

出國報告（出國類別：實習）

## 超臨界材料潛變疲勞壽命評估

服務機關：台灣電力公司

姓名職稱：高全盛；機械工程師

派赴國家：日本

出國期間：104年7月28日至8月6日

報告日期：104年10月5日



# 行政院及所屬各機關出國報告提要

出國報告名稱：超臨界材料潛變疲勞壽命評估

頁數 45 含附件：是 否

出國計畫主辦機關/聯絡人/電話：台電 人資處/陳德隆/02-23667685

出國人員姓名/服務機關/單位/職稱/電話：

高全盛/台灣電力公司/綜合研究所/機械工程師/(02)8078-2208

出國類別：1 考察 2 進修 3 研究 4 實習 5 其他

出國期間：104 年 7 月 28 日至 8 月 6 日 出國地區：日本

報告日期：104 年 10 月 5 日

分類號/目

關鍵詞：超臨界機組、潛變疲勞、材料分量測、電子微探分析儀

內容摘要：(二百至三百字)

本次出國至日本參訪 MHI 與 Shimadzu 公司，實習超臨界機組鍋爐材料之使用狀況、潛變疲勞壽命評估與材料分量測技術，作為公司未來林口超臨界機組維護與研究之規劃。

在此次實習中，對於本公司林口新超臨界機組需注意維護重點與評估潛變方法，以及材料分析量測成分，均有參觀與討論，如一、收集林口電廠後續維護的方向，以及鍋爐不同部位組件可能產生破壞的機制；二、研判管材潛變疲勞壽命，以取樣金相複製膜為主，觀察潛變空孔數量與裂紋成長；三、電子微探分析儀在材料成分分析上，可分析夾雜物、析出相、電鍍層、塗層、擴散層(如銲接介面與氧化介面)、晶界上合金元素的分布與定量分析、分別不同氧化鐵化合物，其材料分析實用性甚高。

本文電子檔已傳至出國報告資訊網

# 目 錄

出國報告審核表.....	I
出國報告提要.....	II
目錄.....	III
一、出國緣由、行程及主要任務.....	1
二、心得報告.....	3
2.1 參訪三菱(MHI)公司.....	3
2.1.1 三菱綜合研究所.....	3
2.1.2 製造工廠.....	4
2.1.3 林口電廠鍋爐管材材質與維護重點.....	6
2.1.4 鍋爐管材潛變壽命評估.....	13
2.1.5 管材使用經驗.....	15
2.1.6 潛變疲勞.....	16
2.1.7 熱疲勞破壞.....	23
2.1.8 熱疲勞與腐蝕疊加破壞.....	24
2.2 參訪島津科學儀器(Shimadzu)公司.....	26
2.2.1 成分分析(電子微探分析儀).....	27
2.2.2 成分分析(感應耦合電漿原子發射光譜法).....	35
三、感想與建議.....	37
四、參考文獻.....	38

## 表目錄

表 1	行程及工作內容.....	2
表 2	集管材質.....	7
表 3	鍋爐管材維護檢查要點.....	10
表 4	MHI 超臨界電廠使用材質.....	15
表 5	LMP 方程式內常數值.....	18
表 6	Grade 91、122、92 的 WSRF.....	22
表 7	電子微探分析儀與 SEM-EDX 差異.....	27
表 8	不同氧化鐵的 $L\beta/L\alpha$ 比值.....	32

# 圖目錄

圖 1	職與 MHI 工作人員合照.....	3
圖 2	鍋爐管材銲接施工.....	5
圖 3	鍋爐剖面圖.....	6
圖 4	管材材質與應用位置.....	7
圖 5	日本主要鍋爐管件破損的主因.....	8
圖 6	鍋爐組件常見破壞原因.....	9
圖 7	潛變破壞測試.....	13
圖 8	微結構分析.....	14
圖 9	硬度與變形量量測.....	14
圖 10	異質銲接破壞.....	15
圖 11	潛變變化過程.....	16
圖 12	潛變破壞特徵(略高的溫度與高應變率).....	16
圖 13	潛變破壞特徵(高溫與較低應變率).....	17
圖 14	銲件潛變曲線.....	19
圖 15	母材與銲件潛變曲線比較.....	21
圖 16	熱疲勞破壞.....	23
圖 17	熱疲勞與腐蝕疊加破壞.....	24
圖 18	判別熱疲勞與腐蝕破壞嚴重程度.....	25
圖 19	參訪島津公司合照.....	26
圖 20	電子微探分析儀與 SEM-EDX 解析度比較.....	28
圖 21	材料分析.....	29

圖 22	二次電子訊號與背向散射電子訊號影像差異.....	29
圖 23	布拉格定律(Bragg's Law) .....	30
圖 24	解析晶體(Analyzing Crystal)可分析的原子序元素.....	31
圖 25	氧化鐵光譜.....	31
圖 26	不同氧化鐵之狀態分析.....	33
圖 27	鑄鋼裂紋分析.....	33
圖 28	孔洞內夾雜物成分.....	34
圖 29	鋼鐵材料中夾雜物成分.....	34
圖 30	溶液蒸發流程設備外觀.....	35
圖 31	ICP-AES 分析流程.....	36
圖 32	可檢測出元素種類.....	36

## 一、出國緣由、行程及主要任務

### 出國緣由：

本公司之林口與大林超臨界機組已陸續施工試運轉，預計林一機於 105 年 1 月商轉，開啟公司超臨界機組時代，由於該機組之運轉參數(溫度 602°C/壓力 24.5MPa)遠高於目前亞臨界機組(溫度 540°C/壓力 17.8MPa)，因此為確保與提升未來機組運轉之可靠度與安全性，是研發機構與運轉單位首要之務，根據資料指出，此類型鍋爐大型集管易產生潛變疲勞之破壞機制，因此本公司須加強此方面診斷評估能力，擬前往日本 MHI 與 SHIMADZU 機構研習，吸收國外對超臨界材料研究、維護與分析經驗。

本公司在短、中、長期研發重點項目與內容之第二項「建立發電廠關鍵設備之壽命評估、再生自製與材料安全鑑定技術」的短中長程研發重點中，即訂定超臨界機組鍋爐材料高溫性質研究，而本項出國計畫即根據此項目提出，期透過出國研習機會加速本公司在材料損傷診斷和老化評估自主技術之建立。

本次出國實習「超臨界材料潛變疲勞壽命評估」之重點如下：

- a.超臨界機組鍋爐材料之使用狀況。
- b.材料裂化歷程與損壞機制。
- c.材料性質。
- d.超臨界機組鍋爐材料分量測技術。

本次出國案件係應用 104 年度出國計畫第 10 號，出國核定書為 EE104096 號，電人字第 1048061963 號函。



## 出國行程及主要任務：

本次出國期間自 104 年 7 月 28 日至 8 月 6 日，主要的任務為到位於長崎(Nagasaki)的三菱(MHI, Mitsubishi Heavy Industries, LTD.)，以及位於京都(Kyoto)的島津科學儀器(Shimadzu)公司，收集先進超臨界鍋爐材料最新檢測與分析技術等相關資訊，作為公司未來超臨界機組維護與檢測之規劃。行程及工作內容概要說明於下表 1：

表 1 行程及工作內容

項次	起始日	迄止日	地點	工作內容概況
1	1040728	1040728	桃園→福岡→長崎	路程
2	1040729	1040731	長崎	至三菱公司討論先進材料最新潛變壽命評估與材料檢測技術
3	1040801	1040801	長崎→京都	路程
4	1040802	1040805	京都	至島津公司討論最新材料成分檢測技術(EPMA)與機械性質量測儀器
5	1040806	1040806	京都→大阪→桃園	路程

## 二、心得報告

### 2.1 參訪三菱(MHI)公司

此次至日本參訪位於長崎(Nagasaki)的主辦公大樓研究中心(Akunoura Area)-綜合研究所與製造工廠(Koyagi Area)-第一工廠與第三工廠，由設計一課的武居功一主任、材料第一研究室的駒井伸好主席研究員與長崎原動機營業部的後藤梓小姐接待，如圖 1 所示，介紹本公司林口新臨界機組鍋爐管材設計、維護重點與使用經驗，並帶我參觀綜合研究所內儀器與鍋爐製造工廠內銲接與加工等設備。



圖 1 職與 MHI 工作人員合照

#### 2.1.1 綜合研究所

MHI 的綜合研究所材料研究部擁有許多研究與分析儀器，如觀察材料表面組織與成分的電子顯微鏡(SEM)，依不同觀察用途，選擇適用的電子顯微鏡，共有三台如下所述：

◇ 高影像解析度的場發電子顯微鏡(FE-SEM，Field Emission

Scanning Electron Microscope)(廠牌型號：Hitachi SU 6600)。

- ✧ 附加電子背向散射繞射(EBSD, Electron Backscatter Diffraction)偵測器的電子顯微鏡(廠牌型號：JEOL JSM 5910)，可分析晶粒方位(Grain Orientation)與相(Phase)，並有說明經珠擊處理的不銹鋼管的 EBSD 圖，顯示最外壁小晶粒約 20um，再往內一層為變形層約 20um。
- ✧ 分析元素含量與分布的電子微探分析儀(EPMA, Electron Probe X-Ray Microanalyser)(廠牌：JEOL)。

MHI 潛變試驗機台約有三十餘部試驗機台，均為 Toshin 機台，從水平式與垂直式小試片，到全尺寸爐管或 U 型爐管均可進行潛變試驗，許多試驗時間達 10 萬小時以上，MHI 約 1990 年從管材製造、小尺寸與全尺寸潛變測試、現場測試到實際應用，進行 P91、P92 與 Super304H 潛變研究，實驗結果顯示，若測試時間拉長，潛變破壞起始點從銲道，移到熱影響區的細晶區，形成第四型破壞機制；以及內壓潛變結果與小尺寸試片結果一致，但會與大尺寸潛變試片結果不同。

### 2.1.2 製造工廠

本次職參觀製造工廠中的第一工廠與第三工廠，專門製造過熱器、再熱器、蒸汽輸送管、集管、汽水鼓、水牆管、省煤器、熱回鍋爐等鍋爐組件，離主行政大樓車程 40 分鐘，工廠裝設許多手工銲接、自動機器銲接、軌道銲接、鑽孔、銲接、熱處理爐、高週波抵抗加熱壓接(High Frequency resistance weld)，可進行螺旋鰭片管(Spiral Fin Tube)、水牆管、鰭片管、集管等管材銲接，如圖 2 所示。

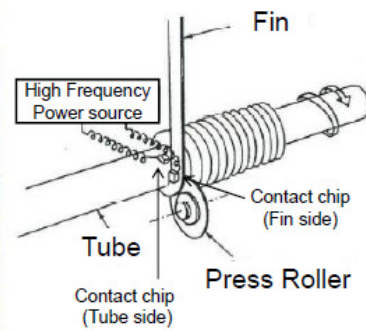
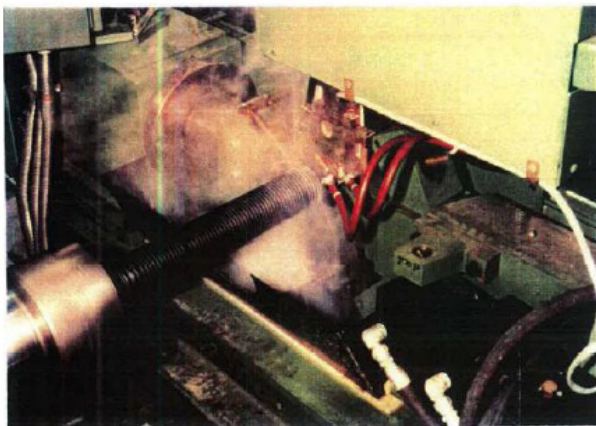




(a)集管自動銲接



(b)爐管自動銲接



(c) 高週波抵抗加熱壓接

圖 2 鍋爐管材銲接施工

### 2.1.3 林口電廠鍋爐管材材質與維護重點

林口電廠鍋爐主要由水牆管、省煤器、一次過熱器、二次過熱器、三次過熱器、一次再熱器與二次再熱器所構成，如圖 3 所示，其不同材質(如 Super 304H、SA213T91、CASE2179-7、HR3C)分別應用在這些位置，如圖 4 與表 2 所示，顯示最高溫段(設計溫度 637 °C)管材(三次過熱器與二次再熱器)分別使用 CASE2179-7(T/P92)與 Super 304H 材料。

