

クリープ変形した2.25Cr-1Mo鋼の Intra-granular Distortion

吉澤 廣喜*・中代 雅士*・木原 重光*・馬木 秀雄*²

Intra-granular Distortion of 2.25Cr-1Mo Steel Crept at Various Test Conditions.

Hiroki YOSHIZAWA, Masashi NAKASHIRO, Shigemitsu KIHARA and Hideo UMAKI

Synopsis : For evaluating the creep damage of 2.25Cr-1Mo steel, intra-granular distortion (IGD) analysis, a method of average plastic distortion calculation in transmission electron microscope (TEM) was applied. Linear relation between creep strain and average intra-granular distortion at 843K and 108MPa reported in previous report was examined with two 2.25Cr-1Mo steels and at various creep conditions. Relations between creep strain and intra-granular distortion of tensile and stress accelerated creep test specimens were explained by single line, though temperature accelerated creep test conditions such as at 943K reduced the distortion in grains with microstructural coarsening. Two steels showed almost same distortion at stress accelerated conditions. Fine Mo₂C precipitation with high dislocation density on the middle portion of 2.25Cr-1Mo steel tube used for 220,000 hours in fossil power plant indicated the applicability of this technique for long time degradation at service condition.

Key words : steel for elevated temperature ; tubular product ; creep ; maintenance ; metallography.

1. 結論

前回我々は、2.25Cr-1Mo鋼のクリープひずみと、結晶粒内に観察されるDistortion(単位長さあたりの結晶の湾曲・捻れ)の平均的な値には良い相関があり、損傷の定量化に有効であることを報告した¹⁾。透過電子顕微鏡(TEM)中で、クリープ変形した結晶粒内の菊池線を観察すると、TEM薄膜の厚い部分でも、亜粒界の存在の有無にかかわらず、菊池線のシフトが観察される。一般に、菊池線を使用して方位変化を調べる場合には、隣り合う2つのセル間の方位差の測定に用いられていたが、離れた2点間の方位差測定にも有効であり、粒内の結晶の変形を十分に検出できることを示した。さらにこのdistortionの測定によって、今まで測定不可能であった、ボイラ伝熱管のクリープひずみの定量化が可能であり、その結果を用いれば、余寿命の推定に応用できる。都合が良いことに、2.25Cr-1Mo鋼ボイラ伝熱管は、フェライト+パーライト組織になるように焼きもどし熱処理されており、運転前には十分にひずみを除去した状態となっている。実際フェライト部分を観察すれば殆ど結晶粒内でdistortionは観察されない。したがって伝熱管作製時の、曲げ変形が加わっていない部分から、TEM試料を切り出して測定すれば、使用中に蓄積されたひずみが、使用前の材料と比較することなしに計測出来る。

実際に使用されている条件を考慮すれば、伝熱管内壁に生成する水蒸気酸化スケールによる、材料温度の上昇が生じることから、粒内に観察されるひずみの大きさも、温度に影響されることも十分考えられる。また、試験条件を変えた場合の回復や拡散クリープの寄与についても、考慮しなければならない。2.25Cr-1Mo鋼の真空クリープ試験では、試験片表面につけた粒界を横切るマーカーの移動によって粒界滑りの検討が行われている²⁾。その結果によれば、838K, 200MPa以上では、粒界滑りが殆ど抑制されると報告されているが、実際に使用されている条件に近い状態でのクリープ試験の報告はされておらず、粒界滑りの寄与は明らかでない。また実際に長時間使用した部材では、クリープ強度に大きな関係があると考えられている、Mo₂C炭化物が粒界に沿って消失しており、組織的な変化・不均一性がdistortionに与える効果も検討する必要がある。さらに、同じ2.25Cr-1Mo鋼でもヒートが異なれば、クリープ特性にばらつきがあることから、それに伴って測定されるひずみの大きさにも、差異が見られることも予想される。

今回は、応力加速1条件で行ったクリープ試験結果だけについて検討したが、今回は、2.25Cr-1Mo鋼2ヒートについて、応力加速条件である843K, 108MPaから、温度加速試験条件渡環と考えられる943K, 29.4MPaまで数条件選び、distortion(ϵ_d)とクリープひずみ(ϵ_c)の関係を求めた。その結果

平成7年11月29日受付 平成8年1月18日受理 (Received on Nov. 29, 1995; Accepted on Jan. 18, 1996)

* 石川島播磨重工業(株)技術研究所 (Research Institute., Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co. Ltd., 3-1-15 Toyosu Koto-ku Tokyo 135)

* 2石川島播磨重工業(株)電力事業部 (Power Plant Division, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co. Ltd.)

