

© 1984 ISIJ

密度変化測定による Cr-Mo-V 鋼の クリープ損傷評価

論文

新谷 紀雄*・京野 純郎*・横井 信*²

An Assessment of Creep Damage by Density Change Measurements for Cr-Mo-V Steel

Norio SHINYA, Junro KYONO, and Shin YOKOI

Synopsis:

Creep cavity populations and resultant density changes have been measured on interrupted creep specimens with aim of assessing the build up of creep damage in Cr-Mo-V steel that eventually leads to fracture.

Metallographic observations have shown two types of creep cavities associated with either grain boundary carbides or with non-metallic inclusions. The number of creep cavities associated with grain boundary carbides increases linearly with increasing creep strain and growth of the cavities along grain boundaries leads to grain boundary cracks, whereas nucleation and growth of the creep cavities associated with non-metallic inclusions are limited by the number and size of the inclusions. The data of density change is expressed reasonably by the empirical equation

$$-\Delta D/D = 2.5 \times 10^3 \varepsilon t \sigma^{3.0} \exp(-234000/RT)$$

where $\Delta D/D$ is the density change, ε is the creep strain (%), t is the time (h), σ is the stress (kgf/mm²), R is the gas constant (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹), and T is the absolute temperature (K). This equation can be used to estimate the residual life of Cr-Mo-V steel components working under creep conditions.

1. 緒 言

Cr-Mo-V 鋼は、高温強度に優れ、かつ信頼性の高い低合金鋼として、蒸気タービンロータを始め各種高温機器の主要な部分に使用されている。このため Cr-Mo-V 鋼の高温強度に関する報告^{1)~9)}は少なくない。Cr-Mo-V 鋼の高温強度は微細組織に敏感であるため、その多くは微細組織と関連する研究である。しかし、Cr-Mo-V 鋼の主な使用温度域である 500~550°C の長時間クリープ破断は、粒界に生じたクリープキャビティやクラックによる粒界クリープ破壊²⁾³⁾⁵⁾であることが明らかにされているが、このような Cr-Mo-V 鋼の粒界に生じたクリープ損傷についての定量的な評価の試みや系統的な実験に基づく研究は少ない。

近年、火力発電機器の老朽化に伴う残存寿命予測や、ベースロード用からピークロード用への運転モードの移行によるクリープと疲れ相互作用の評価が Cr-Mo-V 鋼についても、重要な問題となつている。このような問題に応えるには、実機使用条件に近い温度や応力下で、クリープ破壊に導く直接的な損傷因子であり、また低サイクル疲労寿命を著しく低下させる¹⁰⁾損傷因子でもある

粒界のクリープキャビティについて、その生成、成長を明らかにし、従来の微細組織に関する情報に加える必要がある。そのための基礎として、本研究では、Cr-Mo-V 鋼のクリープキャビティの生成及び成長の特性を明らかにし、また、クリープキャビティの生成量の定量的な測定、更にはクリープキャビティを定量的に評価、予測する実験式などについて検討した。

2. 供試材及び実験方法

供試材の Cr-Mo-V 鋼は、所定の熱処理を終えた胴径 1300 mm の実用の蒸気タービンロータから採取した。供試材の製造履歴を Table 1 に、化学成分を Table 2

Table 1. Details of Cr-Mo-V steel used.

Type of melting	Size of ingot, ton	Deoxidation process	Product form and dimension	Heat-treatment
Open hearth	100	Si-killed	Rotor 1300 mm dia.	1 010°C/21 h → 880°C/7 h → air-cooled 720°C/60 h → furnace-cooled 955°C/25 h → mist-cooled 670°C/85 h → furnace-cooled

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 7 月 7 日受付 (Received July 7, 1983)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku 153)

*² 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

Table 2. Chemical composition (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Al	As	N
0.32	0.29	0.54	0.009	0.020	0.50	0.94	1.10	0.15	0.30	0.005	0.019	0.006

に示す。なお、供試材の組織は焼もどしベイナイト組織であった。

クリープ試験片の寸法は直径 10 mm、標点間距離 50 mm であり、ロータの半径方向と試験片の軸方向とが一致するように採取した。クリープ試験は 550°C で 4 応力、575°C と 600°C でそれぞれ 2 応力の 8 条件で実施した。応力範囲は 29.8~17.3 kgf/mm² である。各クリープ試験条件ごとに、4~5 本の試験を行い、クリープの各段階で試験を中止した。中止時のクリープひずみはいずれも 7.1% 以下であり、試験片に明確なくびれは生じていない。