## LIN KOU Boiler General Arrangement

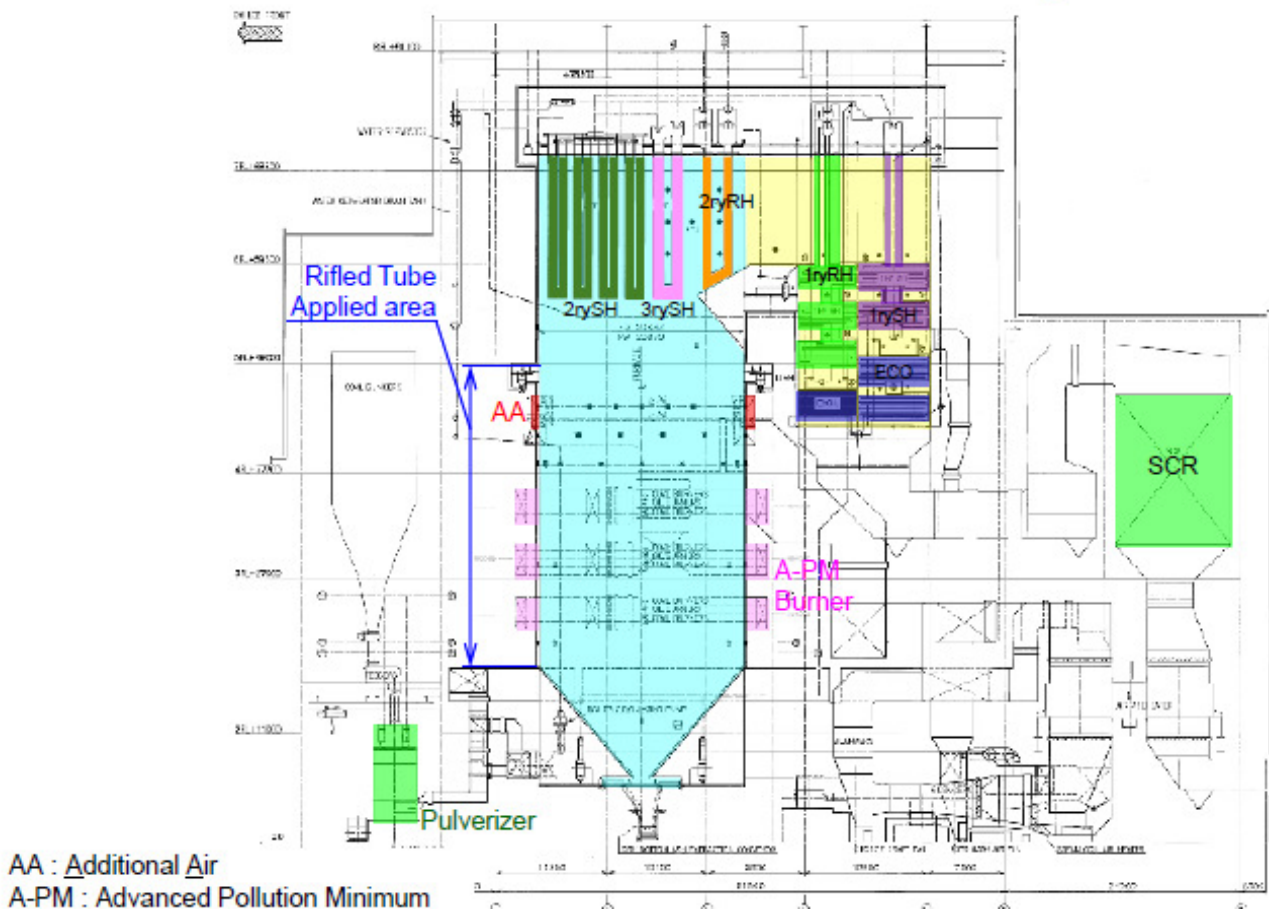
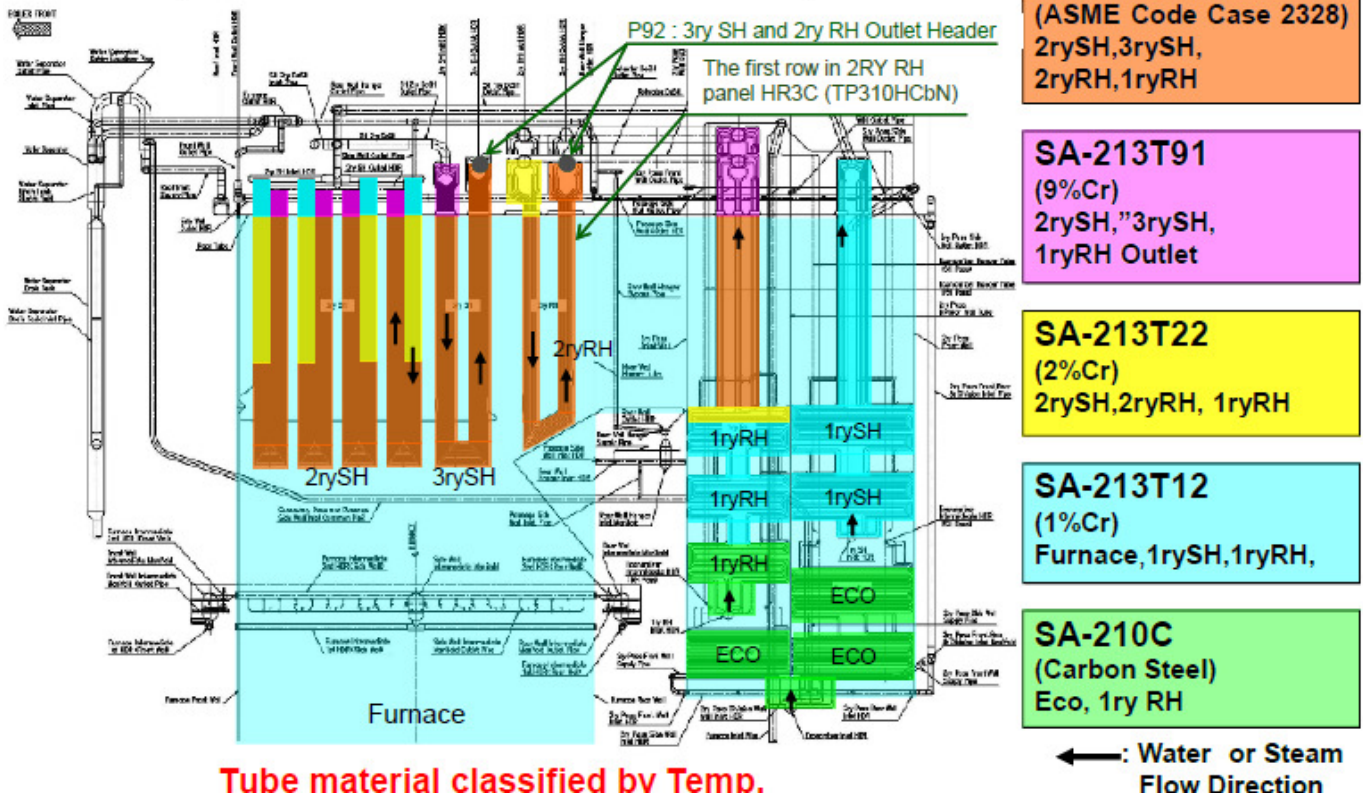


圖 3 鍋爐剖面圖



# Main Material for Boiler Tube



Tube material classified by Temp.

圖 4 管材材質與應用位置

表 2 集管材質

名稱	材料	外徑及厚度(mm)	設計壓力(Mpa)	設計溫度(°C)
2次過熱器出口集管	SA-335P91	φ335.6 × 66	28.0	570
3次過熱器進口集管	SA-335P91	φ508.0 × 73	28.0	547
3次過熱器出口集管	CASE2179-7(P92)	φ610.0 × 135	26.7	631
1次再熱器出口集管	SA-335P91	φ711.0 × 30	5.7	550
2次再熱器進口集管	SA-335P22	φ711.0 × 59	5.7	550
2次再熱器出口集管	CASE2179-7(P92)	φ762.0 × 65	5.7	633
主蒸汽管	B31CASE183(P92)	φ508, 559 × 85, 95, 110.5		
再熱器管	B31CASE183(P92)	φ864, 914, 850, (850, 750) × 39, 64		
高壓汽機旁通管	B31CASE183(P92)	φ355.6, 350 × 61		

MHI 提供日本主要常見鍋爐管件破損的主因，以沖蝕佔 35%最多，其次為熱疲勞、潛變破壞，如圖 5 示。若以鍋爐組件區分，在主蒸汽管與熱再熱蒸氣輸送管需特別注意在高鉻鋼銲接處的潛變破壞，在噴水減溫器的疲勞與震動破壞，過熱器與再熱器管排的潛變、疲勞、沖蝕破壞，省煤器的腐蝕、腐蝕疲勞、沖蝕破壞，水牆管的潛變、疲勞、沖蝕、火測腐蝕、周向裂紋等破壞，詳如圖 6 所示。

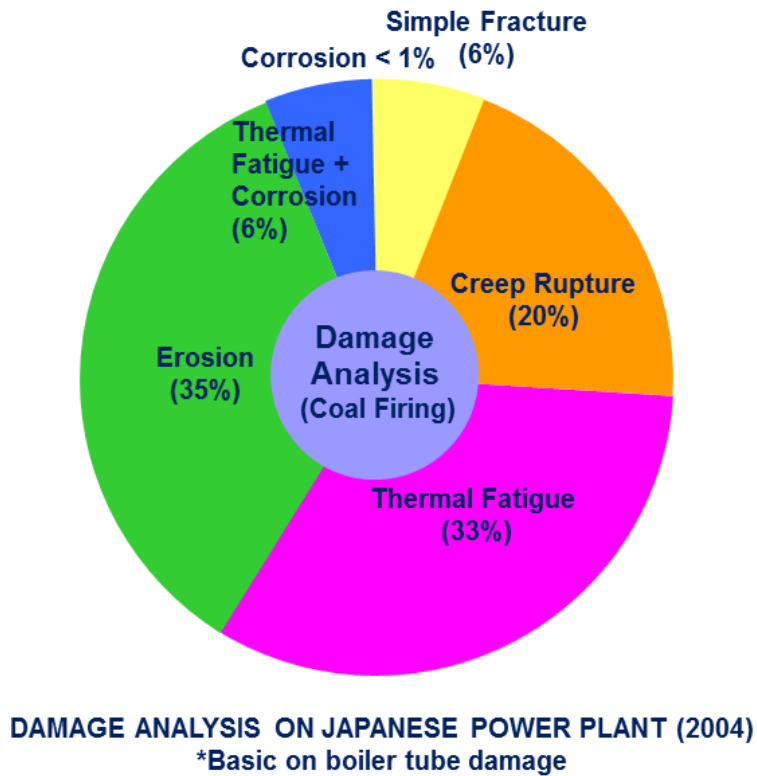


圖 5 日本主要鍋爐管件破損的主因

## Points to be Inspected

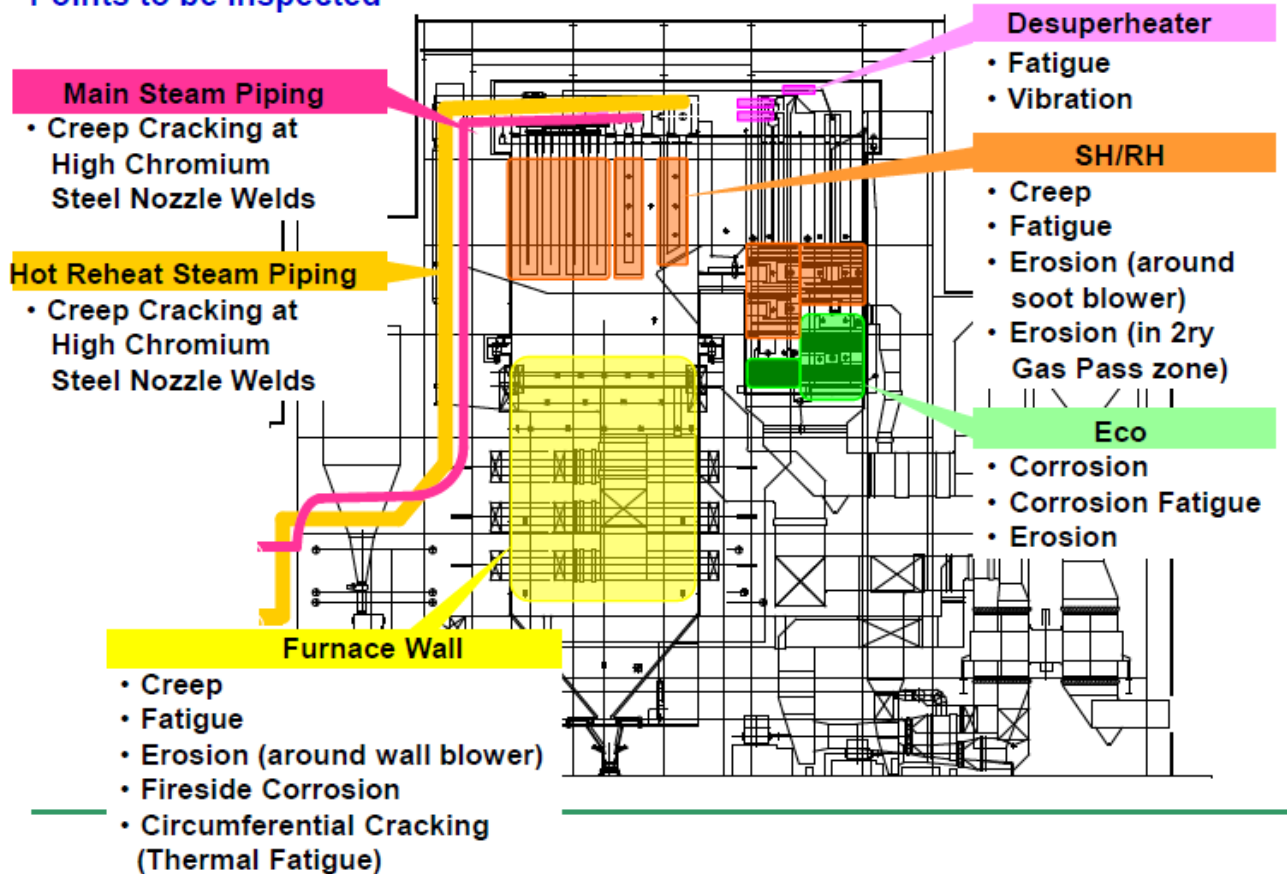


圖 6 鍋爐組件常見破壞原因

在每次大修停機，須對管材檢查銲接處、管材內外壁沉積物、管材(如彎管處)厚度、管材過熱變形、沖蝕或腐蝕導致變形、集管內異物、吊架變形、分隔管移位、垂直管排內壁剝落氧化物、噴水檢溫器的襯套變形、鍋爐外殼完整性等項目進行檢查，檢測方法有目視檢查、液滲檢測、超音波檢測、放射線檢查等方法。MHI 列出檢查項目、標準與改善方法，詳如表 3，提供以後電廠大修參考。



表 3 鍋爐管材維護檢查要點

**MAINTENANCE**

**OUTAGE MAINTENANCE (1/5) (Refer to mechanical maintenance manual)**

No.	Description	Major Check Item	Check Method	Check Reference	Action to be Taken (if beyond acceptable limit)	Remarks	Inspection Date	Inspector	Results
1	Water wall tubes	Nozzle weld joint	Dye penetration test, Visual	No cracks	Repair or change				
		Deposits and thickness survey on tube samples	Visual	No deposits	Carryout boiler acid cleaning	To maintain the existing tube wall thickness $\geq$ tsr			
			Measurement	Tube thickness within limits	Repair or change damaged tubes				
		Deposit of clinker or slag 爐渣	Visual	No deposits	Remove manually or by water washing				
		Tube overheating	Visual	No overheating	Change damaged tubes				
		Thickness survey at tube bend part	Ultrasonic Test	Tube thickness within limits	Repair or change damaged tubes				
Erosion, corrosion or deformation	Visual	No erosion, corrosion or deformation	Repair or change						
2	Furnace inlet and intermediate headers	Corrosion, accumulation of debris 破片	Removal of inspection nipple and checking of internal surface	No corrosion or deformation	Clear debris	Inspection nipples to be restored after inspection			
3	Water separator	Erosion, corrosion, weld cracks and damage	Dye penetration test, Visual	No cracks or damage	Repair				
4	Water separator drain tank	Erosion, orrosion, weld cracks and damage	Dye penetration test, Visual	No cracks or damage	Repair				

表 3 鍋爐管材維護檢查要點(續)

