

高 Cr 鋼の余寿命診断技術の開発
(Development of residual life assessment
for high chromium steels)

2024 年 3 月

渡部 康明

目次

第1章 緒論	1
1. 1 本研究の背景	1
1. 1. 1 我が国のエネルギー政策と火力発電の市場動向	1
1. 1. 2 石炭火力発電分野における超々臨界圧発電プラントの位置づけ	4
1. 1. 3 タービン部品に対する余寿命診断の必要性	6
1. 1. 4 タービン材料の変遷および高 Cr 鋼の概要	10
1. 2 既往研究	12
1. 2. 1 クリープ損傷の寿命評価方法	12
1. 2. 2 衝撃特性の評価方法	16
1. 3 本研究の目的	20
1. 4 本論文の構成	21
第2章 高 Cr 鋼の Laves 相析出状態変化と衝撃特性の関係	22
2. 1 はじめに	22
2. 2 供試材料および実験方法	23
2. 2. 1 供試材料	23
2. 2. 2 衝撃試験	23
2. 2. 3 組織分析	23
2. 2. 4 第一原理計算	23
2. 3 実験結果および考察	25
2. 3. 1 加熱時効に伴う衝撃特性	25
2. 3. 2 加熱時効に伴う Laves 相の組成, 析出状態の変化	27
2. 3. 3 第一原理計算による Laves 相破壊靱性値の算出	31
2. 2. 4 衝撃特性に対する析出挙動の影響	32
2. 4 まとめ	36
第3章 電気分極法による脆化評価法の検討	37
3. 1 はじめに	37
3. 2 供試材料および実験方法	38
3. 2. 1 供試材料	38
3. 2. 2 材料組織分析	38
3. 3. 3 電気化学的計測方法	38
3. 3 実験結果および考察	39
3. 3. 1 加熱時効に伴う析出物種類の変化	39

3. 3. 2	加熱時効に伴う Laves 相の析出状態変化	42
3. 3. 3	加熱時効に伴うアノード分極曲線の変化	45
3. 3. 4	Laves 相の析出状態とアノード分極特性との関係	48
3. 4	まとめ	50
第4章	スモールパンチ (SP) 試験法による機械的特性評価の検討	51
4. 1	はじめに	51
4. 2	供試材料および実験方法	51
4. 2. 1	供試材料	51
4. 2. 2	実験方法	52
4. 3	実験結果および考察	53
4. 3. 1	劣化に伴う硬さ, 組織の変化	53
4. 3. 2	劣化に伴う SP 破壊特性の変化	56
4. 3. 3	劣化に伴う SP 遷移特性の変化	58
4. 3. 4	SP 試験後の破壊状況	61
4. 3. 5	時効に伴う引張特性の変化	64
4. 3. 6	考察	66
4. 4	まとめ	66
第5章	スモールパンチクリープ (SPC) 試験法によるクリープ余寿命評価法の検討	67
5. 1	はじめに	67
5. 2	供試材料および実験方法	68
5. 2. 1	供試材料	68
5. 2. 2	SPC 試験方法	68
5. 3	実験結果および考察	70
5. 3. 1	SPC 特性に及ぼす治具形状・寸法の影響	70
5. 3. 2	下部ダイ肩部形状・穴径の異なる SPC 破断寿命の評価方法	76
5. 3. 3	単軸クリープ損傷率の異なる SPC 試験特性	80
5. 3. 4	パラメータ法を用いた単軸クリープと SPC 試験結果の相関性	86
5. 4	まとめ	89
第6章	結論	90
	参考文献	93
	謝辞	96

第 1 章 緒論

1. 1 本研究の背景

1. 1. 1 我が国のエネルギー政策と火力発電の動向

我が国はエネルギー自給率が低く、エネルギー資源を海外から輸入している。図 1-1¹⁾および図 1-2¹⁾は発電量の電源構成および構成比の変遷である。我が国では、エネルギーを安定供給させるため、特定の発電方式に依存せず、火力発電（石炭、石油、天然ガス等）、水力発電、太陽光発電、風力発電、地熱発電、バイオマス発電など様々な発電方式で電源構成されている。そのため、国内外の状況変化に大きな影響を受けることから、我が国ではエネルギー需給に関する施策の長期的、総合的かつ計画的な推進を図るためにエネルギー基本計画が策定されている。2014 年 4 月には第 4 次エネルギー基本計画が策定され、安全性（Safety）を前提とした上で、エネルギーの安定供給（Energy Security）、経済効率性の向上（Economic Efficiency）、環境への適合（Environment）を基本視点にエネルギー政策として原発依存度の低減、化石資源依存度の低減、再生可能エネルギーの拡大を打ち出している。そのなかで石炭火力発電は熱量当たりの単価が安く、安定供給性、経済性に優れるベースロード電源であり、高効率石炭火力の有効利用により環境負荷を低減しつつ活用していく位置づけである。その後、2015 年には国連気候変動枠組条約第 21 回締約国会議（COP21）にてパリ協定が採択され、世界的な温室効果ガス排出削減の取組が行われている。我が国ではパリ協定を踏まえエネルギーミックス実現による 2030 年度までに 2013 年度比マイナス 26.0%の水準とすることを掲げている。電気事業分野の温暖化対策としては、2015 年 7 月に閣議決定された長期エネルギー需給見通しにて 2030 年度の電力需給構造が示され、2015 年 7 月に主要な事業者が参加する電力業界の自主的枠組み（国のエネルギーミックス及び CO2 削減目標とも整合する二酸化炭素排出係数 $0.37\text{kg}\cdot\text{CO}_2/\text{kWh}$ を目標）が発表された。この自主的枠組みの目標達成に向け省エネ法・高度化法に基づく政策的対応が行われた。そのなかで、火力発電設備のベンチマーク指標として、省エネ法に基づき、発電事業者对新設の発電設備に対し発電設備単位で発電効率の基準を満たすこと（石炭 42.0%以上、LNG50.5%以上、石油等 39.0%以上）が求められた。また、高度化法に基づき、小売電気事業者に販売する電力のうち、非化石電源が占める割合を 44%以上とすることが求められた。しかし、2021 年の第 6 次エネルギー基本計画では、気候変動問題への対応と日本のエネルギー需給構造の 2 つの課題に大きな視点を踏まえて策定された。気候変動問題への対応としては、これまでの省エネルギー技術や脱炭素技術、カーボンニュートラルに資する新たなイノベーションによる国際的な競争力の強化が求められ、「2050 年カーボンニュートラル」を目指すとともに、2030 年度の新たな温室効果ガス排出削減目標 46%削減（対、2013 年度）を目指し、さらに 50%削減の高みに向けて挑戦する方針が示された。日本のエネルギー需給構造については、再生可能エネルギーの導入拡大が進む中、FIT 制度や FIP 制度による支援が受けられる電源以外の電源投資回収の見通しが立てづらい状況にあり、設備

利用率の低下が進む火力発電所を中心に、新設計画の中止、電源への新規投資が停滞し、高齢化が進行している。そのなかで、大規模な停電、2020年冬期の電力需給ひっ迫では、老朽化した火力発電所が電力供給に貢献し、電力安定供給の重要性が再認識された。しかし、採算性が悪化する火力発電所を中心に発電事業者の電源撤退が進行し、老朽電源に依存し続けることが困難な状況にある。また、社会全体の電力消費の拡大が見込まれる中、電気料金の抑制が課題であり、安全を前提に安定的で安価なエネルギー供給の確保が重要であることが示された。そのなかで、石炭火力発電は安定供給性や経済性の観点から重要なエネルギー源と評価されているが、再生可能エネルギーを最大限導入する中で、調整電源としての役割が期待されるが、電源構成における比率は、安定供給の確保を大前提に低減されることが示された。

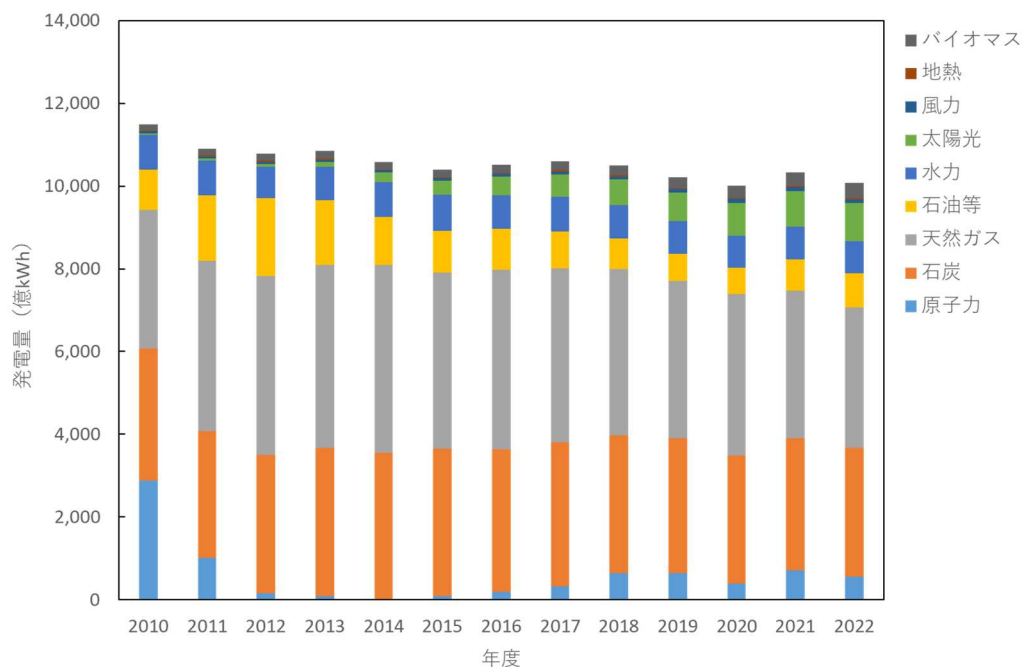


図 1-1 我が国の電源構成（発電量）¹⁾

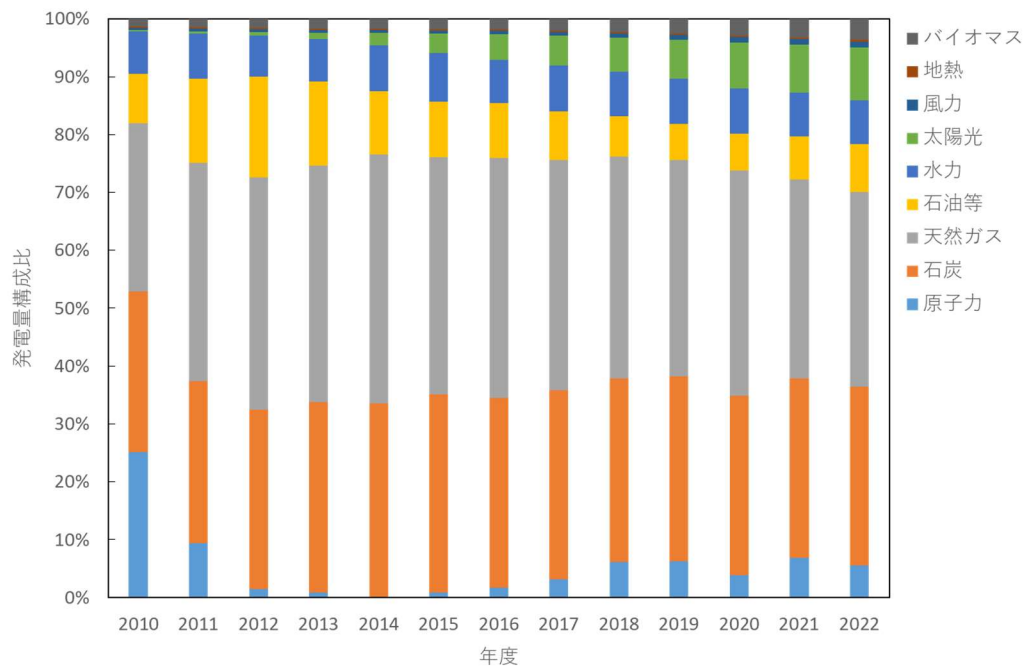


図 1-2 我が国の電源構成比（発電量）¹⁾

1. 1. 2 石炭火力発電分野における超々臨界圧発電プラントの位置づけ

石炭火力発電はボイラで生成した高温高压蒸気の熱エネルギーをタービンにて運動エネルギーに変換し発電機を駆動させる発電設備である。図 1-3⁵⁾ に石炭火力発電の蒸気条件の変遷を示す。石炭火力発電プラントは熱効率の高効率化の要求に対し、蒸気条件の高温・高压化による発展してきた。図 1-4⁶⁾ および図 1-5⁶⁾ に大手電力およびその他事業者の発電方式別の運転開始時期を示す。発電方式別に新設案件の運転開始時期をみると、1979 年以前では亜臨界 (SUB-C) 発電プラントが主な発電方式であり、1980 年代に超臨界圧 (SC) 発電プラントが市場導入され、1990 年代に超々臨界圧 (USC) 発電プラントが市場導入され、2010 年代以降は超々臨界圧 (USC) 発電プラントが主流となっている。既設機に対しては、第 4 次エネルギー基本計画にて、老朽化設備のリプレースによる利用可能な最新技術の導入が促され、また、第 5 次エネルギー基本計画では非効率石炭火力発電のフェードアウトが検討された。非効率な石炭火力 (SC 以下) が対象となり、既設機も超々臨界圧 (USC) 発電プラント並みの発電効率の高い設備へ更新されることが予想される。

このような背景のなか、本研究テーマの適用製品である超々臨界圧 (USC) 発電プラントは今後も主流な発電方式として運用されていく一方で、市場導入から既設 20 年以上となる経年機が年々増えており保全技術の要求が高まっている。

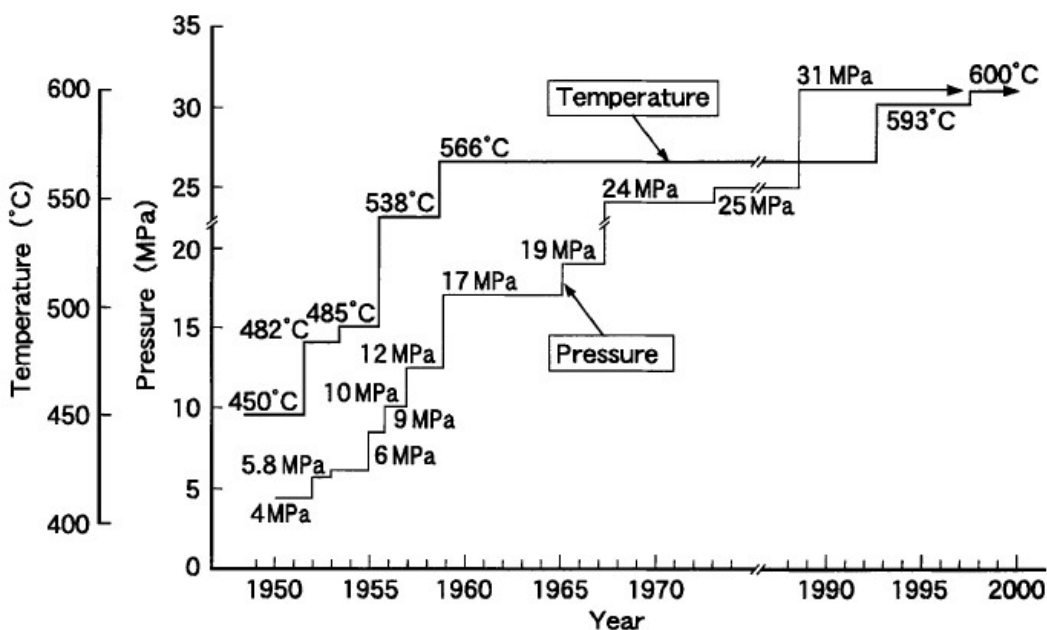


図 1-3 石炭火力発電の蒸気条件の変遷⁵⁾

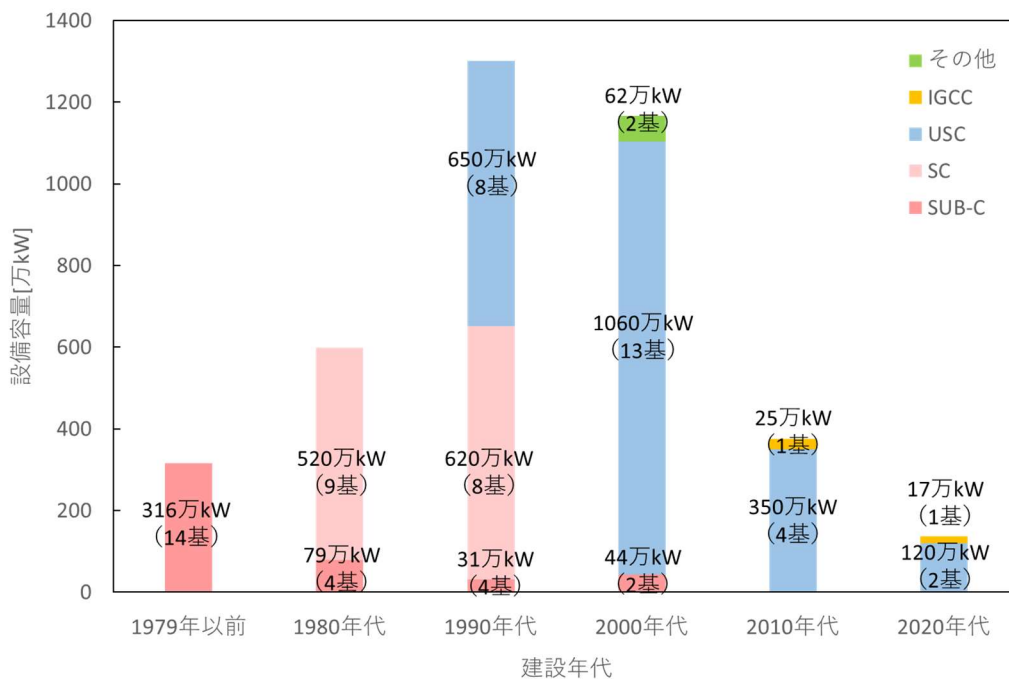


図 1-4 大手電力の発電方式別の運転開始時期⁶⁾

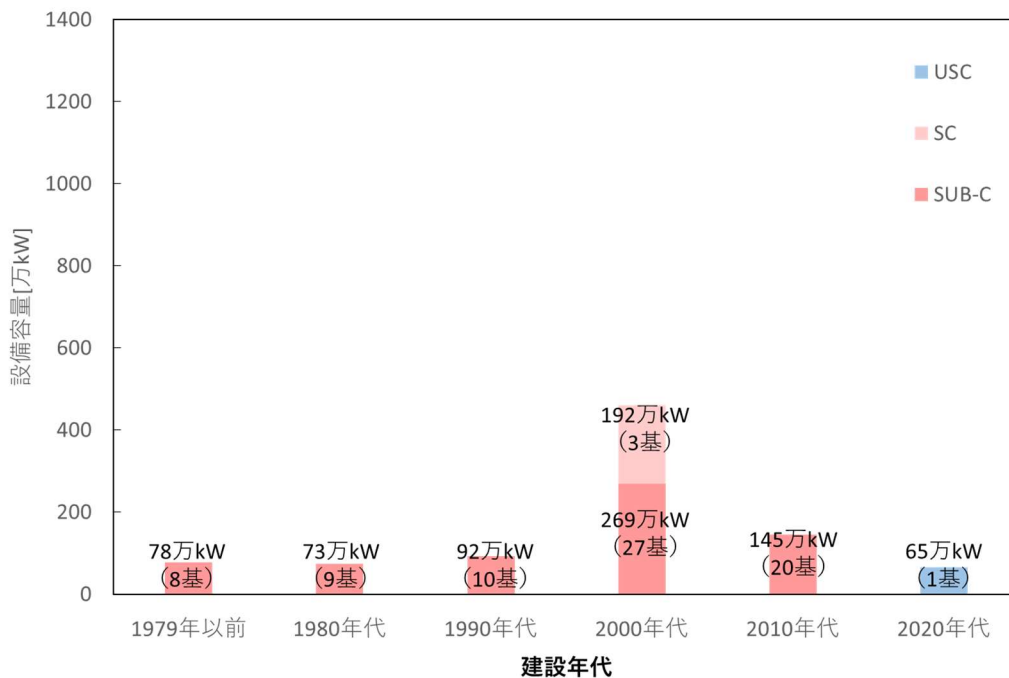


図 1-5 その他事業者の発電方式別の運転開始時期⁶⁾

1. 1. 3 タービン部品に対する余寿命診断の必要性

表 1-1⁷⁾ に蒸気タービン主要部位の代表的な損傷形態と余寿命診断・精密点検方法を示す。蒸気タービン部品であるロータ、ブレード、ケーシング、蒸気弁、ノズル、ボルトなどについて、クリープ、疲労、脆化、腐食・浸食、摩耗、変形などの多種の劣化・損傷が報告されている⁷⁾⁸⁾⁹⁾。蒸気タービンの主要部品であるロータ、ケーシング、蒸気弁などは高温・高圧力化で長期間使用される。定常運転時にはケーシング、蒸気弁は熱応力、内圧荷重が作用する。また、ロータでは熱応力の他に遠心力が作用する。非定常運転時には部品表面と内部の温度差により熱応力が負荷され、起動停止や負荷変動により繰り返し応力が作用する。そのため、長期間の運転に伴いクリープ損傷、疲労損傷が材料に蓄積され、クリープ強度、疲労強度の低下や靱性の低下による割れが発生する。

一般に蒸気タービンに用いられる材料は 10 万時間クリープ破断強度を基準に設計・製作されている。しかし、多くの蒸気タービン設備は 10 万時間以上運転される。そのため、経年機の事故未然防止に向け蒸気タービンの保全技術は必要不可欠である。

保全技術のひとつとして余寿命診断技術がある。余寿命診断技術は診断結果に基づき運用可能期間を明らかにし適切な時期に設備更新することで設備の長寿命化を図る技術である。余寿命診断の方法は大別すると、(1) 解析法、(2) 破壊試験法、(3) 非破壊試験法がある。解析法は図 1-6¹⁰⁾ に示す様に、対象部品の構造データを基に、対象部品の運転データ(温度、圧力、起動停止回数等)から数値解析にて応力値を求め、材料特性データを基に寿命消費率、余寿命を評価する方法である。破壊試験法は診断部位から採取した試料を直接試験に供して材料特性を評価し、損傷率、余寿命を求める方法である。余寿命の求め方にはパラメータ法とアイソストレス法がある。パラメータ法は診断部位からサンプルを採取し、応力または温度を変えクリープ試験し、図 1-7¹¹⁾ に示す様に、得られた試験データの回帰線から余寿命を求める¹¹⁾。アイソストレス法は診断部位からサンプルを採取し、実機応力にて試験温度を変えてクリープ試験し、図 1-8¹¹⁾ に示す様に、得られた試験データの回帰線から余寿命を求める。非破壊試験法は主な手法として、組織検査法、硬さ測定法、電気抵抗法、X 線回折法、超音波法、変形計測法がある。たとえば、硬さ測定法は、診断部位の硬さを測定し、得られた硬さ値あるいは参照部との硬度差、硬さ比を使用し、図 1-9¹¹⁾ に示す硬さと損傷量との関係を示すマスターカーブ(評価曲線)により損傷量を求める。組織検査法は実機の表面組織をレプリカに転写、観察し、クリープキャビティや析出物、微視き裂長さの定量値を基にマスターカーブから損傷率を求める。

解析法、破壊試験法、非破壊診断法は長所、短所がある¹²⁾。解析法は任意箇所を評価可能であるが、運転履歴、材料データの不確実性による誤差がある。破壊試験法は診断精度が高いが、サンプリング及びモニタリングが困難である。非破壊試験法は定期的モニタリングが可能であるが、マスターカーブに使用された材料と診断対象の材料のヒートが異なる場合、必ずしも評価精度が高いとは言えない。なお、いずれも対象となる材料によって材料特性が異なるため、対象材料毎に評価方法を確立する必要がある。

表 1-1 蒸気タービン主要部位の代表的損傷形態と余寿命診断・精密点検方法

機 器	部 位	経年劣化事象									余寿命診断				精密検査					
		クリープ	疲労	酸化	腐食	浸食	軟化	摩耗	変形	曲がり	理輪解析	硬度測定法	金属組織法	電気分極法	VI	DI	PT	MT	HT	UT
高・中圧 ロータ	外表面			○		○	○					○			○	○	○			○
	応力緩和溝部	○	○	○			○				○	○	○	○		○	○			
	翼溝部	○	○	○			○				○					○				○
	グランド部							○	○	○					○	○	○			
	ジャーナル部							○	○	○					○	○	○			
低圧 ロータ	外表面		○		○	○	○								○	○	○			○
	翼溝部		○		○	○	○								○			○		○
	グランド部				○	○		○	○	○					○	○	○			
	ジャーナル部							○	○	○					○	○	○			
	カップリング部							○	○	○					○	○	○			
高・中圧 動静翼	シュラウド部	○		○		○	○	○	○	○					○	○	○	○		
	翼根元部	○	○	○		○	○								○	○	○	○		
低圧 動静翼	シュラウド部				○	○		○	○	○					○	○	○	○		
	翼前縁部				○	○		○	○						○	○	○	○		
	翼根元部		○		○	○									○	○	○	○		
ノズル	ノズル室	○	○	○			○				○	○	○	○	○	○	○			
	ノズル翼	○				○	○								○	○	○			
	溶接部	○	○	○	○										○	○	○			
高・中圧 ケーシング	コーナR部	○	○	○			○				○	○	○	○	○	○	○			
	フランジ部	○		○			○								○	○	○			
	接続管溶接部	○		○			○				○				○	○	○			
	高温ボルト	○	○	○			○	○	○	○		○			○	○	○	○	○	○
低圧ケー シング	構造溶接部				○	○									○	○				
	フランジ部				○	○									○	○				
	ボルト				○	○		○	○	○					○	○	○	○		
グランド パッキン	グランドパッキン							○							○	○				
	フィン							○	○	○					○	○				
	ボルト							○	○	○					○	○				
主要 弁	内表面 R 部	○	○	○		○	○				○	○	○	○	○	○	○			
	外表面 R 部	○	○	○		○					○	○	○	○	○	○	○			
	フランジ部						○		○						○	○	○			
	高温ボルト	○	○	○			○	○	○	○		○			○	○	○	○	○	○
	弁棒・弁体	○				○		○	○	○					○	○	○			
	シリンダ							○	○	○					○	○	○			
軸 受	アクチュエータ							○	○						○	○	○			
	軸受金		○			○		○	○						○	○	○			○
	シールフィン							○	○	○					○	○				
	ボルト						○	○	○					○	○					

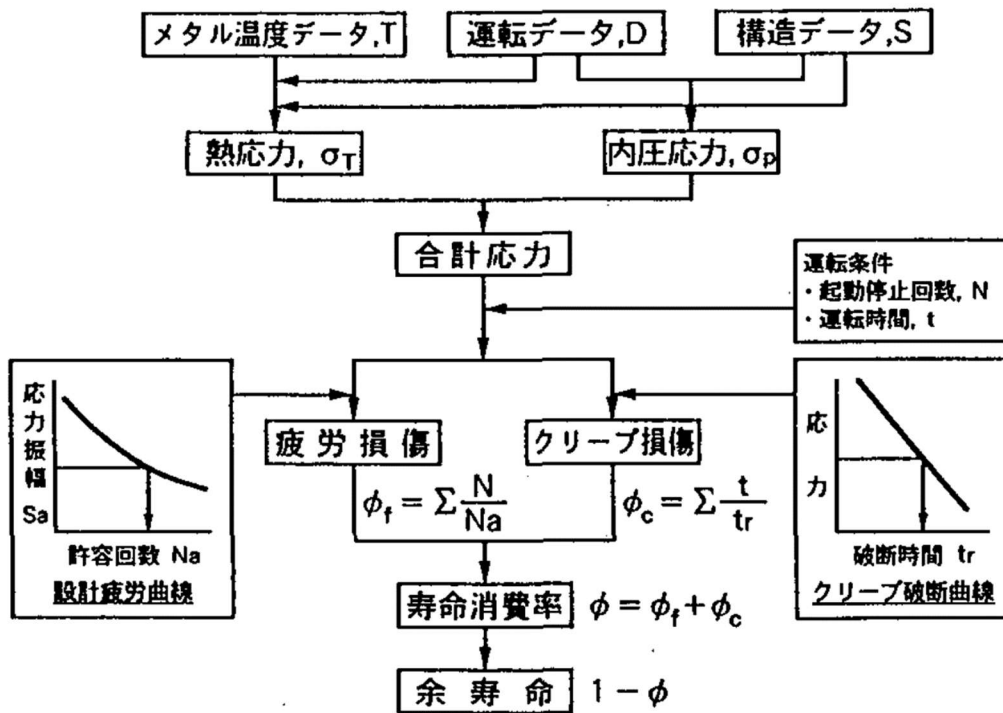


図 1-6 解析法による余寿命診断手順¹⁰⁾

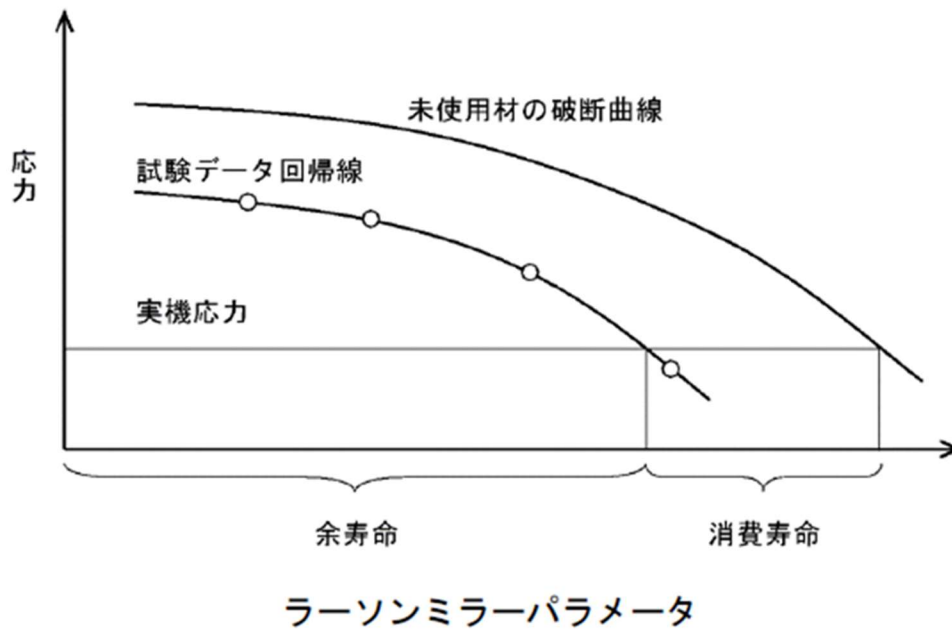


図 1-7 パラメータ法による余寿命算出の概略図¹¹⁾

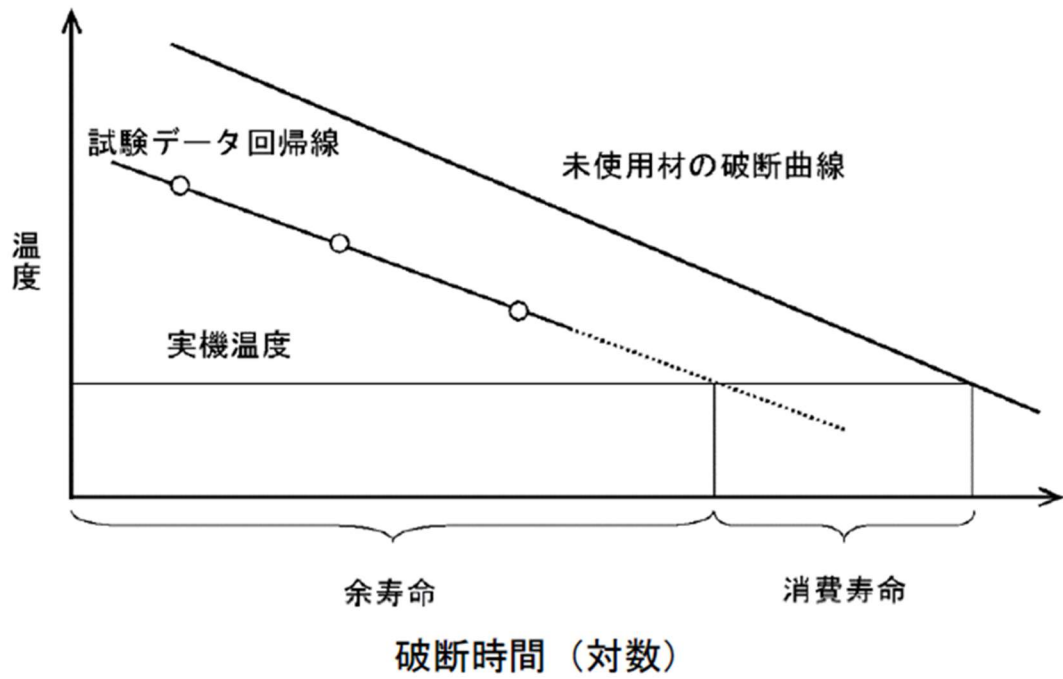
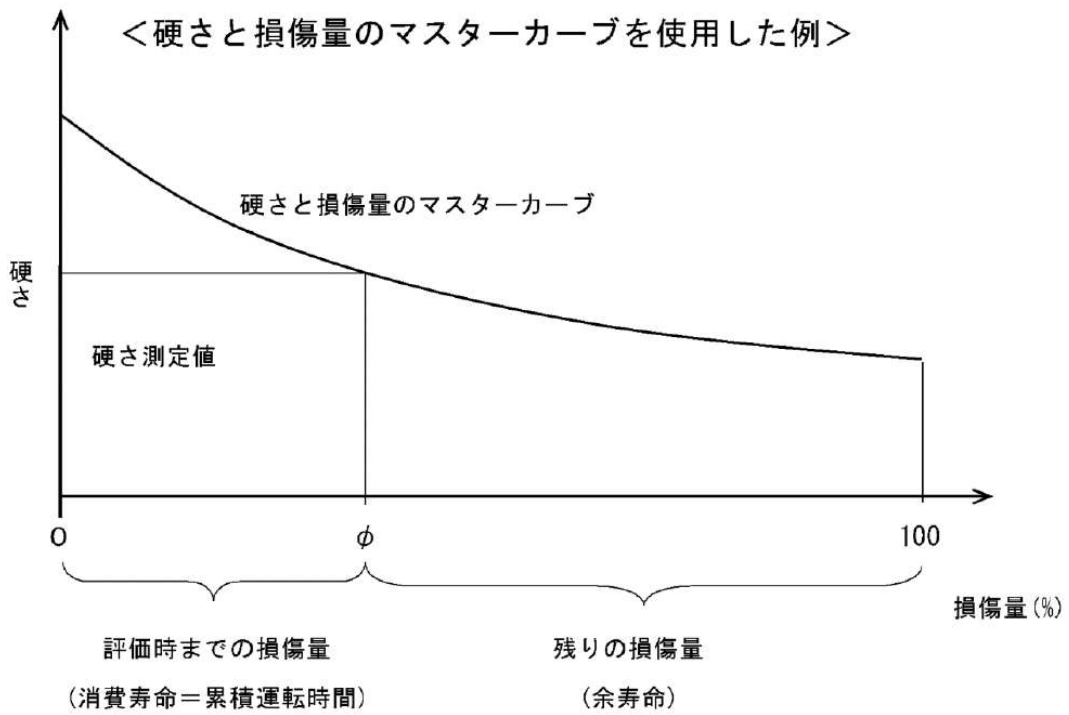


図 1-8 アイソストレス法による余寿命算出の概略図¹¹⁾



$$\text{余寿命} = \text{累積運転時間} \times (100 - \phi) / \phi$$

図 1-9 硬さと損傷率のマスターカーブ概略図¹¹⁾

1. 1. 4 タービン材料の変遷および高 Cr 鋼の概要

火力発電は高効率化に向けた蒸気条件の高温・高圧化により発展してきた。そのなかで、タービンに使用される材料も耐水蒸気酸化性、高温強度の要求に応える材料が開発されてきた^{5) 13-15)}。表 1-2¹³⁾ にタービン主要部品の要求特性と代表的な適用材料を示す。蒸気温度 538°C、566°C の超臨界圧 (SC) 発電プラントにおいて、タービンロータでは、高圧・中圧ロータに対してはクリープ破断強度、靱性、熱疲労強度が要求され、CrMoV 鋼や 12Cr 鋼が使用されてきた。また、低圧ロータに対しては高い引張強度と優れた破壊靱性が要求され、3~3.5NiCrMoV 鋼が使用されている。他方、蒸気温度 593°C 以上となる超々臨界圧 (USC) 発電プラントでは、高温部のロータには、従来 12Cr 鋼の合金元素の最適化や固溶強化元素である W を添加した改良 12Cr 鋼 (12CrMoWVNbN) が適用されている。さらに高温蒸気の 630°C 域では改良 12Cr 鋼の Mo 量低減、W 量増加、Co や B を添加した新しい 12Cr 鋼 (12CrMoWVNbNCoB 鋼) が開発されている。