クリープキャビティの観察は、クリープ試験片の平行部を縦割りした面 (Fig. 1) について走査電顕により行つた。またキャビティ数は、2000 倍の倍率で 240 視野にわたり計測し、単位面積当たりのキャビティ数の平均値を算出した。

クリープキャビティを定量的に把握するための密度変化 ($\Delta D/D$) の測定は RATCLIFFE¹¹⁾ による方法を参考に、 $\Delta D/D$ を次式より求めた。

$$\Delta D/D = \frac{w_a(W_a - W_1)}{W_a(w_a - w_1)} - 1 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで w_a 及び W_a は試験後及びダミー試料の空气中での重量、 w_1 及び W_1 は試験後及びダミー試料の液中 (フタル酸エチル) での重量である。なお、ダミー試料にはクリープ試験片と同一の供試材から採取した試料を用いた。

密度変化の測定は Fig. 1 に示す試験片ねじ部と平行部から採取した試料について行つた。試料は表面の酸化物や表面近傍のみに生じている損傷状のものを除き、鏡面仕上げとした。なお密度変化の測定精度は約 $\pm 5 \times 10^{-5}$ である。

3. 実験結果

3.1 クリープキャビティの走査電顕観察

クリープの各段階で中止した試験片には、いずれもクリープキャビティが認められた。クリープキャビティは、粒界の炭化物と地との界面に生成し、粒界面上にあるもの (以下粒界キャビティと呼ぶ) と、比較的大きな非金属介在物の界面に生成し、主として粒内にあるものと大別された。なお楔型クラック等は観察されなかつた。

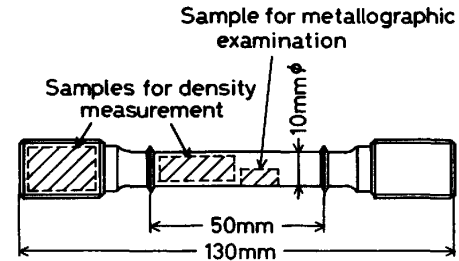


Fig. 1. Samples for density measurement and metallographic examination.

Photo. 1 は 575°C, 17.3 kgf/mm² におけるクリープの各段階で中止した試験片に観察された粒界キャビティを示す。粒界キャビティは、負荷応力方向に対する傾きが 45~90° の粒界面上に析出している比較的大きな炭化物界面に優先的に生成している。粒界キャビティは、破断寿命 (575°C, 17.3 kgf/mm² では 5300 h である) の 1 割以下の短時間で既に生じており、クリープ試験時間とともに、その数ははだいに増加し、また寸法も大きくなる。形状は粒界に沿った成長により、球状に近いものから長細いものとなり、更には隣接するクリープキャビティと合体してクラック状となる。

Photo. 2 は非金属介在物界面に生じたクリープキャビティを示す。このクリープキャビティも破断寿命の 1 割以下の短時間で既に生じており、クリープ試験時間とともにその数が増加し、また非金属介在物界面に沿って成長する。大型の非金属介在物には周囲に何個ものクリープキャビティが生成し、それらが成長、合体し、やがて介在物の周囲を覆うようになり、大きなクリープキャビティとなる。しかし、非金属介在物数は多くはなく、またクリープキャビティが非金属介在物界面から離れて大きく成長することはほとんどないので、クリープが進むにつれ、粒界キャビティが数及び大きさとも非金属介在物のクリープキャビティより上回り、クリープキャビティの主体となる。

この粒界キャビティの数を走査電顕で観察しながら計測し、単位面積当たりの平均の数を求めた。575°C, 17.3 kgf/mm² における結果をクリープひずみと比較して、Fig. 2 に示す。粒界キャビティの分布密度はばらつきはあるものの、クリープ試験時間とともに増加し、しかもはだいにその増加速度は大きくなる傾向を示している。クリープ曲線と比較すると、粒界キャビティ数の増加傾向とクリープひずみのそれとはよい一致を示して

