実機で長時間使用したオーステナイト系耐熱鋼管の組織変化

森井 隼* 佐藤 文夫* 鈴木 健太郎*

Microstructure of a Heat-Resistant Austenitic Steel after Long-Term Use as Ultra-Supercritical Boiler Tube

by

Jun MORII*, Fumio SATO* and Kentaro SUZUKI*

It is important to understand the mechanical properties of the material used at the operating temperature for stable operation of a thermal power plant, and necessary to analyze the nanometer scale microstructure that governs the properties. We have performed microstructure characterization of KA-SUS304J1HTB austenitic steel from ultra-supercritical boiler tubes after 130,718 hour use whose designed steam condition was 873 K / 24.5 MPa. EPMA, EBSD and STEM observation revealed the presence of Cr-rich σ phase mainly at grain boundaries. Neither Cu nor Nb(C, N) are present as coherent nanometer-sized precipitates; their average size were 70 nm and 60 nm, respectively. We also confirmed the presence of MX type Nb carbonitrides of nearly 5 μm in size and Cu precipitates of nearly 1 μm around σ phase. The decrease of coherent Cu and Nb(C, N) precipitates will reduce matrix strengthening and the formation of σ phase will cause grain boundary embrittlement.

Key words:

KA-SUS304J1HTB, SUPER304H, Long-term use, Sigma phase, MX phase, Cu precipitates

1 緒 言

火力発電プラントの更なる熱効率向上に向け、蒸気条件の高温・高圧化を具現する耐熱材料の開発と実用化が進んでいる。超々臨界圧（主蒸気温度 593℃以上、主蒸気圧力 24.1MPa 以上）を想定して設計され稼働している実用発電設備の中には、高温強度基準の一つであるクリーブ破断強度に想定される 10 万時間を現時点で超える使用状況（以下長時間使用）も多く、長時間使用におけるプラント信頼性の向上につながる材料の耐熱性、特に強度劣化やそれにつながる微視組織変化のモニタリングは現在の重大な関心事であるが¹⁾、長時間使用材に関するデータが少ないのが現状である。

そこで本研究では、主蒸気温度 600℃、主蒸気圧力 24.5 MPa で 10 万時間を超える運転後の火力発電プラントより抜管した、オーステナイト系耐熱鋼管を対象とし、その組織変化について調査した。対象材は、継目無鋼管向けオーステナイト鋼として優れた高温強度が認可登録されている²⁾、火 SUS304J1HTB の、外径 ϕ 45.0 mm、管厚 6.5 mm 鋼管であり、最新の物理解析手法も導入して金属組織の評価、特に析出物の同定と量的評価、母相との整合性等強化作用との関連について言及したので報告する。

2 方 法

2.1 供試材

供試材は主蒸気温度 600℃、主蒸気圧力 24.5 MPa の実機プラントで 130, 718 h 使用し抜管したオーステナイ

Fig. 1 Sample tubes.

ト系耐熱鋼管火 SUS304J1HTB であり、外径 ϕ 45.0mm、管厚 6.5mm 継目無鋼管である。採取位置はボイラ過熱器管より H, L の 2 箇所であり、以下それぞれを採取位置 H, L もしくは試料 H, 試料 L と呼ぶ。採取位置 H は L より高温を想定する部位である。それらの外観をそれぞれ Fig.1 に示す。入手後鋼管の表層近傍、管厚 1/4 部分より試料を鋸切断で採取し、評価試験用に調整した。

2.2 マクロ組織および光学顕微鏡による組織観察

試料は抜管後、長手直交方向に断面切断してマクロ観察し、続けて光学顕微鏡観察向けの試験片を採取した。光学顕微鏡観察は、樹脂埋込・湿式研磨後、王水系の腐食液でエッチングして、レンズ倍率 400 倍で観察撮影

† 原稿受理 平成 29 年 11 月 10 日 Received Nov.10, 2017 ©2018 The Society of Materials Science, Japan

* 東北電力(株) 〒980-8550 仙台市青葉区本町
Tohoku Electric Power Co., Inc, Aoba-ku, Sendai 980-8550.