超々臨界圧発電プラントの適用材料である高 Cr 鋼 (主に 9~12%Cr) の高温強度特性や加熱時効、クリープに伴う組織変化、特性変化に関する報告がある。高 Cr 鋼は焼戻しマルテンサイト組織を呈した組織強化¹⁶⁾、MX 炭窒化物、金属間化合物である Laves 相を微細析出させた析出強化¹⁷⁻¹⁹⁾、Mo, W, B などの添加による固溶強化²⁰⁻²³⁾ など多種の強化機構で高温強度が実現されている。しかし、高温高応力環境化で長期使用されると析出物の凝集・粗大化、転位組織の回復によるクリープ損傷や軟化が生じる²⁴⁾²⁵⁾。また、加熱時効に伴い金属間化合物である Laves 相が析出し、衝撃特性が低下する特徴を有している²⁶⁻²⁸⁾。これらの特徴を利用した寿命評価法がいくつか報告されており 1.2 項で述べる。

表 1-2 火力大型タービン主要部品の適用材料¹³⁾

	部品名	代表鋼種および相当規格	要求される主な特性
高圧・中圧タービン	ロータシャフト	1Cr-1Mo-0.25V鋼 (ASTM A470 Cl.8) 12Cr-Mo-V-Ta-N鋼 12Cr-Mo-V-Nb-N鋼 12Cr-Mo-W-V-Nb-N鋼 12Cr-Mo-W-V-Nb-N-Co-B鋼	クリープ(破断)強度 延性 靱性 熱疲労強度 高温安定性 大型鍛造品製造性
	ブレード・ノズル	12Cr鋼 (AISI 403, SUS403)	クリープ(破断)強度 延性 靱性 疲労強度 耐食性 高温安定性
		12Cr-Mo-W-0.3V鋼 (AISI 422, SUS616)	
		12Cr-0.6Mo-0.3V-0.4Nb-N鋼 (H46)	
		12Cr-Mo-W-V-Nb-N鋼	
	ケーシング・蒸気弁	Ni基超合金	クリープ(破断)強度 延性 靱性 熱疲労強度 高温安定性 溶接性
		1Cr-1Mo-0.2V鋼 (ASTM A356 Gr8・9, SCPH23)	
		1Cr-0.5~1Mo鋼 (ASTM A356 Gr6, SCPH21, 22)	
		1.25~2.25Cr-1Mo鋼 (ASTM A356 Gr10, SCPH32)	
		12Cr鋼	
	締付ボルト	12Cr-Mo-W-V-Nb-N鋼	クリープ(破断)強度 延性 靱性 応力緩和特性 疲労強度
		9Cr-1Mo-V-Nb鋼 (火SFVAF28)	
		1Cr-1Mo-V鋼	
12Cr-Mo-W-0.3V鋼 (AISI 422, SUS616)			
低圧タービン	ロータシャフト	12Cr-0.6Mo-0.3V-0.4Nb-N鋼 (H46)	引張強度 延性 溶接性 大型鍛造品製造
	ブレードノズル	Ni基超合金	引張強度 延性 靱性 疲労強度
		3-3.5Ni-Cr-Mo-V	
		12Cr鋼 (AISI 403, SUS403)	
		12Cr-Mo-V鋼 (X20CrMoV121)	
		12Cr-Ni-Mo-V-N鋼	
		15Cr-Ni-Cu鋼	
ケーシング	17-4PH(SUS630)	引張強度 延性 溶接性	
	Ti-6Al-4V		
		炭素鋼	

1. 2 既往研究

1. 2. 1 クリープ損傷の寿命評価方法

澤田ら²⁹⁾は、改良 9Cr-1Mo 鋼について、クリープ中の組織変化を観察し、どの組織因子が損傷評価に適切かを検討している。その中で、ボイドの成長、結晶粒形状の変化、マルテンサイトラス組織の応力軸方向への配向は寿命評価には利用できないと結論付けている。他方、図 1-10²⁹⁾に示す様にクリープ変形に伴いラス幅、転位密度が変化し、ラス幅や転位密度と寿命比の関係が明らかになれば寿命評価の手段として利用できると報告している。また、図 1-11²⁹⁾に示す様にラス幅およびラス内の転位密度と硬さには一定の関係があり、硬さ測定からラス幅および転位密度が推定できると報告している。

遠藤ら³⁰⁾は、改良 9Cr-1Mo 鋼を用いて、硬度や焼戻しマルテンサイトの幅の変化とクリープ寿命消費率の関係を定量的に整理している。図 1-12³⁰⁾に示す様にクリープ変形に伴う硬度の変化とクリープ消費率には $Hv/Hv_0 = 1 - 0.19(t/t_r)$ の関係があることを報告している。

角屋ら³¹⁾は、USC プラント用ロータ材の高 Cr フェライト系耐熱鋼の寿命診断技術を確立することを目的として、10Cr-1.5Mo-VNbN 鋼の長時間等温時効およびクリープに伴う軟化挙動を調べ、硬さ法によるクリープ寿命評価の可能性を検討している。そのなかで、図 1-13³¹⁾に示す様に長時間等温時効およびクリープに伴う硬さ変化はパラメータ法を用いることで応力レベル毎に軟化曲線を整理することができ、実機においてクリープ損傷位置と参照位置の硬さ値を用いてクリープ損傷ならびに残寿命を推定する方法を提案している。

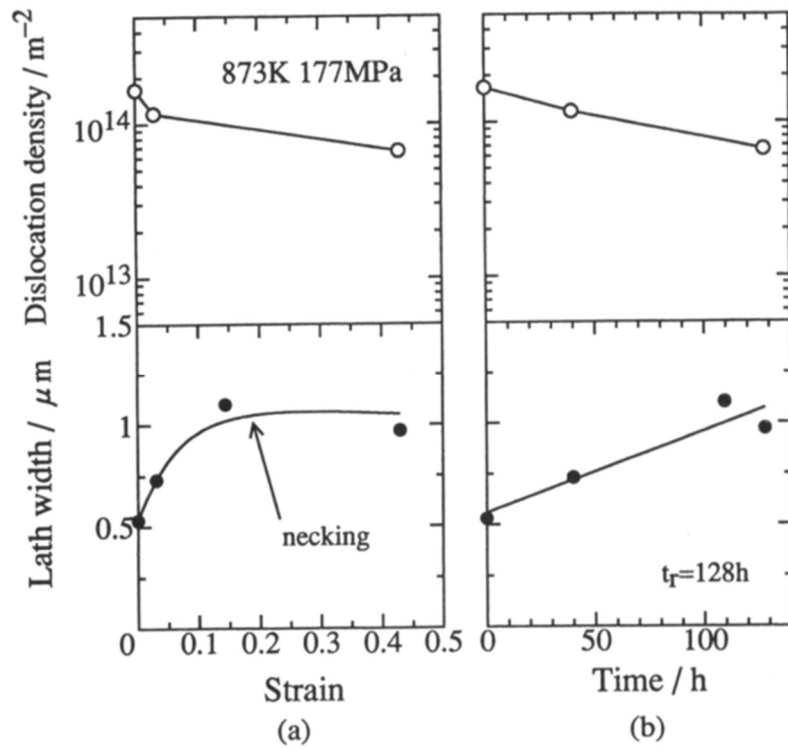


図 1-10 ラス幅の平均値およびラス内の転位密度と時間およびひずみの関係²⁹⁾

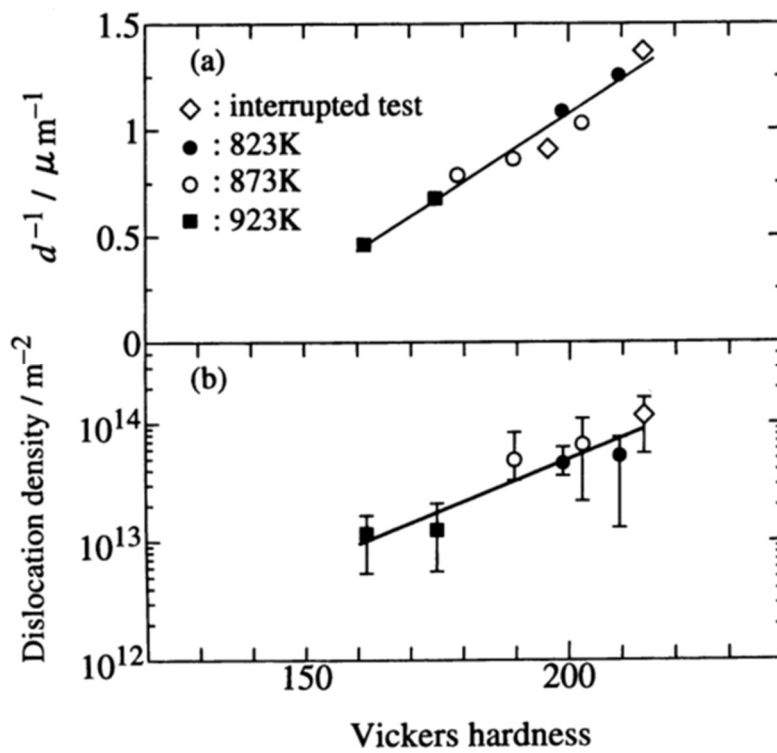


図 1-11 硬さとラス幅および転位密度の関係²⁹⁾

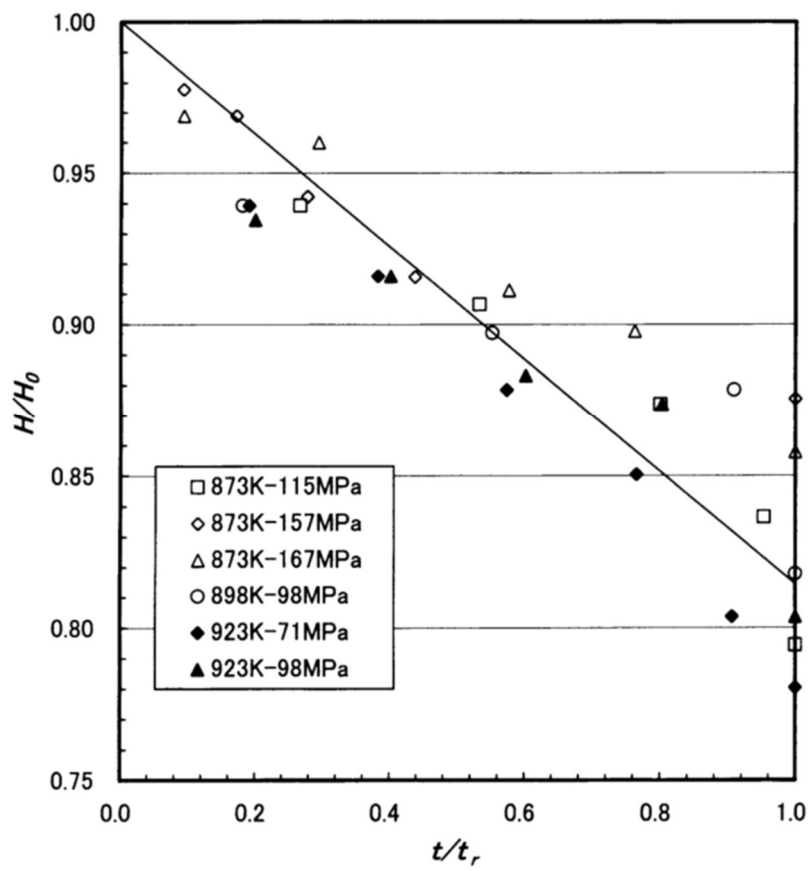


図 1-12 硬さ比と寿命消費率の関係³⁰⁾

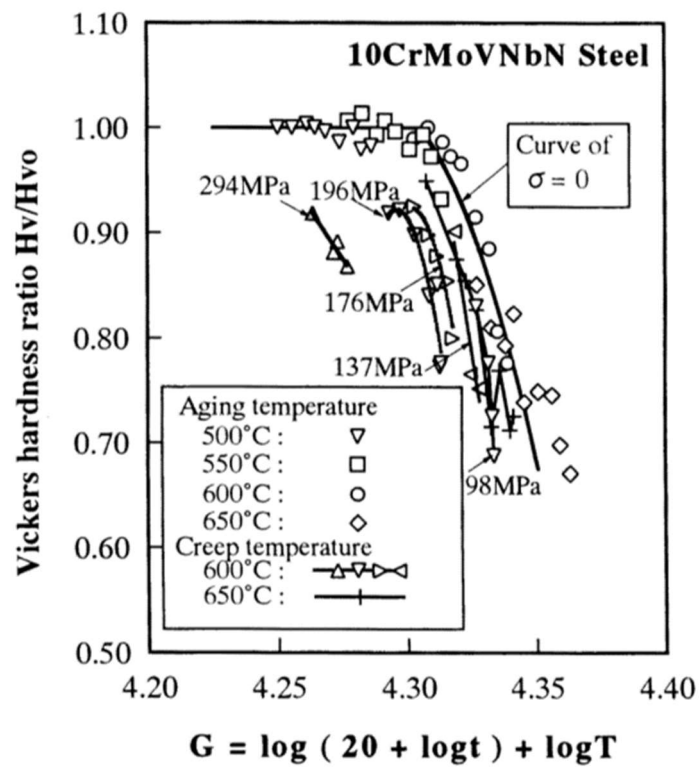


図 1 -13 長時間等温時効とクリープ材の硬さ比と G パラメータの関係³¹⁾

1. 2. 2 衝撃特性の評価方法

駒崎ら³²⁾は、ぜい化機構に立脚した非破壊計測・評価方法の開発を目的として、電気化学的手法によるぜい化評価の検討を行っている。そのなかで、W強化型9%フェライト系耐熱鋼の時効に伴う衝撃特性の劣化はLaves相面積率の増加によるものであり、図1-14³²⁾に示す1N-KOH溶液中でのアノード分極計測により得られたピーク電流密度 I_p は析出物の選択的溶解に対応しており、Laves相の面積率の増加を反映していることを報告している。そして、図1-15³²⁾に示す様に受領材と時効材のピーク電流密度の差 ΔI_p と0°Cにおける吸収エネルギーの間には相関関係が得られ、電気化学的手法により時効脆化を評価できる可能性が示されている。

西川ら³³⁾は、改良9Cr-1Mo鋼MIG溶接金属を対象にPWHT、PWHTと時効処理、PWHTと時効処理後に再度PWHTと同じ熱処理を施した材料について、5% H_2SO_4 水溶液を用いた電気分極計測にてじん性の簡易評価方法を検討している。図1-16³³⁾に示す様に0.2V vs SCE以上に表れるピーク電流密度 I_p が得られ、 I_p と30°Cにおける吸収エネルギーとの間には図1-17³³⁾に示す様に相関関係が得られたと報告している。そのため、予め I_p と衝撃吸収エネルギーの特性曲線を求めておき、対象部位で計測された I_p を特性曲線に当てはめることで衝撃吸収エネルギーを推定できることが示されている。

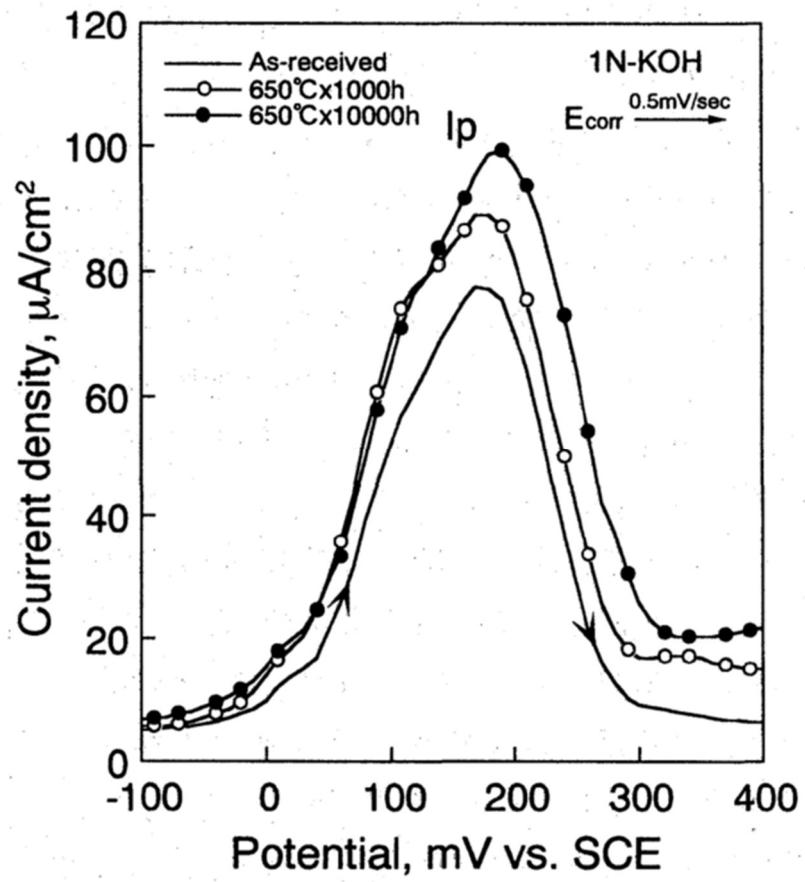


図 1-14 加熱時効に伴うアノード分極曲線の変化³²⁾

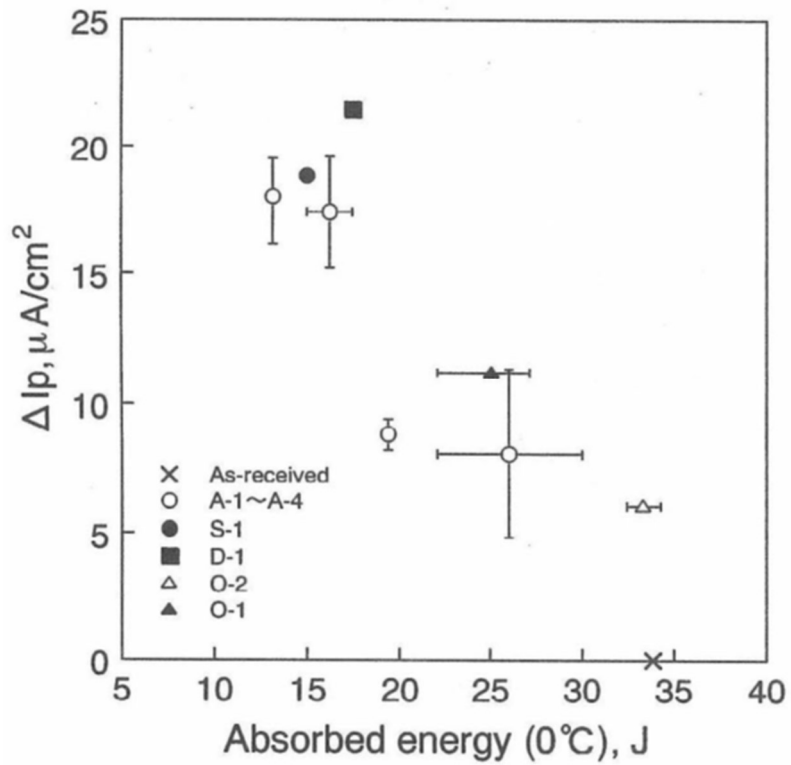


図 1-15 ΔI_p と 0°C における吸収エネルギーの関係³²⁾

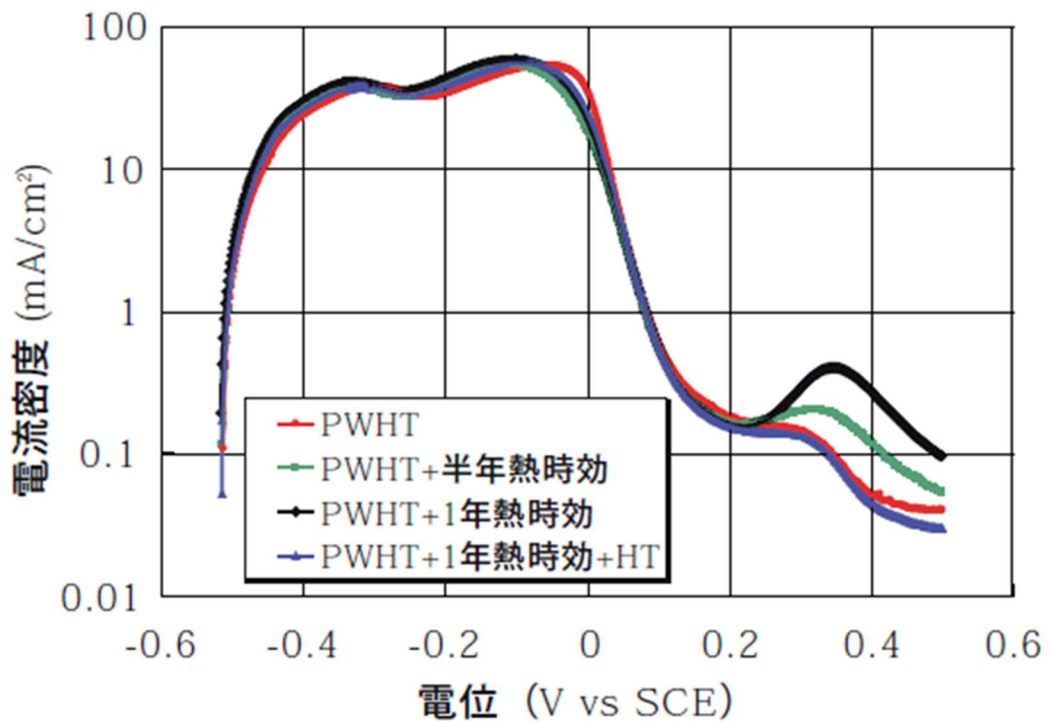


図 1-16 溶接金属のアノード分極曲線 ($5\% \text{H}_2\text{SO}_4$)³¹⁾

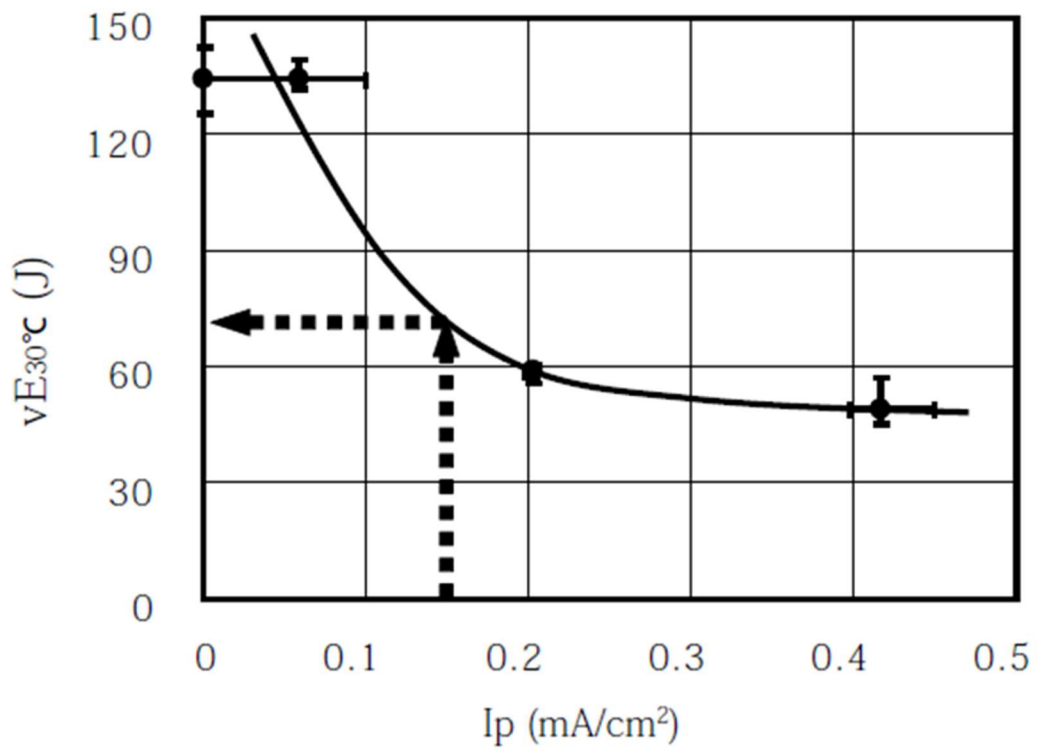


図 1-17 I_p と 30°Cでの衝撃吸収エネルギーの関係³¹⁾

1. 3 本研究の目的

設備の老朽化が進む中、我が国のエネルギー供給を支えている火力発電プラントの電力安定供給への貢献を目指し、石炭火力発電分野にて現在および今後も発電方式の主流と予想される超々臨界圧発電プラントの事故未然防止に向け、保全技術のひとつである余寿命診断技術を確立している。

そのなかで、超々臨界圧発電設備の部品に使用される高 Cr 鋼については、1.2 項で示した様に、衝撃特性およびクリープ損傷に関する研究が行われてきた。しかし、高 Cr 鋼は高温環境下で長期使用することで衝撃特性が低下する特徴を有しているが、衝撃特性低下のメカニズム解明は十分とは言えない。また、衝撃特性の変化を捉える検査手法に関する報告は少ない。クリープ損傷については、評価指標、寿命予測方法に関していくつか提案があるが、非破壊試験法が多い。非破壊試験法は検査時間、検査コストの面で有効な方法であるが、必ずしも予測精度が高いとは言えない。

そこで、本研究では高 Cr 鋼の余寿命診断技術に関し、(1) 衝撃特性の検査方法確立および(2) 破壊試験法による機械的特性およびクリープ損傷率の予測精度の高精度化を目的として、以下2つの課題に取り組む。

- 1) 高 Cr 鋼の衝撃特性の影響因子を明らかにし、非破壊試験法による衝撃特性の予測方法を検討する。
- 2) 高 Cr 鋼の機械的特性およびクリープ損傷率の予測について、破壊試験法による予測精度向上を目指し、微小サンプル試験法のひとつであるスモールパンチ試験法およびスモールパンチクリープ試験法を用いた予測方法を検討する。

1. 4 本論文の構成

本論文は、以下の全 6 章で構成される。

第 1 章では、火力発電の動向および本研究テーマの適用対象である超々臨界圧発電プラントの位置づけと保全技術の必要性を示し、保全技術のひとつである余寿命診断技術について概要と既往研究について述べ、既往研究に対する課題と本研究の目的を述べる。

第 2 章では、実機の衝撃特性の予測方法の検討に向け、超々臨界圧発電プラントに使用される欧州系高 Cr 鋼のひとつである COST-E 鋼を対象に、加熱時効に伴う衝撃特性の変化と Laves 相析出状態の変化について関連を明らかにし、衝撃特性の影響因子を検討する。

第 3 章では、非破壊試験法による衝撃特性の予測方法の確立に向け、複数の欧州系高 Cr 鋼を対象に加熱時効に伴う析出物状態の変化と電気化学的計測法によるアノード分極特性の変化の関係性を明らかにし、電気化学的計測法による衝撃特性の予測方法を提案する。

第 4 章では、実機診断部位の延性脆性遷移特性、引張特性の予測精度向上に向け、欧州系高 Cr 鋼のひとつである COST-E 鋼を対象に、実機の破壊試験法を想定して、微小サンプル試験法のひとつであるスモールパンチ試験法を用いて、延性脆性遷移特性および引張特性の予測方法を検討する。

第 5 章では、微小サンプル試験法のひとつであるスモールパンチクリープ (SPC) 試験法について、SPC 破断時間に対する治具形状の影響を明らかにし、治具形状を指標とした SPC 破断時間の補正方法を提案する。あわせて、実機診断部位のクリープ損傷率の予測精度向上に向け、欧州系高 Cr 鋼のひとつである COST-E 鋼を対象に、SPC 特性から単軸クリープ試験のクリープ損傷率予測方法の適用性を検討する。

第 6 章では、本研究で得られた成果をまとめて結論とする。

第2章 高Cr鋼のLaves相析出状態変化と衝撃特性の関係

2.1 はじめに

火力発電プラントでは発電効率の向上に向け、蒸気温度および圧力の高温高压化が進められた。それに伴い、タービン、ボイラに用いられる部材は高Cr鋼へと変遷した。近年、主流となっている超々臨界圧（USC）発電プラントは1990年代から実用化され、経年化が進んでいる。USCプラントには高Cr鋼が使用されており、これら材料はMo,W等を添加することで高い高温強度特性を有している。しかし、高Cr鋼は高温環境下にて長期間使用されるとLaves相の析出、粗大化に伴い靱性、高温強度特性が低下することが知られている。材料の劣化・損傷を評価するためには、材料の劣化・損傷メカニズムを明らかにし相関性のある評価指標を検討する必要がある。

高Cr鋼の経年的な衝撃特性の低下については、Laves相の析出および成長に伴い衝撃特性が低下し、Laves相の析出状態と衝撃特性には密接な関係があることが報告²⁸⁾³²⁾³⁴⁾されている。また、山崎ら³⁵⁾³⁶⁾はフェライト系耐熱鋼中に析出したLaves相のへき開破壊の選択頻度を実験的に求め、 Fe_2W 型Laves相について各結晶面の破壊靱性値を第一原理計算により計算している。そのなかで、Laves相のへき開破壊は(0001)が最も優先的に選択され、その破壊靱性値は $1.62\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であることが報告されている。また、鋼中のMo,Wの添加元素量を変化させたときの衝撃特性の変化に関する報告もある²⁷⁾³⁷⁾³⁸⁾。鬼澤ら²⁷⁾はW添加量が少ないほど時効後の衝撃特性が優れると結論付けている。これは、W添加量が少ないほどLaves相の析出量が少なくなったことが優れた時効後衝撃特性につながったとしている。このように、高Cr鋼のLaves相析出による衝撃特性の低下に対し、実験的、計算的な検討がなされている。

そこで、本章では、実機の衝撃特性を予測する手法検討に向け、欧州系高Cr鋼に対し、加熱時効に伴うLaves相の析出状態の分析および計算を行い、衝撃特性との相関性から高Cr鋼の衝撃特性低下に及ぼす相関指標を検討した。

2. 2 供試材料および実験方法

2. 2. 1 供試材料

供試材料は欧州系高 Cr 鋼のひとつである COST-E 鋼を用いた。加熱時効に伴う衝撃特性、Laves 相の析出状態を分析するため、610°C、630°Cにて最長 20000h の時効処理を行った。

2. 2. 2 衝撃試験

加熱時効に伴う衝撃特性の変化を調べるため、時効処理材から JIS 4 号衝撃試験片 (V ノッチ) を採取し、試験温度-20°Cから 150°Cにて衝撃試験を実施した。

2. 2. 3 組織分析

加熱時効に伴う Laves 相の構成元素の変化を調べるため、各時効材について TEM/EDS 分析を行い、Laves 相の組成を分析した。また、加熱時効に伴う Laves 相の析出面積率および Laves 相 1 個当たりの析出物面積の変化を調べるため、各時効材について SEM 反射電子像にて撮影し、得られた画像のうち、比較的明るい析出物を Laves 相と判断し、画像処理ソフトを用いて Laves 相の析出量を定量化した。

2. 2. 4 第一原理計算

Fe_2Mo 型と Fe_2W 型の Laves 相の破壊靱性値を比較することを目的に、山崎ら³⁵⁾³⁶⁾の第一原理計算方法を踏襲し、 Fe_2Mo 型 Laves 相の破壊靱性値を計算した。第一原理計算ソフトウェアは Advance/PHASE を使用し、projector augmented wave (PAW)法によって周期境界条件の下で C14 Fe_2Mo Laves 相のエネルギーと弾性スティフネスの計算を行った。交換相関汎関数には Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)の generalized gradient approximation (GGA)を用いた。波動関数カットオフエネルギーを 400eV、電荷密度カットオフエネルギーを 3600eV とした。k 点サンプリングメッシュは、Laves 相のバルクでは $11 \times 11 \times 7$ 、スラブモデルでは $11 \times 11 \times 1$ に設定した。計算の収束条件はイタレーション毎の全エネルギー差が 10^{-6} eV 以下および力の最大値が 0.001 eV/Å以下とした。また、弾性スティフネスは xx 方向、zz 方向または zx 方向に対して 0.01 のひずみを付与した状態と無ひずみの状態での応力テンソルの差からフックの法則に基づいて計算した。なお、山崎らは C14 Fe_2W Laves 相は(0001)での破壊靱性値が最も低くなることを報告しており、本研究では(0001)のみに着目した。

図 2-1 に(1100)からみた Laves 相の原子配列を示す。(0001)を表面とする場合の表面原子構造には 4 種類が存在し、表面原子構造を Type1, Type2, Type3, Type4 と呼称して区別する。(0001)で切断することを考えると、Type1 と Type2 の境界面および Type3 と Type4 の境界面の 2 種類でへき開破壊が生じ得る。境界面を表面 (へき開面) とするために必要な凝集エネルギーをスラブモデルの表面積で除した値を破壊表面エネルギーとした。

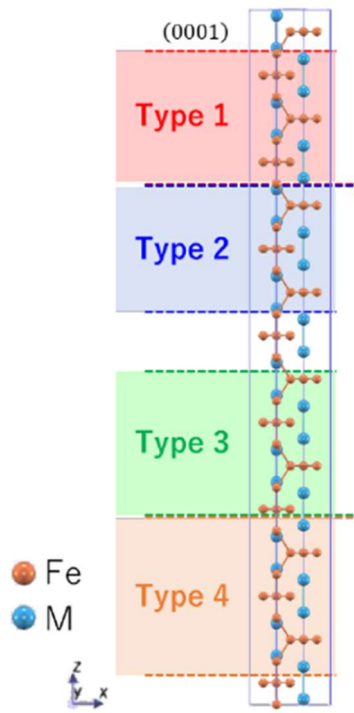


図 2-1 $(1\bar{1}00)$ からみた Laves 相の原子配列

2. 3 実験結果および考察

2. 3. 1 加熱時効に伴う衝撃特性

610°C, 630°C加熱時効材の時効時間と 20°Cにおける吸収エネルギーの関係を図 2-2 に示す. 610°C, 630°Cともに時効時間の増加に伴い吸収エネルギーは単調に低下している. バラつきはあるものの, 同一の加熱時効時間において, 610°Cに比べ 630°Cの吸収エネルギーは低い傾向にある. 同鋼種のチャージ違いの材料について焼き戻しまま材および 10000h 時効材の衝撃試験後の破面起点写真を図 2-3 に示す. なお, 本サンプルは 730°Cで焼き戻し処理しており, 焼き戻しまま材にはマトリックス中に Laves 相が析出していないことを確認している. 焼き戻しまま材の衝撃試験後の破面は擬へき開割れを呈しており, 破壊起点には Nb 炭化物が観察された. また, 析出物の析出密度が高い様相の組織で擬へき開破壊している様相である. 他の焼き戻しまま材についても同様の破壊起点様相が観察されており, 焼き戻しまま材は, 析出密度が高く, 比較的粗大な Nb 炭化物を起点として擬へき開破壊されるものと考えられる. 他方, 10000h 時効材の破面は焼き戻しまま材と同様に擬へき開割れを呈しているが, 擬へき開割れの起点には Laves 相が観察された. 図 2-4 に 610°C, 2800h 時効材について旧 γ 粒界, 粒内の TEM/EDS 分析結果を示す. 焼き戻しまま材に比べ吸収エネルギーの低下を示した 610°C, 2800h 時効材は旧 γ 粒界, 粒内ともに Laves 相の析出している. その他の時効条件材についても TEM/EDS 分析にて Laves 相の析出が認められた. このことから, 本鋼種についても加熱時効に伴う衝撃特性の低下は Laves 相の析出が起因しているものと考えられる.