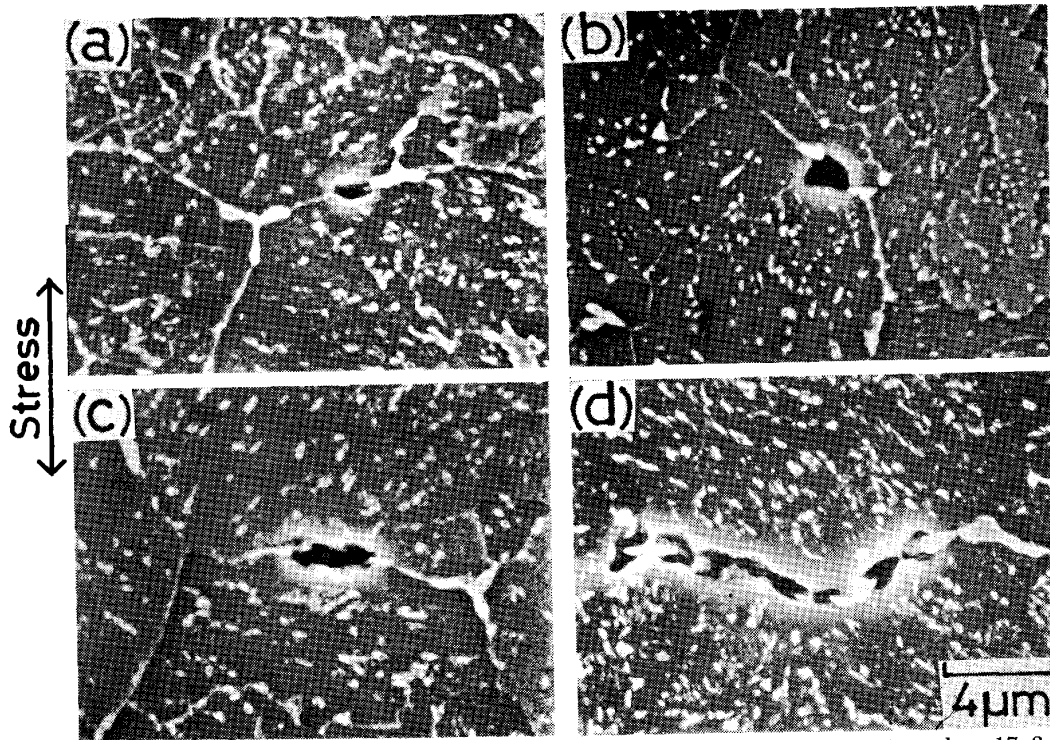


Photo. 1. Creep cavities formed at grain boundary carides during creep under 17.3 kgf/mm² at 575°C; (a) $t=480$ h ($t/t_r=0.09$), $\epsilon=0.35\%$, (b) $t=2\,000$ h ($t/t_r=0.38$), $\epsilon=1.2\%$, (c) $t=4\,000$ h ($t/t_r=0.75$), $\epsilon=3.9\%$, (d) $t=5\,200$ h ($t/t_r=0.98$), $\epsilon=7.1\%$, (t : time, ϵ : creep strain, t_r =time to rupture, 5 300 h).

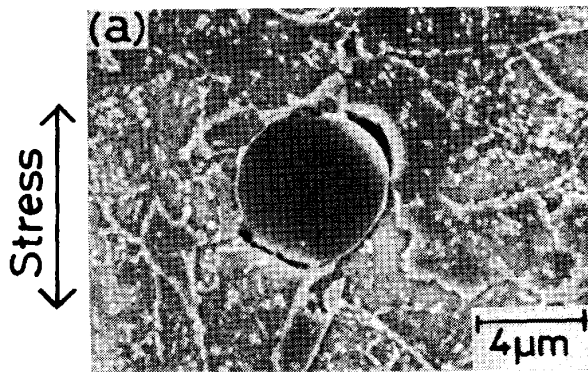


Photo. 2. Creep cavities formed at non-metallic inclusion during creep under 17.3 kgf/mm² at 575°C.