Table 1. Chemical compositions and properties.

	C	Si	Mn	Cr	Mo	N	S	Ti	Al	P	$\sigma_{0.2}$	σ_B	Elong.
	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	MPa	MPa	%
A	0.11	0.26	0.45	2.10	0.92	50	130	<20	<20	220	2890	4900	56
B	0.10	0.27	0.41	2.14	0.92	120	60	<20	30	110	3190	4700	57

Table 2. Heat treatments and Structures.

	Heat treatment condition	Structure	Grain size (μm)
A	Isothermal annealed 1203K, 1h, -993K, 1h	Ferrite+Pearlite	32
B			20

から、distortion測定法(IGD(Intra-Granular Distortion) Analysis)の有効性を報告することを目的とした。また、ヒート・組織(炭化物・転位組織)の影響を調べ、distortion分析が実際に長時間使用された材料へ適用できるかどうか検討した。

2. 実験方法

今回は、2ヒートの2.25Cr-1Mo鋼ボイラ伝熱管(A, B)を使用した。ヒートAは前回使用したヒートである¹⁾。Table 1と2に今回用いた2ヒートの組成と熱処理条件を示す。ヒートAとBともにフェライト+パーライト組織であるが、微量元素や結晶粒サイズが異なる。この2ヒートのボイラ伝熱管から、ゲージ部直径6φ、長さ30mmの試験片を作製し、応力加速から温度加速までの試験条件で、クリープ試験を行った。具体的な試験条件は、結果と共に示した。なお、クリープ試験は最大6000時間程度まで行った。クリープひずみは、ゲージ部の両端近くにポンチでマーカを付け、試験前後にその長さを計測して求めた。クリープ試験後には表面に酸化スケールが付着しているが、マーカは十分に観察する事が出来る状態で残っていた。またそのマーカによる不均一伸びは観察されなかった。

TEM観察は、応力に垂直な面で行った。TEM試験片は試験片中央部を厚さ500 μm 程度の板状に切断し、厚さ100 μm まで機械的に薄くした後、3φに成形した。さらに機械的に80 μm まで薄くした後、ツイングジェット法で電解研磨した。今回も、前回と同じ方法で試験片を作製しているため、試料作製によって導入されるひずみも、前回と同様10 μm 離れた2点で測定すれば、最大0.2%であると考えられる。またTEM中での菊池線観察は、透過電頭が安定した後、十分厚い部分(およそ500 μm 以上)で観察可能な結晶粒を選び、試験片作製時に生じたと考えられる、試験片の湾曲の効果の少ない、厚い部分で観察した。

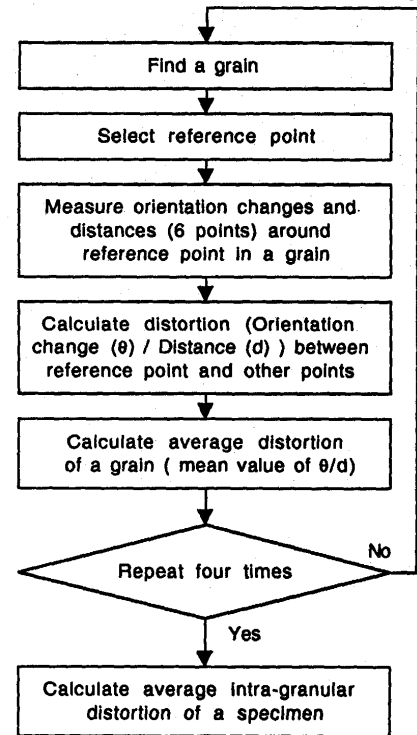


Fig. 1. Calculation procedure of intra-granular distortion.

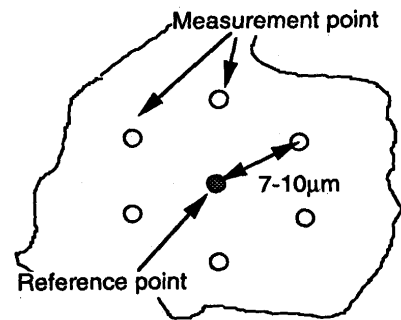


Fig. 2. Reference point and measurement points in a grain.