**MAINTENANCE**

**OUTAGE MAINTENANCE (2/5) (Refer to mechanical maintenance manual)**

No.	Description	Major Check Item	Check Method	Check Reference	Action to be Taken (if beyond acceptable limit)	Remarks	Inspection Date	Inspector	Results
5	Superheater headers, tubes	Corrosion, accumulation of debris	Removal of inspection nipple and checking of internal surface	No corrosion or deformation	Clear debris	Inspection nipples to be restored after inspection			
		Thickness survey at tube bend part	Ultrasonic Test	Tube thickness within limits	Repair or change damaged tubes				
		Weld cracks, element deformation, or damage	Dye penetration test, Visual	No defective parts	Replace or repair	To maintain the existing tube wall thickness $\geq$ tsr			
			Ultrasonic test and tube thickness measurement	Thickness of tube within limits					
		Spacer tube, Girdling tube, rod spacers, support plates and stoppers	Integrity and alignment	No damage, misalignment	Rectify misalignment				
		Tube protectors and the anti short pass plate supports	Visual	No excessive erosion	Replace protectors/plates				
		Nozzle weld joints	Dye penetration test, Other NDT(for high cromium material)	No cracks	Repair	10 year survey			
		Ash deposit on tube surfaces	Visual	No deposit	Clean manually	Ash deposit on tube surfaces			
Hanger tube alignment	Visual	No deviation	Correct the deviation						

表 3 鍋爐管材維護檢查要點(續)

**MAINTENANCE**

**OUTAGE MAINTENANCE (3/5) (Refer to mechanical maintenance manual)**

No.	Description	Major Check Item	Check Method	Check Reference	Action to be Taken (if beyond acceptable limit)	Remarks	Inspection Date	Inspector	Results
5 (Cont)	Superheater headers,tubes	Deposit of exfoliated scales at pendant panels	Radiographic test	No deposit (Blockage rate<50%)	Remove deposit				
6	Desuperheater	liner, nozzle wear or damage, or leakage	Visual using fiberscope Ultrasonic test	No wear or damage, or leakage	Repair or replace	10 year survey			
		Clearance between liner	Visual using fiber scope	No deviation	Correct the deviation				
7	Reheater headers and tubes	Corrosion, accumulation of debris	Removal of inspection nipple and checking of internal surface	No corrosion or deformation	Clear debris	Inspection nipples to be restored after inspection			
		Thickness survey at bend at tube bend part	Ultrasonic Test	Tube thickness within limits	Repair or change damaged tubes				
		Weld cracks, element deformation or damage	Dye penetration test, Visual	No defective parts	Repair or change	10 year survey			
			Ultrasonic test and tube thickness measurement	Tube measurement within limits					
		Spacer tube, rod spacers, support plates and stoppers	Integrity and alignment	No damage, misalignment	Rectify misalignment				
Tube protectors and the anti short pass plate supports	Visual	No excessive erosion	Replace protectors/plates						

表 3 鍋爐管材維護檢查要點(續)

**MAINTENANCE**

**OUTAGE MAINTENANCE (4/5) (Refer to mechanical maintenance manual)**

No.	Description	Major Check Item	Check Method	Check Reference	Action to be Taken (if beyond acceptable limit)	Remarks	Inspection Date	Inspector	Results
7 (Cont)	Reheater headers and tubes	Nozzle weld joints	Dye penetration test, Other NDT(for high chromium material)	No cracks	Repair	10 year survey			
		Ash deposit on tube surfaces	Visual	No deposit	Clean manually				
		Hanger tube alignment	Visual	No deviation	Correct the deviation				
		Deposit of exfoliated scales at pendant panels	Radiographic test	No deposit (Blockage rate<50%)	Remove deposit				
8	Economizer headers and tubes	Weld cracks, deformation or damage	Dye penetration test, Visual	No defective parts	Repair or change	10 year survey To maintain the existing tube wall thickness $\geq t_{sr}$			
			Ultrasonic test and thickness measurement	Thickness measurement within limits					
		Thickness survey at bend at tube bend part	Ultrasonic Test	Tube thickness within limits	Repair or change damaged tubes				
		Hanger tube alignment	Visual	No deviation	Correct the deviation				
		Tube protectors and the anti short pass plate supports	Erosion	No excessive erosion	change protectors/plates				

表 3 鍋爐管材維護檢查要點(續)

**MAINTENANCE**

**OUTAGE MAINTENANCE (5/5) (Refer to mechanical maintenance manual)**

No.	Description	Major Check Item	Check Method	Check Reference	Action to be Taken (if beyond acceptable limit)	Remarks	Inspection Date	Inspector	Results
9	Safety valves	Internals, Pop-up and reset pressure setting		No damage, steam cut	As per recommendation in the manual for safety valve				
10	Boiler skin casing	Gas leakage	Visual	No gas leakage	Repair skin casing leakage				

表 3 鍋爐管材維護檢查要點(續)

**MAINTENANCE**

**OUTAGE MAINTENANCE (Option)**

Items	Check Method	Expected Damage	Frequency	Remark
① Thickness Measurement on Pressure parts	UT (or Inner UT)	Ash Erosion	Every year	
② Life Assessment	Creep Rupture Test or NDT (microstructure, hardness)	Creep	Every 5 to 10 years	MHI will recommend after 5 or 10 years operation
③ Furnace Wall Fin	PT (or MT)	Thermal Fatigue	Every year	
④ Scales in Furnace Wall	Tube sampling	Creep Scaling	Every or Every 2 years	
⑤ Scales in SH/RH	RT	Accumulation of Scale	Every year	
⑥ Visual Check (Inside HDRs)	Visual	(Foreign Objects)	Every 5 to 10 years	
⑦ Visual Check (Inside DeSHs)	Visual	Thermal Fatigue	Every 5 to 10 years	
⑧ Visual Check (on the bottom slope of furnace wall)	Visual	Fracture	Every year	
⑨ High Chromium Steel Nozzle Welds	NDE (PT / MT, UT, TOFD, etc.)	Creep	Every 5 to 10 years	MHI will recommend after 5 or 10 years operation

### 2.1.4 鍋爐管材潛變壽命評估

鍋爐管材潛變壽命評估主要是分成破壞性方法-潛變破壞測試，非破壞性方法-微結構分析、硬度量測與變形量測，均可應用到 SA-213T12(1Cr)到 SA-213TP310HCbN(25Cr)。潛變破壞測試缺點在需破壞管材及需花費較多時間，但可獲得較精準壽命預測，如圖 7。

微結構分析是採複製膜取樣，透過掃描式電子顯微鏡、光學顯微鏡與穿透式電子顯微鏡，觀察潛變空孔、巨觀裂紋、微結構組織、析出物，優點是取樣時間短與成本較低，但獲得資訊有限，如圖 8。

硬度量測採用超音波硬度儀器量測，變形量採量測兩方向的直徑平均值，與 1.05 倍原始外徑比較，是很易於量測得到結果，但只有在潛變破壞末期才會有較大差異，如圖 9。

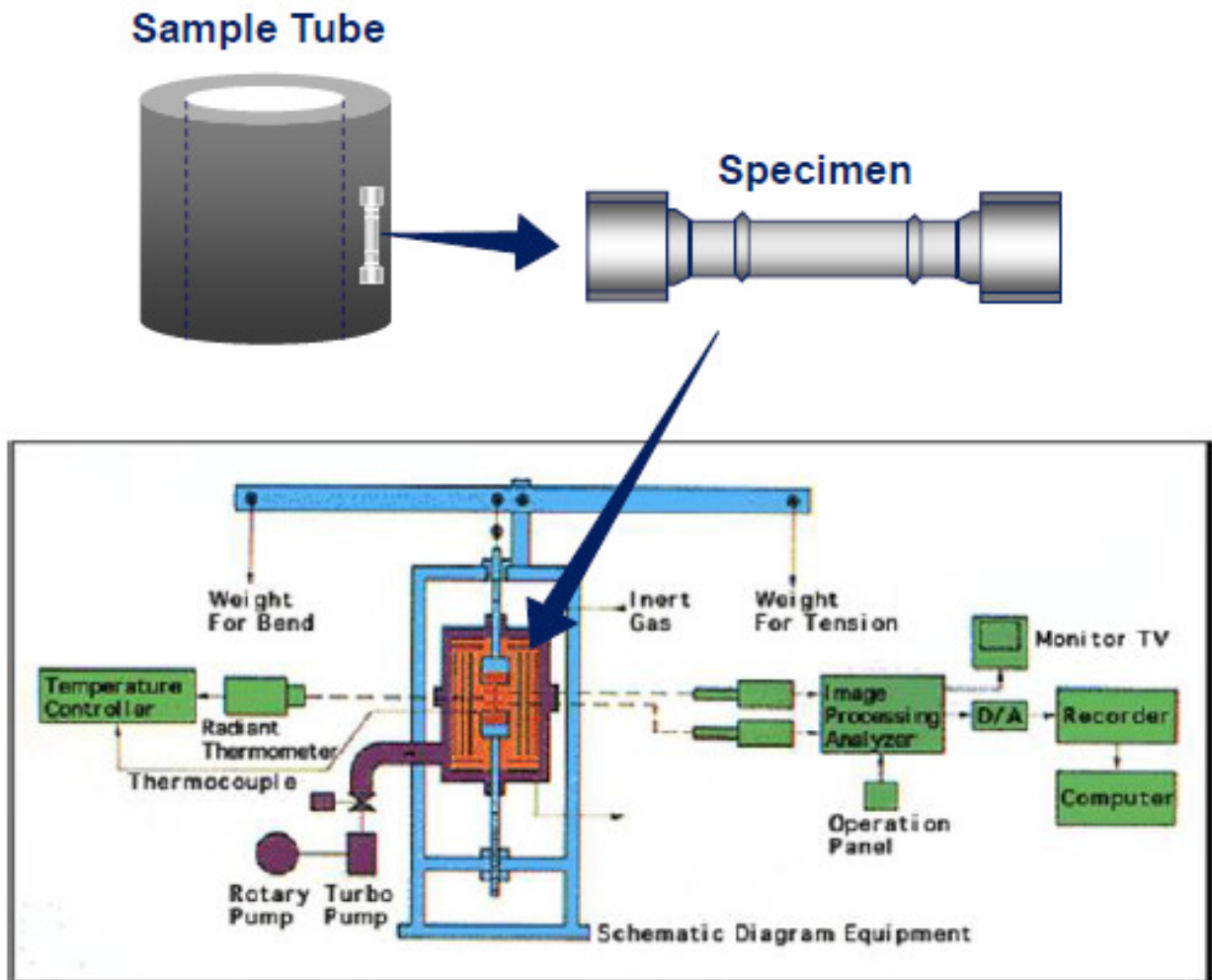
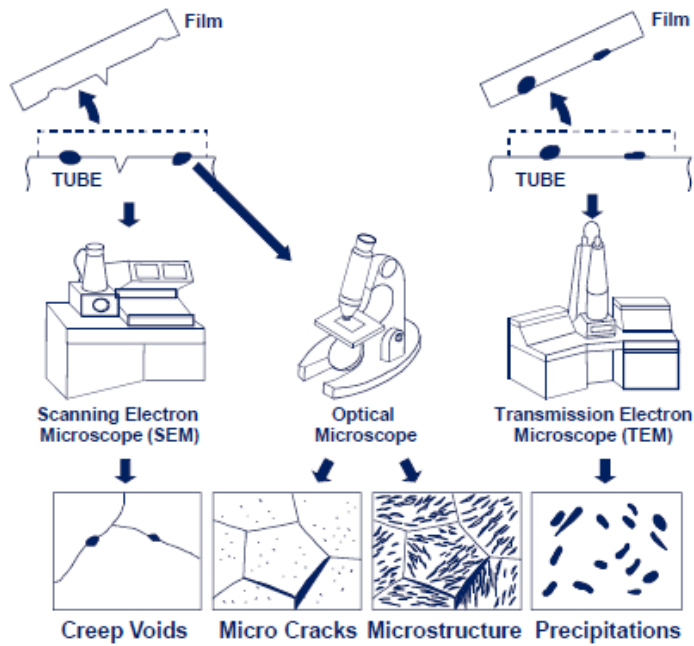


圖 7 潛變破壞測試



**MERIT**

- Low cost
- Short period (for several hours ~ a few weeks)

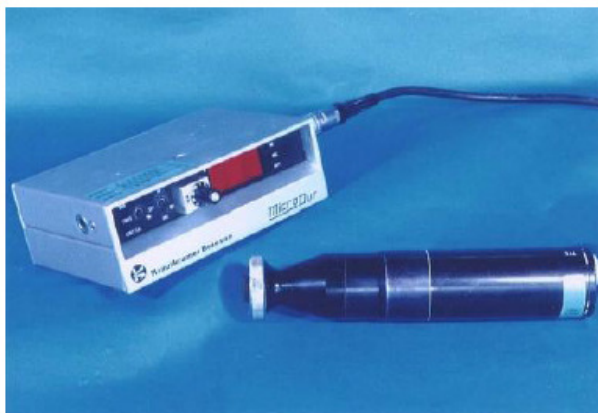
**DEMERIT**

- Limited application

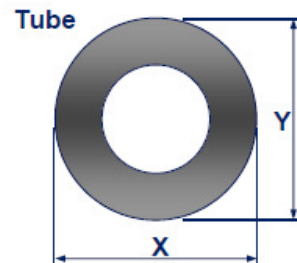
圖 8 微結構分析

**HARDNESS MEASUREMENT**

**DEFORMATION MEASUREMENT**



Ultrasonic Hardness Measurement Tool



Rough Criteria

$$\frac{X + Y}{2} \leq 1.05 \times \text{Original Diameter}$$

**MERIT**

- Easy to apply

**DEMERIT**

- Available only for catching the sign of the final stage of creep damage

圖 9 硬度與變形量量測



### 2.1.5 管材使用經驗

MHI 應用 T/P91、HR3C 與 Super304H 管材在許多電廠，如表 4 所示，顯示已有許多實績。管材銲接均依循 ASME Section IX 之 WPS，並無相關材質破管事故，僅有 SA213-TP347H 與 SA213-T22 異質銲接，在 SA213-T22 側表面熱影響區發生潛變破壞，在長期運轉下，表面裂紋逐漸往內成長，導致破壞，如圖 10 所示。

表 4 MHI 超臨界電廠使用材質  
Reference list of Supercritical Sliding Pressure Boiler  
(T/P91,T/P92,HR3C,Super304H)

Customer Station	MW	Boiler Outlet Steam Condition		Fuel	Material			
		Press. (MPa)	Temp. (°C)		T/P91	T/P92	HR3C	Super 304H
Tohoku EPCO Haramachi #1	1,000	25.4	570/595	Coal	○	-	○	-
Chugoku EPCO Misumi #1	1,000	25.4	604/602	Coal	○	-	○	○
Kobe Steel IPP Kobe #1	700	25.0	542/568	Coal	-	-	○	○
Kansai EPCO Maizuru #1	900	25.3	598/598	Coal	-※1	-	○	○
Tokyo EPCO Hirono #5/#6	600	25.4	604/602	Coal	○	-	○	○
Mexico CFE Pacifico	678	25.0	543/568	Coal	-	-	-	○
Indonesia Paiton III	856	25.7	542/568	Coal	-	-	-	○

Mark "○" means "apply"

※1 : This boiler was applied 12Cr material.