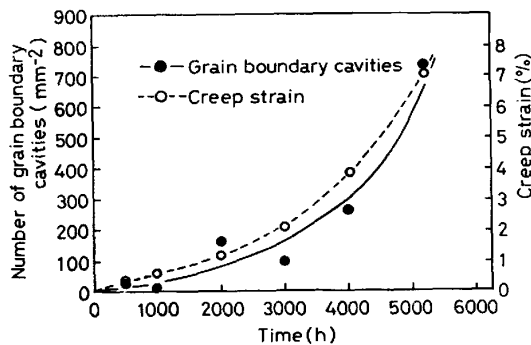


Fig. 2. Increase in number of grain boundary cavities with time during creep and creep curve under 17.3 kgf/mm² at 575°C.

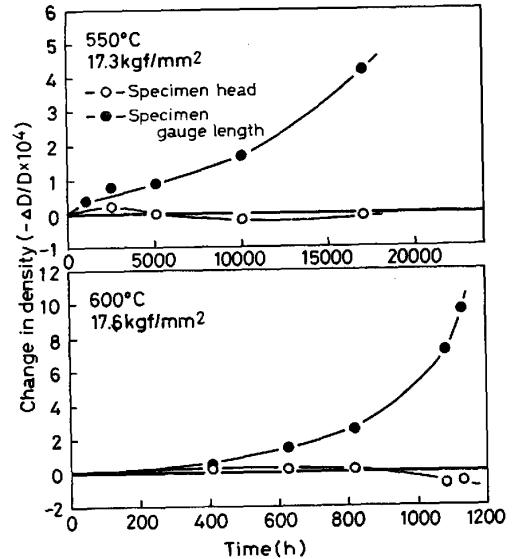


Fig. 3. Change in density of samples taken from head and gauge length of creep-tested specimens.

いる。

3.2 密度変化測定

Fig. 3 にクリープ試験片の平行部とねじ部の密度変化を比較した例を示す。試験片平行部の密度変化はクリープキャビティの生成と組織変化によつて生じ、またねじ部の密度変化は組織変化によつて生じると考えられる。試験片平行部の密度はクリープ試験時間とともに徐

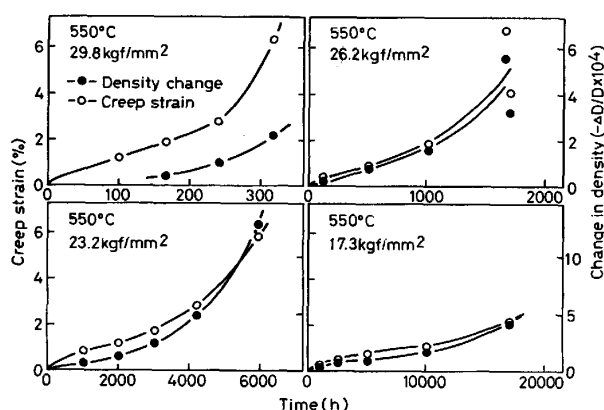


Fig. 4. Change in density during creep and creep curves (550°C).

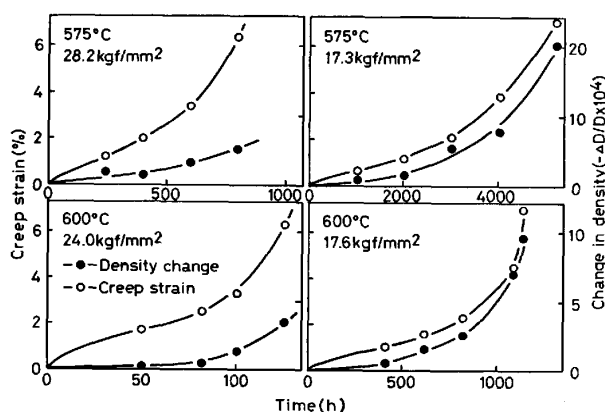


Fig. 5. Change in density during creep and creep curves (575°C and 600°C).

