

**水素昇温脱離分析法を用いた耐熱金属材料の
余寿命診断技術の開発**

2016年3月

山下 勇人

水素昇温脱離分析法を用いた耐熱金属材料の 余寿命診断技術の開発

目 次

第1章 序論

- 1.1 クリープ余寿命評価技術の必要性
- 1.2 現状のクリープ余寿命評価技術
- 1.3 本論文の構成
- 参考文献

第 2 章 先進耐熱材料のクリープ余寿命評価技術の必要性と最新のクリープ損傷非破壊評価法

- 2.1 先進耐熱材料のクリープ余寿命評価技術の必要性
 - 2.1.1 高 Cr フェライト系耐熱鋼
 - 2.1.2 フェライト系耐熱ステンレス鋼
 - 2.1.3 A-USC 用ニッケル基合金
- 2.2 最新のクリープ損傷非破壊評価法
 - 2.2.1 EBSD 法
 - 2.2.2 EMAR 法
 - 2.2.3 電気化学的手法
- 2.3 水素をトレーサーとして用いた損傷評価の可能性
- 参考文献

第 3 章 高 Cr フェライト系耐熱鋼母材部のクリープ余寿命評価

- 3.1 はじめに
- 3.2 供試材および実験方法
- 3.3 実験結果および考察
 - 3.3.1 クリープに伴うマイクロ組織と硬さの変化
 - 3.3.2 クリープに伴う水素放出曲線の変化

3.3.3 クリープに伴う水素放出量の変化

3.3.4 水素放出特性変化の要因

3.3.5 キャビティ成長則に基づいたパラメータの導出

3.3.6 水素放出量を用いた余寿命評価および強度予測

3.4 まとめ

参考文献

第4章 高Crフェライト系耐熱鋼溶接継手部のクリープ余寿命評価

4.1 はじめに

4.2 供試材および実験方法

4.3 実験結果および考察

4.3.1 クリープに伴うミクロ組織と硬さの変化

4.3.2 クリープに伴う水素放出曲線の変化

4.3.3 熱影響部の水素放出曲線変化

4.3.4 水素放出特性変化の要因

4.3.5 水素放出特性変化に基づいたクリープ損傷評価

4.4 まとめ

参考文献

第5章 フェライト系耐熱ステンレス鋼のクリープ余寿命評価

5.1 はじめに

5.2 供試材および実験方法

5.3 実験結果および考察

5.3.1 クリープ、加熱時効に伴う水素放出特性の変化

5.3.2 18Cr-2.5Si 鋼の水素放出特性に及ぼす析出物の影響

5.3.3 18Cr-2.5Si 鋼の水素放出特性に及ぼす転位密度の影響

5.3.4 18Cr-2.5Si 鋼の水素放出特性に及ぼすクリープ損傷の影響

5.3.5 18Cr-2.5Si 鋼の水素放出曲線の分離の試み

5.3.6 18Cr-2.5Si 鋼の水素放出特性に基づく損傷評価

5.4 まとめ

参考文献

第6章 A-USC用ニッケル基合金クリープ損傷材の水素放出特性

6.1 はじめに

6.2 供試材および実験方法

6.2.1 供試材

6.2.2 クリープ試験片

6.2.3 加熱時効材

6.2.4 冷間圧延材

6.2.5 試験片採取

6.2.6 水素放出曲線の測定

6.3 実験結果および考察

6.3.1 Alloy617のクリープに伴う水素放出特性の変化

6.3.2 HR6Wのクリープに伴う水素放出特性の変化

6.3.3 γ' 相の析出・粗大化に伴う水素放出特性の変化

6.3.4 転位密度変化に伴う水素放出特性の変化

6.3.5 BCC, FCC中の水素拡散

6.4 まとめ

参考文献

第7章 クリープ損傷材の水素放出曲線シミュレート

7.1 はじめに

7.2 鉄中のキャビティおよび空孔クラスターにおける水素の安定構造

7.2.1 解析手法

7.2.2 解析結果および考察

7.2.2.1 キャビティ内での水素最安定構造

7.2.2.2 空孔クラスター内での水素最安定構造

7.3 水素放出シミュレーション

7.3.1 供試材および実験方法, シミュレーション手法

7.3.1.1 水素昇温脱離分析

7.3.1.2 水素放出シミュレーションモデル

7.3.2 実験, シミュレーション結果および考察

7.3.2.1 クリープに伴う水素放出特性の変化

7.3.2.2 クリープ損傷材の水素放出シミュレーション

7.4 まとめ

参考文献

第 8 章 結論

謝辞

第1章 序論

1.1 クリープ余寿命評価技術の必要性

我々人類は社会活動に伴い日々エネルギーを消費している。図 1-1¹⁾は世界のエネルギー消費量と世界人口の推移である。現在約 60 億人の人口は 2030 年には 80 億人を超えると見込まれており、それに伴い、エネルギー消費量も増加する。2030 年の世界エネルギー消費量は 1990 年の約 2 倍になると予想されている。我々が利用可能なエネルギーはエネルギー資源より生み出されている。エネルギー資源は大別すると繰り返し使用可能な循環エネルギー源と、使用すると枯渇していく非循環エネルギー源がある。循環エネルギー源の例としては太陽エネルギー、風力エネルギー、地熱エネルギーなどがある。しかしこれらはコスト、安定供給の面から様々課題があり、現在のエネルギー源の主流は次に述べる非循環エネルギー源である。非循環エネルギー源の例としては火力発電に用いられる石油、石炭といった化石燃料、原子力発電に用いられる原子核燃料などがある。このような非循環エネルギー源は有限であり、これらエネルギー資源の有効利用が求められている。エネルギー資源の有効利用法としては電気エネルギーと熱エネルギーの同時利用（コージェネレーション）による効率向上、電気エネルギーの輸送時に発生する送電損失の低減、排ガス、排水、ゴミなどを利用した未利用エネルギーの有効活用、そして、既存のプラント機器の高効率化などがある。

プラント機器の高効率化は主に、作動流体の高温・高圧化によって実現される。図 1-2 は日本における火力発電プラントの蒸気条件の変遷である²⁾。1952 年以前の蒸気温度、圧力はそれぞれ 450°C、4.1MPa であった。1959 年に蒸気温度は 566°C を達成し、1967 年に蒸気圧力が 24.1MPa を実現し、超臨界状態（温度 566°C、圧力 24.1MPa）での発電が可能となった。そして、1989 年に蒸気温度 538°C、蒸気圧力 31MPa の超々臨界圧発電（USC）プラントが建設された³⁾。現在は 700°C 級の先進超々臨界圧発電（A-USC）プラントの開発が行われている²⁾。

図 1-3 はプラント機器のライフサイクル管理のための技術である⁴⁾。プラント機器の高効率化に向け、構造部材には耐熱性、高い高温強度を有する適切な材料選択あるいは材料開発が望まれており、プラント機器の最適設計、合理的な保守管理の確立が求められている。

ここで、プラント機器の破損、事故例をいくつか紹介する。

図 1-4 は 1980 年に発生した石油精製リアクタ溶接部のクリープ破損部である⁵⁾。鋼種は 1.25Cr-0.5Mo 鋼であり、製作時の検査で割れは見られなかったが、約 11 年の運転後の検査で鏡とスカートの溶接継手部に割れが観察された。

1974 年、米国で発生した TVA Gallatin 2 号中・低圧蒸気タービンロータ破壊事故の破壊後のロータの写真および破壊経路を図 1-5 に示す⁶⁾。本ロータは Cr-Mo-V 鍛鋼を使用しており運転後 106000h 経った冷機起動中に脆性破壊した。

図 1-6 は 1983 年に蒸気漏洩を起こした米国の Eddystone1 号機中のボイラ主蒸気管の写真である⁷⁾。本蒸気管は TP316 ステンレス鋼であり、運転時間 130,520h を迎えた定期点検後の起動時に蒸気漏洩が発生した。

これら事故を未然に防ぐためには先にも述べたプラント機器の最適設計、合理的な保守管理の確立が必要であり、機器部材の損傷評価、寿命・余寿命評価技術の高精度化が重要である。

図 1-7 に高温機器部材に生じる劣化・損傷とその相互関連を示す⁴⁾。劣化には軟化（強度低下）と脆化（延性・靱性低下）がある。軟化は転位組織回復や析出物凝集粗大化による転位のピン止め効果の弱化により起こる。それにより、クリープ変形および疲労き裂発生に至る損傷の蓄積が起こりやすくなる。脆化は析出物凝集粗大化および結晶粒界の元素析出による粒界強度低下に起因する。脆化は限界き裂寸法低下によるき裂進展寿命低下の原因となる。一方、損傷は変形、酸化・腐食、浸食・摩耗、き裂・ボイドがある。劣化はこれら損傷の発生・成長を加速する。高温機器部材の劣化・損傷はクリープ、疲労、クリープ疲労、熱サイクルなどによって起こる。事業用および自家用ボイラの損傷要因を図 1-8 に示す⁸⁾。同図よりクリープ損傷が全体の約 1/5 を占めていることがわかる。

以上のように、高温機器においてクリープ損傷は重要な問題であり、その高精度な評価、寿命・余寿命評価法が求められている。

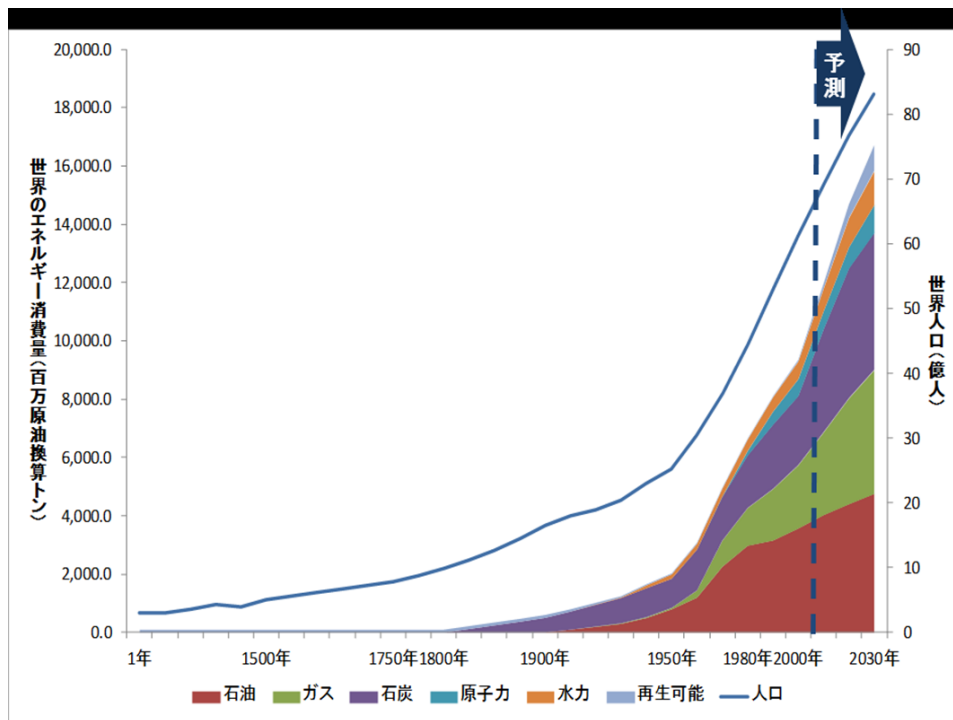


図 1-1 世界のエネルギー消費量と世界人口の推移¹⁾

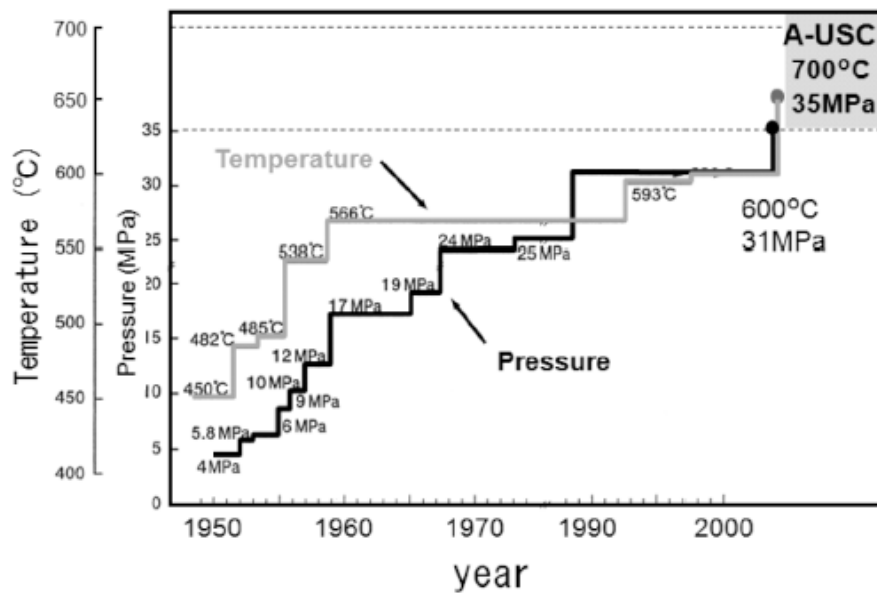


図 1-2 日本における火力発電プラントの蒸気条件の変遷²⁾

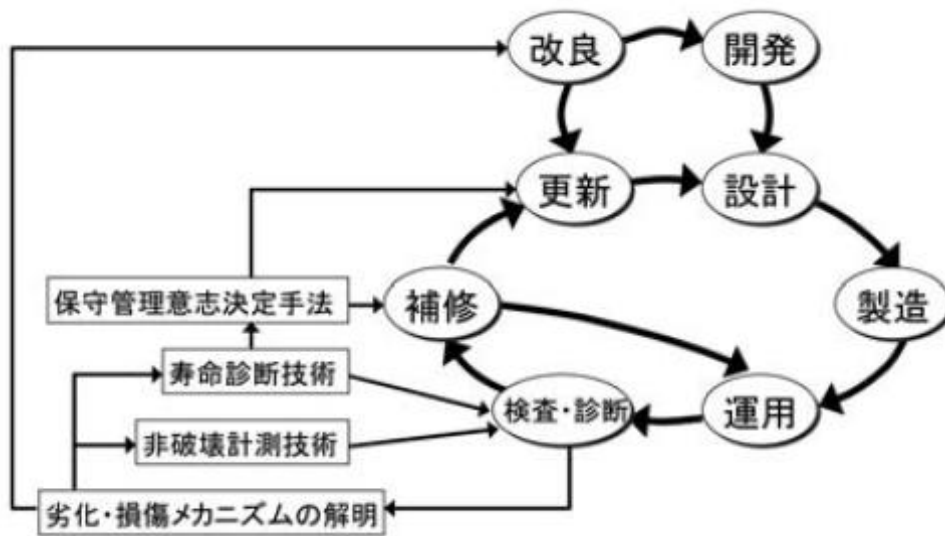
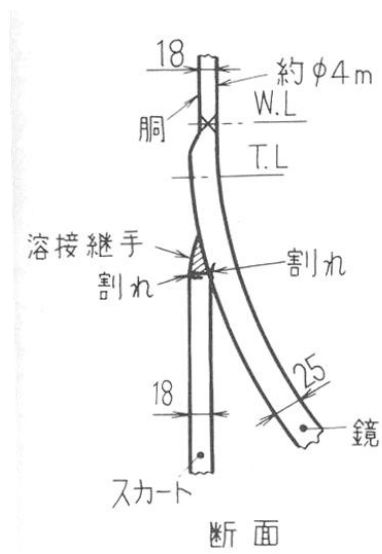
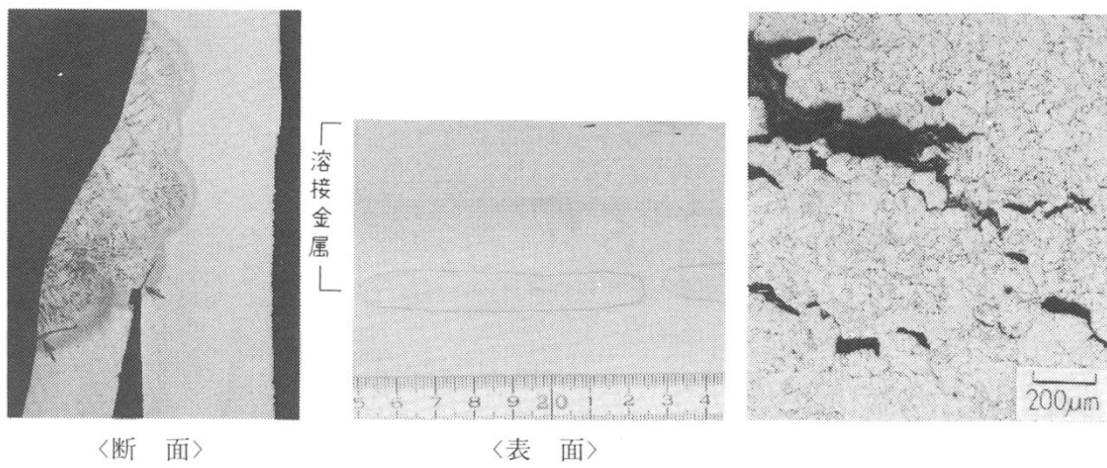


図 1-3 プラント機器のライフサイクル管理のための技術⁴⁾

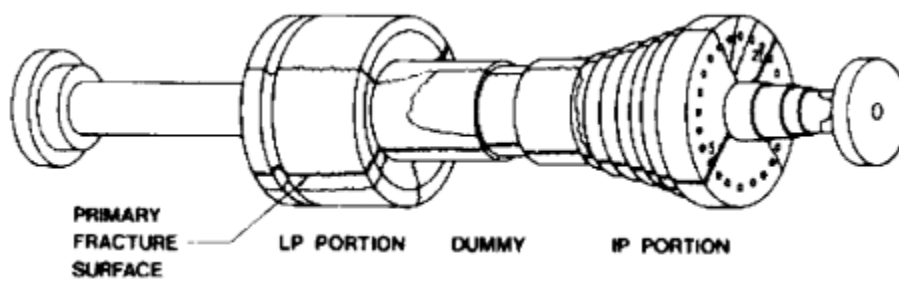


(a) 割れの発生位置



(b) 割れの状況

図 1-4 石油精製リアクタ溶接部のクリープ破損部⁵⁾



(a) 破壊経路



(b) 外観写真

図 1-5 低圧蒸気タービンロータ破壊事故の破壊後のロータ⁶⁾



図 1-6 蒸気漏洩後のボイラ主蒸気管の写真⁷⁾

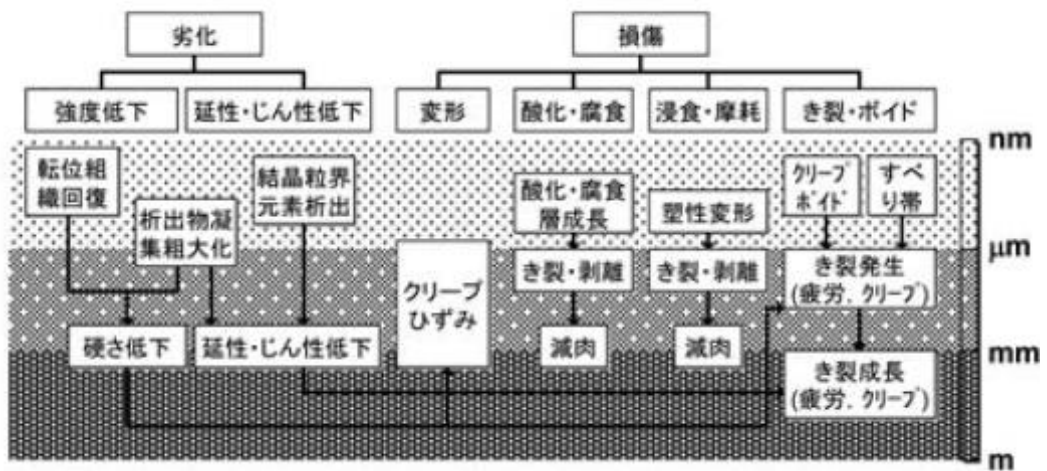


図1-7 高温機器部材に生じる劣化・損傷とその相互関連⁴⁾

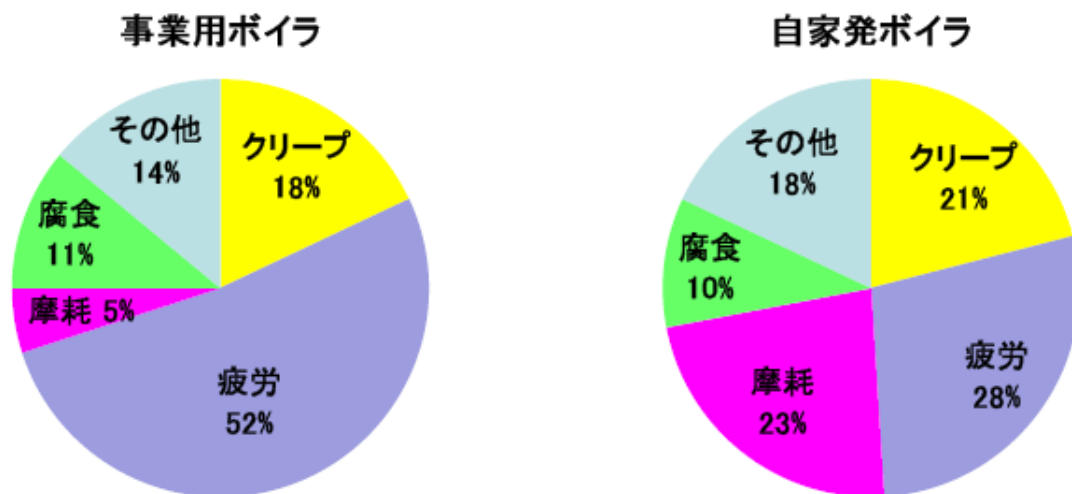


図 1-8 事業用および自家用ボイラの損傷要因⁸⁾

1.2 現状のクリープ余寿命評価技術

クリープ余寿命を推定する方法は大別して破壊試験法、非破壊試験法、解析的手法の三つがある。破壊試験法は評価精度が高いが、試料採取による実機へのダメージがあるため、実機部位によっては試料採取が難しく、評価することができない。解析的手法は実機へのダメージは全くなく、破壊試験法では評価しにくい部材の評価も可能であるが、評価精度は三手法中最も低い。これらに対し、非破壊試験法は試料採取を行う必要がなく、実機へのダメージは部材の表面を多少研磨する程度で非常に小さい。また、定期検査時など機器の運転停止中に比較的簡便かつ短時間に評価可能であるという利点がある。しかし、評価精度は破壊試験法に劣るため、非破壊試験法による高精度な劣化・損傷検出が現在精力的に進められている。

クリープ損傷の非破壊評価法の一覧を表1-1に示す。

まずは硬さ法⁹⁻¹²⁾について述べる。硬さは巨視的に材料の外力に対する抵抗力を表すものとみなすことができる。高温に長時間さらされると、耐熱材料は、炭化物の粗大化、転位密度の回復などが起こり、軟化する。そして、クリープによりそれらは加速される。この硬さの変化を計測することで、間接的にクリープ損傷を評価する手法が硬さ法である。硬さ法は高Crフェライト系耐熱鋼や低合金鋼では、寿命初期に大きく軟化するため、寿命初期の評価法としては有効であるが、ボイド発生以後はばらつきが大きく、評価には適さない。また、計測している損傷の定義が不明確である。

電気抵抗法¹⁰⁾は、耐熱材料の高温長時間使用に伴う炭化物の粗大化、不純物元素の析出などの組織変化に伴う電気抵抗の低下をとらえ、クリープ損傷を評価する手法である。硬さ法と同じく、間接的にクリープ損傷を評価する手法であり、計測している損傷の定義が不明確である。

炭化物組成測定法¹³⁾は評価対象部位から使用に問題のない程度の微小サンプルを切り出す必要がある準非破壊評価法である。ボイラ用低合金鋼の母材、溶接継手部において、炭化物がCrリッチのM₂₃C₆からMoリッチのM₆Cに変化していくことに着目し、MoとCrの重量比からクリープ損傷を評価する手法である。MoとCrの重量比変化は応力負荷による加速効果もあるが、必ずしもクリープ損傷の進行と対応しているとは言い難い。

析出物粒間距離法¹⁴⁾は評価対象部位の析出物の粒間距離を計測し、あらかじめ求めた析出物粒子間距離とクリープ速度の関係から、クリープ速度を求め、クリープ

曲線外挿法を用いて使用温度・応力におけるクリープ曲線を推定し、許容限界クリープひずみに至るまでの時間を余寿命として評価する手法である。本手法も炭化物組成測定法と同じく、クリープ損傷の進行とどこまで対応しているか不明である。

Aパラメータ法¹⁵⁾はAパラメータ= (ボイド発生粒界数) / (観察粒界総数) とし、定義されたAパラメータ値とクリープ損傷の関係をあらかじめマスターカーブとして作成しておき、評価対象部位のAパラメータ値からクリープ損傷を評価する手法である。計測している損傷の定義は明確であるが、ボイド発生以前の評価は不可能である。

ボイド面積率法^{16,17)}は単位面積当たりのクリープボイドの面積、すなわちボイド面積率をクリープ損傷の指標とするものである。ボイド面積率法はボイドを直接観察しており、Aパラメータ法と同じく、計測している損傷の定義は明確であるが、ボイド発生以前の評価は不可能である。

超音波法¹⁸⁾はボイド、微小き裂発生による超音波の減衰率やノイズ特性の変化から損傷評価する手法であり、先に述べた硬さ法、ボイド面積率法は部材表面の情報のみ得られるのに対し、超音波法は部材内部の情報も得ることができる。しかし、本手法もボイド発生以前の評価は不可能であり、厚肉部材には底面エコーの検出精度の問題から適用できない。

組織対比法¹⁹⁾は析出物およびボイドのサイズ、分布といった性状を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡を用いて観察し、基準となる標準組織と対比することにより、顕微鏡観察、機械的損傷、析出物分布のそれぞれについて損傷程度を区分し、損傷区分とクリープ損傷を示すマスターカーブから総合的にクリープ損傷を評価する手法である。本手法は有意な組織変化を生じていても、ボイドが発生していなければクリープ損傷を生じているとは断定できない。逆に、ボイドが発生しているにもかかわらず、組織変化の度合いが小さければ総合評価により損傷を過小評価する可能性もある。

結晶粒変形法²⁰⁾は結晶粒の変形度合いをクリープ損傷の指標とする手法である。ボイドを生じにくい材料であり、結晶粒が一方向に顕著に伸びる場合には有効に適用できるが、それ以外の材料には適さない。

このように、それぞれの評価法には一長一短あるため、これらを併用して評価することが効果的である。加えて、従来手法にとらわれることなく、高精度な新しい余寿命評価法の開発が必要である。

表1-1 クリープ損傷の非破壊評価法

測定対象	評価法	文献
組織変化	硬さ法	9-12)
	電気抵抗法	10)
	炭化物組成測定法	13)
	析出物粒間距離法	14)
キャビティ, き裂	Aパラメータ法	15)
	ボイド面積率法	16), 17)
	超音波法	18)
組織変化, キャビティ, き裂	組織対比法	19)
変形量	結晶粒変形法	20)

1.3 本論文の構成

1.2 節の現状を踏まえ、本研究では耐熱材料の新しい余寿命診断技術の開発を行うため、高 Cr フェライト系耐熱鋼の母材および溶接継手、フェライト系耐熱ステンレス鋼、Ni 基合金のクリープ試験片に対して水素昇温脱離分析を行い、水素放出特性変化に基づいたクリープ損傷の検出・評価の可能性について検討を行った。上記の材料の結晶構造はそれぞれ、体心正方格子構造 (BCT)、体心立方格子構造 (BCC)、面心立方格子構造 (FCC) を有しており、代表的な耐熱材料の結晶構造を網羅している。また、水素の損傷検出機構を明らかにするために計算的手法を用いた理論的調査をおこなった。

本論文は全 8 章からなる。

第 1 章は序論であり、高温機器の余寿命評価の必要性および現状についてまとめている。

第 2 章は先進耐熱材料のクリープ余寿命評価技術の必要性および最新のクリープ損傷非破壊評価法について述べるとともに、水素をトレーサーとして用いた損傷評価の可能性についてまとめている。

第 3 章では、高 Cr フェライト系耐熱鋼 Gr.91 鋼の母材のクリープに伴う水素放出特性の変化、およびそれらに及ぼすクリープ試験条件の影響をより系統的に調査し、余寿命評価を行った結果を述べる。

第 4 章では、高 Cr フェライト系耐熱鋼溶接継手におけるクリープ損傷 (Type IV 損傷) 評価への水素昇温脱離分析法の適用性を検討するため、損傷度の異なる Gr.122 鋼溶接継手のクリープ中断材の水素放出曲線を測定し、寿命消費に伴う水素放出特性の変化を調査し、同一中断材より得られた SP クリープ試験の結果と比較した結果を述べる。

第 5 章では、フェライト系耐熱ステンレス鋼 18Cr-2.5Si 鋼のクリープと加熱時効に伴う水素放出特性の変化を調査し、損傷 (欠陥) に関与している水素のみの抽出を試み、余寿命評価を行った結果を述べる。

第 6 章では、Ni 基合金の Alloy617 および Fe-Ni 基合金の HR6W のクリープに伴う水素放出特性変化、および γ' 相の析出量・析出形態を変化させたモデル合金 Ni-20Cr-3Mo と、冷間圧延により転位密度を変化させたモデル合金 Ni-20Cr の水素放出特性の変化を系統的に調査した結果を述べる。

第 7 章では、水素による損傷検出機構の解明のために、第一原理計算を用いて鉄中のキャビティおよび空孔クラスターに対する水素の安定構造を調べ、ク

リーブ損傷も考慮に入れた新しい水素放出シミュレーションに関する基礎的検討を行った結果を述べる。

第8章は、本研究の結論である。

参考文献

- 1) 経済産業省・資源エネルギー庁: エネルギー白書2013, 第1部(2013), 8.
- 2) M. Takeyama: *Denki Seiko*, 83 (2012), 27.
- 3) Y. Sawaragi and F. Abe: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 51(2002), 701.
- 4) K. Fujiyama: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 58(2009), 443.
- 5) JSME Data Book: *Failure Analysis of Machines and Structures*, (1984), 211.
- 6) H. S. Fox: *Proc. Workshop on Rotor Forgings for Turbines and Generators*, (1981), 2-60.
- 7) John F. DeLong, S. Kihara, M. Nakashiro, R. Ishimoto, I. Kazitani: *The thermal and nuclear power*, 35(1984) 227.
- 8) 齊川孔志: 経済産業省九州産業保安監督部平成25年度 ボイラー・タービン主任技術者会議資料
- 9) T.Goto: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, 32 (1983), 563.
- 10) S. Kirihara: *The thermal and nuclear power*, 35 (1984), 955.
- 11) Y. Kadoya, Y. Hirakawa, H. Yoshida and K. Miyajima: *Tetsu-to-Hagane*, 92(2006), 97.
- 12) F. Masuyama: *Proceedings of the 49th Symposium on Strength of Materials at High Temperatures*, The Committee on High Temperature Strength of Materials, The Society of Materials Science, Japan, (2011), 90.
- 13) I. Nonaka: *JHPI*, 34(1996), 145.
- 14) N. Nishimura: *Mitsubishi Juko giho*, 37 (2000), 46.
- 15) T. Ikuno, K. Fukushima, T. Sumida and K. Yoshikawa: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.A*, 63(1997), 1213.
- 16) N. Miura and T. Ogata: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.A*, 59(1993), 2466.
- 17) Y. Kadoya and T. Goto: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 36(1987), 999.
- 18) S. Sakurai and H. Miyata: *J. High Press. Inst. Jpn.*, 27(1989), 32.

- 19) T. Sada: Mitsubishi Juko giho, 24(1987), 255.
- 20) Y. Sakaguchi: The thermal and nuclear power, 39 (1988), 653.