### Dissimilar Welding Trouble Example

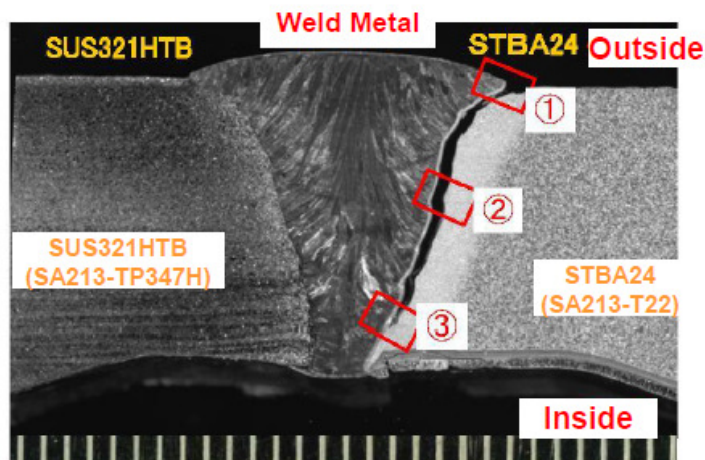


圖 10 異質銲接破壞

### 2.1.6 潛變疲勞

在潛變破壞形成有三階段，如圖 11 所示，在初期形成的第一期，差排形成並會在組織內移動，導致產生加工硬化，在潛變第二期，在加工硬化時並會有晶粒回復現象，導致次晶粒或差排網的形成，亦即滑動帶形成、晶界滑移、空孔形成與成長、裂紋形成、晶粒成長、析出物/第二相粗化等行為出現。

潛變破壞的形貌依溫度與應變率高低有相關，當略高的溫度與高應變率，較易形成三點式裂紋(Triple-Point Cracking)，這是由於晶界滑移導致在三個晶粒的晶界匯集點形成應力集中，促成楔型裂紋(Wedge Cracking)，如圖 12。在高溫與較低應變率環境，由於擴散作用導致空孔形成，以及晶界滑移促成空孔形成，如圖 13 所示

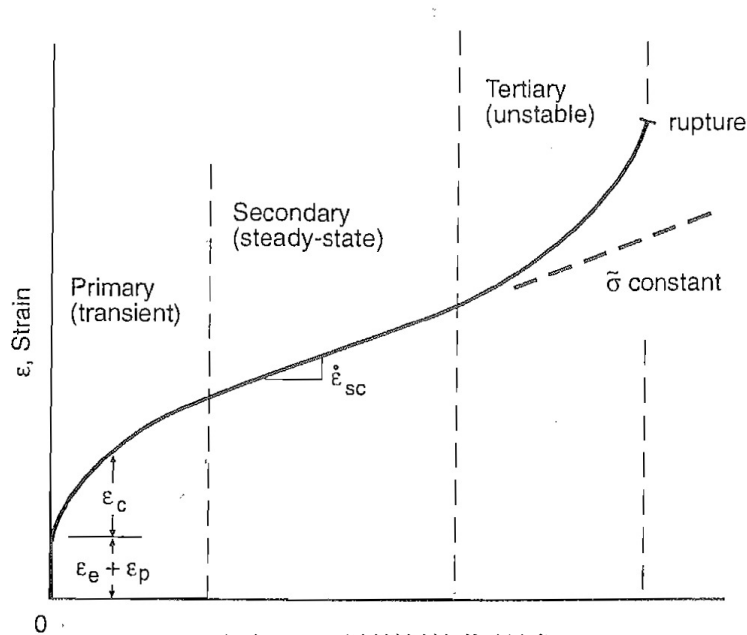


圖 11 潛變變化過程

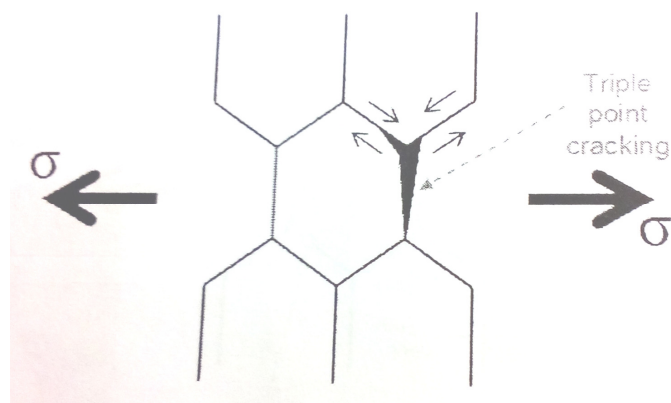


圖 12 潛變破壞特徵(略高的溫度與高應變率)

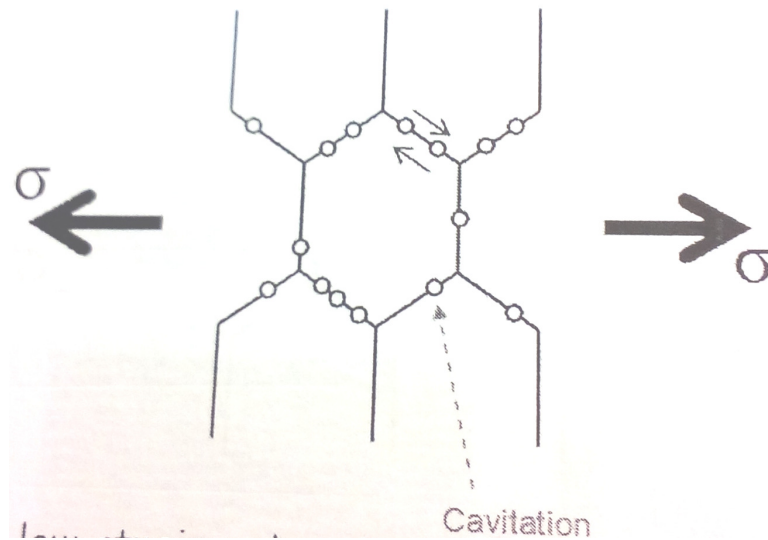


圖 13 潛變破壞特徵(高溫與較低應變率)

高強度材料在高溫中具有優異抗氧化能力，如高潛變強度肥力鐵系材料(CSEF, Creep Strength Enhanced Ferritic)在超臨界電廠內高溫段構件佔有重要地位，因其細小的 MX Carbonitrides 形成析出強化，以及在回火麻田鐵基中的 Mo 與 W 元素形成的固溶強化，使得維持高溫中的機械性質，但在長期中運轉，高潛變強度肥力鐵系材料強度會逐漸下降。在 2004 年某電廠發生高溫再熱器銲道處洩漏蒸氣，經分析判斷發生在細晶熱影響區(FGHAZ, Fine Grain Heat Affect Zone)的第四型破壞(Type-IV)，顯示出評估銲件的潛變強度重要性。

日本中央電力研究所(CRIEPI, Central Research Institute of Electric Power Industry)、國立材料科學研究院(NIMS, National Institute for Materials Science)、鋼廠、MHI 與許多電廠製造廠家組成研究 Grades 91、92 與 122 潛變性質的聯盟(SHC, Committee on Establishing Allowable Stress Value etc. of High Chromium Ferritic Steel)。

此 SHC 潛變聯盟從選擇管材的厚度、管材切削加工成試片的位置、銲接開槽角度、破壞起始位置、試驗溫度、臨界應力的選擇與數學方程的逼近(Fitting)，進行潛變試驗，臨界應力的值是以降伏應力 0.2% 位移所得到的應力為界，區分高應力與低應力兩區進行實驗。

此次發表研究成果，包含新完成 Grade 91 鋼 155 筆潛變破斷數



據(不含之前發表的 370 筆潛變破斷數據)，新完成 Grade 122 鋼 199 筆潛變破斷數據(不含之前發表的 269 筆潛變破斷數據)，新完成 Grade 92 鋼 24 筆潛變破斷數據(不含之前發表的 331 筆潛變破斷數據)，修正之前 MHI 與 CRIEPI 利用 Larson-Miller parameter，表達溫度與破斷時間關聯，以數學方程式獲得潛變曲線，主要應用在高應力區域，此方程式如下所示。

$$LMP=(T+273)(C+\log t_r)=A_0+A_1\log\sigma+A_2(\log\sigma)^2 \quad \text{方程式(1)}$$

ORNL在1991年提出在低應力區域的數學方程[11]。

$$LMP=(T+273)(C+\log t_r)=B_0+B_1\log\sigma+B_2\sigma \quad \text{方程式(2)}$$

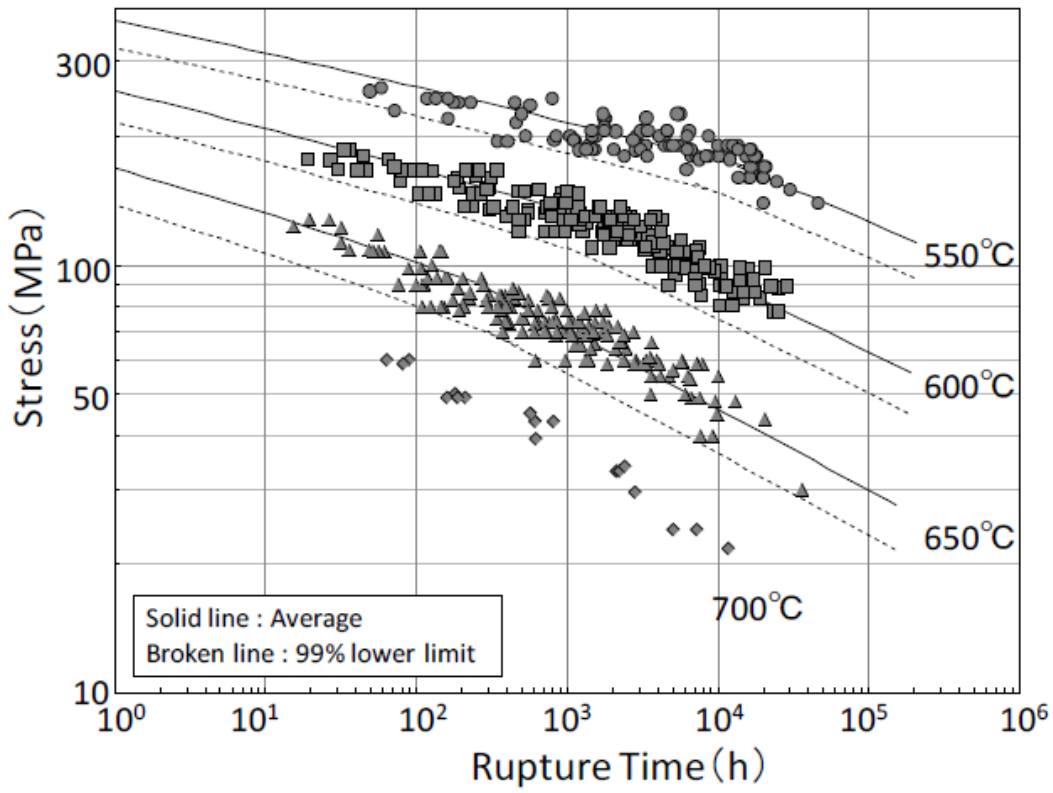
SHC潛變聯盟在此次實驗後新提出的數據，彙整此方程式(1)與(2)，提出方程式(3)。

$$LMP=(T+273)(C+\log t_r)=a_0+a_1\log\sigma+a_2(\log\sigma)^2+a_3\sigma \quad \text{方程式(3)}$$

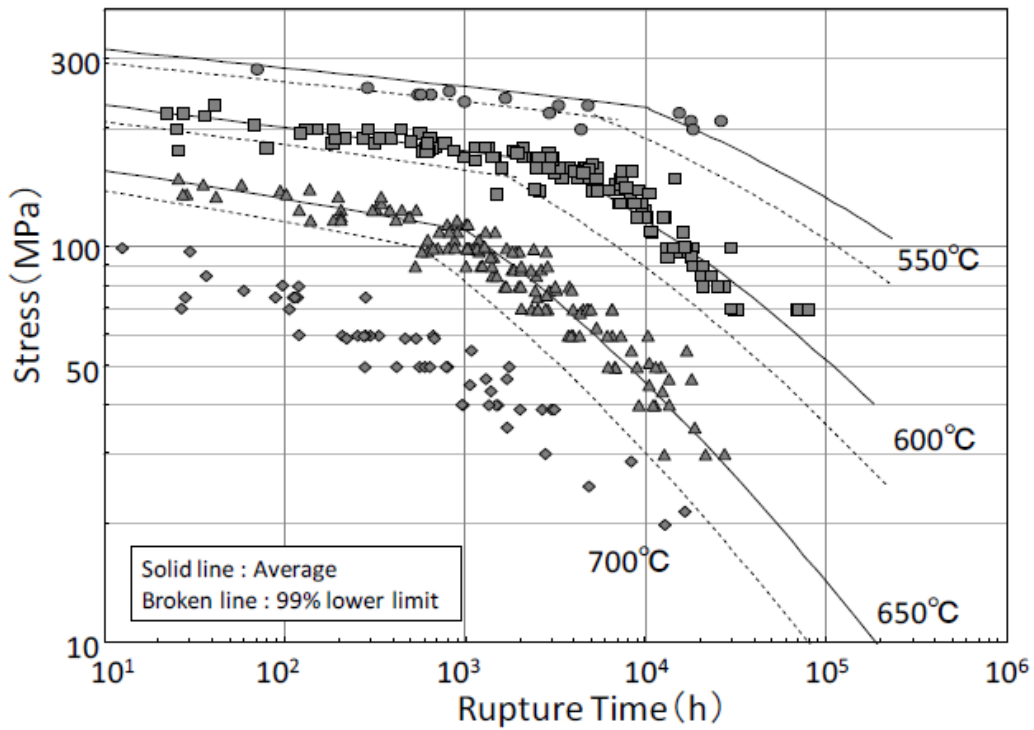
可同時應用在高應力與低應力區域，C、a<sub>0</sub>、a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>、a<sub>3</sub>為常數，列在表中，圖14為Grade 91、122與92銲件使用方程式(3)與表5中常數，所繪出的曲線，與原始實驗數據比較，顯示此方程式相當符合實驗數據，可預測銲件壽命。

表5 LMP方程式內常數值

Material	Regime	C	a0	a1	a2	a3	SE
Gr.91 welded joints	High stress	34.7773	37551.7	4161.0	-2969.5	0	0.3549
	Low stress	26.6958	36158.6	-4628.6	0	-2.7323	0.2354
Gr.122 welded joints	High stress	35.5505	-10292.4	50741.5	-13885.5	0	0.2785
	Low stress	15.8726	21089.0	-1518.2	0	-5.1385	0.1611
Gr.92 welded joints	High stress	30.2980	26174.6	11828.6	-4695.1	0	0.3998
	Low stress	18.8166	25397.4	-2327.7	0	-3.8787	0.1425