々に減少し、しだいにその減少の程度が大きくなり、長時間側では著しく減少するが、ねじ部の密度はほとんど変化していない。

クリープキャビティを定量的に把握する目的で全試験片の平行部について密度変化を測定した。550°Cにおける結果を Fig. 4 に、575°C 及び 600°C における結果を Fig. 5 にそれぞれクリープ曲線と比較して示す。いずれの条件においても密度変化は初期は小さく、しだいに密度の減少が大きくなり、特に、第3期クリープの領域では著しく減少する。

4. 考 察

4.1 密度変化測定によるクリープキャビティの定量化

密度変化の測定はクリープ中に生じるクリープキャビティやクラックを定量的に評価する簡便な方法として、主として、純金属や単純な系の合金について従来から試みられてきたが^{12)~16)}、実用材料について試み^{17)~19)}た例は少ない。実用材料においては、クリープキャビティやクラックの生成以外に、密度に影響を及ぼす因子があ

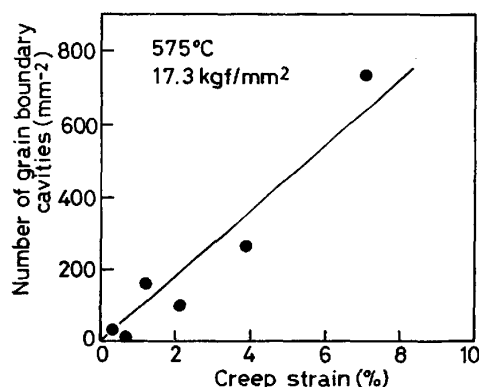


Fig. 6. Measured relationship between creep strain and number of grain boundary cavities.

るためであろう。例えば、WADSWORTH ら¹⁹⁾はオースナイトステンレス鋼について、クリープ試験前後の密度変化を測定し、炭化物の析出に伴って密度が増加することを明らかにしている。この密度の増加は、析出した炭化物の体積増加による密度への影響より、固溶元素の減少によるオーステナイト地の体積減少、特に格子定数の減少による体積減少の密度への影響が相対的に大きいために生じるとしている。

本研究の Cr-Mo-V 鋼においてもクリープキャビティの生成以外に組織変化が密度に影響すると考えられ、それを考慮するため試験片のねじ部の密度変化を測定したが、ほとんど密度の変化はなかつた (Fig. 3)。これは Cr-Mo-V 鋼は焼もどしが十分なされ、主たる析出物は安定な M_3C, V_4C_3 及び $Mo_2(C,N)$ で組織変化が少なく、また固溶 C や N は焼もどし時に十分減少しており、新しい析出はほとんど生じないこと、更にはベイナイト変態時に導入された転位群はクリープ中に減少するが、密度への影響は小さいことなどによるのであろう。クリープ中の転位の増減による密度への影響については DAY¹⁷⁾ が 1Cr-0.5Mo 鋼を用いて圧縮クリープ試験及び計算により検討を行い、クリープ条件下の転位の増減が密度に及ぼす影響は高々 10^{-6} で密度変化測定精度以下であることを確認している。したがって、本実験における試験片平行部の密度変化はクリープキャビティの生成によるものであり、密度変化測定は Cr-Mo-V 鋼のクリープキャビティを直接定量的に評価し得るとしてよいであろう。

4.2 クリープキャビティ生成量のパラメータ表示

クリープキャビティの核生成の機構は明らかになつていないとはいえない²⁰⁾が、実験で求めたクリープキャビティ数はクリープひずみに比例するという結果^{21)~23)}が比較的多い。本研究においても粒界キャビティ数の計測結果 (Fig. 2) をクリープひずみで整理すると Fig. 6 に

示すように粒界キャビティ数はクリープひずみにほぼ比例している。

GREENWOOD ら¹⁶⁾²¹⁾²⁴⁾はクリープキャビティの生成数はクリープひずみに比例し、成長は単純な粒界拡散モデル²⁵⁾によつて支配されるとしてクリープキャビティによる体積増加率, f_v † を求める次式を導き出している。

$$f_v \propto \epsilon t \sigma^n \dots \dots \dots (2)$$

ここで ϵ はクリープひずみ, t は時間, σ は応力, n は定数である。また純金属等について測定された密度変化 ($\Delta D/D$) のデータは(2)式を拡張した構成をなす次に示す実験式でうまく整理できる²⁶⁾²⁷⁾ことが知られている。

$$f_v = A \epsilon t \sigma^n \exp(-Q/RT) \dots \dots \dots (3)$$

ここで Q は見かけの活性化エネルギー, T は絶対温度, R はガス定数で $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, A は定数である。なお $f_v = (-\Delta D/D)/(1 + \Delta D/D)$ で、一般には $(-\Delta D/D) \ll 1$ であるので $f_v \approx -\Delta D/D$ である。