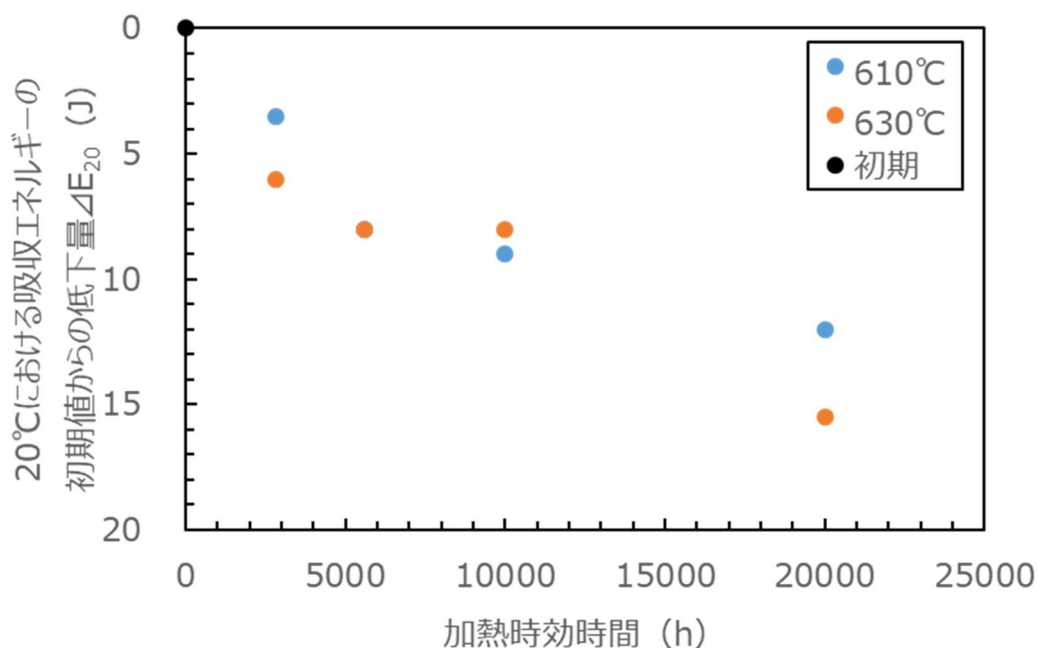
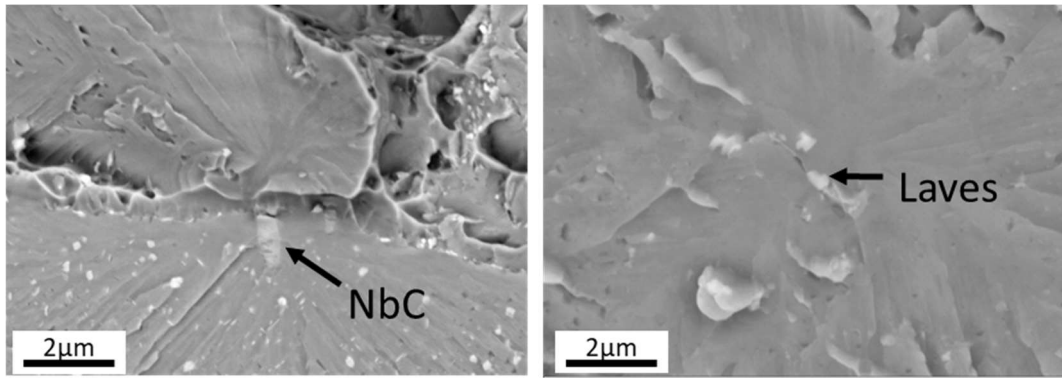


図 2-1 加熱時効に伴う 20°Cにおける吸収エネルギーの変化



(a)焼き戻しまま材 (b) 610°C, 10000h 時効材

図 2-2 衝撃試験後の破面起点写真

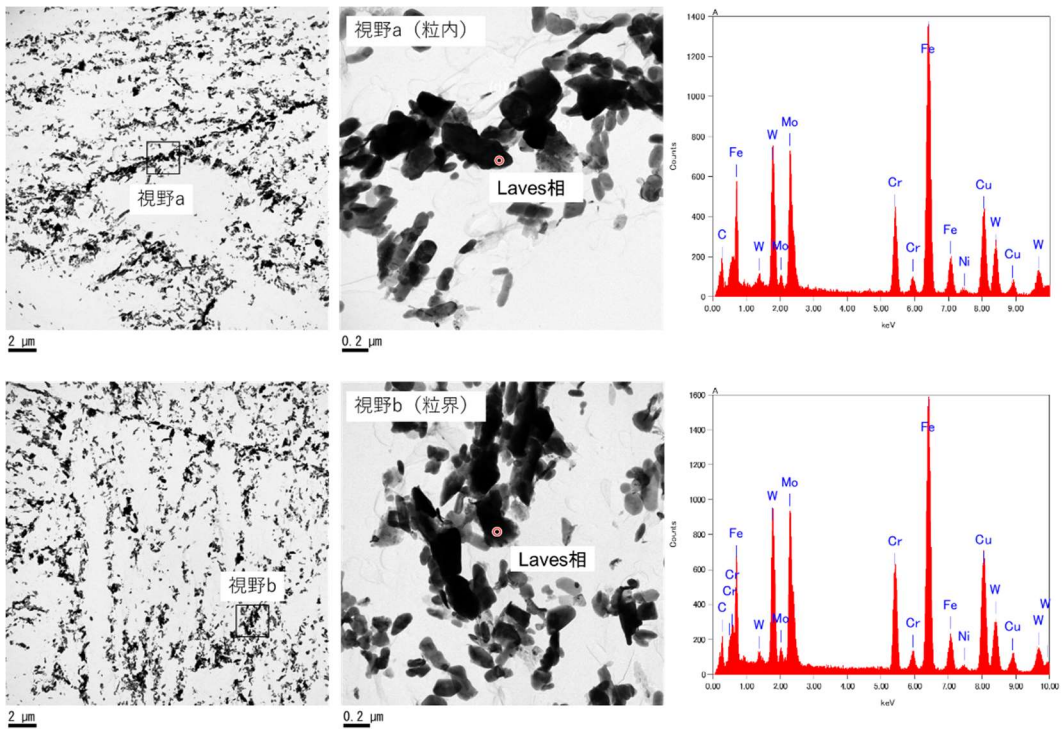


図 2-3 610°C, 2800h 時効材の粒界, 粒内における TEM/EDS 分析結果

2. 3. 2 加熱時効に伴う Laves 相の組成, 析出状態の変化

C14 Laves 相の結晶構造を図 2-5 に示す。本鋼種に生成される Laves 相の主な構成元素は Fe, Cr, Mo, W であり, 6h site および 2a site には Fe, Cr, 4f site には Mo, W が位置する。610°C, 630°C 時効材について加熱時効時間 2800, 5600, 10000h の Laves 相の組成を図 2-6 に示す。いずれの劣化条件についても Laves 相の組成はおよそ (Fe, Cr) : (Mo, W) = 2 : 1 の関係にある。610°C, 630°C 時効材について時効時間に伴う元素比の変化を図 2-7 に示す。Fe は 610, 630°C とともに時効時間の増加に伴い濃度比は増加傾向を示している。Cr は 610°C ではあまり変化がみられないが, 630°C では 20000h 時効にて濃度比の減少傾向を示している。Mo は 610, 630°C とともに時効時間の増加に伴い元素比は増加傾向を示している。W は 610°C ではあまり変化がみられないが, 630°C では時効時間の増加に伴い増加傾向を示している。Fe, Cr 中の濃度比率とラーソンミラーパラメータ (以下, LMP) の関係を図 2-8 に示す。Fe, Cr は比較的低 LMP 側では濃度比に明瞭な変化はみられないが, 高 LMP 側で Fe の濃度比が増加 (Cr の濃度比減少) している。Mo, W 中の濃度比率と LMP の関係を図 2-9 に示す。Mo は LMP の増加に伴い単調に増加 (W は減少) している。

加熱時効に伴う Laves 相面積率および Laves 相 1 個当たりの面積の変化を図 2-10 と図 2-11 に示す。Laves 相面積率は時効時間の増加に伴い増加傾向を示し, より低温の時効温度にて Laves 相面積率は増加している。Laves 相 1 個当たりの面積も同様に, 時効時間の増加に伴い粗大化傾向を示している。また, 同一時効時間において, 時効温度が高いほどより粗大化している。これは, 時効温度により Laves 相の析出状態が異なり, より低温では比較的小さな Laves 相が個数密度高く析出し, より高温では比較的大きな Laves 相が個数密度低く析出していることを示唆している。

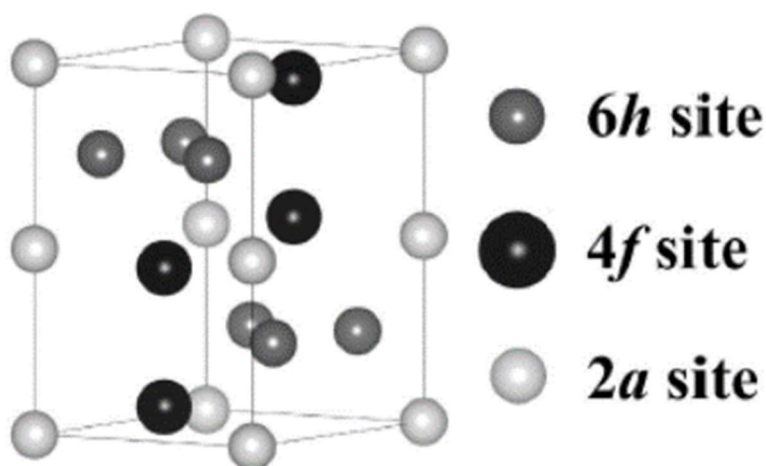


図 2-4 Laves 相の結晶構造

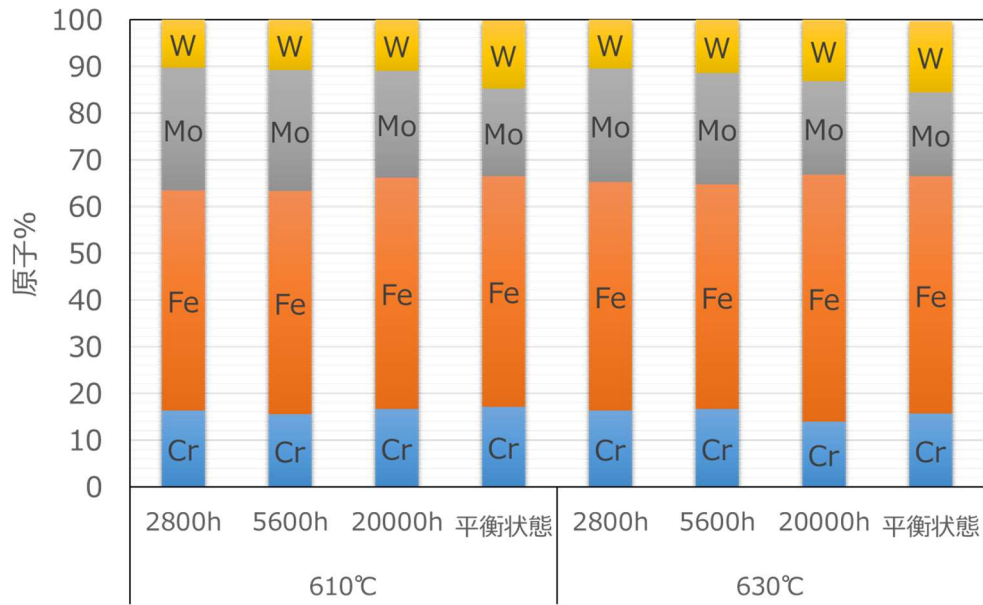


図 2-6 加熱時効材の Laves 相成分分析結果

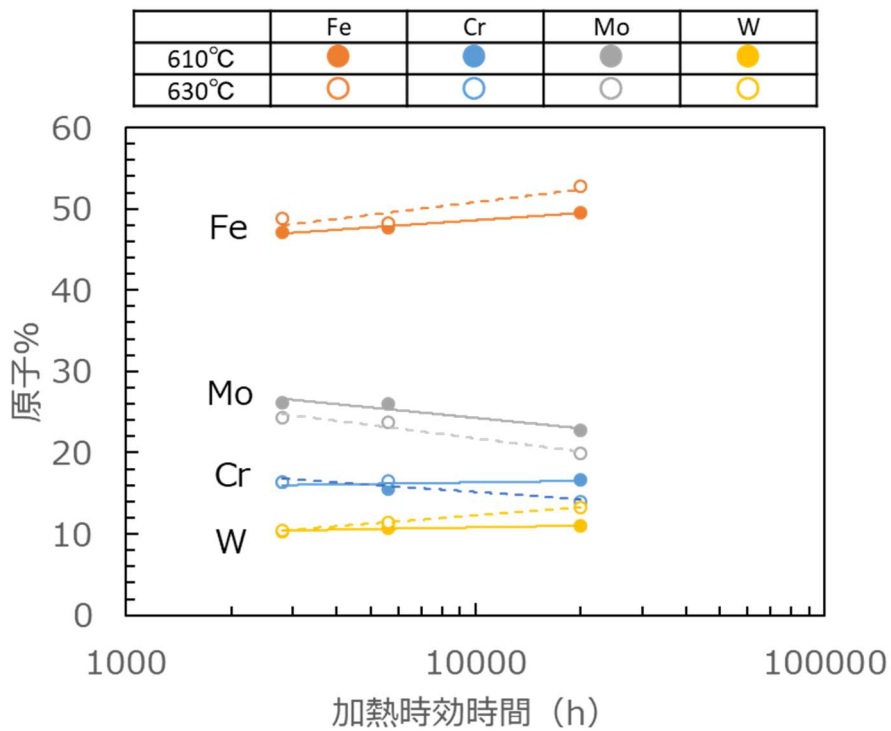


図 2-7 加熱時効に伴う Laves 相構成元素比の変化

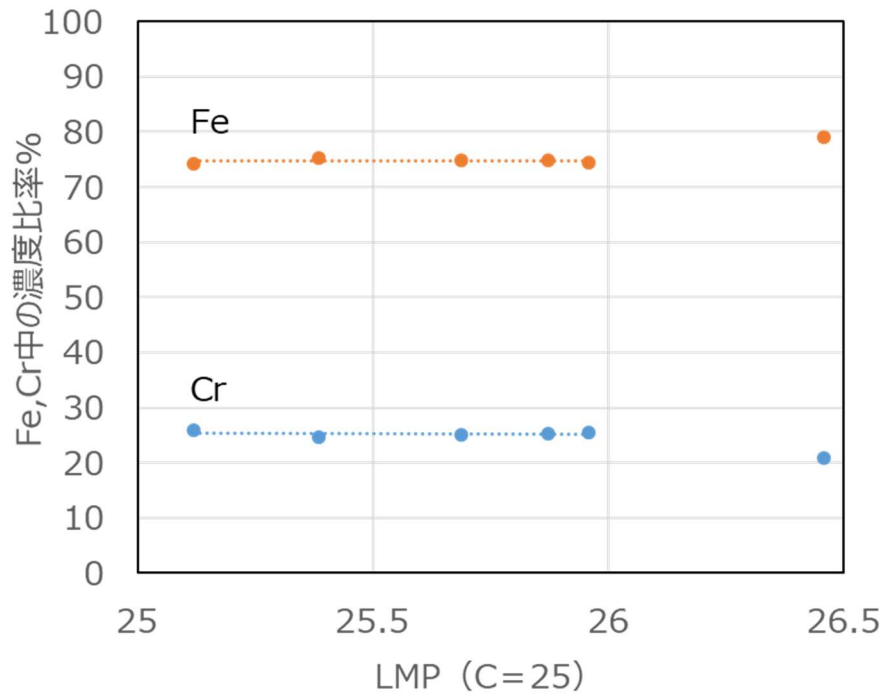


図 2-8 Fe, Cr の濃度比率と LMP の関係

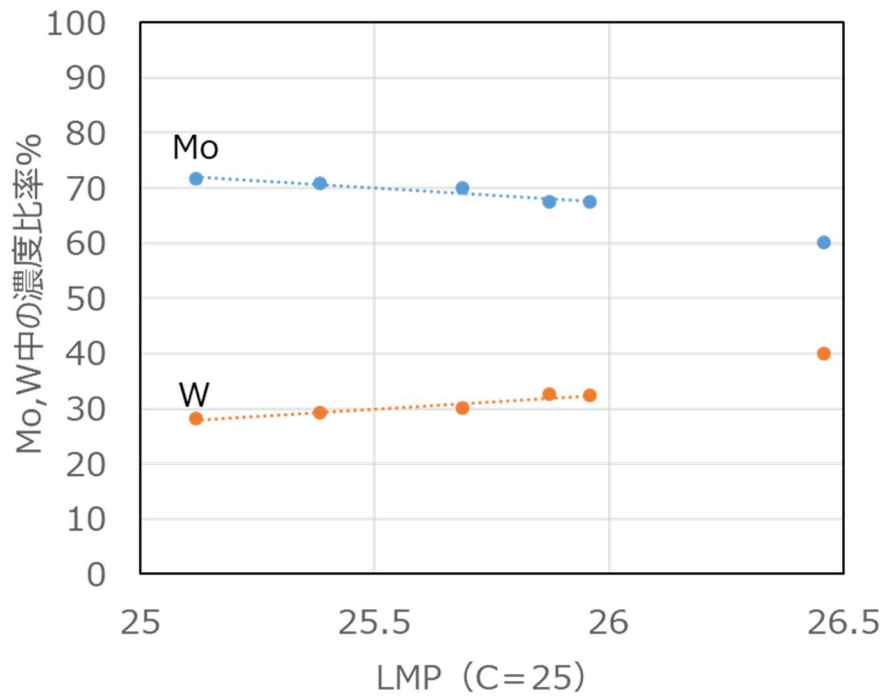


図 2-9 Mo, W の濃度比率と LMP の関係

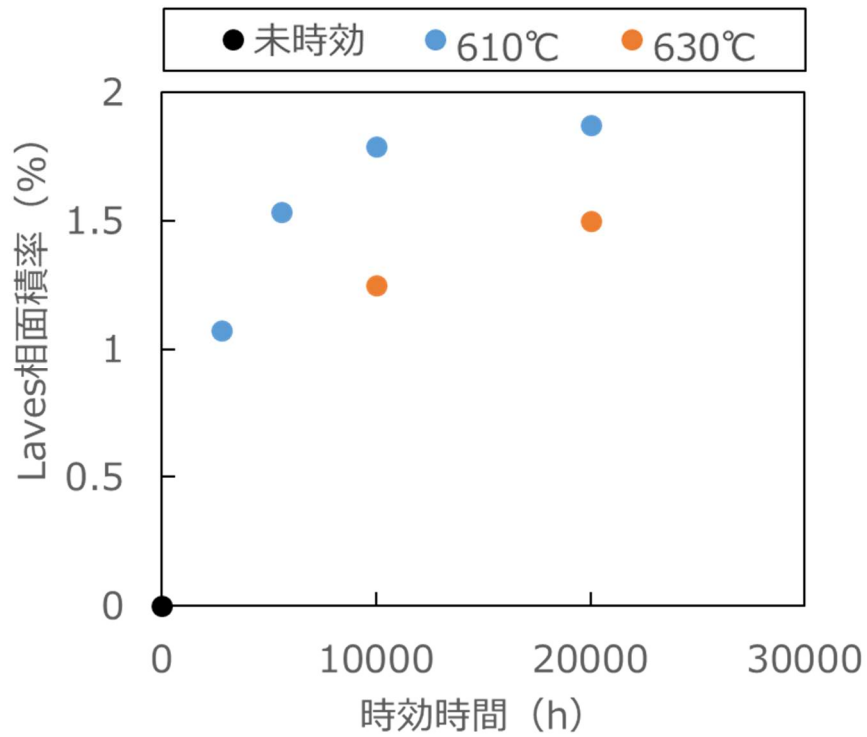


図 2-10 時効に伴う Laves 相面積率の変化

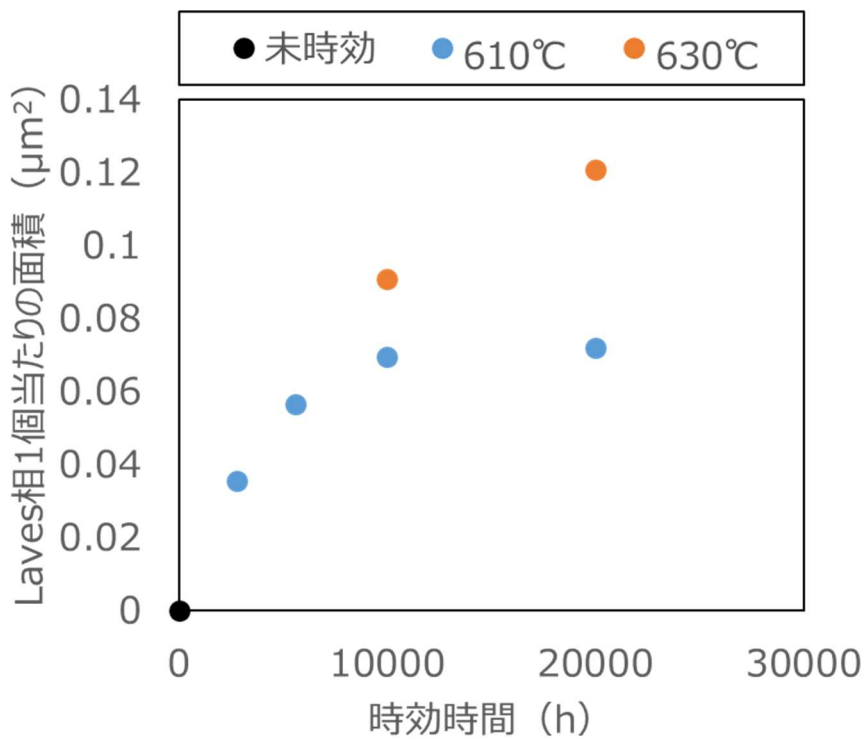


図 2-11 時効に伴う Laves 相 1 個当たりの面積の変化

2. 3. 3 第一原理計算による Laves 相破壊靱性値の算出

表 2-1 に山崎ら³⁵⁾³⁶⁾の結果と合せて、 Fe_2Mo 型 Laves 相の第一原理計算にて得られた(0001)Type1-2 界面および(0001)Type3-4 界面の破壊表面エネルギー γ_s と破壊靱性値を示す。なお、破壊靱性値は(1)式にて算出した。また、ヤング率 E_L とポアソン比 ν_L は弾性ステイフネスとそれから求めた(0001)法線方向への変形に対する値である。

$$K_{IC} = \sqrt{\frac{2E_L\gamma_s}{(1-\nu_L^2)}} \quad (1)$$

Fe_2Mo 型 Laves 相についても(0001)Type1-2 界面に比べ(0001)Type3-4 界面の破壊表面エネルギーは低くなっており、それに伴い破壊靱性値も低くなっている。また、 Fe_2W 型 Laves 相に比べ Fe_2Mo 型 Laves 相の(0001)Type3-4 界面の破壊表面エネルギーおよび破壊靱性値は低い。すなわち、 Fe_2W 型 Laves 相に比べ Fe_2Mo 型 Laves 相は割れやすくなっている可能性が示唆された。

表 2-1 各 Laves 相の各へき界面の破壊表面エネルギーと破壊靱性値⁴⁾⁵⁾

	結晶面	へき界面	破壊表面エネルギー (J/m ²)	破壊靱性値, K_{IC} (MPa・m ^{1/2})
Fe_2W	(0001)	Type 1-2	4.36	1.79
		Type 3-4	3.55	1.62
Fe_2Mo	(0001)	Type 1-2	3.93	1.66
		Type 3-4	3.39	1.54

2. 3. 4 衝撃特性に対する析出挙動の影響

2.2.3 項の第一原理計算から求まる Laves 相の破壊靱性値の序列は $Fe_2W > Fe_2Mo$ となり, Laves 相中の W 濃度比の増加 (Mo 濃度比の減少) に伴い吸収エネルギーは増加傾向を示すものと予想した. しかし, 図 2-12 に示すように, Mo,W 中の Mo の濃度比が減少 (W が増加) すると吸収エネルギーは低下しており, 予想に反する傾向を示した. このことから, 時効に伴う Laves 相の構成元素比率の変化は衝撃特性に対する影響因子ではないと考えられる.

20°Cにおける吸収エネルギーと Laves 相面積率の関係および Laves 相 1 個当たりの面積の関係を図 2-13 と図 2-14 に示す. Laves 相 1 個当たりの面積および Laves 相面積率の増加に伴い, 20°Cにおける吸収エネルギーは低下傾向を示しており, 本鋼種の 20°Cにおける吸収エネルギーは Laves 相の析出量あるいはサイズが影響しているものと考えられる. 本鋼種の 20°Cにおける吸収エネルギーは下部棚近傍であり, 塑性変形をあまり伴わず破壊する温度域である. 実際に破面を観察すると Laves 相を起点とした擬へき開破壊をしていることから, Laves 相が劈開割れし, 次いでマトリックスが破壊されると仮定すると, Laves 相の成長は $K = \sigma\sqrt{\pi a}$ の欠陥サイズ a を大きくすることになり, より低荷重(低エネルギー)で破壊したものと思われる.

延性脆性遷移温度と Laves 相面積率および Laves 相 1 個当たりの面積との関係を図 2-15 と図 2-16 に示す. Laves 相面積率の増加に伴い延性脆性遷移温度は上昇しており, 両者には相関関係が認められる. 延性脆性遷移温度の上昇は破壊靱性値の低下によるものと考えると, 破壊靱性値の式 (2) うち, 第一項が Laves 相の析出により低下したものと推察する. E はヤング率, γ_s は表面破壊エネルギー, ν はポアソン比, k_D は転位による応力拡大係数である. 今後, Laves 相の析出量増加による第一項の低下を表現する式を検討する.

$$K_{IC} = \sqrt{2E\gamma_s/(1-\nu^2)} - \sum k_D \quad (2)$$

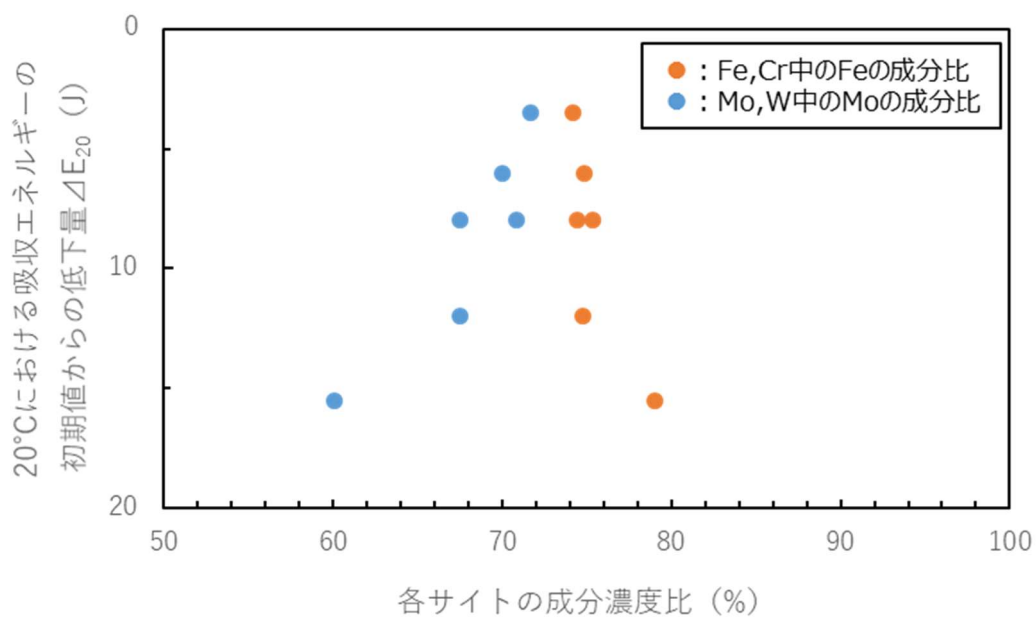


図 2-12 20°Cにおける吸収エネルギーと各サイトの成分濃度比の関係

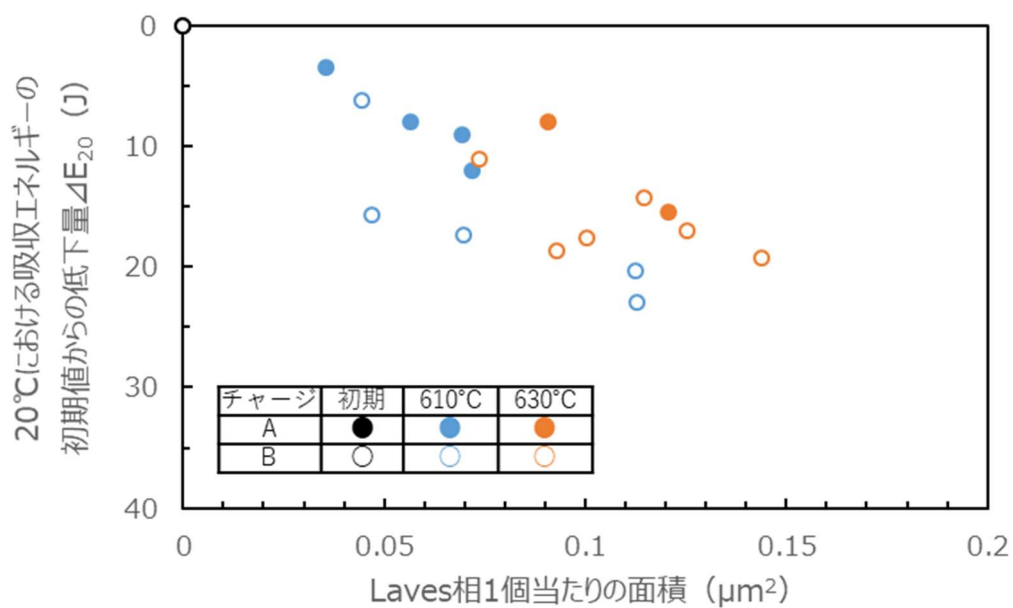


図 2-13 20°Cにおける吸収エネルギーと Laves 相 1 個当たりの面積

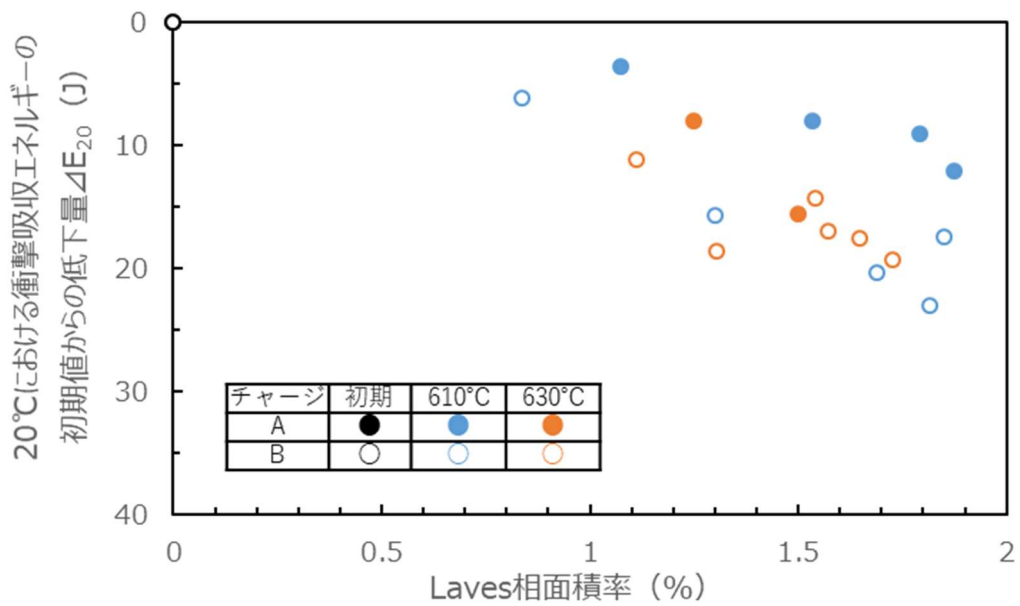


図 2-14 20°Cにおける吸収エネルギーと Laves 相面積率

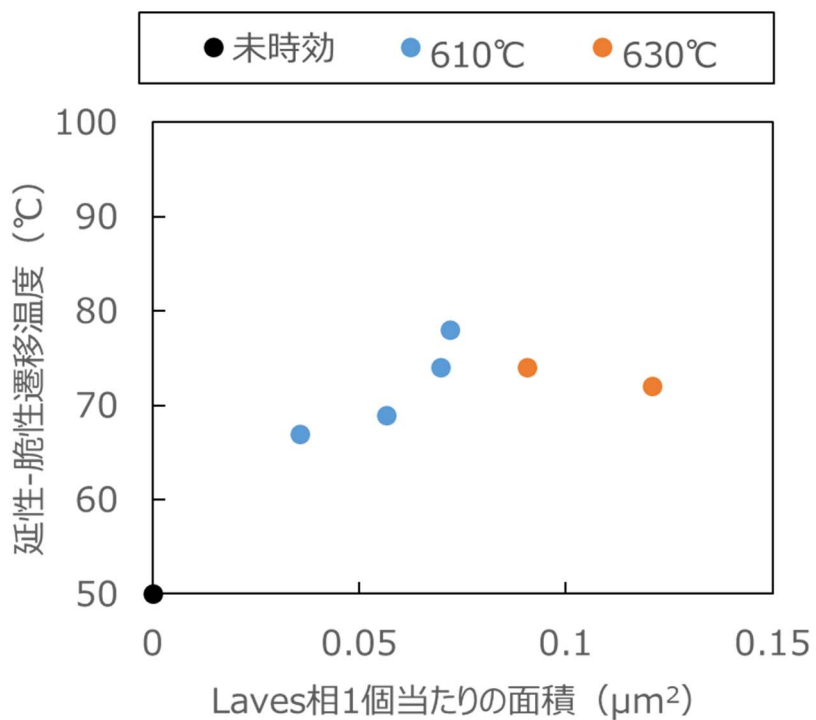


図 2-15 延性脆性遷移温度と Laves 相 1 個当たりの面積

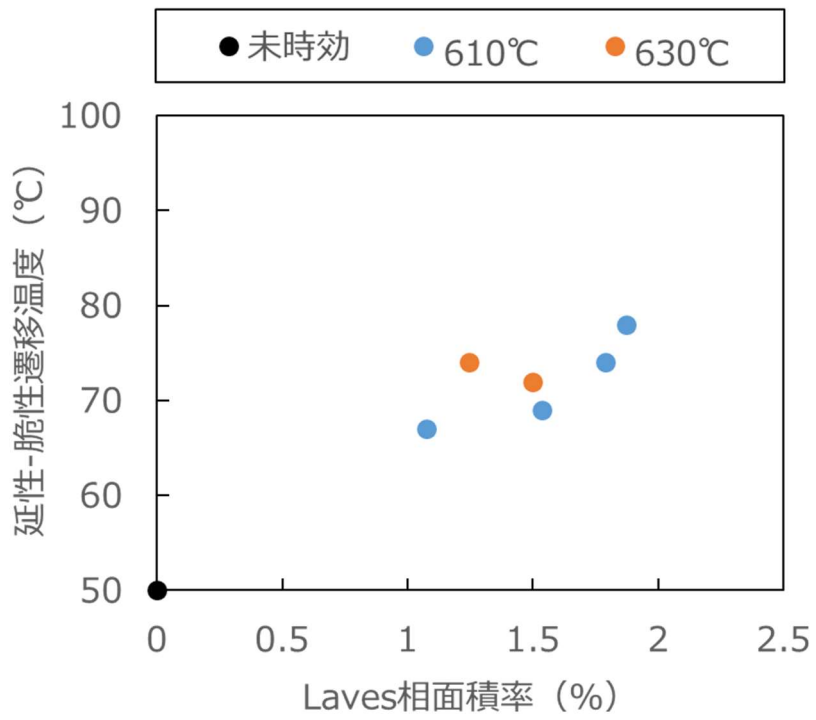


図 2-16 延性脆性遷移温度と Laves 相面積率

2. 4 まとめ

実機の衝撃特性を予測する手法検討に向け、欧州系高 Cr 鋼に対し、加熱時効に伴う Laves 相の析出状態の分析および破壊靱性値の計算を行い、衝撃特性との相関性から高 Cr 鋼の衝撃特性低下に及ぼす相関指標を検討し、以下知見を得た。

- (1) 加熱時効に伴い衝撃値は低下傾向を示した。試験後の破面は焼き戻しまま材、時効材ともに擬へき開割れを呈しており、焼き戻しまま材の起点は炭化物であるが、時効材の起点には Laves 相が認められた。そのため、時効に伴う衝撃値の低下は Laves 相の析出が密接に関係しているものと考えられる。
- (2) 加熱時効に伴う Laves 相析出状態（組成，量，サイズ）の変化を調査した。加熱時効に伴い Laves 相組成中の Fe,W は増加し，Cr,Mo は減少傾向を示した。また，加熱時効に伴い Laves 相面積率および Laves 相 1 個当たりの面積は増加傾向を示した。
- (3) 第一原理計算にて Fe_2Mo 型 Laves 相の(0001)における破壊表面エネルギーと破壊靱性値を計算し， Fe_2W 型 Laves 相と比較した結果， Fe_2Mo 型 Laves 相の方が破壊靱性値は低くなった。このことから，Laves 相中の W が増加（Mo が減少）することで Laves 相の破壊靱性値が増加し，吸収エネルギーは上昇することを予想した。
- (4) 加熱時効に伴う W の増加に反して吸収エネルギーは減少傾向を示した。このことから，吸収エネルギーに対する Laves 相を構成する元素濃度の変化は影響が小さいものと結論付けた。
- (5) 吸収エネルギーおよび延性脆性遷移温度は Laves 相の析出面積率および Laves 相 1 個当たりの面積と良い相関関係が得られた。このことから，本鋼種の加熱時効に伴う衝撃特性の低下は Laves 相面積率および Laves 相 1 個当たりの面積が影響因子であることを明らかにした。そのため，実機診断部位の Laves 相面積率，Laves 相 1 個当たりの面積を定量化することで衝撃特性を予想できるものとする。