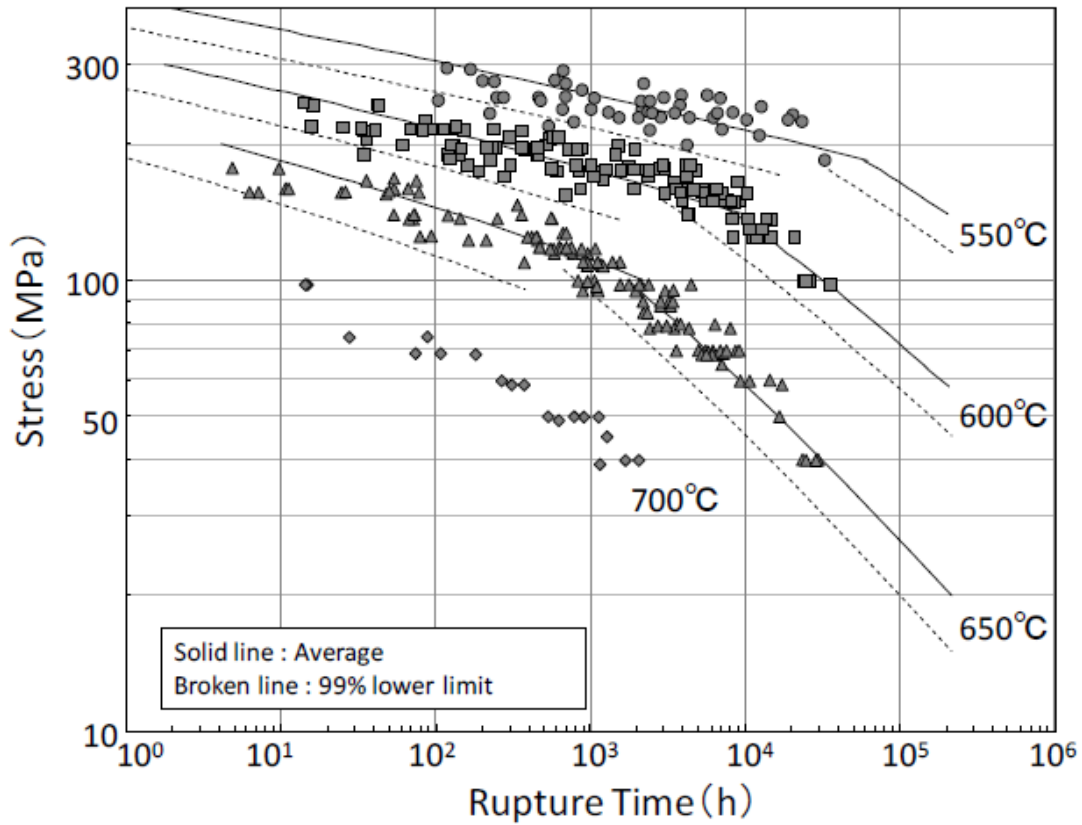


(a) Grade 91 銲件潛變曲線



(b) Grade 122 銲件潛變曲線

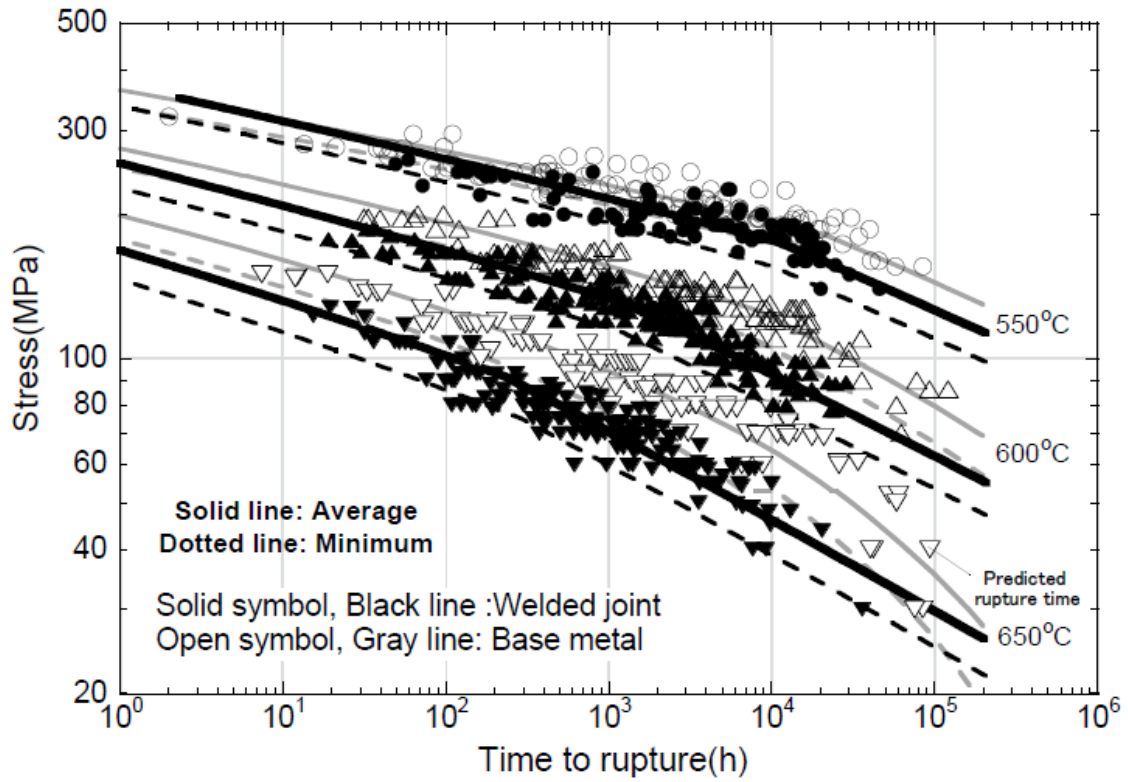
圖 14 銲件潛變曲線



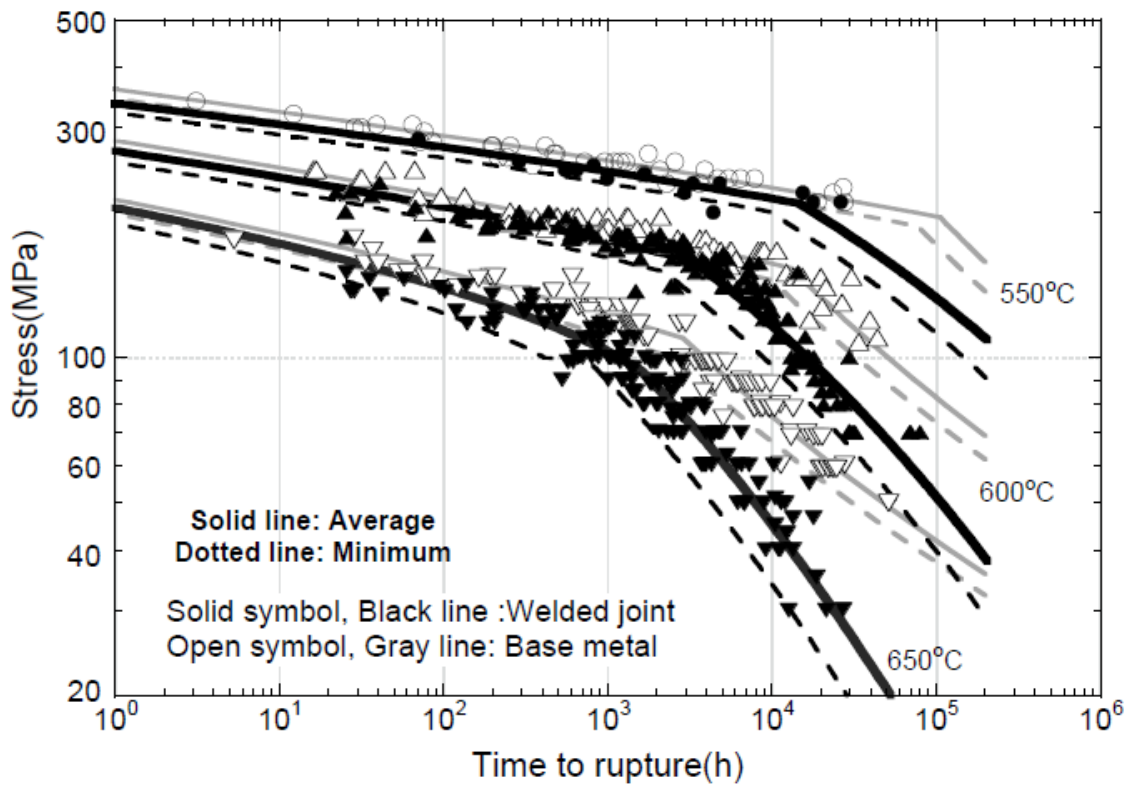
(c)Grade 92 銲件潛變曲線

圖 14 銲件潛變曲線(續)

比較母材與銲件在材料破壞的應力比值，可定義出銲接強度減弱因子(WSRF，Weld Strength Reduction Factor)，故比較母材與銲件的潛變曲線，如圖 15，可得到銲接強度減弱因子，如表 6 所示，可供對照母材允受應力值(Allowable Stress)，得到銲件的允受應力，提供銲件的設計準則。

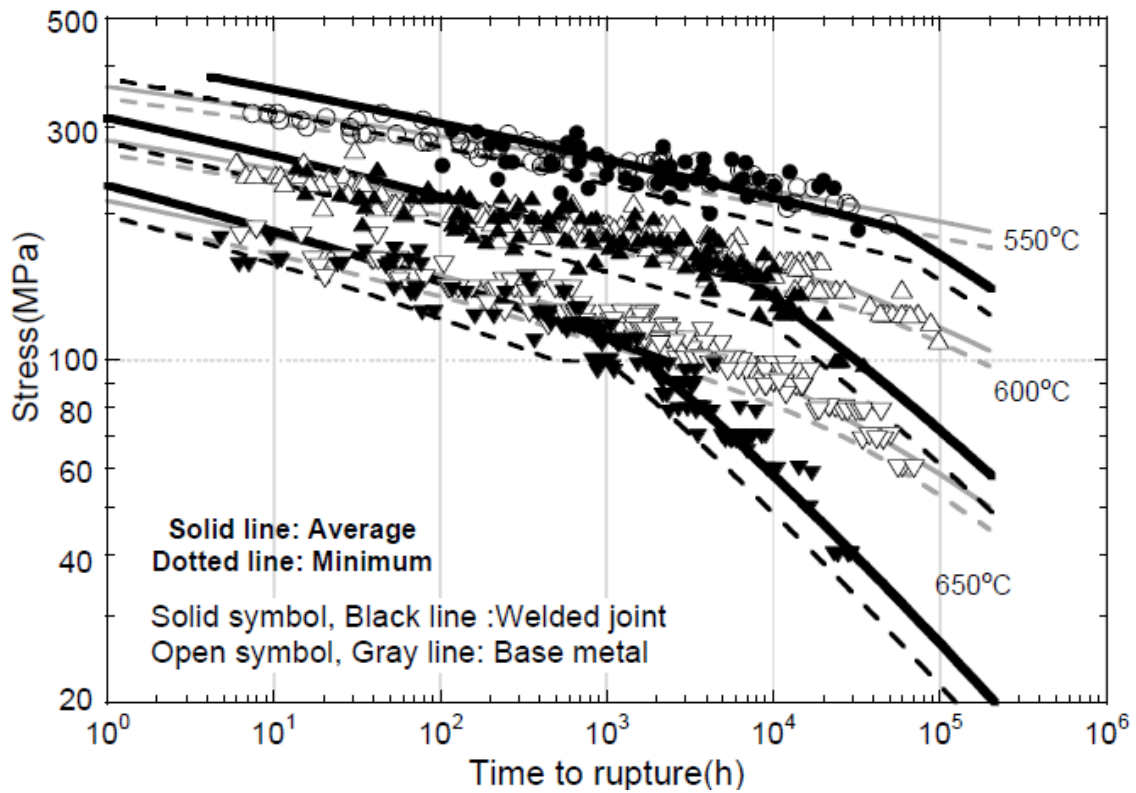


(a)Grade 91 潛變曲線



(b)Grade 122 潛變曲線

圖 15 母材與銲件潛變曲線比較



(c) Grade 92 潛變曲線

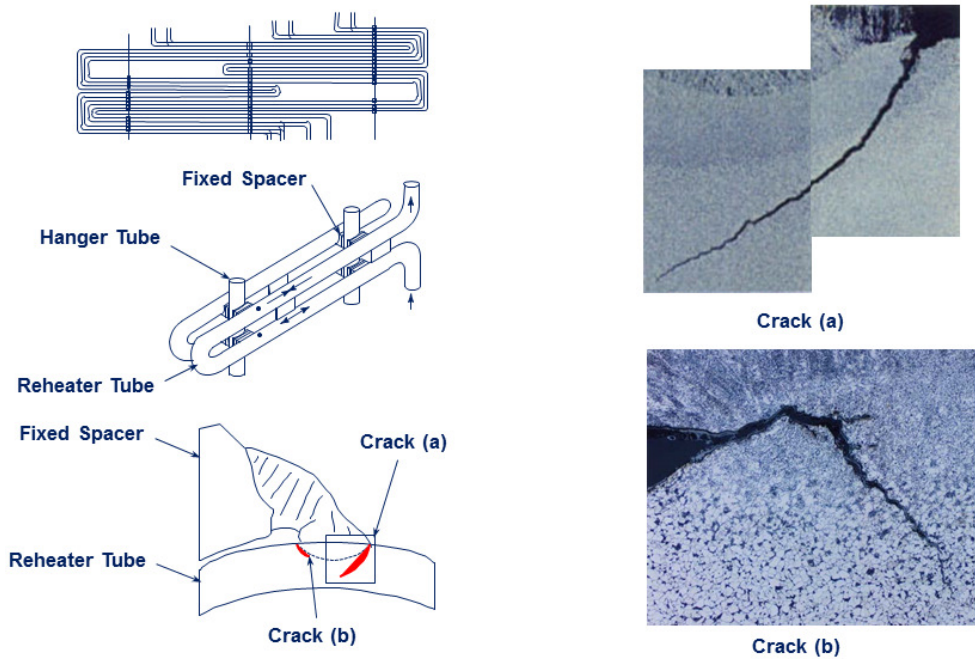
圖 15 母材與銲件潛變曲線比較(續)