第 2 章 先進耐熱材料のクリープ余寿命評価技術の必要性と最新のクリープ損傷非破壊評価法

2.1 先進耐熱材料のクリープ余寿命評価技術の必要性

2.1.1 高 Cr フェライト系耐熱鋼

近年、地球環境保全や省エネの観点より、火力発電プラントにおける熱効率向上を目的とした蒸気あるいは燃焼ガスの高温・高圧化が進められていることを 1 章で述べた。このような先進プラントの蒸気配管に用いられる高 Cr フェライト系耐熱鋼はラスマルテンサイト組織を有しており、微細なラス、ラスの集合体であるブロック、複数個のブロックから成るパケット、そして最も大きな組織である旧 γ 結晶粒から構成されている¹⁾。本鋼種は、各々の粒界強化に加えて、W や Mo による固溶強化、MX 炭窒化物や Laves 相などの金属間化合物による分散強化あるいは析出強化によってマトリックスが強化されており、その緻密かつ複雑なナノ・マイクロ組織により優れた高温強度を実現している²⁻⁴⁾。しかしながら、様々な組織因子が階層的に幾重にも重畳しているため、損傷・劣化メカニズムに関する詳細は未だ不明確であり、それを非破壊的に計測・評価する技術も確立されていないのが現状である。また、本鋼種では、溶接時の熱履歴により形成される溶接熱影響部の細粒域 (FGHAZ: Fine Grained Heat Affected Zone) において、早期にき裂が発生し破断に至る不具合 (Type IV 損傷) が世界的に大きな問題となっている⁵⁾⁹⁾。プラントにおける本鋼種使用部位の安全な運用、保守管理のためには溶接部を主体とした余寿命診断技術の開発が不可欠である。

2.1.2 フェライト系耐熱ステンレス鋼

フェライト系耐熱ステンレス鋼は耐食性や耐酸化性に優れ、熱膨張係数が小さく優れた耐熱疲労性を有しており、化学装置や自動車排気系などに多用されている^{10,11)}。また、近年高温強度の向上も図られており、クリープ特性が重要となる高温部位への適用も期待されている。しかし、当該鋼種のクリープ劣化・損傷挙動に関するデータや知見は必ずしも十分ではなく、長期健全性や余寿命を正確に評価する技術の開発が求められている。

2.1.3 A-USC 用ニッケル基合金

火力発電プラントでは、蒸気条件を 600 °C から 700 °C に引き上げ、発電効率を 42% から 46% に向上させる先進超超臨界初発電 (A-USC) プラントの開発が進められていることを 1 章で述べた。A-USC プラントでは過熱管、主蒸気管、タービンロータなどといった部材に 700 °C /10 万時間クリープ破断強度として 100MPa 以上が望まれており、候補材として Ni 基合金、Fe-Ni 基合金があげられている^{12,13)}。しかし、本鋼種への余寿命診断技術は未だ開発されていない。

2.2 最新のクリープ損傷非破壊評価法

2.2.1 EBSD法

EBSD (後方散乱電子線解析) 法¹⁴⁻¹⁹⁾はEBSD解析により得られるKAM値やGAM値を用いて評価を行う手法である。図2-1¹⁴⁾にKAM値の定義を示す。KAM値とは同一結晶粒内の評価対象ピクセル (E) に隣接する6ピクセル間の方位差の平均値である。また、GAM値とは、KAM値の粒内全域にわたる平均値であり、1結晶粒につき、1つの値をとる。図2-2¹⁵⁾にオーステナイト系ステンレス鋼SUS304HTBと高Crフェライト系耐熱鋼Mod.9 Cr鋼の未使用材およびクリープ損傷材のKAMマップを示す。SUS304HTBでは初期にほとんどKAM値の分布は認められず、クリープの進行に伴い、KAM値の高い部分 (図中着色) が粒界近傍から広がっている。一方、Mod.9 Cr鋼は初期にKAM値の高い部分が粒内に分布し、寿命消費に伴い消失するとともに、境界線で囲まれた粒が粗大化している。

図2-3¹⁶⁾はオーステナイト系ステンレス鋼SUS316のGAM変化量とクリープ曲線を比較したものである。破断時を除き、両者の一致が見られる。

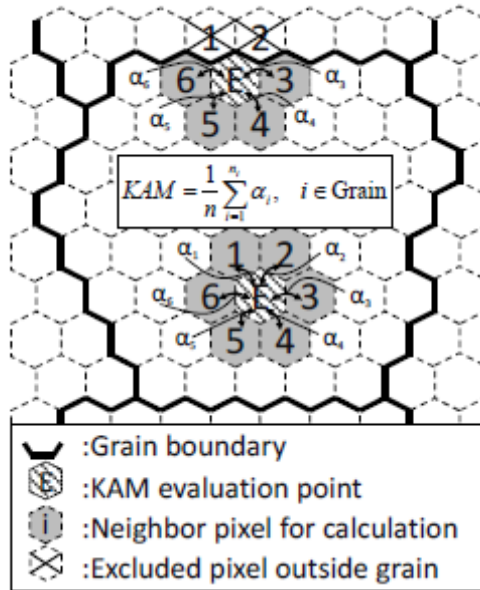


図2-1 KAM値の定義¹⁴⁾

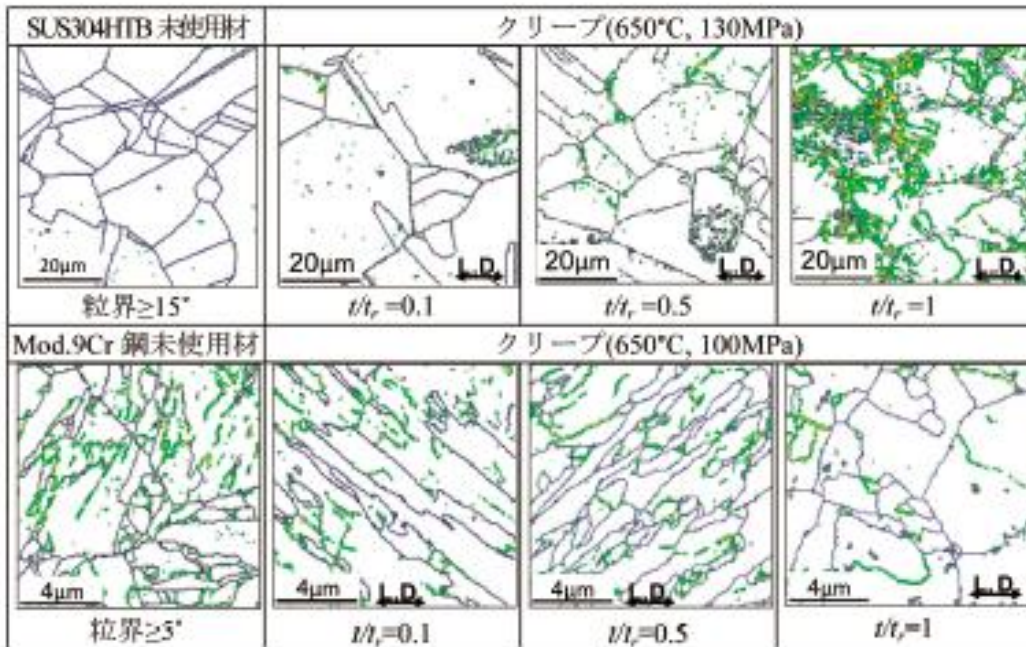


図2-2 クリープに伴うKAM値の変化¹⁵⁾

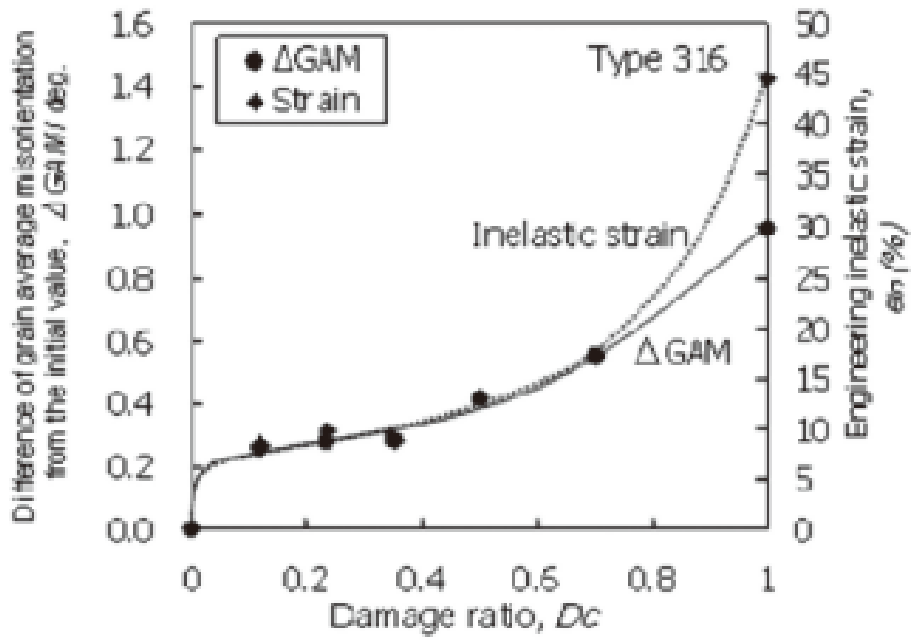


図2-3 GAM変化量とクリープ曲線の比較¹⁶⁾

2.2.2 EMAR法

EMAR（電磁超音波共鳴）法²⁰⁻²⁶は非接触で超音波を送受信できる電磁超音波センサ（EMAT）を用いて、金属内に超音波共鳴を発生させ、その共鳴スペクトルから評価する手法である。非接触であるため、従来の超音波法と異なり、評価部位の研磨が必要ではなく、簡便かつ迅速に測定可能である。図2-4²⁰はNi基耐熱合金ワスパロイのクリープに伴う減衰係数の変化を推定寿命消費率で整理した結果である。寿命消費率の推定は修正 θ 法²⁷および破断パラメータ P_a ²⁸を用いて行っている。減衰係数は寿命の30%でピークを示し、その後減少し、ほぼ一定となった。

2.2.3 電気化学的手法

電気化学的手法^{29,30}はクリープに伴う析出物性状変化をアノード分極特性変化によりとらえ、評価する手法である。図2-5²⁹はタービン用12%Crフェライト系耐熱鋼のケーシング鋼の焼戻しまま材、クリープ損傷材より計測されたアノード分極曲線である。クリープの進行に伴い、ピーク電位は貴側にシフトし、ピーク高さは高くなっている。

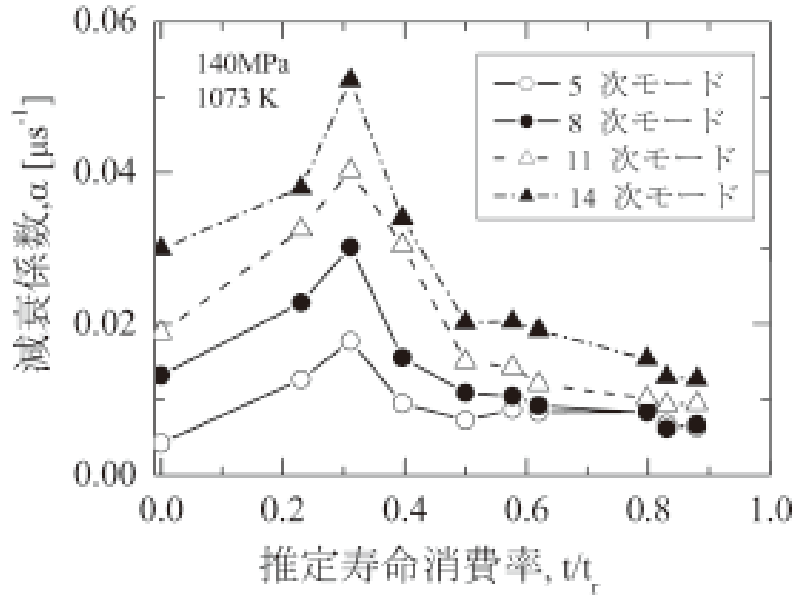


図2-4 ワスパロイのクリープに伴う減衰係数の変化²⁰⁾

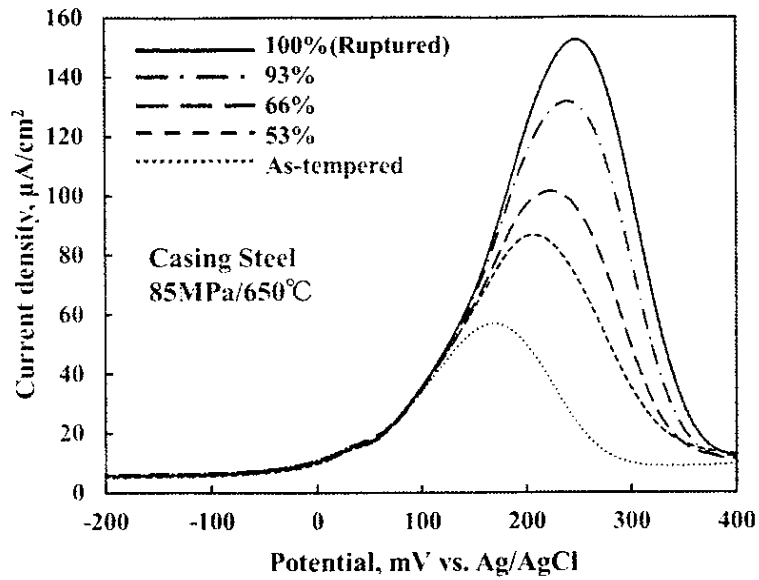


図2-5 クリープに伴うアノード分極曲線の変化²⁹⁾

2.3 水素をトレーサーとして用いた損傷評価の可能性

材料中に水素を吸蔵させると、水素は空孔、転位といったマイクロ組織、キャビティなどの欠陥にトラップ（捕獲）されることが知られている³¹⁻³⁵。各種格子欠陥を含んだ実用金属材料は、複数種の水素トラップサイトが存在している。また、各トラップサイトと水素との結合エネルギーはそれぞれ異なる。表2-1, 2-2にそれぞれBCC金属とFCC金属における各トラップサイトと水素との結合エネルギーを示す³²。水素を固溶した金属を昇温すると、水素は材料中から放出される。各トラップサイトと水素の結合エネルギーは異なるため、放出される温度域も異なる。我々が計測できるのは各トラップサイトからの水素放出の合計であるが、クリープなどにより析出物、転位といったマイクロ組織やキャビティといった欠陥の性状が変化すれば計測される水素放出曲線の変化として観測することが可能である。すなわち、水素をトレーサーとして材料内部のマイクロ組織変化、欠陥の情報を取得することができるということを意味している。

我々の研究グループでは、高Crフェライト系耐熱鋼Gr.91鋼のクリープに伴う水素放出特性の変化に関する基礎的知見を得ることを目的として、試験条件の異なる4種類のクリープ破断材のゲージ部およびグリップ部の水素チャージ後の水素放出曲線を昇温脱離分析法により測定した³⁶。水素昇温脱離分析法は、水素を含有したサンプルを昇温し、加熱温度と水素放出速度の関係から材料中の水素の存在状態を評価する技術である¹⁰。水素昇温脱離分析に用いる、昇温加熱機構付きガスクロマトグラフの外観を図2-6に示す。図2-7はクリープ破断材のグリップ部、すなわち加熱時効材と焼戻しまま材より計測された水素放出曲線である。加熱時効に伴う明瞭な水素放出曲線の変化は見られず、加熱時効によるマイクロ組織変化が水素放出特性に及ぼす影響はほとんどないことが分かった。図2-8はクリープ破断材のゲージ部および焼戻しまま材より計測された水素放出曲線である。クリープの進行に伴い、ピーク高さは高く、ピーク温度は高温側へシフトしていた。以上の結果から、水素放出特性の変化はクリープ損傷を反映している事が明らかとなった。

そこで本研究では水素放出特性変化に基づいた耐熱材料の新しい余寿命診断技術の開発を行うため、高Crフェライト系耐熱鋼の母材および溶接継手、フェライト系耐熱ステンレス鋼、Ni基合金のクリープ試験片に対して水素昇温脱離分析を行い、水素放出特性変化に基づいたクリープ損傷の検出・評価の可能性について検討およ

び, 水素による損傷検出機構を明らかにするために第一原理計算, 反応速度論を用いた理論的調査を行った.

表2-1 BCC金属の各トラップサイトと水素の結合エネルギー³²⁾

Trap sites	Binding energies(kJ/mol)
H-elastic field around dislocation	0~20
H-dislocation core	58.6
H-vacancy	41,61,45
H-Fe ₃ C interface	19
H-strained Fe ₃ C interface	>84

表2-2 FCC金属の各トラップサイトと水素の結合エネルギー³²⁾

Trap sites	Binding energies(kJ/mol)
H-dislocation	<9.7,13.5
H-grain boundary	0
H-coherent precipitates	9.7~14.5
H-inherent oxide	28.9



図2-6 昇温加熱機構付きガスクロマトグラフ

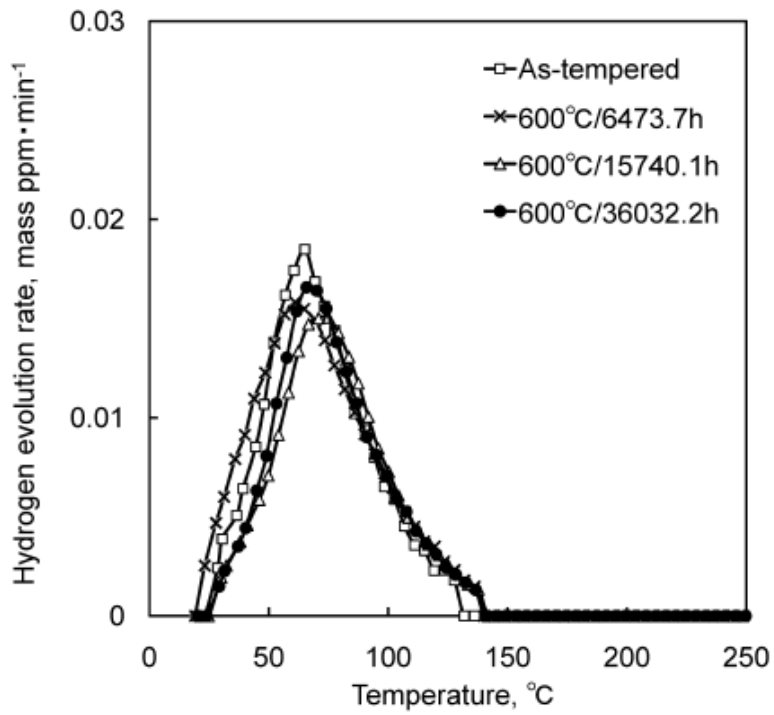


図2-7 Gr.91鋼の加熱時効に伴う水素放出曲線の変化³⁶⁾

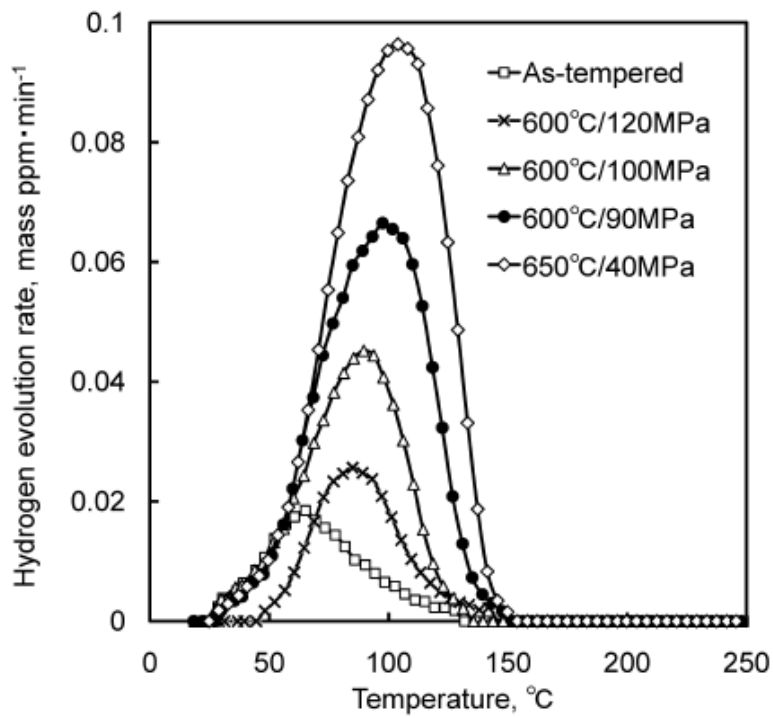


図2-8 Gr.91鋼のクリープに伴う水素放出曲線の変化³⁶⁾

参考文献

- 1) K. Maruyama, K. Sawada and J. Koike: ISIJ Int., 41(2001), 641.
- 2) K. Sawada, M. Takeda, K. Maruyama, R. Ishii, M. Yamada, Y. Nagae and R. Komine: Mater. Sci. Eng. A, 267(1999), 19.
- 3) K. Sawada, K. Kimura and F. Abe: Mater. Sci. Eng. A, 358(2003), 52.
- 4) H. Hayakawa, D. Terada, F. Yoshida, H. Nakashima and Y. Gotou: Tetsu- to-Hagane, 89(2003), 1076.
- 5) F. Masuyama: Int. J. Pres. Ves. Pip., 83(2006), 819.
- 6) Y. Hasegawa, T. Muraki and M. Ohgami: Tetsu-to-Hagane, 92(2006), 609.
- 7) F. Abe, M. Tabuchi, S. Tsukamoto and T. Shirane: Int. J. Pres. Ves. Pip., 87(2010), 598.
- 8) H. Hongo, M. Tabuchi and T. Watanabe: J. Soc. Mater. Sci., Jpn., 60(2011), 116.
- 9) J. Parker: Mater. Sci. Eng. A, 578(2013), 430.
- 10) Y. Inoue and M. Kikuchi: Shinnittetsu giho, 378(2003), 55.
- 11) K. Omura, S. Kunilka and M. Furukawa: Shinnittetsu giho, 389(2009), 9.
- 12) RITE - 尼崎第 5 研究室 “京都議定書目標達成産業技術開発促進事業 技術開発終了報告書”, (2007), 1
- 13) H. Semba, H. Okada, T. Hamaguchi, S. Ishikawa and M. Yoshizawa: Shinnittetsu giho, 397(2013), 71.
- 14) K. Fujiyama, K. Harada, A. Ogawa and H. Kimachi: J. Soc. Mater. Sci., Jpn., 64(2015), 88.
- 15) K. Fujiyama, H. Kimachi, Y. Watanabe, K. Hijikuro and T. Tsuboi: Strength, Fracture and Complexity, 7(2011), 123-135.
- 16) R. Yoda, T. Yokomaku and N. Tsuji: Mater. Charact., Vol.61, pp.913-922 (2010).
- 17) R. Takaku, D. Saito and Y. Yoshioka: Testu-to-Hagane, Vol.95, No.2, pp.154-160 (2009).
- 18) D. Kobayashi, M. Miyabe, Y. Kagiya, Y. Nagumo, R. Sugiura, T. Miyazaki and A. T. Yokobori Jr: Strength, Fracture and complexity, Vol.7, pp.157-167 (2011).
- 19) K. Fujiyama, A. Ogawa, K. Harada and H. Kimachi: J. Soc. Mater. Sci., Jpn., 64(2015), 94.
- 20) T. Ohtani, H. Ogi and M. Hirao: J. Soc. Mater. Sci., Jpn., 53(2004), 692.

- 21) T. Ohtani, H. Ogi and M. Hirao: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.A*, 67(2001), 454.
- 22) T. Ohtani, H. Ogi and M. Hirao: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 51(2002), 195.
- 23) T. Ohtani and K. Takei: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 54(2005), 607.
- 24) T. Ohtani, H. Ogi and M. Hirao: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 55(2006), 416.
- 25) T. Ohtani: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 56(2007), 114.
- 26) T. Ohtani, T. Honma, Y. Ishii, M. Tabuchi, H. Hongo and M. Hirao: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 64(2015), 80.
- 27) K. Maruyama, C. Harada and H. Oikawa: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 34(1985), 1289.
- 28) K. Maruyama and H. Oikawa: *J. Press. Vess-T. ASME*, 109(1987), 142.
- 29) T. Miura, S. Komazaki and T. Mitsueda: *Proceedings of the 51th Symposium on Strength of Materials at High Temperatures, The Committee on High Temperature Strength of Materials, The Society of Materials Science, Japan, (2013), 77.*
- 30) Y. Abe, S. Komazaki and T. Mitsueda: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 60(2011), 124.
- 31) J. P. Hirth: *Metall. Mater. Trans.A*, 11(1980), 861.
- 32) K. Takai: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.A*, 70(2004), 1027.
- 33) M. Nagumo: *Zairyo-to-Kankyo*, 54(2005), 251.
- 34) R. Valentini, A. Solina, S. Matera and P. De Gregorio: *Metall. Mater. Trans.A*, 27(1996), 3773.
- 35) T. Tsuchida, T. Hara and K. Tsuzaki: *Tetsu-to-Hagane*, 88(2002), 771.
- 36) S. Komazaki, T. Honda, T. Sakamura, K. Sawada, K. Kimura and Y. Kohno: *Tetsu-to-Hagane*, 96(2010), 614.

第3章 高Crフェライト系耐熱鋼母材部のクリープ余寿命評価

3.1 はじめに

近年、地球環境保全や省エネの観点より、火力発電プラントにおける熱効率向上を目的とした蒸気あるいは燃焼ガスの高温・高圧化が進められている。このような先進プラントの蒸気配管に用いられる高Crフェライト系耐熱鋼はラスマルテンサイト組織を有しており、微細なラス、ラスの集合体であるブロック、複数個のブロックから成るパケット、そして最も大きな組織である旧 γ 結晶粒から構成されている¹⁾。本鋼種は、各々の粒界強化に加えて、WやMoによる固溶強化、MX炭窒化物やLaves相などの金属間化合物による分散強化あるいは析出強化によってマトリックスが強化されており、その緻密かつ複雑なナノ・マイクロ組織により優れた高温強度を実現している²⁻⁴⁾。しかしながら、様々な組織因子が階層的に幾重にも重畳しているため、損傷・劣化メカニズムに関する詳細は未だ不明確であり、それを非破壊的に計測・評価する技術も確立されていないのが現状である。

一方、我々の研究グループでは、高Crフェライト系耐熱鋼Gr.91鋼のクリープに伴う水素放出特性の変化に関する基礎的知見を得ることを目的として、試験条件の異なる4種類のクリープ破断材のゲージ部およびグリッパ部の水素チャージ後の水素放出曲線を昇温脱離分析法により測定した⁵⁾。その結果、水素チャージ後の水素放出特性は、加熱時効の影響をまったく受けないものの、クリープ現象によって変化し、水素放出量は破断時間の延長とともに増大することが明らかとなった。本研究では、種々の試験条件下で作製したクリープ中断材を用い、クリープの進行（クリープ寿命消費）に伴う水素放出特性の変化、さらには、それらに及ぼすクリープ試験条件の影響をより系統的に調査し、水素放出特性変化に基づいたクリープ余寿命評価の可能性について検討した。

3.2 供試材および実験方法

供試材として、高Crフェライト系耐熱鋼の代表的鋼種であるGr.91鋼を用いた。化学組成を表3-1に示す。表3-2に示すよう温度、応力下でクリープ試験を行い、様々な時間で試験を途中止めし、クリープ破断材に加え、種々の異なる損傷度を有するクリープ中断材を作製した。

クリープ中断材および破断材の平行部より負荷応力軸と平行に 6.0×9.0×0.5t

mm³ の薄板試験片を切り出し、水素昇温脱離分析用試料とした。試験片厚さは水素放出特性に大きく影響するため、板厚は±0.005 mm の精度で調整した。試料表面は耐水研磨紙#2400 仕上げとした。

試料への水素添加は、触媒毒として NH₄SCN を 0.5 mass% 添加した 0.1 mol/L NaOH 水溶液中（液温：30°C）にて、電流密度：5 mA/cm²，チャージ時間：4 h の条件下にて陰極電解法によって行った。水素チャージ後アセトンにて脱脂洗浄し、水素吸蔵後の試験片の質量を計測した後、昇温加熱機構付きガスクロマトグラフを用いて水素放出曲線を測定した。なお、水素チャージ終了から分析までの時間は 5 min と統一した。キャリアガスとしてアルゴン（1.2×10⁻⁵ m³/min）を用い、昇温速度：100°C/h，測定温度範囲：室温～270°Cのもと、放出された水素の量を 5 min に一度の間隔でガスクロマトグラフにより計測した。単位時間当たりの水素放出量を試験片質量で除して水素放出速度を算出し、水素放出曲線を求めた。

表3-1 供試材の化学組成

Cr	Si	Mn	V	Mo	N	C	P	S	Nb	Ti	Al
8.28	0.26	0.44	0.2	0.88	0.044	0.09	0.014	0.0006	0.068	0.008	0.01

表3-2 クリープ試験条件

Stress, MPa	Temp., °C	Time, h	Creep life fraction, %
40	700	358	12
		700	24
		1050	36
		2000	68
		2922.4	100
50	700	200	18
		568	52
		856	79
		1083.4	100
60	675	504	19
		1602	62
		2587	100
75	650	3627.6	100
90	625	2000	22
		4000	44
		6000	66
		9117.5	100
90	650	198	21
		390	42
		558	60
		929.7	100
110	650	70	43
		105	64
		139.2	85
		163.6	100
115	625	177	19
		369	39
		550	58
		954.8	100

3.3 実験結果および考察

3.3.1 クリープに伴うマイクロ組織と硬さの変化

焼戻しまま材および40 MPa/700°Cクリープ破断材の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図3-1に示す。焼戻しまま材では明瞭なブロック、パケットが見られ、典型的な焼戻しマルテンサイト組織を有していたのに対し、クリープ破断材ではそれが見られなくなっていた。また、クリープに伴う析出物の粗大化も見られた。

図3-2は40 MPa/700°Cクリープ破断材のSEMによるキャビティ観察結果である。キャビティは粒界および粒内に見られた。

各クリープ損傷材のビッカース硬さをLarson-Millerパラメータ (LMP) で整理した結果を図3-3である。試験条件によらず、クリープの進行に伴い、硬さの低下が見られた。

3.3.2 クリープに伴う水素放出曲線の変化

焼戻しまま材および40 MPa/700°Cのクリープ損傷材にて計測された水素放出曲線を図3-4に示す。測定はすべてのクリープ損傷材に対して2回ずつ行われ、図3-4にはそれら測定結果がすべてプロットされている。同図より、いずれのクリープ損傷材においても測定結果の再現性が良好であった。

焼戻しまま材の水素放出曲線のピークが50°C近傍にあるのに対して、クリープ損傷材のピーク温度は高温側に幾分シフトしており、損傷度(クリープ寿命比 t/t_f)の増大とともに顕著となっていた。また、クリープ破断材では、焼戻しまま材のピーク値が0.025 mass ppm/minであるのに対して、その値は0.75~0.8 mass ppm/minと30倍程度にまで増加した。このような水素放出曲線(水素放出特性)の変化は、クリープに伴う水素トラップサイトの増加あるいは水素との結合エネルギーがより高いトラップサイトの新たな形成を示唆している。

3.3.3 クリープに伴う水素放出量の変化

放出された水素の量 C_H のLMPに対する片対数プロットを、図3-5に示す。 C_H およびその変化はクリープ試験条件に依存して大きく異なるものの、いずれの場合もLMPの増加とともに単調に増えていた。クリープ破断材で計測された C_H (図中、*印が付いても)とLMPの関係(図中、実線)を求めたところ、次式のようになった。

$$\log C_H = 0.39LMP - 13.4 \quad (3-1)$$

これは、ある種の破壊基準であり、 C_H がこれ以下であれば ($\log C_H < 0.39 LMP - 13.4$) 破断しないが、損傷が蓄積し C_H がこのラインに達すると ($\log C_H \geq 0.39 LMP - 13.4$) 破断することを意味している。

C_H をクリープ寿命比 (t/t_r) に対してプロットしたものを図3-6に示す。 t/t_r の増加と共に C_H が増えていく傾向は一致しているものの、その上昇率はクリープ試験条件に依存し大きく異なった。 応力のみに着目すると、応力が低下するにつれて C_H は増加し上昇率も増える傾向にあった。

3.3.4 水素放出特性変化の要因

図3-7は40 MPa/700 °Cクリープ破断材の平行部とグリップ部、いわゆる加熱時効材と焼戻しまま材にて計測された水素放出曲線である。 水素放出特性が破断材平行部と新材では大きく異なっているのに対し、破断材グリップ部と焼戻しまま材ではそれほど違いは見られなかった。

既報⁵⁾において、1050 °C、30 min/ACの再焼きならし前後の90 MPa/700 °Cクリープ破断材の平行部とグリップ部（加熱時効材）、焼戻しまま材にて計測された水素放出曲線を、図3-8に示す。 再焼ならしにより焼戻しまま材と加熱時効材の水素放出曲線は一致しているが、クリープ破断材のそれは一致しなかった。

図3-9⁵⁾は再焼ならし前後の90 MPa/700 °Cクリープ破断材の平行部と焼戻しまま材のSEM像である。 クリープ破断材では再焼ならし後もキャビティが消失せず、観察された。

これらの結果から、水素放出特性変化は加熱時効のマイクロ組織変化ではなく、クリープ損傷を反映していると考えられる。

3.3.5 キャビティ成長則に基づいたパラメータの導出

CaneとGreenwood⁶⁾は純鉄においてクリープにより形成されるキャビティのサイズが試験応力によらず $\sigma^{1.5} t^{0.5}$ （ここで、 σ ：応力、 t ：時間）で整理できると報告している。 図3-10は C_H を $\sigma^{1.5} t^{0.5}$ で整理したものである。 両者の関係に応力依存性は見られず、温度のみで良好に整理できているのがわかる。 この結果も水素放出特性の変化がキャビティ発生・成長挙動を反映していることを示唆している。 本研究では、水素放出特性の変化がキャビティの発生・成長挙動を反映

しているものと仮定し、 C_H を整理するための新たなパラメータの導出を検討した。

これまで、粒界キャビティが $t^{0.5}\sigma^{1.5}$ （ここで、 t ：時間、 σ ：応力）に比例して成長することが報告されており⁷⁾、さらには、その成長機構に応じていくつかのキャビティ成長速度式が提案されている。例えば、粒界拡散律速の場合、次式のようなになる。

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{a_1 D_{gb} \delta_{gb} \Omega \sigma}{k_b T r_c^2} \quad (3-2)$$

ここで、 r_c ：粒界キャビティの半径、 D_{gb} ：粒界拡散係数、 δ_{gb} ：粒界厚さ、 a_1 ：キャビティ形状に依存した定数、 Ω ：原子の体積、 k_b ：ボルツマン係数、 T ：絶対温度である。この式を積分すると次のようになる。

$$r_c = \left(\frac{3a_1 D_{gb} \delta_{gb} \Omega \sigma t}{k_b T} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3-3)$$

すなわち、キャビティのサイズは $t^{1/3} \sigma^{1/3} T^{1/3}$ に比例することになる。同様に、粒界キャビティの拘束成長および粒内クリープ変形に律速される粒内キャビティの成長挙動は、それぞれ $t^{1/3} \sigma^{n/3} T^{1/3}$ および $t^{1/2} \sigma^{n/2} T^{1/2}$ に比例する（ここで、 n ：応力指数）。もっとも、拡散係数も温度の関数であることから、厳密にはその温度依存性はもう少し複雑になる。 t 、 σ 、 T の指数 a 、 b 、 c をみると、いずれの場合も $a>0$ 、 $b>0$ 、 $c<0$ であり、キャビティサイズが試験時間と応力に比例し、温度に反比例することがわかる。

今回のクリープにおけるキャビティ成長機構については未だ詳細な検討を行っていないが、いずれにせよ、キャビティの発生・成長挙動と密接に関係している水素放出量 C_H も、 $t^a \sigma^b T^c$ というかたちのパラメータで整理できるものと思われる。一方、応力と破断時間(t_r)の間には、次のような関係が成り立つことが知られている。

$$\frac{1}{t_r} = \alpha \sigma^n \quad (3-4)$$

ここで、 α は定数である。この関係を加味すると、 $t^a \sigma^b T^c$ は $(t/t_r)^a \sigma^B T^c$ と書き直することができる。ただし、 $B=b-an$ である。厳密には t_r の温度依存性も反映させ

べきではあるが、本研究では、 $(t/t_r)^a \sigma^B T^c$ に対して、 C_H を良好に整理できるような a , B , c の各値を求めてみた。その結果、 $a=2$, $B=-0.5$, $c=-2$, すなわち“(t/t_r)² $\sigma^{-0.5} T^2$ ” というパラメータを用いれば、 C_H を上手く整理できることがわかった。本パラメータ（以降、 Y_H パラメータとする）に対して C_H をプロットしたものが図3-11であり、両者の関係を求めた結果、次のような近似式で表わすことができた。

$$C_H = 761Y_H^2 + 47.8Y_H^2 + 0.9 \quad (3-5)$$

多少ばらつきはあるものの、図3-11には試験条件にあまり依存しない良好な関係が認められる。 Y_H パラメータが 10^2 よりも大きくなると C_H が急激に増加するのがわかる。また、キャビティサイズ (r_c) とは異なり、 $B<0$ となるため、 C_H は応力に反比例し、低応力ほど C_H は大きくなることになる。これは、 t を t/t_r に置き換えたためである。

3.3.6 水素放出量を用いた余寿命評価および強度予測

式(5)をマスターカーブとして用い、応力と温度が既知であるとして、 C_H よりクリープ破断時間 (t_r) の推定をおこなった。推定した t_r と実際の t_r の比 t/t_r を、測定に供したクリープ中断材の寿命比に対してプロットしたものが図3-12である。90~115 MPaといった高応力データ (□, ◇, △, ○) の推定精度はあまり良くないものの、40~75 MPaの低応力データ (■, ◆, ▲, ●) はその多くがFactor of 1.2 (図中、破線) の精度で予測できており、高応力データに比べ予測精度が優れているのがわかる。また、20%といった低寿命比時でも予測も可能である。

