるが，倍率は最小でも500倍が必要であり，クリープ空孔を広域表示することはできない。そこでCMAを用いてクリープ空孔の広域表示を試みた。まずクリープにより外面から生じたき裂の先端部分を供試材とし，その横断面を研磨した。次にその研磨面にX線強度が高く，検出しやすいAℓ元素を含む微細な$Aℓ_2O_3$粒子を溶かした溶剤を噴霧した後乾燥し，表面を軽くバフ研磨して微視き裂やクリープ空孔中に$Aℓ_2O_3$を埋め込ませた。つぎにCMAによってAℓの特性X線強度を測定したところ母相からはX線は発生しなかったのに対し，約3μm以上の直径のクリープ空孔からはX線が発生し，微視き裂やクリープ空孔中のみに$Aℓ_2O_3$が入っていることが確認された。そこでクリープ空孔のない領域からのバックグラウンド強度にその統計変動を加えたバックグラウンド強度の上限値以上のX線強度を有する分析点内にはクリープ空孔が存在するとして，クリープ空孔のマッピングを行なった。その結果Fig.7-10に示すように1.5mm×1.2mmの範囲におけるクリープ空孔の分布状況を知ることができた。この分析範囲は従来のSEMによる観察に比べて著しく広いものであり，CMAによるクリープ空孔の検出および広域表示が可能なことを示している。

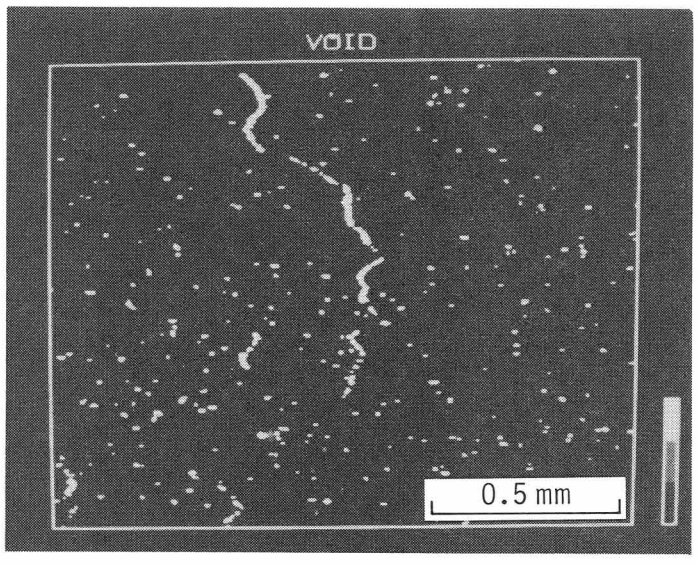


Fig. 7-10　Creep cavities mapping in wide range for long term used TP316 steel (20B)

第４項　組織解析結果とクリープ寿命消費との関係

Fig.7-11は(2)式で表される各供試材の濃度スペクトルにおけるK_1およびK_2とクリープ破断試験から求めた寿命消費率との関係を示したものである。これをみるとピーク波高を示すK_1値およびスペクトルの広がりを示すK_2値とクリープ破断寿命消費率との間には明瞭な関係があることが分り，さらにデータを集積して検量線を作成すればクリープ破断試験を行なわずともCMAの濃度スペクトルを解析することによってクリープ破断寿命消費率を直接推測することができると考えられる。　次に広域マッピングを行なったσ相の面積率を４μm × ５μmの範囲における Cr 濃度の下限値以上の分析点数を全分析点に対する割合として求め，クリープ破断寿命消費率との関係を求めたところFig.7-12に示すようにσ相面積率とクリープ破断寿命消費率との間にも明瞭な関係がみられ，σ相面積率の定量化によっても寿命評価が可能なことが分った。

以上のようにCMAによる損傷劣化に関係する組織状態の定量化は損傷劣化の検出および寿命評価手法として極めて有効なものであると考え，その実用性も高いと判断される。

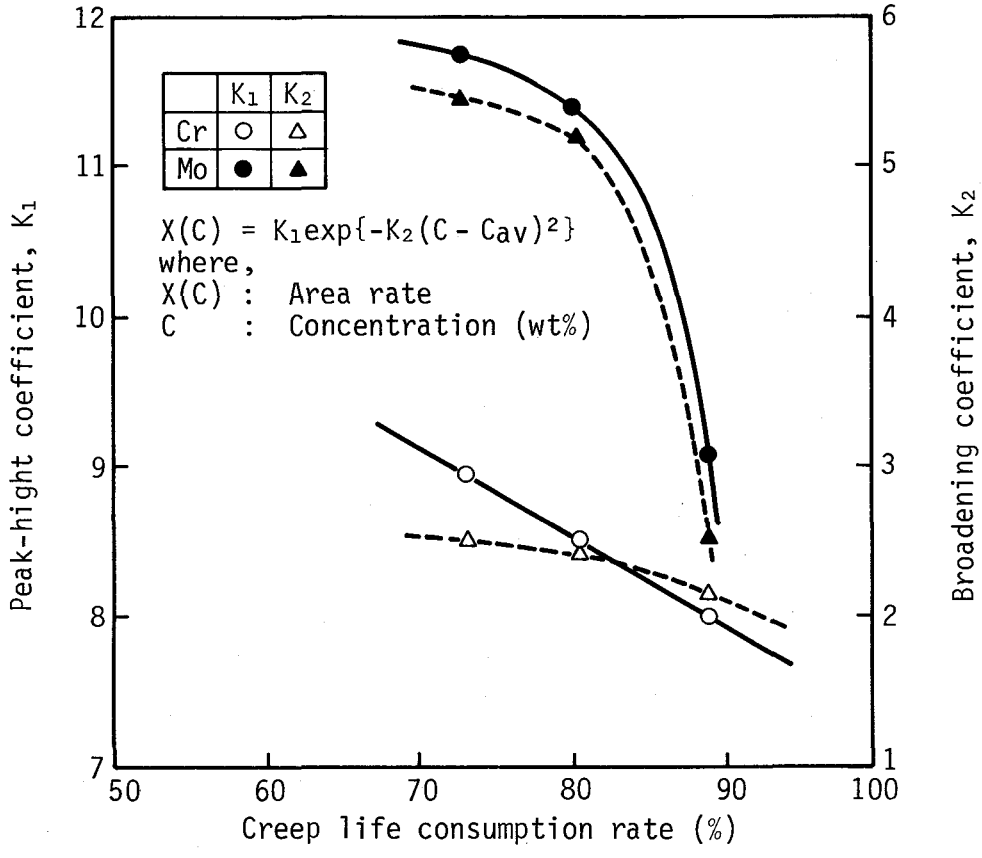


Fig. 7-11　Relation between CMA analysis data and creep life consumption rate

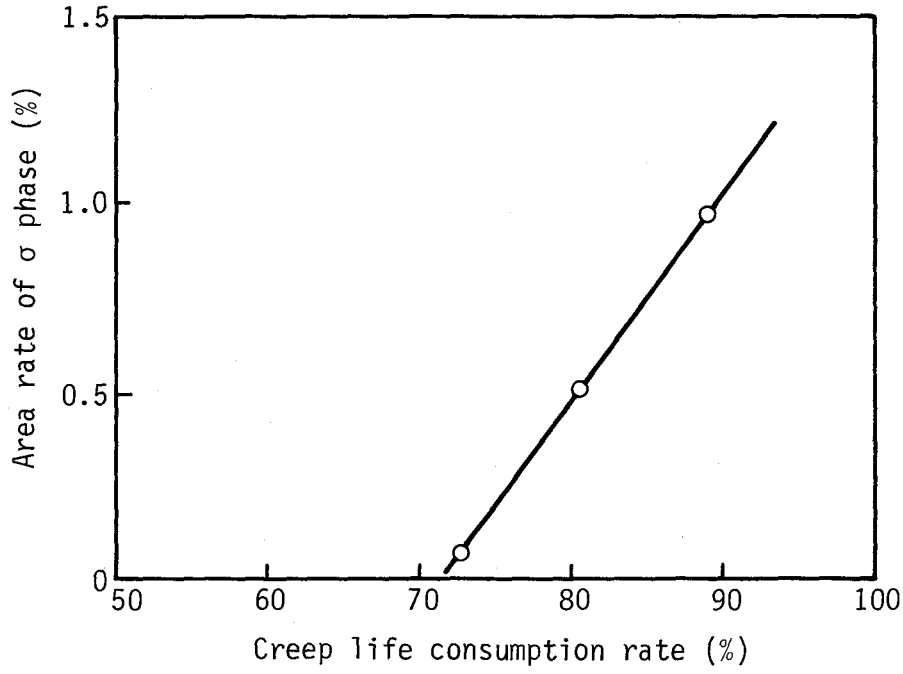


Fig. 7-12 Relation between area rate of σ phase and creep life consumption rate

第4節 結 言

長時間使用された火力発電プラント耐圧部材の損傷劣化状態の定量化について検討するために超高速広域X線マイクロアナライザー(CMA)を用いた組織解析手法を開発し，その応用のために米国フィラデルフィア電力エディストン1号機で長時間使用されたTP316型オーステナイト鋼のクリープ破断寿命消費率が異なる3種の供試材を用いて組織状態の定量化とそれによる寿命評価について検討を行なった。得られた結果は次のとおりである。すなわち，

(1) 長時間使用材の寿命消費は組織変化と深く関係しており，金属組織の変化にともなう合金元素濃度の分布状態をCMAによって濃度スペクトルとして表わし，そのピーク波高および半価幅を求めることによってクリープ破断寿命消費率と対応付けることができた。

(2) TP316型オーステナイト鋼の場合，クリープ破断寿命消費率が大きい供試材ほどCrおよびMoの濃度分布が不均一になり，Cr濃度スペクトルは母相，Cr欠乏相およびσ相を表わす3つのピークを持つスペクトルから構成されていることが分った。またCMAによってσ相およびクリープ空孔の分布を広域表示することが出来，σ相の面積率とクリープ破断寿命消費率とを対比させることができた。

参考文献

1) F. Masuyama, K. Setoguchi, H. Haneda and F. Nanjo : Trans. ASME, J. Pressure Vessel Technology, 107(1985),260

2) J. E. Bynum, F. V. Ellis, W. F. Siddall, M. H. Raffee, T. Daikoku, H, Haneda and J. F. DeLong : Proc. American Power Conf., 46(1984),300

3) F. Masuyama, N. Nishimura and H. Haneda : EPRI The 1st Int. Conf. Improved Coal-Fired Power Plants, Palo Alto, California, Nov.19-21,(1986)

4) I. Taguchi and H. Hamada : Analytical Sciences, 119(1985),1

5) 羽田壽夫，蓙　聡樹，志田担也，村田正義，増山不二光，川野　始，金子祥三，林　興一郎：火力原子力発電，37(1986),271.