した．試料の微細組織解析は H を主対象，L を一部比較用として以下の方法を用いて実施した．

2.3 電界放出型電子線マイクロアナライザー（FE-EPMA : Field-Emission Electron Probe Micro Analyzer）を用いた元素分析

樹脂埋込後に機械研摩した試料を，日本電子製 JXA-8500F FE-EPMA を用いて解析した．直接倍率 800 倍で反射電子像を観察し，およそ $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 領域の特性 X 線マッピングを実施した．主な測定条件は以下の通りである．

加速電圧 15 kV，照射電流 1×10^{-7} A，1 点当たりの測定時間 100 ms で 334×334 点から特性 X 線を測定した．測定対象とした元素は，Fe, Cr, Mo, C, Ni, Cu, Nb, N である．測定したデータから，特性 X 線強度を表示した元素マッピングを作成した．さらに，Cr の特性 X 線強度と C の特性 X 線強度の相関を示す散布図を作成し，それを基に相マップを再構成した．

2.4 電子線後方散乱回折装置（EBSD : Electron Back - Scattering Diffraction Pattern）を用いた相同定とひずみ解析

試料 H, L について機械研摩したのち加工変質層を除去する電解研磨を施し，EBSD 図形を測定した．測定に用いた装置は，Carl ZEISS 製 SUPRA40VP 走査電子顕微鏡－EDAX 社製 Hikari High Speed EBSD Detector で，解析ソフトは OIM 解析ソフト ver 7 を使用した．測定時の加速電圧は 20 kV で，相同定の際の測定領域は $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ （ステップサイズ： $0.4\ \mu\text{m}$ ），ひずみ解析の際の測定領域は $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ （ステップサイズ： $0.2\ \mu\text{m}$ ）であった．EBSD パターンを用いて注目した相を同定した後，相マップを作成した．また，ひずみの分布の可視化を目的として，隣接する 6 つのピクセル間の方位差の平均値である KAM（Kernel Average Misorientation）値を解析し，そのマップを作成した．

2.5 走査透過電子顕微鏡（STEM: Scanning Transmission Electron Microscope:）を用いた組織観察と特性X線分析

ナノメートルオーダーまでの組織解析をエネルギー分散型 X 線分光装置（EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）を装着した STEM を用いて実施した．観察には，ツイングジェット法で電解研磨し，Ar イオンミリング装置で表面仕上げをした薄膜試料を用いた．観察と分析は，FEI 製 Talos F200X (FE-TEM) を加速電圧 200 kV で実施した．STEM 明視野(BF-STEM)像の取込角は約 9 mrad であった．EDX マッピングは照射電流 1 nA で行った．電子回折図形の一部は，日本電子製収差補正電子顕微鏡 ARM-200F を用いて加速電圧 200 kV で撮影した．

3 結 果

3.1 マクロ組織観察並びに光学顕微鏡観察結果

位置 H, L の管厚全体のマクロ観察結果を Fig.2 に示す．内質はほぼ均一であり，両者の差異は確認されない．

Fig.2 Macrostructure.

Fig.3 Microstructure using optical microscopy.

一方，光学顕微鏡組織観察の結果を Fig.3 に示すが，位置 H および L で差があり，結晶粒内の析出状態に大きな差の判別はできないものの，図中に矢印で示した粒界に確認できる暗いコントラストの析出物は位置 H の方が多いことが，光学顕微鏡でも確認できる．

3.2 EPMA および SEM-EBSD の解析結果

位置 H の EPMA 観察結果について，Fig.4 に反射電子像を，Fig.5 に特性 X 線の元素マッピングを示す．反射電子像には母相の結晶方位差を反映したチャンネルング（結晶方位）コントラストと主に平均原子番号を反映した Z コントラストが現れている．後者より母相以外に複数の析出相が存在することがわかる．

元素マッピングの結果より，Cr が濃化した領域には，同時に C も濃化した領域（主に粒界上）と，C 濃化が認められない領域がみられた．Cr 濃化領域では Mo も濃化している．また，Nb の濃化領域も見られた．予想された微細な Nb 炭窒化物ではなく，長手方向が $5\ \mu\text{m}$ 程度に達する Nb 炭窒化物であった．この材料では Cu は一部が固溶，一部が母相に対して整合析出した Cu 析出物として析出していると考えられる³⁾．今回の EPMA の分析結果では，長手方向が $1\ \mu\text{m}$ に近い Cu 濃化領域が

Fig.4 Back scatter electron image of specimen H.

Fig.5 EPMA elemental maps of specimen H.

Fig.6 EPMA analysis: (a) Scatter plot of C-K and Cr-K characteristic X-ray intensities (b) phase map of sigma, Cr-carbide and MX phases based on Cr-C intensity diagram(a).