一方、実際の構造物の余寿命評価を行う際にはその対象部位の温度、応力等の情報が必要不可欠である。そこで本研究では C_H による応力と温度の推定についても検討を行った。図3-5より、 $\log C_H$ とLMPの関係は応力低下に伴い、ほぼ平行に高LMPへシフトしていた。その応力依存性を加味して、幾何学的処理を行った。図3-13を用いてその方法を述べる。各試験応力ごとにクリープ損傷材より計測された C_H の延長線と新材の C_H との交点のLMPを求め、 LMP_i とした。 LMP_i と応力との関係が図3-14である。両者の関係式を求めたところ、次式となった。

$$LMP_i = -0.0377\sigma + 38.8 \quad (3-6)$$

この関係式でLMPを除いたパラメータで C_H を整理したものを図3-15に示す。 C_H を

応力に依存することなく比較的良好に整理できた。両者の関係は次式となった。

$$C_H = 817 \left(\frac{LMP}{LMP_1} \right)^2 - 1617 \left(\frac{LMP}{LMP_1} \right) + 800 \quad (3-7)$$

温度が既知であればこの関係を用いることにより対象部位の負荷応力の推定が可能であることを意味している。また逆に、応力が既知であればこの関係を用いることにより対象部位の温度の推定が可能である。

式(3-7)をマスターカーブに用い、温度を既知として負荷応力を予測した。その結果を図3-16に示す。温度が既知ならば、負荷応力を $\pm 10\text{MPa}$ （図中、破線）の精度で予測可能であった。また、この予測した応力をもとに、式(3-5)をマスターカーブとして用い、余寿命評価を行った結果を図3-17に示す。図3-12と同様に高応力データの余寿命の予測精度はあまり良くないが、低応力データはFactor of 1.2（図中、破線）程度の精度で予測可能であった。

さらに、式(3-7)をマスターカーブに用い、応力を既知として温度を予測した結果を図3-18に示す。応力が既知ならば、温度を $\pm 10^\circ\text{C}$ （図中、破線）の精度で予測可能であった。また、予測した温度をもとに、式(3-5)をマスターカーブとして用い、余寿命評価を行った結果を図3-19に示す。こちらも、図3-12と同様に高応力データの余寿命の予測精度はあまり良くないが、低応力データはFactor of 1.2（図中、破線）程度の精度で予測できていた。

低応力データのほうが強度、寿命予測の精度がよい理由として、損傷あるいは破壊のメカニズムが関係しているように思われる。一般的に高温で材料は低応力で長時間使用されたものほどより脆性的な破壊形態を示す。そのため、キャビティ発生・成長挙動を検出している本手法は低応力長時間ほど評価精度が高いことは必然的なものであるといえる。水素は図3-2に示したような比較的大きな欠陥を拾っている可能性もあるが、比較的高応力短時間で破断するクリープ試験片においても水素放出特性が変化することを考慮すると、SEMや光学顕微鏡で観察されるような大きな欠陥だけではなく、SEMや光学顕微鏡で観察できない、損傷の初期段階、すなわち、損傷の芽の発生・成長過程も水素放出特性が反映していると考えられる。

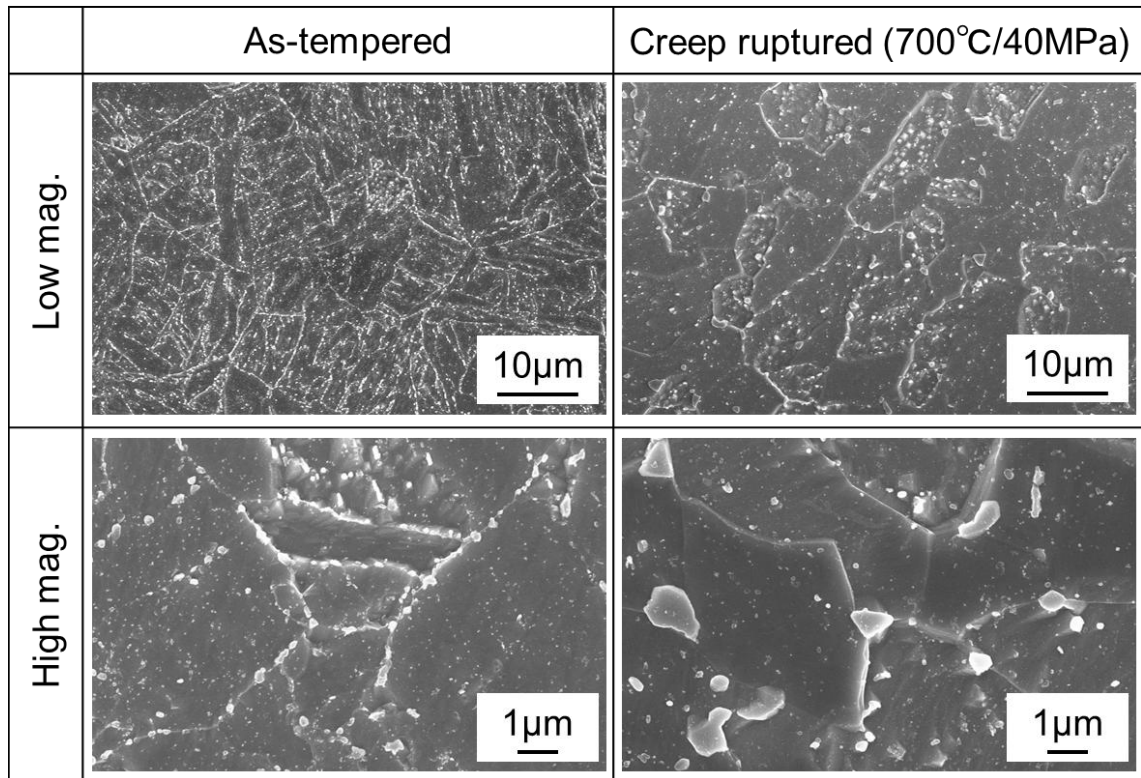


図3-1 クリープに伴うマイクロ組織の変化

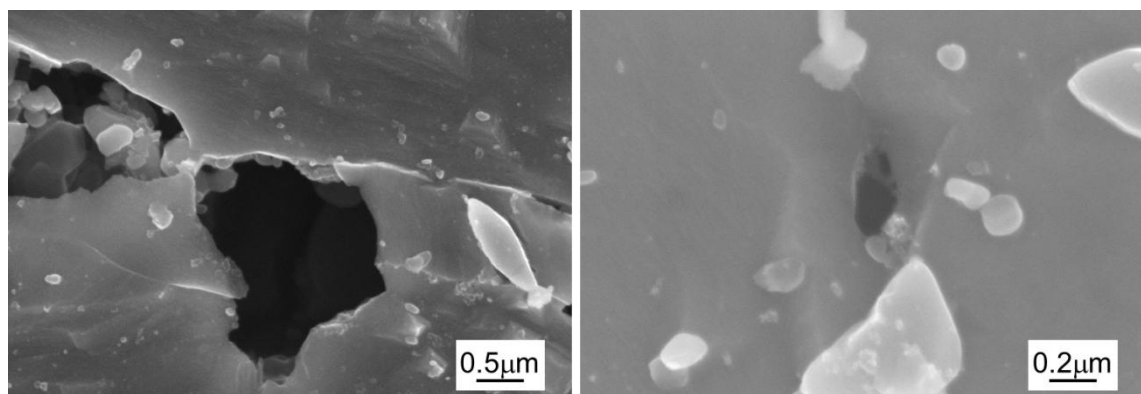


図3-2 40 MPa/700°Cクリープ破断材のキャビティ観察結果

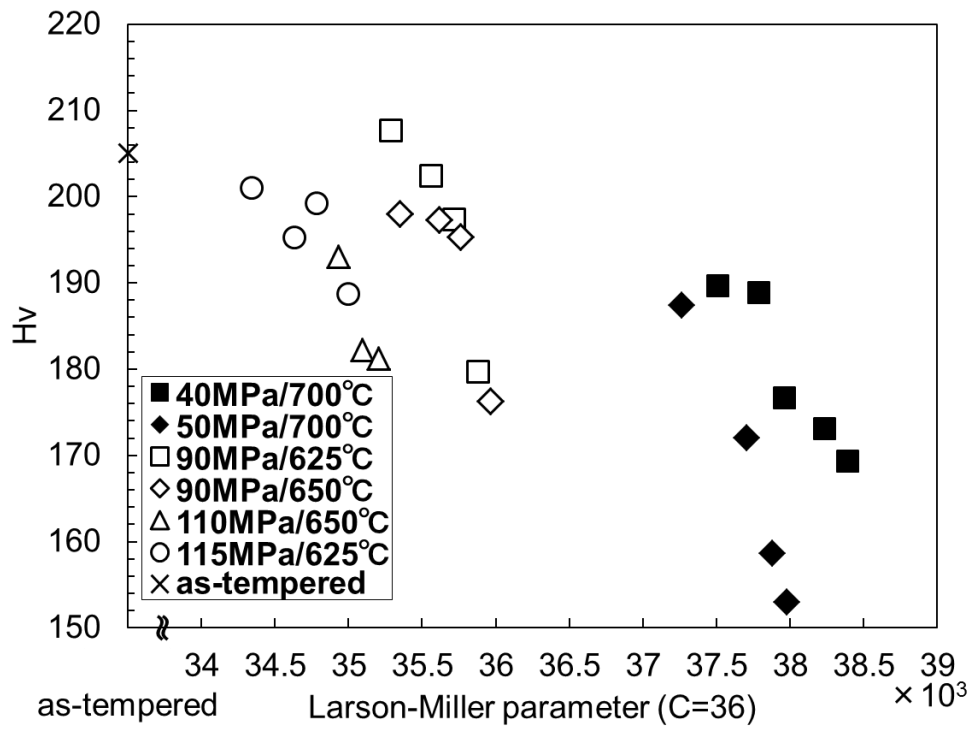


図3-3 クリープに伴うビッカース硬さの変化

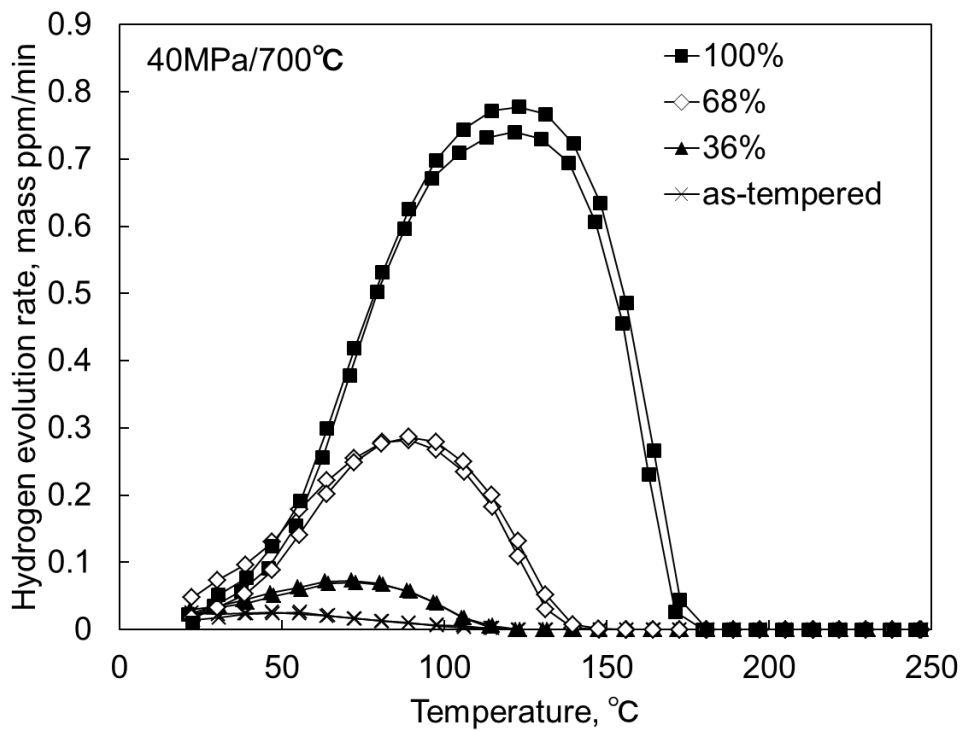


図3-4 クリープに伴う水素放出曲線の変化

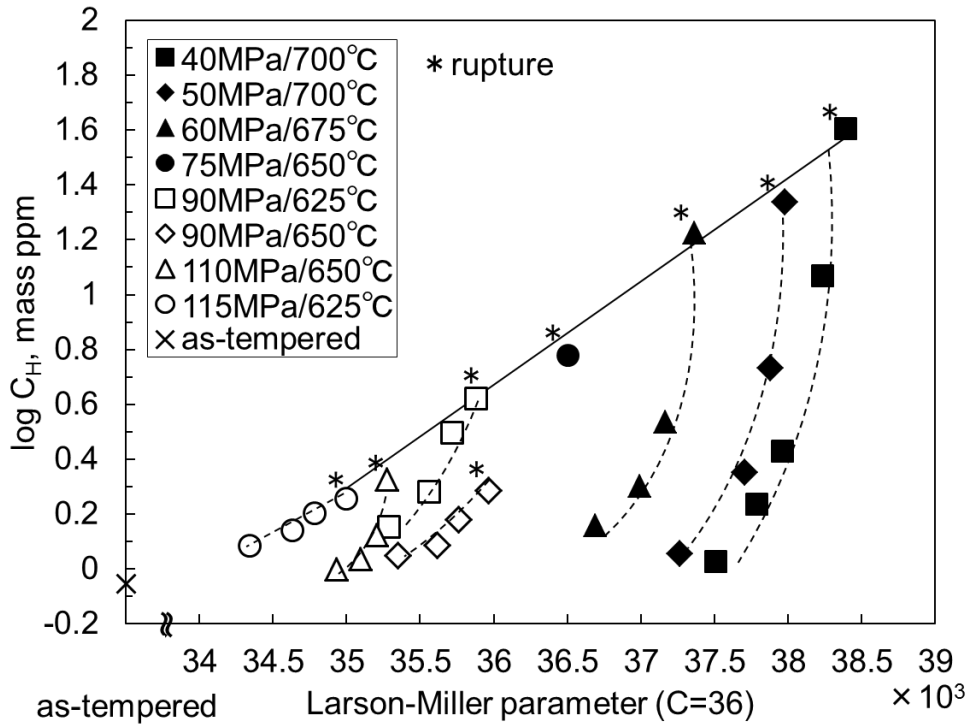


図3-5 水素放出量とLarson-Miller parameterの関係

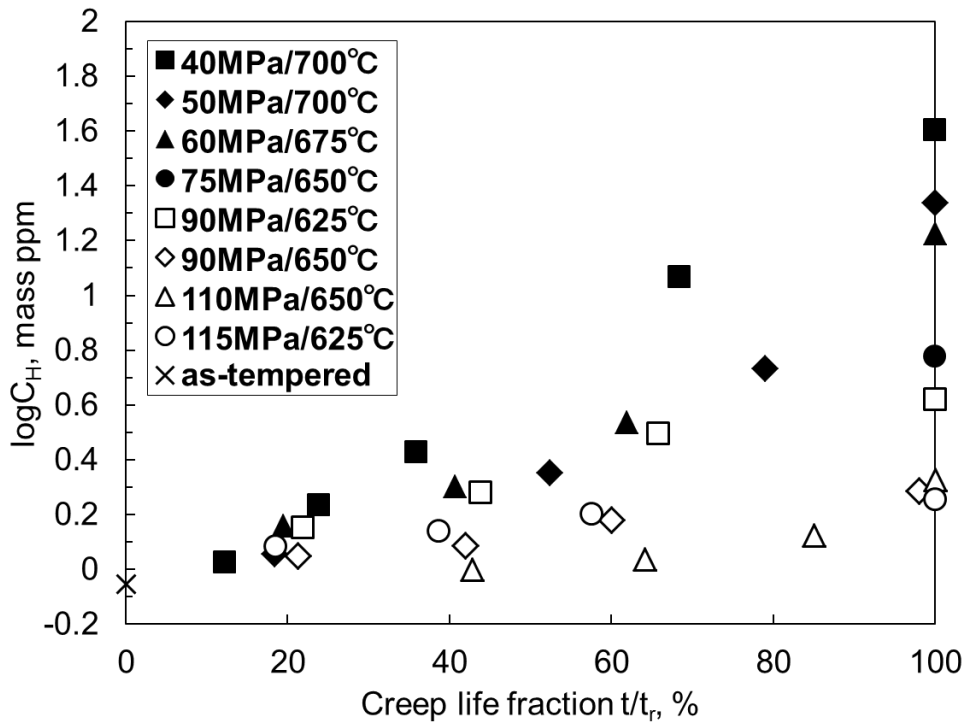


図3-6 水素放出量とクリープ寿命比の関係

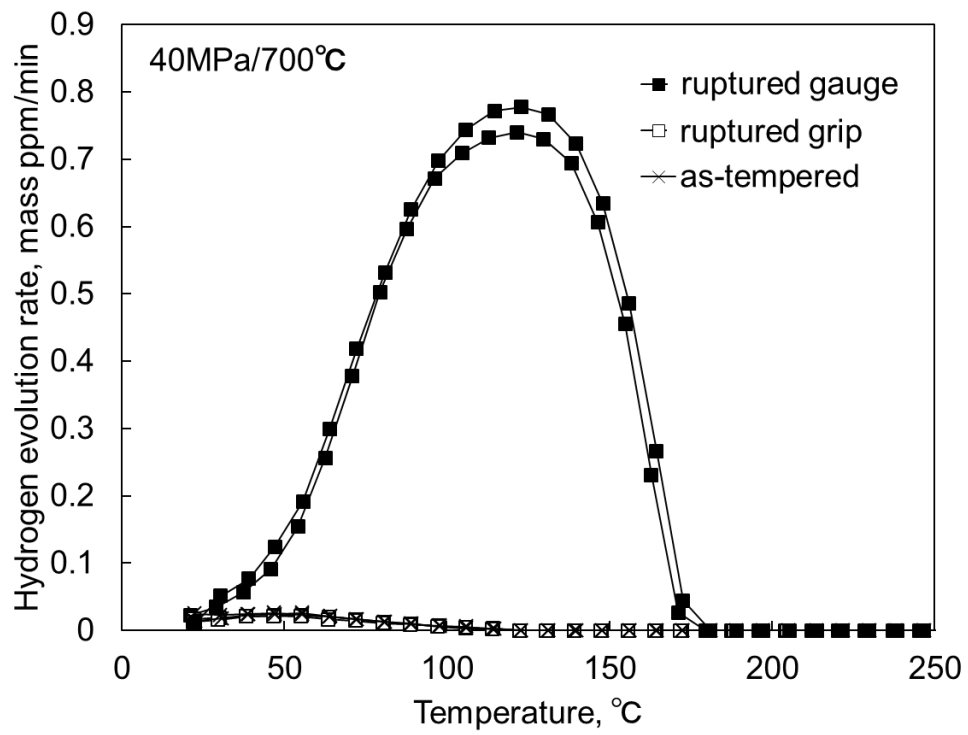


図3-7 クリープ，加熱時効に伴う水素放出曲線の変化

	As-tempered	Creep damaged (600°C/90MPa)	Thermal aged (600°C/36032.3h)
Before re-normalizing	□	○	△
After re-normalizing	■	●	▲