直径が15 μm 以上の結晶粒を選び、粒界に近くない1点を基準点とした。その周囲で偏らないように、また、あまり粒界に近づかないように、n点(ここでは6箇所)菊池線を観察し(Fig. 2)、基準点との比較でそれぞれの計測点の菊池線のシフトベクトル(θ_i)を計算した。さらに、それと共に基準点からの距離(d_i)を写真から計測し、その結晶粒のdistortion(ϵ_j)を

$$\epsilon_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\theta_i}{d_i} \dots\dots\dots (1)$$

で定義した。さらにm個の結晶で同じことを繰り返し、(2)式に示すように、平均値をその材料の平均的distortion(ϵ_d)と定義した。

3. Distortionの測定手順

Fig. 1にdistortion測定法を示す。まず初めに、TEM中で

$$\epsilon_d = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \epsilon_j \dots\dots\dots (2)$$

実際に測定は4~5個結晶粒について行い、平均値を求めている。この手法では、TEM試料の面法線の回転成分を無視し、3次元の回転成分の中で、観察面の傾斜成分(2次元)だけを観察している。これは今回、6%以下のクリープひずみ(ϵ_c)を与えた試験片について検討を行っており、結晶粒内に蓄積されるひずみの絶対量が小さく、クリープ変形によって測定される角度変化量が少ないため、測定精度の向上を目的としている。実際、我々の観察結果によれば、シフトベクトルの測定により0.1°の面方向の変化を容易に検出できるのに対して、面法線の回転角測定では0.3°程の測定誤差を生じる。したがって、シフトベクトルの測定によれば、それぞれの粒界が示すひずみの大きさの差異と測定誤差のほかに、3次元の測定を行っていないために生じる誤差を含んでいる。前回、我々は平均値が0.1deg./ μm であれば90%信頼区間は $\pm 0.02\text{deg./}\mu\text{m}$ の範囲で示せることを報告した。母材の状態では、TEM試験片作製時のひずみや磁性の影響を含み、平均値は0.008deg./ μm と計測され微小であることから、本手法で得られる結果は、クリープ変形中に新たに加わったdistortion(ϵ_d)を検出しているものと考えられる。また今回も ϵ_d の測定は、それぞれのヒートに存在するフェライト粒のみについて行った。

4. 結果

Fig. 3 にヒートAについて、クリープひずみ(ϵ_c)とdistortion(ϵ_d)の測定結果を示す。なお、クリープ試験条件はグラフ中に示す。ここから明らかなように、同じクリープひずみでも、試験温度の上昇と応力の低下と共に、粒内に観察されるdistortionは減少することがわかった。また、実際の使用温度に近い843Kでのクリープ試験と引張試験の結果は、ほぼ同じ直線で示された。Fig. 4 に示すようにヒートBでは、

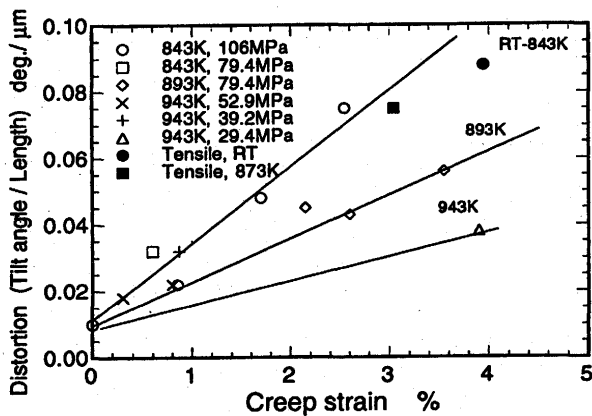


Fig. 3. Intra-granular distortion of heat A at various conditions.