第8章　損傷劣化の検出と寿命評価の検討

第1節　緒　　言

高温で長時間使用された耐圧部材のクリープ損傷は空孔やき裂などの機械的損傷と組織変化に起因する冶金的損傷からなることを実機使用材のクリープ損傷挙動の検討を行なった第4章において述べた。このうち機械的損傷はレプリカ法などにより容易に検出でき[1)]，その程度も空孔およびき裂の大きさ，形態から評価が可能である[2)]。これに対して冶金的損傷はオーステナイト鋼におけるσ相の析出あるいはCrMo鋼における炭化物の種類や形態の変化であり，それを定量化するのは一般に困難である。しかし前章で述べたように超高速広域X線マイクロアナライザー(Computer-aided X-ray Micro Analyser，以下CMAと呼ぶ)を用いることにより，組織の状態を定量化し，クリープ破断寿命消費と対応付けることが可能なことを長時間使用されたTP316型オーステナイト鋼によって確認した[3)]。そこでこの手法は損傷劣化検出法として実用性の高いものと考えられたので，発電用耐熱鋼として実用面から最も重要な材料である2¼Cr-1Mo鋼に本手法を適用し，損傷劣化の検出と寿命評価を行なうことにした[4)]。

第2節　供試材および実験方法

供試材は火力発電用ボイラで過熱器管異材溶接継手(2¼Cr-1Mo鋼とTP321Hとの被覆アーク溶接継手，溶接材料：D309，予熱温度：200℃，後熱処理温度715℃)として560～590℃の温度で約90,000h使用された4種の2¼Cr-1Mo鋼であり，その化学成分をTable 8-1に示す。供試材の化学成分には大きな差異はみられず，後述する特性に対し化学成分の差異を考慮する必要はないと考えられる。

Table 8-1　Chemical composition of test samples

(wt%)

Samples	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
A	0.11	0.36	0.45	0.016	0.012	2.12	0.92
B	0.13	0.29	0.46	0.012	0.012	2.12	0.96
C	0.11	0.36	0.43	0.015	0.009	2.14	0.97
D	0.12	0.31	0.42	0.011	0.013	2.12	0.94

供試材はその組織変化を調査する以外にクリープ破断試験を実施し，クリープ破断寿命消費率を求めた。Fig.8-1に組織調査試験片およびクリープ破断試験片の採取要領を示すが，クリープ破断試験片においては2¼Cr-1Mo鋼の溶接熱影響部が試験片の中央になるようにした。

異材溶接継手にはオーステナイト鋼とCrMo鋼の熱膨張係数の差に起因する熱応力が繰返し作用し，それによってCrMo鋼の溶接熱影響部にクリープ損傷が蓄積していくが，この損傷の程度は溶接熱影響部の位置によって差異がある。そこでクリープ破断試験の結果，最も寿命消費が大きかった供試材Dについてその溶接継手の形状をもとにメッシュを細かく区切って，有限要素法による応力解析を行ない，その結果にもとづいて各メッシュ内の寿命消費率をクリープ疲労寿命消費則[5]（損傷解析）によって求めた。従って，ここではクリープ破断寿命と損傷解析によって2種類の寿命消費率が求められるが，クリープ破断試験による値が真の寿命消費率と考えられる。そこでクリープ破断試験によって求めた寿命消費率と損傷解析によって求めた寿命消費率を組織解析結果と対比させ，組織解析による寿命推定の精度について検討を行なった。

組織解析の方法は前章で述べたと同様であり，CMAによるCrおよびMoの濃度スペクトルの解析を行ない炭化物の解析とクリープ空孔の分布状況の調査を行なった。なお，CMAによる解析では後述するように主ピークプロファイルの他にTP316オーステナイト鋼ではみられなかったMo濃度スペクトルの高濃度側プロファイルの解析も行なった。

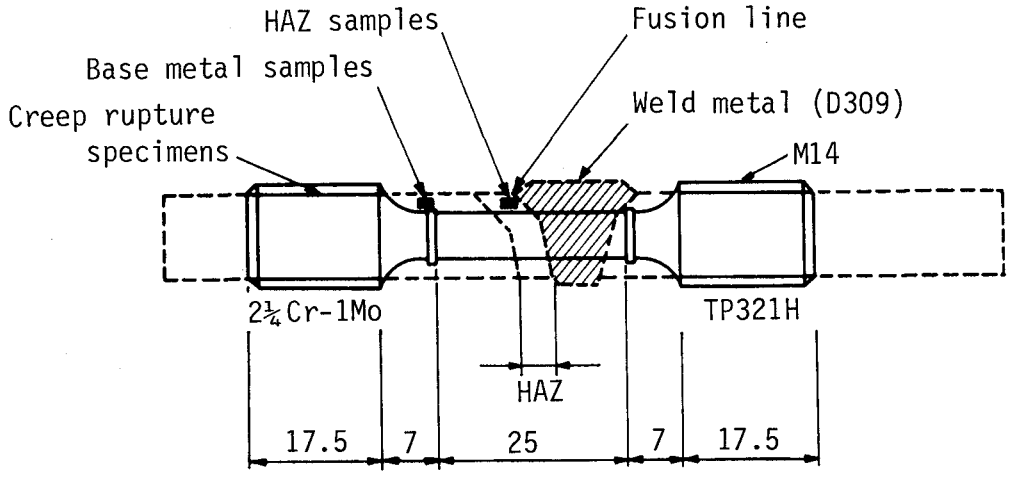


Fig. 8-1 Tested dissimilar metal weldment cross-section showing sample location

第3節　実験結果

第1項　クリープ破断寿命消費率

Fig.8-2 に各供試材のクリープ破断試験結果をラーソン・ミラーパラメータで整理して示す。この中には未使用の溶接継手から Fig.8-1 に示したと同じ要領で採取した試験片のクリープ破断試験結果もあわせて示した。長時間使用材の破断位置はいずれも熱影響部であり，その強度は未使用材のそれに比べ応力の大小によらずほぼ同じ割合で低下した。そこで600℃，8kgf/mm²の条件における各供試材のクリープ破断寿命消費率を未使用材の強度に対比させて求めた結果は次のとおりであった。すなわち供試材A:63.0%，供試材B:69.9%，供試材C:79.9%および供試材D:88.2%であった。

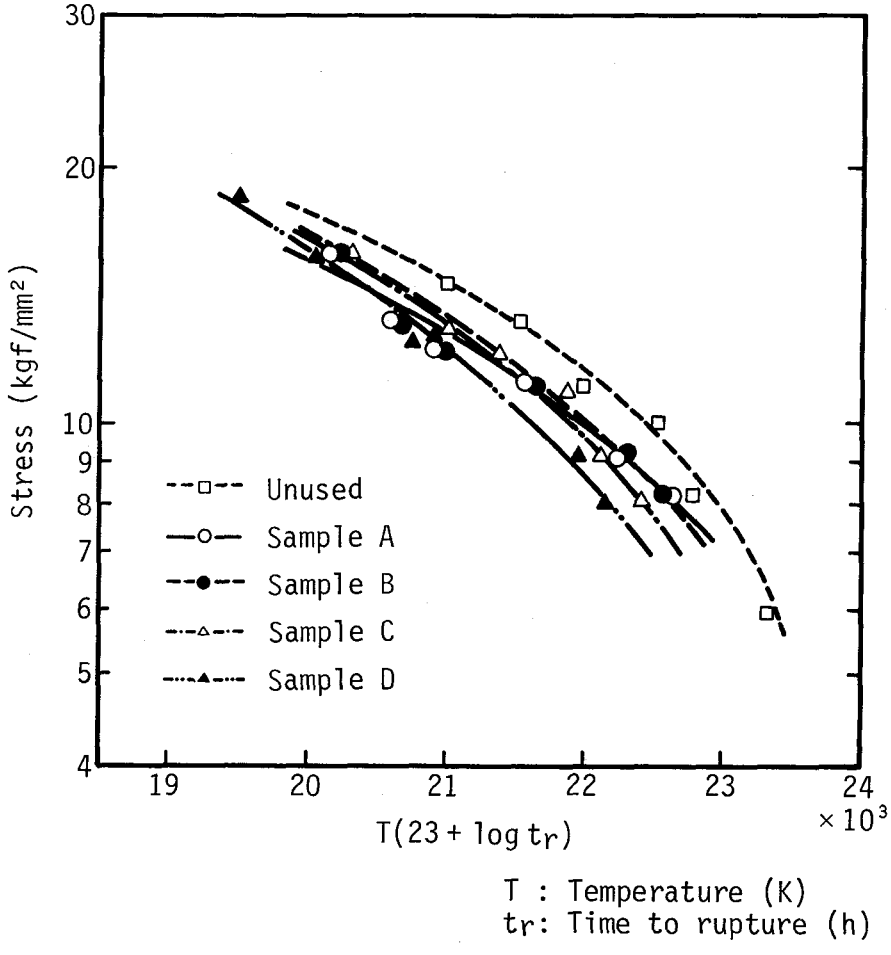


Fig. 8-2　Creep rupture properties of test samples

第２項　クリープ疲労損傷率

Fig.8-3 はオーステナイト鋼と2¼ Cr-1Mo鋼との熱膨張係数の差に起因する熱応力が発停の毎に2¼ Cr-1Mo鋼の熱影響部に負荷し，高温使用中に応力緩和過程でクリープ損傷が繰返し蓄積するとして求めたクリープ損傷度を示したものであるが，損傷の程度は溶接境界近傍において大きく，管内面側，管外面側および管厚中央の順であった。また損傷の程度は溶接境界から離れる程小さくなった。