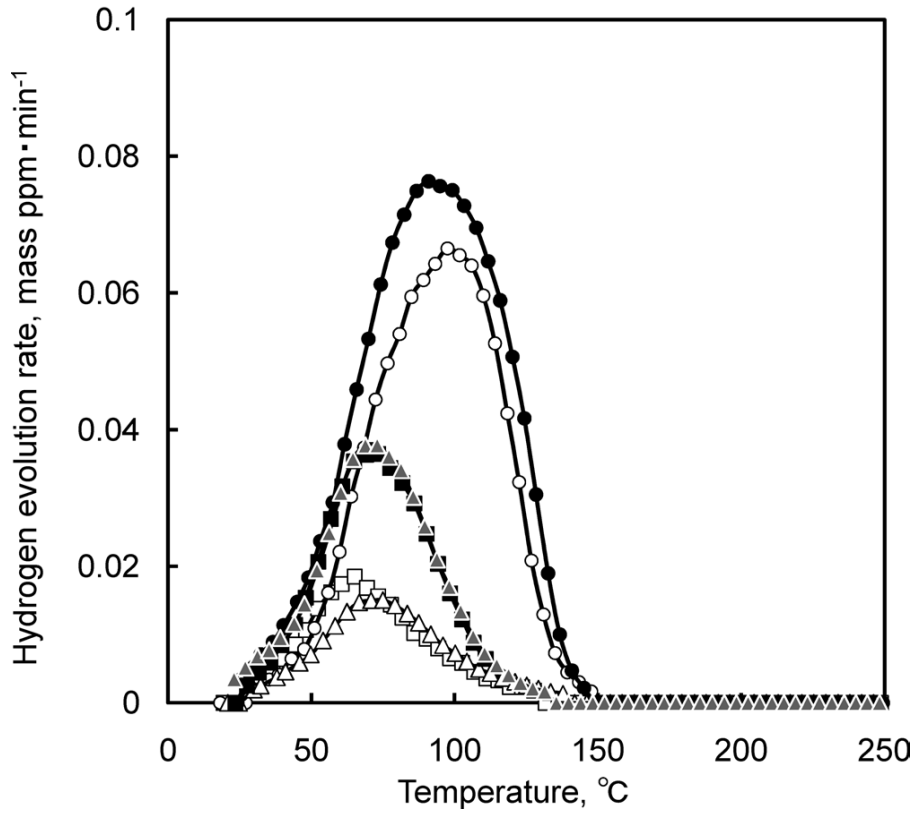


図3-8 水素放出曲線に及ぼす再溶体化の影響⁵⁾

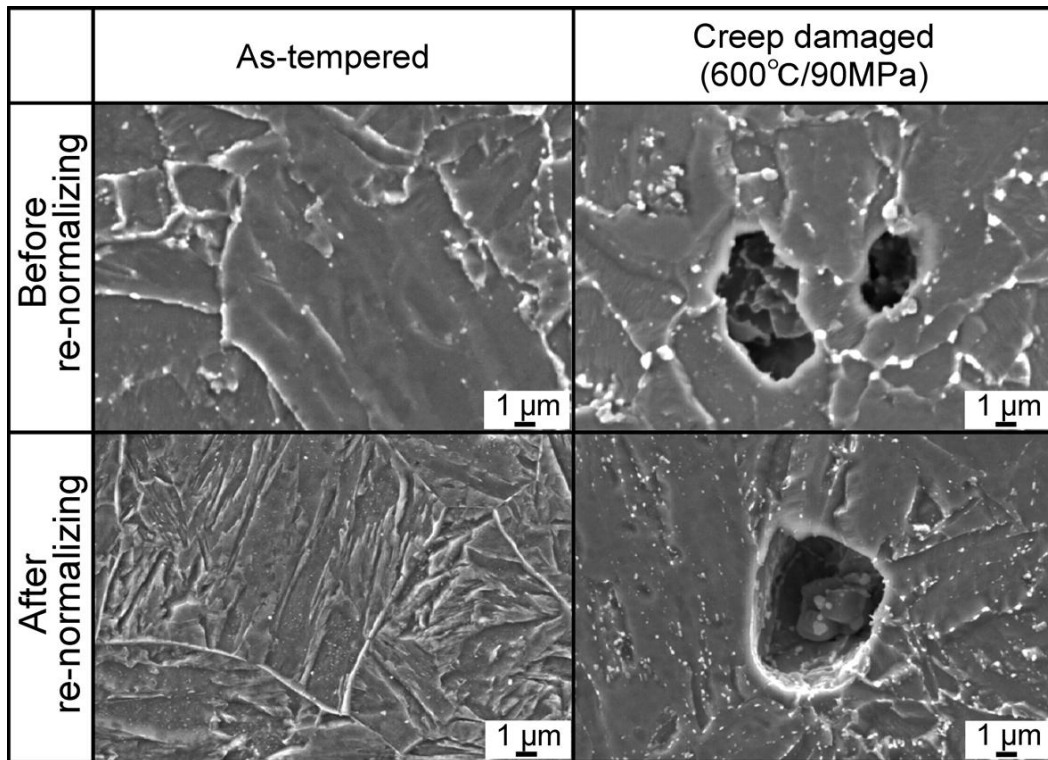


図3-9 再溶体化によるマイクロ組織変化⁵⁾

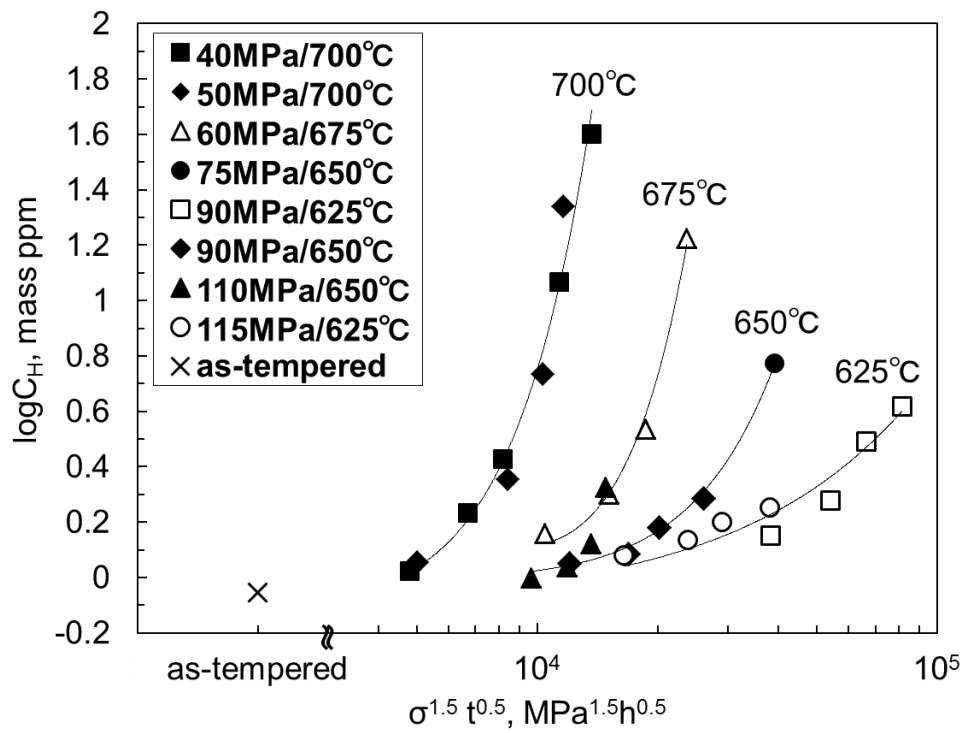


図3-10 水素放出量と $\sigma^{1.5} t^{0.5}$ の関係

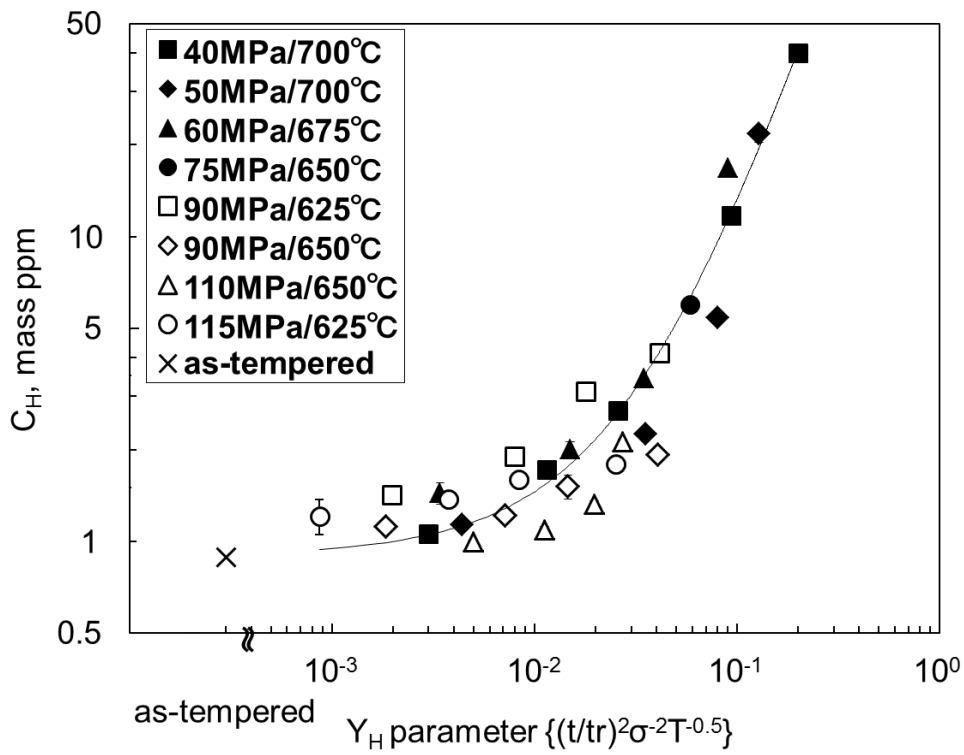


図3-11 Y_H parameterを用いた水素放出量の整理

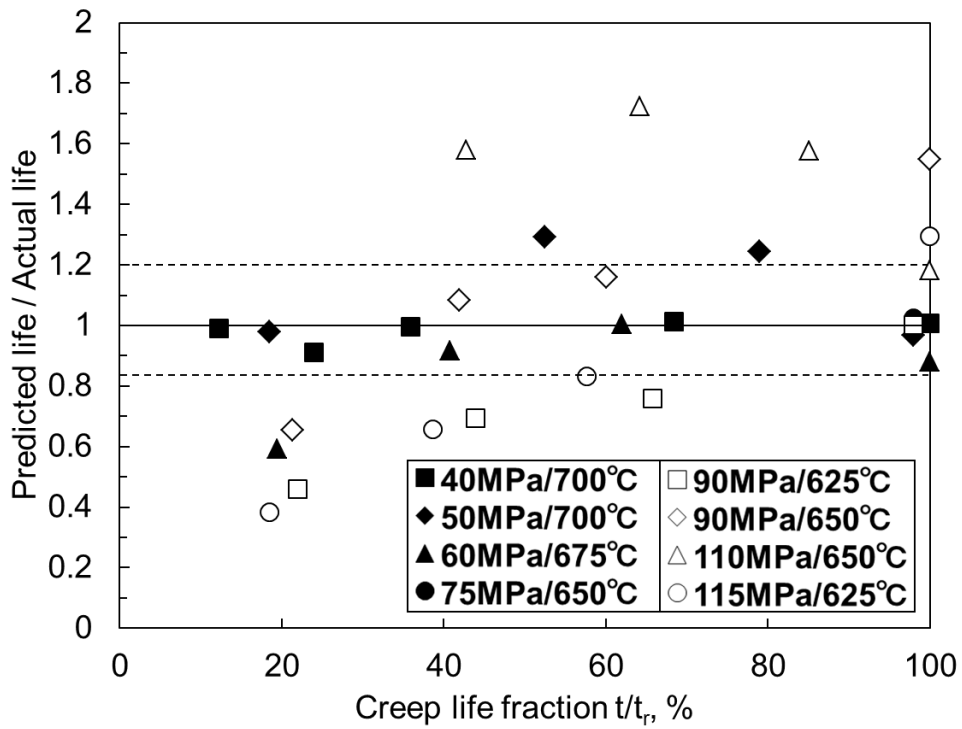


図3-12 実際の寿命と予測寿命の比較

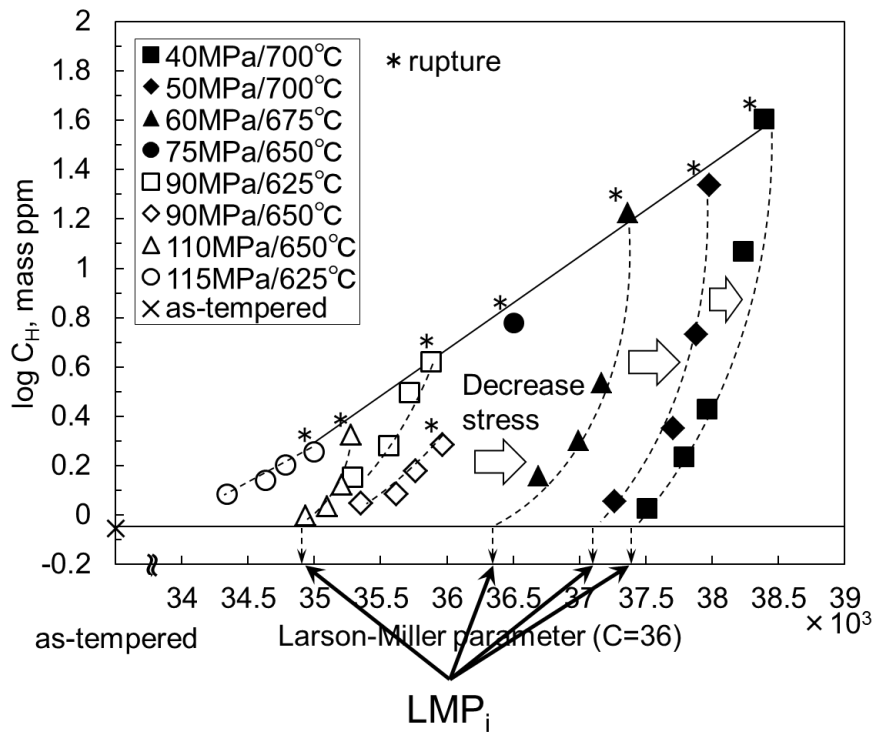


図3-13 LMP_i の算出

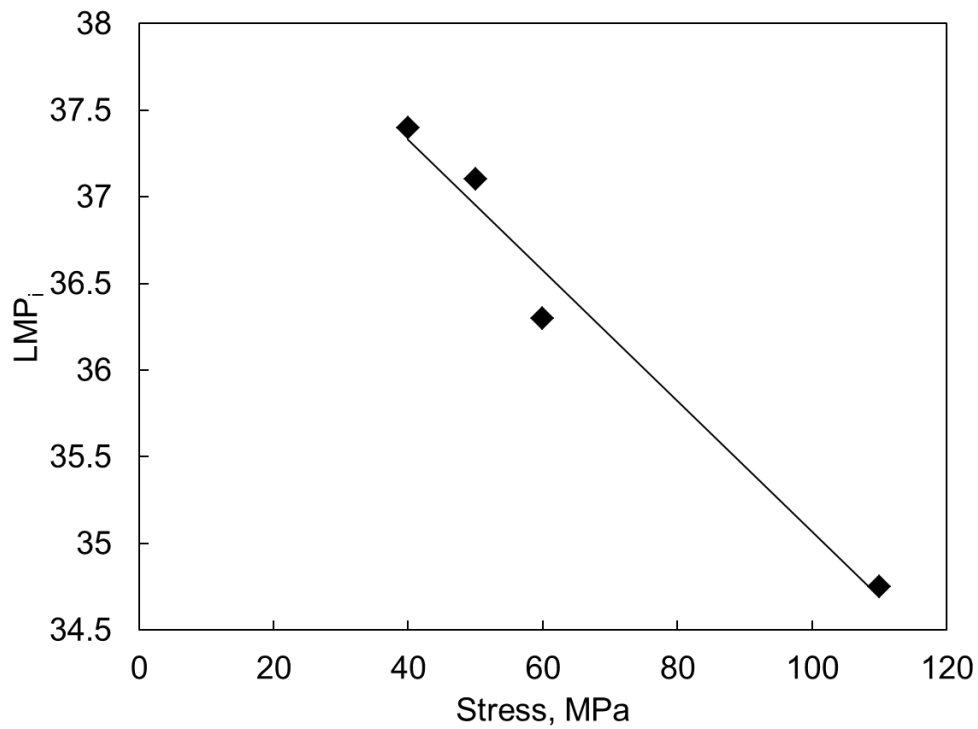


図3-14 LMP_i と応力の関係

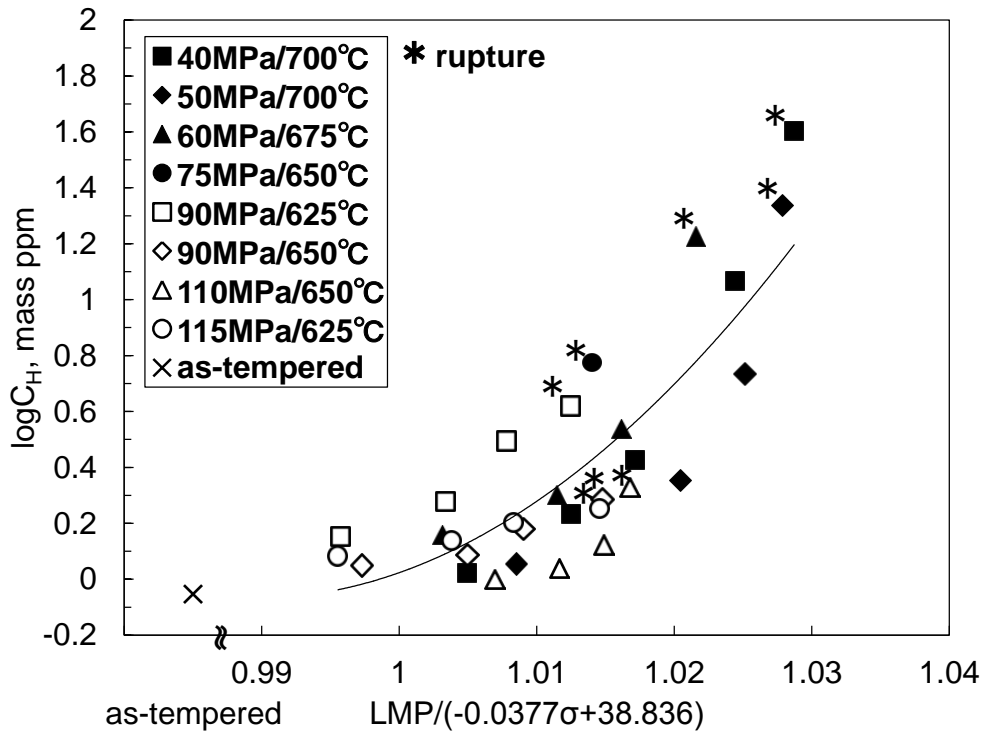


図3-15 応力依存性を加味した C_H の整理

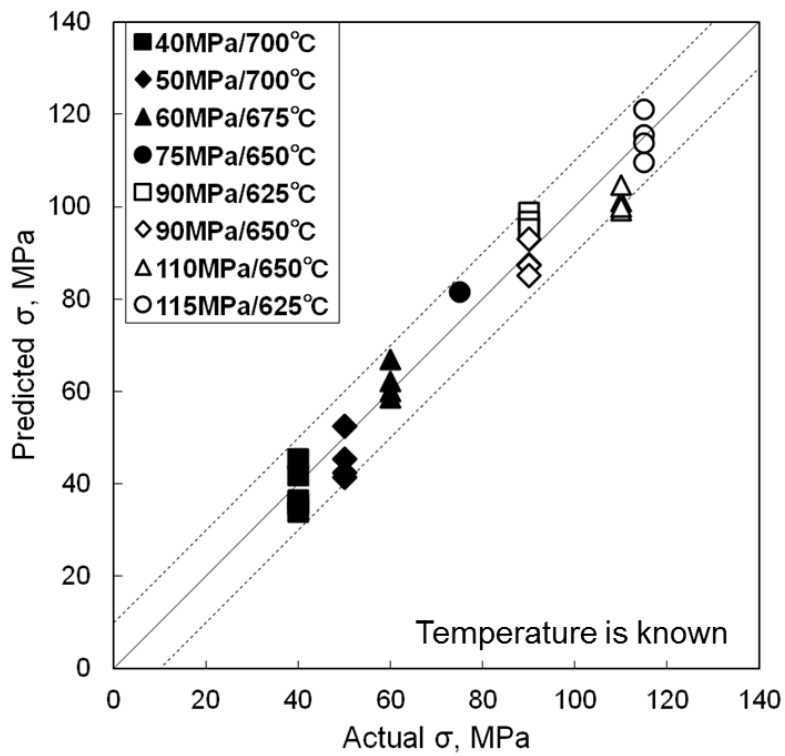


図3-16 実際の試験応力と予測応力の比較 (温度既知)

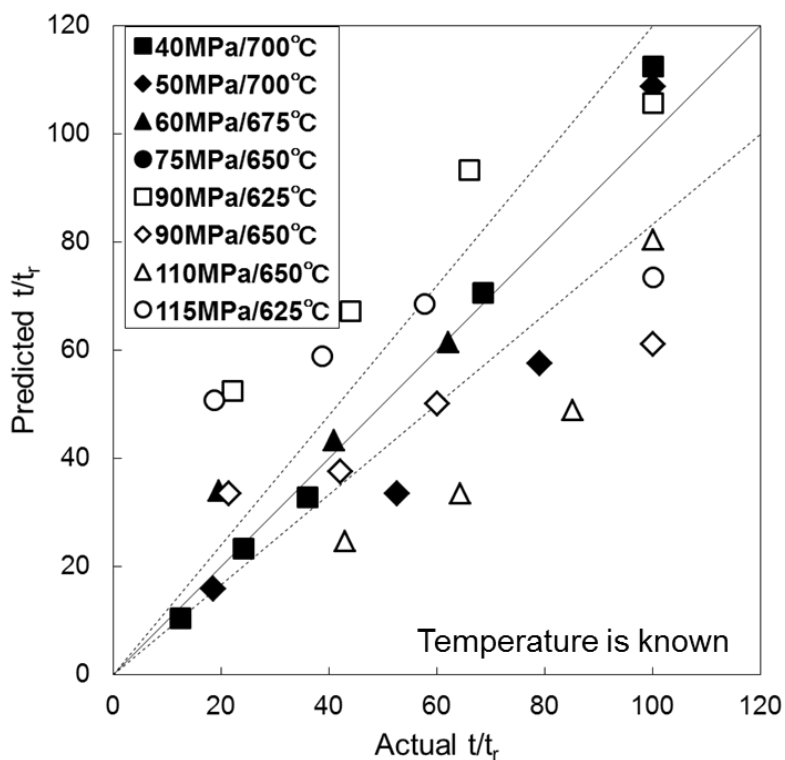


図3-17 実際の寿命比と予測寿命比の比較 (温度既知)

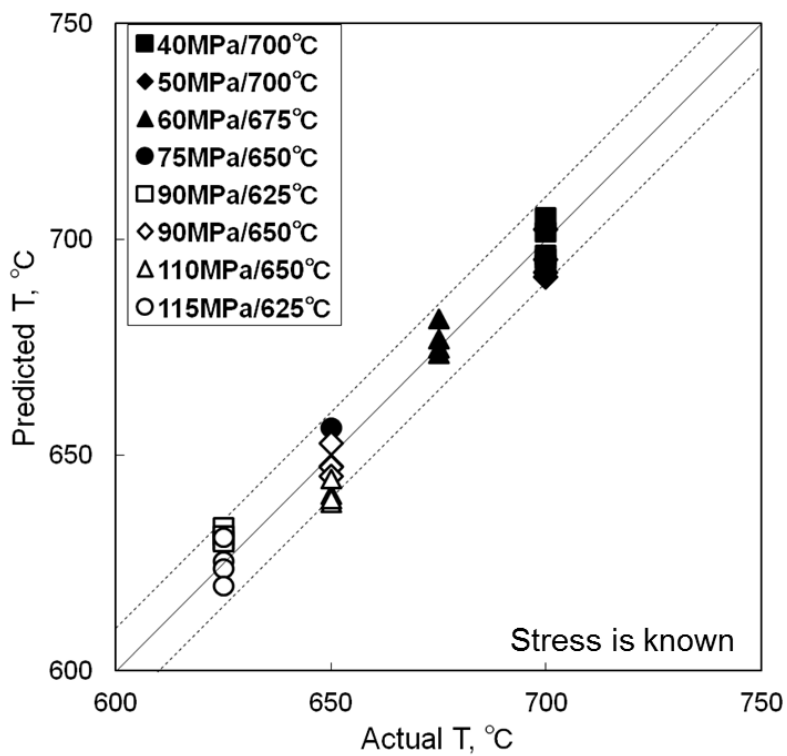


図3-18 実際の試験温度と予測温度の比較 (応力既知)

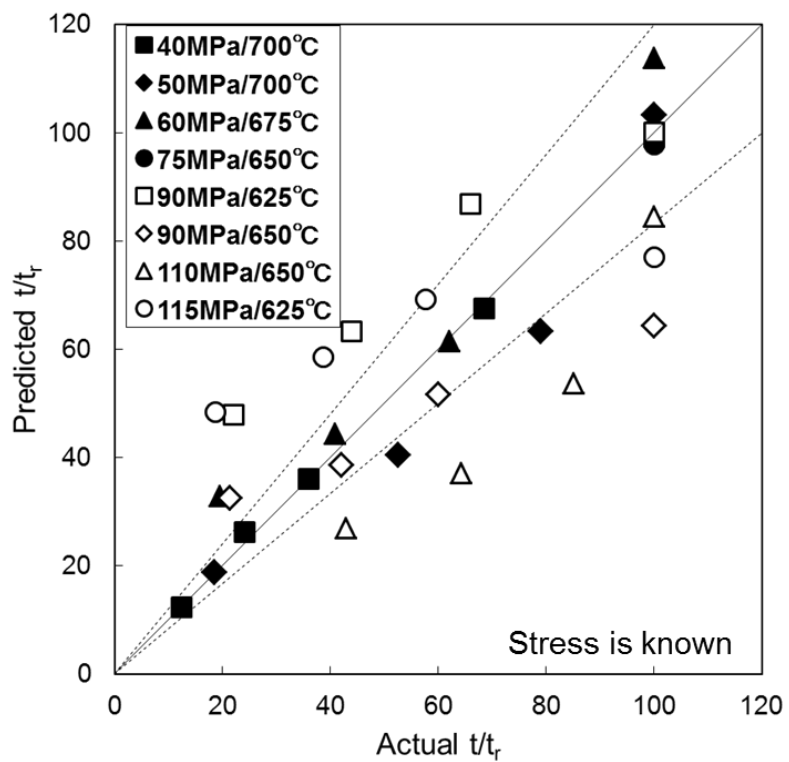


図3-19 実際の寿命比と予測寿命比の比較 (応力既知)

3.4 まとめ

高Crフェライト系耐熱鋼母材部の水素放出特性変化に基づいたクリープ余寿命評価の可能性について検討するために、Gr.91鋼の種々の試験条件下で作製したクリープ中断材を用い、クリープの進行（クリープ寿命消費）に伴う水素放出特性の変化、さらには、それらに及ぼすクリープ試験条件の影響をより系統的に調査した。その結果、水素放出量はクリープ損傷度の増加とともに増え、その増加は応力が低下するほど顕著となることを明らかにした。このような水素放出特性の変化はクリープによる欠陥（キャビティなど）の生成・成長挙動を反映しており、キャビティ成長則に基づき新たに導出した Y_H パラメータ $((t/t_i)^2 \sigma^{-2} T^{-0.5})$ を用いると、クリープ試験条件に依らず、水素放出量を良好に整理することができた。両者の関係を用いて余寿命評価を行ったところ、40～75 MPa といった低応力のデータは Factor of 1.2 の精度で予測可能であり、水素をトレーサーに用いた新しいクリープ余寿命評価法の可能性を提案した。

参考文献

- 1) K. Maruyama, K. Sawada and J. Koike: ISIJ Int., 41(2001), 641.
- 2) K. Sawada, M. Takeda, K. Maruyama, R. Ishii, M. Yamada, Y. Nagae and R. Komine: Mater. Sci. Eng. A, 267(1999), 19.
- 3) K. Sawada, K. Kimura and F. Abe: Mater. Sci. Eng. A, 358(2003), 52.
- 4) H. Hayakawa, D. Terada, F. Yoshida, H. Nakashima and Y. Gotou: Tetsu-to-Hagane, 89(2003), 1076.
- 5) S. Komazaki, T. Honda, T. Sakamura, K. Sawada, K. Kimura and Y. Kohno: Tetsu-to-Hagane, 96(2010), 614.
- 6) B. J. Cane and G. W. Greenwood, Metal Sci., 9, 55(1975).
- 7) K. Maruyama and H. Nakashima: Material science of high temperature strength, Uchida rokakuho, (1997).

第4章 高Crフェライト系耐熱鋼溶接継手部のクリープ余寿命評価

4.1 はじめに

近年、省エネや CO₂ 排出量削減のため、作動流体の高温高压化によるプラント機器の高効率化が求められており、火力発電プラントの高温配管には高温強度と耐食性に優れた高Crフェライト系耐熱鋼が使用されている。本鋼種では、溶接時の熱履歴により形成される溶接熱影響部の細粒域 (FGHAZ: Fine Grained Heat Affected Zone) において、早期にき裂が発生し破断に至る不具合 (Type IV 損傷) が世界的に大きな問題となっている¹⁾⁻⁵⁾。プラントにおける本鋼種使用部位の安全な運用、保守管理のためには溶接部を主体とした余寿命診断技術の開発が不可欠である。

前章では、高Crフェライト系耐熱鋼Gr.91鋼母材のクリープに伴う水素放出特性の変化を調査し、陰極電解法による水素チャージ後の水素放出量がクリープ損傷の進行に伴い増加することを明らかにした。このような水素放出特性の変化はクリープによる欠陥 (キャビティなど) の生成・成長挙動を反映しており、水素をトレーサーに用いた新しいクリープ余寿命評価法の可能性を提案した。本研究では、高Crフェライト系耐熱鋼溶接継手部におけるクリープ損傷評価への本手法の適用性を検討するため、損傷度の異なるGr.122鋼溶接継手のクリープ中断材の水素放出曲線を測定し、寿命消費に伴う水素放出特性の変化を調査した。また、同一中断材より得られたSPクリープ試験の結果⁶⁾と比較した。

4.2 供試材および実験方法

高Crフェライト系耐熱鋼であるGr.122鋼 (火 SUS410J3 鋼: 10~11.5Cr, 0.25~0.6Mo, 1.5~2.5W, 0.3~1.7Cu, 0.15~0.3V, 0.04~0.1Nb, 0.07~0.14C, 0.04~0.1N, 0.0005~0.005B) の配管材 (直径 690 mm, 板厚 50 mm) をU型突合せ溶接 (初層ティグ溶接, 被覆アーク溶接多層盛り) した後, 750 °C で 2 h の溶接後熱処理を施し炉冷した。その後, 溶接金属が中央に配置するように板厚 40 mm, 幅 40 mm の断面形状を有する大型単軸クリープ試験片を作製した。同試験片を用いて, 680°C/50 MPa でクリープ試験を行い, 破断寿命 (2907 h) の 35%, 55%, 74%, 93% で試験を途中止めしてクリープ中断材を用意した。

図4-1に示すように, 後述するSPクリープ試験片と同一形状・サイズの長方形

状試験片 (10×6×0.5t mm) を溶接継手の受取りまま材と各クリーブ中絶材から採取した。採取位置は溶接継手部の外表面近傍、板厚中央部および内表面近傍として、母材、熱影響部および溶接金属のすべてを含む溶接継手部 (WJ) に加え、母材 (BM) と溶接金属 (WM) からもそれぞれ試験片をワイヤー放電加工によって切り出した。溶接継手部については、溶接金属の幅が 3.5 mm になるように統一した。湿式研磨により板厚を 0.5±0.005 mm に調整して水素昇温脱離分析用試料とした。なお、表面仕上げは#2400 の耐水研磨紙で行った。

水素チャージは、触媒毒として NH₄SCN を 0.5 mass% 添加した 0.1 mol/L NaOH 水溶液中 (30°C) にて、電流密度 : 5 mA/cm², チャージ時間 : 4 h の条件下にて陰極電解法によって行った。水素チャージ後、昇温加熱機構付きガスクロマトグラフを用いて水素放出曲線を測定した。ガスクロマトグラフへ試料導入後、分析開始まで放出される水素はガスクロマトグラフ外へフローした。チャージ終了から分析開始までの時間は 5 min と統一した。キャリアガスとしてアルゴン (1.2×10⁻⁵ m³/min) を用い、昇温速度 : 100°C/h, 測定温度範囲 : 室温~270°Cのもと、放出された水素の量を 5 min に一度の間隔で測定した。単位時間当たりの水素放出量を試験片質量で除して水素放出速度を算出し、水素放出曲線を求めた。

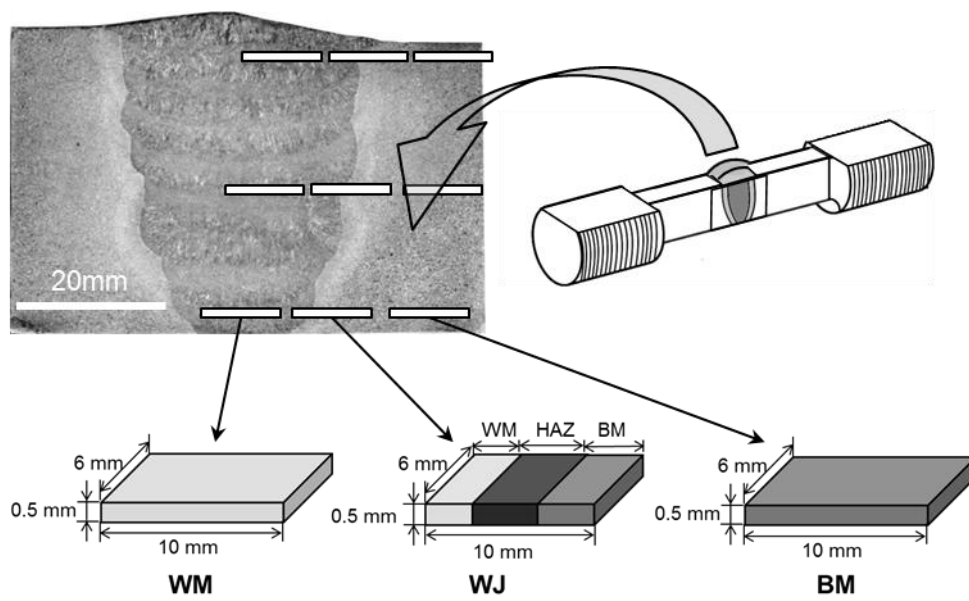


図4-1 水素昇温脱離分析用試験片採取

4.3 実験結果および考察

4.3.1 クリープに伴うマイクロ組織と硬さの変化

外表面近傍の受取りまま材と93%クリープ中断材の母材 (BM) および熱影響部細粒域 (FGHAZ) の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図4-2に示す。母材 (BM) では明瞭なブロック、パケットが見られるが、熱影響部細粒域 (FGHAZ) では見られない。受取りまま材ではVC, Cr₂₃C₆, 93%クリープ中断材ではVC, Cr₂₃C₆, Laves相といった析出物が観察された。また、93%クリープ中断材の熱影響部細粒域 (FGHAZ) ではキャビティが観察された。

図4-3は外表面近傍の受取りまま材と93%クリープ中断材の母材 (BM) および熱影響部細粒域 (FGHAZ) の後方散乱電子回折 (EBSP) 観察結果である。母材 (BM) および熱影響部細粒域 (FGHAZ) の結晶粒径はそれぞれ50~100 μmおよび数~20 μm程度であった。

受取りまま材と55%および93%クリープ中断材のHAZ近傍のビッカース硬さ分布および破断試験片の切断面写真を図4-4(a)に示す。切断面の全体的にクリープに伴う軟化が見られ、外表面近傍でそれは顕著であった。軟化が最も顕著であった外表面下0.75 mmの硬さを溶融境界からの距離に対してプロットしたものが同図(b)である。ほぼすべての領域において、クリープに伴う硬さの低下が見られた。特に93%クリープ中断材の溶融境界より2 mm程度離れた熱影響部細粒域 (FGHAZ) での軟化が著しく、100Hv程度に減少している箇所も見られた (図4-4(a)中の矢印の領域に対応)。

クリープ中断材の熱影響部細粒域 (FGHAZ) にはキャビティや微小き裂などの損傷が観察されたため、93%クリープ中断材のキャビティ面積率を計測した。得られた結果を外表面からの距離に対してプロットしたものを図4-5に示す。ビッカース硬さがもっとも低下していた外表面近傍にてキャビティ面積率が高くなっており、当該領域で優先的に損傷が進行しているのがわかった。また、破断試験片の断面写真からわかるように、最終的な破壊も当該領域で発生していた。なお、硬さが100Hv程度にまで減少していたのは、このようなキャビティや微小き裂の存在が原因であると考えられた。

4.3.2 クリープに伴う水素放出曲線の変化

計測された水素放出曲線 (温度-水素放出速度曲線) の例として、受取りまま材

の溶接金属 (WM) , 母材 (BM) および溶接継手部 (WJ) で得られた結果を図4-6に示す。すべての結果とも外表面近傍の計測結果である。いずれも50~60°C近傍にピークを有し、ピーク値が0.05~0.055 mass ppm/minの水素放出曲線であり、ミクロ組織が異なるにもかかわらず水素放出特性に及ぼすそれらの影響はあまり大きくはない。また、母材に対して水素チャージ時間を24 hに増やしても水素放出曲線が大きく変化しなかったことから、鋼中水素量は4 hのチャージでほぼ飽和しているものと思われた。

受取りまま材に加えて、クリープ中断材 (35% , 55% , 74% , 93%) の溶接金属 (WM) , 母材 (BM) および溶接継手 (WJ) で計測された水素放出曲線をまとめて図4-7に示す。同図には、外表面近傍、板厚中央部および内表面近傍で計測された結果が示されている。溶接金属 (図4-7(a)) では、損傷度および試験片採取位置によらずピーク値は0.03~0.08 mass ppm/minとあまり大きな差異は認められなかった。また、母材 (図4-7(b)) においても、受取りまま材の状態では板厚方向の水素放出特性に大きな違いは見られず、ピーク値は0.05 mass ppm/minであった。しかし、寿命比の増加とともに、徐々にピーク高さが上昇する傾向にあり、93%クリープ中断材のピーク高さは外表面近傍が0.18 mass ppm/min、板厚中央部と内表面近傍が0.12 mass ppm/minと高くなっていた。一方、溶接継手部 (図4-7(c)) では、すべての採取位置において、寿命消費に伴いピーク値が明瞭に増加した。特に、外表面近傍での増加が顕著であり、受取りまま材のピーク高さは0.055 mass ppm/minであったのに対して、93%クリープ中断材になると0.22 mass ppm/minと3~4倍にまで増加した。

4.3.3 熱影響部の水素放出曲線変化

前述したように、Type IV 損傷とは熱影響部にて損傷が発生し破壊へ至る現象である。そこで、熱影響部のみの水素放出特性と寿命消費に伴うその変化を調べた。

55%クリープ中断材外表面近傍の溶接継手部、母材および溶接金属の水素放出曲線をガウス分布でフィッティングした後、母材と溶接金属の曲線にそれぞれの体積分率を掛けたものを溶接継手部の曲線から差し引き、得られた曲線を熱影響部の体積分立で除すという計算によって求めた曲線を図4-8に示す。同図には、熱影響部だけになるよう別途切り出したサンプルで計測された曲線も併せて示し

である。ピーク値と 200°C 近傍の高温域での水素放出挙動がわずかに異なるものの、計算で求めた水素放出曲線と実測された曲線が比較的良く合っているのがわかる。ピーク温度については、100°C 程度と完全に一致している。このようなことから、本研究では計算で求めたものを熱影響部の水素放出曲線として用いることとした。

受取りまま材とクリープ中断材の熱影響部 (HAZ) で得られた水素放出曲線をまとめて図4-9に示す。同図より、母材、溶接金属および溶接継手に比べ水素放出のピークが明瞭で大きくなっているのがわかる。また、外表面近傍、板厚中央部および内表面近傍ともに損傷の進行とともにピーク値が増加している。特に外表面近傍での上昇が顕著であり、受取りまま時に0.08 mass ppm/minであったものが、93%クリープ中断材になると0.80 mass ppm/minと初期値の10倍にまで増加した。

4.3.4 水素放出特性変化の要因

クリープに伴う水素放出変化の要因を検討するために、熱影響部 (HAZ) を対象にして、加熱時効材を作製しその水素放出曲線を計測した。得られた結果を図 4-10 に示す。同図には、受取りまま材と 35%クリープ中断材 (板厚中央部近傍) および 93%クリープ中断材 (外表面近傍) の熱影響部の水素放出曲線を前述した計算方法で算出した結果に加え、受取りまま材から採取した熱影響部を 680°C でそれぞれのクリープ中断材の試験時間と同じ時間 (1017 h および 2703 h) だけ加熱時効したサンプルの水素放出曲線もプロットされている。同図から、クリープ中断材とは大きく異なり、加熱時効材のピーク値は受取りまま材に比べわずかに低下しているのがわかる。また、1017 h から 2703 h と加熱時効時間が増加しても、水素放出特性にほとんど変化がみられない。

今回の水素昇温脱離分析に用いたものと同じクリープ中断材の溶接金属 (WM)、母材 (BM) および熱影響部 (HAZ) の外表面で計測されたキャビティ数密度⁷⁾と各領域の外表面近傍で計測された水素放出曲線を積分し求めた水素放出量 C_H の関係を図4-11に示す。同図より、多少ばらつきはあるものの、採集部位によらず両者の間には比較的良好な相関関係が認められ、キャビティ数密度の増加とともに C_H も単調に増える傾向にある。

上述した結果は、クリープに伴う水素放出曲線の変化が反映しているものが、加熱時効によるマイクロ組織の変化ではなく、応力負荷下で発生するキャビティ

などのクリープ損傷であることを意味している。なお、前章のGr.91鋼においては、明瞭なキャビティが形成されることなく変形主体で破壊する比較的高応力のクリープ損傷材でも水素放出量の増加が観察された。これは、本手法が光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡では容易に観察できない極めて小さな欠陥（例えば、ナノキャビティ）を検出している可能性があることを示唆していた。

4.3.5 水素放出特性変化に基づいたクリープ損傷評価

溶接金属（WM）、母材（BM）、熱影響部（HAZ）で算出された水素放出量 C_H をクリープ寿命比と試験片採取位置である外表面からの距離に対してプロットしたものを図4-12に示す。溶接金属の C_H については、採集位置の依存性はあまり認められず、寿命消費に伴う変化もわずかである。また、母材は寿命比の増加とともに少しずつ増えていく傾向はあるものの、明瞭な採取位置の影響はみられない。一方、熱影響部においては、採集位置により C_H の変化が異なる。板厚中央部では寿命消費に伴い C_H も徐々に増加していくのに対して、外表面近傍と内表面近傍では55%といった寿命中盤までに比較的急激に増加している。さらに、外表面近傍においては、93%の寿命末期にてさらに C_H が急増している。得られた結果は、本研究で供試材とした大型単軸クリープ試験材においては板厚中央部よりも表面近傍、特に外表面近傍の熱影響部に損傷が蓄積していたことを示唆している。これは、93%クリープ中断材では外表面近傍において多くのキャビティが観察されたという結果⁶⁾に加え、最終的なクリープ破壊が外表面直下から生じていたという事実と整合している。一般にType IV損傷は板厚内部の高多軸応力場から発生するケースが多いが、損傷の発生状況は開先形状や余盛形状、試験片形状、試験条件などの影響を受け変化するものと思われる。事実、今回と同じU型開先を有するGr.91鋼溶接継手（板厚32 mm）においても、外表面直下2~3 mmで損傷が生じることが報告⁸⁾されている。

前述したとおり、水素放出量 C_H とキャビティ数密度の間には良好な関係があったことから、水素放出特性変化に基づいたクリープ損傷評価が期待された。そこで、熱影響部の水素放出量 C_H と同クリープ中断材より得られた破壊試験（SPクリープ試験）の結果¹²⁾を比較した。具体的には、溶接継手部（WJ）において水素昇温脱離分析用試料を採集した位置の直上あるいは直下より同一形状・サイズの長方形試験片をワイヤー放電加工により切り出した後、690°C/200 Nの

試験条件にて改良SPクリープ試験を実施して当該位置のクリープ破断寿命を求めた。得られた結果を図4-13に示す。一部トレンドから外れているデータはあるものの、両者の間には比較的良好な相関が認められ、 C_H の値が高い位置ほどクリープ破断寿命が短い傾向にある。改良SPクリープ試験の破断試験結果から寿命比則を用いて溶接継手部の各位置の寿命消費率を算出⁶⁾し、得られた結果を C_H に対してプロットしたものが図4-14である。多少ばらつきはあるものの両者の間にも良好な関係が認められ、水素放出特性変化に基づいた溶接継手部のクリープ損傷評価の可能性が示唆された。

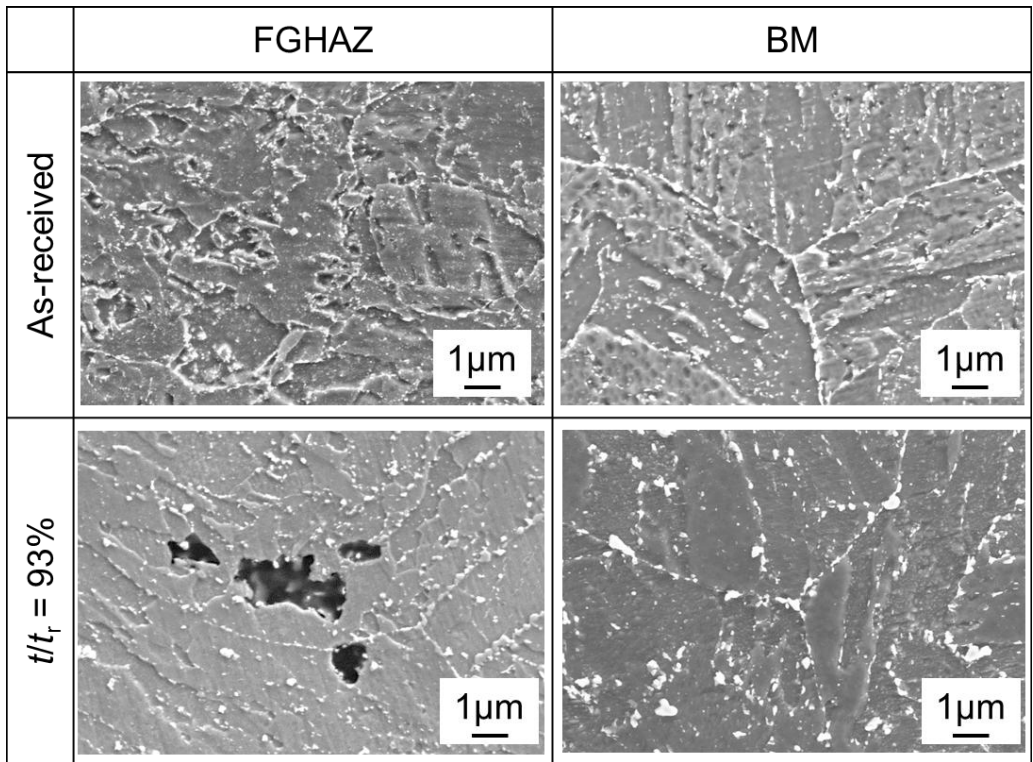


図4-2 外表面近傍の走査型電子顕微鏡像

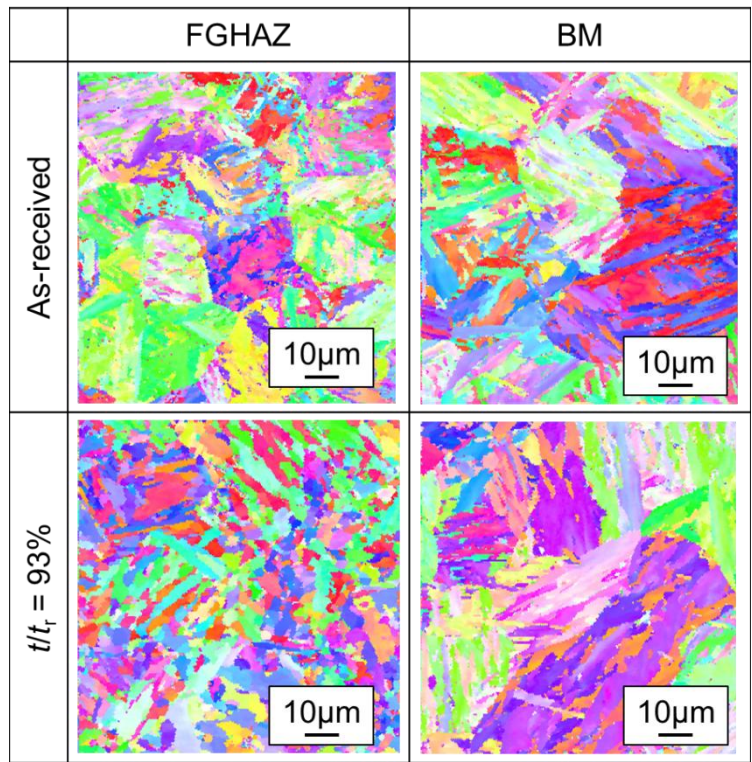
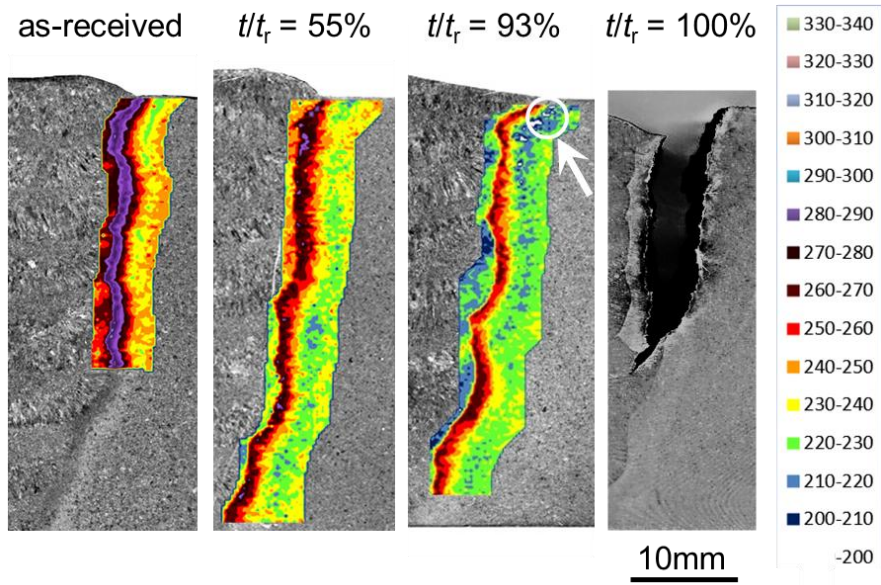
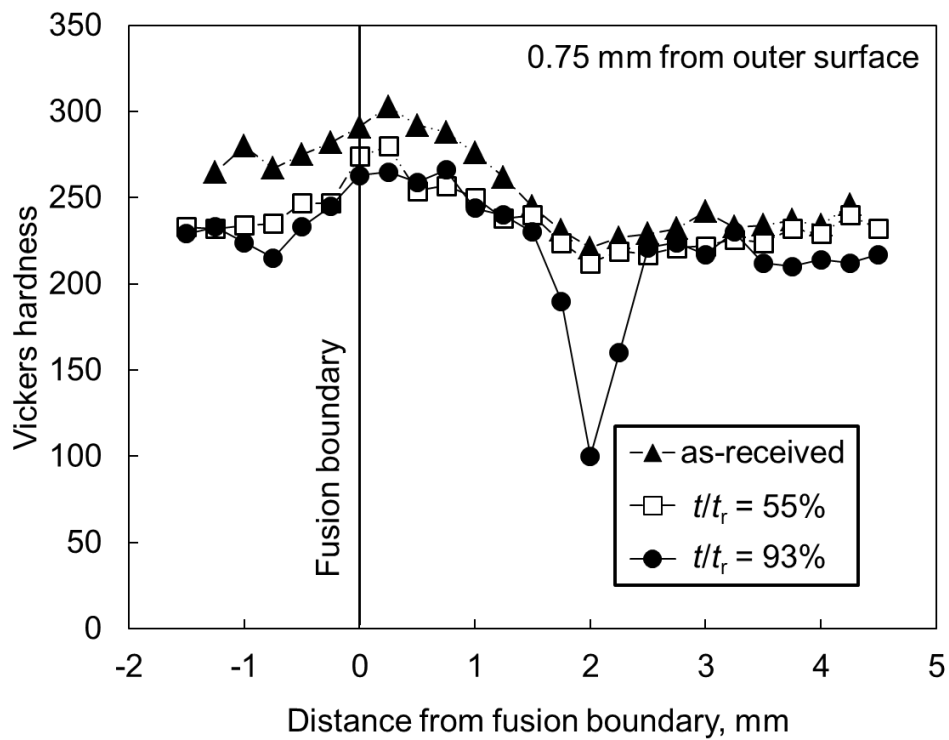


