12%Cr-Mo-W-V 鋼の長時間加熱による 材質劣化の非破壊検出*

後 藤 徹** 山 内 崇 賢***

Non-Destructive Evaluation of Material Deterioration Caused by Long Term Heating for 12%Cr-Mo-W-V Steel

by

Touru GOTO and Takayoshi YAMAUCHI

(Takasago Technical Institute, Mitsubishi Heavy Industries Ltd., Takasago)

As the first step of the study on non-destructive evaluation of material damage and residual life for martensitic stainless steel machine parts used at high-temperatures, three methods of non-destructive material testing were adapted for the detection of micro-structural changes caused by long-term heating in 12% Cr-Mo-W-V steel. The results obtained are summarized as follows:

(1) As the material deterioration caused by long-term heating, softening was dominant under the condition of high temperature and long heating time. Before the occurrence of softening, embrittlement was observed.

(2) The ratio of hardness to the initial hardness showed a simple relation with Larson-Miller parameter for normally heat treated 12% Cr-Mo-W-V steel. Thus the hardness test is effective for the estimation of service history of the machine parts.

(3) The eddy current and X-ray diffraction tests were sensitive to the micro structural changes during long-term heating. Thus, it is possible to use them as a method of non-destructive evaluation of material deterioration such as embrittlement appearing before softening.

(Received Aug. 8, 1980)

キー・ワード：X線回折線半価幅，渦電流法，12%Cr-Mo-W-V 鋼，長時間加熱

1 緒 言

蒸気タービン，ボイラーあるいはガスタービン等，高温で長時間使用される機械・構造物は多くあり，それらの使用中に生じる材料損傷を非破壊的に検出する方法の開発は，安全面および経済面から，意義深いと考えられる。

筆者らは，オーステナイト系ステンレス鋼の長時間加熱およびクリープ過程において生じる微視的組織変化を，各種の非破壊的検出手法を用いて観察し，各手法の特徴を生かした組合せ法による，クリープ損傷の一検出法を提案した¹⁾。その後，同様の検討を各種材料について行いつつある。

本報告は，マルテンサイト系ステンレス鋼の代表例として 12%Cr-Mo-W-V 鋼を選び，その長時間加熱により生じる微視的組織変化の検出を行ってみたので，その結果について述べる。標準的な熱処理をした12%Cr-Mo-W-V 鋼の長時間加熱に伴う機械的性質や組織的な変化については，すでに報告例もあるが^{2)~4)}，非破壊的手法による観察例は，硬度測定以外のものについては見当たらない。

なお，クリープ損傷の検出に関する検討については，別報する予定である。

2 測定方法および測定条件とその検討

まず，測定方法およびその条件の検討結果を述べる。そして，各種熱処理をした 12%Cr-Mo-W-V 鋼を準備し，それらの材質差の検出を行って測定条件の妥当性を確認するとともに，各方法で得られる情報について考察した。

2・1 測定条件

* 本報を「高温材料損傷の非破壊検出に関する研究(第1報)」(Study on Non-Destructive Evaluation of Material Damage Caused by High-Temperature Service, I) とする。

原稿受理 昭和55年8月8日

** 正 会 員 三菱重工業(株)高砂研究所 高砂市荒井町新浜

*** 三菱重工業(株)高砂研究所 高砂市荒井町新浜

2・1・1 X線回折法 現場向のX線応力測定装置を用いて、Table I に示す条件のもとに半価幅を測定し、X線量とした。なお、前処理として、測定位置を充分電解研磨した。

Table I. X-ray conditions.

Apparatus	Rigaku strain-flex
X-ray tube	Cr (211)
Tube voltage	30 (kV)
current	10 (mA)
Div. slit	0.35 (deg.)
Rec. slit	0.35 (deg.)
Scan speed	4 (deg./min.)
Time const.	8 (sec.)

2・1・2 渦電流法 (ECT 法と以下略し呼称) 検出には、被測定物の形状制限の少いプローブ型コイルを用いた。試料に平面部が得られると、プローブと被検材間の距離のばらつきによる外乱 (リフト・オフ効果) が測定誤差を生じる主要因となる。適宜供試材を選定して、材質差が最も顕著に現れるよう、および、材質差とリフト・オフ効果がインピーダンス線図上で明確に分離できるよう、周波数などを選定したが、Table II に用いた測定条件を示しておく。

Table II. Eddy current test conditions.