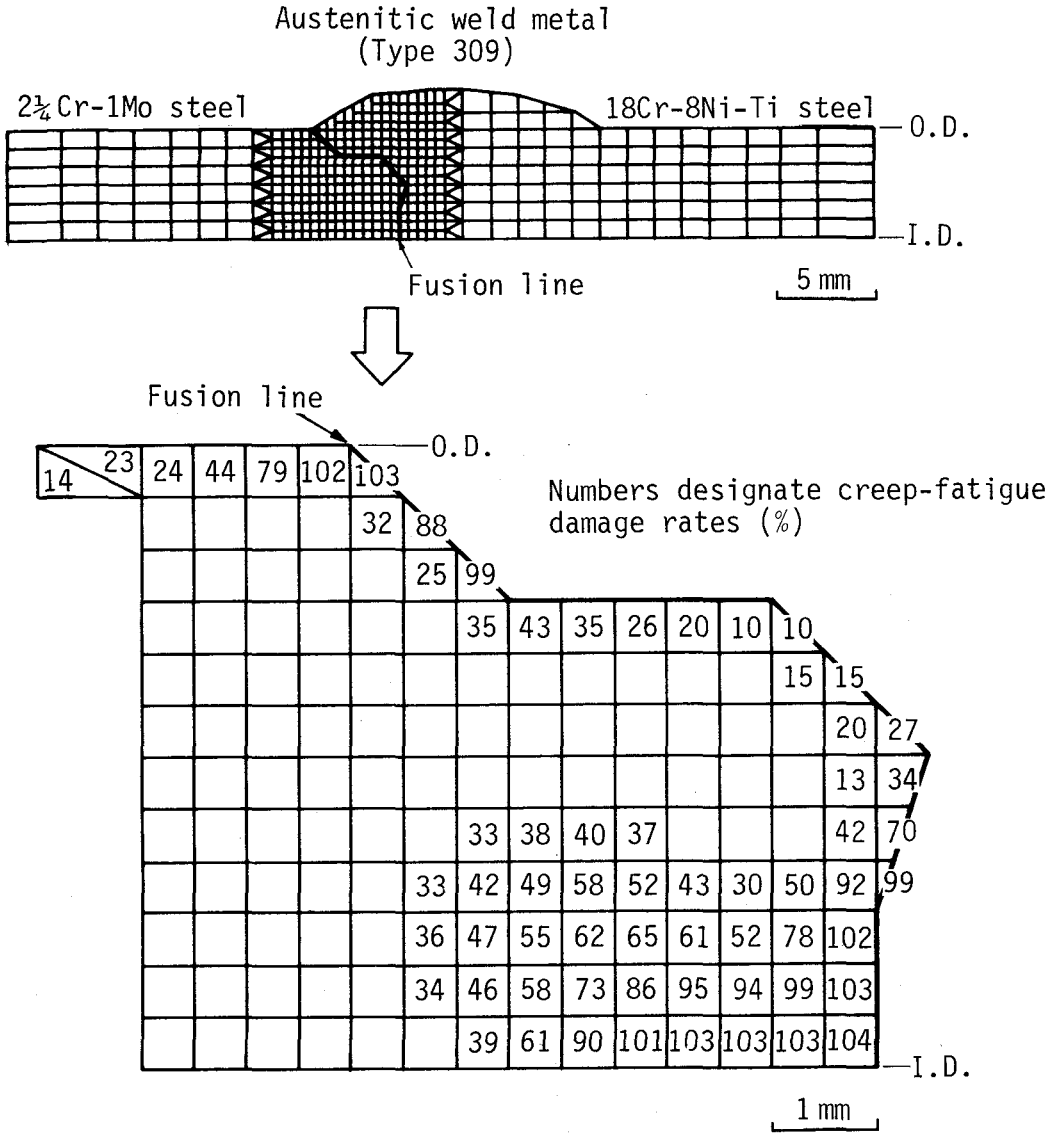


Fig. 8-3 Distribution of creep-fatigue damage rate calculated in dissimilar metal weld joint

第3項　組織解析

(1) 合金元素濃度分布

Fig.8-4 はCrおよびMoの濃度スペクトルを供試材Aについて求めたものである。CrおよびMoの濃度スペクトルの主ピークはいずれもガウス分布で近似されたが，これらは母相における濃度分布を示すものと考えられる。また2¼Cr-1Mo鋼の公称組成よりも高濃度側のスペクトルは析出物の分布状況およびその大きさに対応する濃度分布を示すと考えられる。

ところでこのような濃度スペクトルの変化は供試材の寿命消費率の大小に関係していると考えられるので，Fig.8-5 および Fig.8-6 に示すように寿命消費率の異なる各供試材の濃度スペクトルを比較することにした。まずスペクトル全体から母相から得られたスペクトルを分離

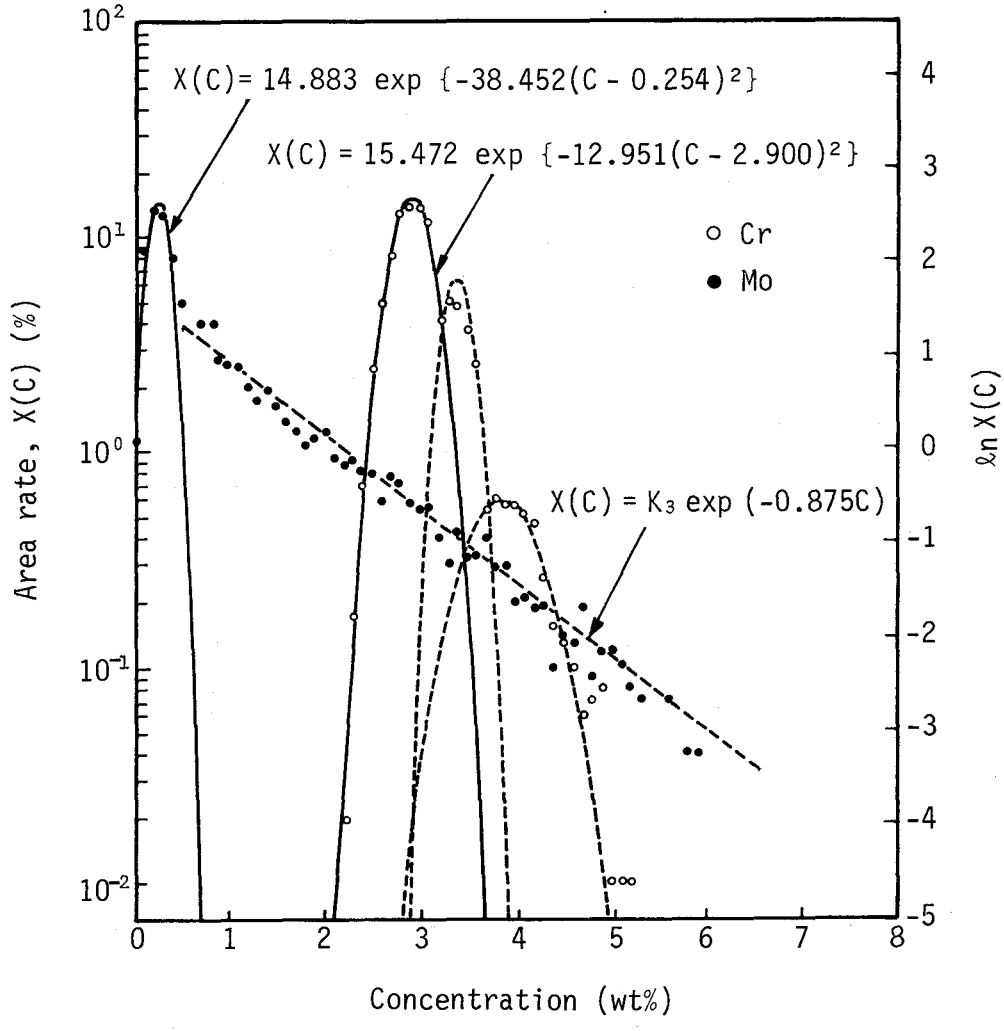


Fig. 8-4　Cr and Mo concentration spectra of long term used 2¼Cr-1Mo steel (Sample A)

し，(1)式に示したガウス分布曲線の式における係数を最小二乗法によって求めた。ここで係数K_1はスペクトルのピーク高さを表わし，K_2はピークプロファイルの幅を表わすもので，半価幅bと(2)式の関係がある。