図4-3 外表面近傍の後方散乱電子回折像



(a) HAZ近傍のビッカース硬さ分布および破断試験片の切断面



(b) 外表面下0.75 mmの硬さ

図4-4 ビッカース硬さ試験結果

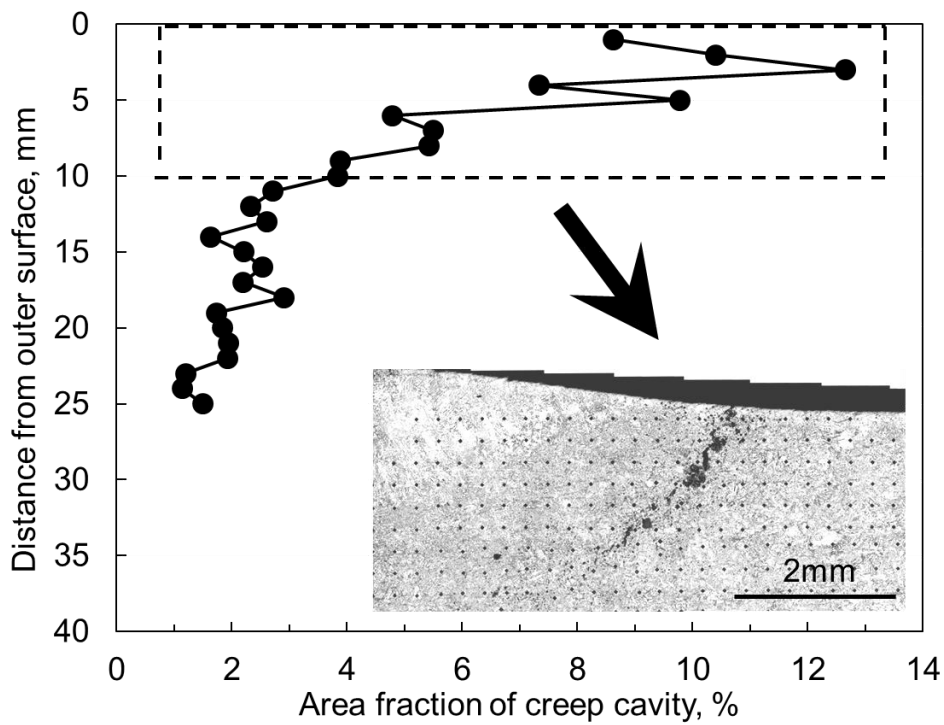


図4-5 外表面から内表面にかけてのキャビティ面積率変化

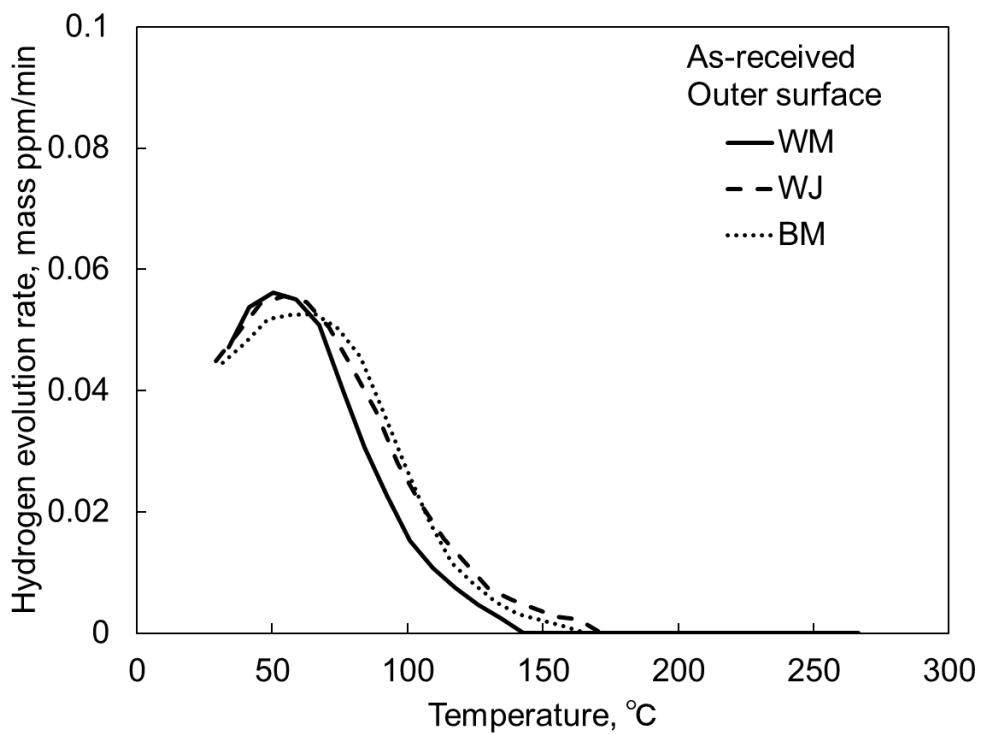
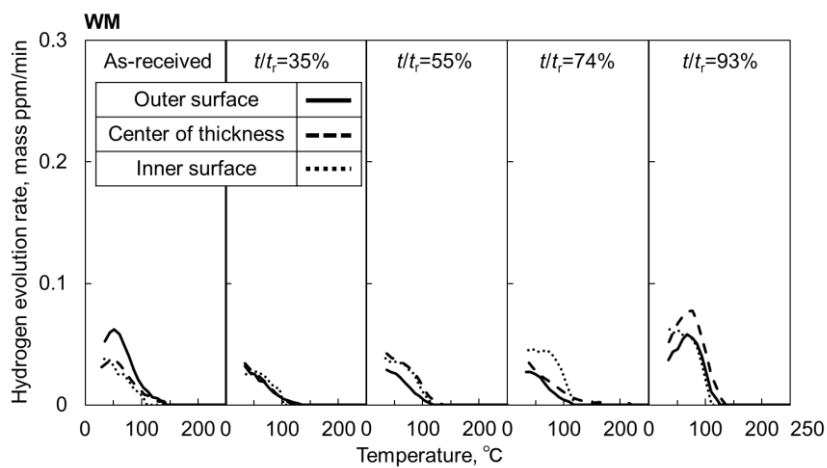
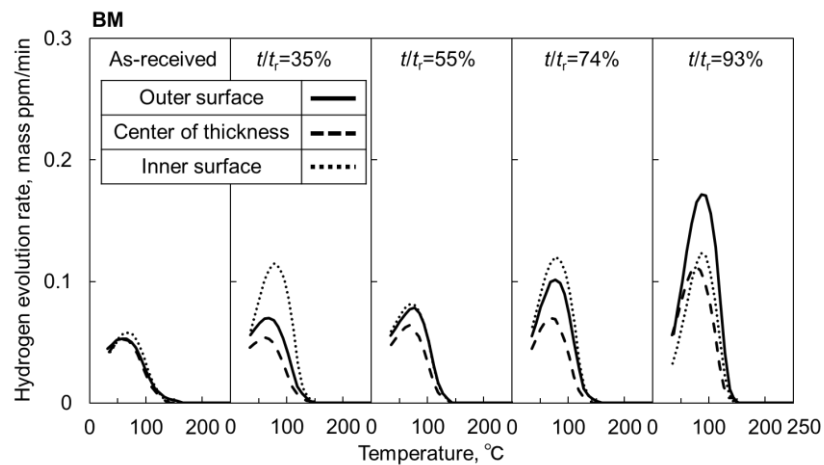


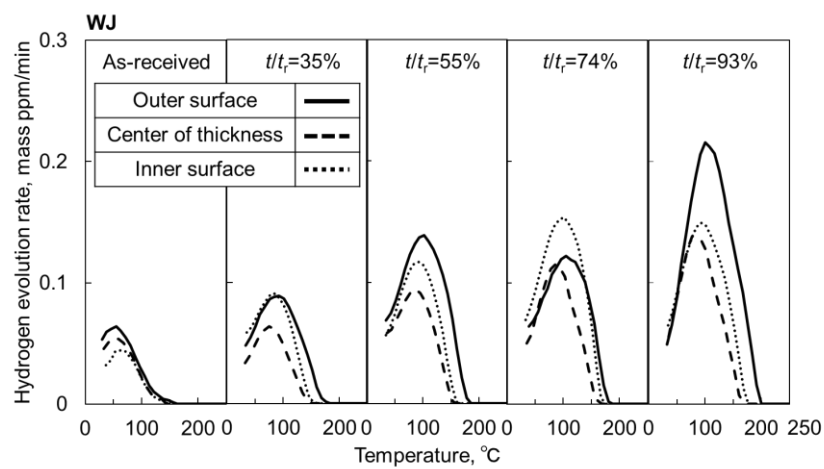
図4-6 受取りまま材外表面近傍より計測された水素放出曲線



(a) 溶接金属



(b) 母材



(c) 溶接継手部

図4-7 クリープに伴う水素放出曲線の変化

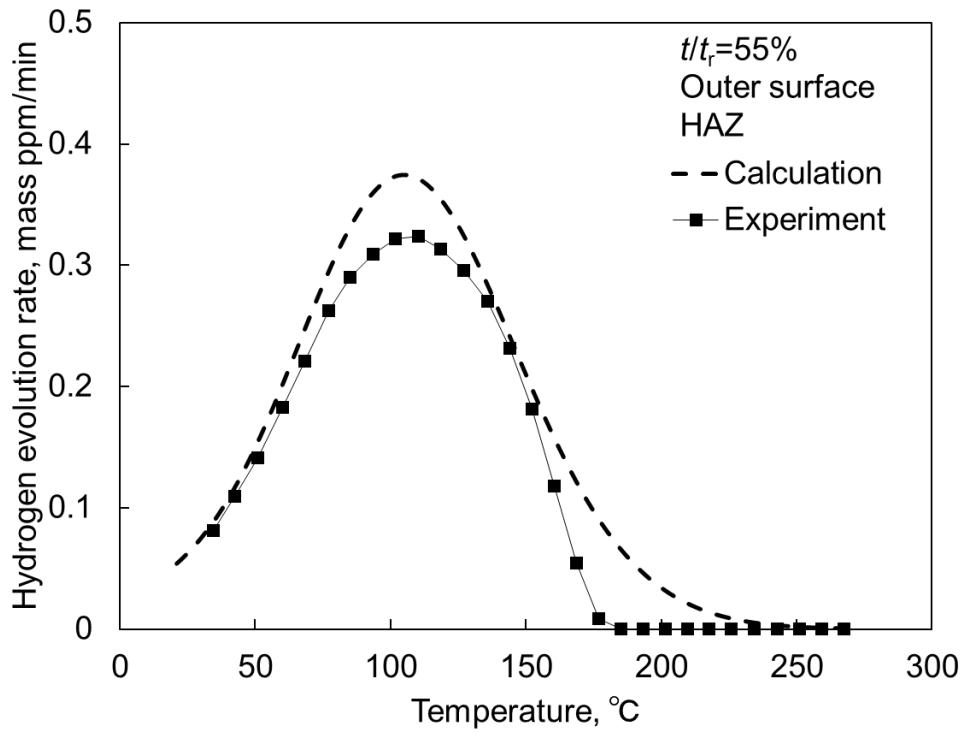


図4-8 実験および計算により求めた水素放出曲線の比較

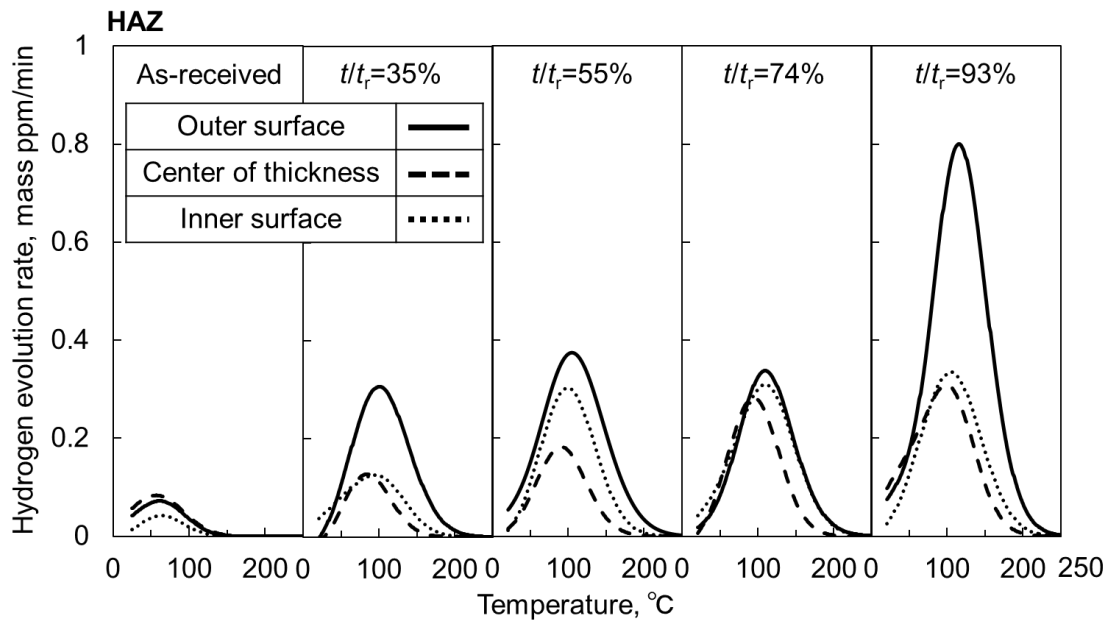


図4-9 熱影響部のクリープに伴う水素放出曲線の変化

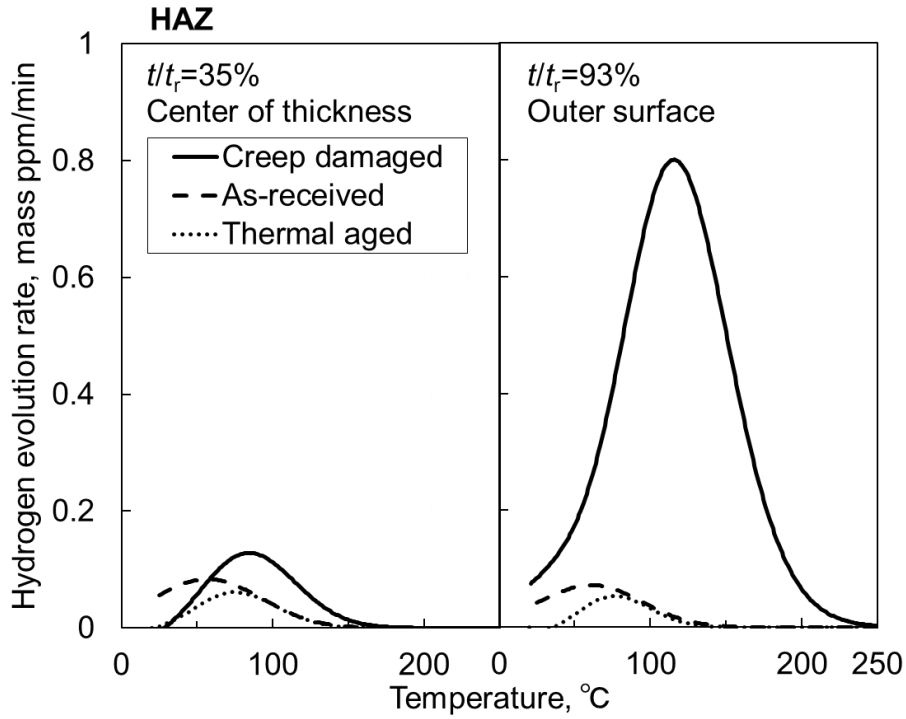


図4-10 熱影響部における加熱時効およびクリープに伴う水素放出曲線の変化

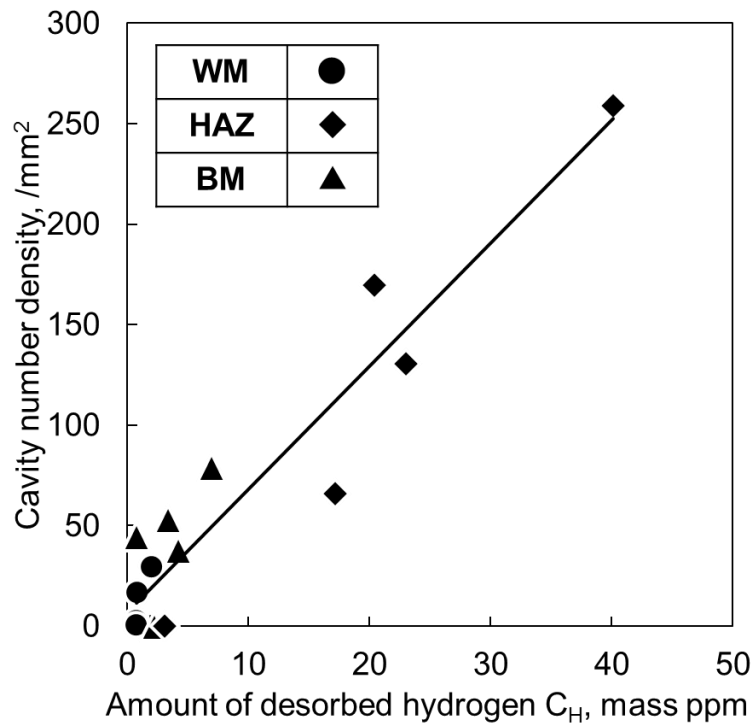


図4-11 水素放出量とキャビティ数密度の関係

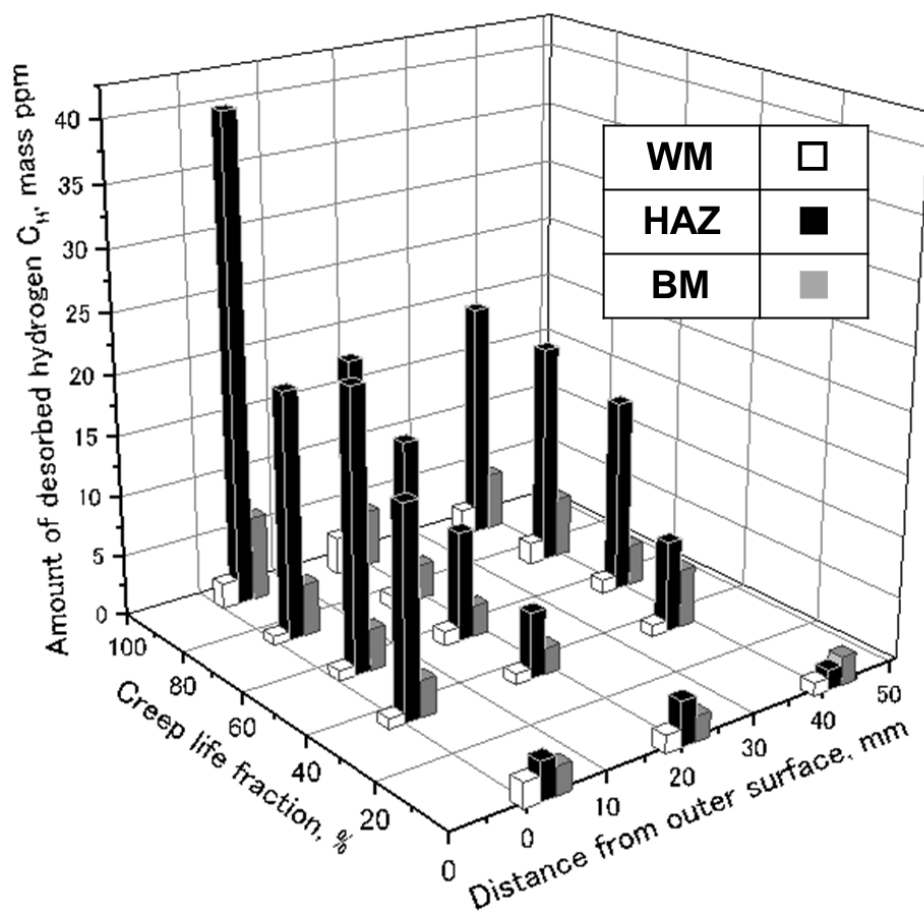


図4-12 クリープに伴う水素放出量の変化

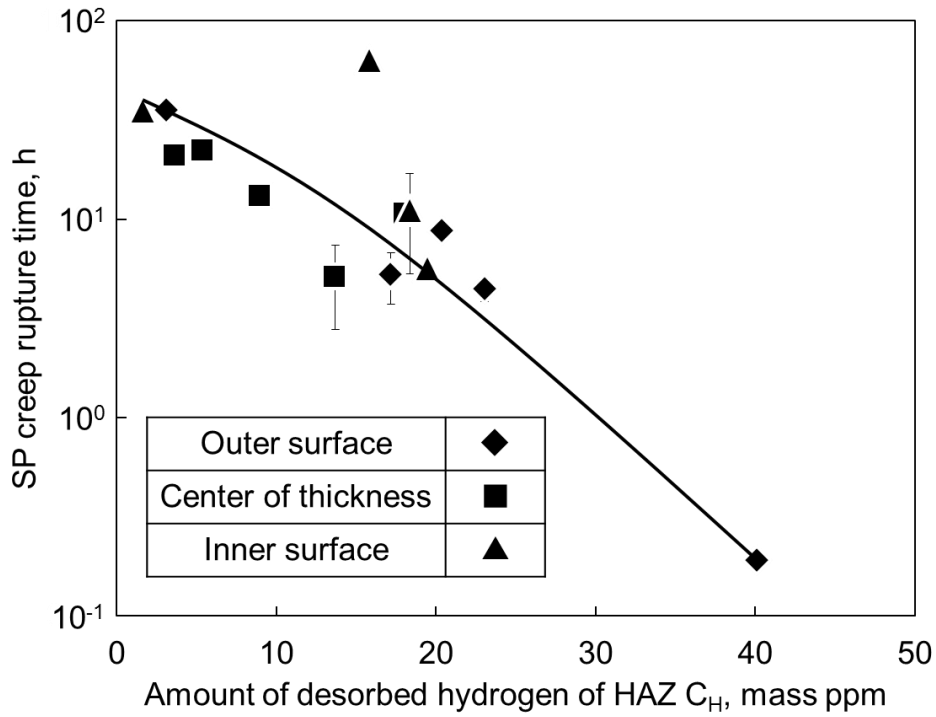


図4-13 熱影響部の水素放出量とSPクリープ破断時間の関係

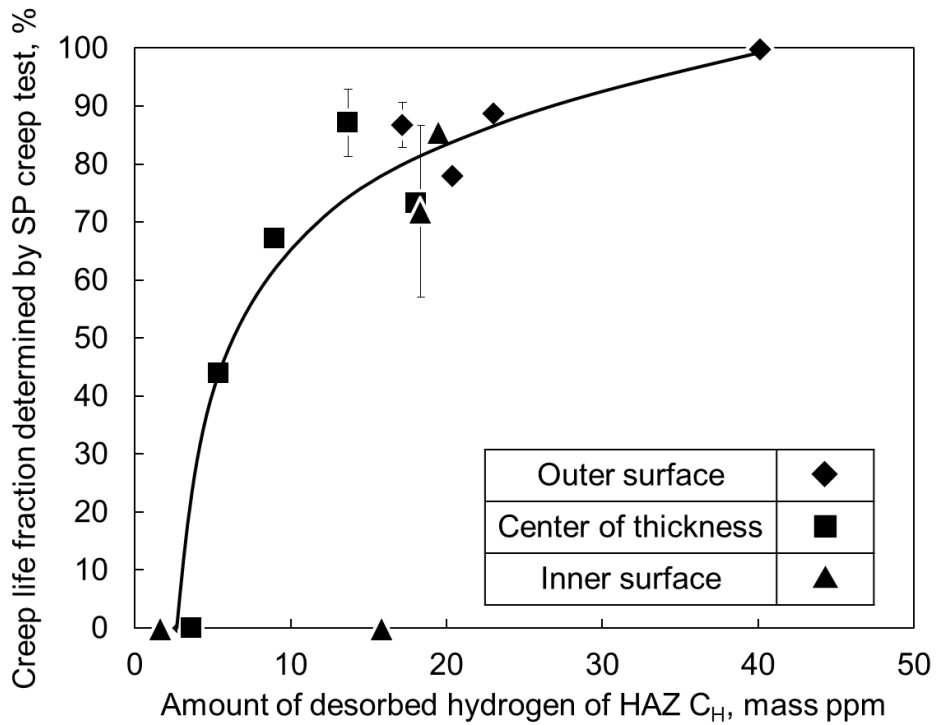


図4-14 熱影響部の水素放出量とSPクリープ試験結果により求めたクリープ寿命の関係

4.4 まとめ

高Crフェライト系耐熱鋼溶接継手部の損傷評価への水素昇温脱離分析法の適用性を検討するため、損傷度の異なるGr.122鋼溶接継手のクリープ中断材の水素放出曲線を測定し、寿命消費に伴う水素放出特性の変化を調査した。その結果、寿命比の増加とともに熱影響部の水素放出量 C_H が増し、特にクリープ損傷（キャビティ）が優先的に発生していた外表面近傍でより顕著であった。加熱時効のみでは C_H は変化しなかったことから、水素放出特性の変化はマイクロ組織変化ではなく上述の損傷（欠陥）を捉えているものと思われた。また、改良SPクリープ試験による破壊試験結果（クリープ破断寿命）と C_H の間にも良好な相関が認められ、水素放出特性変化に基づいた溶接継手部のクリープ損傷評価の可能性が示唆された。

参考文献

- 1) F. Masuyama: Int. J. Pres. Ves. Pip., 83(2006), 819.
- 2) Y. Hasegawa, T. Muraki and M. Ohgami: Tetsu-to-Hagane, 92(2006), 609.
- 3) F. Abe, M. Tabuchi, S. Tsukamoto and T. Shirane: Int. J. Pres. Ves. Pip., 87(2010), 598.
- 4) H. Hongo, M. Tabuchi and T. Watanabe: J. Soc. Mater. Sci., Jpn., 60(2011), 116.
- 5) J. Parker: Mater. Sci. Eng. A, 578(2013), 430.
- 6) S. Komazaki, H. Uchimura, H. Yamashita, J. Kusumoto and Y. Tabuchi: J. Soc. Mater. Sci., Jpn., (in press).
- 7) H. Watanabe: The 4th Meeting of The Committee on High Temperature Strength of Materials, The Society of Materials Science, Japan, (2014), 26.
- 8) T. Fukahori, T. Tokiyoshi, T. Igari, Y. Chuman, N. Komai, M. Fujita and F. Kawashima: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A, 78(2012), 623.

第5章 フェライト系耐熱ステンレス鋼のクリープ余寿命評価

5.1 はじめに

フェライト系耐熱ステンレス鋼は耐食性や耐酸化性に優れ、熱膨張係数が小さく優れた耐熱疲労性を有しており、化学装置や自動車排気系などに多用されている^{1,2)}。また、近年高温強度の向上も図られており、クリープ特性が重要となる高温部位への適用も期待されている。しかし、当該鋼種のクリープ劣化・損傷挙動に関するデータや知見は必ずしも十分ではなく、長期健全性や余寿命を正確に評価する技術の開発が求められている。

前章までは、マルテンサイト組織を有する高Crフェライト系耐熱鋼Gr.91母材およびGr.122溶接継手のクリープに伴う水素放出特性の変化を昇温脱離分析法によって調査した。その結果、陰極電解チャージ後の水素放出量が加熱時効ではあまり変化せず、クリープによってはじめて大きく増加することを明らかにした。また、このような水素放出特性の変化はクリープによるキャビティなどの損傷の生成・成長挙動を反映しており、水素をトレーサーに用いた新しいクリープ余寿命評価法を提案した。

本研究では、フェライト系耐熱ステンレス鋼のクリープ余寿命評価技術の開発を目的として、18Cr-2.5Si鋼、SUS444、SUH21のクリープに伴う水素放出特性の変化を昇温脱離分析法により調査した。また、データの充実している18Cr-2.5Si鋼の計測された水素放出曲線を水素トラップサイトごとに分離し、損傷（欠陥）に関与している水素のみの抽出を試み、水素放出特性変化に基づいたクリープ損傷の検出・評価の可能性について検討した。

5.2 供試材および実験方法

供試材としてフェライト系耐熱ステンレス鋼18Cr-2.5Si鋼、SUS444、SUH21を用いた。公称組成をそれぞれ表5-1、5-2、5-3に示す。18Cr-2.5Si鋼は温度：650～800℃、応力：10～30MPa、SUS444、SUH21は温度：700℃、応力：10MPaでクリープ試験を行い、様々な時間で試験を途中止めし種々の異なる損傷度を有するクリープ損傷材を作製した。クリープ試験条件をそれぞれまとめて表5-4、5-5、5-6に示す。水素昇温脱離分析用試料として6×9×0.5t mm³の薄板試験片を使用し、クリープ材の平行部より負荷方向と平行に切り出した。

水素チャージは、触媒毒として NH_4SCN を 0.5 mass% 添加した 0.1 mol/L NaOH 水溶液中 (30 °C) にて、電流密度 : 5 mA/cm², チャージ時間 : 24 h の条件下にて陰極電解法によって行った。チャージ後、昇温加熱機構付きガスクロマトグラフを用いて水素放出曲線を測定した。ガスクロマトグラフへ試料導入後、分析開始まで放出される水素はガスクロマトグラフ外へフローした。チャージ終了から分析までの時間は 5 min と統一した。キャリアガスとしてアルゴン (1.2×10^{-5} m³/min) を用い、昇温速度 : 100 °C /h, 測定温度範囲 : 室温 ~ 270 °C のもと、放出された水素の量を 5 min に一度の間隔で計測した。

表5-1 18Cr-2.5Si鋼の公称組成

C	Si	Mn	P	S	Cr	Nb
≦0.030	2.40- 2.80	≦1.00	≦0.040	≦0.030	17.50- 18.50	0.20- 0.50

表5-2 SUS444の公称組成

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N
≦0.025	≦1.00	≦1.00	≦0.040	≦0.030	17.00- 20.00	1.75- 2.50	≦0.025

表5-3 SUH21の公称組成

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
≦0.10	≦1.50	≦1.00	≦0.040	≦0.030	17.00- 21.00	2.00- 4.00

表5-4 18Cr-2.5Si鋼のクリープ試験条件

Stress, MPa	Temp., °C	Time, h	Creep life fraction, %
10	650	1010	—
		3200	—
		10000	—
	700	100	—
		10000	—
	800	34.7	5
		39.7	6
		173.6	25
		173.6	25
		347.1	50
520.7		75	
694.2		100	
12.5	800	16.5	25
		16.7	25
		39.2	59
		66.1	100
15	650	10000	—
	700	250	11
		500	23
		750	34
		1000	45
		2000	90
		2222	100
20	700	15.8	1
		250	22
		500	45
		750	67
		1112	100
30	700	15.6	5
		77.1	25
		77.1	25
		154.2	50
		231.3	75
		308.4	100

表5-5 SUS444のクリープ試験条件

Stress, MPa	Temp., °C	Time, h	Creep life fraction, %
10	700	1010	—
		3200	—
		6000	—
		10000	—

表5-6 SUH21のクリープ試験条件

Stress, MPa	Temp., °C	Time, h	Creep life fraction, %
10	700	1010	9
		3200	29
		6000	55
		10000	91
		10979	100

5.3 実験結果および考察

5.3.1 クリープ，加熱時効に伴う水素放出特性の変化

18Cr-2.5Si 鋼の受取りまま材と 10 MPa/800 °C のクリープ損傷材(寿命比:25%, 50%, 75%, 100%) で計測された結果を図 5-1 に示す. 受取りまま材のピークは 100 °C 近傍にあり, ピーク高さはおよそ 0.03 mass ppm/min である. クリープの進行とともにそれらは上昇し, 破断材においてはピーク高さが 0.3 mass ppm/min と受取りまま材に比べ約 10 倍高くなっている. なお, このようなクリープに伴う水素放出曲線の変化はクリープ試験条件によって大きく異なり, 受取りまま材に比べピーク高さが逆に減少するクリープ材もあった.