クリープひずみが少ない時に中断したため、ヒートAほど試験条件とdistortionの関連は明確でないが、ヒートAとBを比較した場合には、試験温度によってdistortionの大きさに差があることがわかる。Fig. 5 にヒートAとBのそれぞれの試験条件でのクリープひずみ(ϵ_c)とdistortion(ϵ_d)の関係が、直線で示せると仮定した場合の傾きの大きさの変化を示した。ヒートAとBでは、約20%室温での傾きの大きさに差があるものの、それぞれ測定点での信頼区間を考えれば、大きな差ではない。また、ヒートAの893Kでの実験結果とヒートBの923Kでの実験結果を比較すれば、同じ2.25Cr-1Mo鋼でも、傾きの低下する試験条件に差があることがわかった。しかし、実際に使用されている温度に近い応力加速試験条件では、ヒートAとBでは20%近い差はあるものの、それぞれの引張試験とはほぼ同様なクリープひずみ(ϵ_c)とdistortion(ϵ_d)の関係が得られた。また、平均結晶粒径はヒートAとBでそれぞれ32 μm と20 μm と異なるが、今回の応力加速試験結果では大きな差が見られず、実際の測定に大きな影響は与えないことがわかった。

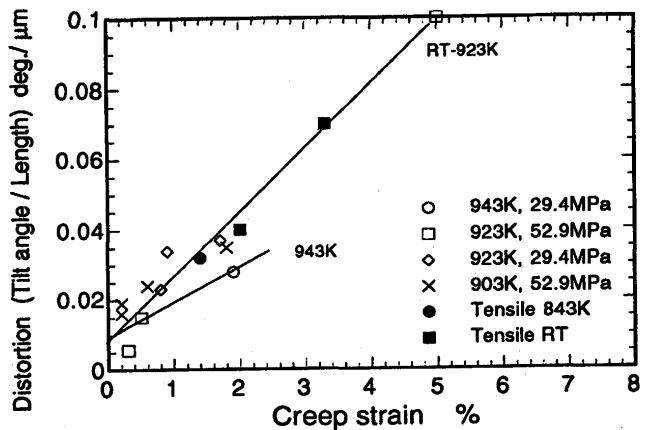


Fig. 4. Intra-granular distortion of heat B at various conditions.

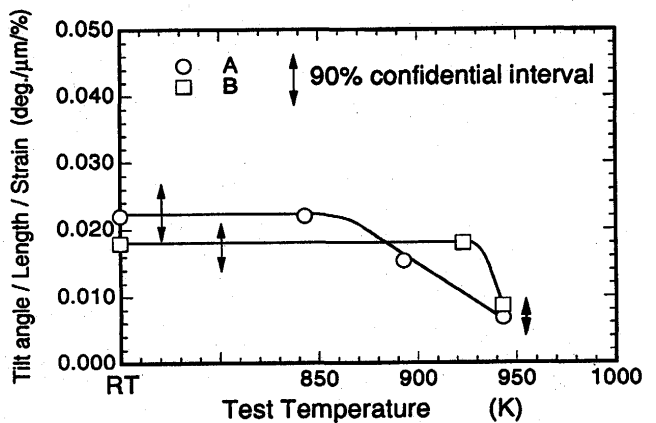


Fig. 5. Relation between slope of ϵ_d/ϵ_c and test temperature.

5. 考察

Fig. 6 にヒートAの透過電顕写真を示す。母材a)でも転位密度がすでに高いが、母材で測定されるdistortionが微量であることと比較すれば、存在している転位のdistortion(ϵ_d)への寄与は少ない。母材の測定値は、測定そのものによる誤差を越えるが¹⁾、転位の影響だけでなく、磁性の影響も測定値には含まれる。炭化物 Mo_2C のミスフィットを解放する転位によって、微小な結晶の乱れを生じているはずであるが、この転位は炭化物の周囲で等方的に存在すると考えられるから、ミクロンオーダーのスケールで見れば、局所的であり連続的に結晶を大きくゆがめない。クリープ変形させた試験片では、亜粒界と同じ方向に転位が並んでいるのが観察されb)、母材に観察される転位とは性質が異なり、亜粒界以外でも結晶を湾曲させている。この現象は、TEM薄膜の厚い部分で菊池線を観察しながら、X-Yステージの一方を動かして、結晶粒内で直線的に菊池線を観察した場合、菊池線が連続的に移動することでも示される。微細に析出し、転位の動きを阻害すると考えられる Mo_2C 炭化物は、時効と共に粗大化することが予想されるが、843K、106MPaで2.6%クリープひずみ(ϵ_c)を与えた場合には、ほとんど粗大化していない。しかし、温度加速条件と考えられる943K、29.4MPaで1652h試験をした試験片c)では、明らかに炭化物の粗大化と粒子密度の減少が観察される。このクリープ条件では、distortion(ϵ_d)がクリープひずみ(ϵ_c)に比較して小さいことをFig. 3に示したが、試験温度の上昇と時効に伴う組織変化によって、粒内に観察される転位密度もかなり減