表 6 Grade 91、122、92 的 WSRF

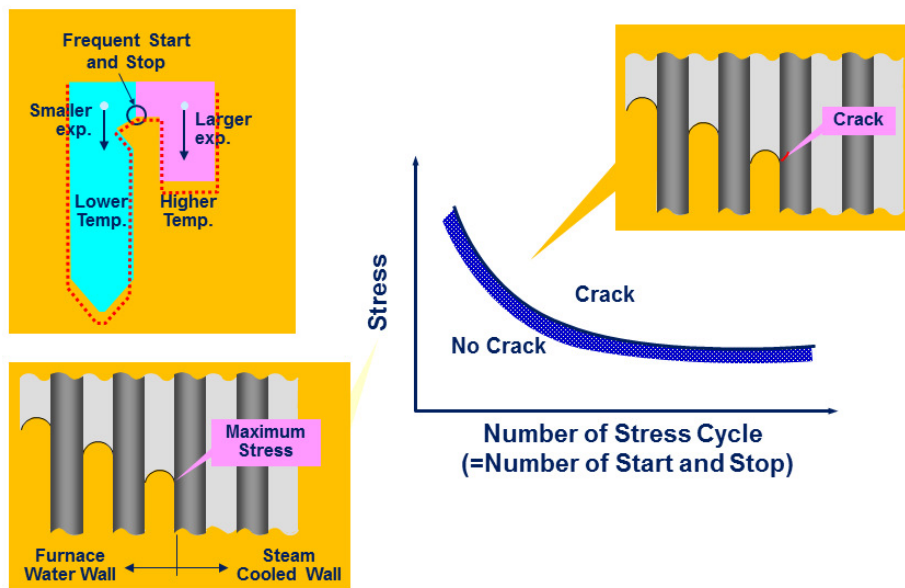
Material		Weld strength reduction factor						Note
		525°C	550°C	575°C	600°C	625°C	650°C	
Gr.91	KA-SCMV28	1.00	0.90	0.82	0.79	0.79	0.79	
	KA-STPA28	1.00	0.90	0.74	0.67	0.65	0.65	<=76mm
	KA-SFVAF28	1.00	0.90	0.74	0.68	0.65	0.65	>76mm
Gr.122	KA-SUS410J3	1.00	0.84	0.68	0.57	0.50	0.50	
	KA-SUS410J3TP	1.00	0.84	0.60	0.50	0.50	0.50	
	KA-SUSF410J3	1.00	0.84	0.60	0.50	0.50	0.50	
Gr.92	KA-STPA29	1.00	1.00	0.74	0.62	0.53	0.53	
	KA-SFVAF29	1.00	1.00	0.74	0.62	0.53	0.53	

### 2.1.7 熱疲勞破壞

熱疲勞破壞主要是發生在銲接處溫度差異大及應力循環次數高(機組起停頻率次數多)的地方，如常發生在用來分隔管排的分隔管、水牆管相連的鰭片、前後爐連接處管排，如圖 16 所示，裂紋均沿著銲道熱影響區延伸進入母材，如圖中水牆管的鰭片如有應力集中現象，也會在此處產生熱疲勞破壞。



(a)分隔管



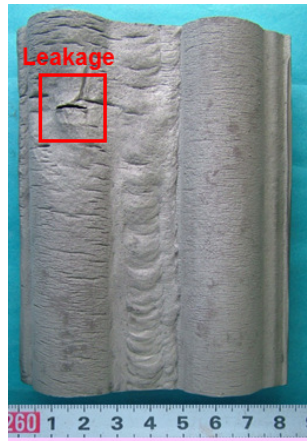
(b)水牆管

圖 16 熱疲勞破壞

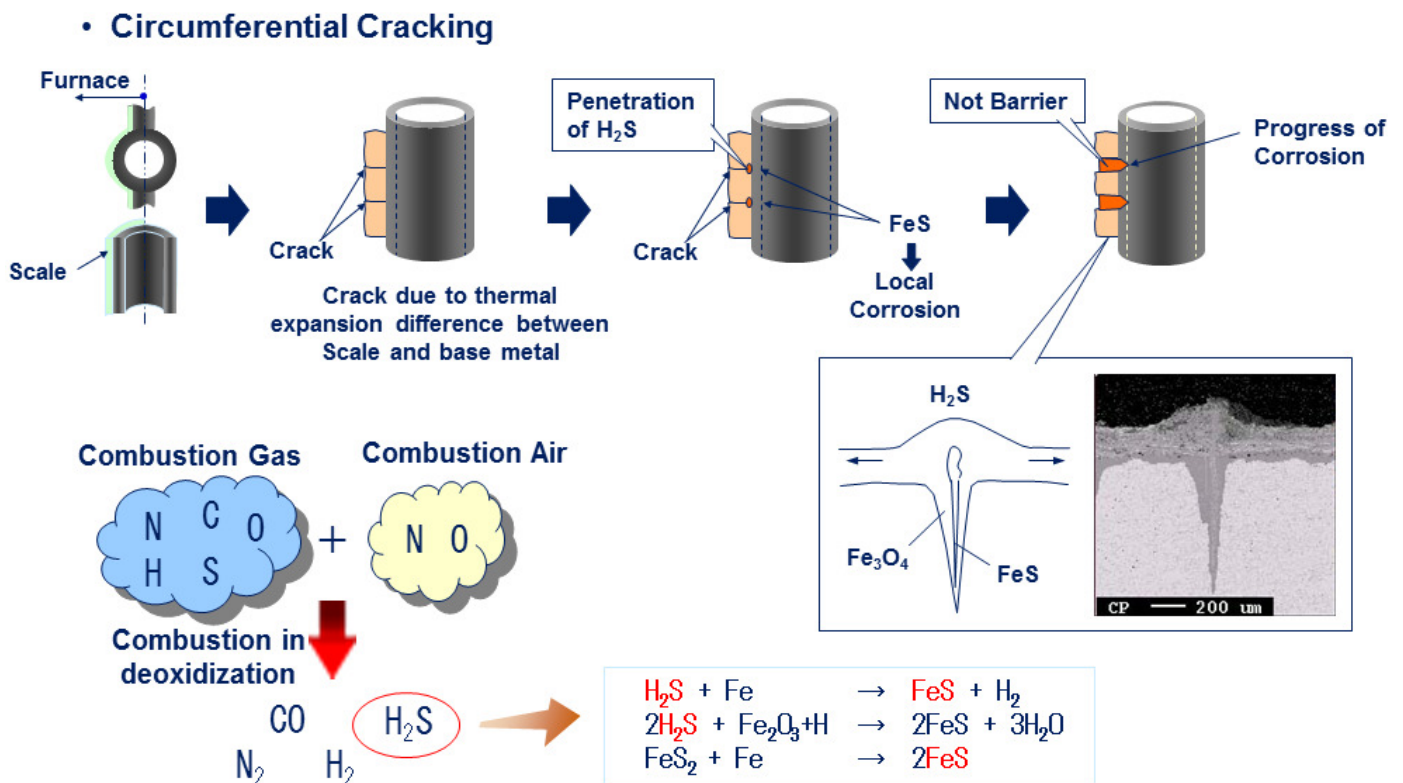


### 2.1.8 熱疲勞與腐蝕疊加破壞

在鍋爐內 DeNO<sub>x</sub> Zone 區，水牆管可能形成圓周向裂紋，爐管外觀裂紋如圖 17 所示，這是因為燃氣在缺氧的環境中燃燒，形成 H<sub>2</sub>S，H<sub>2</sub>S 與鐵或氧化鐵反應形成 FeS，FeS 產生腐蝕行為，在爐管熱漲冷縮時(機組起停)，FeS 逐步腐蝕進入管材，造成爐管破壞，MHI 提出準則，如圖 18 所示，當目視管材達到程度 D 時，建議更換管材。



(a) 爐管外觀



(b) 破壞機制

圖 17 熱疲勞與腐蝕疊加破壞



圖 18 判別熱疲勞與腐蝕破壞嚴重程度



## 2.2 參訪島津科學儀器(Shimadzu)公司

本次至島津科學儀器參訪，由宮本丈司主任、西田悟課長與西谷岳業務接待，如圖 19 所示，宮本丈司主任首先介紹島津集團，島津集團的總公司日本島津製作所自 1875 年創業，始終以創始人島津源藏的創業宗旨“以科學技術向社會做貢獻”，並以此為公司宗旨，不斷鑽研領先時代、滿足社會需求的科學技術，為社會開發生產具有高附加值的產品。早在上世紀 50 年代島津公司就先後研製出光電式分光光度計、氣相色譜儀、X 射線分析儀等儀器。特別是在分析測試儀器、醫療儀器、航空產業機械等領域，以光技術、X 射線技術、影像處理技術這三大核心技術為基礎不斷推陳出新，在二十一世紀，島津又在生命科學、環境保護，推出新測試儀器，使島津的產品在各領域均有所應用，尤其在成份分析領域上有所成就。



圖19 參訪島津公司合照

### 2.2.1 成分分析(電子微探分析儀)

在材料分析檢測中，一般是以分光儀(Spark)作為快速分析，如本室的輝光放電光譜儀(GDS)，分光儀分析法需要與樣品類同的塊狀標準樣品製作檢量線或作查核比對，絕大部分塊狀樣品標準值以主要成分元素含量為主，微量元素含量的準確度較少顧及，如需檢測微量元素可採用電漿光譜分析儀(ICP-OES，Inductively Coupled Plasma Spectrometer-Optical Emission Spectrometer)進行分析，但這都是檢驗塊材成分，無法分析微小區域下，某處的成分為何元素，若需分析在電子顯微鏡下某處組織有何成分，可用電子微探分析儀(EPMA，Electron Probe Micro Analyzer)或電子顯微鏡(SEM，Scanning Electron Microscopy)附加能量散佈分析儀(EDX，Energy Dispersive X-ray Spectrometer)分析。

電子微探分析儀與一般常見的電子顯微鏡附加能量散佈分析儀(SEM-EDX)不同處在於電子微探分析儀是以波長區分特徵 X-ray，而 SEM-EDX 是以能階(Energy Level)區分特徵 X-ray，因此擁有比 SEM-EDX 更好的分析成分之功能，如表 7 所示。

電子微探分析儀電子束電流也較大，使得大電子束電流可分析出微量元素，尤其是輕元素，如可偵測到 0.006%的碳含量。

電子微探分析儀能量解析度可到 10eV，遠勝於 SEM-EDX 的 130eV(如圖 20)，因此電子微探分析儀可偵測到較小的元素波峰，以及不會與其他相近的元素混淆。

表 7 電子微探分析儀與 SEM-EDX 差異

	EPMA	SEM + EDS
Elemental Analysis Range	${}_4\text{Be}$ to ${}_{92}\text{U}$	${}_5\text{B}$ to ${}_{92}\text{U}$
Beam Current During Analysis	Large ( $10^{-6}$ to $10^{-9}$ A)	Small ( $10^{-9}$ to $10^{-10}$ A)
Energy Resolution	High (Around 10 eV)	Low (Around 130 eV)
Limit of Analysis Detection	Low (50 to 100 ppm)	High (1500 to 2000 ppm) <b>Single-digit % or higher for light elements</b>
Accuracy of Quantitative Analysis	High (1 % max., Be to U)	Low (2 to 3 %, Na to U)
Analysis Targets	Type and quantity of elements, chemical bond state	Type and quantity of elements

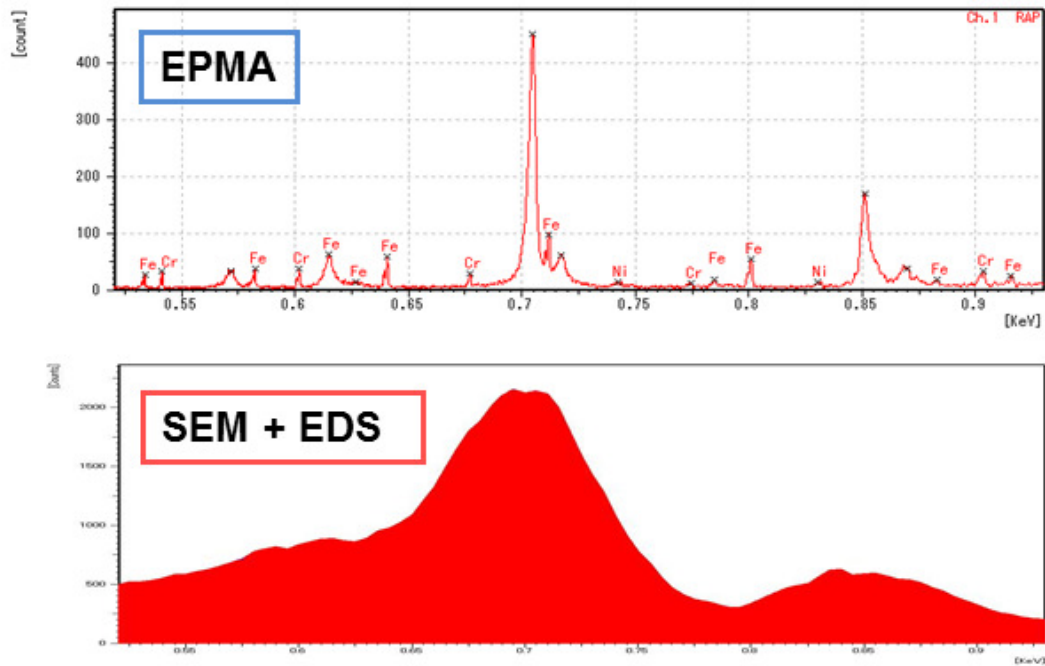


圖 20 電子微探分析儀與 SEM-EDX 解析度比較

電子微探分析儀主要用途為分析微小表面的影像與成分分佈，電子微探分析儀與其他材料分析儀器原理均相當類似，都是利用電子束打到試片後，產生二次電子、背向散射電子與特徵 X-ray，去收集所需要的訊號進行彙整分析，

材料分析依使用目的，主要可區分表面觀察、元素分析、結構分析與材料狀態分析，如圖 21 所示，表面觀察主要使用掃描式電子顯微鏡(TEM，Transmission Electron Microscopy)與穿透式電子顯微鏡，元素分析主要使用螢光分析儀(XRF，X-ray Fluorescence Spectrometer)與能量散佈分析儀(EDX，energy dispersive X-ray spectrometer)，結構分析主要使用 X 光繞射分析儀(XRD，X-ray diffraction)，材料狀態分析主要使用電子微探分析儀與電子能譜儀(XPS，X-ray Photoelectron Spectrometer)，狀態分析是指可同時獲得表面組織形貌與元素分析之結果。

電子束打到試片後，即可以二次電子訊號獲得試片表面形貌，以及背向散射電子訊號可獲的初步元素分布訊息，原子序較大的元素會在畫面上顯示的較亮，原子序較小的元素會在畫面上顯示的較