18Cr-2.5Si 鋼の受取りまま材と加熱時効材 (650 °C/10000 h, 700 °C/10000 h, 800 °C/3312 h) で計測された水素放出曲線を図 5-2 に示す. 650 °C, 700 °C 加熱時効材のピーク温度は 70~80 °C 近傍と受取りまま材に比べわずかに低温側にあり, ピーク高さは受取りまま材より若干低く, 650 °C 加熱時効材がおよそ 0.02 mass ppm/min, 700 °C 加熱時効材がおよそ 0.025 mass ppm/min である. 一方, 800 °C 加熱時効材のピーク温度は 100 °C 近傍であり受取りまま材と変わらないが, ピーク高さはおよそ 0.06 mass ppm/min と逆に増加している.

SUS444 のクリープ (10MPa/700°C) に伴う水素放出曲線の変化を示したものが図 5-3 である. 受取りまま材のピーク温度は 70~80 °C 近傍と 18Cr-2.5Si 鋼に比べわずかに低温側にあり, ピーク値は 18Cr-2.5Si 鋼より大きくおよそ 0.08 mass ppm/min である. 同条件のクリープ破断材がないため寿命比に換算できないが, 18Cr-2.5Si 鋼と同様にクリープの進行とともにピーク値は上昇する傾向にあり, 最も試験時間の長い 10000h クリープ中断材では 0.12 mass ppm/min 程度である.

SUS444 の受取りまま材と 10000h クリープ中断材の平行部とグリップ部 (加熱時効材) より計測された水素放出曲線を図 5-4 に示す. 受取りまま材と比べ, 中断材平行部ではピーク値が高く, より高温側まで水素放出が見られる. また, 受取りまま材と中断材グリップ部の水素放出曲線を比較すると, ピーク値に大きな違いは見られないが, 中断材グリップ部では受取りまま材よりも高温側まで水素放出が見られる. この結果から, 水素放出曲線のピーク値がクリープ損傷, 高温側に見られる肩がマイクロ組織変化を反映しているのではないかと考えられる.

SUH21 の 10MPa/700 °C のクリープ損傷材, および受取りまま材にて計測され

た水素放出曲線を図 5-5 に示す. SUS444 と同様, 受取りまま材には 70~80 °C 近傍に明瞭なピークがひとつ現れており, その値はおよそ 0.05 mass ppm/min である. しかし, クリープに伴う水素放出曲線の変化は他の 2 鋼種とは大きく異なる. 70~80 °C 近傍のピーク値はクリープによって 1/2 以下に減少し, 新たなピークが 170~180 °C 近傍に出現する.

SUH21 の受取りまま材とクリープ破断材の平行部とグリップ部より計測された水素放出曲線を図 5-6 に示す. グリップ部より計測された水素放出曲線の低温側のピーク値は破断材平行部と同様に大きく減少したものの, 高温側に新たなピークが現れなかった. この結果は, 低温側ピークが加熱時効に伴うマイクロ組織変化を, そして高温側ピークがクリープ損傷を反映していることを示唆している.

SUH21 の寿命比 91%クリープ損傷材の平行部から水素昇温脱離分析用試料採取位置を変え, 水素放出曲線を計測した結果を図 5-7 に示す. クリープ試験片の中央にもっとも近いものを①, グリップ部に近いものを⑥としている. 70~80 °C 近傍, 170~180 °C 近傍いずれのピークも①が最も高く, ⑥が最も低かった. 高温側のピークに着目すると, ①, ②は 0.18 mass ppm/min 程度, ③はおよそ 0.12 mass ppm/min, ④, ⑤は約 0.08 ~ 0.10 mass ppm/min, ⑥は 0.02 mass ppm/min 程度となっていた. SUH21 の水素放出特性は試料採取位置ごとに異なっており, これはクリープ試験片の損傷の分布を反映している可能性がある.

以上のように, フェライト系耐熱ステンレス鋼では, 本論文 3 章の Gr.91 と異なり, クリープのみならず単純な加熱時効でも水素放出特性が変化することが明らかとなった.

昇温脱離分析中に放出された 18Cr-2.5Si 鋼の水素量 C_H を水素放出曲線下の面積より算出し, C_H の対数を Larson-Miller パラメータ (LMP) で整理したものが図 5-8 である. Gr.91 とは異なり, C_H はクリープに伴い単調に増加するのではなく, 低 LMP 側で減少あるいはほとんど変化しない領域が出現し, その後クリープ試験条件に依存しながら上昇に転じている. C_H の増加は低応力長時間側のものほど顕著である. クリープ破断材 (図中で*印のあるシンボル) で計測された $\log C_H$ と LMP の関係を求めたところ, 次式のようになった.

$$\log C_H = 0.12 \text{ LMP}^2 - 5.1 \text{ LMP} + 55 \quad (5-1)$$

これは一種の破壊のクライテリオンであり、損傷が蓄積し $\log C_H$ が式 (5-1) の曲線に達する ($\log C_H \geq 0.12 \text{ LMP}^2 - 5.1 \text{ LMP} + 55$) と破壊が生じることを意味している。

5.3.2 18Cr-2.5Si鋼の水素放出特性に及ぼす析出物の影響

上述したように、クリープのみならず加熱時効によっても18Cr-2.5Si鋼の水素放出特性が変化した。これは、加熱時効によって生じるマイクロ組織変化によって鋼中水素の吸蔵あるいは拡散挙動が変化すること意味している。そのため、650°C、700°C および800°Cの加熱時効に伴うマイクロ組織変化を調査し、水素放出特性に及ぼすその影響について検討した。

650°C で 1000 h、3000 h および 10000 h 時効処理した後の 18Cr-2.5Si 鋼のマイクロ組織の様子 (SEM 反射電子像) を図 5-9 に示す。3000 h 加熱時効材 (図 5-9 (b)) の粒界上には 1000 h 加熱時効材 (図 5-9 (a)) では見られない白色の析出物が観察される。10000 h 加熱時効材 (図 5-9 (c)) ではその析出物が粗大化しており、一部粒内にも観察される。EDX 等による分析の結果、これら析出物は σ 相であることが判明した。 σ 相が観察されたのは 650°C 加熱時効材のみであり、700°C および 800°C の加熱時効材では観察されなかった。18Cr-2.5Si 鋼の 650°C の 1000 h、3000 h および 10000 h 加熱時効材で計測された水素放出曲線を図 5-10 に示す。同図より、 σ 相のサイズや析出量が異なるにもかかわらず、ピーク温度およびピーク高さは 70~80 °C 近傍および 0.014~0.018 mass ppm/min 程度と加熱時効時間によらずほぼ一定であり、水素放出曲線に大きな差異は認められない。このことから、 σ 相析出はほとんど水素放出特性に影響しないものと考えられた。

18Cr-2.5Si 鋼の 800 °C で 694 h および 3312 h 時効処理した後のマイクロ組織の様子 (SEM 二次電子像) を受取りまま材のものと併せて図 5-11 に示す。図中矢印の析出物は炭化物 NbC であり、加熱時効によって粒界上に新たに析出し、時効時間の増加とともに粗大化していく傾向が認められた。受取りまま材の粒内等にも NbC が観察されたが、溶体化処理の際に固溶せず残ったものと思われる。このような NbC の新たな析出と粗大化は 800 °C で顕著に生じ、650 °C や 700 °C においては明瞭ではなかった。18Cr-2.5Si 鋼の 800 °C の両加熱時効材で計測された水素放出曲線を図 5-12 (a) に示す。同図から時効時間の増加によって水素放出曲線が変化しているのが明瞭にわかる。すなわち、694 h 加熱時効材のピーク

高さが 0.037 mass ppm/min 程度であるのに対し, 3312 h 加熱時効材のそれは 0.06 mass ppm/min 程度とピーク高さが上昇している. また, ピーク温度もおよそ 90 °C から 120 °C へと 30 °C 程度高温側にシフトしている. 両加熱時効材の水素放出曲線に対して, 次式で与えられるガウス関数を用いてフィッティング³⁾し, 両曲線の差を求めた. 得られた結果を図 5-12 (b)に示す.

$$F(T) = \sum_i a_i \exp \left\{ - \left(\frac{T - T_{pi}}{b_i} \right)^2 \right\} \quad (5-2)$$

ここで, T_{pi} : 各曲線のピーク温度, a_i : 各曲線のピーク高さ, b_i : 各曲線の標準偏差である. 曲線同士の差をさらに式 (5-2) を用いてピーク分離を行ったところ, 図5-12 (b)に示すように, ピーク温度80 °C, 標準偏差35 °Cおよびピーク温度128 °C, 標準偏差35 °Cとなる2つの曲線に分離することができた. Wallaertら⁴⁾は, NbCのサイズ分布が異なるフェライト鋼を用いて, 水素昇温脱離分析法によってNbCの水素トラップ能を調べ, NbCからの水素放出が界面の整合性に依じて2つの温度域に分かれることを報告している. すなわち, 微細NbCの整合界面にトラップされている水素が比較的低温側で放出されるのに対して, 粗大化し整合性が失われた界面からの水素放出はより高温側で生じると結論付けている. 今回得られた2つの異なる温度域からの水素放出もこのようなNbCの整合界面および非整合界面からのものと推測されるが, その詳細を明らかにするにはNbCのサイズ分布調査などさらなる検証が不可欠である.

5.3.3 18Cr-2.5Si鋼の水素放出特性に及ぼす転位密度の影響

18Cr-2.5Si 鋼の受取りまま材は冷間加工が施されおり転位密度が比較的高かったため ($3 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$), クリープによって転位組織の回復が生じ水素の吸蔵・拡散挙動も変化するものと思われた. そのため, 水素放出特性に及ぼす転位密度の影響についても併せて調査した.

18Cr-2.5Si 鋼の受取りまま材に対して再び 1100 °C/1h の溶体化処理 (RSST: re-solid-solution treatment) を行った後に水素放出曲線を計測した結果を図 5-13 (a)に示す. 同図には再溶体化処理前の受取りまま材 (冷間加工まま材) の結果も併せてプロットしてある. 両曲線のピーク温度はおよそ 100 °C とほぼ一致しているが, ピーク高さに大きな違いがみられる. 再溶体化処理前のピーク高さが 0.032 mass ppm/min であるのに対して, 再溶体化処理後のそれは 0.008 mass ppm/min とほぼ 1/4 程度にまで減少している. 前項と同様, ガウス関数を用いて両曲線をフ

フィッティングし、両者の差を求めたところ、図 5-13 (b)に示すように、ピーク温度 93 °C、標準偏差 37 °C の水素放出曲線が得られた。再溶体化処理により転位密度が大きく低下することから、これは転位組織から放出された水素に対応しているものと思われる。もっとも、再溶体化処理によって粒径が増加し未固溶の NbC もわずかに固溶するため、図 5-13 (b)の水素放出曲線にはこれら粒界や NbC の影響も含まれている可能性がある。しかし、前述したように、NbC からの水素放出は 80 °C および 128 °C にピークを有する曲線となり、また粒界からの水素は NbC 整合界面 (80 °C) よりさらに低温側で放出される⁴⁾ことから、ほぼ単一のガウス関数で近似できる図 5-13 (b)は主として転位組織に関係した水素の放出を反映しているものと推測され、本研究ではそのように仮定したうえで以降議論を進めることとした。

5.3.4 18Cr-2.5Si鋼の水素放出特性に及ぼすクリープ損傷の影響

上述した析出物や転位組織等のマイクロ組織の影響を排除し、18Cr-2.5Si 鋼の水素放出特性に及ぼすクリープ損傷 (キャビティ等の欠陥) のみの影響を抽出することを目的として、クリープ材に対して再溶体化処理 (1100 °C /1 h) を施した。再溶体化処理後のクリープ破断材 (15 MPa/700 °C) のマイクロ組織の様子 (SEM 二次電子像) を、再溶体化処理した受取りまま材のものと併せて図 5-14 に示す。再溶体化処理によってクリープ試験中新たに析出していた NbC が固溶し、マイクロ組織は受取りまま材とほぼ同等となっていた。また、同図に示すように、クリープ破断材中のキャビティは再溶体化処理後も残っており、損傷の性状をあまり変えることなくマイクロ組織のみをリセットできることを確認した。

18Cr-2.5Si鋼の再溶体化処理した後の受取りまま材およびクリープ破断材 (15 MPa/700 °C) で計測された水素放出曲線を図5-15 (a)に示す。クリープ破断材のピーク温度は120 °C近傍であり、受取りまま材の100 °Cに比べ高く、ピーク高さはおよそ0.04 mass ppm/minと受取りまま材の0.005 mass ppm/minに比べ8倍程度高くなっている。図5-12および図5-14と同様、図5-15 (a)の両曲線の差を、ガウス関数を用いて求めた結果が図5-15 (b)中の実線である。受取りまま材およびクリープ破断材ともに再溶体化処理を施しほぼ同様なマイクロ組織になったことから、この曲線の差は再溶体化処理でも消失しなかったクリープ損傷 (キャビティ等の欠陥) からの水素放出に対応している。また、この差は単一のガウス分布で

近似することができず、図5-15 (b)中の一点鎖線と二点鎖線で示すように、ピーク温度115 °C、標準偏差47 °Cおよびピーク温度150 °C、標準偏差30 °Cとさらに二つの曲線に分離することができた。キャビティおよびキャビティの前駆段階である空孔クラスター、単空孔と水素の相互作用に関する研究が従来から行われている。Besenbacherら⁵⁾はNiにおいて単空孔および空孔クラスターと水素の結合エネルギーはそれぞれ23 kJ/molおよび41 kJ/molと報告しており、Myersら⁶⁾はMoにおいてトラップされた水素の少ない場合の単空孔と水素の結合エネルギーは99 kJ/mol、トラップされた水素が多い場合は77 kJ/mol、空孔クラスターと水素の結合エネルギーは111 kJ/molとの値を計測している。このように、欠陥のサイズが異なれば、欠陥と水素との結合エネルギーは異なる。Fe中の欠陥と水素の結合エネルギーに関してもMyersら⁷⁾が計測しており、単空孔および空孔クラスターと水素の結合エネルギーはそれぞれ51 kJ/molおよび68 kJ/mol、そして、1 nmのキャビティと水素の結合エネルギーは75 kJ/molであると報告している。キャビティ中の水素分子が試料中へ固溶し、試料外部へ放出されるには、キャビティ内面へ吸着、固溶する過程が必要であり、これは試料表面へ水素分子が吸着し、固溶していく過程と同じである。Picraux⁸⁾は α -Feの表面と水素の結合エネルギーとして水素原子の固溶エネルギーと吸着のエネルギーの和である77 kJ/molを報告しており、表面とみなせるほどキャビティが大きくなれば、キャビティと水素の結合エネルギーはあまり変化しないと考えられる。結合エネルギーが異なれば、水素昇温脱離分析により得られる水素放出ピークの温度域も異なるため、ピーク分離により得られた二つの曲線はサイズの異なる欠陥からの水素放出と考えられるが、具体的な欠陥のサイズと水素放出特性との関係はさらなる調査が必要である。

5.3.5 18Cr-2.5Si鋼の水素放出曲線の分離の試み

18Cr-2.5Si 鋼の分離した各水素トラップサイトのピーク温度、放出温度幅を表5-2に示す。式(5-2)に基づき、表5-4に示すピーク温度、標準偏差で固定し、ピーク高さをフィッティングパラメータとしてクリープ材の水素放出曲線をシミュレートしてみた。再溶体化処理後の受取りまま材をガウスフィッティングした曲線も加算している。一例として、18Cr-2.5Si 鋼の10 MPa/800 °Cでのクリープ破断材および800 °C/176 h加熱時効材のシミュレート結果を図5-16に示す。

クリープ破断材（図 5-16 (a)）の水素放出曲線は良好に再現できているが、加熱時効材（図 5-16 (b)）のように比較的水素放出速度の低い部分がうまく再現できていないものも見られた。これは、ガスクロマトグラフの検出限界により検出できなかった水素もシミュレートしているためであると考えられる。図 5-17 は 18Cr-2.5Si 鋼の 800 °C および 700 °C 加熱時効材、10 MPa/800 °C および 15 MPa/700 °C のクリープ材より計測された水素放出曲線をシミュレートし、転位に関係している水素の放出量を抽出し、LMP に対してプロットしてのものである。加熱時効材の水素放出量は時効に伴い減少しており、0.2 mass ppm 程度で一定となる。これは、時効による転位の回復を反映しているものと思われる。また、クリープ材の水素放出量はクリープに伴い、一度減少した後、増加へと転じている。クリープ初期の水素放出量の減少は転位の回復、その後の水素放出量の増加はクリープにより導入された転位⁹⁾によるものと予想される。18Cr-2.5Si 鋼の 700 °C および 800 °C 加熱時効材、受取りまま材の再溶体化前後の水素放出曲線から転位に関係している水素放出量を抽出し、ビッカース硬さと比較したものが図 5-18 である。硬さ計測は荷重 4.9 N で行った。多少ばらつきがあるが、両者の間には比較的良好な相関が見られる。ビッカース圧痕サイズは 65 μm 程度であり、結晶粒径とほぼ同程度であったため、硬さに影響を及ぼす組織因子としては転位密度および固溶元素濃度、析出物の性状が考えられるが、700 °C 加熱時効では明瞭な析出物の析出は見られず、800 °C 加熱時効では粒界で析出物の粗大化が見られるのみであるため、硬さには転位密度の影響のみが関与すると予想される。

以上のように、水素放出曲線をシミュレートにより分離した転位からの水素放出量は転位密度変化とよい相関が見られ、本手法による水素放出曲線の分離の妥当性が示された。

5.3.6 18Cr-2.5Si鋼の水素放出特性に基づく損傷評価

5.3.5 節の方法で損傷に関係している 18Cr-2.5Si 鋼の水素放出量 (C_{H_d1}) のみを分離抽出し、得られた結果を LMP に対してプロットしたものが図 5-19 である。 C_{H_d1} が 0 であった結果はプロットされていない。また、同図には 18Cr-2.5Si 鋼の再溶体化処理に供したクリープ材と受入れまま材の両水素放出曲線の差から損傷を反映している放出水素量 (C_{H_d2}) を実験的に求めた結果も併せて示して

ある。多少ばらつきがあるものの、Gr.91と同様、クリープの進行とともに水素放出量も単調に増加していく傾向が認められた。その増加は、応力条件に強く依存し、低応力長時間側ほど顕著であった。また、両方法で分離抽出した水素量は比較的良く一致しており、この結果も5.3.5節の分離抽出方法の妥当性を示唆している。18Cr-2.5Si鋼のクリープ破断材（図中で*印のあるシンボル）で計測された $\log C_H$ (C_H は $C_{H,d1}$ もしくは $C_{H,d2}$)とLMPの関係を求めたところ、次式のようにになった。

$$\log C_H = 0.54 \text{ LMP} - 12.35 \quad (5-3)$$

これも式(5-1)と同様、一種の破壊基準であり、損傷が蓄積し C_H が式(5-3)の曲線に達する($\log C_H \geq 0.54 \text{ LMP} - 12.35$)と破壊が生じることを意味している。

3章と同様、キャビティ成長則に基づき導出される $(t/t_r)^a \sigma^b T^c$ 型のパラメータを用いて、水素放出量の整理を試みた。その結果、 $(t/t_r)^1 \sigma^2 T^{0.5}$ というパラメータを用いれば、 $C_{H,d1}$ と $C_{H,d2}$ を良好に整理できることがわかった。本パラメータ（以降、 Y_{H2} パラメータとする）に対して $C_{H,d1}$ と $C_{H,d2}$ をプロットしたものが図5-20であり、両者の関係を求めた結果、次のような近似式で表わすことができた。

$$y = 0.0049 x^2 + 0.0152 x + 0.011 \quad (5-4)$$

ここで、 x は $\log C_{H,d1}$ もしくは $\log C_{H,d2}$ である。これは、応力と温度が既知であれば、水素放出量の測定により18Cr-2.5Si鋼のクリープ余寿命を直接予測できることを示唆している。式(5-4)をマスターカーブとして用い、応力と温度が既知であるとして、測定された $C_{H,d1}$ 、 $C_{H,d2}$ より各クリープ材の寿命比(t/t_r)の推定を行った。推定した t/t_r と実際の t/t_r を比較したものが、図5-21である。外れている結果もあるが、多くのデータがFactor of 1.2（図中、破線）の精度で予測できていた。

また、本論文3章と同様に、本章の研究においても C_H による応力と温度の推定について検討を行った。図5-19より、 $\log C_H$ とLMPの関係は応力低下に伴い、ほぼ平行に高LMPへシフトしていた。その応力依存性を加味して、幾何学的処理を行った。図5-22を用いてその方法を述べる。各試験応力ごとにクリープ損傷材より計測された $\log C_{H,d1}$ および $\log C_{H,d2}$ の延長線と最も $\log C_{H,d1}$ の少ない30 MPa/700 °Cの寿命比25%クリープ損傷材の $\log C_{H,d1}$ との交点のLMPを求め、 LMP_i とした。 LMP_i と応力との関係が図5-23である。両者の関係式を求めたところ、

次式となった.

$$LMP_i = 0.0045\sigma^2 - 0.2575\sigma + 25 \quad (5-5)$$

この関係式でLMPを除したパラメータで C_H を整理したものを図5-24に示す. C_H を応力に依存することなく比較的良好的に整理できた. 両者の関係は次式となった.

$$\log C_{H_d1} \text{ or } \log C_{H_d2} = 23.808 \left(\frac{LMP}{LMP_i} \right) - 24.719 \quad (5-6)$$

温度が既知であればこの関係を用いることにより対象部位の負荷応力の推定が可能であることを意味している. また逆に, 応力が既知であればこの関係を用いることにより対象部位の温度の推定が可能である.

式(5-6)をマスターカーブに用い, 温度を既知として負荷応力を予測した. その結果を図5-25に示す. 30MPaの予測精度はあまりよくないものの, 温度が既知であれば, 多くのデータの負荷応力を Factor of 1.2 (図中, 破線) 程度の精度で予測可能であった. また, この予測した応力をもとに, 式(5-4)をマスターカーブとして用い, 余寿命評価を行った結果を図5-26に示す. 約半分のデータは Factor of 1.2 (図中, 破線) 程度の精度で予測可能であった.

さらに, 式(5-6)をマスターカーブに用い, 応力を既知として温度を予測した結果を図5-27に示す. 応力が既知ならば, 温度を $\pm 20^\circ\text{C}$ (図中, 破線) の精度で予測可能であった. また, 予測した温度をもとに, 式(5-4)をマスターカーブとして用い, 余寿命評価を行った結果を図5-28に示す. こちらは, 図5-21と同様に多くのデータが Factor of 1.2 (図中, 破線) 程度の精度で予測できていた.

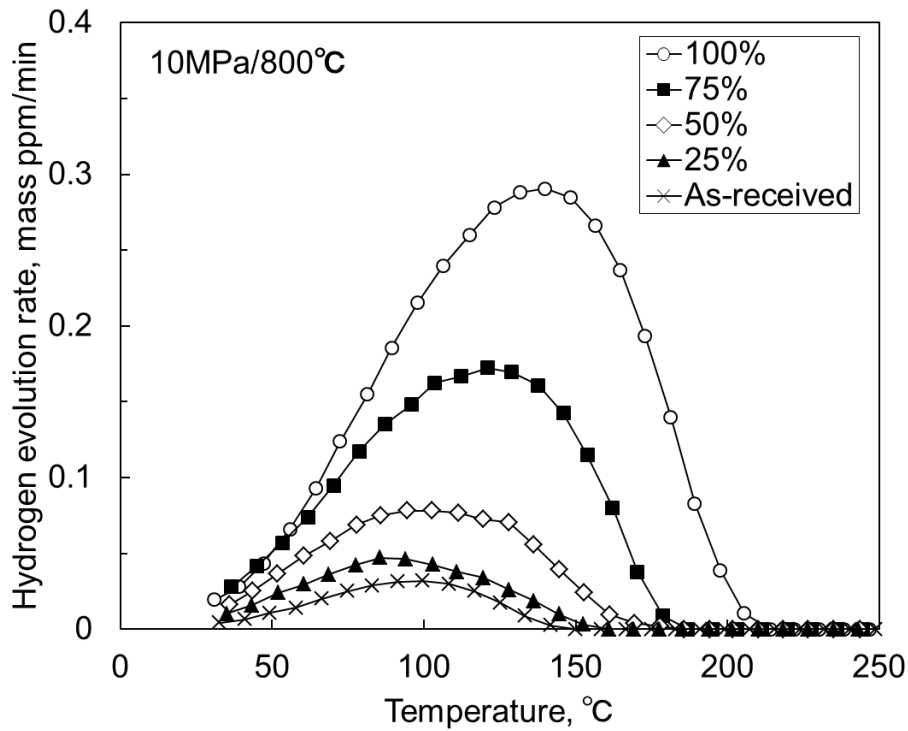


図5-1 18Cr-2.5Si鋼のクリープに伴う水素放出曲線の変化

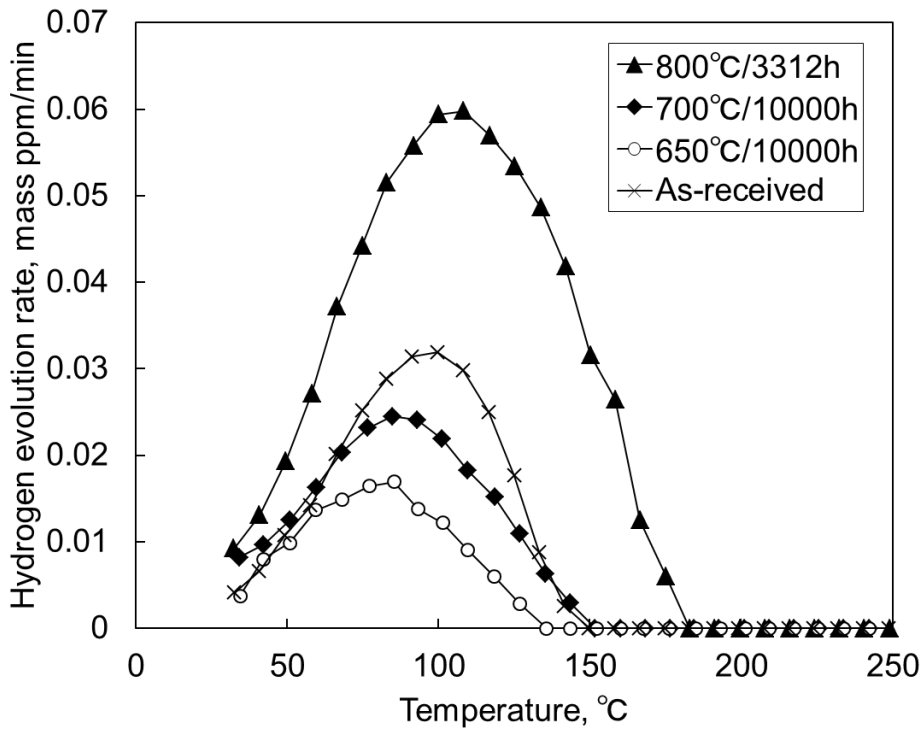


図5-2 18Cr-2.5Si鋼の加熱時効に伴う水素放出曲線の変化

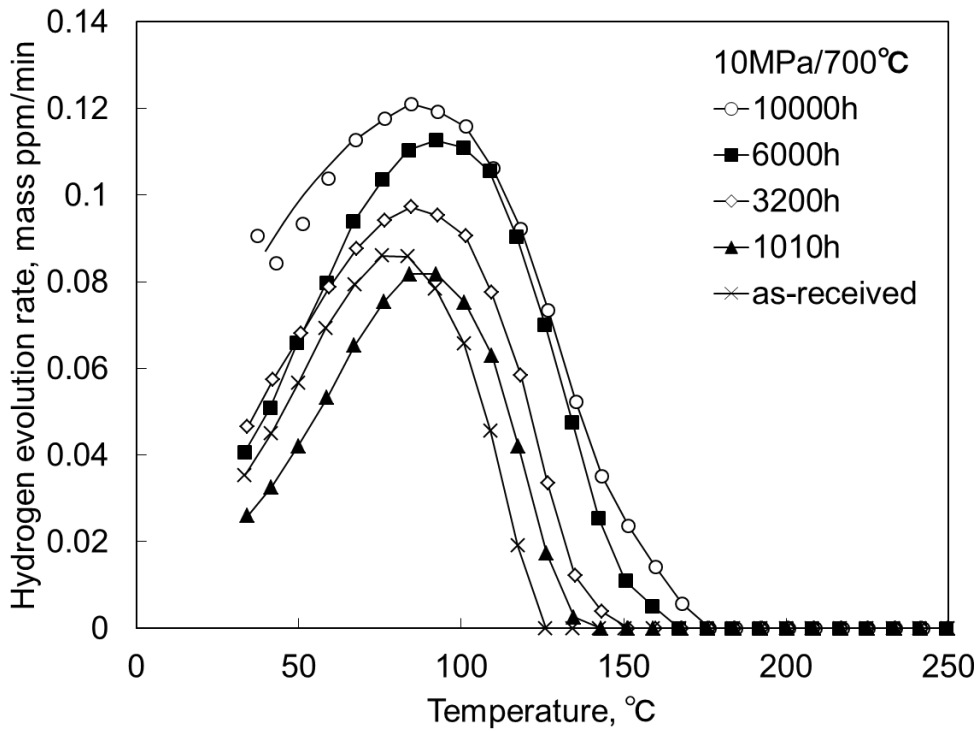


図5-3 SUS444のクリープに伴う水素放出曲線の変化

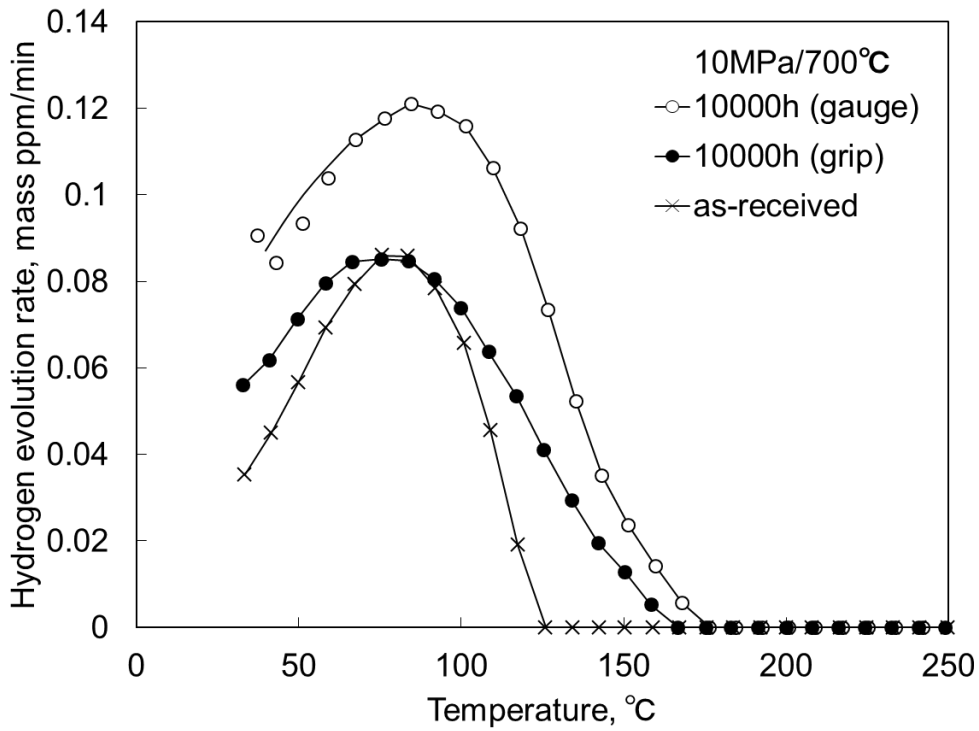


図5-4 SUS444の加熱時効に伴う水素放出曲線の変化

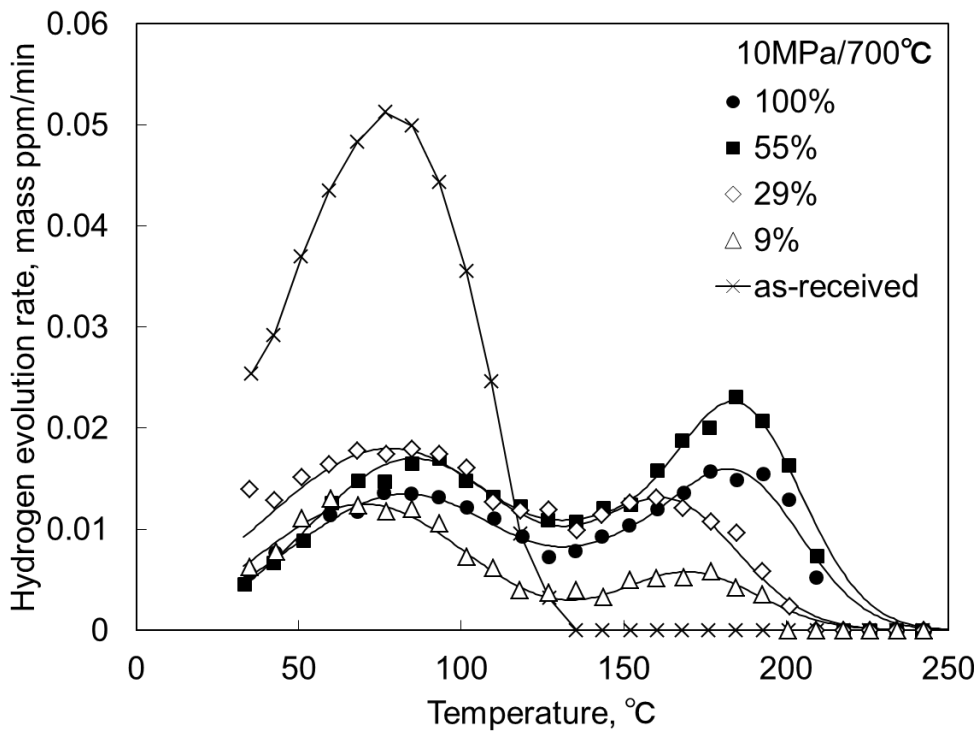


図5-5 SUH21のクリープに伴う水素放出曲線の変化

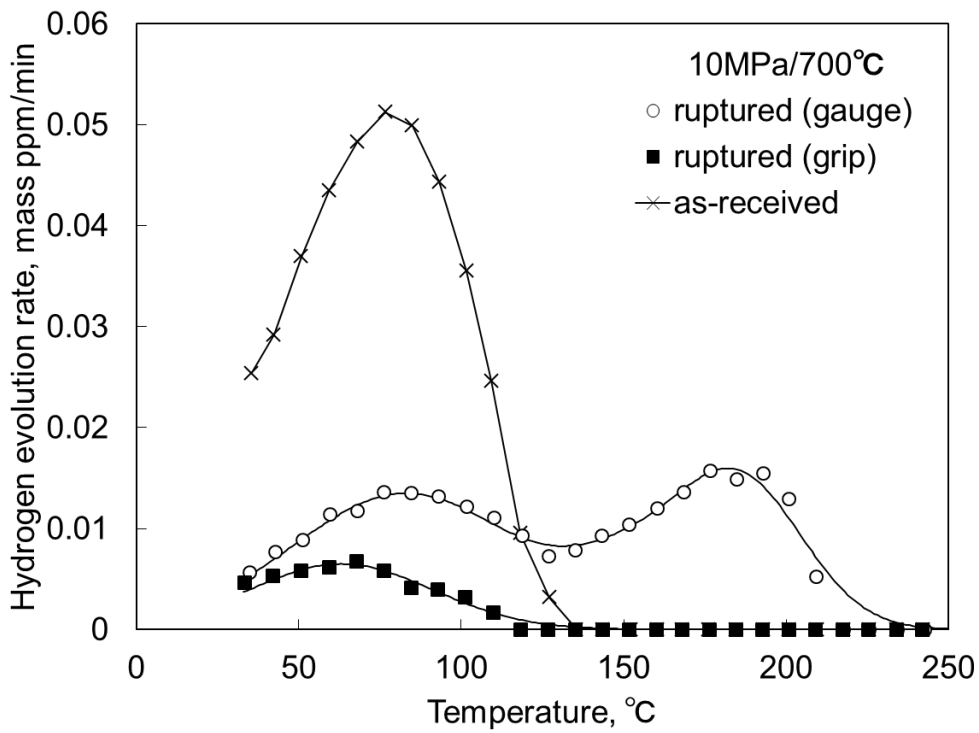


図5-6 SUH21の加熱時効に伴う水素放出曲線の変化

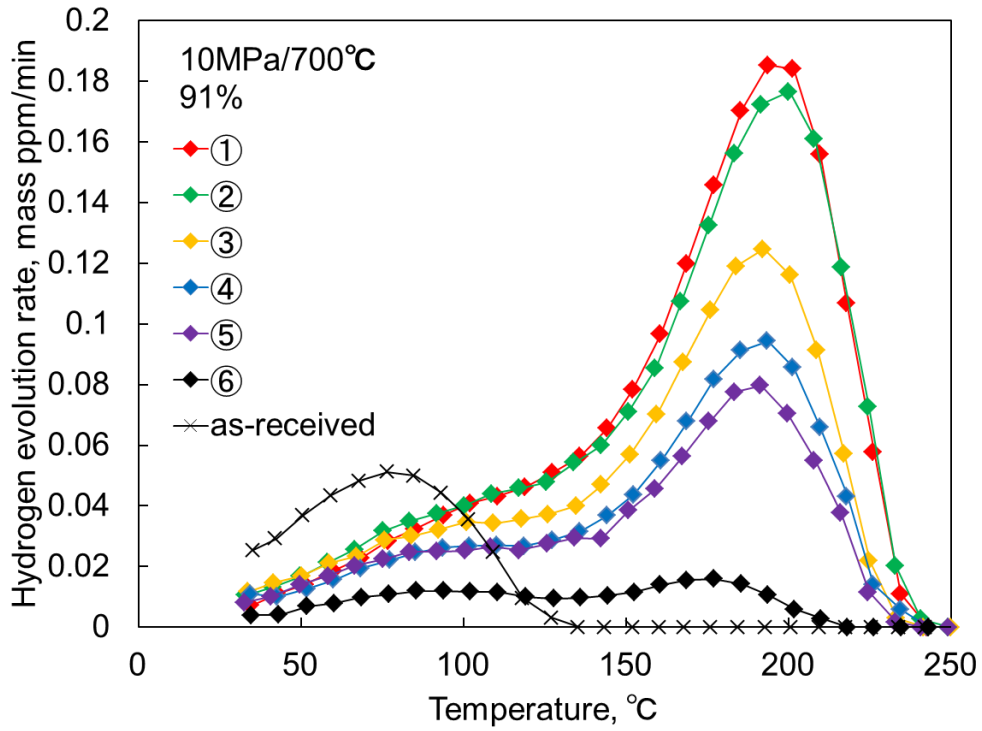
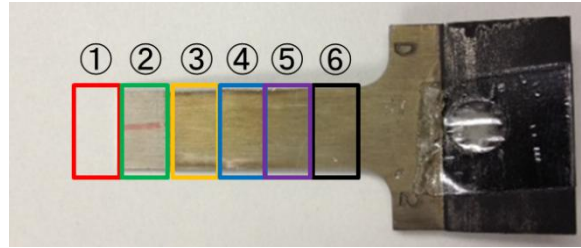