本研究における密度変化のデータを(3)式に当てはめると、実験データに最もよく適合する n として 3.0, Q として 234 kJ/mol が算出された。WOODFORD²⁶⁾ は Cu についての密度変化のデータを(3)式で整理し、 n として 2.3, Q として 94.3 kJ/mol を得ている。この Q の値は Cu の粒界拡散の活性化エネルギーの 104 kJ/mol²⁸⁾ に近い値である。また MILLER ら²⁷⁾は Mg, Mg-0.8%Al 合金及び Ni-0.1%Pd 合金についての密度変化のデータが n は 2~3 及び Q はそれぞれの金属の粒界拡散の活性化エネルギーで整理できることを示し、粒界キャビティの成長は粒界拡散によつて支配されるとしている。また n が粒界拡散成長モデル²⁵⁾ から予想される値である 1.0 より大きい理由として、キャビティの核生成はクリープひずみだけでなく、応力にも依存することによると説明している。

本研究における Q の値は α -Fe の粒界拡散の活性化エネルギー, 174 kJ/mol²⁹⁾ よりかなり大きい値を示しているが、この理由として、第3期クリープ段階の比較的クリープひずみの大きい条件のデータが多いため、粒界キャビティの成長は粒界拡散成長の他に、クリープ変形による累乗則成長の影響をうけ³⁰⁾、そのため Q の値が粒界拡散の活性化エネルギーより大きくなっていることが考えられる。

算出された n 及び Q の値を用い(3)式で整理した結果を Fig. 7 に示す。密度変化のデータプロットは密度変化の大きい所ではほぼ直線上にのるが、小さい所では大き

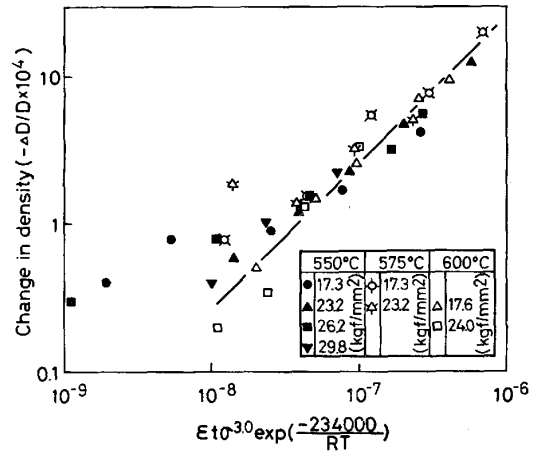


Fig. 7. Dependence of density change on the parameter, $\epsilon t \sigma^{3.0} \exp(-234000/RT)$.

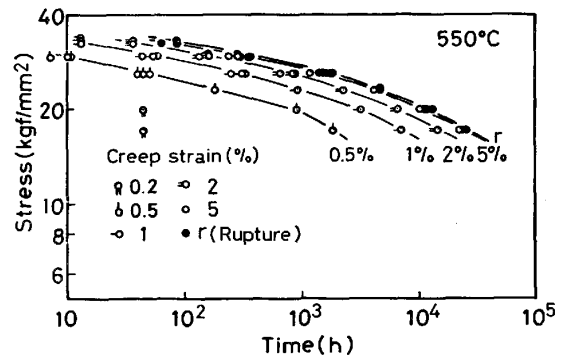


Fig. 8. Creep design curves at 550°C for Cr-Mo-V steel.

なばらつきを示す。このばらつきは、非金属介在物の分布は一樣でなく、試験片ごとに異なり、これら介在物量及び介在物周囲にできるクリープキャビティ量に試験片間の差異を生じているためと考えられる。密度変化の大きい所では主に粒界キャビティがその主体を占めていると考えられ、また破断性質や破断寿命に影響するのは粒界キャビティであるので密度変化の大きい所で直線近似を行い、次式を得た。

$$-\Delta D/D = 2.5 \times 10^3 \epsilon t \sigma^{3.0} \exp(-234000/RT) \dots \dots \dots (4)$$