暗,如圖 22 所示,特徵 X-ray 訊號可用來合金元素定量分析與觀察合金元素線或面的分布。

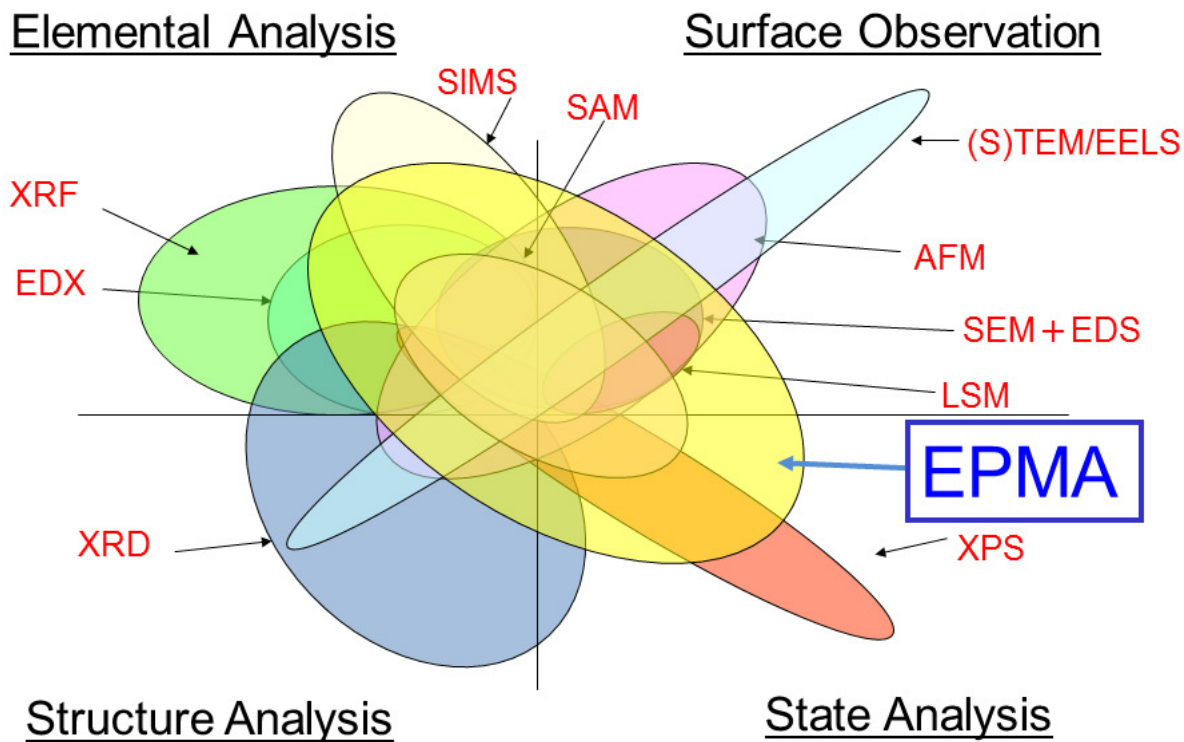
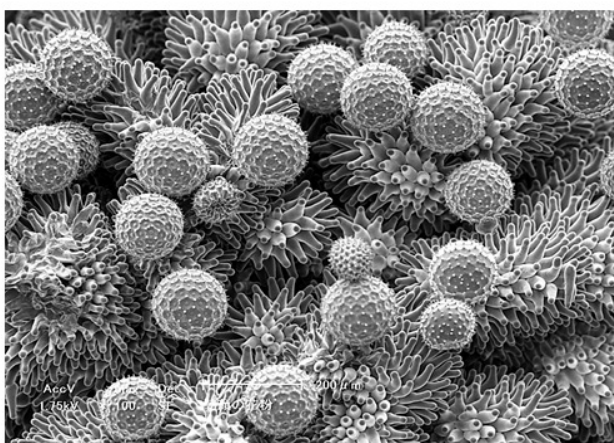
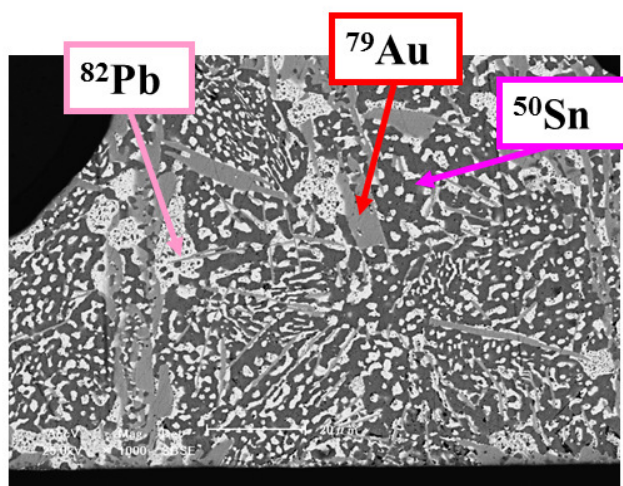


圖 21 材料分析



Secondary Electron Image (Morning Glory Pollen)



Backscattered Electron Image (Solder)

圖 22 二次電子訊號與背向散射電子訊號影像差異

電子微探分析儀主要使用波長散佈分析儀(WDS, Wavelength dispersive X-ray spectrometer)去判別特徵 X-ray 內所含何種元素的訊息, 電子微探分析儀最多可裝到 5 個波長散佈分析儀, 同時量測 5 個元素。

試片所放射出特徵 X-ray, 入射到解析晶體(Analyzing Crystal), 符合布拉格定律(Bragg's Law)的特徵 X-ray 將反射到偵測器, 判別是何種元素, 所以改變入射角, 可偵測到不同波長之特徵 X-ray, 即可偵測不同波長的元素, 如圖 23 示。但不同的解析晶體可繞射不同範圍波長的特徵 X-ray, 圖 24 列出 11 種解析晶體對應可分辨的波長之元素。

電子微探分析儀主要分析夾雜物、析出相、電鍍層、塗層、擴散層(如銲接介面與氧化介面)、晶界上合金元素的分布與定量分析。

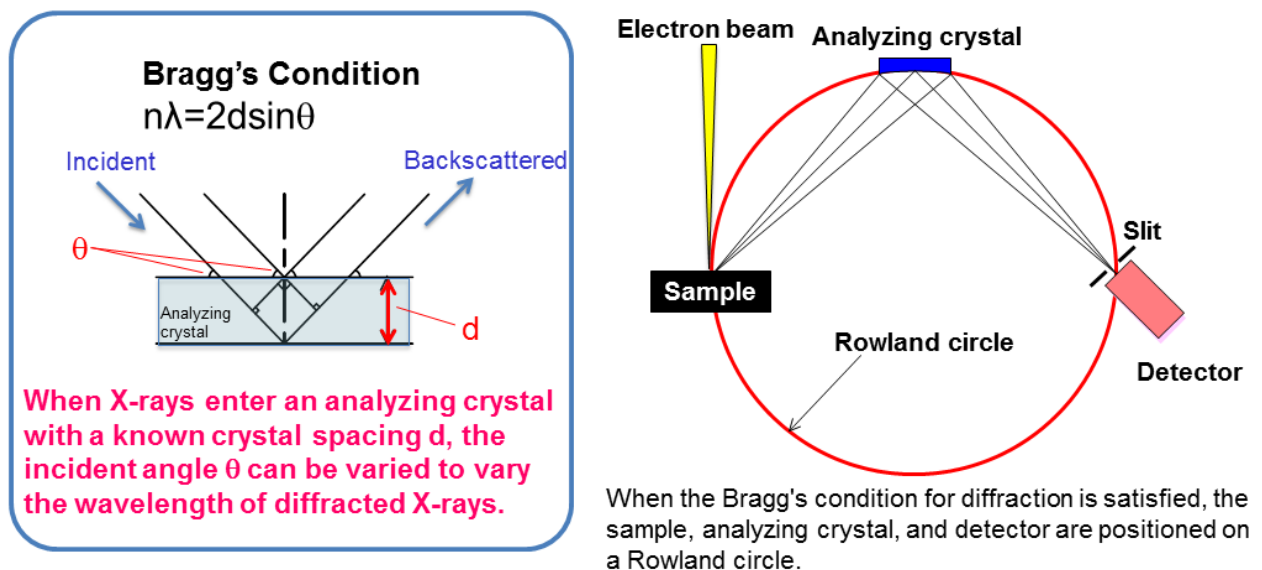


圖 23 布拉格定律(Bragg's Law)

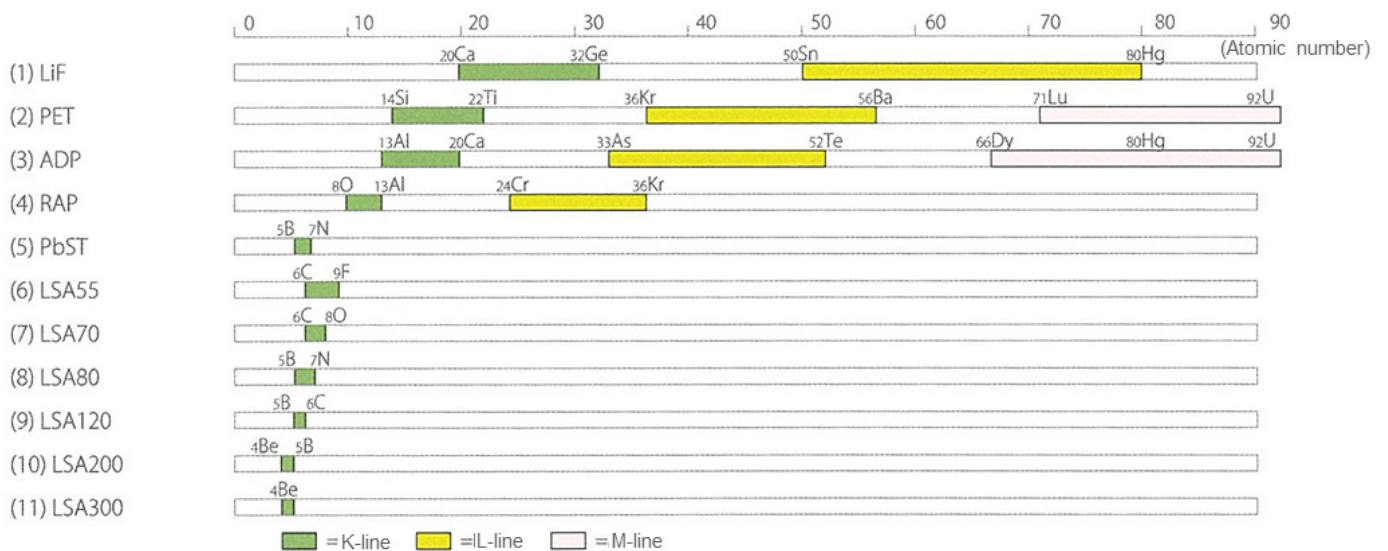
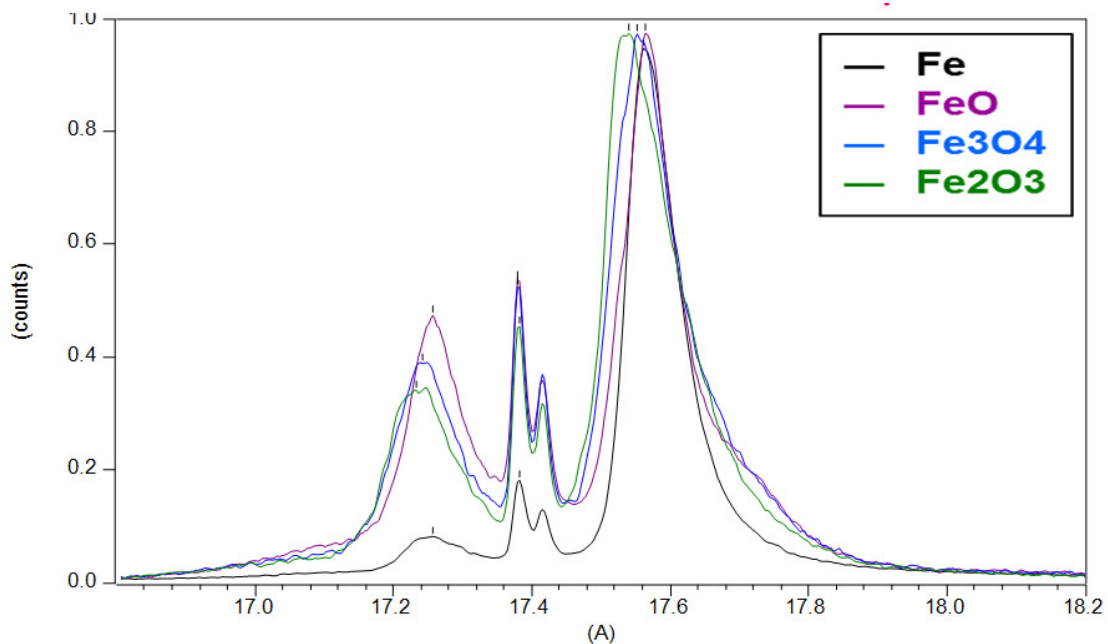


圖 24 解析晶體(Analyzing Crystal)可分析的原子序元素

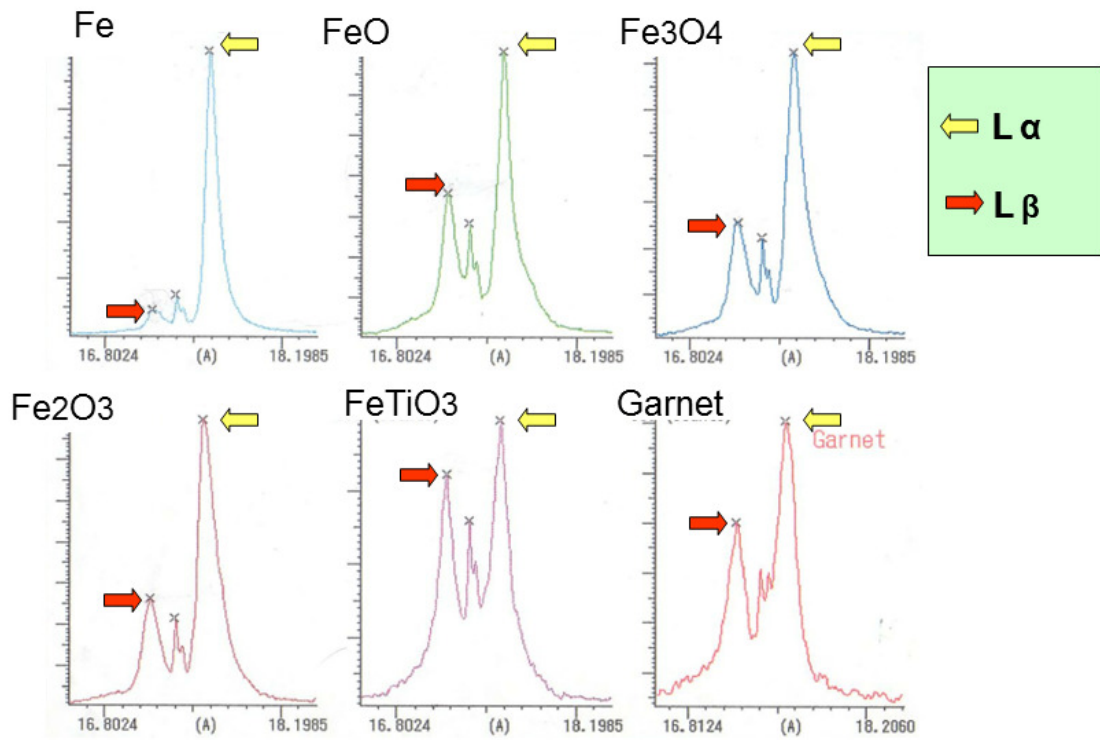
電子微探分析儀除可分析出元素的種類與含量，並可分析出不同化學鍵結態化合物，如圖 25 中的三種氧化鐵( $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )。主要是不同氧化鐵的  $L\beta$  與  $L\alpha$  光譜值不同，藉由計算  $L\beta/L\alpha$  比值(如表 7)，將不同氧化鐵分辨，並明確圖示出來(如圖 26)，這對鍋爐管材內壁氧化層分析是相當重要的。