Apparatus	A.I. Multitest EM-3300
Test frequency	100 kHz
Test coil	Probe type

Table II に示す方法にて、必要な最少平面面積を求めると、約8 mm 径が得られた。試験片の仕上げ粗度は100 番以上の細かいペーパーで仕上げれば、影響のないことが認められたが、本実験では電解研磨仕上げとした。また、帯磁の影響を調査したが、詳細な測定には影響が認められたので、前もって、消磁をした。

2・1・3 硬度測定 ビッカース硬度計 (20 kg 重) を使用した。

2・2 各種熱処理を与えた 12%Cr-Mo-W-V 鋼の組織差の検出

2・2・1 供試材と熱処理条件 Table III に化学組成および標準的な熱処理をした場合の機械的性質を示す。圧延材を対象として、圧延後処理、焼入れおよび焼もどしの三つの熱処理条件の組合せから30種類の試験片を作成したが、それら条件とともに得られた試験片の強度およびマイクロ組織の特徴を Fig. 1 に示す。

2・2・2 測定結果 結果を、半価幅対硬度および ECT 読み値対硬度のプロットにて、Fig. 2 と Fig. 3

Table III. Chemical composition and mechanical properties of test material.

(a) Chemical composition.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V
0.21	0.28	0.63	0.022	0.008	0.76	11.27	1.06	1.01	0.24

(b) Mechanical propertie.

0.2% Proof stress (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Heat treatment:
80.6	99.8	18.1	52.0	1 030°C × 1 hr O. Q. 660°C × 3 hr A. C.

Fig. 1. Test specimens and their microstructural characteristics.

にそれぞれ示す。両図から、一部の試験片を除いて、硬度の高いもののほど半価幅および ECT 読み値が上に位置しており、特に均一な組織を示した試験片のプロット点については、図中の斜線部で示すように、右上がりの2本の上下限線で包含できるようである。

2・2・3 ミクロ組織との対応 Fig. 2 と Fig. 3 で、一群と認められた均一なマルテンサイト組織および焼もどしマルテンサイト組織を示す試験片の代表的なミクロ組織を Fig. 4 (a) に示す。また、この一群から外れる試験片は、Fig. 2 から認められるように、(i) 圧延ないしは後焼処理まま材と (ii) 焼入れ温度が 900°C と低いものおよびそれらの低温もどし材に限られた。

(i) の範ちゅうで、圧延後焼なまし材は初析フェライトを含むパーナイト組織を示した。Fig. 4 (b) にそのミクロ組織を示す。また、圧延ままおよびピット徐冷材は、マルテンサイト組織であるが組織は粗く、旧オーステナイト粒界にパーナイト組織をも持つことが認め

Fig. 2. Plotting of half-value breadth versus Vickers hardness.

Fig. 3. Plotting of ECT reading versus Vickers hardness.

Fig. 4. Typical microstructures of heat treated 12%Cr-Mo-W-V ($\times 500$).

Fig. 5. Replica Patterns of quench and tempered 12%Cr-Mo-W-V steel ($\times 3000$).

られた。そのミクロ組織例を Fig. 4 (c)に示す。(ii)の範ちゅうのものは、焼入れ温度が低いため、焼入れ前の組織の特徴が残っていた。

均一な試験片群でミクロ組織をレプリカ観察したが、Fig. 5 に示すように、焼もどし温度の上昇とともに微細炭化物などが粒内および粒界の区別なく成長し、凝集・粗大化してゆく傾向が認められた。

2・2・4 検討 Fig. 1 で、均一なミクロ組織を示した一群について見ると、組織差は主に焼もどし温度

差で作られていることがわかる。一般に、焼入れ時は転位密度が高く、焼もどしによって転位は減少する傾向を示すが、その量は焼もどし温度が高いほど多い。また Fig. 5 から、焼もどしによって固溶した炭素等の析出とその成長が認められるが、これによって母材のマartenサイト組織の崩壊が生じ、固溶元素による微視的ひずみ場は消失して行く。X線回折線のひろがり(半価幅)は、X線を可干渉的に回折する領域寸法の減少とともに微視的ひずみの増加によってもたらさ