少しており、回復が進んで転位が結晶粒外に抜けていることを示している。また、亜粒界の生成もかなり抑えられている。

また、本手法は、塑性変形にも拡張されることがFig. 3からわかる。d)は室温で3.9%塑性変形させた試験片の組織である。転位が炭化物に絡まって、網目状になっているのが観察される。引張試験であることから、高密度で転位が存在しているが、843K、108MPaでクリープさせた場合と、ほぼ同じ直線で示される。843Kでのクリープ試験中には、材料中で対消滅によって転位密度自体は減少しているが、結晶を湾曲・ねじる転位は殆ど結晶粒外へ消失していないことを示している。一般に材料中で転位源から発生する転位は、その結晶方位を維持するために、正負のバーガースベクトルを持った転位が同数存在しなければならないが、結晶を湾曲あるいはねじるように変形させるためには、ポリゴン化として知られているように、同じ転位が過剰に存在することが必要である。この過剰な転位は変形を維持するために必要な転位である。引張試験による変形では、過剰な転位が、正負同数存在する結晶方位を変化させない転位の他に存在している。また、それらの転位は、局部的に偏らずに存在していると考えられるから、菊池線により方位変化を調べれば、クリープと同じ傾向を示す。逆にクリープでは亜粒界の生成によって過剰な転位が不均一に分布する。したがって、炭化物組織が一定で、転位の上昇運動による回復が限定されれば、長時間にわたって、distortion(ϵ_d)も安定して生成・蓄積すると考えられる。引張変形とクリープ変形は、ともに一方向の単純変形であり、転位のす

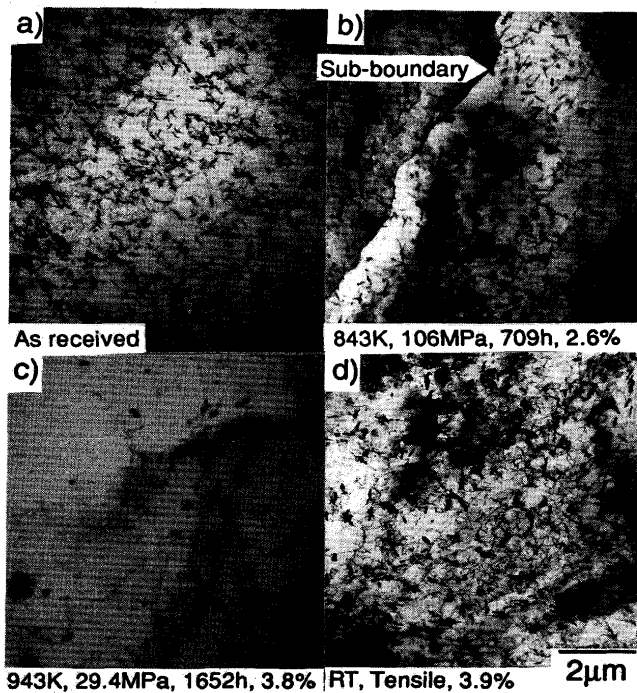


Fig. 6. TEM micrographs of heat A. Test conditions are listed in each picture.

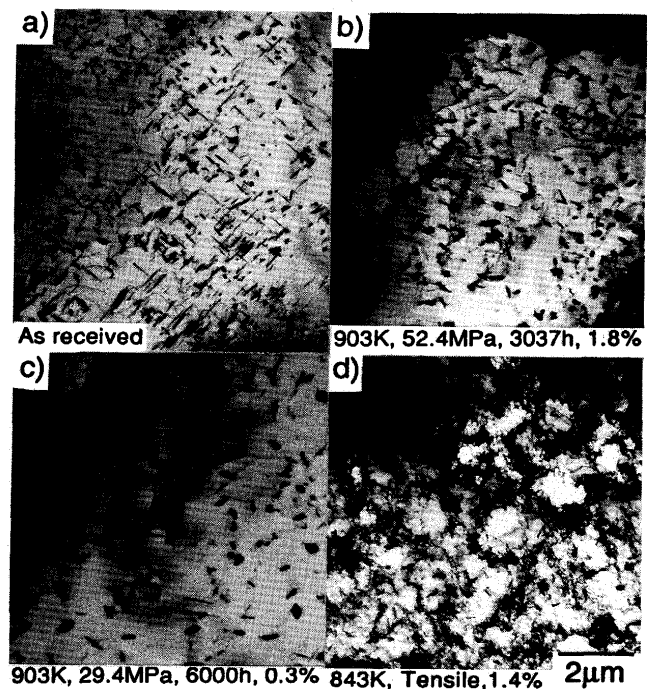


Fig. 7. TEM micrographs of heat B. Test conditions are listed in each picture.