図5-7 SUH21の水素放出曲線に及ぼす試料採取位置の影響

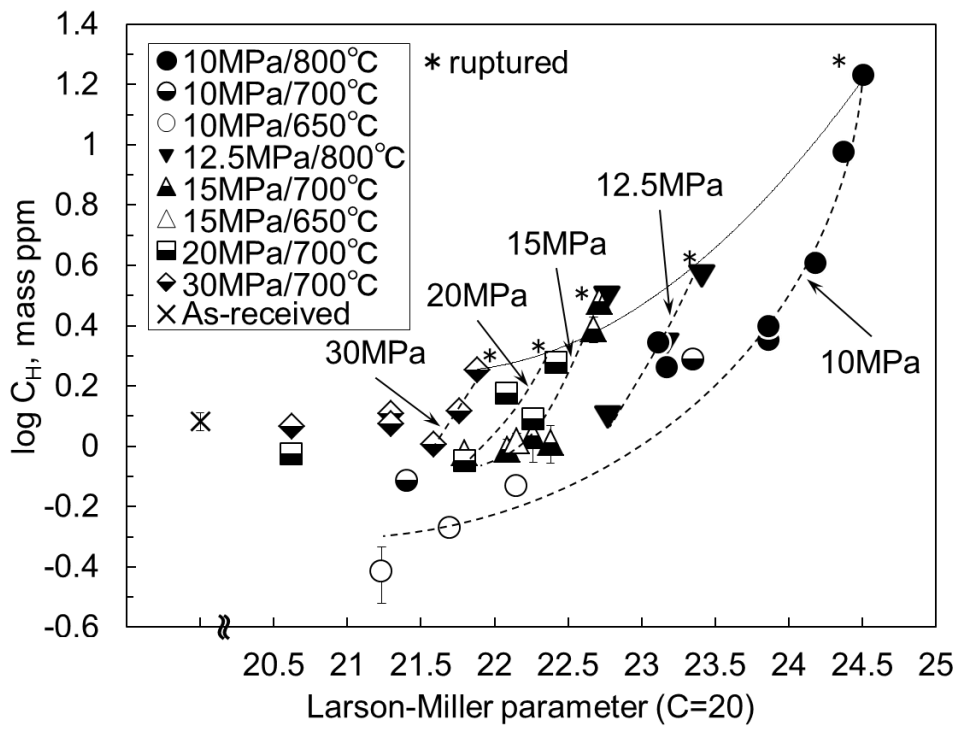


図5-8 18Cr-2.5Si鋼のクリープに伴う水素放出量の変化

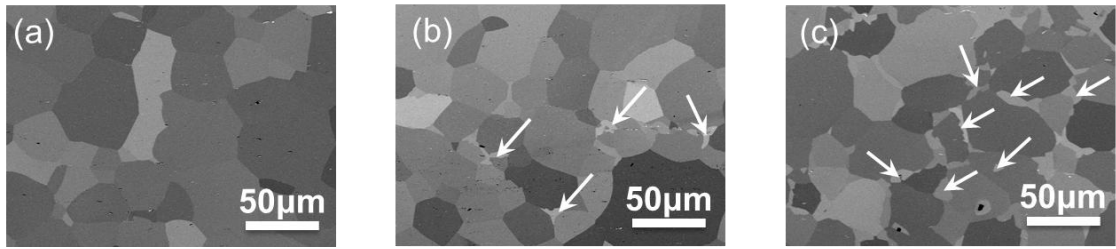


図5-9 18Cr-2.5Si鋼の650 °C加熱時効材のSEMによる組織観察結果;
 (a) 1000h, (b) 3000h, (c) 10000h.

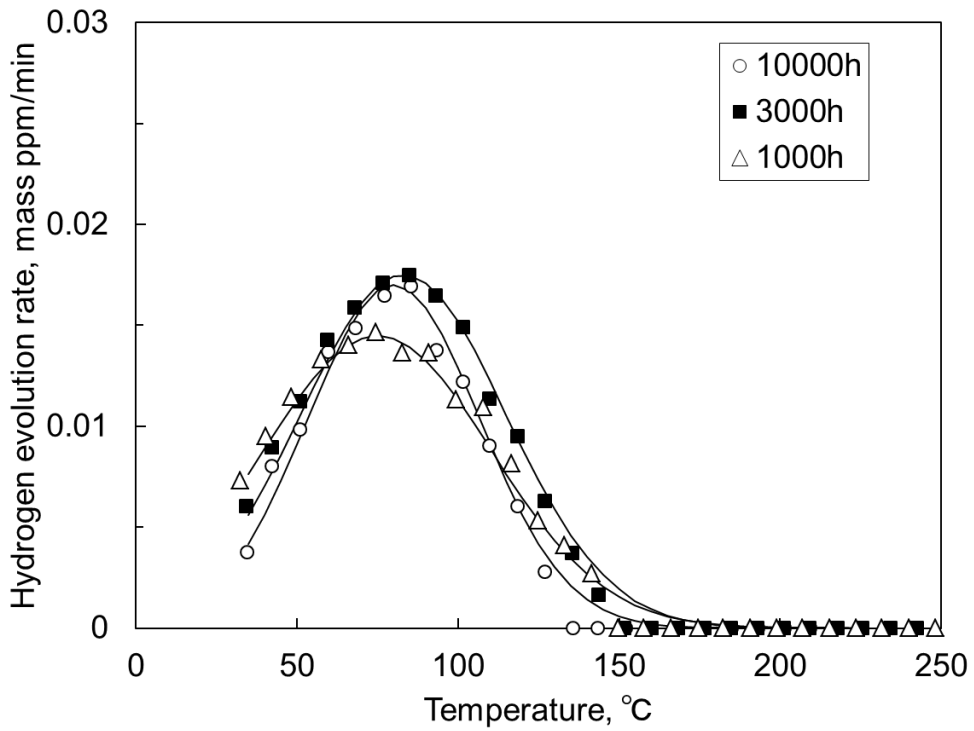


図5-10 18Cr-2.5Si鋼の650 °C加熱時効材のクリープに伴う水素放出曲線の変化

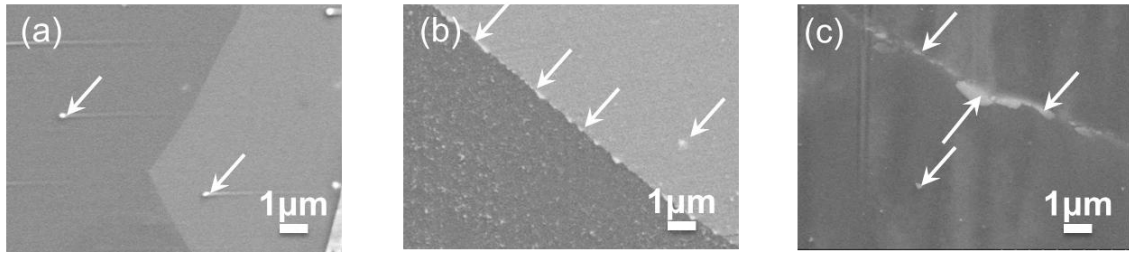


図5-11 SEMによる18Cr-2.5Si鋼の組織観察結果;
 (a) 受取りまま材, (b) 800 °C/694h, (c) 800 °C/3312h.

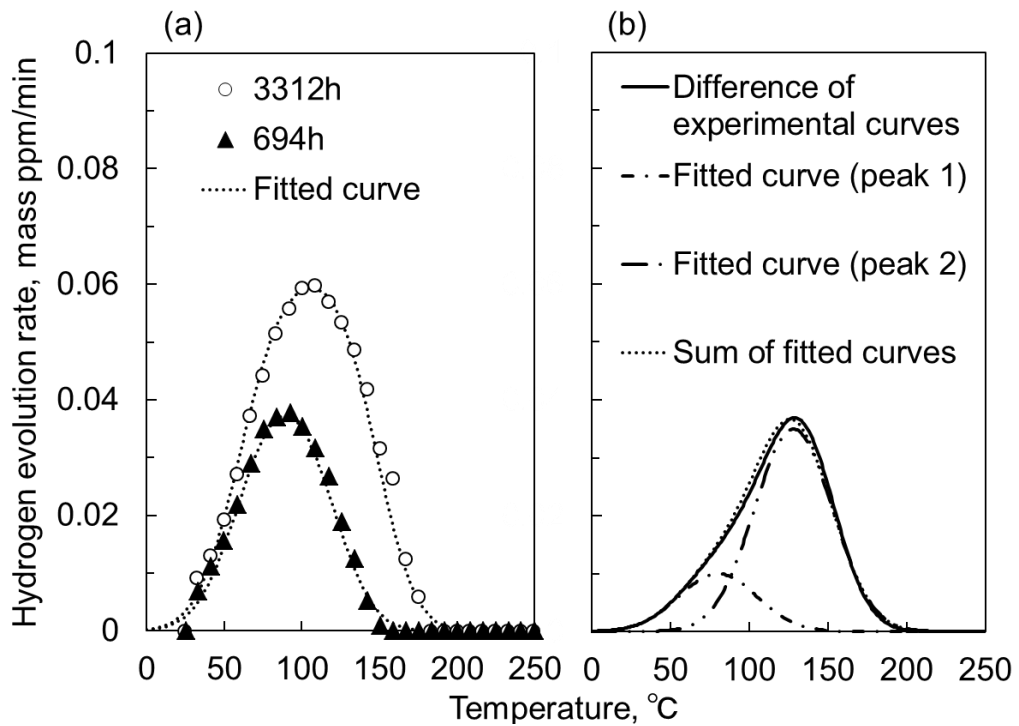


図5-12 18Cr-2.5Si鋼のNbCからの水素放出曲線の抽出;
 (a) 加熱時効に伴う水素放出曲線の変化, (b) ガウス分布を用いた曲線の分離

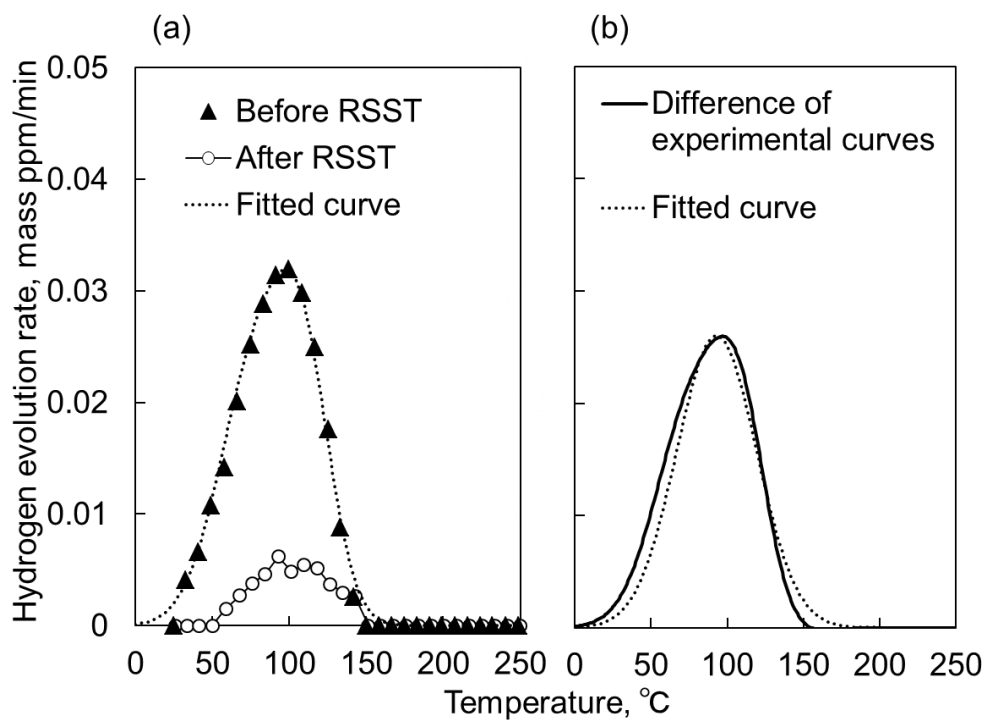


図5-13 18Cr-2.5Si鋼の転位からの水素放出曲線の抽出;
 (a) 再溶体化に伴う水素放出曲線の変化, (b) ガウス分布を用いた曲線の分離

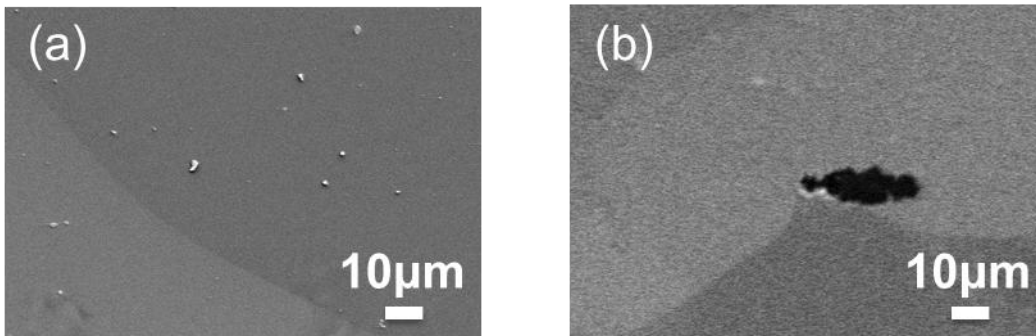


図5-14 18Cr-2.5Si鋼の再溶体化材のSEMによる組織観察結果;
 (a) 受取りまま材, (b) 15 MPa/700 °Cクリープ破断材.

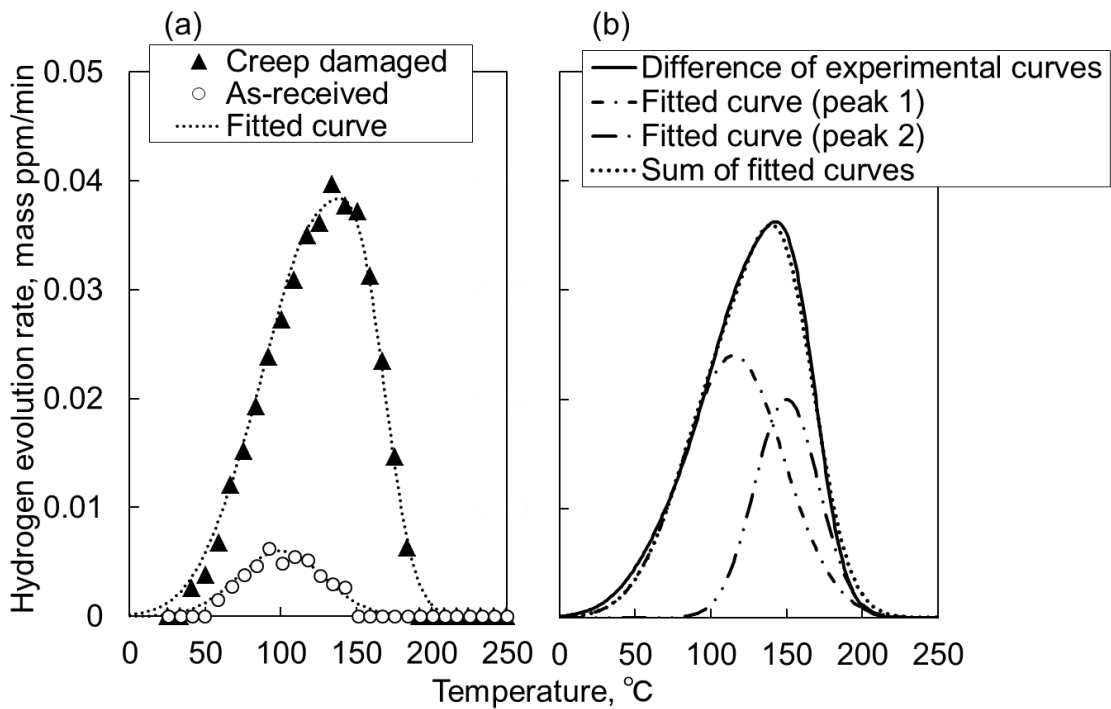
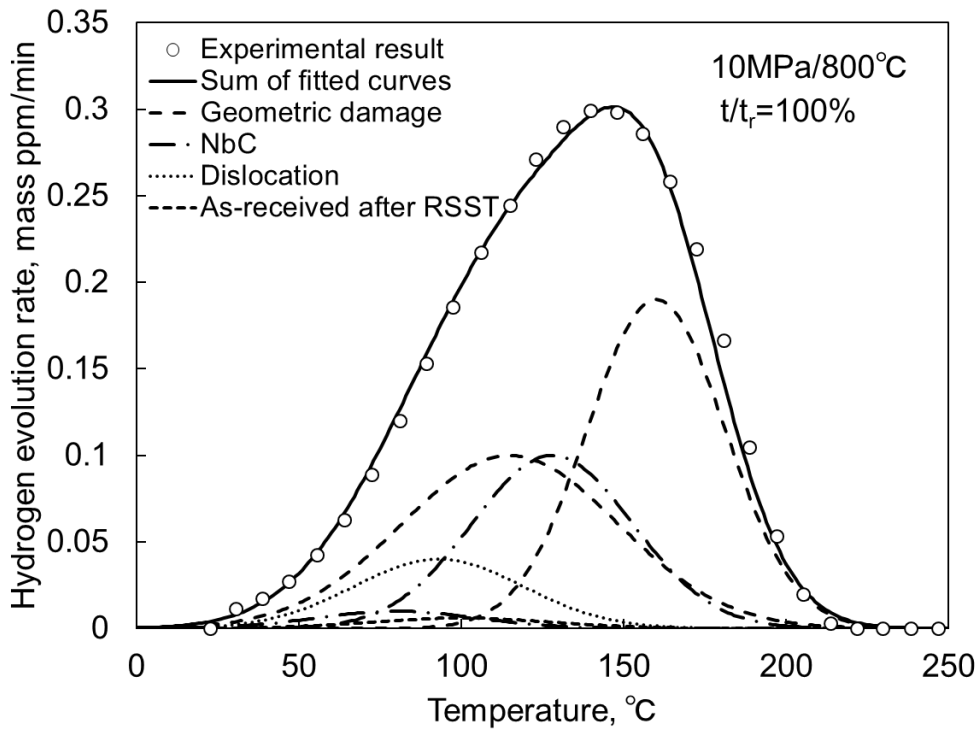


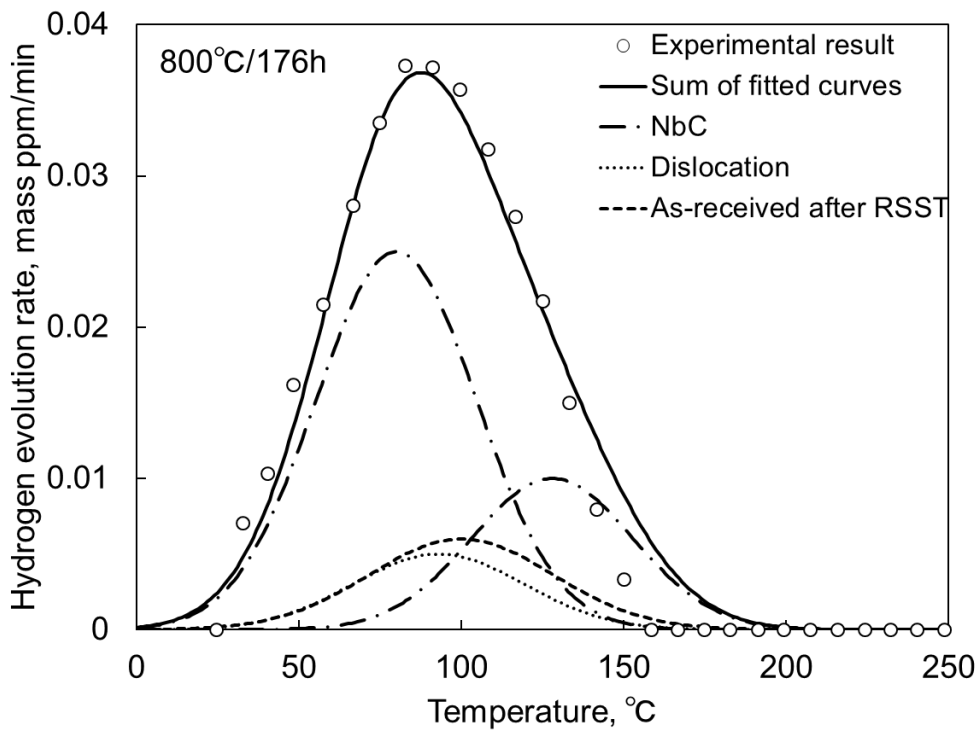
図5-15 18Cr-2.5Si鋼のクリープ損傷からの水素放出曲線の抽出;
 (a) 再溶体化後の水素放出曲線, (b) ガウス分布を用いた曲線の分離

表5-4 18Cr-2.5Si鋼の各水素トラップサイトのピーク温度, 放出温度幅

Hydrogen trap site	Peak temperature, °C	Standard deviation, °C
Damage	115	47
	150	30
NbC	80	35
	128	35
Dislocation	93	37