第3章 電気分極法による脆化評価法の検討

3.1 はじめに

火力発電プラントでは発電効率の向上に向け、蒸気温度および圧力の高温高压化が進められており、タービン、ボイラに用いられる部材は高Cr鋼へと変遷している。近年、主流となっている超々臨界圧（USC）発電プラントは1990年代から実用化され、経年化が進んでいる。USCプラントには高Cr鋼が使用されており、これら材料はMo,W等を添加することで高い高温強度特性を有している。しかし、高Cr鋼は高温環境下にて長期間使用されるとLaves相の析出、粗大化に伴い靱性、高温強度特性が低下することが知られている³⁴⁾。そのため、材料の析出状態から材料特性の劣化を把握することはプラントの長期信頼性を確保する上で重要である。

前章では、欧州系高Cr鋼であるCOST-E鋼についてLaves相の析出状態と衝撃特性の関係について評価し、衝撃特性はLaves相析出量、サイズを定量化することで予測できる可能性を示した。しかし、高Cr鋼はLaves相のほか、炭化物、窒化物等が析出する。そのため、従来から実施されている非破壊試験法の組織評価法は、実機表面における材料組織の凹凸形状を転写し観察する方法のため、Laves相と他の析出物を分けて定量化することは困難である。また、実機における析出物定量方法として電気化学的計測法が報告されている³²⁾⁴¹⁾⁴²⁾。駒崎ら³²⁾は1N-KOH溶液によるアノード分極試験で得られるピーク電流密度と鋼中の析出物量に相関が得られることを報告している。しかし、本手法はLaves相と炭化物を同時に溶解しており、加熱時効に伴う炭化物析出量の変化がみられない材料に対して有効であるが、時効に伴い炭化物量が変化する材料には不向きである。西川ら³³⁾は5% H_2SO_4 溶液によるアノード分極試験にて0.2 vs SCE以上の電位にて検出されるピーク電流密度とLaves相量に相関が得られることを報告している。しかし、本手法は Fe_2Mo 型のLaves相を対象としており、 $Fe_2(Mo,W)$ 型のLaves相に対する適用性は不明である。

そこで、本章では Fe_2Mo 型および $Fe_2(Mo,W)$ 型のLaves相を析出する高Cr鋼に対し、加熱時効に伴うLaves相の析出状態の変化を調査するとともに、非破壊手法である電気化学的計測法による分極特性とLaves相の析出状態との相関について評価した。

3. 2 供試材料および実験方法

3. 2. 1 供試材料

供試材料の化学組成を表 3-1 に示す。供試材料は COST-E 鋼, COST-F 鋼および COST-FB2 鋼の 3 鋼種を用いた。加熱時効に伴う Laves 相の析出状態および電気化学的分極特性を調べるため、所定の焼入れ、焼き戻し処理を施した後、COST-E 鋼および COST-FB2 鋼は 630°C、COST-F 鋼は 620°C にて最長 20000h の加熱時効材を作製した。なお、COST-FB2 鋼については、加熱時効の経過時間が短く、時効時間 2500h 材のみ評価した。

表 3-1 供試材料の化学組成

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	W	V	Cu	Co	Ti	Al	N	Nb	B
COST-E	0.12	0.06	0.43	0.006	0.001	10.3	1.05	0.78	0.96	0.18	—	—	—	0.006	0.053	0.05	0.0011
COST-F	0.14	0.08	0.48	0.007	0.002	10.36	1.52	0.56	—	0.17	0.02	—	—	<0.003	0.047	0.055	—
COST-FB2	0.13	0.08	0.37	0.007	0.0009	9.22	1.54	0.19	—	—	0.03	1.28	<0.005	0.009	0.018	0.048	0.011

3. 2. 2 材料組織分析

加熱時効に伴う析出物の同定および Laves 相の構成元素を調査するため、COST-E 鋼および COST-F 鋼の焼き戻しまま材および 10000h の加熱時効材の抽出レプリカ膜を作製し、TEM/EDS 分析を行った。また、加熱時効に伴う Laves 相の析出面積率、Laves 相粒面積を調査するため、FE-SEM の反射電子像を用いて旧オーステナイト粒界三重点を 5000 倍の視野にて撮影し、視野中の Laves 相について画像処理を用いて定量化した。

3. 2. 3 電気化学的計測方法

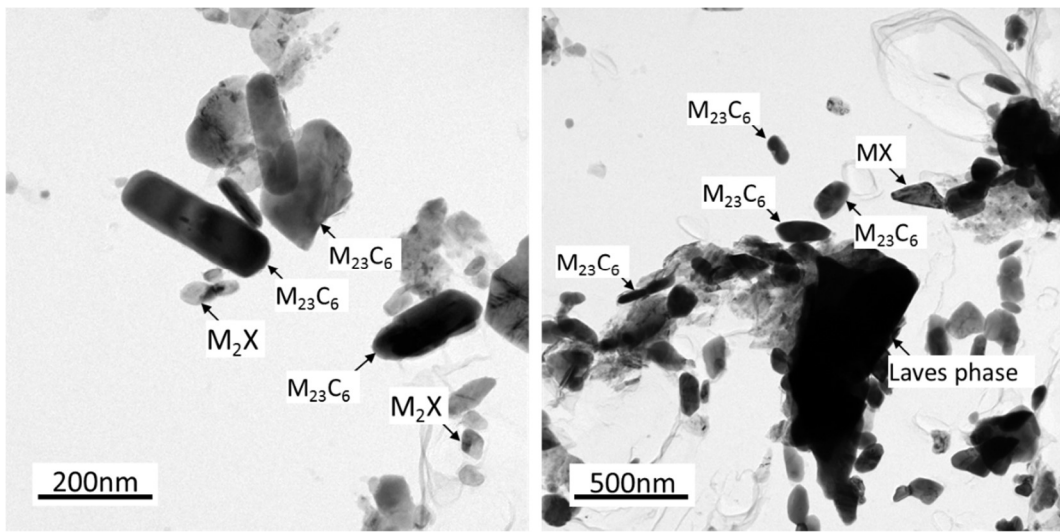
加熱時効に伴う電気化学的分極特性の変化を調べるため、銅線を接合した試験片を樹脂包埋し、計測面が露出するまで研磨した電極試料を作製した。なお、計測面の研磨はエメリー紙#1500 にて湿式研磨とした。計測系は参照電極に Ag/AgCl 電極を用い、作用電極に Pt 電極を用いた。計測環境は電解液に 10mol/L KOH 溶液を用い、溶液温度を 25°C に保ち、窒素による脱気環境にて計測した。掃引条件は自然電位にて 30min.保持した後、掃引速度 10mV/min.にて+300mV まで掃引し、アノード分極曲線を計測した。

3. 3 実験結果および考察

3. 3. 1 加熱時効に伴う析出物種類の変化

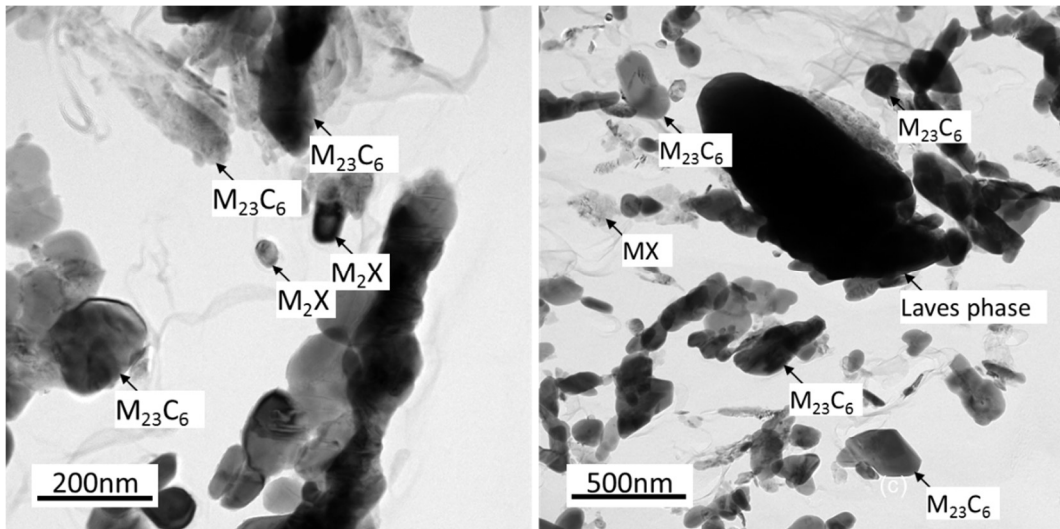
COST-E 鋼および COST-F 鋼の焼き戻しまま材および 10000h の加熱時効材について TEM/EDS 分析した結果を図 3-1 に示す。COST-E 鋼および COST-F 鋼ともに焼き戻しまま材では数百 nm の $M_{23}C_6$ および数十 nm の M_2X 型の炭窒化物が析出しており、Laves 相の析出は認められない。一方、10000h の加熱時効材は COST-E 鋼および COST-F 鋼ともに $M_{23}C_6, M_2X$ の他に、1000nm 程度の Laves 相と数百 nm の MX 型の炭窒化物の析出物が認められた。

COST-E 鋼および COST-F 鋼の 10000h 加熱時効材にみられた Laves 相について EDS 分析による構成元素の定量結果を図 3-2 に示す。分析の結果、COST-E 鋼の Laves 相は Fe, Cr, Si, Ni, W, Mo で構成されており、Fe, Cr: Mo, W \approx 2 : 1 (at%) の $(Fe, Cr)_2(W, Mo)$ 型の Laves 相である。COST-F 鋼の Laves 相は Fe, Cr, Si, Ni, Mo で構成されており、Fe, Cr: Mo \approx 2 : 1 (at%) の $(Fe, Cr)_2Mo$ 型の Laves 相であることを確認した。また、Laves 相中の Fe : Cr 量は、COST-E 鋼は Fe:Cr=50:13(at%)、COST-F 鋼は Fe:Cr=51:12(at%) であり、鋼種による差異はなかった。なお、COST-FB2 の 2500h 時効材について Laves 相を EDX 分析した結果、 $(Fe, Cr)_2Mo$ 型であることを確認した。



(a)As-temper

(b)Aged material



(c)As-temper

(d)Aged material

図 3-1 TEM/EDS 分析結果 (a),(b) COST-E, (c),(b)COST-F

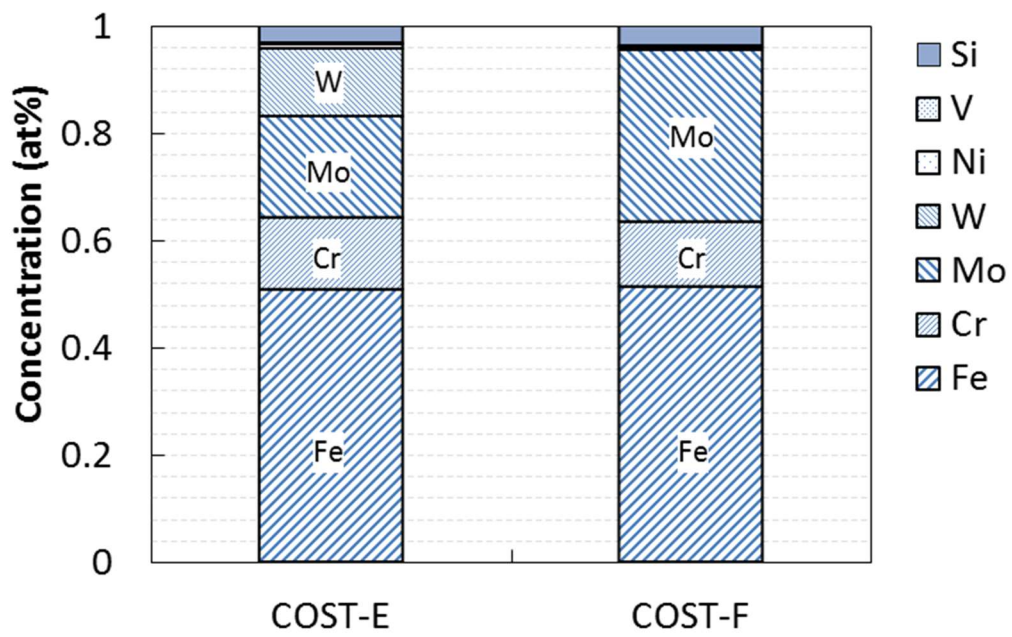


図 3-2 Laves 相の構成元素濃度比

3. 3. 2 加熱時効に伴う Laves 相の析出状態変化

COST-E 鋼, COST-F 鋼および COST-FB2 鋼について 10000h 加熱時効材の SEM 反射電子像を図 3-3 に示す. 比較的明度の高い析出物が Laves 相である. COST-E 鋼および COST-F 鋼ともに Laves 相は旧オーステナイト粒界あるいはパケット, ブロックなどの下部組織境界に析出している様相であり, 析出箇所には差異はないものと考えられる.

COST-E 鋼および COST-F 鋼の加熱時効に伴う Laves 相面積率, 個数密度および Laves 相平均粒面積の変化を定量化した結果を図 3-4 から図 3-6 に示す. COST-F 鋼に比べ, COST-E 鋼は Laves 相面積率および個数密度が多いが, Laves 相平均粒面積は小さい. すなわち, COST-E 鋼の Laves 相は, COST-F 鋼に比べ, 微小な Laves 相が緻密に析出していることを示唆している. なお, COST-E 鋼および COST-F 鋼ともに Laves 相平均粒面積は加熱時効時間の増加に伴い単調に増加しているのに対し, 個数密度は 5600 h まで増加し, 5600 h 以降は減少していることから, 5600 h までは新たな Laves 相の析出および粗大化し, 5600 h 以降は凝集・粗大化しているものと考えられる.

COST-E 鋼の加熱時効に伴う Laves 相粒面積のヒストグラムを図 3-7 に示す. 短時間側の加熱時効ではおよそ 9 割以上が $0.2 \mu\text{m}^2$ 以下の Laves 相であるが, 5600h までの加熱時効時間に伴い $0.2 \mu\text{m}^2$ 以下の微小析出物の割合は減少し, $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}^2$ の割合が増加している. 5600h 以降では, 加熱時効時間の増加に伴い $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}^2$ の割合が増加している. これは, 5600h までに新たに析出した Laves 相の粗大化が影響しているものと推察する. また, $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}^2$ の割合は 5600h 以降の長時間側にて減少傾向を示し, $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}^2$ の Laves 相が出現している. これは, 複数の Laves 相が凝集し粗大化したためと推察する.

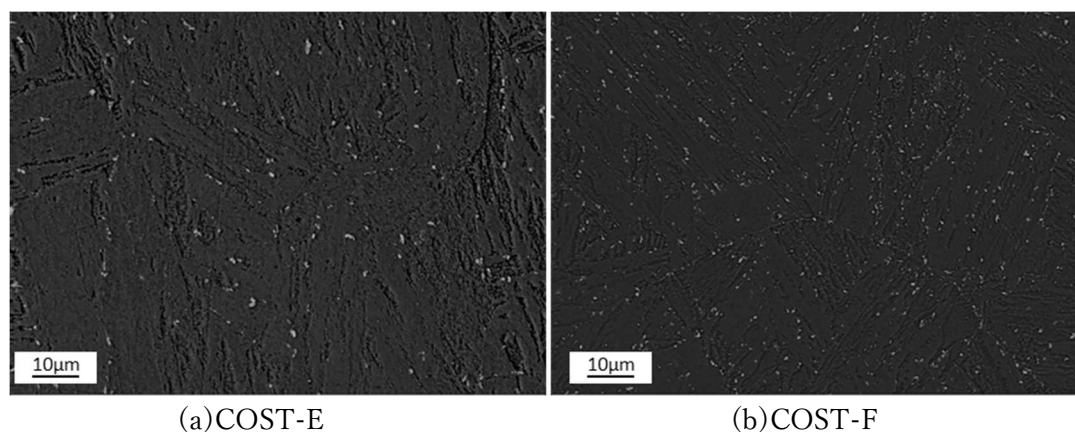


図 3-3 加熱時効材の反射電子像

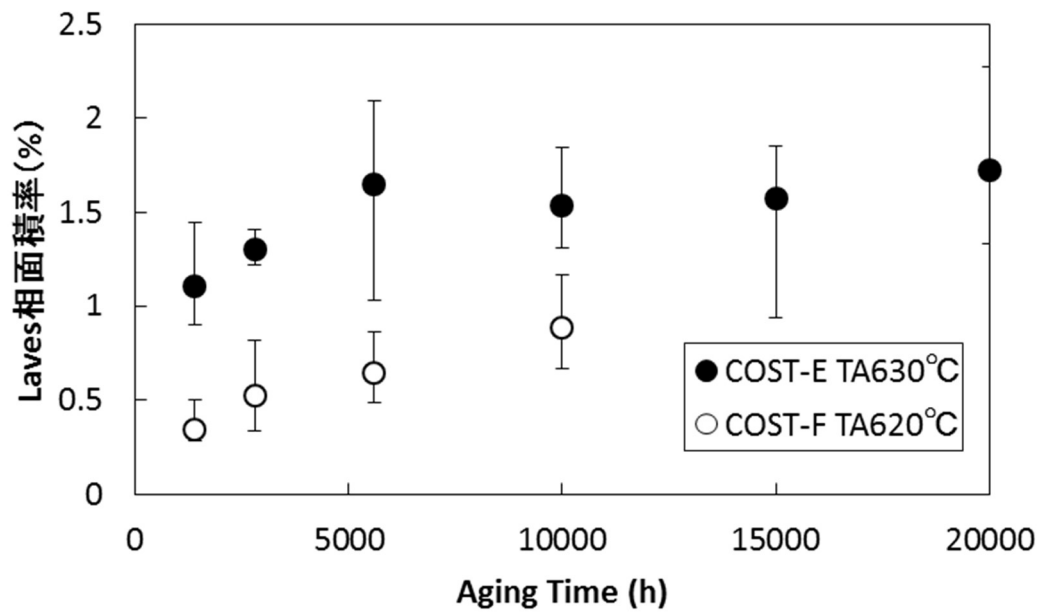


図 3-4 Laves 相面積率の変化

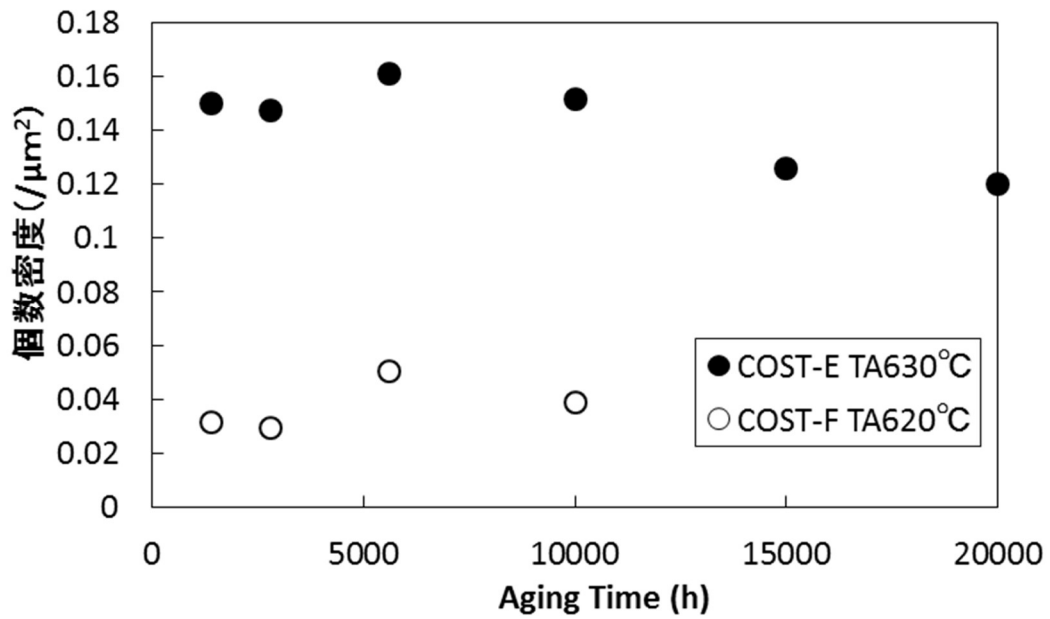


図 3-5 Laves 相の個数密度変化

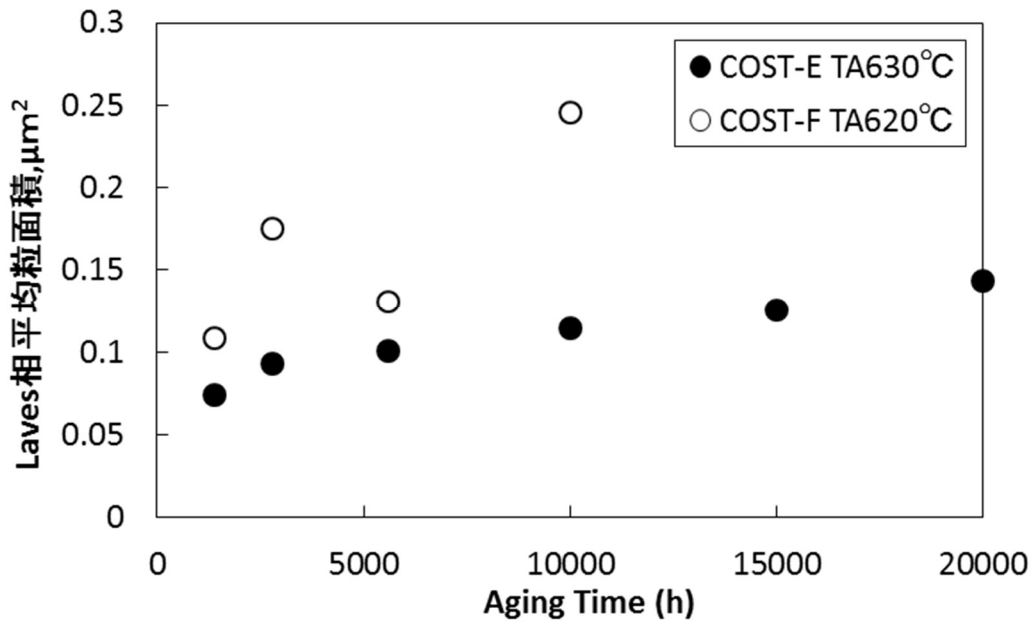


図 3-6 Laves 相平均面積の変化

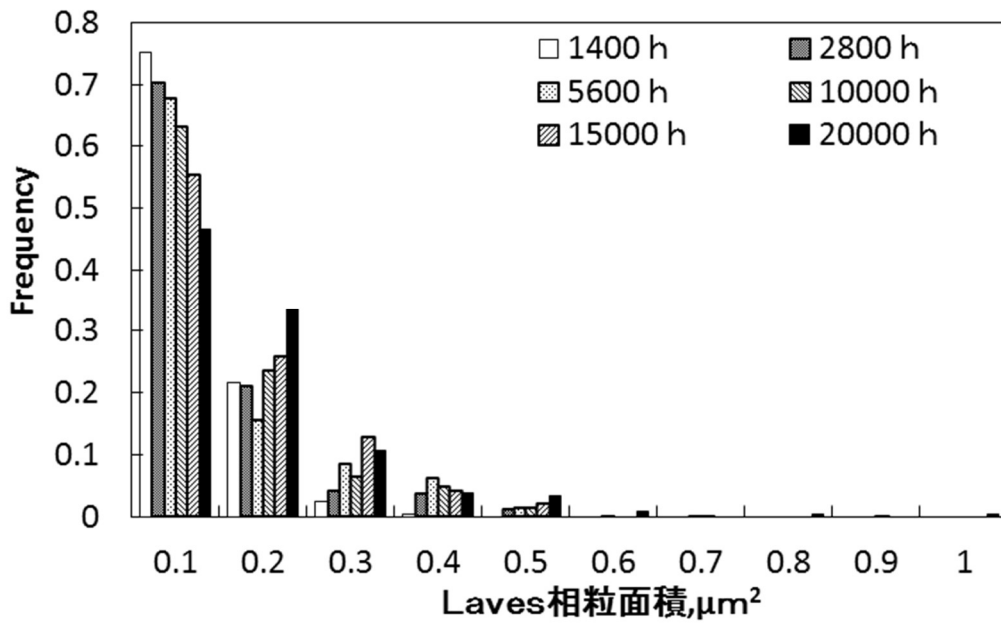
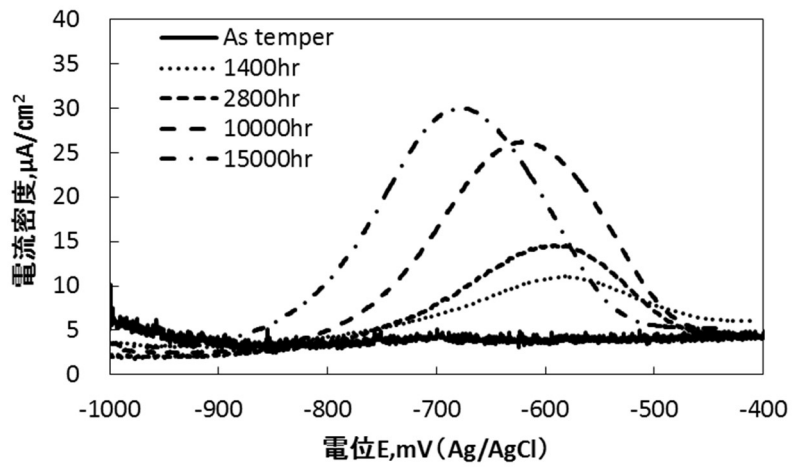


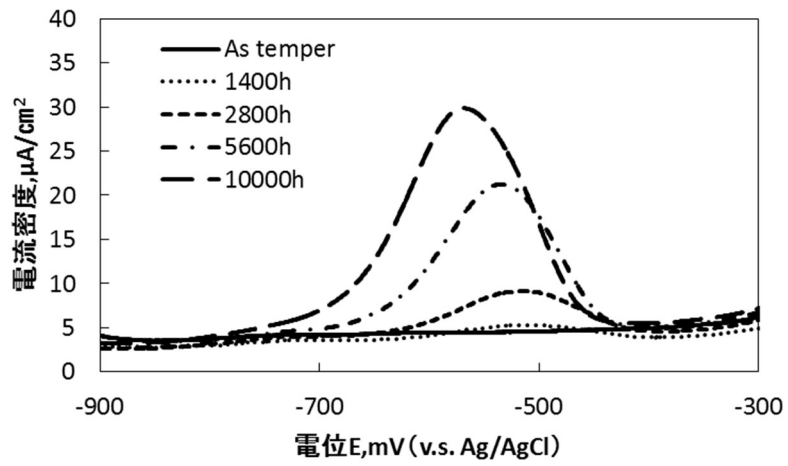
図 3-7 加熱時効材の反射電子像

3. 3. 3 加熱時効に伴うアノード分極曲線の変化

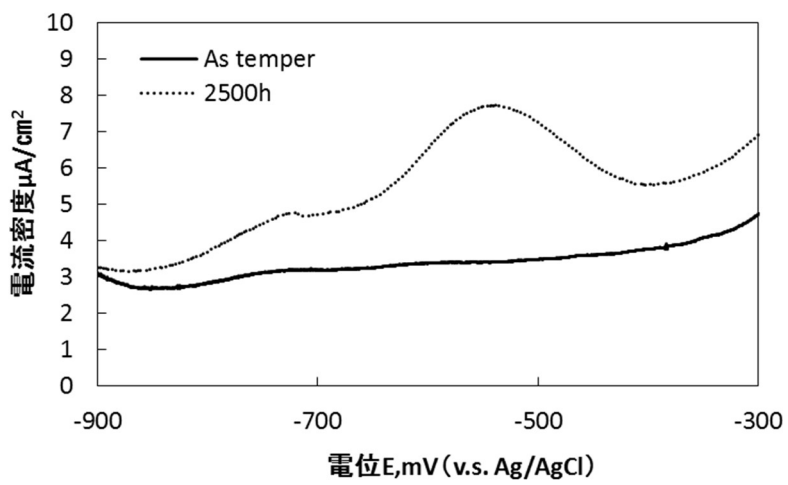
COST-E 鋼, COST-F 鋼および COST-FB2 鋼の焼き戻しまま材および加熱時効材について, $-900\text{mV}\sim-300\text{mV}$ のアノード分極曲線を図 3-8 に示す. Wang ら⁴³⁾によれば, 図 3-9 に示す様に COST-E 鋼にて 4.3mol/L KOH 溶液によるアノード分極曲線では, 析出物の溶解による 2 つのピーク電流密度 I_{p1} , I_{p2} が検出され, $-800\text{mV}\sim-400\text{mV}$ に検出されるピーク電流密度 I_{p2} は Laves 相のみ選択的に溶解されたものと報告されている. 本実験においても, COST-E 鋼は $-900\text{mV}\sim-400\text{mV}$ 付近にピーク電流密度 I_{p2} が検出されることを確認した. また, COST-F 鋼および COST-FB2 鋼についても $-800\text{mV}\sim-300\text{mV}$ 付近にピーク電流密度 I_{p2} が検出された. このことから, COST-E 鋼, COST-F 鋼および COST-FB2 鋼は, 10mol-KOH 溶液によるアノード分極試験にて, $(Fe, Cr)_2(Mo, W)$ 型あるいは $(Fe, Cr)_2Mo$ 型の Laves 相のみ選択的に溶解が可能であることが確認できた. COST-E 鋼および COST-F 鋼について, 加熱時効に伴う溶解電荷量 Q の変化を図 3-10 に示す. ここで, 溶解電荷量 Q はピーク電流密度 I_{p2} の時間変化における積分値から求めた. COST-E 鋼および COST-F 鋼ともに加熱時効時間の増加に伴い電荷量 Q は単調に増加しており, COST-E 鋼の方が溶解量は多い傾向を示した.



(a)COST-E



(b)COST-F



(c)COST-FB2

図 3-8 各鋼種のアノード分極曲線

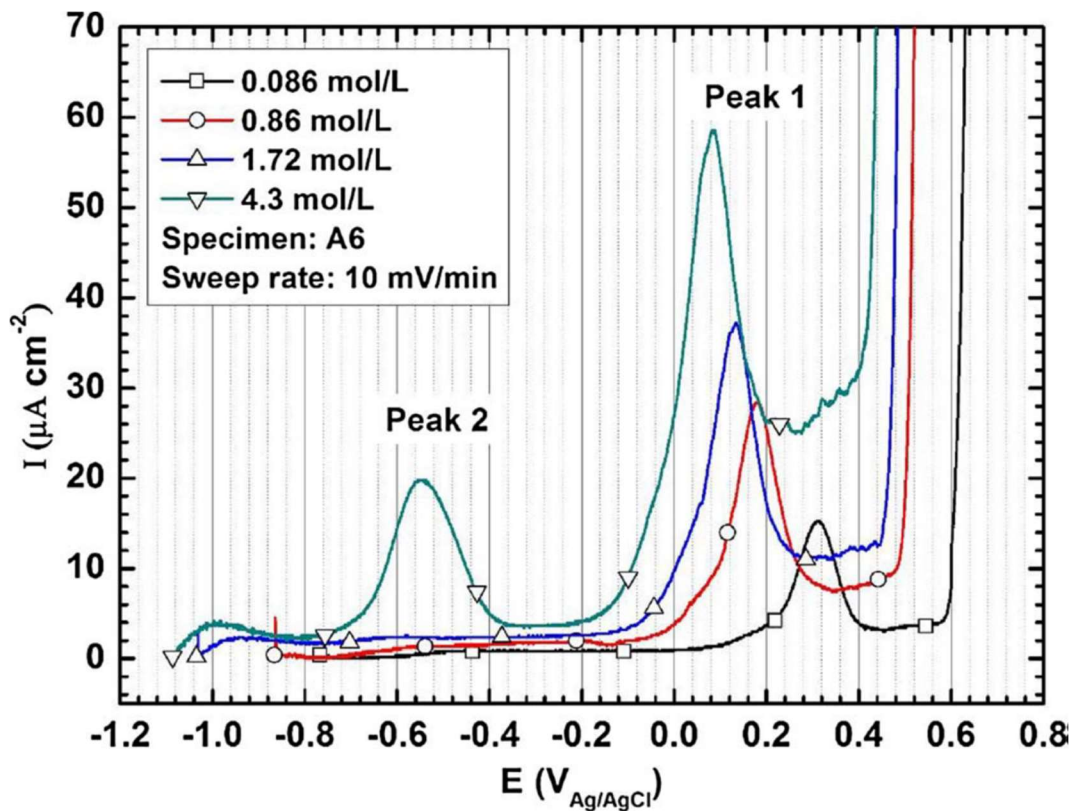


図 3-9 KOH 溶液濃度の異なるアノード分極曲線⁴³⁾

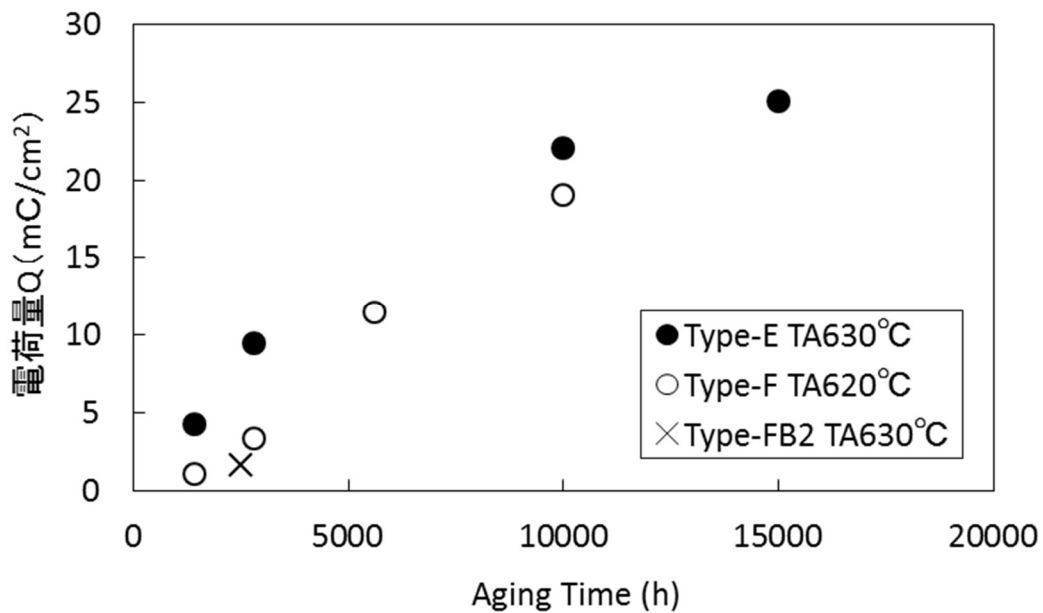


図 3-10 時効時間に伴う電荷量の変化

3. 3. 4 Laves 相の析出状態とアノード分極特性との関係

COST-E 鋼, COST-F 鋼および COST-FB2 鋼について, Laves 相面積率とアノード分極試験から得られた溶解電荷量 Q の関係を図 3-11 に示す. COST-E 鋼および COST-F 鋼ともに Laves 相面積率と溶解電荷量 Q とは良好な相関関係が得られた. しかし, 同一の溶解電荷量 Q において COST-E 鋼と COST-F 鋼の Laves 相面積率に乖離が認められる. たとえば, COST-E 鋼と COST-F 鋼の 10000h 加熱時効材の溶解電荷量 Q はそれぞれ, $Q_E = 22.1(\text{mC}/\text{cm}^2)$, $Q_F = 19.1(\text{mC}/\text{cm}^2)$ であり, $Q_E = 1.16Q_F$ となる. 一方, COST-E 鋼の Laves 相面積率は $A_E = 1.54\%$, COST-F 鋼の Laves 相面積率は $A_F = 0.89\%$ であり, $A_E = 1.74A_F$ である. 乖離要因として, 電位 - pH 図 ($\text{Mo}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{W}-\text{H}_2\text{O}$) にて Laves 相の構成元素である Mo, W は, pH15 において MoO_4^- , WO_4^- であり, Mo, W ともに価数は同じである. また, COST-E 鋼と COST-F 鋼の 10000h 加熱時効材における Laves 相中の Fe, Cr の元素比は同等であることから, 溶解電荷量 Q の乖離は Laves 相の析出状態が反映されているものと推察される. 溶解電荷量 Q は溶解体積 V とみなせることから, 溶解体積 $V_E = 1.16V_F$ の関係となる. ここで, Laves 相の析出形状を球状と仮定したとき, 溶解体積 V_E, V_F の関係は, 等価半径 r_E, r_F および析出個数 n_E, n_F から (1) 式となる. また, Laves 相面積率比 A_E/A_F は (2) 式となる.

$$r_E^3 n_E = 1.16 r_F^3 n_F \quad (1)$$

$$A_E/A_F = r_E^2 n_E / r_F^2 n_F \quad (2)$$

等価半径 r_E, r_F は Laves 相平均粒面積から求め, 析出個数 n_E, n_F は Laves 相個数密度を代入した結果, $A_E/A_F = 1.16 r_E/r_F = 1.70$ であり, $A_E/A_F = 1.74$ に近い値となった. すなわち, 同一の溶解電荷量 Q において COST-E 鋼と COST-F 鋼の Laves 相面積率の乖離は, 両鋼種における Laves 相の析出密度および粒半径によるものであり, Laves 相の析出状態をよく反映していると言える. すなわち, 本法により COST-E 鋼, COST-F 鋼および COST-FB2 鋼に析出する Laves 相の析出および粗大化傾向を評価できると考えられる.