れるといわれている⁶⁾。また、転位密度とよい対応を示すという報告もある⁶⁾。一方、硬度は半価幅ほど転位密度には敏感でないという報告もある⁷⁾。それゆえ、焼もどし温度が高くなるほど硬度の低下する主因は、固溶硬化の消失によることとなる。以上から、Fig. 2 の半価幅と硬度のよい対応は、各非破壊量の検出している情報が必ずしも一致していないにしても、場合を限れば成立する一例であると考えられる。

ECT 法は被検材の電磁気的特性を検出するが、その特性として電気伝導度と透磁率がある。一般に、微視的ひずみの増大によって伝導度は低下する。また、透磁率は、12% Cr 鋼では焼もどし温度の上昇に伴って大きくなるとの報告がある。電気伝導度の ECT 読み値への影響は、オーステナイト系材について、伝導度が小になるほど ECT 読み値が正方向に大きくなることを認めた¹⁾。それゆえ、Fig. 3 の ECT 読み値対硬度の対応は、微視的ひずみを通じて一応説明がつくけれども、透磁率の影響、あるいは析出物の影響など現状では不明な点が多い。

Fig. 2 あるいは Fig. 3 で、不均一な組織と判定した試験片のプロット点は、対硬度との対応関係からはずれる傾向を示している。その理由は明確ではないが、母材のマルテンサイト組織あるいは焼もどしマルテンサイト組織（試験片“3”はベイナイト組織）に、性状の大幅に異なるフェライトなどの混在していることが主因であると判断される。例えば、フェライトのX線回折角はマルテンサイトのそれと差があるがゆえに、混成組織の回折線の重なりがあって、みかけ上半価幅が増加したことが考えられる。硬度についても同様に、混成組織として平均的な値がみかけ上、下がることも考える。また、電磁気的特性は、フェライトとマルテンサイトの間に大きい差があるものと考えられる。

以上から、検討した非破壊的検出法の情報源が異っており、組織差が各方法によって違った形で現れる可能性のあること、また採用した方法と測定条件が妥当であることが確認できた。

3 長時間加熱に伴う 12%Cr-Mo-W-V 鋼

Table IV. Specimens prepared for non-destructive observation of microstructural changes during long-term heating.

Time(hr.) Temp(°C)	10	30	100	300	500	700	1000	3000	5000	6000	7000	8000	10000
400			●		●		●		●		●		●
450			●		●		●	●	●		●		●
500			●	●	○	●	○	○	●		●		○
550	●		●	●	○	●	○	○	○	○		○	○
600	●	○	●	●	○	●	○	○					

○ ● Specimen prepared, specimen size; $80\phi \times 20$ mm
 (● Charpy impact test conducted)

Fig. 6. Plotting of half-value breadth (a), ECT reading (b) and Vickers hardness (c) versus Larson-Miller parameter for long-term heating.

の組織変化とその検出結果

3・1 供試材と長時間加熱条件

供試材は Table III に示されているものと類似である。Table IV に、加熱条件を示す。

3・2 機械的性質の変化およびミクロ組織の変化

機械的性質として硬度を、また一部の試験片について室温にて衝撃試験を行った。

西らは、特に長時間側では $M_{23}C_6$ の析出がミクロ組織変化の主体となるので、抗張力および硬度は Larson-Miller パラメータ $P = T(20 + \log t)$ (ここで T は絶対温度 (K), t は加熱時間 (hr.) を示す。) で整理できるとしている。そこで、以下同様の整理をして実験結果を表示した。まず、Fig. 6 (c) に硬度測定の結果を示す。550°C のデータなどに加熱後若干の硬化があるが、 $P = 18$ 以降の軟化現象が顕著で、硬度変化は同図でよく整理されている。軟化原因として、 $M_{23}C_6$ の析出の他に、Laves 相の析出による W および Mo の固溶量の減少を挙げている文献もある。

Fig. 7 は、衝撃試験結果得られた室温吸収エネルギーの変化を示す。同図から、顕著な硬度の変化が始まる以前に衝撃性質の劣化の生じていることが認められる。特に長時間側の劣化は、大型炭化物や Laves 相の析出に起因すると考えられている。

代表的な試験片の抽出レプリカ観察結果を Fig. 8 に示しておくが、高温長時間側で析出物の成長・粗大

Fig. 7. Plotting of absorbed energy versus Larson-Miller parameter for long-term heating.