$$X(C) = K_1 \exp\{-K_2(C-Cav)^2\} \quad (1)$$

$$b = 2\sqrt{\frac{\ell n 2}{K_2}} \quad (2)$$

ここで，

X(C)：面積率（%）

C ：濃度（wt%）

b ：半価幅

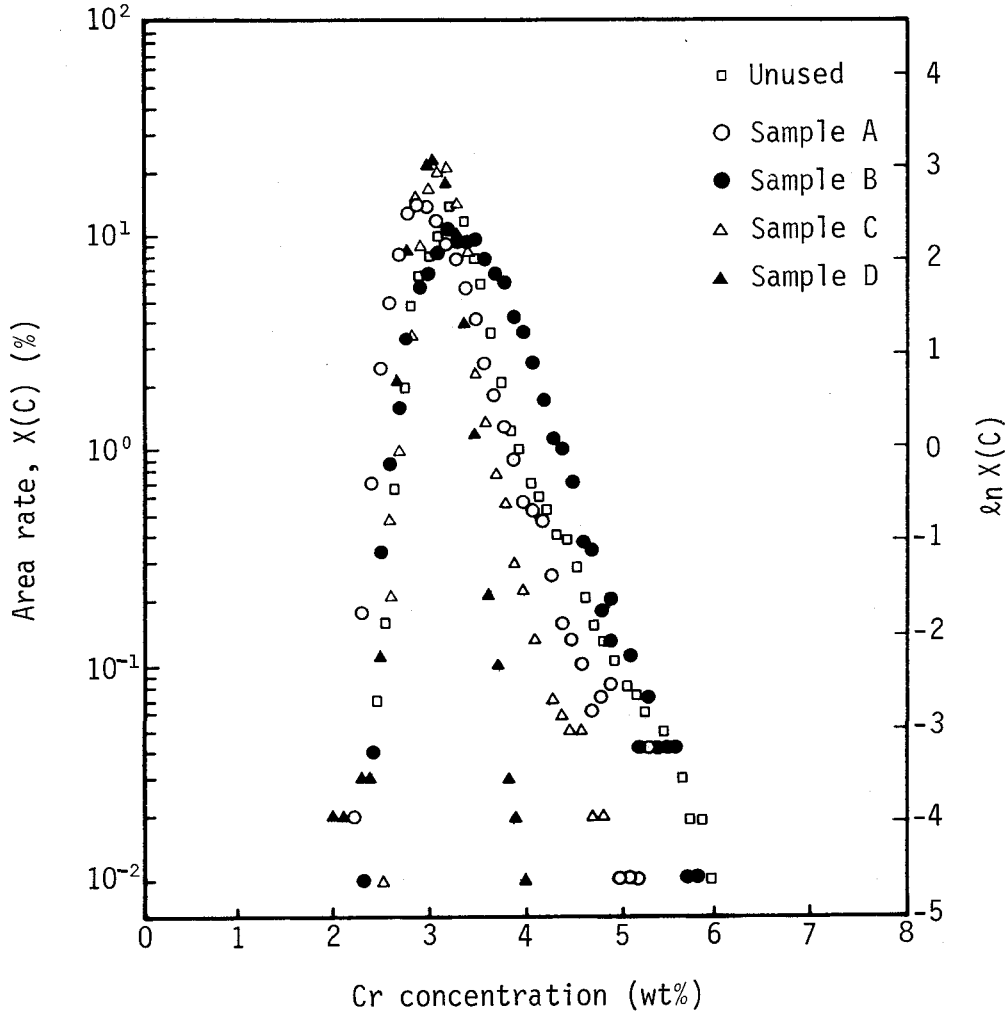


Fig. 8-5 Cr concentration spectra of long term used 2¼Cr-1Mo steels

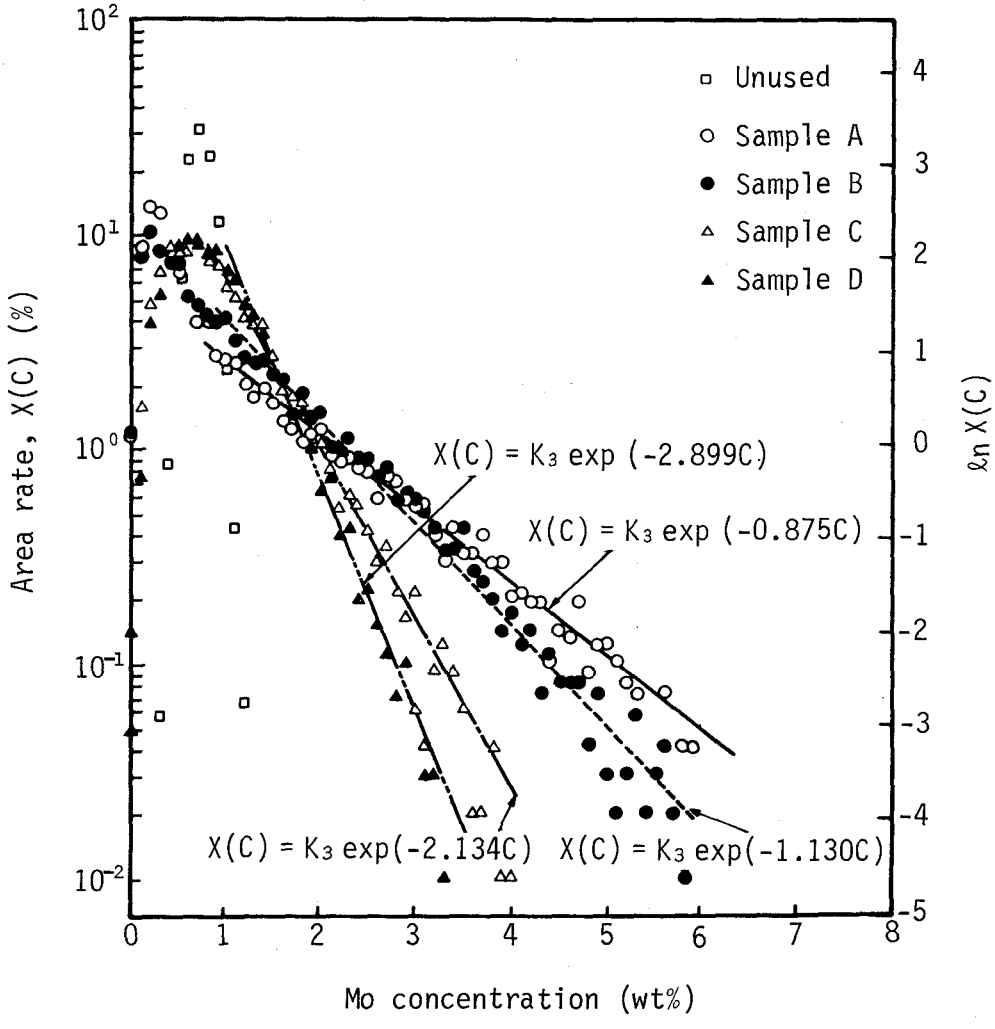


Fig. 8-6 Mo concentration spectra of long term used 2¼Cr-1Mo steels

一方濃度スペクトルの高濃度側のプロファイルは析出物の大きさと分布状態に関係していると考えられるが，ここには明瞭なピークはみられず，Mo濃度スペクトルの高濃度側の面積率は対数減衰的に減少していることが分った。この減衰率が小さいことは析出物が粗大な状態にあることを示していると考えられ，寿命消費の大小と関係があるとみられたので，このプロファ

イルを(3)式に示す直線で近似し，最小二乗法によって対数減衰率λを求めるこにした。

$$X(C) = K_3 \exp(-\lambda C) \qquad (3)$$

ここで，

X(C)：面積率（％）

C ：濃度（wt％）

λ：対数減衰率（1/wt％）

そこでFig.8-5およびFig.8-6に示したそれぞれ寿命消費率の異なる供試材におけるCrおよびMo濃度スペクトルに対して主ピークを(1)式のガウス分布で，またMoの高濃度側のプロファイルを(3)式で近似し，それぞれの係数を最小二乗法によって求めた。Table 8-2はスペクトルの解析結果をまとめて示す。ここに示すように寿命消費率によって係数K_1およびK_2と対数減衰率λには一定の変化がみられた。

Table 8-2 Spectra analysis data for test samples

Samples	Element	Spectra analysis data			
		K_1	K_2	Cav	λ
A	Cr	15.472	12.951	2.900	-
	Mo	14.883	38.452	0.254	0.875
B	Cr	14.689	10.243	3.309	-
	Mo	9.865	24.268	0.230	1.130
C	Cr	20.742	15.362	3.073	-
	Mo	9.650	5.212	0.715	2.134
D	Cr	22.902	16.644	3.022	-
	Mo	9.034	6.520	0.676	2.899

$X(C) = K_1\exp\{-K_2(C - Cav)^2\}$ for peak profile of Cr and Mo spectra

$X(C) = K_3\exp(-\lambda C)$ for slope profile of Mo spectra

where

X(C) : Area rate (%)
C : Concentration (wt%)
Cav : Average concentration (wt%)
λ : Logarithmic decrement (1/wt%)

(2) 炭化物の分布状況

CMAによって合金元素の濃度分布を調査した結果，寿命消費率は炭化物の分布状況および大きさに大きく関係していることが明らかになったので，各供試材について抽出レプリカによる炭化物の観察を行なった。

Fig.8-7 は各供試材の熱影響部から採取した抽出レプリカの透過電子顕微鏡組織である。未使用材では焼戻しマルテンサイトラス境界に棒状のM_7C_3および $M_{23}C_6$が生成していたが，長時間使用によって炭化物は球状化し，炭化物のほとんどが M_6Cに変化していることがエネルギー分散分光分析器(EDS)による分析および電子線回折の結果から明らかになった。

Fig.8-8 はクリープ破断寿命消費率と炭化物の種類の相対比との関係を概念的に示したものであるが，このように寿命消費率が大きくなる程 Fe，Crを主体にした $M_{23}C_6$とM_7C_3が減少し，Moを主体とした M_6C が増加する傾向にある。

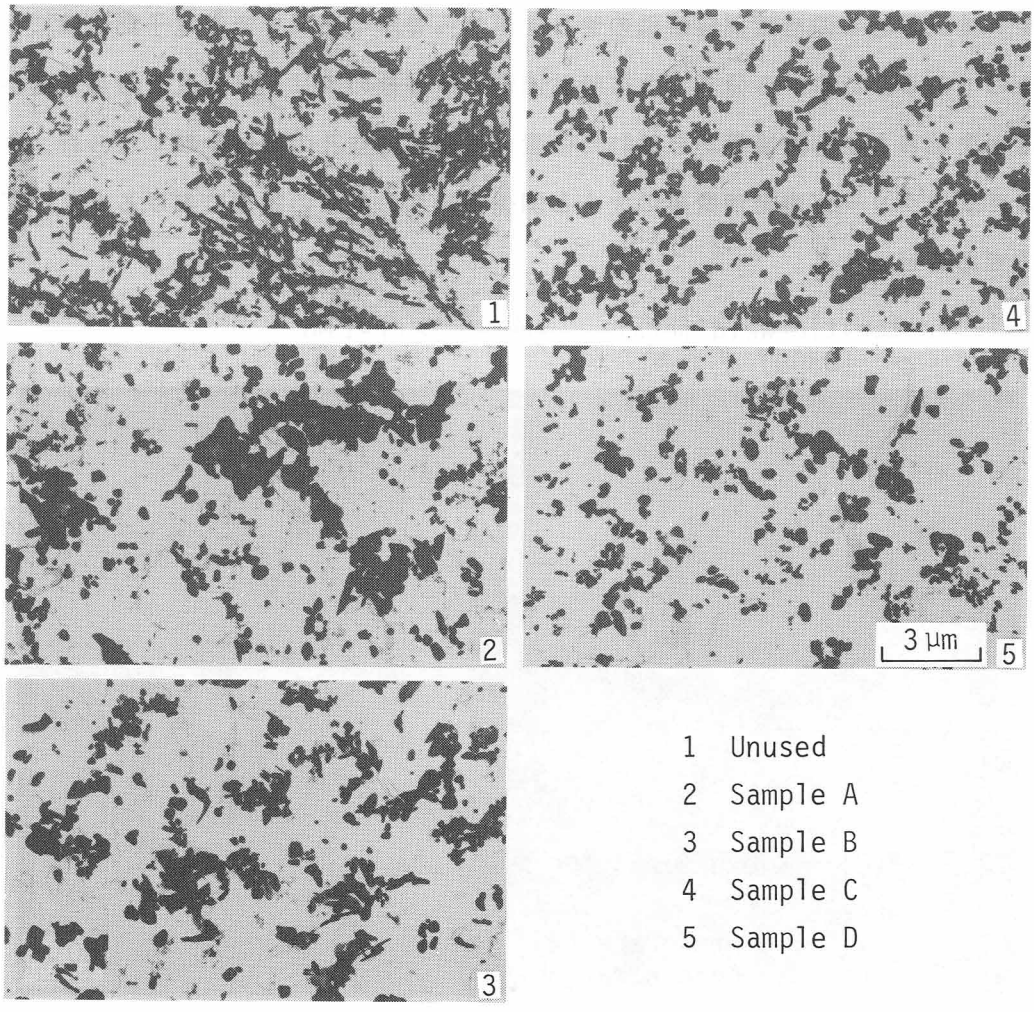


Fig. 8-7 Transmission electron micrographs of extraction replica films with precipitates