べりによって変形が律速され、結晶方位による異方性が保たれるならば、distortion(ϵ_d)も同一であると考えられる。ヒートBについてもこの傾向は同じである。Fig. 7にTEM組織を示す。母材a)に比較して、903K, 52.9MPa, 3037hの条件で1.8%クリープ変形させたb)では転位密度は依然として高く保たれている。しかし、同じ温度で、応力を29.4MPaへ下げ、6000hで0.3%クリープ変形させた場合には、長時間の時効によって、炭化物の凝集が進み転位密度が低下している。また、d)に示すように、高温で引張試験した場合、転位は室温で試験した場合に比較して、均一に分布しているように観察されるが、873Kで塑性変形させても、Fig. 4に示したように室温で塑性変形させても、同じ直線で示せることがわかる。この結果より、結晶方位による異方性は、873Kでも同じように保たれていると考えられる。

α 鉄の場合、923K以上の低応力で初めて拡散によるCableクリープ域が現れることが報告されている³⁾。しかし、拡散クリープ以下の温度・高応力下での転位の上昇によるdistortion(ϵ_d)の緩和も本手法では問題になることがわかる。Fig. 6と7に示すように、炭化物・転位組織が重要な意味を持つ。また、クリープ試験片は6φであるから、大気中で長時間クリープ試験を行えば、脱炭が生じ実際の伝熱管の塑性変形や組織変化とは異なった条件での試験になり、実際に使用している環境下で生じる組織や特性を必ずしも示しているとは限らない。しかし、試験条件からの推定の他に、炭化物と転位組織を検討し、結晶粒内に変形を保持できる組織であれば、本手法は十分に使用可能であると考えられる。

6. 実際に長時間使用された伝熱管への適応

今回はクリープ試験が6000時間以内と限られているため、今回の結果を実際に運転されているボイラの伝熱管の測定に応用するためには、長時間使用条件下での変形による組織変化について考える必要がある。いままで、クリープ変形を示す結果として、転位密度と応力・温度の関係⁴⁾、亜粒界サイズと応力温度の関係⁵⁾、亜粒界での回転角と応力・温度の関係⁶⁾について報告されているが、これらの報告も実際に材料が使用される期間から比べれば短時間の試験結果である。

また、実際に使用されている環境を考えれば、材料の使用条件は、酸化スケールの影響によって次第に変化することが知られている。Fig. 8に30万時間使用後の伝熱管の温度分布の計算結果を示す⁷⁾。ここで、838Kでの水蒸気酸化層の厚さと温度・時間の関係⁸⁾によれば、伝熱管内に420μm厚さの水蒸気酸化膜が生成し、材料温度は32K上昇すると計算される。材料の内表面と外表面では温度差は17Kと計算され、初めに、材料の中央で843Kであったとすれば、30万時間後には、内表面では866K、外表面では884Kであると計算され

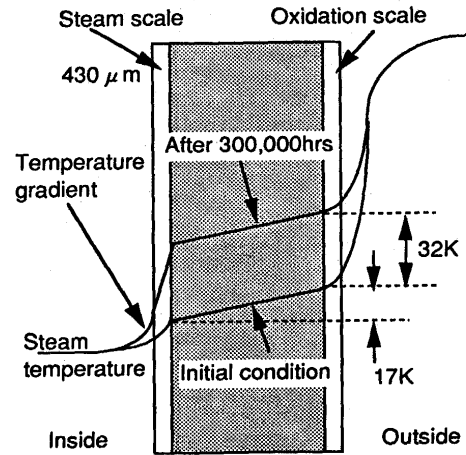


Fig. 8. Temperature gradient across the tube wall of heat exchange pipe of 2.25Cr-1Mo steel.