Fig. 8. Extraction Lepica observation of long-term heated specimens.

化が明確に認められる。なお、12% Cr-Mo-W-V⁴⁾ 鋼の長時間加熱に伴う析出物挙動については、小松等が T. T. P. 線図で表示しているのを、それを参考にした。

3・3 X線半価幅および ECT 読み値の変化

X線法については Table I の測定条件で各試験片の半価幅を求めた。また ECT 法については、被験材間の読み値差が 2・2 節の供試材間の差ほど大きくはなかったので、ゲインをあげ測定した。

Fig. 6 (a) と (b) に、半価幅および ECT 読み値の結果をそれぞれ示す。半価幅の変化傾向は硬度のそれと類似しているが、550°C 以下の加熱過程では長時間側での低下が認め難く、プロット点の上限線には右上にふくらみが認められる。ECT 読み値の結果では、さらにその傾向が顕著で、硬度の変化傾向と趣きを異にしていることが認められる。

3・4 非破壊的検出量の検討

長時間加熱材について、半価幅対硬度のプロットをし Fig. 9 に示す。参考のため、各種熱処理材で得られた Fig. 2 の半価幅対硬度の相関性を示すデータ上下限線を Fig. 9 に示しておくが、特に高温長時間側

Fig. 9. Plotting of half-value breadth versus Vickers hardness for long-term heating.

プロット点はそれら上下限線間から外れており、半価幅の硬度に対する傾きは小さくなっている。ただし、不均一材については高い半価幅位置にプロット点があったが、その系列の試験片と長時間加熱材とは結びつかないようである。

このように、組織差に対して半価幅の敏感性が少くなる現象は各種炭素鋼の高温側焼もどし材についても認められており、小峯・中西等は、焼もどしによって転位密度は減少するがその減少量は飽和する傾向があるので、半価幅の敏感性が少くなると説明している。本実験の結果も同様の原因によると考えられ、長時間加熱材の挙動は Fig. 2 に示した均一組織材の焼もどしの延長上にあると考えてもよいようである。

Fig. 6 (b)で、ECT 読み値は、顕著な軟化を示す 600℃加熱過程を除くと、Larson-Miller パラメータの整理では明らかな加熱温度依存性が認められる。また、各加熱過程で初期に読み値は低下するが後上昇している。半価幅にも若干そのような傾向が認められる。すなわち、明らかな軟化過程では、転位密度の減少とともに、 $M_{23}C_6$ あるいは Laves 相の析出・成長による固溶元素の減少が主な組織変化の過程であり、半価幅および ECT 読み値の低下は焼もどし材における同様の原因によって生じるものと考えられる。一方、それまでの過程（主に 550℃以上の加熱過程）では、ビッカース硬度が素材硬度から約±5 程度内の変化しか示さない過程であるが、特に ECT 読み値の変化は上述のように単純ではない。このような過程では、 M_3C あるいは M_7C_3 といった異なる種類の析出炭化物の生成あるいは消滅が主な組織変化となる。また、加熱温度が低いことから転位密度の変化は少いがゆえに、これら過程での ECT 読み値は上述の析出物挙動に影響を受けている可能性が強いと考えられる。

4 12%Cr-Mo-W-V 鋼の長期使用部材における材質変化の検出法について

使用部材によって材質変化検出のねらいは異なると考えられるが、その部材の使用履歴の推定（使用温度あるいは使用時間）が最も多い場合であろう。

3 節で、各種の非破壊的検出方法による検討結果、Larson-Miller パラメータ P に対して硬度が比較的単純な変化を示すことを見出した。西らは、比較的硬度の高い素材 (H_{RC} で 34~38) を用いて長時間加熱に伴う硬度変化を観察し、顕著な軟化過程での硬度変化は、素材硬度差が消失して P に対しほぼ 1 本の曲線で表されることを報告している。しかしながら、Fig. 10 (a)に示すように、硬度の変化には素材硬度依存が現れるようで、加熱後硬度 H_V を素材硬度 H_{V0} で除した比 H_V/H_{V0} で整理するのが良いようである。結果を Fig. 10 (b)に示すが、 H_V/H_{V0} 対 P のプロット点は、

Fig. 10. Changes in hardness and its ratio to initial value during long-term heating.