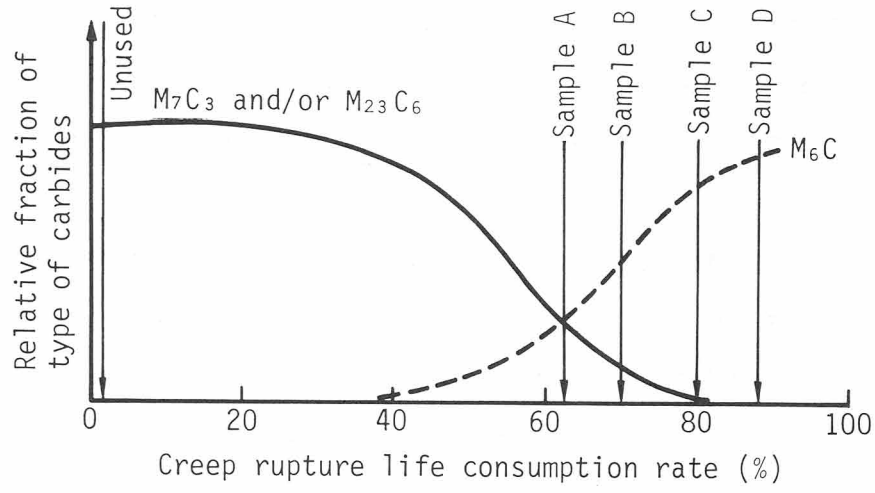


Fig. 8-8 Relation between relative fraction of type of carbides and creep rupture life consumption rate

(3) クリープ空孔

Fig.8-9 は供試材 D の溶接部縦断面の管外面側から管厚中央部を走査電子顕微鏡によって観察したものである。これから分るように管外面側には多数のクリープ空孔と微小き裂が観察され，管厚中央部および溶接境界から離れた位置においては空孔の数は少なくなった。従ってこの空孔の密度はクリープ寿命消費率の大小と関係があり，寿命の後期におけるクリープ損傷の検出因子であるといえる。

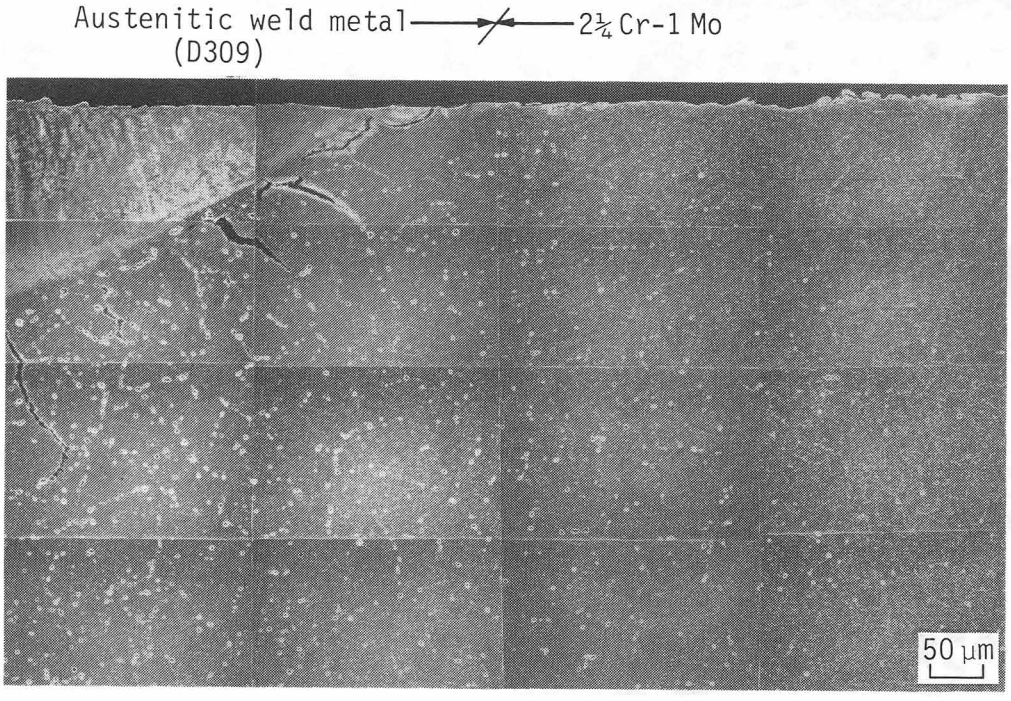


Fig. 8-9 Creep cavities distribution in dissimilar metal welded joint

第４節　考　　察

第１項　組織および合金元素濃度の変化と寿命消費との関係

Fig.8-10はピーク高さ係数K_1とクリープ破断試験および損傷解析によって求めた寿命消費率との関係を示したものである。Cr濃度スペクトルの主ピークにおける係数K_1は寿命消費率が大きくなる程高くなったが，これはCrを多く含む$M_{23}C_6$およびM_7C_3炭化物が少なくなっていることを示していると考えられる。またMo濃度スペクトルの主ピークにおける係数K_1は寿命消費率が大きくなる程低くなったが，これは寿命消費率が大きくなるに従い，Moを多く含むM_6C炭化物が増加していることを示すと考えられる。これらのことから2¼Cr-1Mo鋼の熱影響部におけるクリープ寿命消費は炭化物の種類が$M_{23}C_6$およびM_7C_3炭化物からM_6C炭化物に変化することと関係があると考えられる。

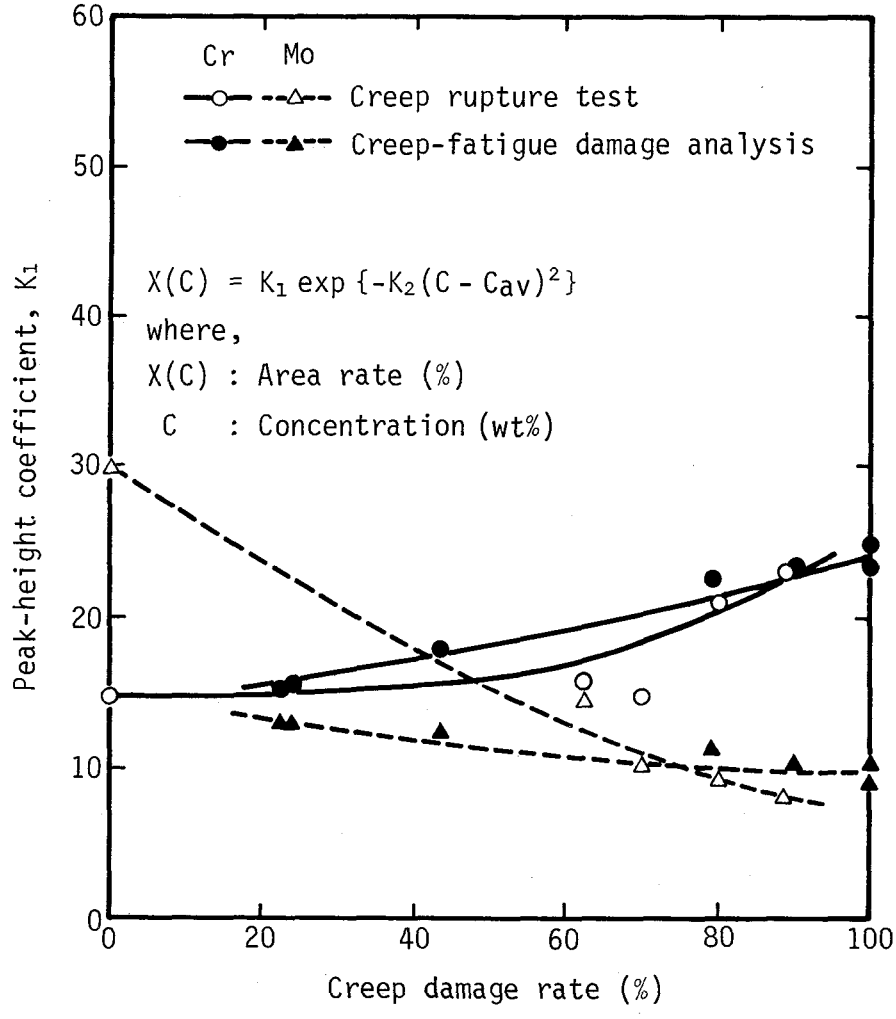


Fig. 8-10　Relation between CMA analysis data, peak-high coefficient K_1 of Cr and Mo spectra and creep damage rate

Fig.8-11はピーク幅係数K_2とクリープ破断試験および損傷解析によって求めた寿命消費率との関係を示したものである。Cr濃度スペクトルの主ピークにおける係数K_2は寿命消費率に対して大きな変化がみられなかったが，寿命消費率が約60%以上になるとK_2の値が大きくなる傾向が認められた。一方Mo濃度スペクトルの主ピークにおける係数K_2はクリープ破断寿命消費率に対して大きな変化を示し，寿命消費率が大きくなる程急激に低下する傾向がみられた。すなわち，Cr濃度スペクトルはピーク高さが高く，幅が狭い形状となり，Mo濃度スペクトルはピーク高さが低く，幅が広い形状に変化していることを示しているが，これはCrを多く含む$M_{23}C_6$およびM_7C_3が減少する一方でMoを多く含むM_6Cが増加していることを意味している。