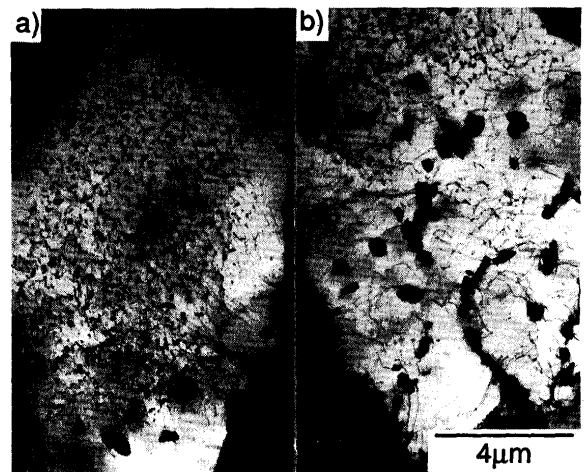


Fig. 9. Microstructure of 2.25Cr-1Mo steel tube used for 220,000 hours. a) a grain with fine Mo₂C carbide. b) Mo₂C denuded area.

る。したがって長時間使用した場合には、蒸気温度が一定でも、伝熱管の温度上昇は2.25Cr-1Mo鋼の劣化に大きな影響を与えると考えられる。

実際、伝熱管の内表面近傍で観察される組織は、22万時間の使用によってもFig. 9 a)に示すように球状化した部分が部分的に観察されるものの、b)に示すようにMo₂C炭化物が針状に延びた部分も多く観察される。また、炭化物が粗大化した部分でも、Fig. 6 c)と比較すれば、炭化物の体積率は大きく観察される。どちらの領域でも、転位密度も高く観察され、Fig. 6 c)に示すような球状化した炭化物組織中に観察される転位組織とは明らかに異なる。外周寸法の測定では、著しい寸法変化は測定されず、クリープひずみは、数%以下と考えられる。また、22万時間使用材の転位組織を観察すれば、応力加速条件下でのクリープ試験片中に観察される転位密度と著しい差はないことから、distortionの回復は、顕著ではないと考えられる。実際、外周部に近い部分

では、クリープひずみが2%と計算される。

7. 結言

ボイラ伝熱管用2.25Cr-1Mo鋼2ヒートについて応力加速から温度加速までの条件でクリープ試験を行いdistortion (ϵ_d)とクリープひずみ(ϵ_c)の関係を検討した。その結果、結晶粒内に観察されるdistortionについて、以下の結果が得られた。

(1) distortionは試験条件依存性があり、ある臨界温度を越えると、温度の上昇と共に生成量は減少する。

(2) 実際に使用されている温度域(843K)でのクリープ試験では、ヒートによらず引張試験によってひずみを付与した場合と同じ挙動を示す。また、この条件では、ヒート差がそれほど小さくなく、本手法はフェライト+パーライト組織を示す2.25Cr-1Mo鋼に適用可能である。

(3) 実際に、22万時間使用された材料を調べれば、炭化物の粗大化が進んでいる部分が観察されるものの、転位密

度は高く、distortionは消失せずにそのまま残留していると考えられる。

以上の結果より、実際に使用されている2.25Cr-1Mo鋼のクリープ変形の評価に本手法が十分適用可能であることがわかった。本手法によれば、微小域のクリープ損傷評価が可能であるばかりでなく、加速試験に比べても短時間で評価可能である。

文 献

- 1) 吉澤廣喜, 中代雅士, 木原重光, 中川幸也: 鉄と鋼, 81 (1995), 141.
- 2) B.J.Cane: ICM3, 2 (1979), 173.
- 3) M.F.Ashby: Acta Metall., 20 (1972), 887.
- 4) S.Karashima, T.Iikubo, T.Watanabe and H.Oikawa: Trans. J.I.M., 12 (1971), 369.
- 5) A.Orlova, Z.Tabolova and J.Čadek: Phil. Mag., 26 (1972), 1263.
- 6) B.Londale and P.E.J.Flewitt: Mater.Sci.Eng., 39 (1979), 217.
- 7) 中代雅士, 木原重光, 積田佳満, 梶谷一郎: 材料, 43 (1994), 203.
- 8) I.M.Rehn: Corrosion Problems in Coal-Fired Boiler Superheater and Reheater Tubes, Steam-Side Oxidation and Exhalation, EPRI CS1811 Project 644-1 (1981)