Spectra for Each Fe Oxidation State

(a) 每種氧化鐵的光譜

圖 25 氧化鐵光譜



## Fe L-line Spectrum

(b) 鐵 L-line 光譜  
圖 25 氧化鐵光譜(續)

表 7 不同氧化鐵的 L $\beta$ /L $\alpha$  比值

	Fe	FeO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
L $\beta$ /L $\alpha$	0.108	0.502	0.454	0.394

L $\beta$ /L $\alpha$  ratio of Fe-Oxide



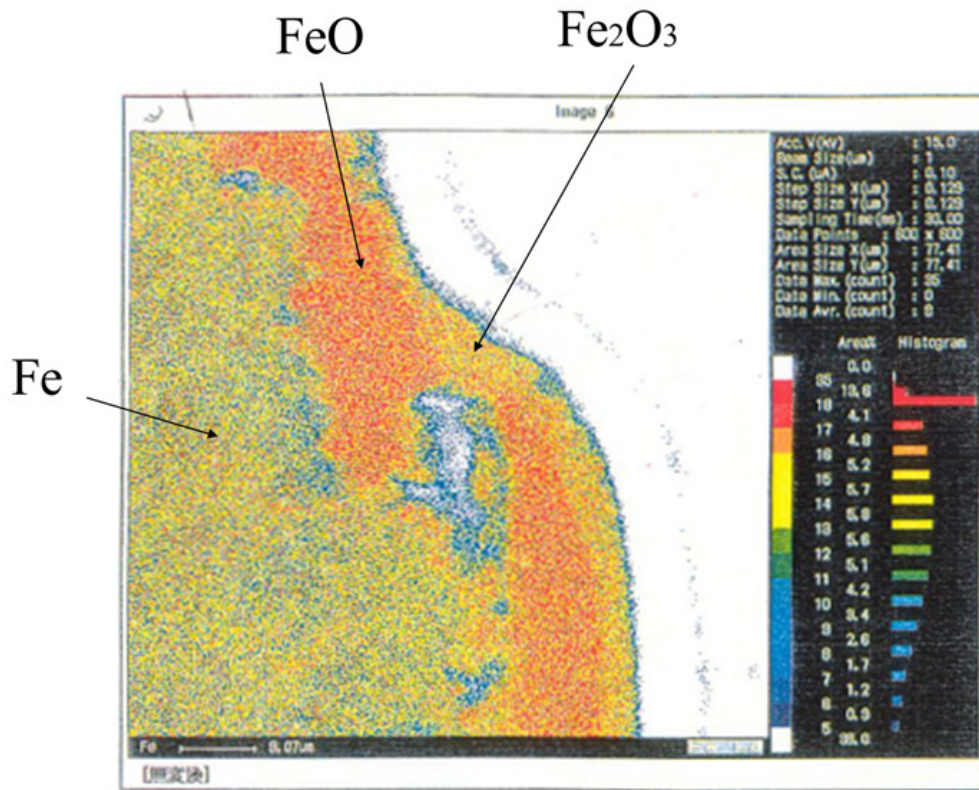


圖 26 不同氧化鐵之狀態分析

當鑄鋼中裂紋形成，可分析裂紋內合金元素，如圖 27 中內裂紋內合金元素以 B 與 Cr 居多，顯示可能為  $(Fe,Cr)_nB$  聚集此處，形成裂紋。

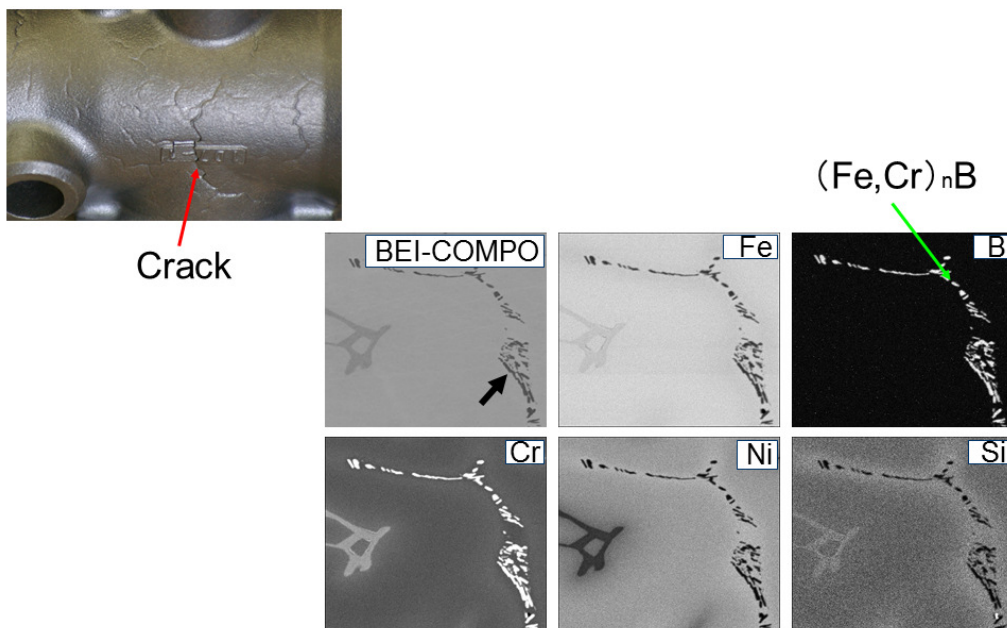


圖 27 鑄鋼裂紋分析





### 2.2.2成分分析(感應耦合電漿原子發射光譜法)

感應耦合電漿原子發射光譜法(ICP-AES, Inductively Coupled Plasma Spectrometer-Atomic Emission Spectrometry)係將金屬溶解成液體，以離子的型態存在。首先第一個步驟是原子化，先將溶液經過霧化器霧化成小顆粒液體，如圖 30 示，接著溶液中的溶劑在電漿火燄的高溫下蒸發，而形成溶質的固體小顆粒。這些小顆粒部份會分裂成原子或分子，而分子鍵也可藉由火焰的溫度再斷裂生成原子。生成的原子因基態或激發態而具有不同的能量，在激發態的原子可發射出特定波長的光回到基態，經由分光器的分光及測光裝置的偵測，即可進行元素之定性及定量分析，如圖 31 所示，其可檢測出的元素，如圖 32 所示。

原子放射光譜法即是利用激發態的原子釋放出能量回到基態時，會以輻射方式放出特定波長的光，而每種元素均有其特定發射能量方式，形成所謂的原子放射光譜。

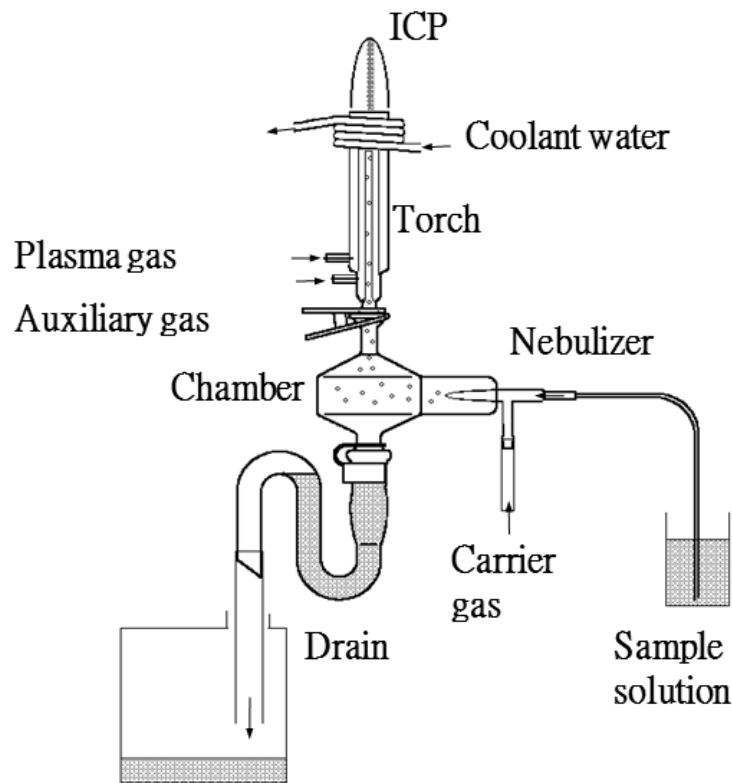


圖 30 溶液蒸發流程設備外觀

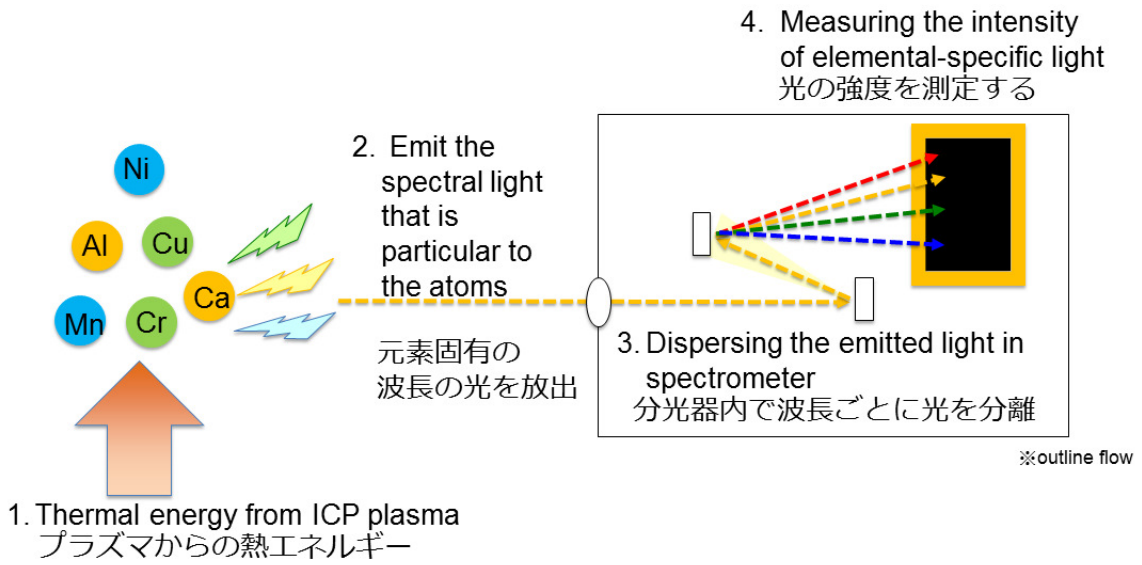


圖 31 ICP-AES 分析流程

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
1 H															2 He		
3 Li	4 Be	Available										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	Under study										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103 Ac															
		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw	

圖 32 可檢測出元素種類

### 三、感想與建議

1. 三菱公司為觀察材料表面組織與成分的電子顯微鏡，依用途不同，而裝置三台電子顯微鏡，進行高解析度影像、成分定量分析與晶粒方位之深入且準確分析，以及多年來累積的潛變試驗成果，值得職學習。
2. 三菱公司提出林口電廠後續維護的方向與鍋爐不同部位組件可能產生破壞機制，可供公司後續維護與研究參考。
3. 超臨界材料主要使用 T/P91 與 T/P92 材質，三菱仍以取樣金相複製膜為主，觀察潛變空孔數量與裂紋成長，研判管材潛變疲勞壽命。
4. 本組量測現場鍋爐管材硬度以彈跳式硬度計進行量測，非三菱使用之超音波硬度儀器，可後續進行比較何種量測方式較佳。
5. 日本組成研究 Grades 91、92 與 122 潛變性質的聯盟，大量進行潛變試驗，以 Larson-Miller parameter，表達溫度與破斷時間關聯，以數學方程式獲得潛變曲線，可預測銲件壽命。
6. 材料成分分析上，除分析塊材成分外，亦須分析微觀組織中，某區域的成分，在此情形中，電子微探分析儀是一相當好的工具，其能量解析度高(10eV)，不會與其他相近的元素混淆，可分析夾雜物、析出相、電鍍層、塗層、擴散層(如銲接介面與氧化介面)、晶界上合金元素的分布與定量分析、分別不同氧化鐵化合物，其實用性甚高。

#### 四、參考文獻

1. 三菱公司訪談紀錄與簡報資料，2015。
2. 島津公司訪談紀錄與簡報資料，2015。
3. Yoshida, K., Nakai, H. and Fukuda, M.,” Regulatory Review Results on Allowable Tensile Stress Values of Creep Strength Enhanced Ferritic Steels”, Proc. CREEP8, San Antonio, USA, CREEP2007-26512.
4. Blass, J. J., Battise, R. L. and O’Connor, D. G., (1991) Reduction Factors for Creep Strength and Fatigue Life of Modified 9Cr-1Mo Steel Weldments, Proc. ASME PVP1991, San Diego, USA, pp.23-27.
5. [http://www.jfe-tec.co.jp/jfetec-news/k\\_news/news/55.html](http://www.jfe-tec.co.jp/jfetec-news/k_news/news/55.html)
6. 吳园园，”電子探針分析方法及在材料研究領域的應用”，電子顯微學報，2010，第 29 卷第 6 期。
7. Masatsugu Yaguchi, Takuaki Matsumura, Katsuaki Hoshino” Evaluation of Long-term Creep Strength of Welded Joints of ASME Grades 91, 92 and 122 Type Steels”, PVP2012.