みられた。これは、Cr が濃化し C の濃化がみられない領域を取り囲むように分布している。

Cr の特性 X 線強度と C の X 線強度の相関で整理した散布図を Fig.6(a)に示す。元素マッピングで確認した Nb 濃化領域、Cr-C 濃化領域、Cr 濃化領域を分離できるように、Cr-C の相関を色分けした。これを基に元素マッピング結果から相マッピングとして再構築したのが Fig.6(b)である。

C 濃化がみられず Cr が濃化している析出相を EBSD により相同定した結果を Fig.7 に示す。Fig.7(a)は析出相からの EBSD パターン、Fig.7(b)はそのシミュレーションの結果である。この図形は σ 相で指数付でき、オーステナイト相、 $M_{23}C_6$ 、Z 相とは一致しなかった。Horvath らは、18%Cr-10%Ni-Cu-Nb 鋼の 650°C で 15000 h 時効材において σ 相の析出を報告しており、今回と同様の EBSD パターンを得ている⁴⁾。EBSD 並びに電子回折の結果から、前述の Cr-C 濃化領域、Cr 濃化領域はそれぞれ $M_{23}C_6$ 型炭化物と σ 相に対応することが確認できた。

Fig.7 EBSD analysis: (a) EBSD pattern from Cr-rich area without C enrichment (b) simulated EBSD pattern expected from σ phase. (c) BSE image and (d) phase map (only σ phase and matrix γ phase are shown.)

Fig.6(b)のEPMAの相解析結果並びに、EBSDを用いて決定したFig.7(c)の四角で囲った領域の相マップ(Fig.7(d))の結果から σ 相の面積率を算出した(Fig.8). EPMAは $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の3視野, EBSDは $200\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$ の1視野の測定結果である. σ 相の面積率はEPMAの相マップでは4.1%, EBSDの相マップ解析では3.4%であった. これに対して, 試料Lでは, EPMAとEBSDとで, σ 相面積率がそれぞれ2.2%と2.6%という結果となった. 量的に試料H, Lに差があるものの, 存在する析出相については両試料とも定性的にはほぼ同じ観察結果であった.

Fig.8 Area fraction (%) of σ phase determined using EPMA and EBSD phase map for two specimens.

3.3 STEMを用いた微細組織解析

位置Hの薄膜試料に対する, STEMの明視野像の観察結果と元素マッピングの結果をFig.9に示す. 大きさ $3\mu\text{m}$ 以上のCr濃化相が観察される. これらは電子回折図形(Fig.9(c))より σ 相であることが同定できた. σ 相の隣接領域には多くの穴が観察された. 粒子が残存した領域にはCuが検出され, 電子回折図形(Fig.9(d))よりfccのCuであることが確認できた. これらは, EPMAの分析結果で述べたCu濃化領域と同じであると考えられる. 金属Cuは電解研磨で溶解・脱落する傾向があり, Cu析出物が試料膜厚を貫通している領域では抜け落ちたと考えられる. 母相中と σ 相中のCu濃度を定量分析すると, その値はCu析出物も含む母相では3.0 mass %, σ 相中では0.2 mass %であった. Fig.5に示したEPMAを用いたCuの元素マッピングでも, σ 相中では母相中に比べてCu濃度が低いことが読み取れ, そのCuの定量分析の結果は, Cu析出物を含む母相中での平均濃度は2.7 mass %, σ 相中での平均濃度は0.1 mass %であった. このように σ 相中にはCuがほとんど存在せず, σ 相の周辺の粗大なCu析出物は σ 相が析出する際に, オーステナイト母相側に排出されて析出した様相を呈している. 最近, 澤田らは, 火SUS304J1HTBの 700°C 時効材の23306.6 h破断材ねじ部で, σ 相の近傍に粒内の微細Cu析出物と比べて著しく粗大化したCu相の存在を報告している⁵⁾. これらは今回の観察結果と類似のCu析出物であると予想される.

Fig.10は倍率を上げて観察したSTEM明視野像である. 粒界に存在するCr濃化相ではCの濃化も認められた. 電子回折図形(Fig.10(c))よりこれらは M_{23}C_6 炭化物であることが確認できた. Cu析出物とNb含有析出物は像コントラストでは識別が難しいが, 元素マッピングで容易に識別できた. また, Cu濃化領域が面心立方格子のCuであることも電子回折(Fig.10(d))で確認した. このCuおよびNb濃化析出物共にオーステナイト母相内ではほぼ均一に存在しており, 粒界近傍での無析出帯あるいは粗大化傾向はみられなかった. なお, Nb濃化領域では

Fig.9 STEM-EDX analysis: (low magnification) (a) STEM bright-field image (b) elemental mapping showing distribution of Cr, Cu and Nb. Diffraction pattern from σ phase (c) and Cu (d).