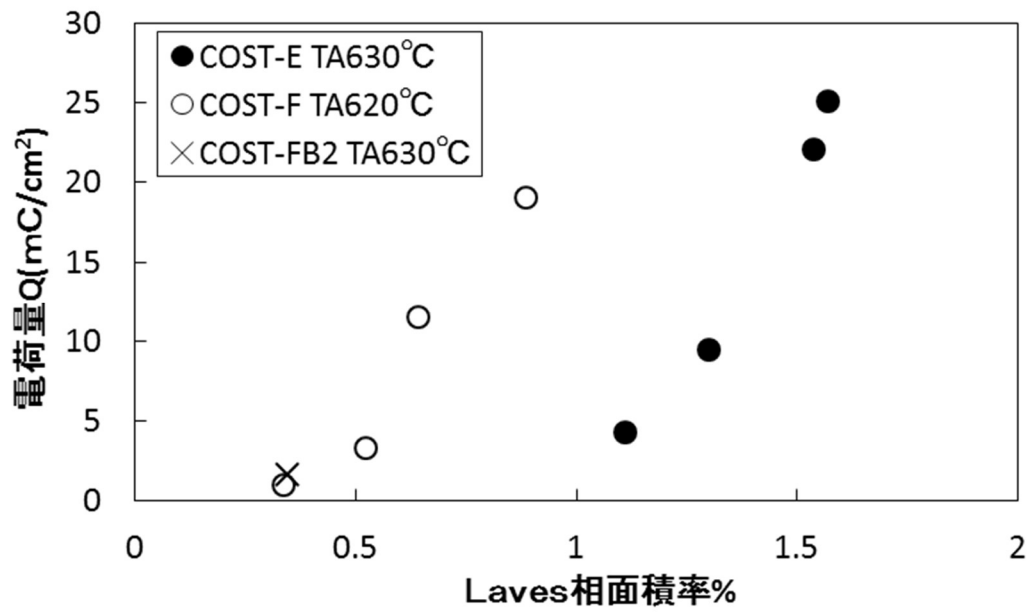


図 3-11 Laves 相面積率と電荷量の関係

3. 4 まとめ

COST-E 鋼, COST-F 鋼および COST-FB2 鋼について, 加熱時効に伴う Laves 相の析出状態と分極曲線の特定電位範囲における電気化学的溶解電流との相関関係との相関関係を調査し下記知見を得た.

- (1) COST-E は $(Fe, Cr)_2(W, Mo)$ 型の Laves 相が析出し, COST-F 鋼と COST-FB2 鋼は $(Fe, Cr)_2Mo$ 型の Laves 相が析出することを確認した. 双方の Laves 相は 10mol/L-KOH 溶液にて-900mV~-300mV の範囲に Laves 相のみ選択溶解するピーク電流密度 I_{p2} が検出可能である.
- (2) 4.3mol/L KOH 溶液による Laves 相溶解電位に比べ, 10mol/L KOH 溶液による Laves 相溶解電位は, 低電位側へシフトした.
- (3) ピーク電流密度 I_{p2} の溶解電荷量 Q と Laves 相面積率に良好な相関関係が得られた. ただし, 溶解電荷量 Q は Laves 相面積率の他, Laves 相の個数密度も反映された指標である.
- (4) 本技術はポータブルな電気化学的計測器を用いることで, 現地にて実機の組織状態を定量的に検査可能である.

第4章 スモールパンチ試験法による機械的特性評価の検討

4.1 はじめに

火力発電プラントでは発電効率の向上に向け、蒸気温度、圧力の高温高压化が進められており、タービンに用いられる部材は低合金鋼から高Cr鋼へと変遷している。現在主流である超々臨界圧発電プラントの主要タービン部品には9~12Cr鋼が使用されており、これら材料はMo, W等を添加することで高いクリープ強度特性を有している。しかし、高Cr鋼は高温環境下にて長時間使用されるとLaves相の析出、粗大化に伴う靱性の低下、固溶強化元素の析出、組織の回復に伴う強度低下など機械的特性の劣化が生じることが知られている^{32) 44)}。そのため、長時間使用されるタービンの機械的特性を把握することはタービンの信頼性を確保する上で重要である。

前章では非破壊試験法のひとつである電気化学的計測法を用いた衝撃特性の可能性について検討した。他方、破壊試験法は非破壊試験法に比べ高精度な予測が期待できる。しかし、機械的特性評価には引張試験やシャルピー試験などがあるが、実プラントでは試験片サイズが大きく実機損傷を考慮するとサンプル採取が困難である。そこで、サンプル採取による実機損傷を軽減し、破壊試験的に実機材料を評価する微小試験法が注目されている。

本章では微小試験法のひとつであるスモールパンチ（以下、SP）試験法による機械的特性評価法の適用性検討に向け、超々臨界圧発電のタービン部材である高Cr鋼鋳鋼について、加熱時効およびクリープ劣化材を作製し、SP試験にてSP破壊特性の変化を調査し、得られた結果から劣化に伴う延性-脆性遷移特性、引張特性の変化を評価した。

4.2 供試材料および実験方法

4.2.1 供試材料

供試材料の化学組成を表4-1に示す。供試材料はCOST-E鋼の鋳造品を用いた。加熱時効に伴うSP試験特性を調査するため、所定の焼入れ、焼戻し処理を施した後、610、630、650°Cの各温度にて10000、20000hの加熱時効材を作製した。また、応力負荷の影響を調べるため610°C/90MPa、630°C/70MPa、650°C/50MPaの条件下で最大10000hrのクリープ試験を実施し、クリープ劣化材を作製した。

表4-1 供試材料の化学組成

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.13	0.20	0.87	0.019	0.009	9.89	0.94
Ni	Al	V	W	Nb	N	
0.71	0.001	0.23	1.049	0.05	0.042	

4. 2. 2 実験方法

SP 試験の概略図を図 4-1 に示す。SP 試験片はシャルピー衝撃試験後の試験片から $\phi 8.0 \times t0.5\text{mm}$ の微小ディスク試験片を採取し、試験片表面の最終仕上げ加工は $0.03\mu\text{m}$ アルミナ砥粒にて鏡面仕上げとした。試験片を上下部ダイ間にセットし、ネジにてダイを締付固定した後、 $\phi 2.38\text{mm}$ の高クロム鋼球を試験片上面にセットし、所定の試験温度に 10 分間保持した。その後、電動アクチュエータにより変位速度 $0.2\text{mm}/\text{min}$.にて試験片に荷重を負荷した。試験温度範囲は $-196\sim 80^\circ\text{C}$ であり、 -196°C は液体窒素、 -150°C 、 -100°C 、 -50°C 、 0°C は液体窒素とイソペンタンの混合液を用い、 50°C 、 80°C は温水を用いて試験温度を調整した。パンチャーに取り付けたロードセルおよび変位計から荷重-変位曲線を求め、最大荷重から 20% 低下した点を破壊と定義し、破壊に至るまでの変位と荷重の面積から SP 破壊エネルギーを算出した。

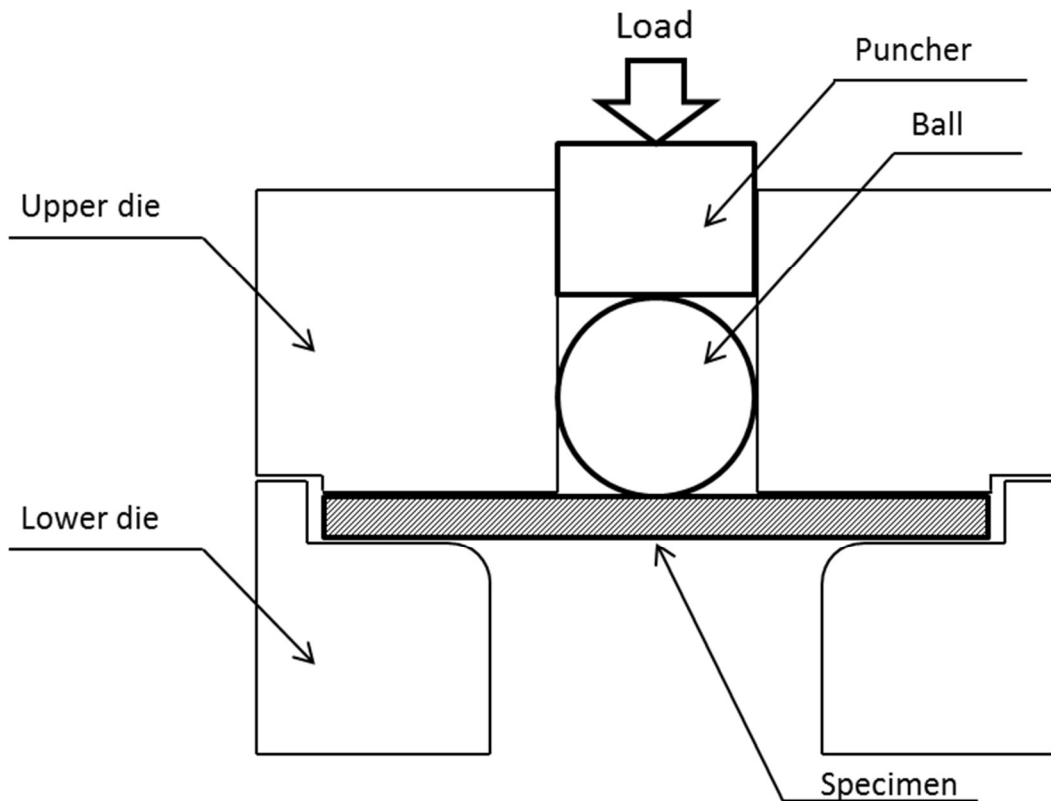


図 4-1 SP 試験の概略図

4. 3 実験結果および考察

4. 3. 1 劣化に伴う硬さ、組織の変化

図 4-2 に SEM 反射電子像にて撮影した焼戻しまま材および 650°C, 20000h 加熱時効材の粒界三重点における組織写真を示す。本鋼種の組織は焼戻しマルテンサイト組織を呈している。焼戻しまま材は粒界、粒内に微細な炭化物の析出が認められた。加熱時効により粒界、粒内に Laves 相が析出することを確認した。

加熱時効およびクリープ劣化に伴う硬さ変化について Larson-Miller パラメータ (LMP) にて整理した結果を図 4-3 に示す。加熱時効材は LMP の増加に伴い単調に軟化していることが認められる。また、クリープ劣化材は加熱時効材に比べ、硬さは著しく低下しており、応力負荷による軟化の促進が認められる。

加熱時効およびクリープ劣化に伴う Laves 相の析出状態の変化として、Laves 相 1 個当たりの面積と Laves 相の個数密度を LMP にて整理した結果を図 4-4 に示す。なお、Laves 相 1 個当たりの面積は、SEM 反射電子像にて旧オーステナイト粒界の三重点を 5000 倍の視野にて 3~5 視野撮影し、視野中の Laves 相について画像処理を用いて定量化した全析出面積を析出個数で除した値である。Laves 相の個数密度は同観察視野中の Laves 相の析出個数を定量化し、視野面積にて除した平均値である。加熱時効材の Laves 相 1 個当たりの面積は LMP の増加に伴い単調に増加しており、加熱時効に伴う Laves 相の粗大化が認められる。クリープ劣化材の Laves 相 1 個当たりの面積は加熱時効材に比べ、高温、長時間側にて増加しており、応力負荷による Laves 相の粗大化が認められる。一方、加熱時効材の Laves 相の個数密度は LMP の増加に伴い減少傾向が認められた。

また、クリープ劣化材の Laves 相個数密度は加熱時効材に比べ、高温長時間側にて僅かに少ないが、ばらつきを有しており、明瞭な差異は認められない。

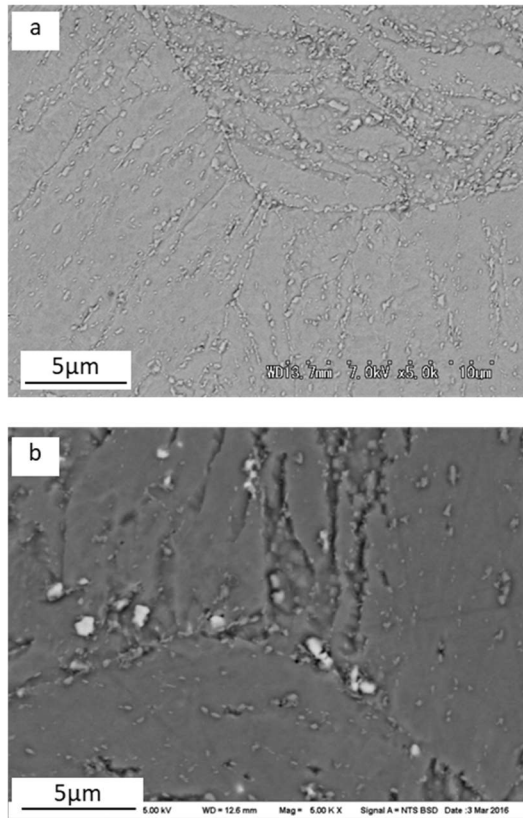


図 4-2 SEM 反射電子像写真 (a) As-tempered, (b) 650°C/20000h 時効材

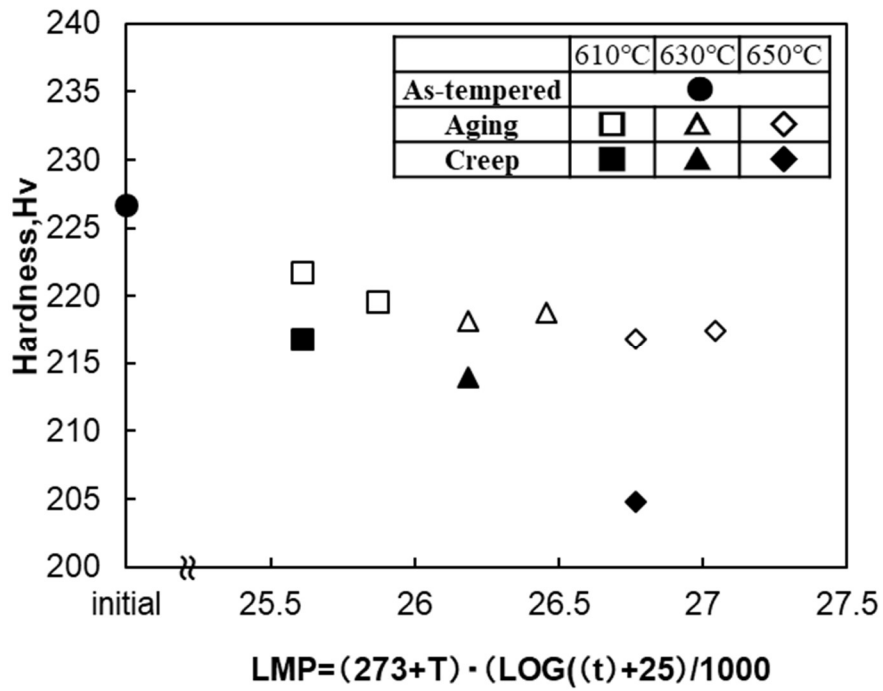


図 4-3 硬さと LMP の関係

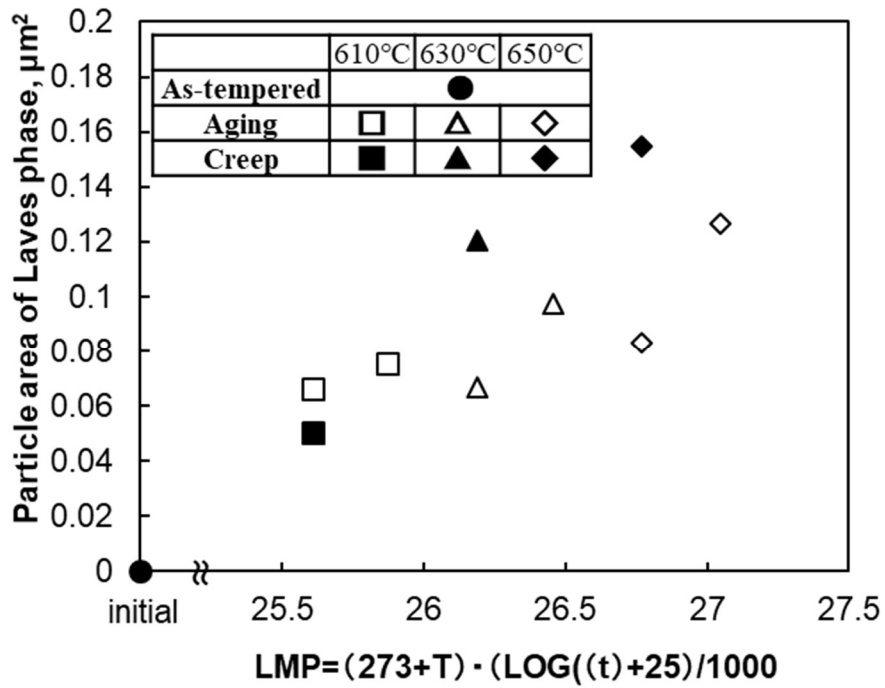


図 4-4 Laves 相 1 個当たりの面積と LMP の関係

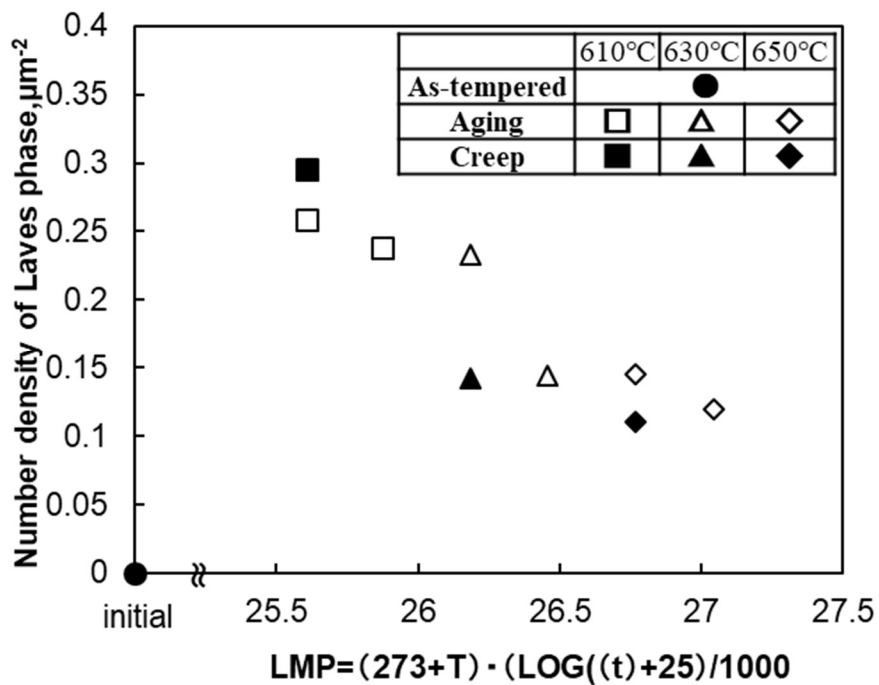


図 4-4 Laves 相個数密度と LMP の関係

4. 3. 2 劣化に伴う SP 破壊特性の変化

荷重-変位曲線に及ぼす試験温度の影響の一例として、630°C/20000h 加熱時効材の荷重-変位曲線を図 4-6 に示す。-196°Cから-50°Cの範囲では試験温度の増加に伴い最大荷重は高くなり、破断時の変位は増大している。-50°Cに比べ 20°C、80°Cでは最大荷重および破断変位は低下している。-150°Cと 20°Cの試験後の SP 試験片外観を図 4-7 に示す。-150°Cでは試験片中央付近で放射線状に破壊が生じていたが、20°Cではボールと試験片が接触する円周上に沿って破壊が生じていた。微視的な破面様相は後述するが、-50°C以下は延性、脆性の混合破面を呈していることから、延性脆性域と考えられる。-50°C以上ではディンプルを伴う粒内延性破面を呈していることから上部棚域と考えられる。

荷重-変位曲線に及ぼす時効時間とクリープの影響の一例として、室温における荷重-変位曲線の変化を図 4-8 に示す。加熱時効温度 610°C、630°Cは時効時間の増加に伴う最大荷重の減少および破断変位の低下がみられ脆化傾向を示したが、650°Cでは時効時間の増加に伴い最大荷重および破断変位は増加しており延性の回復傾向を示した。クリープ劣化材は 610°C/90MPa では最大荷重、破断延性の変化は軽微であるが、630°C/70MPa では応力負荷により破断延性はわずかに増加しており、650°C/50MPa では最大荷重、破断延性ともに増加がみられ、応力負荷による延性の回復傾向を示した。これら、延性の回復傾向は材料軟化の影響によるものと推察する。

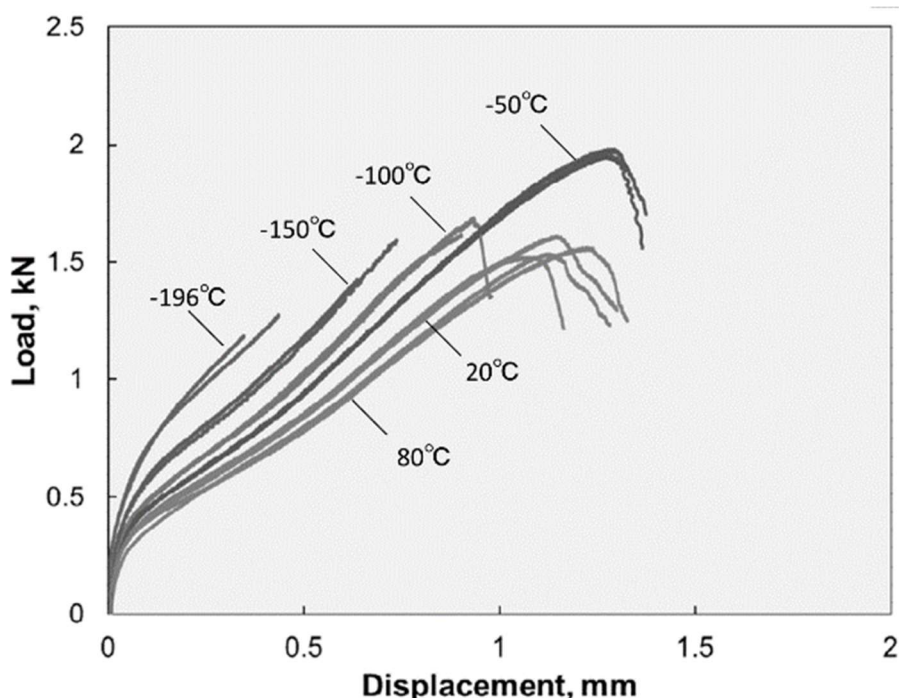


図 4-6 630°C/20000h 加熱時効材の SP 試験による荷重-変位曲線

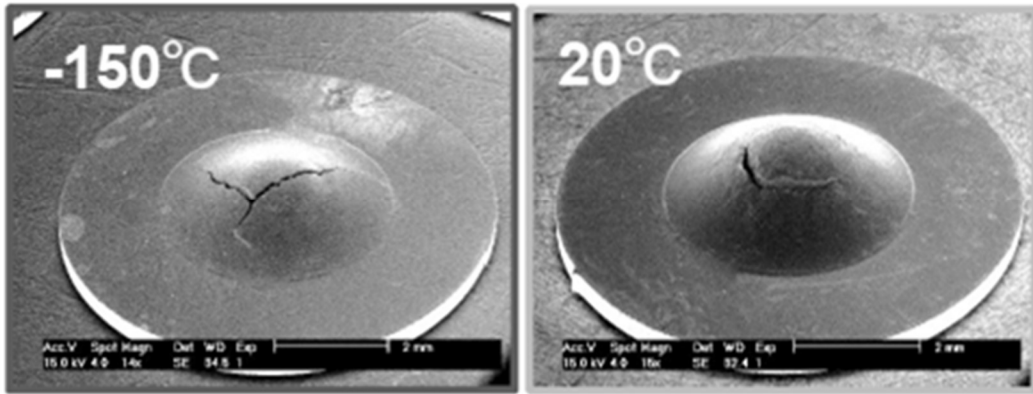


図 4-7 試験温度-150°Cと 20°Cの SP 試験後の試験片外観写真

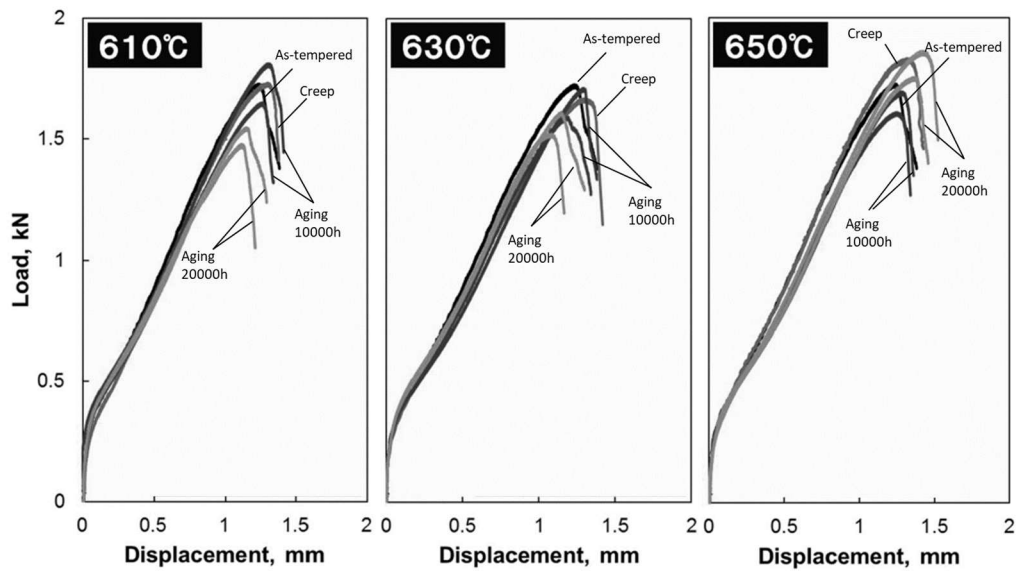


図 4-8 室温における荷重-変位曲線の変化

4. 3. 3 劣化に伴う SP 遷移特性の変化

SP 試験における延性-脆性遷移特性に及ぼす時効時間とクリープ劣化の影響の一例として 610°C劣化材の SP 延性-脆性遷移曲線を図 4-9 に示す。遷移域では、加熱時効材は初期材と比較し、SP 破壊エネルギーの低下、遷移温度の高温側への移行がみられ、脆化傾向を示した。遷移温度以上では、差は小さくなっている。また、遷移域の上部棚側である -100°C、-50°Cでは、10000h 時効材に比べ、20000h 時効材の遷移温度はわずかに高温側へと移行しており、加熱時効時間の増加に伴う脆化傾向がみられた。クリープ劣化材は同加熱時効時間である 10000h 時効材に比べ、最大破壊エネルギーは低下しており、遷移域も高温側へ移行し、応力負荷に伴う脆化傾向を示したが、遷移温度以上では、延性の回復傾向を示した。

他の劣化条件を含めた SP 試験における延性-脆性遷移特性を表 4-2 に示す。ここで、SP 遷移温度の SPDBTT ($T_{Em/2}$) は延性脆性遷移曲線における最大 SP 破壊エネルギー E_m の 1/2 の値に相当する温度であり、従来報告されている SPDBTT と同様の定義である。SPDBTT (T_{1J}) は SP 破壊エネルギー $E_{sp}=1$ (J) に相当する温度である。高温長時間側の加熱時効材において SPDBTT ($T_{Em/2}$) は低温側へと移行しており、延性の回復傾向を示した。一方、SPDBTT (T_{1J}) は加熱時効により高温側へと移行しており、脆化傾向がみられることから、延性脆性遷移挙動を表す指標として SPDBTT (T_{1J}) を採用した。

SP 試験における延性-脆性遷移温度に及ぼす加熱時効およびクリープの影響として SPDBTT (T_{1J}) を LMP にて整理した結果を図 4-10 に示す。加熱時効材の SPDBTT (T_{1J}) は焼戻し材に比べ、わずかに高温側に位置しており、加熱時効による脆化傾向がみられるが、LMP の増加に伴い SPDBTT (T_{1J}) は徐々に低温化しており延性が回復している。クリープ劣化材の SPDBTT (T_{1J}) は加熱時効材に比べ高温側に位置しており、応力負荷による脆化傾向を示した。ただし、LMP の増加に伴い SPDBTT (T_{1J}) は徐々に低温化し、加熱時効材とほぼ同等の値となる。以上のことから、本鋼種の SP 試験における延性-脆性遷移特性は加熱時効およびクリープに伴い脆化傾向を示すが、高温長時間側では徐々に延性の回復する結果が得られた。

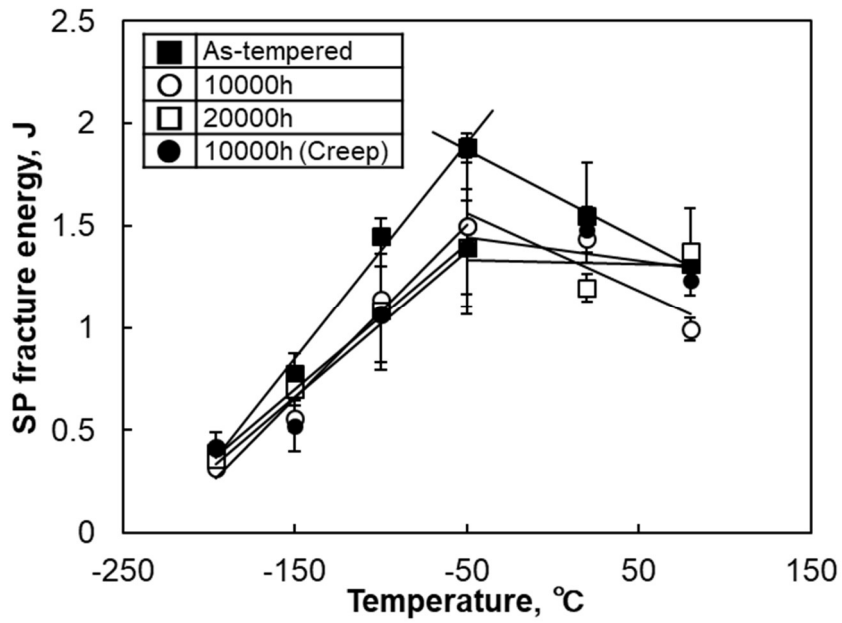


図 4-9 610°C劣化材の SP 延性-脆性遷移曲線

表 4-2 SP 試験における延性-脆性遷移特性

Temp. °C	Stress Mpa	Time h	Em J	SPDBTT °C	
				$T_{em/2}$	T_{1J}
—	—	—	1.88	-142	-135
610	—	10000	1.49	-132	-109
	—	20000	1.44	-150	-108
630	90	10000	1.40	-139	-103
	—	10000	1.61	-146	-126
	—	20000	1.65	-134	-112
650	70	10000	1.55	-143	-115
	—	10000	1.73	-140	-131
	—	20000	1.65	-150	-128
—	—	50	1.65	-157	-130

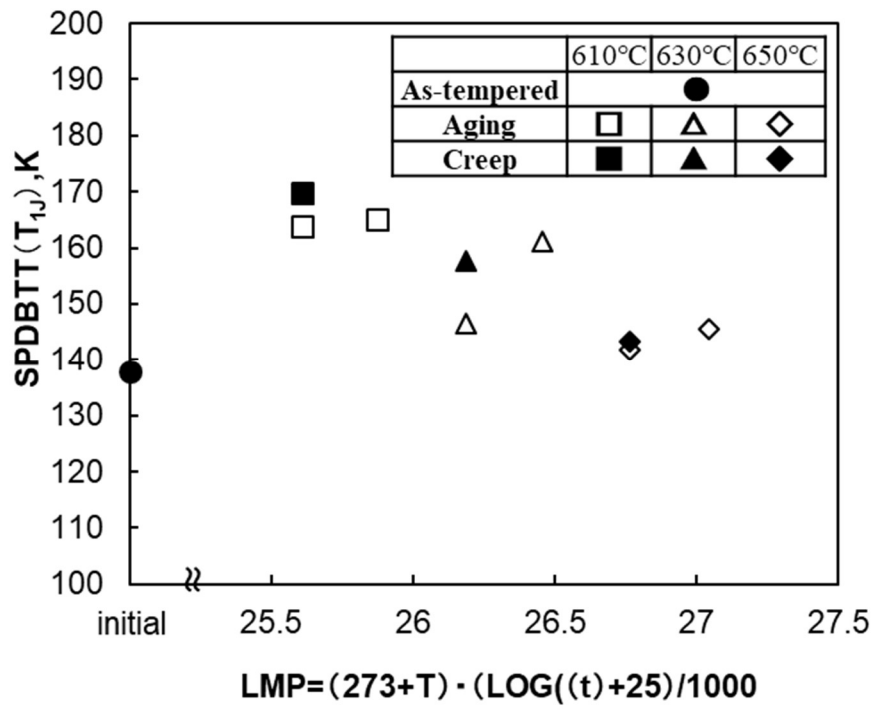


図 4-10 SPDBTT (T_{1J}) と LMP の関係

4. 3. 4 SP 試験後の破壊状況

焼戻しまま材と 650°C/10000h 時効材の上部棚 (20°C), 遷移域 (-100°C), 下部棚近傍 (-196°C) における微視的な破面観察写真を図 4-11 に示す. 焼戻し材の 20°C および 100°C における破面形態はディンプルを伴う延性破面であり, ディンプル内に微細な析出物が認められる. 下部棚近傍の -196°C では粒内へき開割れを呈しており, 凝へき開割れの起点に明瞭な析出物等は認められなかった. 一方, 加熱時効材の 20°C における破面形態は焼戻し材と同様, ディンプルを伴う延性破面を呈しているが, ディンプル内に微細な析出物の他, 粗大な Laves 相が認められた. -100°C および -196°C における破面形態は粒内へき開割れを呈していた. また, 他の劣化条件では一部, 粒界割れが観察された. 焼戻し材と異なり, 加熱時効材の凝へき開割れ起点には Laves 相が認められた.

SP 試験における延性-脆性遷移特性に及ぼす Laves 相の析出状態の影響として, SPDBTT (T_{1J}) と Laves 相個数密度の関係を整理した図を図 4-12 に示す. Laves 相個数密度と SPDBTT (T_{1J}) は比較的良い相関が得られ, Laves 相個数密度の増加に伴い SPDBTT (T_{1J}) は高温化している.