4.3 残存寿命予測とクリープキャビティ

Cr-Mo-V 鋼のクリープ破断寿命はクリープ速度に依存するとされ、クリープ速度の増加を招くと考えられる析出物変化³¹⁾³²⁾、転位組織の回復³³⁾、粒界近傍の回復³⁴⁾³⁵⁾等の組織変化に基づく残存寿命予測法が現在主として検討されている。しかし、Cr-Mo-V 鋼の実用の使用温度域(約 500~550°C)の長時間クリープ破断は粒界クリープ破壊²⁾³⁾⁵⁾であり、またこのような温度では長時間破断になるほど破断伸びが減少し³⁶⁾、第3期クリープでの伸びが小さく、予知の困難な破壊となつている。し

† クリープ試験前後の一定重量の体積を V_0 及び V とすると、 $V = V_0(1 + f_v)$

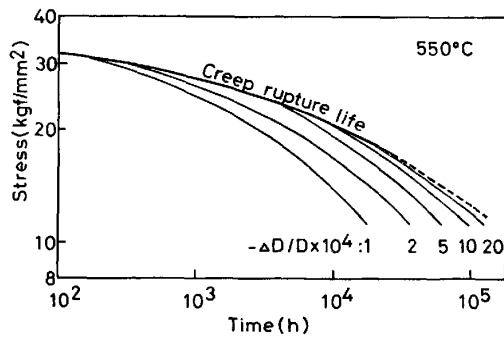


Fig. 9. Constant density change curves and rupture curve.

たがって長時間クリープ破壊に関しては粒界キャビティについてもクリープ損傷の対象として評価する必要がある。そこで、このような残存寿命予測等に資するため、(4)式と本供試材のクリープ設計線図 (Fig. 8) から密度変化線図を得た。550°Cにおける密度変化線図と破断時間曲線を Fig. 9 に示す。密度の減少は長時間破断になるほど著しく、また破断寿命の末期になるほど減少は著しい。高温機器に使用される条件下での材料の予想される破断寿命は長時間であり、また残存寿命予測を必要とするのは寿命の末期に近い時期と考えられるので、密度の減少は残存寿命の予測に有効な指標となろう。例えば、残存寿命予測を必要とする部材から 10 g 程度の密度測定用試料をサンプリングし、密度変化を測定するか、このような試料を取れないものについては表面研磨後、レプリカによりクリープキャビティの体積率を求めて、使用温度における Fig. 9 に示した破断寿命と密度変化との関係からクリープに関する残存寿命を予測し得てであろう。

5. 結 言

Cr-Mo-V 鋼について、任意のクリープ試験時間及びクリープひずみで中止し、クリープ損傷を受けた試験片を系統的に得て、クリープ損傷としてのクリープキャビティの観察と計測を行つた。得られたクリープキャビティの定量値を実験式によつて整理し、更にこの実験式に基づき、クリープに関する残存寿命予測の可能性についても検討した。得られた主な結果は次のとおりである。

1) クリープさせた試験片には、粒界炭化物界面に生成し粒界に沿つて成長する粒界クリープキャビティと、非金属介在物界面に生成し介在物界面に沿つて成長するクリープキャビティとの 2 種類が認められた。

2) 非金属介在物界面に生成するクリープキャビティはその数、大きさとも介在物の分布量や大きさに制限され、あまり増大しないが、粒界クリープキャビティはク

リープひずみに比例してその数が増加し、また大きさも試験時間とともに成長し、長時間クリープにおける主要なクリープ損傷となる。

3) クリープキャビティの生成量を密度の減少を測定することにより定量的に測定した。クリープキャビティの生成量に対応する密度変化 ($\Delta D/D$) は次式で表せる。