Fig.10 STEM-EDX analysis: (higher magnification) (a) STEM bright-field image (b) elemental mapping showing distribution of Cr, Cu, Nb and V. Diffraction patterns from M_{23}C_6 (c) and Cu (d).

N, C の濃化も確認されたことから, これらは Nb(C, N) の MX 型析出物であると考えられる. Fig.10 の視野で観察されている析出物の画像解析より, Cu 析出物は平均円相当直径が 69 nm, Nb 炭窒化物の円相当半径の平均値は 59 nm であった. この視野内で観察された Cu 析出物の円相当直径は 26 nm~132 nm, Nb(C, N) の円相当半径は 30 nm~105 nm であった. さらに, Fig.10(b) に示したとおり, Nb(C, N) を核とするようにその周囲に Cr 系析出物の複合析出物が存在する領域があった. また, V が濃化する領域も観察された.

Fig.11 は結晶粒界を横切って測定した Cu の特性 X 線プロファイルである. Cu の濃度が高い領域は Cu 析出位置に対応している. これに対して母相部分での Cu 濃度は約 1 mass % で一定であり, 粒界近傍でも変動がみられなかった. オーステナイト母相中の微細 Cu 析出物は均一に存在し, 特に結晶方位を制御しなくても明瞭な析出物本体のコントラストとして識別できた. これが初期構造として想定される整合析出物のままであれば特定の方位に試料傾斜した際に, 析出物周辺のひずみコントラストで捉えられるはずである³⁾. Cu が整合析出を維持できる臨界サイズは 10 nm 程度である⁶⁾. 本試料中の Cu 析出物は平均直径で約 70 nm と, 成長段階にあり, 整合性は

Fig.11 Characteristic X-ray intensity line profile of Cu-K across grain boundary.

失われていると考えられる. Fig.9(a) に示した明視野像で, 析出物の周りにミスフィット転位が現れていることも, Cu 析出物がもはや母相との整合性を持たないことの現れである.

久布白らは, 火 SUS304J1HTB を 650°C, 応力 240 MPa で試験した材料を評価し, 寿命比 0.7 のクリープ中断材の粒界近傍で優先的に動的回復およびサブグレイン形成が起こることを報告している. このような組織変化が EBSD 測定のカムマップに現れている⁷⁾. 今回, 対象とした材料では, Cu や Nb の析出がオーステナイト母相内でほぼ均一であり, 無析出帯や析出物の粗大化領域は観察されていない. STEM 像でも粒界付近での母相組織の変化は観察されていない. Fig.12 に, 0.2 μm 間隔で測定した EBSD から計算した結晶粒内の局所的な方位差であるカムマップを示した. 方位差が小さい寒色の領域が多く, 結晶粒内の中心付近と粒界近傍で明確な差はみられなかった. このように EBSD を用いた解析でも, STEM 観察同様粒界近傍でのひずみの偏在は検出されなかった.

Fig.12 KAM map measured using EBSD.

4 考 察

今回の観察結果より, 対象とした火 SUS304J1HTB 中の主要元素の挙動をまとめると以下ようになる.

Cr の一部は $M_{23}C_6$ や σ 相を形成する. 面積率で 2~4 % 程度の σ 相が存在する. また, 粒内の微細な Nb(C, N) を核としてその周辺に析出する Cr 炭化物も存在する.

Nb は主として微細な Nb(C, N) として存在する. その平均直径は約 60 nm である. それ以外に数 μm 以上の粗大な Nb(C, N) が点在している.

Cu は平均直径約 70 nm の Cu 析出物として存在しており, 成長期にあり母相との整合性が消失している. σ 相中の Cu 濃度は極めて低く, σ 相が析出する際に母相側に排出されたと考えられる 1 μm まで粗大化した

Cu 析出物も存在する。オーステナイト相中の固溶 Cu 量は約 1 %で、固溶 Cu, Cu 析出物共に均一に存在している。

主要添加元素ではないが、Mo の σ 相ならびに $M_{23}C_6$ 中への濃化が認められた。また V が VN あるいは V(C, N) として Nb(C, N) と複合析出している領域が存在する。V の $M_{23}C_6$ 中での濃化も認められる。