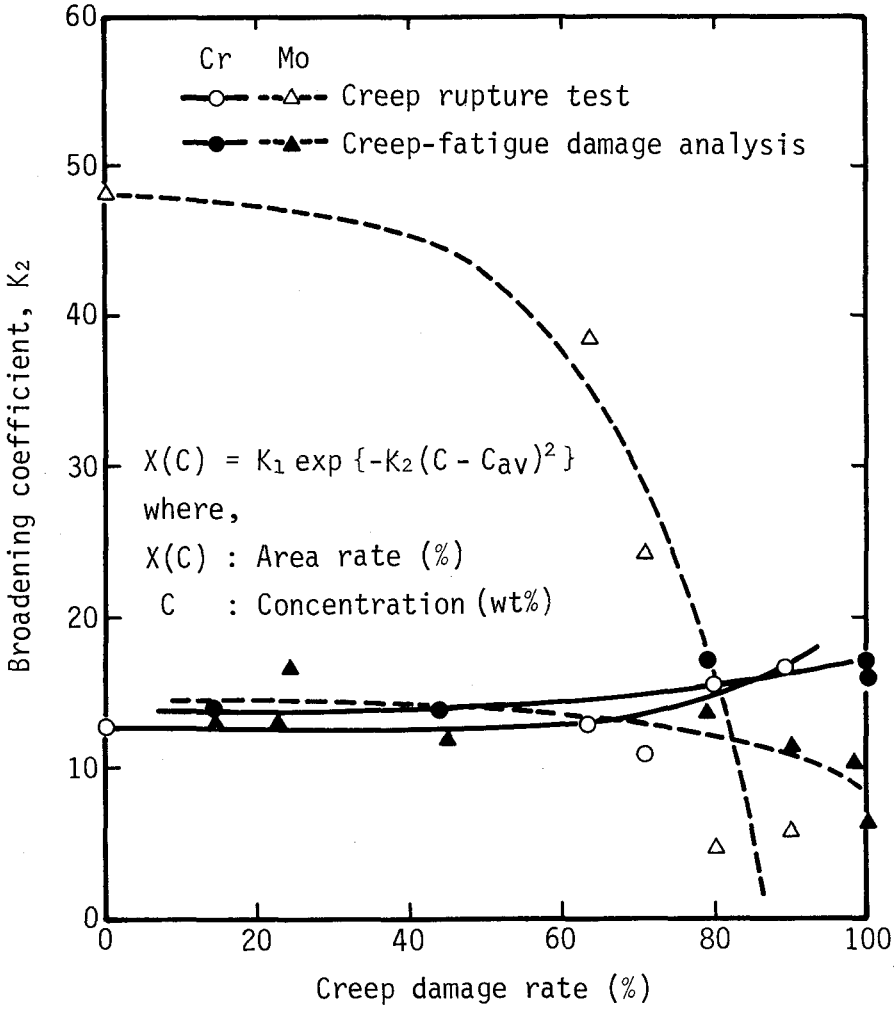


Fig. 8-11 Relation between CMA analysis data, broadening coefficient K_2 of Cr and Mo spectra and creep damage rate

Fig.8-12はMo濃度スペクトルの高濃度側プロファイルの対数減衰率λとクリープ寿命消費率との関係を示したものである。対数減衰率はいずれの寿命消費推定法によってもほぼ同じ範囲の値を示したが，損傷解析による寿命消費率の値はクリープ破断試験によって求めた値より広い範囲に変化し，誤差が大きいと考えられる。また高濃度側プロファイルの対数減衰率は炭化物の分布状況と大きさに関係しているのでクリープ破断強度の低下は $M_{23}C_6$ および M_7C_3 から M_6C への変化と炭化物の大きさの均一化によるものと考えられる。

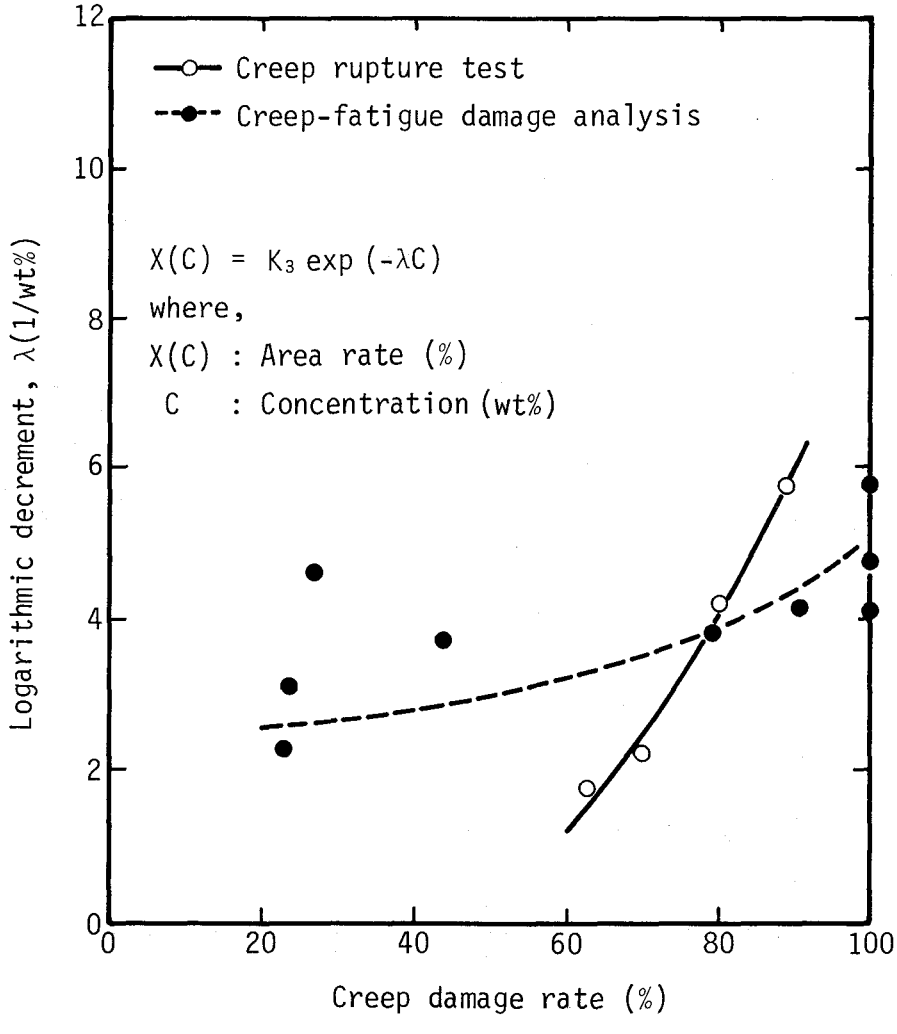


Fig. 8-12 Relation between CMA analysis data, logarithmic decrement λ for slope profile of Mo spectra and creep damage rate

次にクリープ破断寿命消費率と析出物形態の変化との関係を明確にするために，各供試材の粒界に存在する炭化物の粒界方向の長さとそれに直角方向の長さの比，すなわちアスペクト比を炭化物の球状化率として求め，寿命消費率と対比させた。測定結果をFig.8-13に示すが，炭化物の球状化率は寿命消費率の大小によって顕著に変化し，寿命消費率が大きい程増大した。これから炭化物の球状化は大きさの均一化とともにクリープ破断強度の低下に影響を及ぼすことが分る。 Fig.8-14は単位面積当りのクリープ空孔数，すなわちクリープ空孔密度と寿命消費率との関係を示すものである。クリープ空孔密度は損傷解析によって求めた寿命消費率の20％から 100％までの広い範囲に変化しているのに対し，クリープ破断試験による場合，寿命消費率の70％以上においてその値が求められ，それより小さい寿命消費率では空孔は検出されなかった。

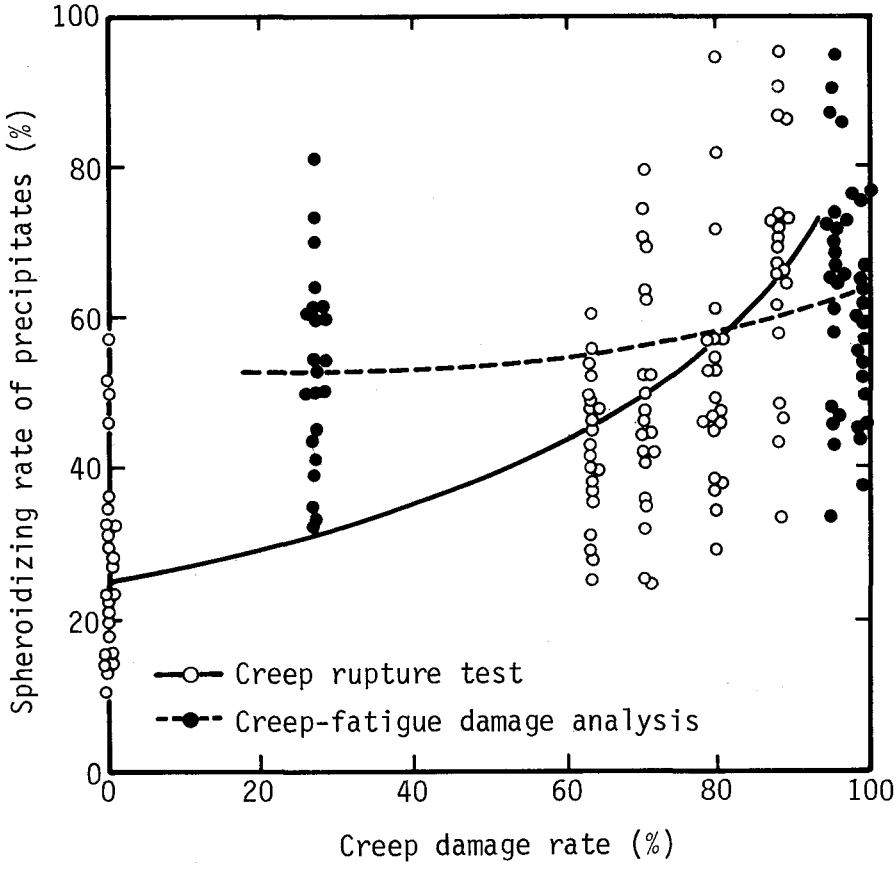


Fig. 8-13 Relation between spheroidizing rate of precipitates and creep damage rate