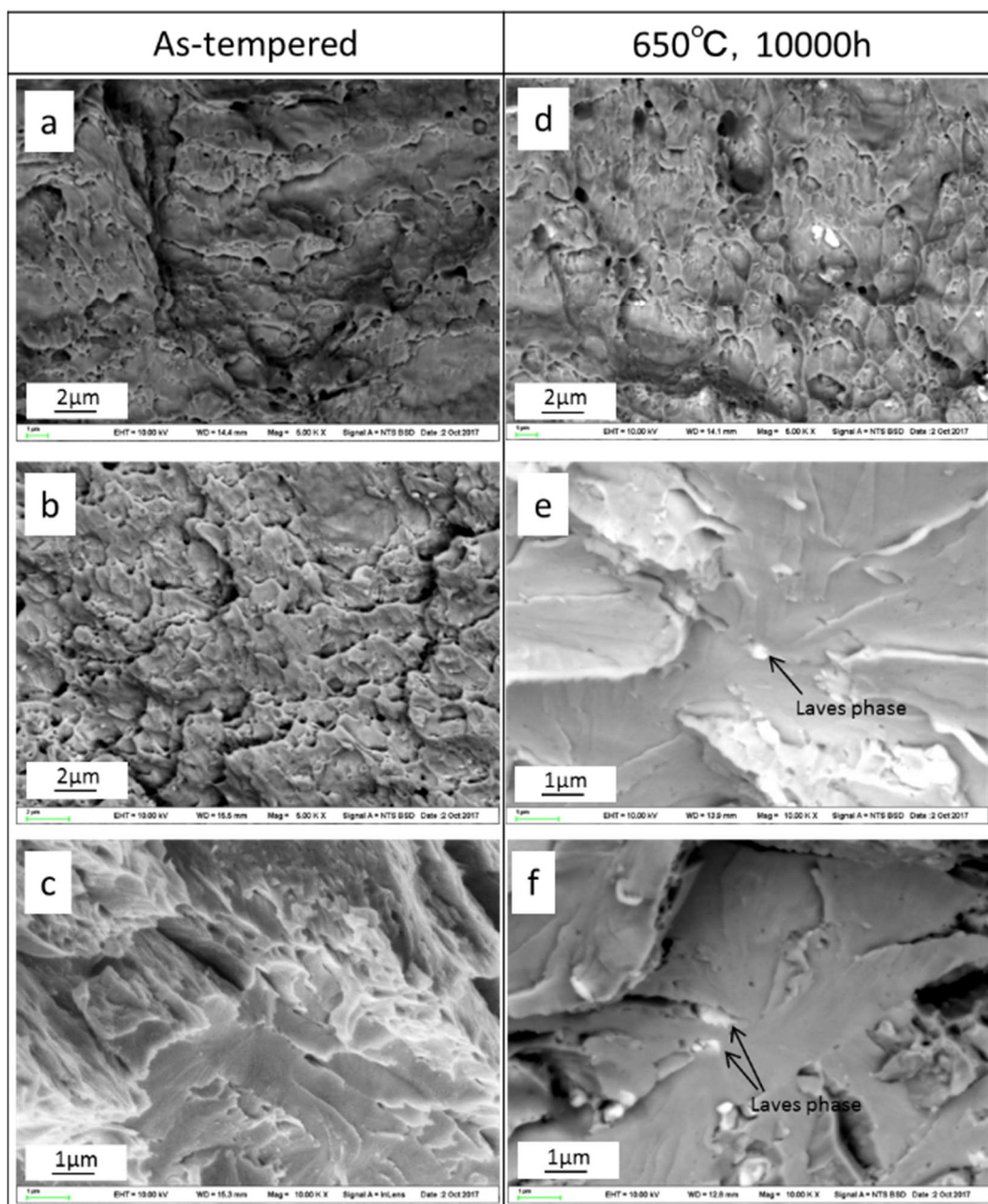


図 4-11 焼戻しまま材と 650°C/10000h 時効材の上部棚 (20°C), 遷移域 (-100°C), 下部棚近傍 (-196°C) における破面観察写真

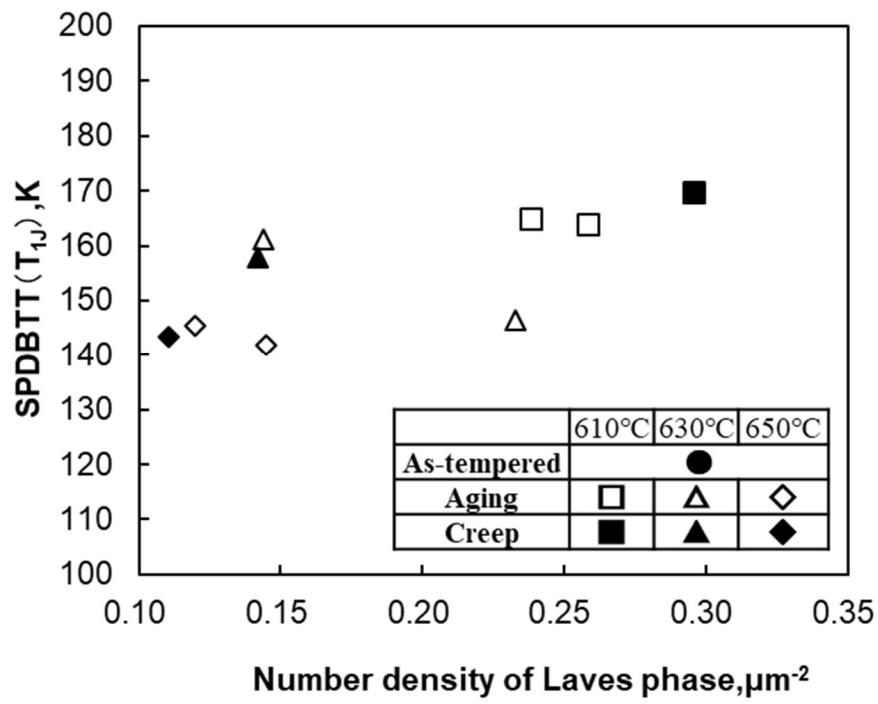


図 4-12 SPDBTT (T_{1j}) と Laves 相個数密度の関係

4. 3. 5 時効に伴う引張特性の変化

SP 試験における降伏強度および引張強度の評価として、Garcíaらは式 (1) および式 (2) を用いることで降伏強度および引張強度を予測できると報告している⁴⁵⁾。

$$\sigma_y = 0.346 * \frac{F_{e(0.05)}}{h_0^2} \quad (1)$$

$$\sigma_B = 0.277 * \frac{F_m}{u_m * h_0} \quad (2)$$

ここで、 $F_{e(0.05)}$ はSP荷重-変位曲線における初期傾斜と並行な線を変位0.05 mmから引き、その線と荷重-変位曲線との交点の荷重、 F_m は荷重-変位曲線における最大荷重、 u_m は最大荷重の変位、 h_0 は初期板厚である。焼戻し材で得られている室温における降伏強度および引張強度と式 (1)、(2) を用いて算出した降伏強度および引張強度の関係を図4-13および図4-14に示す。検証の結果、本試験の結果もGarcíaらの結果と比較的良く一致しており、式 (1) および式 (2) を用いることでSP試験により本鋼種の引張特性を評価可能であることを示唆している。式 (2) を用いて各劣化材の室温における引張強さを予測し、LMPにて整理したものを図4-15に示す。加熱時効材の引張強さはLMPの増加に伴いわずかに低下している。また、クリープ劣化材は加熱時効材とほぼ同等であり、クリープの影響はほとんど認められない。

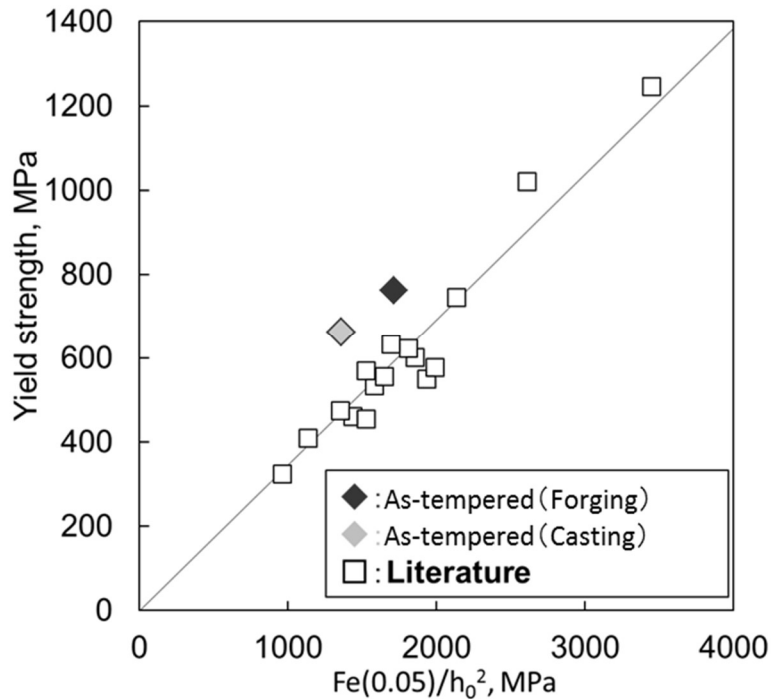


図 4-13 降伏応力と $F_{e(0.05)}/h_0^2$ の関係⁴⁵⁾

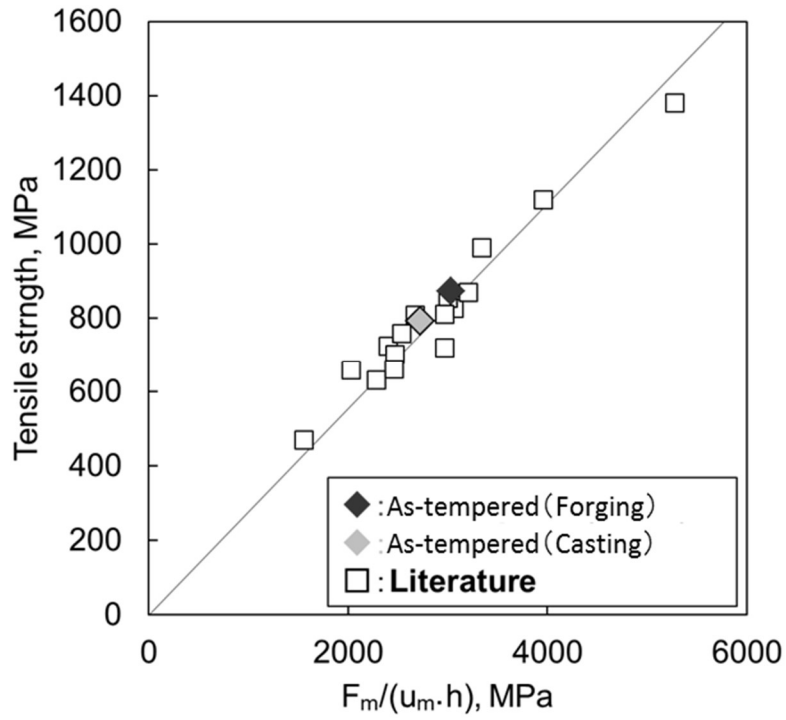


図 4-14 引張り強さと $F_m/(u_m \cdot h_0)^{45)}$

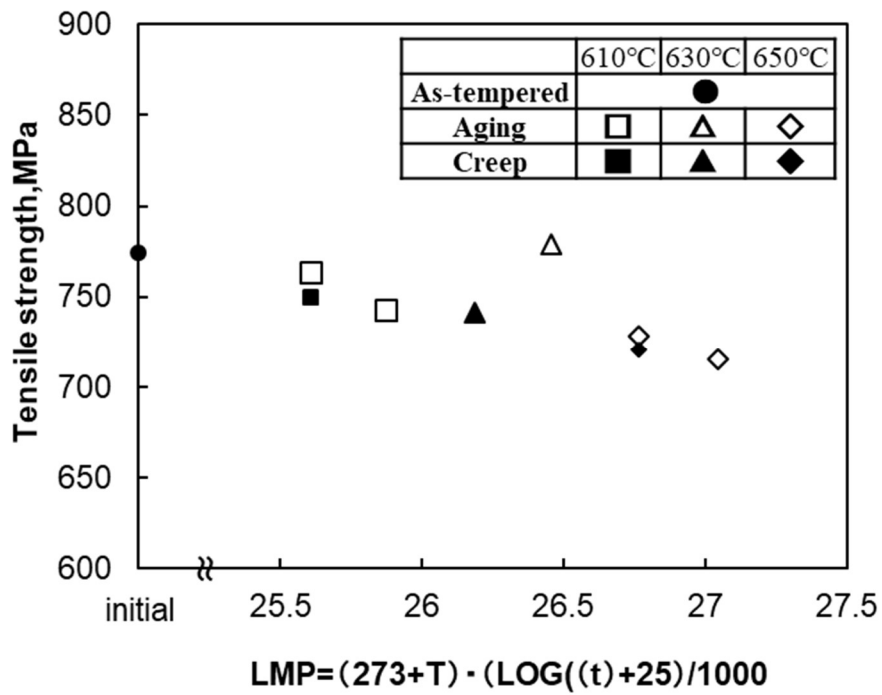


図 4-15 引張り強さの予測値と LMP の関係

4. 3. 6 考察

4.3.3 項において、劣化に伴い、SP 遷移特性に変化が見られた。遷移域では材料軟化に反し加熱時効および応力負荷に伴い脆化傾向を示しており、これは Laves 相の析出による影響が強くていてるものと考えられる。一方、上部棚域では加熱時効および応力負荷に伴い延性の回復傾向を示しており、材料軟化による影響が強くていてるものと考えられる。

上部棚、遷移域、下部棚近傍のいずれも破壊には Laves 相が関与しており、特に加熱時効材の遷移域および下部棚近傍における破壊形態は Laves 相の割れがマトリックスに伝ばしたものと考えられ、Laves 相の析出が遷移域における SP 破壊エネルギーの低下に密接に関係していることを示唆している。

図 4-12 の結果から、加熱時効およびクリープに伴う SPDBTT (T_{1J}) の高温側への移行および高温長時間側における延性の回復要因として Laves 相個数密度の減少によりマトリックス中の転位が移動しやすくなっているため、あるいは、Laves 相個数密度の減少により Laves 相を起点とするへき開割れの発生確率が低下したためと推測するが、詳細な要因は今後の検討課題である。

4. 4 まとめ

COST-E 鋼の鋳造品の加熱時効およびクリープ劣化に伴う SP 破壊特性の変化を調査し、延性-脆性遷移特性、引張特性の変化を評価した結果、以下の知見を得た。

- (1) COST-E 鋼の鋳造品の SP 破壊特性は加熱時効に伴い最大荷重および破断変位の低下がみられ脆化傾向を示したが、高温長時間側では破断変位は増加し延性が回復する傾向が認められた。また、クリープ劣化材についても高温側では最大荷重および破断変位は増加し、延性が回復する結果が得られた。
- (2) SP 試験による延性-脆性遷移特性は加熱時効およびクリープに伴い脆化傾向を示すが、高温長時間側では徐々に延性の回復する結果が得られた。破面観察から本鋼種の劣化に伴う延性-脆性遷移挙動の変化は延性域、脆性域ともに Laves 相の析出が密接に関与しているものと考えられる。
- (3) 加熱時効およびクリープに伴い SPDBTT (T_{1J}) は高温側への移行し、高温長時間側では徐々に延性が回復する。劣化に伴う SPDBTT (T_{1J}) の変化要因として Laves 相個数密度の減少によりマトリックス中の転位が移動しやすくなっているため、あるいは Laves 相個数密度の減少により Laves 相を起点とする凝へき開割れの発生確率が低下したためと推測するが、詳細な要因は今後の検討課題である。
- (4) 本鋼種についても SP 試験から強度特性の評価が可能であり、加熱時効に伴い引張強さはわずかに低下することが予測される。また、引張強さへのクリープによる顕著な影響はみられない。

5 章 スモールパンチクリープ (SPC) 試験法によるクリープ余寿命

評価法の検討

5. 1 はじめに

火力発電プラントでは発電効率の向上に向け、蒸気温度、圧力の高温高压化が進められており、タービンに用いられる部材は低合金鋼から高 Cr 鋼へと変遷している。現在主流である超々臨界圧発電プラントの主要タービン部品には 9~12Cr 鋼が使用されており、これら材料は Mo, W 等を添加することで高いクリープ強度特性を有している。しかし、高 Cr 鋼は高温環境下にて長時間使用されると Laves 相や $M_{23}C_6$ などの析出、粗大化に伴う靱性の低下、固溶強化元素の析出、組織の回復に伴う強度低下など機械的特性の劣化が生じることが知られている。超々臨界圧発電プラントは 1989 年に登場し、現在、既設 20 年を超える経年機が増えており、経年機の信頼性を確保する上で高 Cr 鋼の劣化診断技術の確立が望まれる。

低合金鋼の劣化診断法では、クリープ損傷に伴う硬さ変化を指標とした硬さ法やクリープポイドの生成状態や析出物の凝集・粗大化を指標とした組織法などの非破壊的検査がなされてきた。一方、高 Cr 鋼はクリープ損傷に伴う硬さ変化、あるいは、析出物の凝集・粗大化は生じるが、クリープポイドは損傷後期で生成されるため寿命予測指標とするには危険が伴う。他方、近年では微小サンプル試験を用いて材料の強度特性、クリープ特性を評価する研究が注目されており、実機から微小試験片を採取し、材料特性を評価する準非破壊的検査の取り組みがなされている。

スモールパンチクリープ (以下、SPC) 試験法は準非破壊検査法のひとつであり、材料を直接的に試験、評価することができるため非破壊試験法に比べ高精度な材料特性の予測が期待できる。しかし、SPC 試験法は規格化、標準化がされていないため、試験条件確立が必要である。また、SPC 試験特性を用いた高 Cr 鋼のクリープ損傷評価法に関する報告は少ない。

SPC 試験特性に影響を与える因子として試験雰囲気、治具形状などの報告があり、本章では SPC 試験法による余寿命評価への適用に向け、試験治具形状・寸法の影響を明らかにし、治具形状による SPC 特性の補正方法を検討した。また、単軸クリープ試験中断材を用いて SPC 特性に及ぼす単軸クリープ損傷率の影響を明らかにし、寿命予測法を検討した。

5. 2 供試材料および実験方法

5. 2. 1 供試材料

供試材料の化学組成を表 5-1 に示す。供試材料は COST-E 鋼の鍛造品を用いた。治具形状の影響評価には焼戻しまま材を用いた。また、クリープ損傷率の影響評価ではクリープ損傷率と SPC 試験特性の関係を調査するため、焼戻しまま材の他に、試験温度 650°Cにてクリープ破断した時間を損傷率 100%としたときの損傷率 34.3%、61.2%の単軸クリープ試験中断材を用いた。

表 5-1 供試材料の化学成分

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	W	V
0.12	0.06	0.43	0.006	0.001	10.3	1.05	0.78	0.96	0.18
Al	N	Nb	B						
0.006	0.053	0.05	0.0011						

5. 2. 2 SPC 試験方法

試験片は試料からワイヤー放電加工により $\phi 8\text{mm}$ の円柱を切り出し、その後、ダイヤモンドカッターにて厚さ 0.6 mm程度にスライスし、耐水研磨紙 # 120～# 2400 で湿式研磨し、厚さを $0.5 \pm 0.005\text{ mm}$ に整え、 $0.3\ \mu\text{m}$ アルミナによって鏡面仕上げを施した。

治具形状の影響調査に用いた試験治具の模式図を図 5-1 に示す。下部ダイ肩部の形状・寸法は R0.2, R0.5, R0.1, C0.2 とし、下部ダイ穴径を 4 mm, 4.5 mmとした。クリープ損傷率の影響評価では肩部 R0.2, 下部ダイ穴径 4 mmの標準ダイを用いた。

SPC 試験装置の外観と試験治具の模式図を図 5-2 に示す。試験荷重はレバー付き天秤に重錘を置き、 $\phi 2.38\text{ mm}$ の Si_3N_4 製ボールを介して試験片に一定荷重を負荷する。試験変位は LVDT を用いてパンチャーと接触している変位計測定用ロッドの移動量を測定することによって計測する。試験温度の調整は試験装置中央部の加熱炉を用いて行った。試験中の試験温度は試験片側面にスポット溶接した R 熱電対を用いて計測した。試験温度は室温から目標温度まで一定の昇温速度で加熱し、目標温度に到達してから 3h 保持し試験を開始した。試験片の過度の酸化を防ぐため高純度 Ar ガス雰囲気中にて試験した。

試験治具の影響調査では試験条件は 610°C, 荷重 450, 500, 550N とした。クリープ損傷率の影響評価では試験温度 610, 650°C, 荷重 280～550N とした。

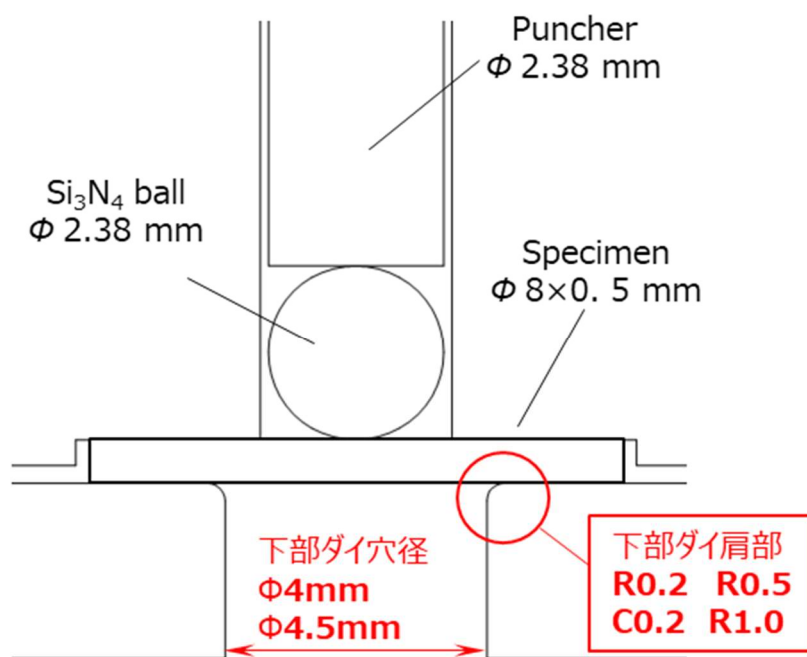


図 5-1 形状の異なる SPC 試験治具の模式図

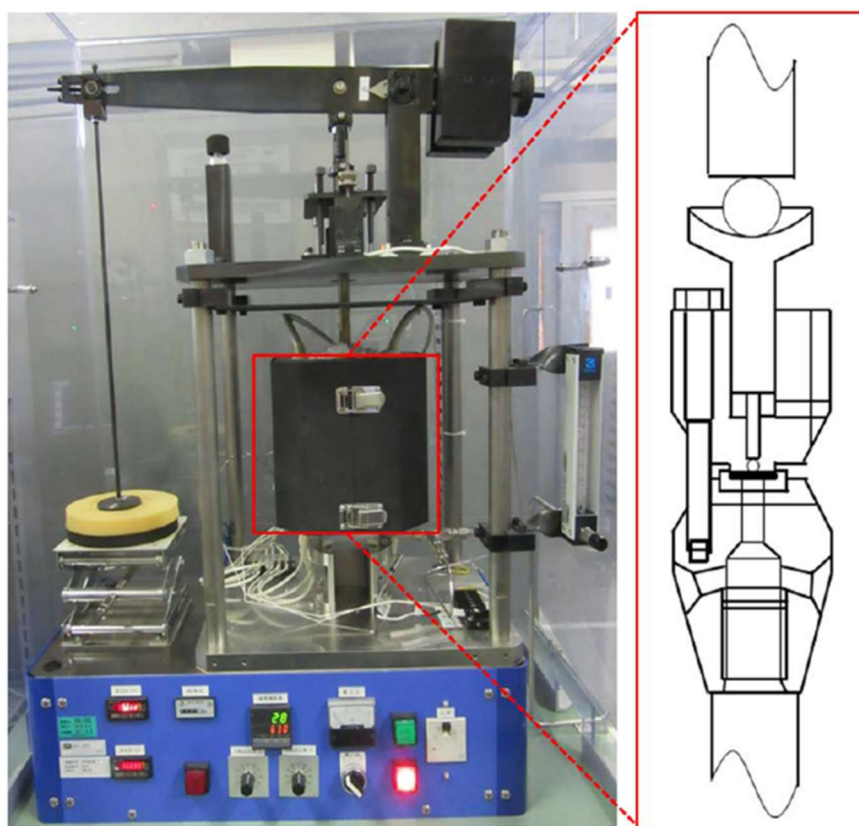


図 5-2 SPC 試験装置外観と試験治具の模式図

5. 3 実験結果および考察

5. 3. 1 SPC 特性に及ぼす治具形状・寸法の影響

下部ダイの肩部形状および穴径の異なる試験治具を用いて SPC 試験を行った。各試験荷重の時間-変位曲線を図 5-3 から図 5-5 に示す。遷移クリープ域では荷重条件による明瞭な違いは認められず、同様な変形機構にてクリープが進行していることが伺えた。各治具形状の SPC 破断曲線を図 5-6 示す。バラつきはあるもののいずれの治具形状についても試験荷重の減少に伴い破断時間は増加する傾向を示した。治具形状の違いに着目すると、下部ダイ肩部 R が大きくなる、あるいは下部ダイ穴径が大きくなると SPC 破断時間が短くなっている。これは、中田ら⁴⁷⁾や Zhuang ら⁴⁸⁾、小林ら⁴⁹⁾の報告と同様の傾向であり、治具形状が異なることで試験片の応力状態が変化しているものと推察される。

そこで、本鋼種の類似鋼種であるボイラ用高 Cr フェライト系耐熱鋼 Gr.91 の材料特性を用いて、下部ダイ肩部形状、穴径を変化させたときの有限要素応力解析 (FEM 解析) を実施した。SPC 試験条件 650°C, 300N にて下部ダイ肩部半径 R を R0.2 から 1.2 mm まで変化させて FEM 解析を行い、得られた時間-変位曲線を図 5-7 に示す。解析の結果、下部ダイ肩部半径 R が大きくなると SPC 破断時間が短くなっており、実験結果と傾向が一致しており、試験結果の妥当性が確認できた。また、下部ダイ穴径を $\phi 3.8 \sim 5.0$ mm まで変化させたときの時間-変位曲線を図 5-8 に示す。肩部穴径が大きくなると SPC 破断時間は短くなり、実験結果と傾向が一致することを確認した。各治具形状について変位 1.7 mm における相当応力のコンター図を図 5-9 に示す。下部ダイ肩部半径および穴径の増加によってボール/試験片の接触部の相当応力が増加していることがわかる。最も応力が高くなる部位 (図 5-9 における白矢印部) における板厚方向の相当応力の平均値の時間変化を図 5-10 に示す。平均相当応力は負荷後急激に低下し、その後はしばらく変化がなく、加速クリープ域にて増加に転じている。平均相当応力がほぼ一定の領域は定常クリープ域に相当しており、このときの応力が SPC 試験の変形・破壊挙動を支配しているものと考えられる。各治具形状の定常クリープ域における平均相当応力 (定常平均相当応力 σ_s) を表 5-2 に示す。下部ダイ肩部 R および穴径が大きくなると平均相当応力は増加していることがわかる。このことから、下部ダイ治具形状の違いによる SPC 破断時間の変化は定常クリープ域における平均相当応力の変化によるものと考えられる。