以上より、強化作用の観点から元素の挙動をまとめると、微細な相の析出に直接関与する Nb, Cu は、今回の観察結果では強化作用の大きな微細析出の段階を過ぎ、母相との整合限界を大きく超えて成長している段階にあった。また、粒界脆化によってクリープ破断寿命を低下させることが懸念される σ 相の粒界析出は、母相との整合限界を大きく超えて成長している段階にあり、実機の使用期間がさらに長期となり加熱度が増した場合は、析出強化効果の劣化によるクリープ強度の低下が顕著になってくると考えられる。また、粒界脆化によってクリープ破断寿命を低下させることが懸念される σ 相の粒界析出は、量的に位置 H では位置 L の 2 倍に近く存在していることが確かめられ、位置 H での経年劣化はより大きく、構造材料としての強度、じん性の両面から、より末期に近づいていることが考えられた。以上で述べた各強度低下要因がそれぞれ強度低下に寄与する程度や未使用材との比較等については今後の課題である。

5 結 言

主蒸気温度 600°C, 蒸気条件 24.5MPa の実用プラントで 130,718 h 使用し抜管した、オーステナイト系耐熱鋼管 火 SUS304J1HTB について経年の組織変化を評価する目的で組織観察と析出物評価を実施した。

(1)析出面積率が最も大きい Cr 濃化相は σ 相と同定され、析出位置は大部分が粒界で、EPMA による測定結果では、採取位置 H において析出面積率が 4.1 %に達した。温度の低いと推定される採取位置 L では、析出面積率は 2.2 %と比較的少量であった。

(2)観察した視野内で認められ強度への寄与が想定される析出物は、Cu 析出物および Nb(C, N)であり、Cu 析出物の円相当直径は 26 nm~132 nm (平均径 69 nm), Nb(C, N) の円相当半径は 30 nm~105 nm (平均径 59 nm) であったが、いずれも想定される母相との整合析出限界径を大きく超えて成長していた。

(3)一部では、長手方向が 5 μ m 程度に達する MX 型 Nb 炭窒化物、長手方向が 1 μ m に近い Cu 濃化領域もみられた。特に、 σ 相の周辺の粗大な Cu 濃化相は、 σ 相が析出する際にオーステナイト母相側に排出されて析出した様相を呈していた。

(4)位置 H では、位置 L と比較して特に σ 相による粒界脆化、クリープ破断寿命に及ぼす影響が著しいと考察された。また、クリープ強度向上への最大の寄与が期待される Cu 析出物については、母相との整合限界を大きく超えて成長している様子が観察され、さらに σ 相との

界面ではさらに大きな濃化領域を形成していることが判明した。

(5) Cu 析出物の粗大化、 σ 相析出の量的な増大は、高温使用中の材料の劣化度が大きく進んでいることを示唆し、その劣化の程度は、より高温で使用された位置 H では位置 L より顕著である事が判明した。

参 考 文 献

- 1) M. Taneike, T. Morimoto, M. Kondo and Y. Kadoya, "Creep life estimation technology of ferritic heat resistant steel for thermal power generation plant based on micro-structural change", Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, Vol.38, No.5, pp.234-237, (2001).
- 2) Ministry of Economy, Trade and Industry, "Interpretation of technical standard for thermal power plant", No.2, p.113, (2013).
- 3) H. Semba, Y. Sawaragi, K. Ogawa, A. Natori and T. Kan, "Development of "SUPER304H" austenitic stainless steel tubes with high temperature strength for USC boilers", Materia Japan, Vol. 41, No. 2, pp. 120-122, (2002).
- 4) J. Horvath, P. Kral, J. Janovec and V. Sklenicka, "The effect of sigma-phase formation on long-term durability of SUPER304H steel", Metal2015, Brno, Czech Republic, EU, (Jun 3rd - 5th 2015).
- 5) K. Sawada, K. Kaoru, M. Murata, K. Kamihira and K. Kimura, "Change of precipitates during aging in KA-SUS304J1HTB", conference proceeding of The 174th Iron and Steel Institute of Japan Meeting, vol.30, pp.1001, (2017).
- 6) H. Kimura, "Precipitation behavior and 2-step aging of 17-4PH stainless steel", Tetsu-to-Hagane, Vol.86, No.5, pp.343-348, (2000).
- 7) K. Kubushiro, Y. Shioda and K. Nomura, "Creep degradation for austenitic stainless steel in KA-SUS304J1HTB", The Society of Materials Science, Japan, Vol. 66, No. 2, pp.179-184, (2017).