ほぼ 1 本の単調な曲線で表示される。すなわち、素材硬度の範囲を限れば、素材硬度が既知の場合その部材の硬度測定値より P を推定しうる。

Fig. 11 に、使用温度と使用時間が既知であるが、素材硬度の不明な実使用部材（使用温度の範囲 490~566℃、使用時間の範囲 9.7~14.0 万時間、使用応力はあっても 5 kg/mm² 程度）の硬度測定結果を示す。部材の素材硬度のばらつきを実績値から求めて、その上下限値に Fig. 10 (b) の変化比を乗じ、硬度の推定変化上・下限線として Fig. 11 中に記入した。実使用部材の測定結果はその推定線内にほぼ収まっていることが認められ、Fig. 10 (b) の結果は実使用に耐えうる曲線であると考えられる。

以上から、特に軟化域に入っていると懸念される部材についての使用履歴の推定には、硬度の測定と Fig.

Fig. 11. Results of hardness tests for 12%Cr-Mo-W-V machines parts after long-term service.

10(b)の結果の利用が有効であるといえる。その前段階過程にある部材については、X線法あるいはECT法の併用が必要であるが、実用化には、素材チャージ差の影響など検討する点は残っている。

5 結 言

マルテンサイト系ステンレス鋼部材の長時間加熱に伴う組織変化の非破壊的検出方法を、12%Cr-Mo-W-V鋼を用いて検討した。検出方法には、X線回折半価幅法、渦電流法および硬度測定法を用いた。

得られた結果をまとめると次のようである。

(1) 長時間加熱に伴う組織変化として、高温長時間側では析出物の粗大化に伴う固溶強化の消失による軟化が現れる。また、転位密度の減少も伴って半価幅や渦電流読み値は単調に低下する。

(2) 軟化域に達するまでは硬度の変化はわずかであるが、特に渦電流法はその間に生じる微細炭化物の析出挙動を検出しようである。

(3) 素材の硬度範囲を限定すると、長時間加熱に伴う硬度の素材硬度に対する比の変化は、Larson-Millerパラメータ $P = T(20 + \log t)$ に対して単調な1本の曲線で表しうる。

(4) (3)の結果を用いると、硬度の測定によって実使用品の使用履歴の推定が可能である。

(5) 実使用品の使用に伴うぜい化あるいはまた延性

低下の非破壊的な推定方法として、渦電流法や半価幅法、あるいはそれらと硬度測定との組合せによる方法が可能性を秘めている。ただし、さらに組織だった研究が必要である。

(6) 上記の手法は、熱処理材の材質差の検出にも用いうる。

(昭和55年7月25日 第17回X線材料強度に関するシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 砂本大造, 後藤 徹, 山内崇賢, 小西 隆, 三菱重工技報, **14**, 19 (1977).
- 2) 薄田 寛, 作本嘉郎, 辻 一郎, 新三菱重工技報, **6**, 32 (1964).
- 3) 西 義徹, 野村 宏, 白谷勝典, 日特技報, **9**, 19 (1973).
- 4) 小松周一, 中橋昌子, 中村新一, 中山義夫, 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告, **21**, 1 (1980).
- 5) Libby, H. L., "Introduction to Electromagnetic Non-destructive Test Methods", 194 (1971) John Wiley & Sons, Inc.
- 6) 後藤 徹, 材料, **21**, 960 (1972).
- 7) 小峰克郎, 中西英介, 森 宗義, 材料, **26**, 24 (1977).
- 8) Briggs, J. Z., and T. D. Parker, "The Super 12%Cr Steels", 53 (1965) Climax Molybdenum Co.