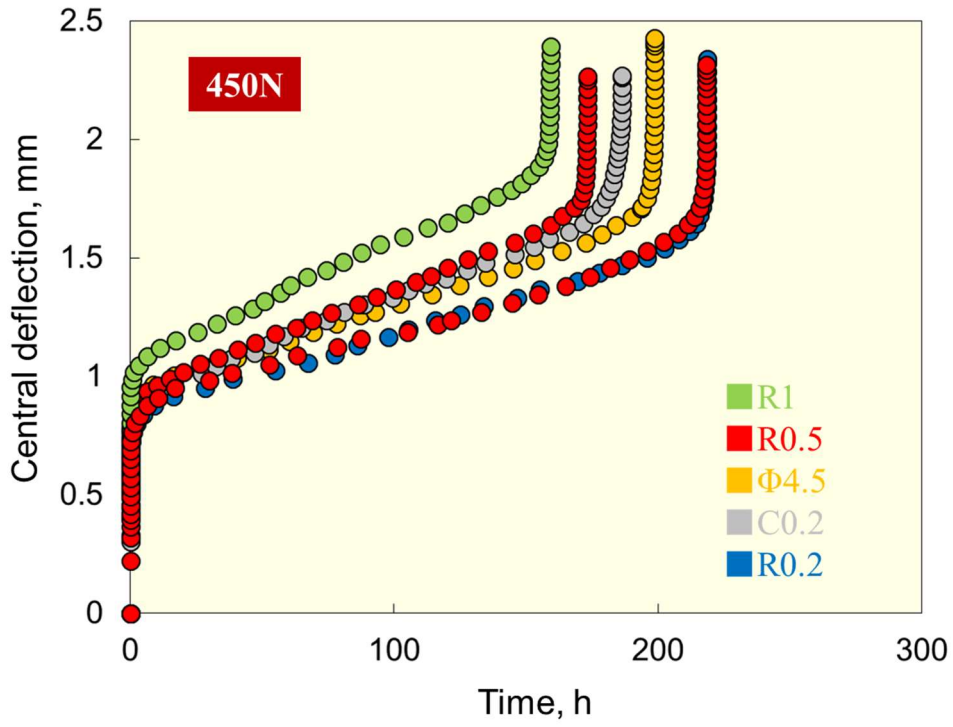


図 5-3 荷重 450N における時間-変位曲線

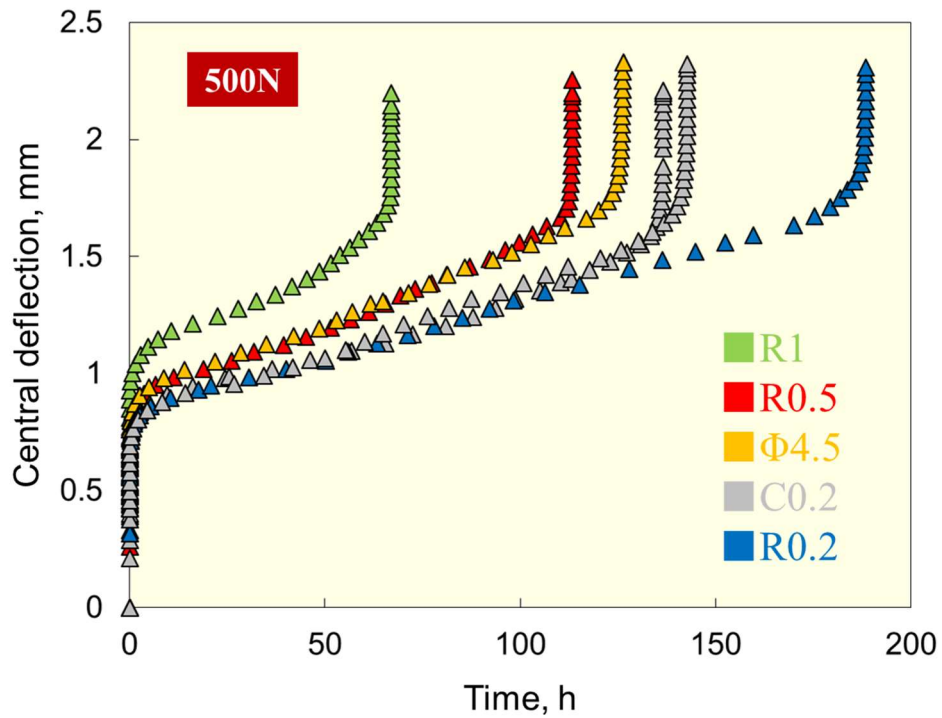


図 5-4 荷重 500N における時間-変位曲線

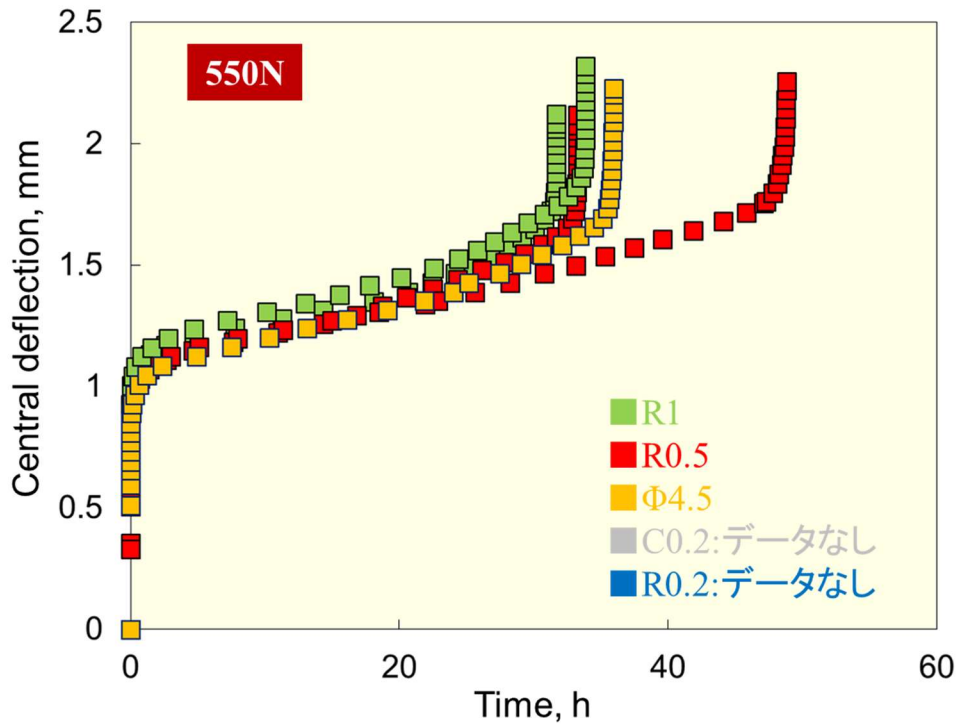


図 5-5 荷重 550N における時間-変位曲線

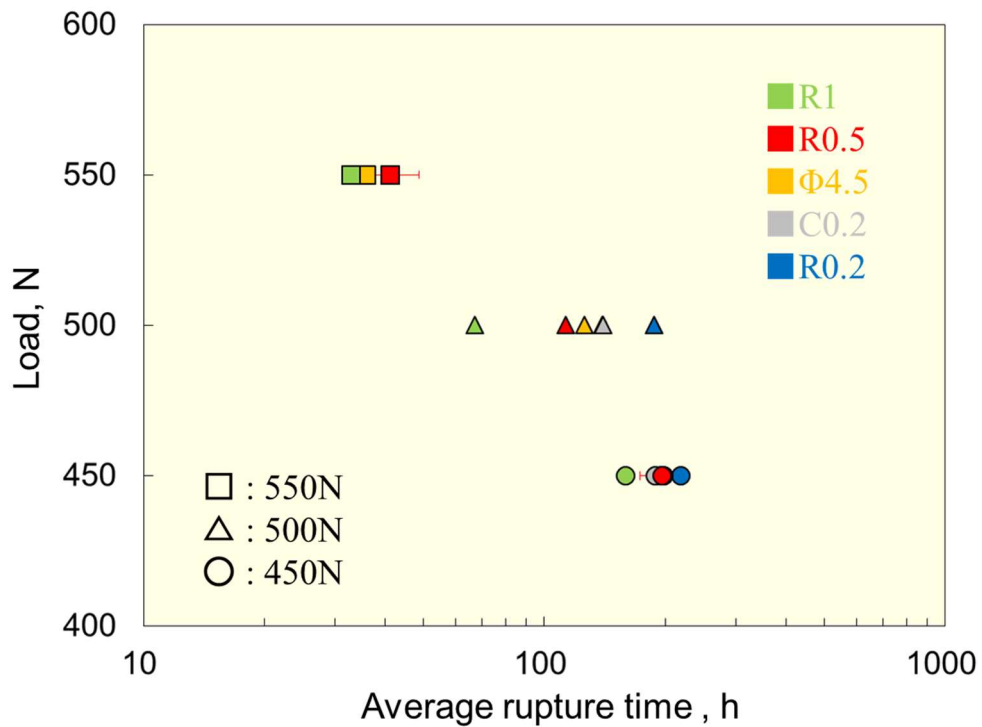


図 5-6 下部ダイ肩部半径，穴径の異なる SPC 破断曲線

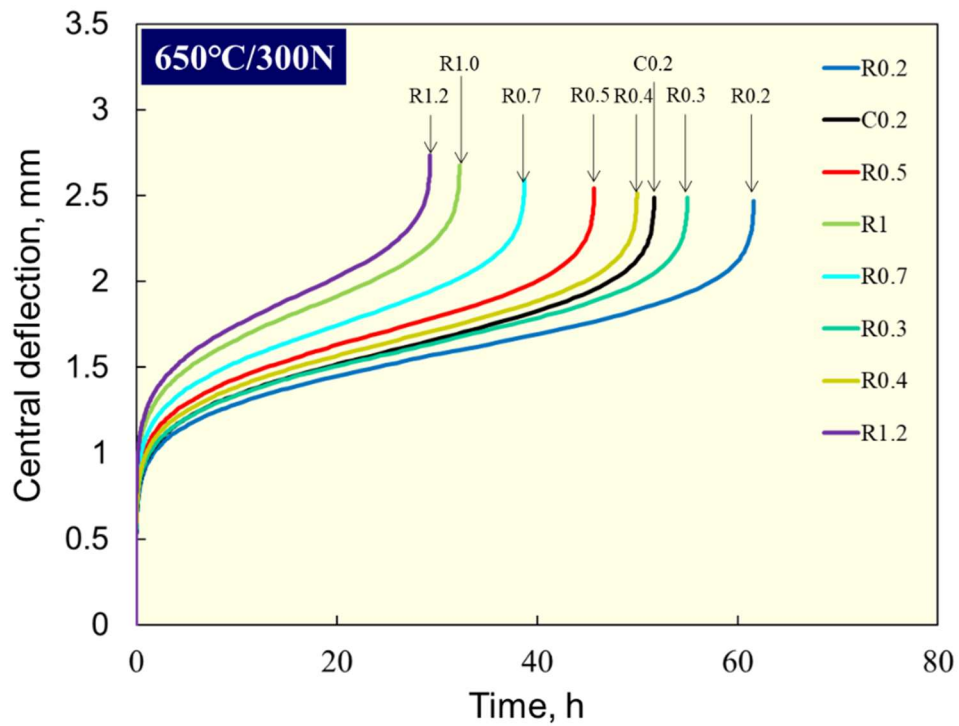


図 5-7 有限要素解析による下部ダイ肩部形状の異なる時間-変位曲線

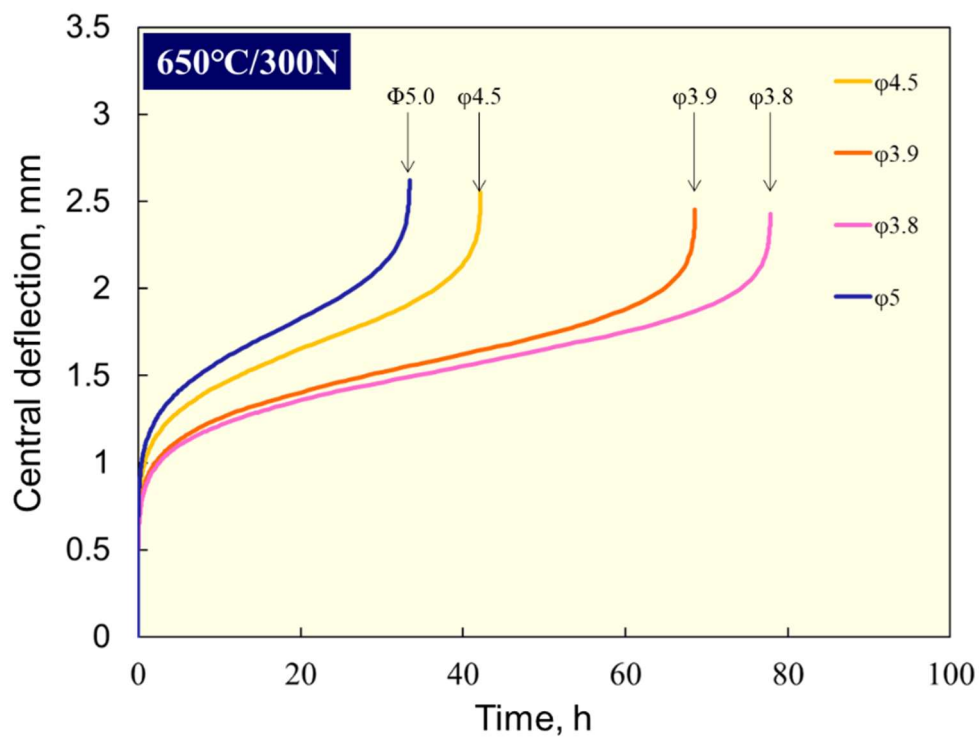


図 5-8 有限要素解析による下部ダイ穴径の異なる時間-変位曲線

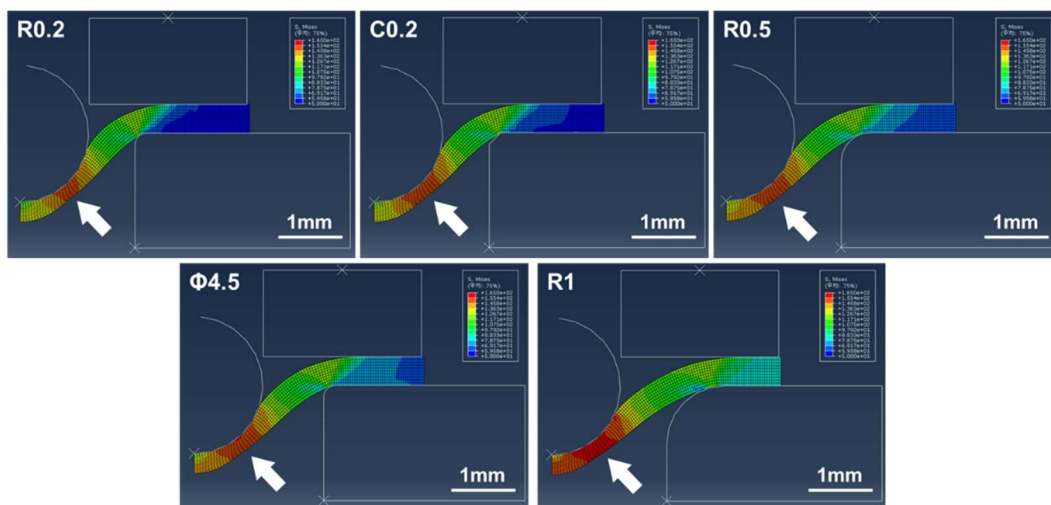


図 5-9 変位 1.7mm 時の相当応力分布

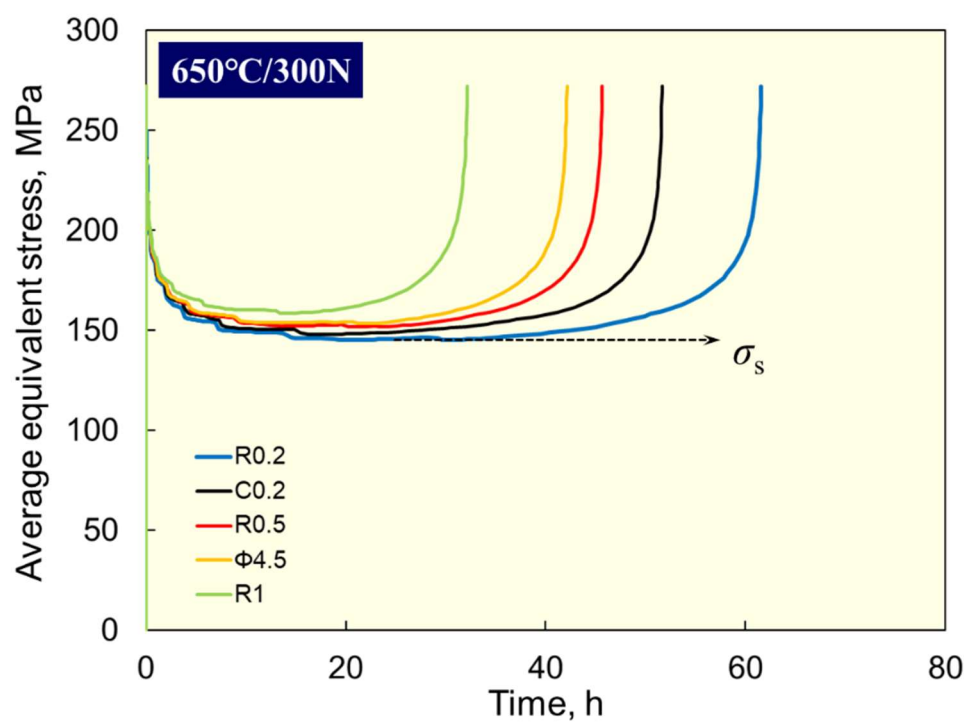


図 5-10 試験中の平均相当応力の変化

表 5-2 下部ダイ肩部形状・穴径の異なる平均相当応力

肩部形状 (mm)	穴径 (mm)	定常クリープ域における 平均相当応力 σ_s (MPa)
R0.2	ϕ 4.0	145
R0.2	ϕ 4.5	153
C0.2	ϕ 4.0	148
R0.5	ϕ 4.0	151
R1.0	ϕ 4.0	159

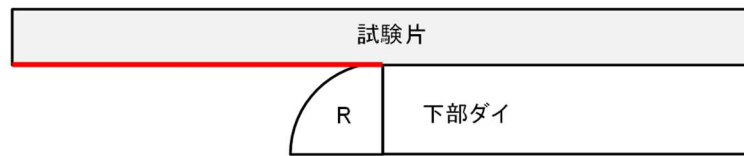
5. 3. 2 下部ダイ肩部形状・穴径の異なる SPC 破断寿命の評価方法

SPC 破断寿命に及ぼす下部ダイ肩部形状・穴径の影響の簡易評価法として図 5-11 に示す「初期非接触部長さ」と「初期非接触部面積」を定義した。初期非接触部長さは荷重負荷前に試験片と下部ダイが接触していない試験片の円形領域における半径である。例えば、標準下部ダイの肩部半径 R0.2mm、穴径 ϕ 4mm の場合では初期非接触長さは 2.2mm ($=\phi/2+R=2\text{mm}+0.2\text{mm}$) 部分の直径であり、この長さは下部ダイ肩部が C0.2 のときも同じ値である。初期非接触面積は面取りによって削除された肩部の面積に対応しており、標準下部ダイの肩部 R0.2mm では 0.0086mm^2 ($=R^2-R^2\pi/4=0.2\times 0.2\text{mm}^2-1/4\times 0.2\times 0.2\times \pi\text{mm}^2$) となる。穴径を ϕ 4.5mm に増加させた場合は増えた穴部分の面積 0.05mm^2 ($=R\times(\phi-\phi_0)/2=0.2\times(4.5-4.0)/2\text{mm}^2$) 加えたである。

各下部ダイ形状の SPC 破断寿命を標準下部ダイ（肩部 R0.2mm、穴径 ϕ 4.0mm）の破断寿命で規格化した値（規格化破断寿命）をまとめたものを図 5-12 に示す。肩部半径および穴径の増加に伴い破断寿命が低下する傾向が伺える。規格化破断寿命と初期非接触長さの関係について、実験結果と FEM 解析結果を図 5-13 に示す。実験結果および解析結果ともに非接触部長さの増加に伴い規格化破断寿命が減少する傾向を示している。同様に規格化破断寿命と初期非接触部面積との関係を図 5-14 に示す。こちらも実験結果および解析結果ともに初期非接触部面積の増加に伴い規格化破断寿命が減少する傾向を示している。実験値と解析値では材料、荷重条件が異なるため明確なことは言えないが 500N の実験結果と解析結果の傾向はよく一致している。なお、初期非接触長さ、初期非接触面積ともに 450N と 500N とで規格化破断寿命の減少傾向が異なっており、規格化破断寿命あるいは相当平均応力に対する荷重依存性を明らかにすることは今後の課題と考える。初期非接触部面積と定常平均相当応力 σ_s との関係を図 5-15 に示す。両者には良好な相関関係があり、初期非接触部面積の増加により試験片の拘束範囲が減少すると相当応力が増加する。

今回の結果から、下部ダイの肩部形状・穴径が変化しても初期非接触部長さあるいは初期非接触部面積の関係をマスターカーブとして用いることで標準下部ダイの試験結果に変換できる可能性が得られた。

◆ 初期非接触部長さ(mm)



◆ 初期非接触部面積(mm²)

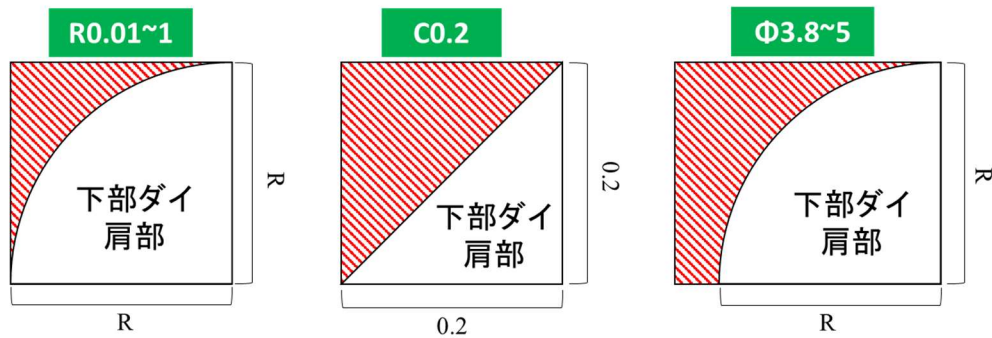


図 5-11 初期非接触部長さと初期非接触部面積

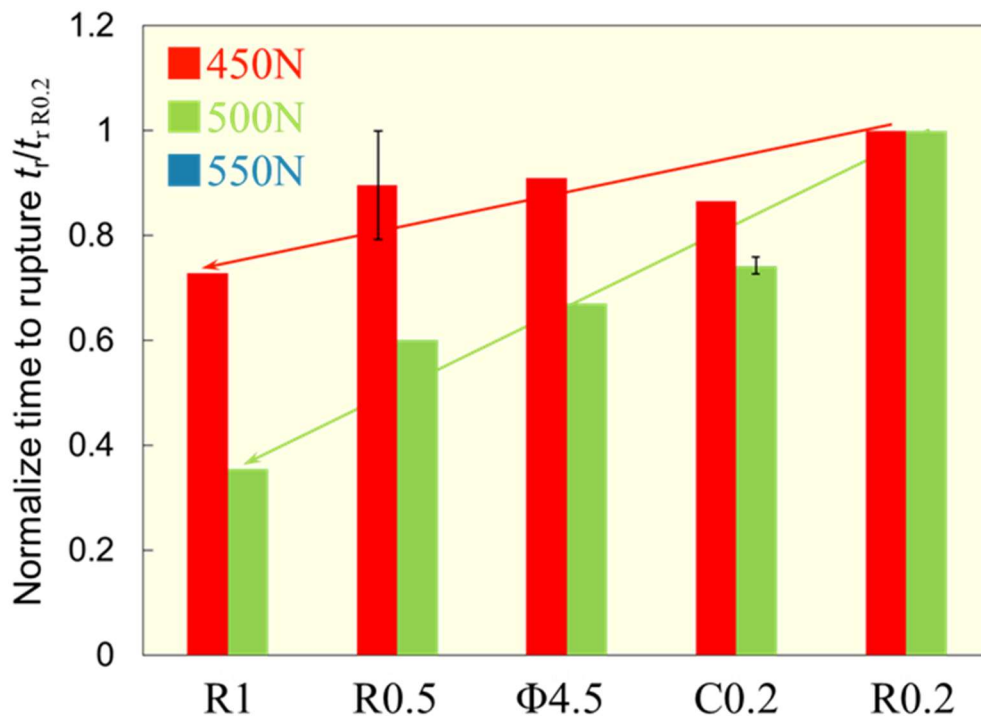


図 5-12 下部ダイ肩部形状・穴径の異なる規格化破断寿命

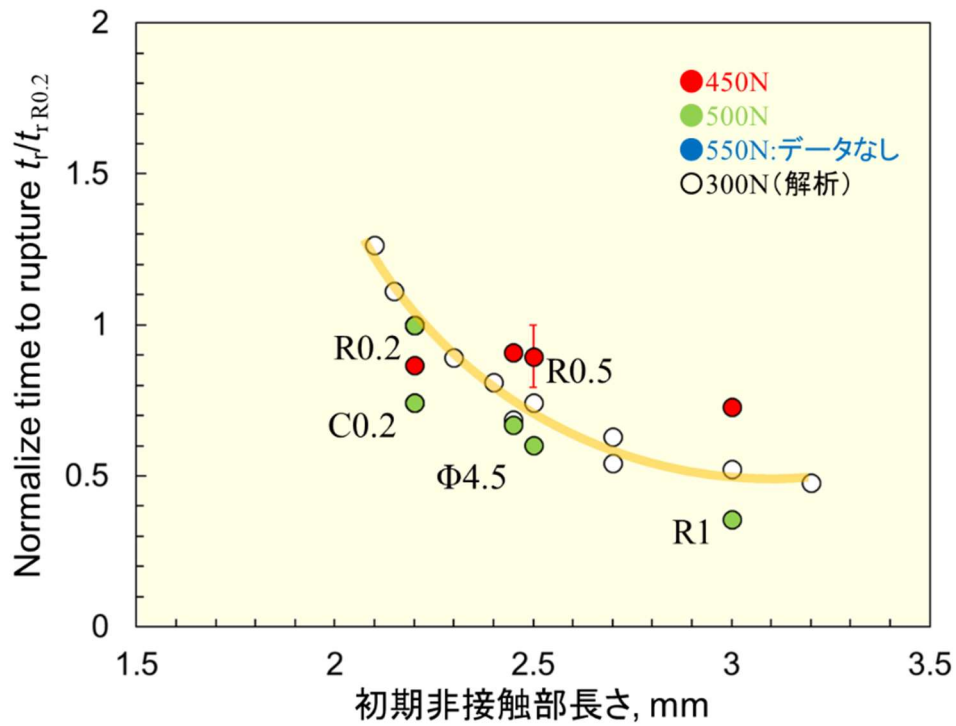


図 5-13 規格化破断寿命と初期非接触部長さの関係

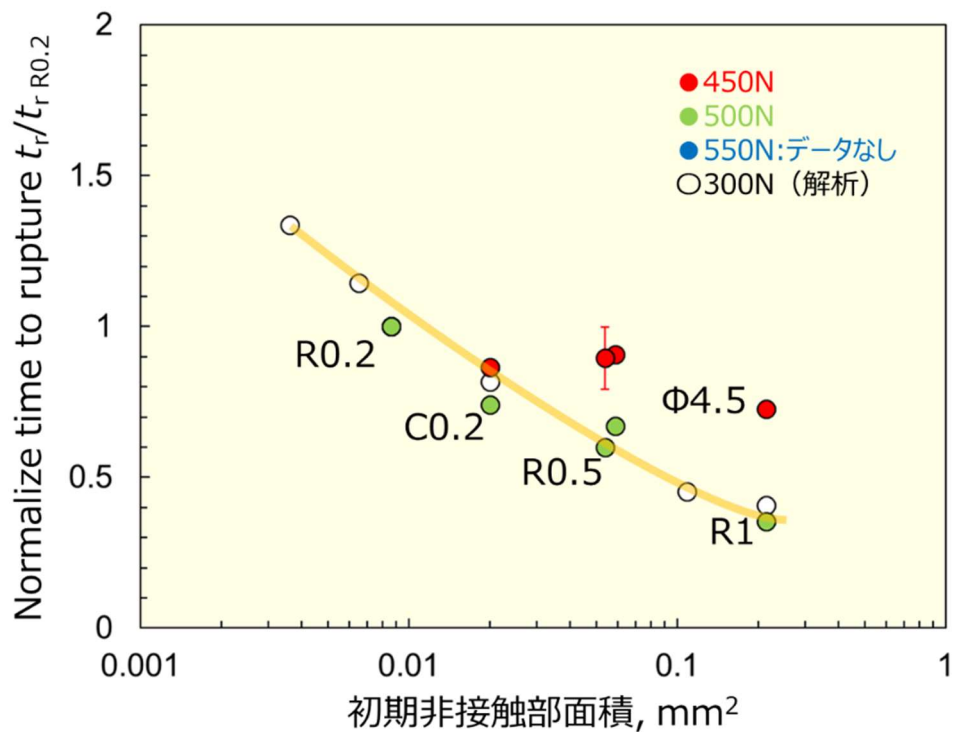


図 5-14 規格化破断寿命と非接触部面積の関係

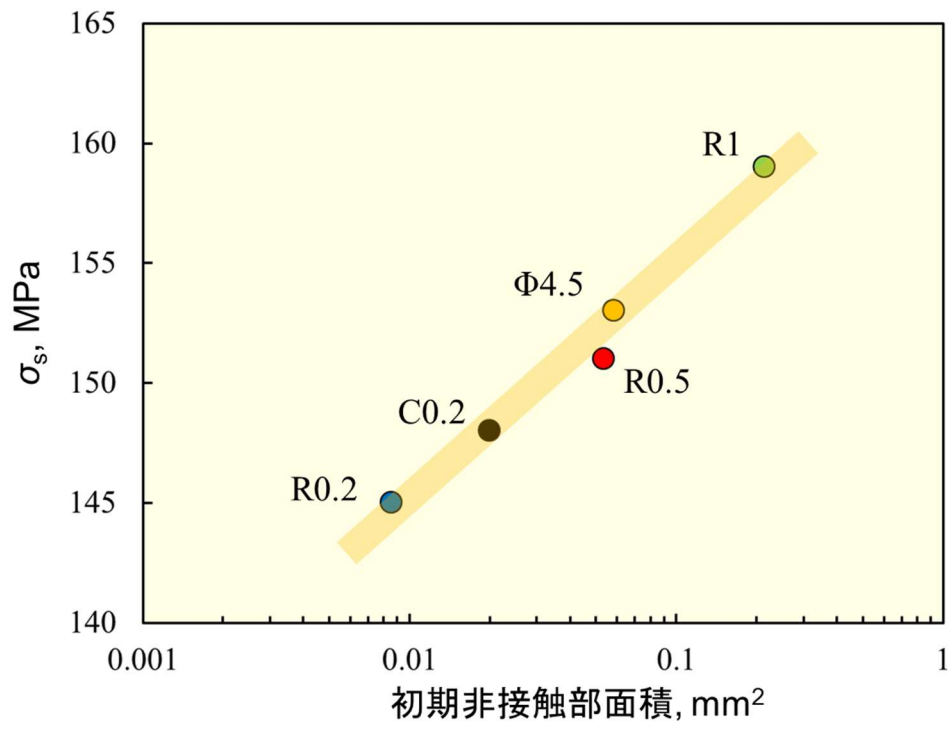


図 5-15 平均相当応力と初期非接触部面積の関係

5. 3. 3 単軸クリープ損傷率の異なる SPC 試験特性

SPC 試験特性に及ぼす単軸クリープ損傷率の影響を評価するため、損傷率 34.3%、61.2% (損傷率 100%は単軸クリープ試験破断材)および焼戻しまま材(損傷率 0%)について SPC 試験を実施した。各試験条件における時間-変位曲線および時間-変位速度曲線を図 5-16 から図 5-21 に示す。いずれの試験条件についても損傷率が増えると最小クリープ変位速度は増加し、破断寿命が減少している。破断寿命と最小クリープ変位速度の関係をモンクマン グラント則で整理した結果を図 5-22 に示す。損傷率によらず傾きは同様であり、ある相関 曲線で統一的に整理される。このことから、単軸クリープ損傷率が異なっても SPC の損傷 過程は同じであると考えられる。また、試験荷重 300N および 350N の SPC 試験後の試験 片外観と破面の様子を図 5-23 に示す。いずれの試験片も円周上に破壊がおきており、ディ ンプルを伴う延性破壊が起きていた。損傷率による破壊形態の違いはみられず、破壊形態か らも単軸クリープ損傷率が異なっても SPC の損傷過程は同じであることを確認した。各損 傷率の荷重-ラーソンミラーパラメータの関係を図 5-24 に示す。損傷率の増加に伴い SPC 破断曲線は低 LMP 側にシフトしており、SPC 破断特性に単軸クリープ試験による損傷が 反映されていることが伺える。