$$-\Delta D/D = 2.5 \times 10^3 \epsilon t \sigma^{3.9} \exp(-234000/RT)$$

4) 密度の減少と破断寿命との関係線図を求め、クリープキャビティの定量的評価は長時間クリープにおける寿命末期の残存寿命予測に特に有効であることを示した。

最後に本実験を進めるに当たり、御協力をいただいた金属材料技術研究所クリープ試験部 今井義雄、村田正治、九島秀昭の諸氏に感謝致します。

文 献

- 1) J. BARFORD and G. W. WILLOUGHBY: *Met. Sci. J.*, 5 (1971), p. 32
- 2) H. R. TIPLER, L. H. TAYLOR, G. B. THOMAS, J. WILLIAMSON, G. D. BRANCH, and B. E. HOPKINS: *Met. Technol.*, 2 (1975), p. 206
- 3) H. R. TIPLER and B. E. HOPKINS: *Met. Sci.*, 10 (1976), p. 47
- 4) G. L. DUNLOP and R. W. K. HONEYCOMBE: *Met. Sci.*, 11 (1977), p. 495
- 5) D. F. ROAN and B. B. SETH: *Ductility and Toughness Considerations in Elevated Temperature Service*, ed. by G. V. SMITH, ASME MPC-8 (1978), p. 79
- 6) L. K. L. TU and B. B. SETH: *Met. Technol.*, 5 (1978), p. 79
- 7) A. D. BATTE and M. C. MURPHY: *Stahl Eisen*, 98 (1978), p. 941
- 8) K. R. WILLIAMS: *Mat. Sci. Eng.*, 47 (1981), p. 151
- 9) T. TAKASUGI and D. P. POPE: *Mat. Sci. Eng.*, 57 (1983), p. 15
- 10) D. SIDNEY: *Mat. Sci. Eng.*, 33 (1978), p. 189
- 11) R. T. RATCLIFFE: *Brit. J. Appl. Phys.*, 16 (1965), p. 1193
- 12) R. C. BOETNER and W. D. ROBERTSON: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 221 (1961), p. 613
- 13) R. T. RATCLIFFE and G. W. GREENWOOD: *Phil. Mag.*, 12 (1965), p. 59
- 14) A. GITTINS: *Met. Sci. J.*, 1 (1967), p. 214
- 15) N. G. NEEDHAM, J. E. WHEATLEY, and G. W. GREENWOOD: *Acta Metall.*, 23 (1975), p. 23
- 16) N. G. NEEDHAM and G. W. GREENWOOD: *Met. Sci.*, 9 (1975), p. 258
- 17) R. V. DAY: *JISI*, 203 (1965), p. 279
- 18) T. JOHANNESSON and A. THÖLÉN: *J. Inst. Metals*, 97 (1969), p. 243
- 19) J. WADSWORTH, S. R. KEOWN, and J. H. WOODHEAD: *Met. Sci.*, 10 (1976), p. 105
- 20) 堀内 良, 大塚正久: 日本金属学会会報, 22

- (1983), p. 293
- 21) G. W. GREENWOOD: *Phil. Mag.*, 19 (1969), p. 423
- 22) B. J. CANE: *Met. Sci.*, 12 (1978), p. 102
- 23) N. G. NEEDHAM and T. GLADMAN: *Met. Sci.*, 14 (1980), p. 64
- 24) G. W. GREENWOOD: *Phil. Mag.*, 8 (1963), p. 707
- 25) M. V. SPEIGHT and J. E. HARRIS: *Met. Sci. J.*, 1 (1967), p. 83
- 26) D. A. WOODFORD: *Met. Sci. J.*, 3 (1969), p. 50
- 27) D. A. MILLER and T. G. LANGDON: *Metall. Trans.*, 11A (1980), p. 955
- 28) M. F. ASHBY: *Acta Metall.*, 20 (1972), p. 887
- 29) D. W. JAMES: *Phil. Mag.*, 12 (1965), p. 491
- 30) J. W. HANCOCK: *Met. Sci.*, 10 (1976), p. 319
- 31) K. R. WILLIAMS: *Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, ed. by B. WILSHIRE and D. R. J. OWEN (1981), p. 489 [Pineridge Press Ltd.]
- 32) R. B. CARRVTHERS and M. J. COLLINS: *Met. Sci.*, 17 (1983), p. 107
- 33) 山田政之, 渡辺 修, 小松周一, 中村新一: 学振 123 委研究報告, 22 (1981), p. 1
- 34) 木佐貫哲也, 小松周一, 山口泰弘, 松尾 孝, 田中良平: 学振 123 委研究報告, 22 (1981), p. 277
- 35) 木村一弘, 木佐貫哲也, 小松周一, 近藤義弘, 松尾 孝, 田中良平: 学振 123 委研究報告, 23 (1982), p. 53
- 36) 金属材料技術研究所クリープ試験部: *NRIM Creep Data Sheet No. 9A* (1979)