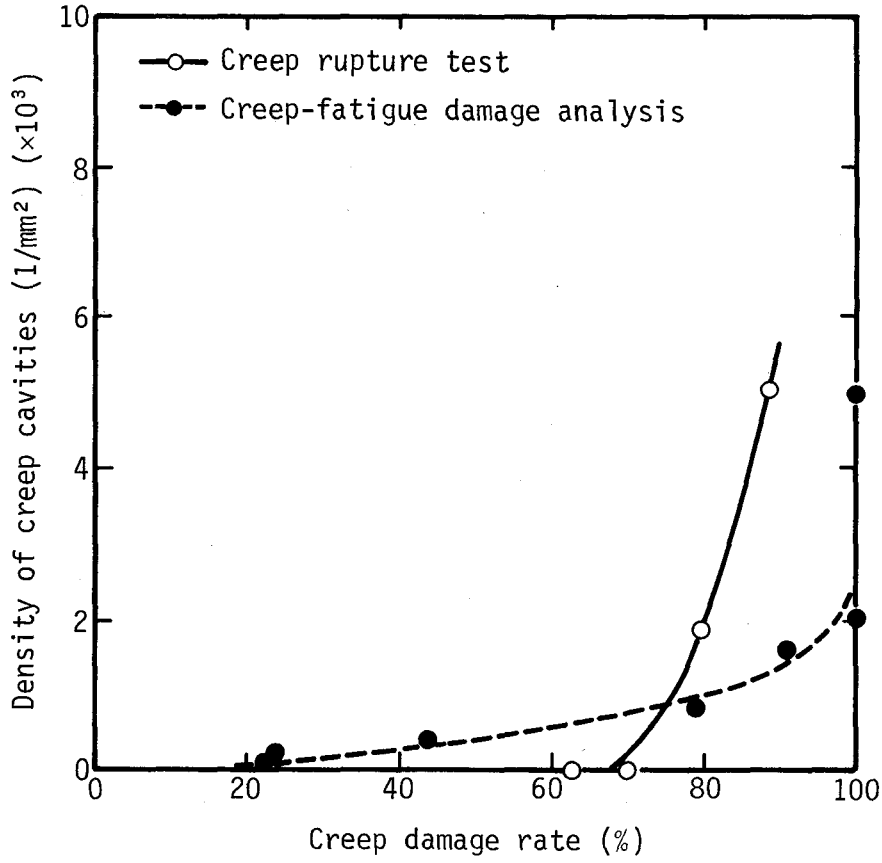


Fig. 8-14 Relation between density of creep cavities and creep damage rate

第２項　金属組織学的手法による寿命評価の精度と実用性

前述のように定量化した合金元素濃度分布および組織の変化，例えば濃度スペクトル，炭化物の球状化率およびクリープ空孔密度はクリープ寿命消費に関係した重要な因子であり，これらはクリープ破断試験によって求めた寿命消費率と良い対応を示すことが明らかにされた。

Fig.8-15はMo濃度スペクトルの高濃度側プロファイルの対数減衰率および炭化物の球状化率と損傷解析およびクリープ破断試験によって求めた寿命消費率との関係を示したものである。これから対数減衰率と炭化物の球状化率はほぼ同様の傾向を示すのに対し，損傷解析による寿命消費率はクリープ破断試験で求めた寿命消費率と大きな差異がみられ，クリープ破断試験に

よる寿命消費率に比べてかなり大きな広がりを示した。またクリープ空孔密度との対比でも損傷解析の結果は通常クリープ空孔の生成はないとされる約20%の低い値でもクリープ空孔が発生することになった。従ってこれらのことから損傷解析による寿命推定はかなり大きなバラツキを含んでいるとみられるのに対し，組織解析結果はクリープ破断試験によって求めた寿命消費率とよく対応しており，データの集積を図ればかなり精度よく寿命評価を行なうことが可能になると考えられる。すなわち従来から長時間使用材のクリープ寿命の評価には専らクリープ破断試験が用いられてきたが，本研究で述べたような金属組織学的手法によっても十分実用性のある寿命評価を行なうことができると考えられる。

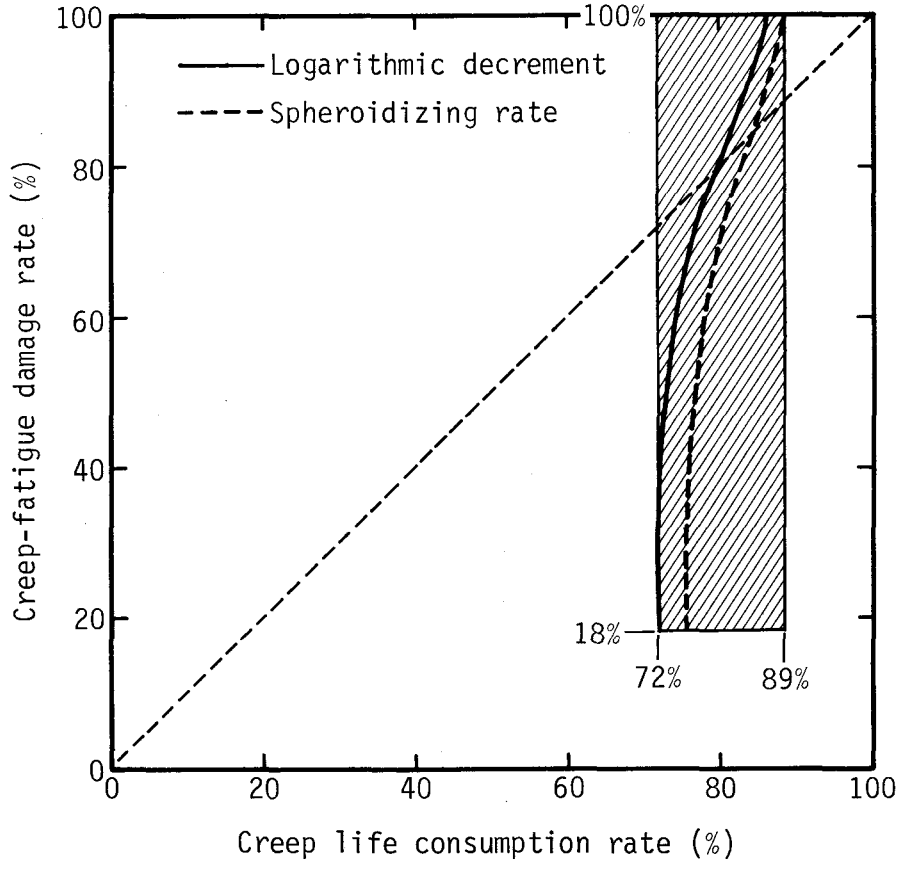


Fig. 8-15 Relation between creep-fatigue damage rate calculated and creep rupture life consumption rate by the medium of logarithmic decrement of slope profile of Mo spectra and spheroidizing rate of precipitates

第5節　結　　言

クリープ破断試験および机上での損傷解析によるクリープ寿命消費率と金属組織学的手法によって検出，定量化した組織変化との関係を火力発電用ボイラの過熱器管異材溶接継手として長時間使用された2¼Cr-1Mo鋼の熱影響部について調査した結果，以下のことが明らかになった。すなわち，

(1) クリープ損傷は材料中のCrおよびMoの濃度分布の変化に関係があり，これらの濃度分布の変化は炭化物の種類および分布状況の変化によって生じることが分った。またCMAにより合金元素の濃度スペクトルを求め，主ピークプロファイルの高さおよび半価幅，さらにはMoの高濃度側プロファイルの対数減衰率によって組織状態を定量化することができた。

(2) 炭化物の球状化とクリープ損傷との間には関係があり，球状化率を求めることによって寿命消費率を推定できた。また空孔が発生するまでのクリープ損傷の進展は炭化物の種類が$M_{23}C_6$およびM_7C_3からM_6Cに変化するとともにM_6Cの大きさが均一化していくことと関係があることが明らかになった。

(3) 金属組織学的手法による組織解析結果はクリープ破断試験によって求めた寿命消費率とよく対応し，データを集積することによって実用性のある高精度の寿命評価が可能になると考えられた。

参考文献

1) F. V. Ellis, S. Tordonato and R. Viswanathan : Power, 130(1986),49

2) B. Neubauer and U. Wedel : Power Engineering, 88(1984),44

3) F. Masuyama, N. Nishimura and H. Haneda : EPRI The 1st Int. Conf. Improved Coal-Fired Power Plants, Palo Alto, California, Nov.19-21,(1986)

4) F. Masuyama, N. Nishimura and K. Setoguchi : Proc. The 3rd Int. Conf. Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, Swansea, UK, Apr.5-10,(1987), 879

5) E. L. Robinson and J. Miller : Trans. ASME, 74(1952),765

第9章　総　　括

火力発電プラントにおいて現在および将来に亘って重要かつ最大の課題は次の2点である。すなわち，

(1) 効率向上のための蒸気条件の超高温高圧化

(2) 長時間使用された火力発電設備の安全性確保と寿命延長

これらの課題はいずれも発電用耐熱鋼の信頼性に係わる問題であり，蒸気条件の超高温高圧化のためには従来使用実績の少ない，新しい高性能材料の採用が必至となるので，その高温性質の評価が必要である。一方長時間使用された耐圧部品の安全性を確保し，今後とも長期に亘って使用していくためには材料の損傷劣化挙動の究明と信頼性，寿命評価技術の開発が必要である。

ところで，最近超高温高圧火力発電プラント用高性能材料の開発が積極的に行なわれているが，その高温性質の評価と実機使用による経年変化挙動に関する研究はほとんどなされていないのが現状である。また長時間使用材の信頼性，寿命評価技術に関しても最近種々の研究がなされているが，実機で長時間使用後に経験される損傷の実態については公表されたものが少なく，損傷劣化挙動はほとんど明らかになっていない。従って実際に発生する損傷劣化の挙動を踏えた実用性のある信頼性，寿命評価技術は未だ確立されていない。しかしこのような損傷劣化挙動，特にクリープによる損傷劣化挙動は発電用耐熱鋼の経年変化の中でも特に重要であって，これを明らかにすることは実際問題からも強く要望されているところであり，かつ研究上からも興味が持たれるところである。