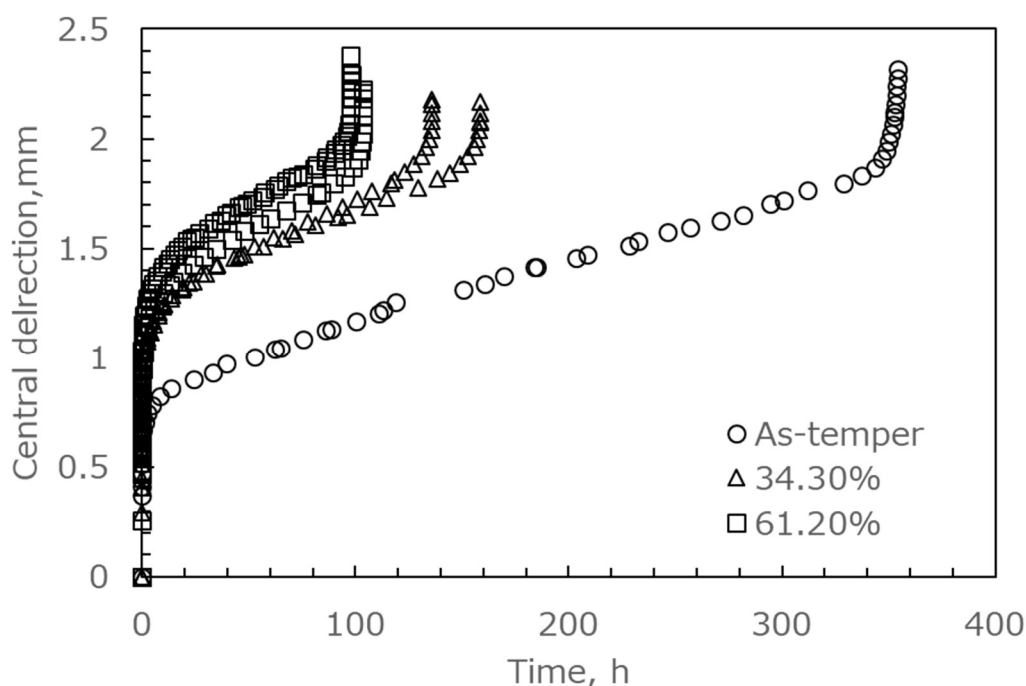


図 5-16 300N における時間-変位曲線

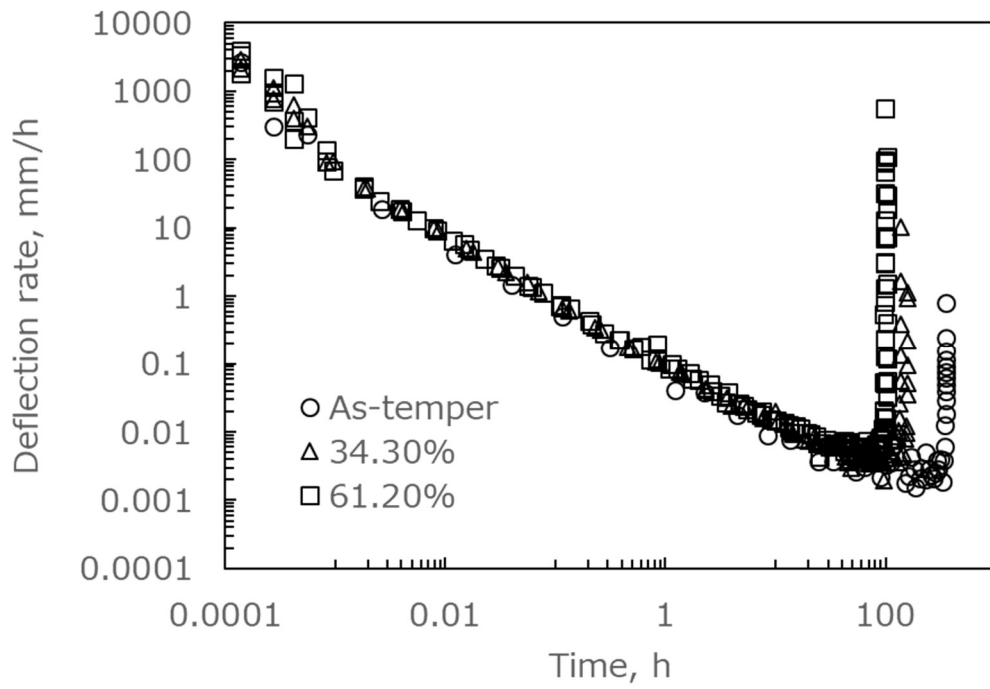


図 5-17 300N における時間-変位速度曲線

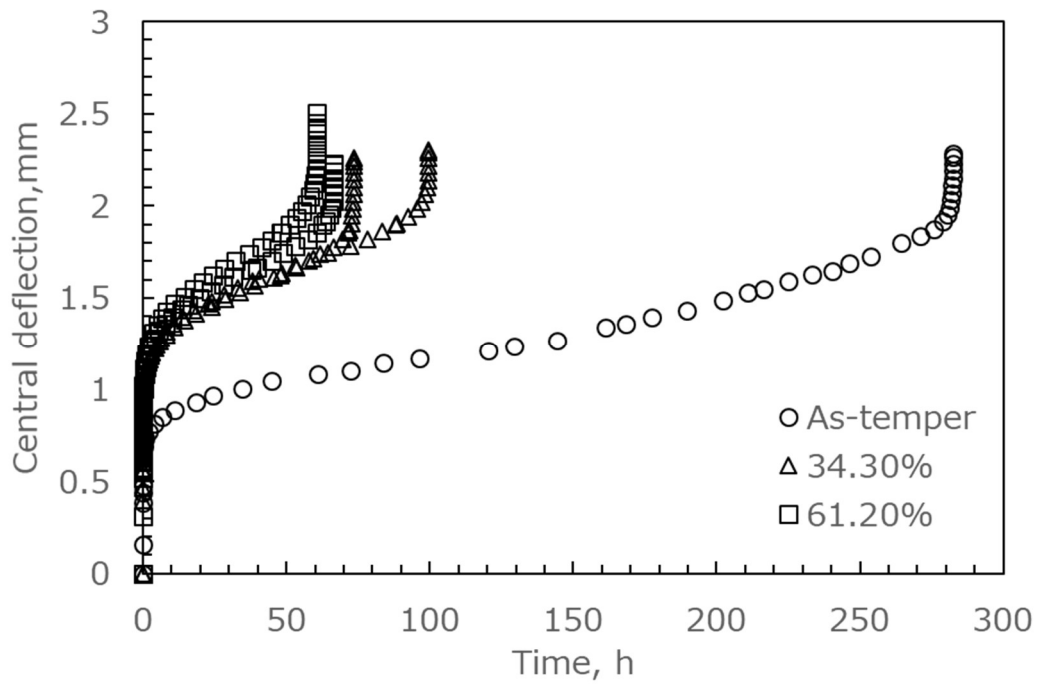


図 5-18 320N における時間-変位曲線

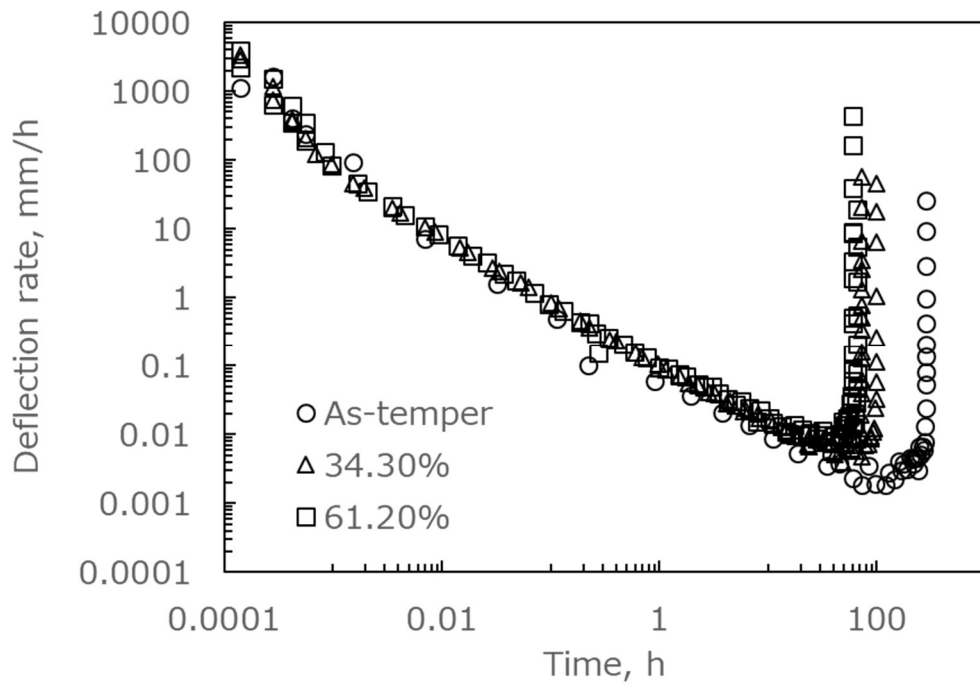


図 5-19 320N における時間-変位速度曲線

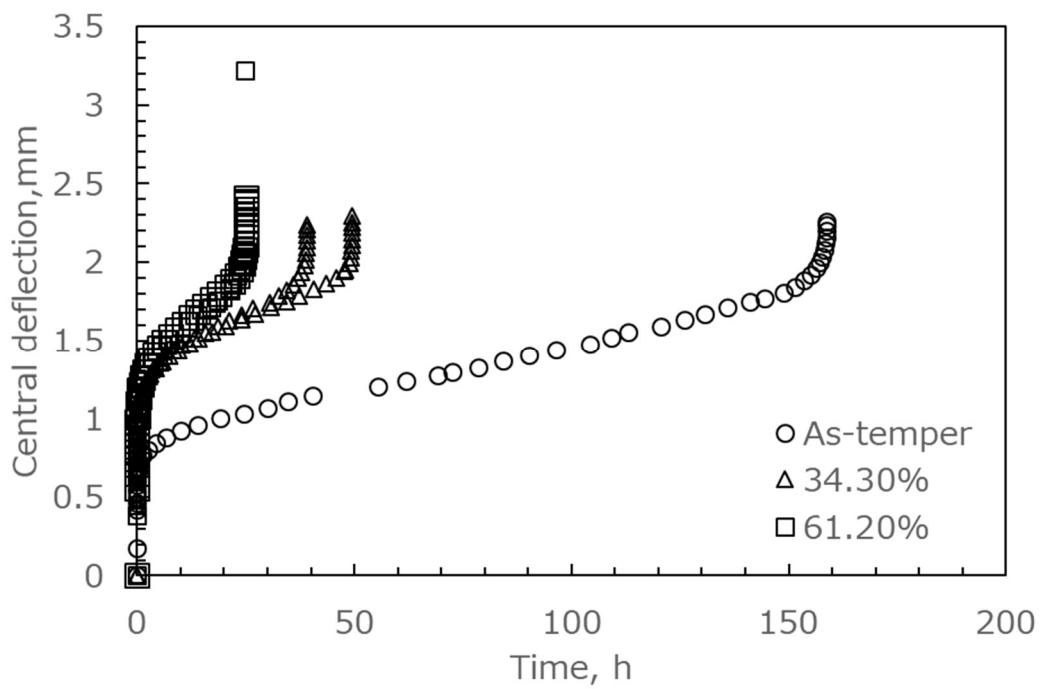


図 5-20 350N における時間-変位曲線

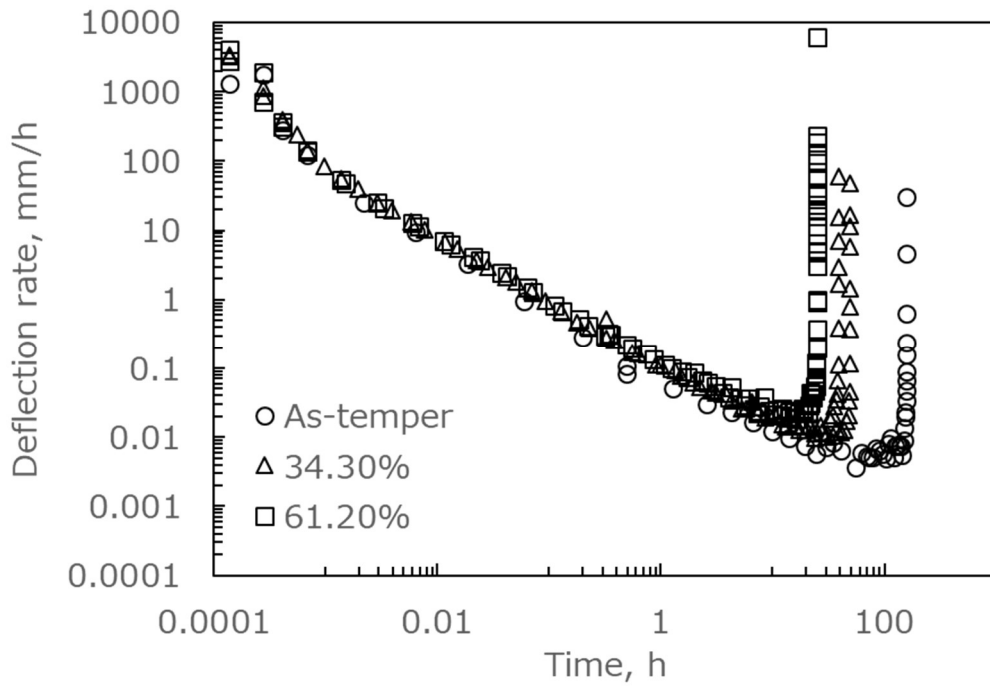


図 5-21 350N における時間-変位速度曲線

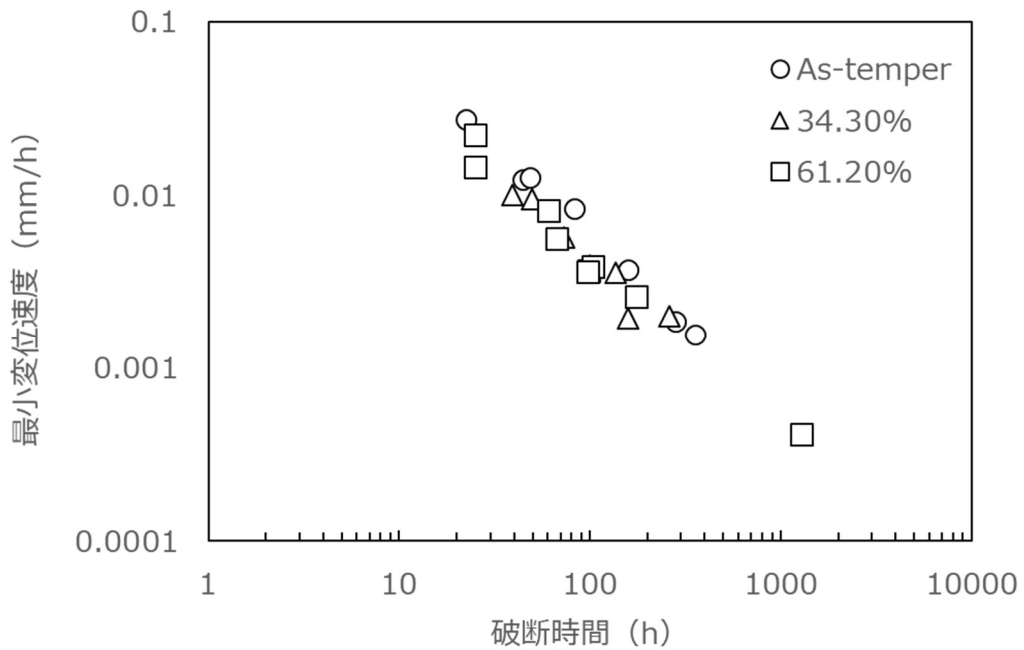


図 5-22 最小変位速度と破断時間の関係

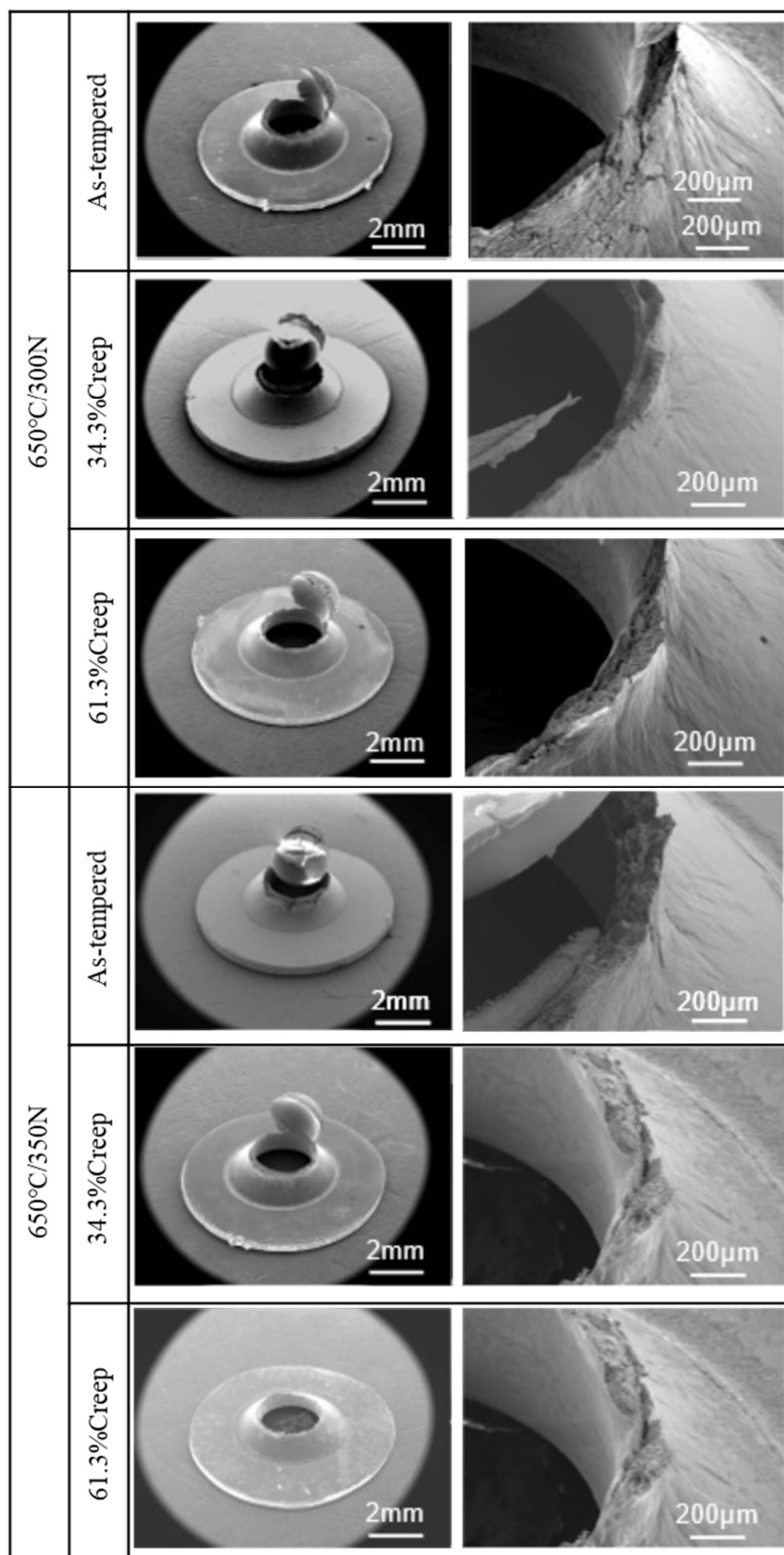


図 5-23 SPC 試験後の試験片外観および破面写真

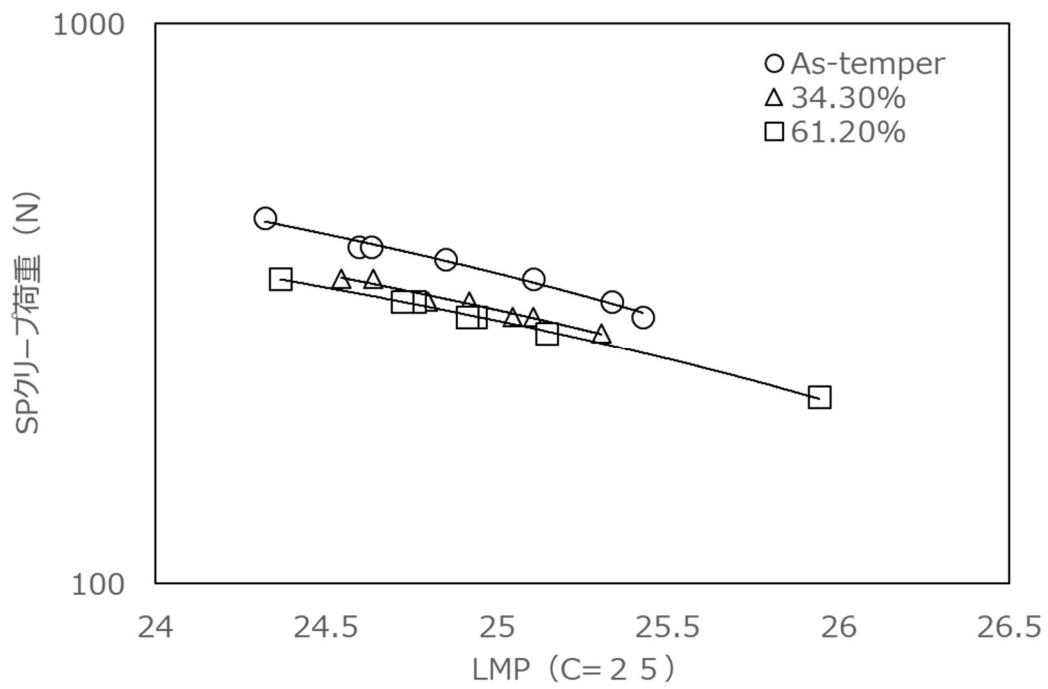


図 5-24 各損傷率の荷重—ラーソンミラーパラメータの関係

5. 3. 4 パラメータ法 (TTP法) を用いた単軸クリープと SPC 試験結果の相関性

SPC 試験の力学パラメータは荷重であり、変形の計測量は変位である。そのため、単軸クリープ試験の応力・ひずみ状態とは異なるため、両試験の試験結果を直接比較することはできない。SPC 試験の破断寿命を単軸クリープ試験の破断寿命に変換する方法のひとつに両試験の破断寿命が一致する際の SPC 荷重 (F) と単軸クリープ応力 (σ) の比である荷重/応力換算係数 (F/ σ 値) を用いる方法がある。

欧州では Dymáček ら⁵⁰⁾および Holmström ら⁵¹⁾によって F/ σ 値の算出方法が提案されている。式 (1) は SPC 試験で最小クリープ変位速度に達したときの試験片中央変位 u_m と F/ σ 値の間には式 (1) のような関係があり、この経験式を用いることで各試験結果の F/ σ 値が推定できると報告している。

$$\frac{F}{\sigma} = 1.9162u_m^{0.6578} \quad (1)$$

式 (1) について使用治具の違いを興梠し改良をおこなったものが式 (2) である。

$$\frac{F}{\sigma} = 1.8468u_m^{0.6579} \quad (2)$$

さらに、式 (1) と Chakrabarty 膜引張応力モデルを基に算出したものが式 (3) である。

$$\frac{F}{\sigma} = 0.6143 + 1.2954u_m \quad (3)$$

式 (2), (3) の換算式を用いて得られた F/ σ 値にて SPC 試験荷重を応力に換算し、ラーソンミラーパラメータで整理した結果を図 5-25 と図 5-26 に示す。両換算式を用いても損傷率が増えるとクリープ破断曲線は低 LMP 側にシフトしており、単軸クリープ損傷率の増加により破断寿命が低下していることが伺える。

また、焼戻しまま材のクリープ破断曲線の外挿から単軸クリープ試験途中止め試験にて負荷された応力値 σ における予想破断時間 t_{sp} (0%) と損傷率 34.3%, 61.2% の応力値 σ における予想破断時間 t_{sp} (34.3%, 61.2%) の比から SPC 試験結果から予想される損傷率を算出し、単軸クリープ試験における損傷率との関係を Fig. 5.27 に示す。単軸クリープ試験における損傷率 34.3% では SPC 試験結果から予想される損傷率はおおよそ 90% であり、Factor of 2 以下の予測精度であった。一方、単軸クリープ試験における損傷率 61.2% では SPC 試験結果から予想される損傷率はおおよそ 60% から 70% であり Factor of 1.2 以上の予測精度で予測できている。単軸クリープ試験における損傷率 34.3% 材は SPC 破断時間が最長 260h 程度であるのに対し、損傷率 61.2% 材は最長 1280h (Fig. 5.24 における LMP25.94 のプロット) の試験をしており、低荷重、長時間側のデータを含んだクリープ破断曲線である。そのため、単軸クリープ試験における損傷率 34.3% 材に比べ損傷率 61.2% 材の予測精度が良

かった要因として、クリープ破断曲線の外挿精度があげられる。

今回の結果から、比較的低荷重、長時間の試験データを含んだ SPC 破断曲線について、欧州提案の F/σ 式を用いれば単軸クリープ試験による破断時間あるいは損傷率を精度良く予測できる可能性が得られた。

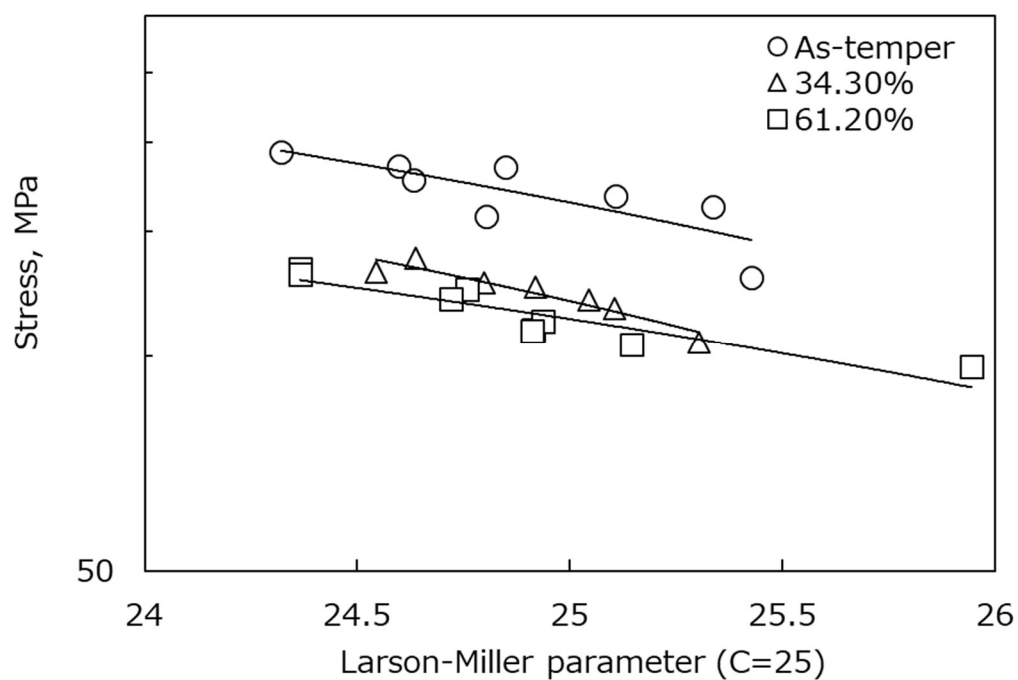


図 5-25 式 (2) を用いたクリープ破断曲線

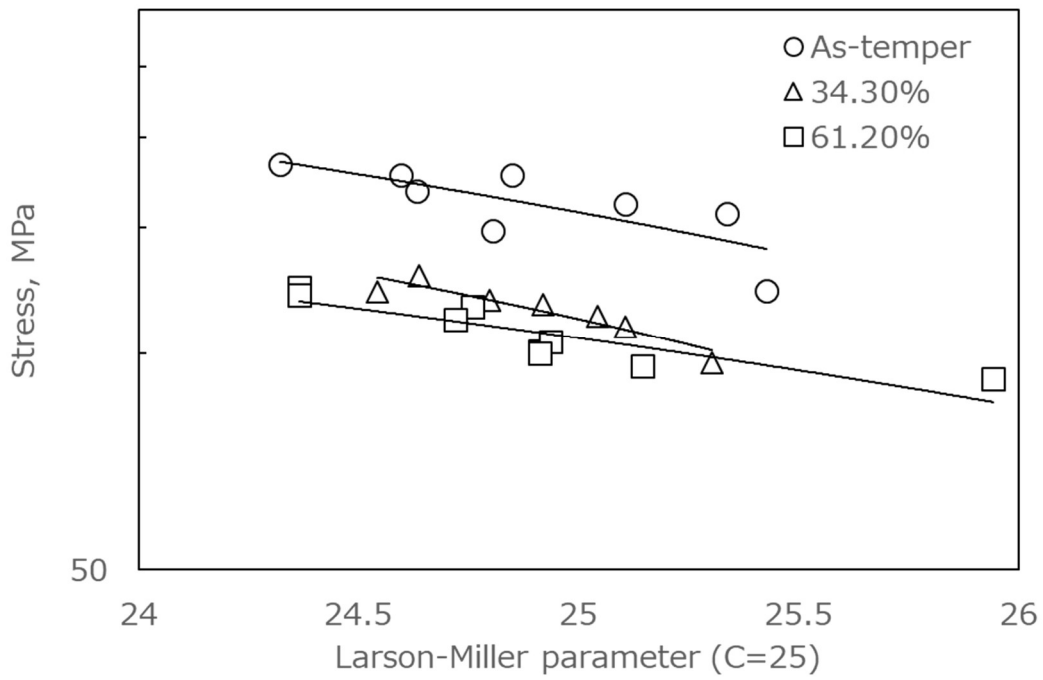


図 5-26 式 (3) を用いたクリープ破断曲線

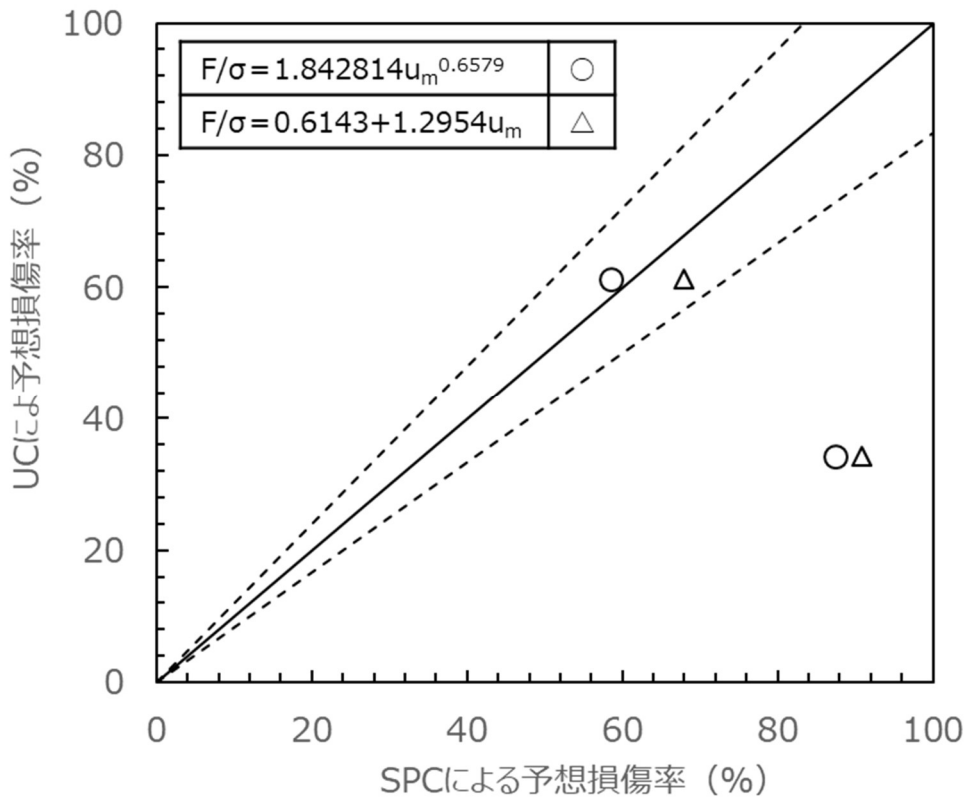


図 5-27 SPC 試験による予測損傷率と単軸クリープ試験による予測損傷率

5. 4 まとめ

SPC 試験法による余寿命評価への適用に向け、試験治具形状・寸法の影響を明らかにし、治具形状による SPC 特性の補正方法を検討し、以下知見を得た。また、単軸クリープ試験中断材を用いて SPC 特性に及ぼす単軸クリープ損傷率の影響を明らかにし、寿命予測法を検討し、以下知見を得た。

- (1) 下部ダイ肩部の寸法/形状および下部ダイ穴径の寸法を変化させたときの SPC 試験を実施した結果、下部ダイ肩部の R の増加、下部ダイ穴径の増加に伴い破断時間は短くなる傾向にある。
- (2) 下部ダイの形状変化による試験片拘束範囲の変化を「初期非接触長さ」、「初期非接触面積」で表現し、各下部ダイ形状における SPC 破断時間 t_r を下部ダイ肩部 R0.2、穴径 4.0 mm の SPC 破断時間 $t_{r0.2}$ で規格化した値 $t_r/t_{r0.2}$ との関係を整理した結果、「初期非接触長さ」、「初期非接触面積」とともに $t_r/t_{r0.2}$ と良い相関関係が得られ、解析値ともよく一致した。
- (3) 下部ダイの形状変化による SPC 破断時間の変化は「初期非接触長さ」、「初期非接触面積」にて補正可能である見通しが得られた。
- (4) 損傷率の異なる単軸クリープ損傷材について SPC 試験した結果、SPC 破断曲線は損傷率の増加に伴い低 LMP 側にシフトし、SPC 破断特性に単軸クリープにおける損傷率が反映されていることを確認した。
- (5) 比較的低荷重、長時間の SPC 試験データを含んだ SPC 破断曲線について、欧州提案の F/σ 式を用いて応力-LMP によるクリープ破断曲線を整理することで、単軸クリープ試験による破断時間あるいは損傷率を精度良く予測できる可能性が得られた。

第6章 結論

本研究で得られた成果を以下に示す。

第1章では、火力発電分野の市場動向のなかで本研究テーマの適用対象である超々臨界圧発電プラントの位置づけと保全技術の必要性を示し、保全技術のひとつである余寿命診断技術について概要と既往研究の調査結果を示した。そのなかで、本研究では超々臨界圧発電設備の部材である高Cr鋼を対象に、衝撃特性の検査方法確立および破壊試験法による予測精度の高精度化を目的として、以下2つの課題に取り組むこととした。

- 1) 高温環境下における高Cr鋼の衝撃特性低下の影響因子を明らかにし、非破壊試験法にて衝撃特性を予測する方法の検討
- 2) 高Cr鋼の機械的特性およびクリープ損傷評価について、破壊試験法による予測精度向上を目指し、微小サンプル試験法のひとつであるスモールパンチ試験法およびスモールパンチクリープ試験法を用いた機械的特性およびクリープ損傷率の予測方法に関する検討

第2章では、実機の衝撃特性を予測する手法の検討に向け、加熱時効に伴う衝撃特性の変化とLaves相の析出状態の変化を調査し、衝撃特性とLaves相の析出状態との相関性から、高Cr鋼の衝撃特性低下に及ぼす相関指標を検討した。加熱時効に伴い20°Cにおける吸収エネルギー低下傾向を示し、加熱時効材の衝撃試験後の破面にはLaves相を起点とした擬へき開割れが観察された。このことから、加熱時効に伴う吸収エネルギーの低下はLaves相の析出が密接に関係していることが予想された。衝撃特性に対するLaves相の構成元素濃度の影響を明らかにするため、第一原理計算にてLaves相の表面破壊エネルギーを算出し、 Fe_2Mo 型Laves相と Fe_2W 型Laves相の破壊靱性値を比較した。その結果、破壊靱性値の序列は、 $Fe_2W > Fe_2Mo$ であり、Laves相中のWが増加（Moは減少）することで吸収エネルギーは上昇するものと予想された。しかし、加熱時効に伴うLaves相中のW増加に反し、吸収エネルギーは低下傾向を示した。このことから、衝撃特性に対するLaves相の構成元素濃度の影響は小さいものと結論付けた。他方、吸収エネルギーおよび延性脆性遷移温度はLaves相の析出面積率およびLaves相1個当たりの面積と良い相関関係が得られ、両指標が本鋼種の加熱時効に伴う衝撃特性変化の影響因子であることを明らかにした。そのため、実機診断部位のLaves相の析出面積率および1個当たりの面積を定量化することで衝撃特性が予測できるものと考えた。

第3章では、非破壊試験法による衝撃特性の予測方法の確立に向け、電気化学的計測法のアノード分極試験にて、衝撃特性の影響因子であるLaves相の析出状態を反映している評価指標を検討した。 $(Fe, Cr)_2(Mo, W)$ 型Laves相と $(Fe, Cr)_2Mo$ 型Laves相ともに10mol/L-KOH溶液のアノード分極試験にて-900mV~-300mV(vs Ag/AgCl)の範囲にLaves相のみ選択溶解するピーク電流密度 I_{p2} が検出されることを確認した。そして、ピーク電流密度 I_{p2} の溶解電荷量 Q とLaves相面積率に良好な相関関係が得られた。ただし、溶解電

荷量 Q は Laves 相の析出体積を反映した指標であり、Laves 相析出面積率のほか、Laves 相の個数密度も合わせて反映された指標であると判断した。本技術はポータブルな電気化学的計測器を用いることで、現地にて実機の組織状態を検査することが可能であり、本技術により実機の衝撃特性を定量的に予測できる可能性を示した。

第 4 章では、実機診断部位の機械的特性の予測精度向上に向け、スモールパンチ (SP) 試験による延性脆性特性、引張特性の予測方法について検討した。延性脆性遷移特性の予測については、COST-E 鋼の鋳造品の加熱時効およびクリープに伴う SP 延性-脆性遷移特性を調査した。SP 破壊エネルギー $E_{sp}=1$ (J) となる試験温度を $SPDBTT(T_{1J})$ と定義し、ラーソンミラーパラメータ (LMP) にて $SPDBTT(T_{1J})$ の変化を整理した結果、加熱時効、クリープにより $SPDBTT(T_{1J})$ は高温側へ移行した後、LMP の増加に伴い徐々に延性が回復した。SP 試験後の破面観察の結果、SP 試験についても延性域、脆性域ともに破壊には Laves 相が関与していることが確認された。そして、 $SPDBTT(T_{1J})$ は Laves 相の個数密度と良い相関関係が得られたことから、LMP の増加に伴う $SPDBTT(T_{1J})$ の延性回復傾向は、Laves 相の個数密度減少によりマトリックス中の転位が移動しやすくなっているため、あるいは Laves 相個数密度の減少により Laves 相を起点とする凝へき開割れの発生確率が低下したためと推測したが、詳細な要因は今後の検討課題である。引張特性の予測については、COST-E 鋼の鍛造品、鋳造品ともに、Garcíaらの提案式を用いることで、SP 破壊特性から降伏応力、引張強さが予測可能であることを確認した。

5 章では、スモールパンチクリープ (SPC) 試験法によるクリープ損傷評価法の適用に向け、試験治具 (下部ダイ形状・寸法) の影響を明らかにし、下部ダイ形状の違いによる SPC 破断時間の補正方法を検討した。また、クリープ損傷率の予測精度向上に向け、単軸クリープ試験中断材を用いて SP クリープ特性に及ぼす単軸クリープ損傷率の影響を明らかにし、クリープ損傷率の予測法を検討した。SPC 破断時間に対する下部ダイ形状の影響を調査した結果、下部ダイ肩部の R の増加、下部ダイ穴径の増加に伴い SPC 破断時間は短くなった。FEM 解析の結果、下部ダイ形状の違いによる SPC 破断時間の変化は、下部ダイ形状の違いによる定常クリープ域における平均相当応力の変化に対応していることを明らかにした。下部ダイによる試験片拘束範囲の変化を表す指標として「初期非接触長さ」、「初期非接触面積」を定義した。各下部ダイ形状における SPC 破断時間 t_r とし、下部ダイ肩部 R0.2、穴径 4.0mm の SPC 破断時間 $t_{r0.2}$ で規格化した値 $t_r/t_{r0.2}$ と「初期非接触長さ」、「初期非接触面積」は良い相関関係が得られ、解析結果ともよく一致した。このことから、「初期非接触長さ」、「初期非接触面積」を用いることで下部ダイ形状の違いによる SPC 破断時間の補正可能であることを示した。クリープ損傷率の予測法の検討では、SPC 破断曲線は単軸クリープ損傷率の増加に伴い低 LMP 側にシフトし、SPC 破断特性に単軸クリープにおける損傷率が反映されていることを確認した。比較的低荷重、長時間の SPC 試験データを含んだ SP クリープ破断曲線について、欧州提案の F/σ 式を用いて応力-LMP によるクリープ破断曲線を整理することで、単軸クリープ試験によるクリープ損傷率を精度良く予測できる可能性

が示唆された。

第 6 章の結論では、各章で得られた成果を総括した。

参考文献

- 1) 経済産業省 資源エネルギー庁 「総合エネルギー統計」
- 2) 経済産業省 資源エネルギー庁 「第4次エネルギー基本計画」 平成26年4月
- 3) 経済産業省 資源エネルギー庁 「第6次エネルギー基本計画」 令和3年10月
- 4) 経済産業省 資源エネルギー庁 「エネルギーをめぐる状況と主な対策」
- 5) F. Masuyama ISIJ International, Vol. 41 (2001), No. 6, pp. 612-625
- 6) 経済産業省 資源エネルギー庁 石炭ワーキンググループ 「中間とりまとめ概要」
2021年4月
- 7) M. Kato, K. Nakamura, A. Sumihiro 富士時報 Vol. 73, No.12 (2000) pp.685-692
- 8) A. Nitta *Materia Japan* Vol. 38 (1999) No.9
- 9) I. Nonaka and N. Isobe *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, Vol. 58, No.6, pp. 533-539, June 2009
- 10) K. Tamura, *Journal of the Japan Welding Society* Vol. 65, (1996), No.2
- 11) 経済産業省 「余寿命診断に関する指針」
- 12) K. Matsui, *Journal of the Fuel Society of Japan*, Vol. 69, No.5, (1990)
- 13) 火力原子力発電 Vol.67 No.9 (Sep. 2016) pp.584-607
- 14) F. Masuyama, *Journal of the Japan Welding Society* Vol. 70, (2001), No.8
- 15) T. Fujita, *Materia Japan* Vol. 40, No. 11, (2001)
- 16) H. Nakajima, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 90, (2004), No.2
- 17) T. Onizawa, M. Ando, T. Wakai, T. Asayama and S. Kato, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 94, (2008),
No.3
- 18) Y. Hasegawa, T. Muraki, S. Yoshida, M. Ohgami, Y. Okayama, F. Kawazoe and S. Ueki, 新日
鉄技報 Vol.381 (2004),
- 19) M. Sato, Y. Hasegawa, T. Muraki and K. Maruyama, *Journal of the Japan Institute of Metals and
Materials*, Vol. 64, No.5, (2000), pp. 371-374
- 20) Y. Kadoya and E. Shimizu, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 86, (2000), No. 3
- 21) Y. Kadoya and E. Shimizu, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 86, (2000), No. 9
- 22) M. Tabuchi, M. Kondo, H. Hongo, T. Watanabe, F. Yin and F. Abe, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, Vol.
54, No. 2, pp. 162-167, Feb. 2005
- 23) T. Azuma, K. Miki, Y. Tanaka and T. Ishiguro, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 89, (2003), No.3
- 24) S. Komazaki, S. Kishi, T. Shoji, K. Higuchi and K. Suzuki, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, Vol. 49, No.
12, pp. 1330-1337, Dec. 2000
- 25) K. Miki, T. Azuma, Y. Murata and T. Koyama, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 104, (2018), No. 7
- 26) K. Ryuu and T. Fujita, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 73, (1987), No. 8
- 27) T. Onizawa, Y. Nagae and K. Kikuchi, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 100, (2014), No. 8
- 28) T. Takahashi, T. Wakai and K. Kondo, JNC TN 9400 2005-013
- 29) K. Sawada, K. Maruyama, R. Komine and Y. Nagae, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 83, (1997), No. 7

- 30) T. Endo, F. Masuyama and K. Park, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 88, (2002), No. 9
- 31) Y. Kadoya, Y. Hirakawa, H. Yoshida and K. Miyajima, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 92, (2006), No. 2
- 32) S. Komazaki, S. Kishi, T. Shoji, H. Chiba and K. Suzuki, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, Vol. 49, No. 8, pp. 919-926, Aug. 2000
- 33) 西川聡, 大北茂, 堀井行彦, 溶接・非破壊検査技術センター 技術レビュー Vol.4, 2008
- 34) Y. Hosoi, N. Wade, S. Kunimitsu and T. Urita *Tetsu-to-Hagané* Vol. 76 (1990) No. 7
- 35) S. Yamasaki, M. Tanaka, T. Morikawa, Y. Watanabe, M. Yamashita and S. Izumi, Report of the 123rd Committee on Heat-resisting Metals and Alloys, Vol. 62 (2021) No.3
- 36) S. Yamasaki, M. Tanaka, T. Morikawa, Y. Watanabe, M. Yamashita and S. Izumi *Tetsu-to-Hagané* Vol. 107 (2021) No. 11, pp. 977-985
- 37) Y.Kadoya, R. Magoshi, H.Kawai and T. Tsuchiyama *J. Japan Inst. Metals*, Vol. 66, No. 10 (2002), pp. 1014-1021
- 38) X. Liu and T. Fujita *Tetsu-to-Hagané* Vol. 74 (1988) No. 3
- 39) Y. Kadoya, B. F. Dyson, and M. Mclean *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A* Vol. 33A (Aug. 2002)
- 40) M. Nakabashi, S. Komatsu, S. Nakamura and M. Yamada *J. Japan Inst. Metals*, Vol. 47, No.5 (1983), pp. 426-431
- 41) Y. Abe, S. Komazaki, T. Mitsueda and Y. Kohno, Proc 46th Electronic Components and Technology Conf, Orlando, FL, May. 1996, pp. 219-225. [A reference to a presentation at a Conference.]
- 42) D. Jandova, J. Strejcius and J. Kasl, *COMAT 2012*, 21.-22. 11. 2012, Plezen, Czech Republic, EU
- 43) Z. Wang, J. Xu, Y. Takeda, T. Shoji, Y. Watanabe, M. Yamashita and S. Izumi, *Corrosion Science*, 135 (2018) 215-221
- 44) T. Onizuka, Y. Nagae, and K. Kikuchi, *Tetsu-to-Hagane*, Vol.100 (2014) No.8,
- 45) T.E. García, C. Rodríguez, F. J. Belzunce and C. Suarez, *Journal of Alloys and Compounds*, 582(2014), pp. 708-717.
- 46) S. Komazaki, K. Mori, Y. Watanabe, M. Yamashita, and S. Izumi, 日本機械学会 M&M2017 材料力学カンファレンス 講演論文 OS1215.
- 47) T. Nakata, S. Komazaki, Y. Kohno, H. Tanigawa, *Experimental Mechanics*, 57 (2017), pp. 487-494
- 48) F. K. Zhuang, S. T. Tu, *Procedia Engineering*, 130 (2015), pp. 1019-1028
- 49) K. Kobayashi, M. Kaneko, H. Koyama, G. C. Stratford, M. Tabuchi, 日本機械学会論文集 (A編), 77 巻, 784 号 (2011-12), pp. 2046-2053
- 50) P. Dymáček, Y. Li, F. Dobeš and P. Stevens, *Materials at High Temperatures*, Vol.36 (2019) No.2, 157-164

- 51) S. Holmström, I. Simonovski, D. Baraldi, M. Brunchhsusen, E. Altstadt, R. Delville,
Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 101 (2019) 25-34

謝辞

本研究を通して、多くの方々にご指導およびご鞭撻を賜りました。心より感謝申し上げます。

指導教員の鹿児島大学 理工学域工学系 理工学研究科 工学専攻 機械工学プログラム 駒崎慎一教授には、10年以上にわたり本研究を支えていただくとともに、終始懇切丁寧なご指導を賜りました。深く感謝申し上げます。

同学科教授 佐藤先生、並びに同学科准教授 小金丸先生には、本論文の作成にあたり、副査として適切なご助言を賜りました。深く感謝申し上げます。

鹿児島大学 理工学研究科 総合理工学専攻 村上幸太郎氏には、多くのデータを提供頂きました。深く感謝申し上げます。

駒崎研究室の皆様、卒業生の中島基樹氏、東垂水宗士氏、坂元慎治氏、森幸貴氏、山下勇人氏、小畑啓介氏、野元一樹氏には、本研究の遂行にあたり多大なご協力を頂きました。ここに誠意の意を表します。

第2章では、本研究の遂行にあたり、九州大学大学院工学研究院 材料工学部門 田中將己教授、並びに同部門准教授 山崎重人先生、並びに同部門助教 森川龍哉先生には、有益なディスカッションおよび丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました。本研究を通して材料技術者としての見識を深めることができました。深く感謝申し上げます。また、山崎重人准教授には、本論文の作成にあたり、貴重なデータを提供頂きました。重ねて厚く御礼申し上げます。

第3章では、本研究の遂行にあたり、東北大学 未来科学技術共同研究センター 庄子哲雄教授、並びに同センター Zhihao Wang 客員准教授には、課題解決のご提案、ご助言を賜るとともに常にあたたかいご指導、激励を賜りました。本研究を通して材料技術者としての幅を広げることができました。深く感謝申し上げます。

東北大学 未来科学共同研究センター 山下満男客員教授には、本研究を通して技術的なご指導を賜るとともに研究者、社会人としての姿勢について多大なるご指導を賜りました。自身の基盤を築いていただいたと認識しております。深く感謝申し上げます。

富士電機株式会社 エネルギー事業本部 川崎工場 和泉主席には、本研究を通して、研究遂行の方向を修正頂くことや課題解決の糸口をいただくとともに、終始あたたかい激励を賜りました。また、本研究の技術適用に向けて多大なるご指導、ご助言を賜りました。深く感謝申し上げます。

最後に会社生活と学生生活を両立する中いつも支えてくれた家族に心より感謝の意を表します。