このようなことから発電用耐熱鋼の信頼性向上と安全性確保を図り，超高温高圧発電プラントの実現ならびに長時間使用された火力発電設備の安全性確保と寿命延長に寄与することを目的として超高温高圧発電プラント用ボイラ鋼管材として重要な候補材料である高強度9Cr鋼および12Cr鋼と二重管，クロマイズ管を取上げ，その高温性質と経年変化についての研究を行なうとともに実機で長時間使用され，損傷が発生したオーステナイト鋼およびCrMo鋼における損傷劣化挙動とその検出，寿命評価について系統的な研究を行なった。

以下に各章で得られた成果をとりまとめて総括とする。

第1章では，発電用耐熱鋼の現状と高温性質に関する問題点について概説し，超高温高圧発電プラントの実現のためには高強度9Cr鋼および12Cr鋼と二重管，クロマイズ管の採用が必要になると考え，その実用性と信頼性を評価するためにはこれらの材料の高温性質と経年変化挙

動の研究を実施する必要があることを述べた。また寿命評価に関する従来の研究を調査し，実機で経験されるクリープ損傷の実態と挙動については十分な研究がなされておらず，実用性のある損傷検出，寿命評価技術の開発が求められていることを指摘した。

第2章では，今後火力発電プラントで広く使用されるとみられる高強度9Cr鋼および12Cr鋼としてそれぞれ9Cr-2Mo鋼および12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼を取り上げ，9Cr-2Mo鋼については最長10年間，12Cr-1Mo-1W-V-Nb鋼については1年間火力発電用ボイラの過熱器管および再熱器管として使用した後の機械的性質，組織およびクリープ破断特性の変化と高温腐食および水蒸気酸化の状況を調査し，経年変化挙動を究明した。その結果，これらの材料は約1年間の使用によって衝撃値が約⅓～½に低下したが，これはオーステナイト鋼の経年変化と同様であり，⅓に低下した後も約3kgf･m/cm²以上の値を有し，実用上の問題はないことを明らかにした。またその他の機械的性質およびクリープ破断強度は未使用材のデータバンドの範囲にあり，実機使用に対して安定した特性を有することが確認された。さらに耐高温腐食性および耐水蒸気酸化性はむしろオーステナイト鋼よりも優れていることが確認されたが，9-12Cr鋼の耐高温腐食性がオーステナイト鋼よりも優れているのは外表面に保護性のあるスケールが生成するためであることを明らかにした。

第3章では，より高温の蒸気条件の超高温高圧発電プラントには必要不可欠とみられる二重管，クロマイズ管の高温強度特性および高温加工特性について検討するとともに，これらの管に最も期待される特性である耐高温腐食性について検討を行なうために石炭焚きボイラの中で使用された二重管，クロクマイズ管の高温腐食挙動と付着灰の挙動について追究した。その結果，二重管，クロマイズ管は外管やクロマイズ層が存在しても高温強度特性に悪い影響を与えることはなく，単一管と同等に使用できることが確認された。また加工特性に関しても二重管には単一管に対する加工条件をそのまま適用できるが，クロマイズ管は熱間曲げ加工においてクロマイズ層にき裂が発生することを確認した。そこでクロマイズ管のき裂発生に及ぼす加工温度および歪の影響について検討を加えた結果，き裂発生防止の条件が明らかになり，これによってき裂が発生しない曲げ加工条件を見出すことができた。一方石炭燃焼灰中における二重管，クロマイズ管の耐高温腐食性は18Cr-8Ni系鋼などの従来鋼種に比べ格段に優れていることが分ったが，これはCr量が多く，材料そのものの耐食性がすぐれているのみではなく，石炭灰の付着挙動と深い関係があり，Cr量の多い材料ではその付着灰中に腐食性化合物が生成し難いためであることを明らかにした。

第4章では，第2章および第3章で述べた経年変化挙動の追究にとどまらず，既設火力発電

プラントで長時間使用され，損傷劣化が生じた材料を調査して発電用耐熱鋼において特に重要な損傷であるクリープによる損傷劣化を取り上げ，その実態を追究した。またこのような実機での損傷劣化の実態を踏え，それを実験室において再現させる試験を実施し，クリープ損傷の発生，進展挙動についての検討を行なった。その結果，実機で経験されるクリープ損傷は応力緩和過程でのクリープが繰返されて蓄積されたものが多く，変形をともなわずに粒界の析出物に接してクリープ空孔が発生し，それが連結してき裂に進展するものであることを明らかにした。このようなクリープ損傷の発生，進展挙動は実験室での試験で再現されたが，これからクリープ損傷の進展にともなって組織および析出物に変化が生じるなど，空孔やき裂の発生という機械的損傷の発生に先立ち，または併行して冶金的損傷が生じることが示唆された。

第5章では火力発電プラントで長時間使用されたボイラ鋼管から試験片を採取してクリープ破断試験およびクリープ試験を実施し，高温強度特性の変化について検討を加えた。その結果，オーステナイト鋼およびCrMo鋼とも長時間使用によってクリープ破断強度が低下していることが確認され，寿命消費率－応力線図の傾きを知ることによって未使用材の強度が不明であっても長時間使用による寿命消費率を一義的に求めることができるとの見通しを得た。またクリープ試験の結果から長時間使用材は未使用材に比べて最小クリープ速度は若干大きくなるが，加速クリープ開始時間には変化はなく，加速クリープ期間が短縮するために破断時間が短くなると考えられた。

第6章では，長時間使用による組織の変化について検討を加えることにし，実機で長時間使用された材料と実験室で製作した時効試験片とクリープ中断試験片の下部組織を透過電子顕微鏡によって詳細に観察した。その結果，実機で長時間使用され，クリープ損傷が発生したTP316型オーステナイト鋼および1¼Cr－½Mo鋼には次のような組織変化が生じていることが分った。すなわち，TP316型オーステナイト鋼では粒界にσ相の析出および無析出帯の形成がみられ，粒界の析出物の周囲には転位網が形成されていた。また粒内には転位が網目状に連らなった亜粒界が生じていたが，このうち亜粒界は再溶体化処理によっても消滅しないことを確認した。一方1¼Cr－½Mo鋼では損傷の程度が大きい程粒界析出物の球状化が進み，転位のセル組織が形成されていることが明らかになった。また実験室において時効およびクリープ中断を行なった2¼Cr-1Mo鋼において粒界炭化物の球状化が応力によって加速され，さらに粒界におけるM_6Cの量はクリープ損傷の進行とともに増大し，逆に初期段階で生成していた$M_{23}C_6$およびM_7C_3はその量を減ずることを明らかにした。さらに粒界に生成したM_6Cと母相との界面の母相側に硫黄の偏析が生じていることを見出し，これがクリープ空孔の生成に関与していると考

え，クリープ空孔の生成機構を明確にすることができた。

第7章では，組織の変化がクリープ損傷の早期損傷として極めて重要な役割を果していることが上記の研究で明らかになったので，クリープによる損傷劣化を金属組織学的手法によって検出し，それを定量化する手法の検討を行なった。その結果，超高速広域X線マイクロアナライザー(CMA)によって合金元素濃度の分布を求めることができ，濃度分布は(1)式のガウス分布曲線で近似できるピークを有し，この形状は損傷劣化の程度すなわち組織状態によって変化することを見出した。またピークの高さ，幅を表わす式中の係数K_1およびK_2によって組織状態を定量化することを可能にした。

$$X(C)=K_1 \exp\{-K_2(C-Cav)^2\} \qquad (1)$$

ここで，X(C)：面積率（%）

C ：濃度（wt%）

Cav：平均濃度（wt%）

またこの手法の有効性はクリープ損傷が生じたTP316型オーステナイト鋼を用いて確められた。

第8章では，従来から火力発電プラントにおいて長時間に亘って多量に使用され，実用面から最も重要な材料である2¼Cr-1Mo鋼を研究対象に取り上げ，その寿命評価に第7章で述べた手法を適用するとともにクリープ損傷の検出と金属組織学的手法による信頼性評価，寿命評価の実用性について検討を行なった。その結果，2¼Cr-1Mo鋼の場合，クリープ損傷はCrおよびMoの濃度分布と関係があり，またこれらの濃度分布の変化は$M_{23}C_6$およびM_7C_3からM_6Cへの変化とこれらの炭化物の種類と分布状況の変化によって生じることを明らかにし，第7章で見出した(1)式に示すピークプロファイルの解析のみではなく，M_6Cの構成元素であるMoの高濃度側プロファイルを表わす(2)式によっても組織状態を定量化することが可能であることを見出した。

$$X(C)=K_3 \exp(-\lambda C) \qquad (2)$$

ここで，X(C)：面積率（%）

C ：濃度（wt%）

λ：対数減衰率（1/wt%）

さらに，粒界炭化物の球状化率をその短径および長径の比，すなわちアスペクト比として定量化することによってこの値からクリープ破断寿命消費率を推定することが可能なことを明らかにした。最後に上述のような金属組織学的手法による寿命評価の結果はクリープ破断試験結果

とよく対応し，この手法は実用性のある高精度の寿命評価法としてきわめて有望であるとの見通しを得た。

謝　　辞

本論文は大阪大学工学部教授山根壽己博士の多大な御指導と御鞭撻を賜ってまとめたものであり，ここに謹んで深甚なる感謝の意を表します。

また本論文の作成に当り，有益な御助言，御指導を賜りました大阪大学工学部教授稔野宗次博士，同工学部教授藤田広志博士，同産業科学研究所教授清水謙一博士に深謝いたします。

本研究の遂行に当っては，三菱重工業株式会社取締役技術本部副本部長植田昭二博士，同長崎研究所大黒　貴博士に終始御指導と御鞭撻を賜るとともに同長崎研究所田村欣也所長，同次長朝鍋定生博士，同原動機事業本部ボイラ技術部河村友槌部長，同国本武志次長，同羽田壽夫主査に終始御助言と御援助を賜りました。ここに記して心より謝意を表する次第であります。

終りに本研究の実施に当り，多大な御協力を戴いた三菱重工業株式会社長崎研究所材料・溶接研究室竹田頼正室長，同強度研究室瀬戸口克哉室長をはじめ西村宣彦，広松一男，石川兼保諸氏の他，多くの方々に御礼申し上げます。