(a) 10 MPa/800 °Cクリープ破断材



(b) 800 °C/176 h加熱時効材

図5-16 ガウス関数を用いた18Cr-2.5Si鋼の水素放出曲線のシミュレート

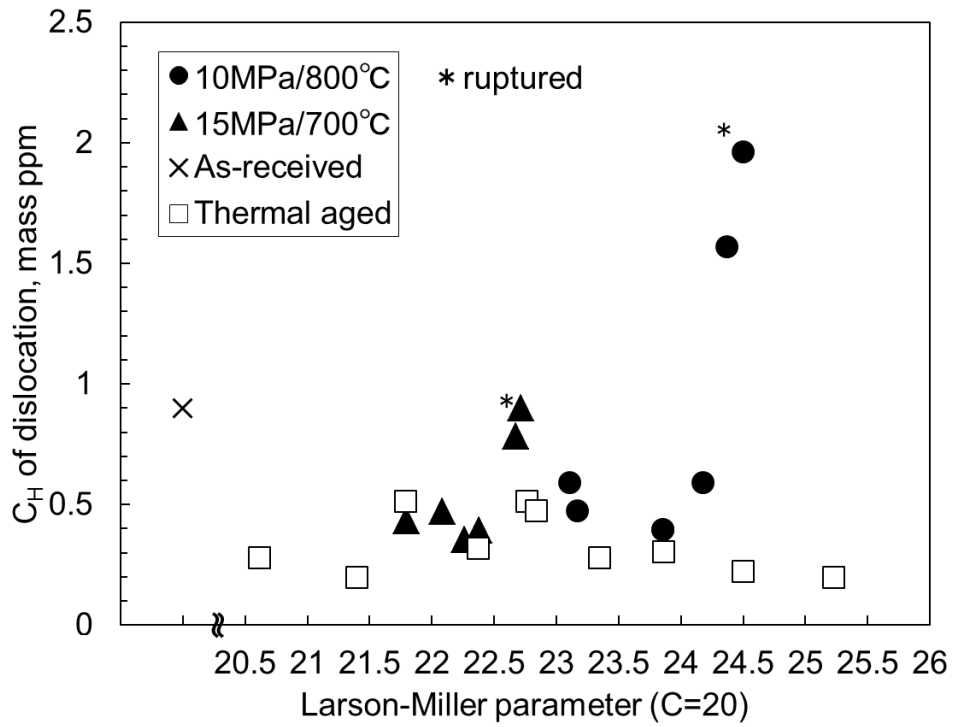


図5-17 18Cr-2.5Si鋼の転位からの水素放出量とLMPの関係

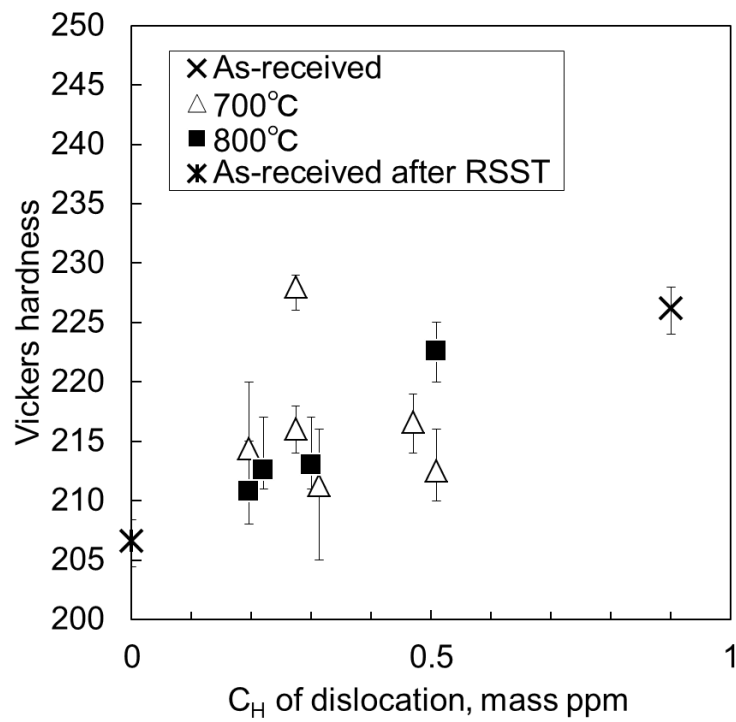


図5-18 18Cr-2.5Si鋼の転位からの水素放出量とビッカース硬さの関係

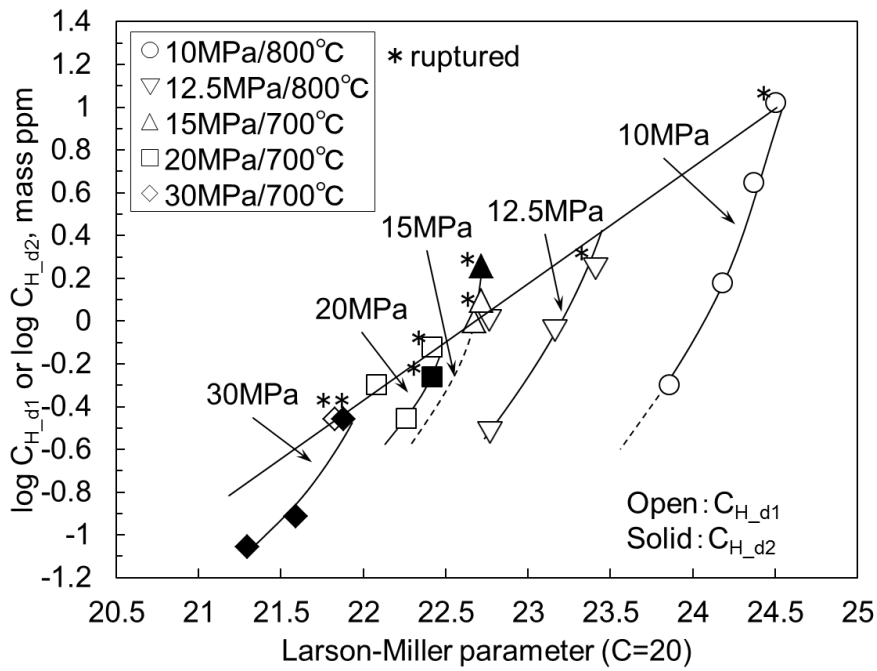


図5-19 18Cr-2.5Si鋼の損傷からの水素放出量とLMPの関係

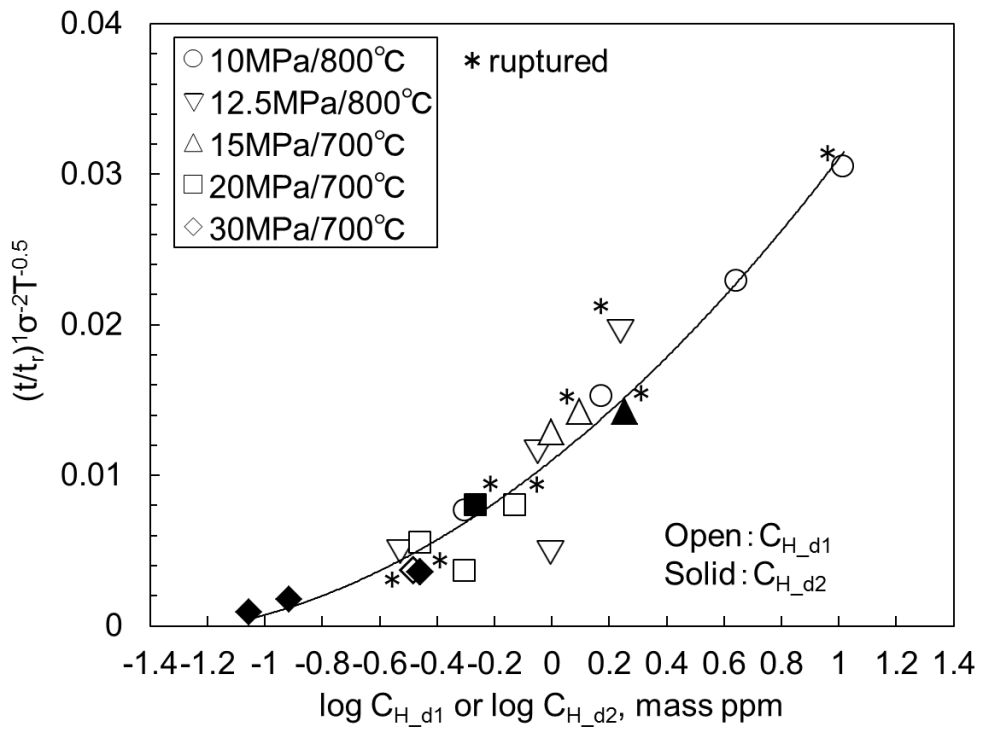


図5-20 キャビティ成長則を用いた18Cr-2.5Si鋼の損傷からの水素放出量の整理

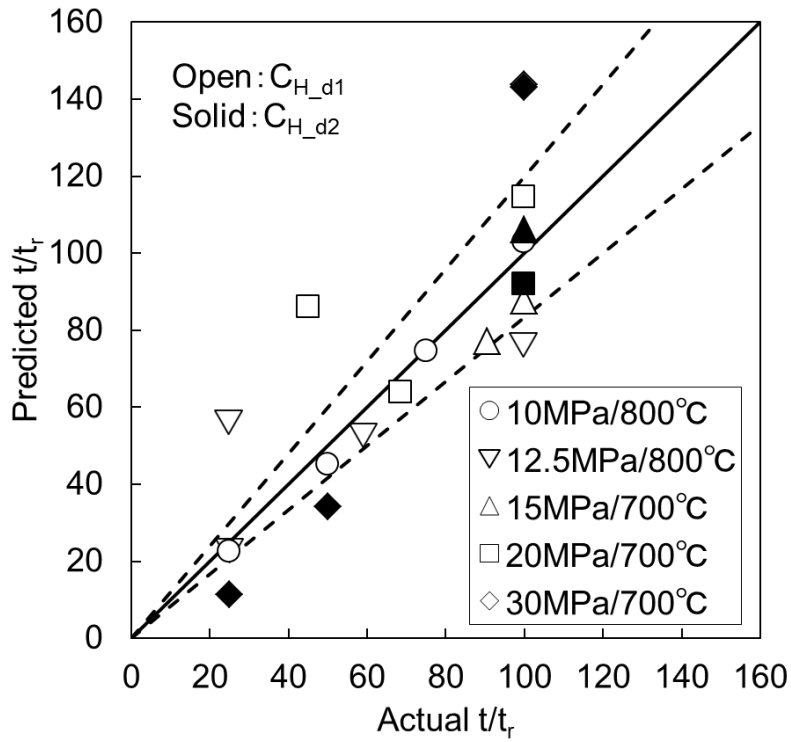


図5-21 18Cr-2.5Si鋼の実際の寿命比と予測寿命比の比較

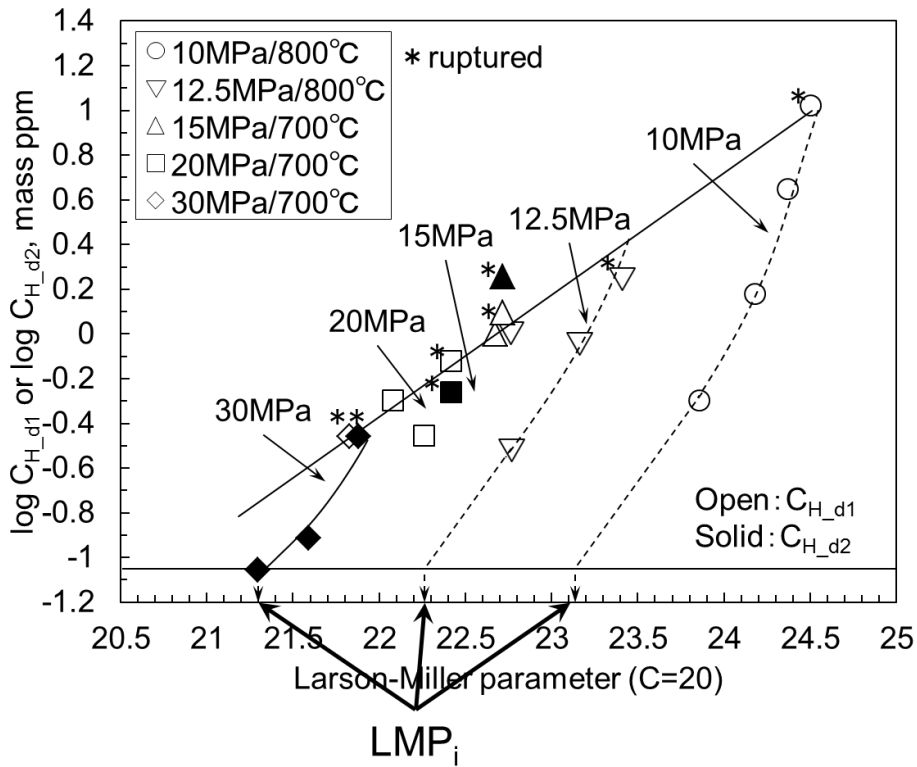


図5-22 18Cr-2.5Si鋼のLMP_iの算出

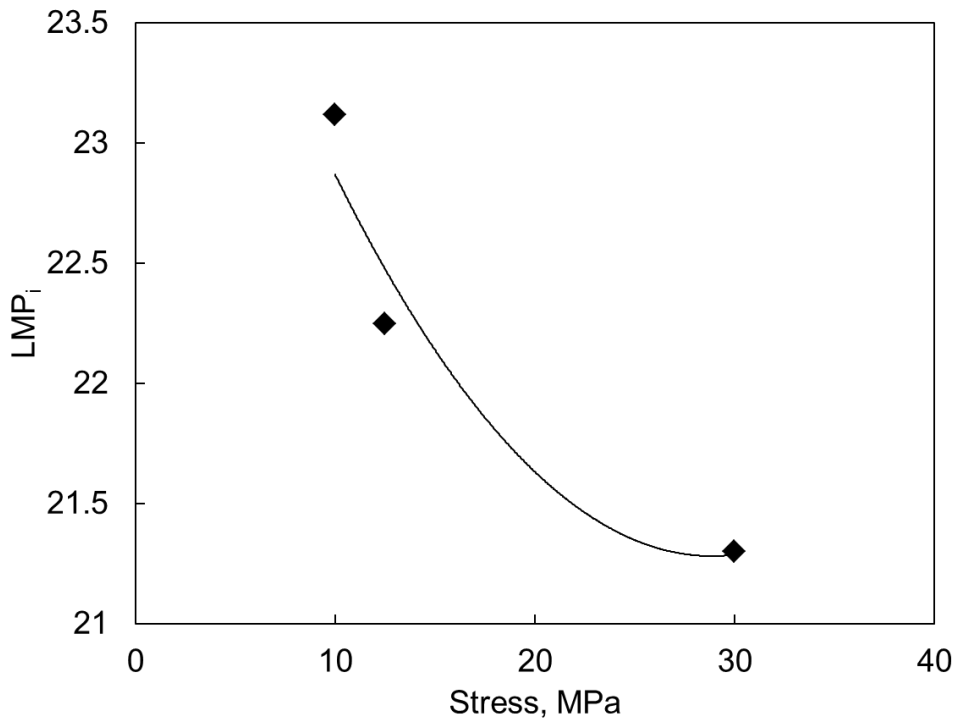


図5-23 18Cr-2.5Si鋼のLMP_iと応力の関係

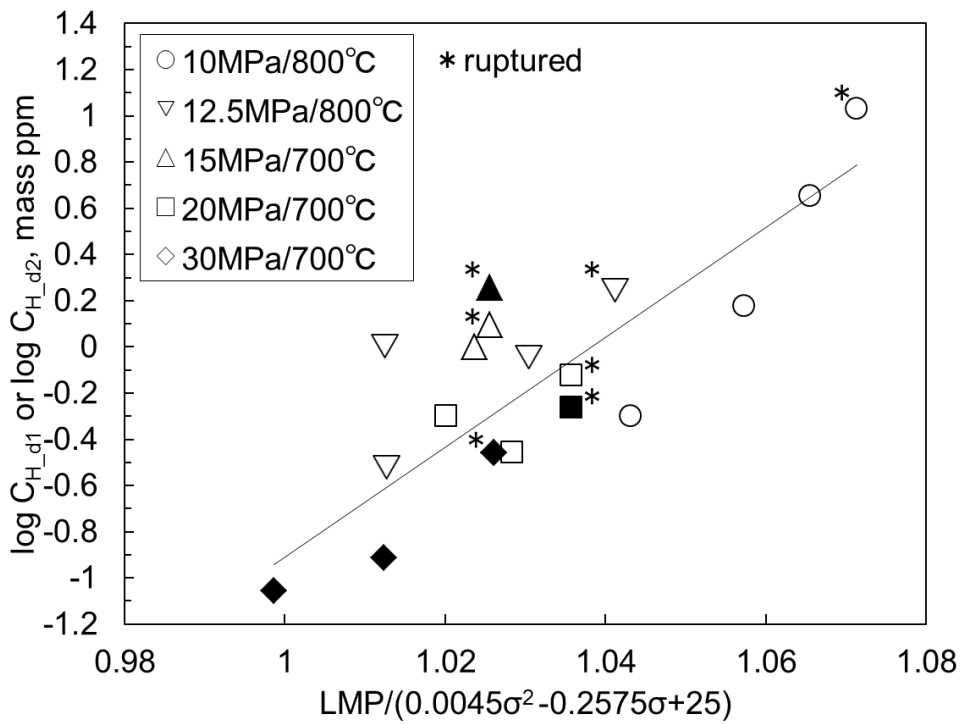


図5-24 18Cr-2.5Si鋼の応力依存性を加味したC_Hの整理

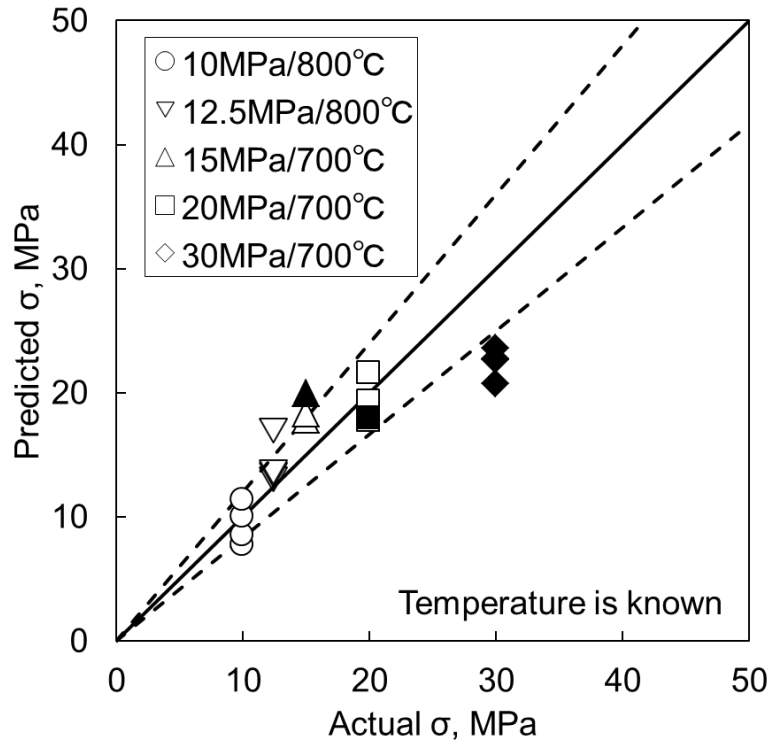


図5-25 18Cr-2.5Si鋼の実際の試験応力と予測応力の比較（温度既知）

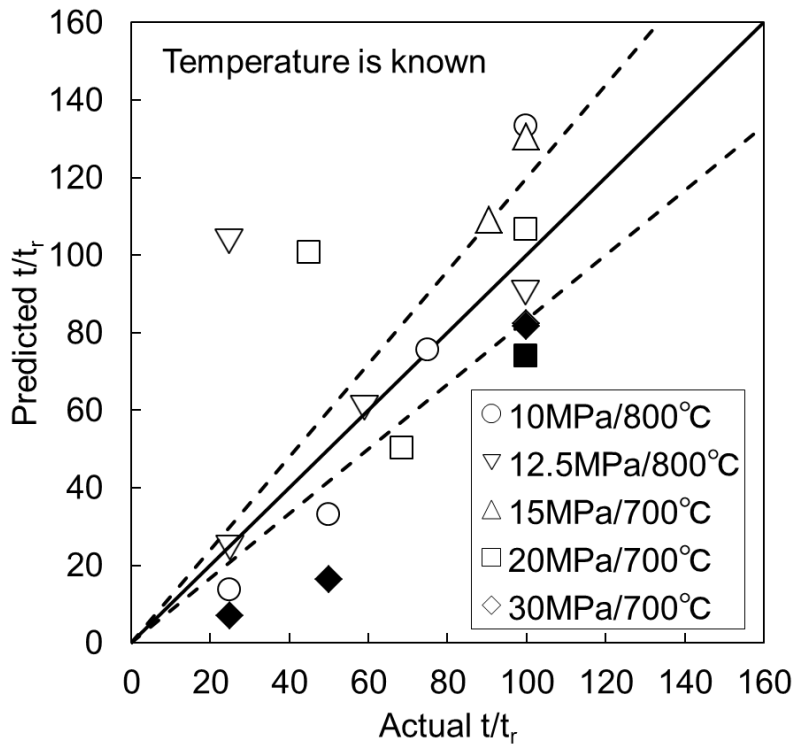


図5-26 18Cr-2.5Si鋼の実際の寿命比と予測寿命比の比較（温度既知）

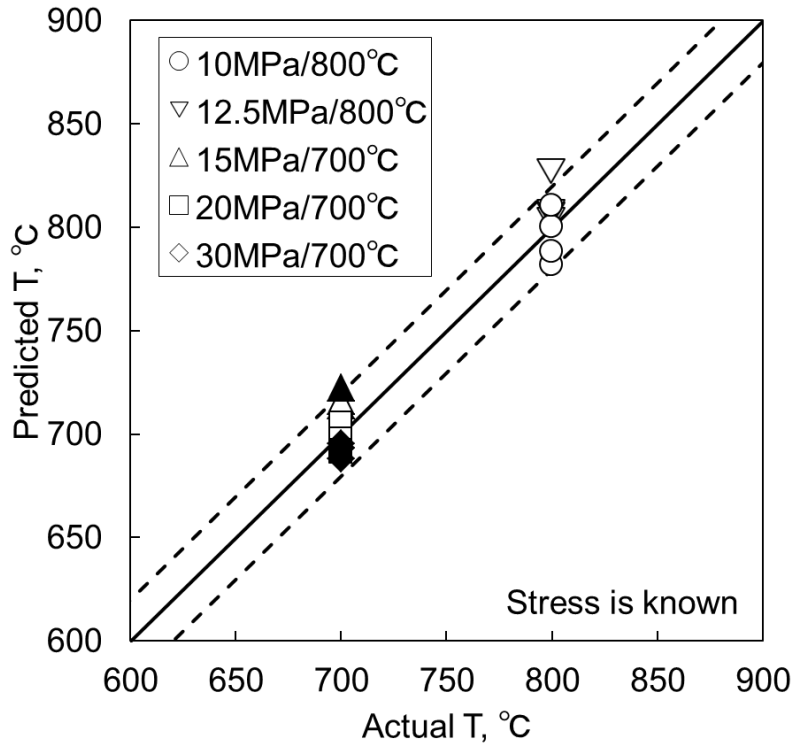


図5-27 18Cr-2.5Si鋼の実際の試験温度と予測温度の比較（応力既知）

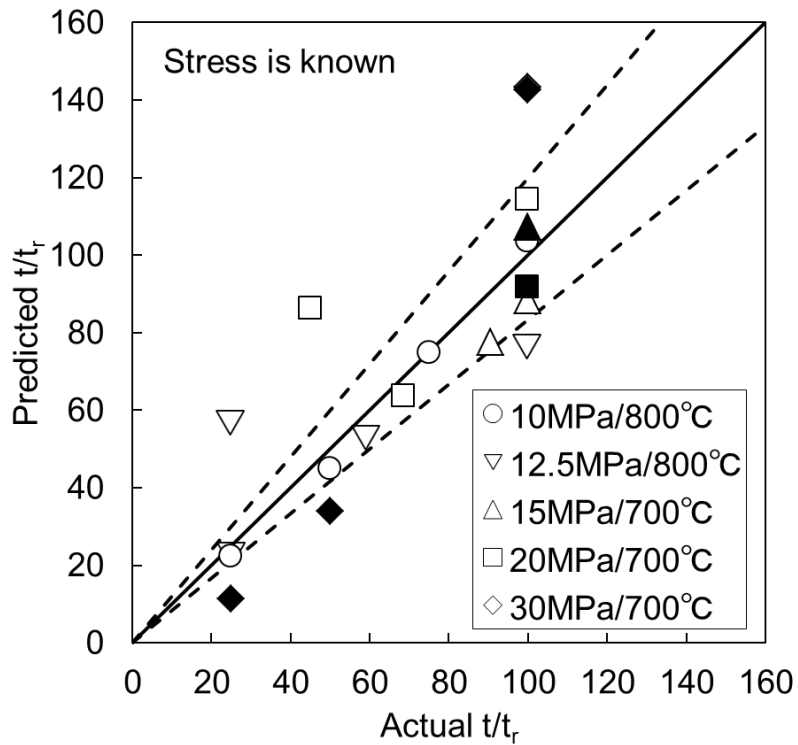


図5-28 18Cr-2.5Si鋼の実際の寿命比と予測寿命比の比較（応力既知）

5.4 まとめ

フェライト系耐熱ステンレス鋼 18Cr-2.5Si 鋼のクリープと加熱時効に伴う水素放出特性の変化を調査した結果、クリープのみならず加熱時効によっても大きく変化し、同特性にはマイクロ組織変化の影響も反映されることが明らかとなった。また、クリープ材の水素放出特性に及ぼす σ 相、NbC、転位、損傷の影響を分離抽出することができ、損傷のみから放出される水素量を抽出し、ボイド成長則から導出したパラメータで整理したところ、良好に整理できた。両者の関係式から余寿命評価を行ったところ、多くのデータが Factor of 1.2 の精度で予測可能であり、水素放出特性変化に基づいたクリープ余寿命評価の可能性が示唆された。

参考文献

- 1) Y. Inoue and M. Kikuchi: Shinnittetsu giho, 378(2003), 55.
- 2) K. Omura, S. Kunilka and M. Furukawa: Shinnittetsu giho, 389(2009), 9.
- 3) T.Yokota and T.Shiraga: ISIJ Int., 43(2003), 534.
- 4) E. Wallaert, T. Depover, M. Arafin, and K. Verbeken: Metall. Mater. Trans.A, 45A(2014), 2412.
- 5) F. Besenbacher, J. Bøttiger and S. M. Myers: J.Appl.Phys., 53(1982), 3536.
- 6) S. M. Myers and F. Besenbacher: J.Appl.Phys., 60(1986), 3499.
- 7) S. M. Myers, D. M. Follstaedt, F. Besenbacher and J. Bøttiger: J.Appl.Phys., 53(1982), 8734.
- 8) S. T. Picraux: Nucl. Instrum. Methods, 182/183(1981), 413.
- 9) S. Karashima: Tetu-to-Hagane, 65(1979), 820.

第6章 A-USC用ニッケル基合金クリープ損傷材の水素放出特性

6.1 はじめに

近年、化石燃料の有効利用および二酸化炭素排出量の低減を目的とし、火力発電プラントでは作動流体の高温・高圧化による発電効率の向上が求められている。現在、蒸気条件を600℃から700℃に引き上げ、発電効率を42%から46%に向上させる先進超超臨界初発電(A-USC)プラントの開発が進められている。A-USCプラントでは過熱管、主蒸気管、タービンロータなどといった部材に700℃/10万時間クリープ破断強度として100MPa以上が望まれており、候補材としてNi基合金、Fe-Ni基合金があげられている^{1,2)}。Ni基合金は γ' 相: $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ や γ'' 相: Ni_3Nb の析出硬化を主要強化機構としており、Fe-Ni基合金の強化機構は多量のW添加による固溶強化と、母相に均一に分散するLaves相と M_{23}C_6 型炭化物の微細析出強化により優れた高温強度を実現している³⁻⁶⁾。しかし、それらの劣化損傷メカニズムや、材質損傷メカニズムは明らかになっておらず、本鋼種への余寿命診断技術は未だ開発されていない。

前章までは、マルテンサイト組織を有する高Crフェライト系耐熱鋼Gr.91母材およびGr.122溶接継手、フェライト組織を有するフェライト系耐熱ステンレス鋼18Cr-2.5Si鋼のクリープに伴う水素放出特性の変化を昇温脱離分析法によって調査し、水素をトレーサーに用いた新しいクリープ余寿命評価法を提案した。

本研究ではA-USC発電プラントのボイラの過熱器管や、再熱器管の小経管として使用が検討されているNi基合金のAlloy617とFe-Ni基合金HR6Wといったオーステナイト系耐熱材料のクリープ余寿命評価への水素昇温脱離分析法の適用性検討を目的としてAlloy617, HR6Wのクリープに伴う水素放出特性変化、および γ' 相の析出量・析出形態を変化させたモデル合金Ni-20Cr-3Moと、冷間圧延により転位密度を変化させたモデル合金Ni-20Crの水素放出特性の変化を系統的に調査した。

6.2 供試材および実験方法

6.2.1 供試材

供試材として、A-USC発電プラントのボイラの過熱器管や、再熱器管の小経管として使用が検討されているNi基合金のAlloy617とFe-Ni基合金のHR6Wお

よび γ' 相の析出量・析出形態を変化させた Ni-20Cr-3Mo, 冷間圧延により転位密度を変化させた Ni-20Cr 合金を用いた. Alloy617 および HR6W の公称組成を表 6-1 に示す. すべての試料には溶体化処理が行われている.

6.2.2 クリープ試験片

Alloy617 および HR6W のクリープ試験条件を表 6-1, 6-2 に示す. Alloy617 は温度: 700~800 °C, 応力: 90~350 MPa, HR6W は温度: 700, 750 °C, 応力: 90~170 MPa で試験を行い, 様々な時間で試験を中断し, 種々の異なる損傷度を有する試験片を準備した.

6.2.3 加熱時効材

水素放出特性の変化に及ぼす γ' 相析出量・析出形態変化の影響を調査するため, Ni-20Cr-3Mo の加熱時効材を作成した. 時効温度は 750°C, 時効時間は 0.25, 4, 16, 32, 64, 128h とした.

6.2.4 冷間圧延材

水素放出特性の変化に及ぼす転位密度変化の影響を調査するため, Ni-20Cr 合金の冷間圧延材を作成した. 圧下率は 5, 10, 20, 50, 70% とした. 転位密度と圧下率の関係を図 6.1 に示す.

6.2.5 試験片採取

Alloy617, HR6W の溶体化処理まま材および Ni-20Cr-3Mo, Ni-20Cr から圧延方向と垂直方向に水素 TDA 用試料を切り出した. また, Alloy617, HR6W クリープ試験片からは平行部から応力軸と平行になるように切り出した. その後, 耐水研磨にて $6 \times 4 \times 0.10 \text{ t mm}^3$ の薄板試料に仕上げた. 試験片厚さは水素放出特性に大きく影響するため, 板厚は $\pm 0.005 \text{ mm}$ の精度で調整した. 試料表面は耐水研磨紙 #2400 仕上げとした.

6.2.6 水素放出曲線の測定

試料への水素添加は, 触媒毒として NH_4SCN を 0.5mass% 添加した

0.1mol/L NaOH 水溶液中 (液温 : 70°C), 電流密度 : 5 mA/cm²、チャージ時間 24h の条件下にて陰極電解法により行った。水素チャージ後アセトンにて脱脂洗浄し, 水素吸蔵後の試験片の質量を計測した後, 昇温加熱機構付きガスクロマトグラフを用いて水素放出曲線を測定した。なお, 水素チャージ終了から分析までの時間は 5 min と統一した。キャリアガスとしてアルゴン (1.2×10⁻⁵ m³/min) を用い, 昇温速度 : 100°C/h, 測定温度範囲 : 室温~320°C のもと, 放出された水素の量を 5 min に一度の間隔でガスクロマトグラフにより計測した。単位時間当たりの水素放出量を試験片質量で除して水素放出速度を算出し, 水素放出曲線を求めた。

表6-1 Alloy617およびHR6Wの公称組成

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
Alloy617	0.06	0.08	0.10	<0.001	0.0004	Bal.	22.28
HR6W	0.08	0.19	1.02	0.009	0.0006	Bal.	23.13

	Mo	Co	Al	Ti	Fe	B	W	Nb
Alloy617	8.88	11.75	1.19	0.42	0.67	0.0017	-	-
HR6W	-	-	-	0.10	23.0	0.0018	7.86	0.19

表6-2 Alloy617のクリープ試験条件

Stress, MPa	Temp., °C	Time, h	Creep life fraction, %	
350	700	81	59	
		136.4	100	
240		1329	60	
		2217.5	100	
200		750	8334.5	100
250			354.9	100
160	6420		100	
140	800	302	100	
130		79	20	
		237	60	
		394.5	100	
120		1335.2	100	
100		5465.6	100	
90	2550	60		
	4254.2	100		

表6-3 HR6Wのクリープ試験条件

Stress, MPa	Temp., °C	Time, h	Creep life fraction, %
170	700	50	20
		100	40
		150	60
		200	80
		250.5	100
120	700	2154	60
		3593.7	100
90	750	10844.7	100

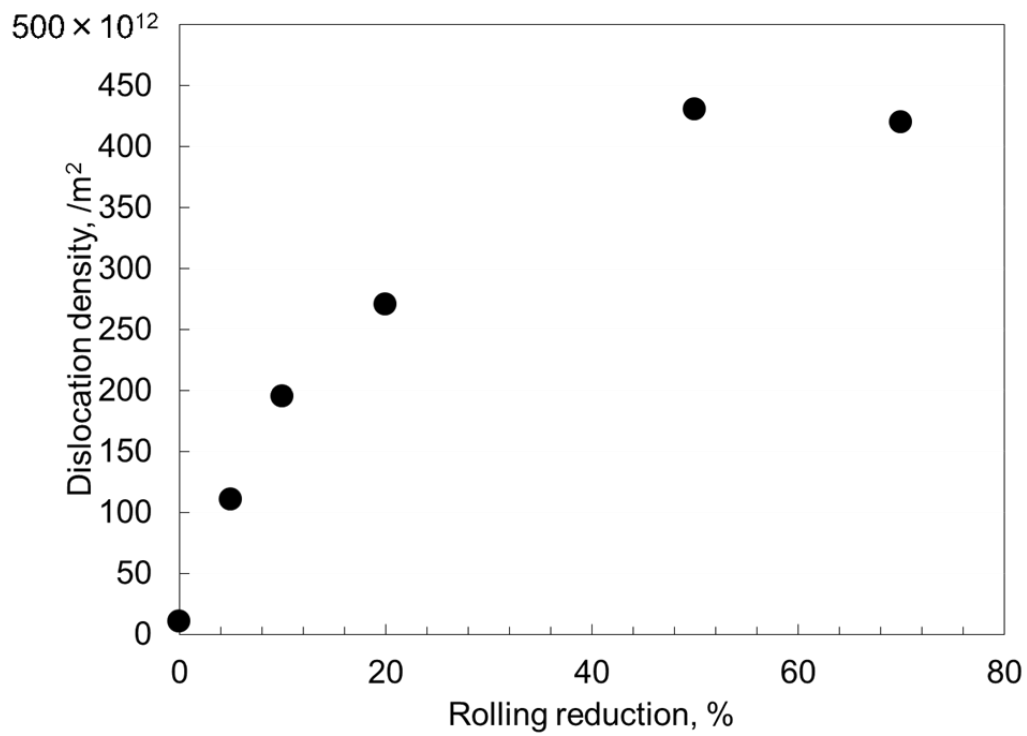


図6-1 Ni-20Crの転位密度と圧下率の関係

6.3 実験結果および考察

6.3.1 Alloy617およびHR6Wのクリープに伴うマイクロ組織変化

Alloy617の溶体化まま材および160 MPa/750 °Cクリープ破断材の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図6-2に示す。溶体化まま材では未固溶の $M_{23}C_6$ 、 M_6C 、Ti (C, N) が見られ、クリープ破断材では $M_{23}C_6$ および M_6C の粗大化が観察された。

図6-3はHR6Wの溶体化まま材および90 MPa/750 °Cクリープ破断材のSEM像である。溶体化まま材では未固溶の $M_{23}C_6$ が見られ、クリープ破断材では $M_{23}C_6$ の粗大化およびLaves相の析出が観察された。

6.3.1 Alloy617のクリープに伴う水素放出特性の変化

Alloy617の水素放出曲線の例として、受取りまま材と90 MPa/800 °Cのクリープ材 (寿命比：60%，100%) で計測された結果を図6-4に示す。受取りまま材のピークは160 °C近傍にあり、ピーク高さはおよそ2.5 mass ppm/minである。クリープ損傷材のピークは170 °C近傍にあり、ピーク高さは受取りまま材と同じ、およそ2.5 mass ppm/minである。クリープに伴う水素放出曲線の明瞭な変化は見られなかった。

クリープ寿命比に対して各クリープ損傷材より計測された水素放出量 C_H をプロットしたものを図6-5に示す。クリープ試験条件により C_H は寿命消費に伴い、一度増加した後減少するもの、単調増加するものが見られたが、余寿命評価に適応可能な大きな変化は見られなかった。

水素放出曲線のピーク温度をクリープ試験時間に対してプロットしたものを図6-6に示す。700 °Cのクリープ試験片から計測された水素放出曲線のピーク温度は185～195 °C程度、750 °Cのクリープ試験片から計測されたものは180 °C程度、800 °Cのクリープ試験片から計測されたものは165～180 °C程度と試験温度が高いものほどピーク温度は低くなった。しかし、いずれの場合も100h程度以降、クリープが進行しても明瞭な変化は見られなかった。

6.3.2 HR6Wのクリープに伴う水素放出特性の変化

HR6Wの水素放出曲線の例として、受取りまま材と170 MPa/700 °Cのクリープ材 (寿命比：20%，40%，60%，80%，100%) で計測された結果を図6-7に示す。受取りまま材のピークは160 °C近傍にあり、ピーク高さはおよそ3.0 mass ppm/minである。クリープ損傷材のピークも160 °C近傍にあり、ピーク高さは受取りまま材より減少

し、およそ2.5 mass ppm/minであるが、クリープ損傷材の水素放出曲線はクリープが進行しても、ほとんど変化せず、ほぼ一致していた。

クリープ損傷材より計測された C_H をクリープ寿命比に対してプロットしたものを図6-8に示す。クリープの進行に伴い、 C_H の減少が観察されたものの、その減少はエラーバンドに内包される程度であったため、 C_H を指標としたクリープ余寿命評価は困難である。

クリープ損傷材および170 MPa/700 °Cの60%クリープ損傷材とクリープ破断材のグリップ部より計測されたピーク温度をクリープ寿命比で整理したものを図6-9に示す。受取まま材、クリープ損傷材ともに175 °C近傍にピークが見られ、クリープに伴う明瞭な変化は見られなかった。

6.3.3 γ' 相の析出・粗大化に伴う水素放出特性の変化

図 6-10 に時効時間を変化させた Ni-20Cr-3Mo の水素放出曲線を示す。0.25h の加熱時効で 175 °C 近傍から 200 °C 近傍へとピーク温度の高温側へのシフトが見られたが、その後時効時間が増加しても大きな変化は観察されなかった。ピーク高さは受取まま材で 2.5 mass ppm/min 程度、加熱時効材は 2~2.3 mass ppm/min 程度であった。

図 6-11 に C_H を時効時間で整理して示す。受取まま材、時効材とも 180 mass ppm 近傍であり、 γ' 相の析出・粗大化による C_H の明瞭な変化は見られなかった。

以上のことから、 γ' 相の析出・粗大化は水素放出特性にほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。

ピーク温度を時効時間で整理したものを図6-12に示す。同図には加熱時効に伴うビッカース硬さの変化も載せている。ビッカース硬さ試験結果より16hまで硬さの増加が見られるため、 γ' 相析出過程であり、その後は粗大化過程であると思われる。 γ' 相析出過程（受取まま材から16h加熱時効材）で175 °C近傍から195 °C近傍までピーク温度の高温側へのシフトが見られた。その後の粗大化過程ではピーク温度の大きな変化は見られなかった。

図6-13より、Alloy617クリープ損傷材のピーク温度にはクリープ試験温度依存性が見られ、700 °Cクリープ損傷材のピーク温度が最も高く、800°Cのものが最も低かった。これは γ' 相の平衡析出量と対応している。

これらの結果から、Alloy617クリープ損傷材のピーク温度の高温側へのシフトは γ' 相析出を反映しているのではないかと考えられる。

6.3.4 転位密度変化に伴う水素放出特性の変化

図6-14に冷間圧延の圧下率を変化させたNi-20Crの水素放出曲線を示す。ピーク温度は140℃程度であり、ピーク高さは0.9~1.3 mass ppm/min程度で変化しているが、転位密度変化に伴う単調な水素放出曲線の変化は見られなかった。

図6-15に C_H を転位密度で整理して示す。1点外れているデータが見られるが、ほぼすべての試料の水素放出量は40~50 mass ppm程度であり、転位密度変化による明瞭な C_H の変化は見られず、水素放出特性に転位密度変化はほとんど反映されないことが分かった。

ピーク温度を転位密度で整理したものが図6-16である。転位密度によらず、ピーク温度は144℃近傍であった。転位密度変化に伴うピーク温度の変化は見られなかった。

6.3.5 BCC, FCC中の水素拡散

前節まで見てきたように、Ni基合金およびFe-Ni基合金の水素放出特性は高Crフェライト系耐熱鋼、フェライト系耐熱ステンレス鋼のそれと異なり、クリープによる損傷、マイクロ組織変化をほとんど反映しない。図6-10に高Crフェライト系耐熱鋼、フェライト系耐熱ステンレス鋼の結晶構造であるBCCおよびNi基合金、Fe-Ni基合金の結晶構造であるFCC中の水素原子のポテンシャル図を、表6-3, 6-4にそれぞれBCC金属とFCC金属における各トラップサイトと水素との結合エネルギーおよび水素の拡散エネルギーを示す⁷⁾。BCCは各トラップサイトと水素の結合エネルギーに比べ、格子中の水素拡散のエネルギーはとも小さく、試料外部への水素放出はトラップサイトからの熱解離に律速される。一方、FCCはトラップサイトと水素の結合エネルギーよりも、格子中の水素拡散のエネルギーのほうが大きいいため、試料外部への水素放出はトラップサイトからの熱解離よりも拡散に律速され、トラップサイトの性状変化を反映しにくいことが考えられる。

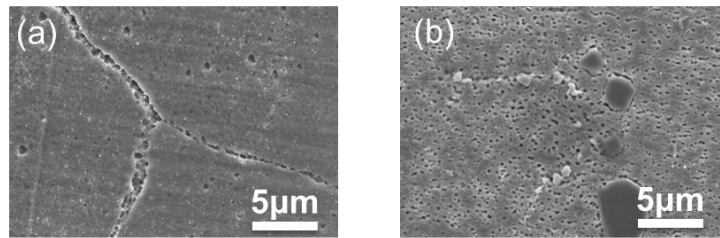


図6-2 Alloy617のSEMによる組織観察結果;
 (a) 溶体化まま材, (b) 160 MPa/750 °C クリープ破断材

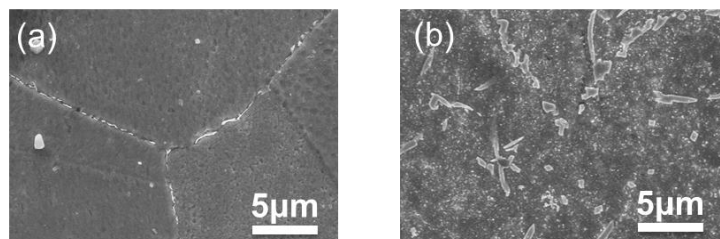


図6-3 HR6WのSEMによる組織観察結果;
 (a) 溶体化まま材, (b) 90 MPa/750 °C クリープ破断材

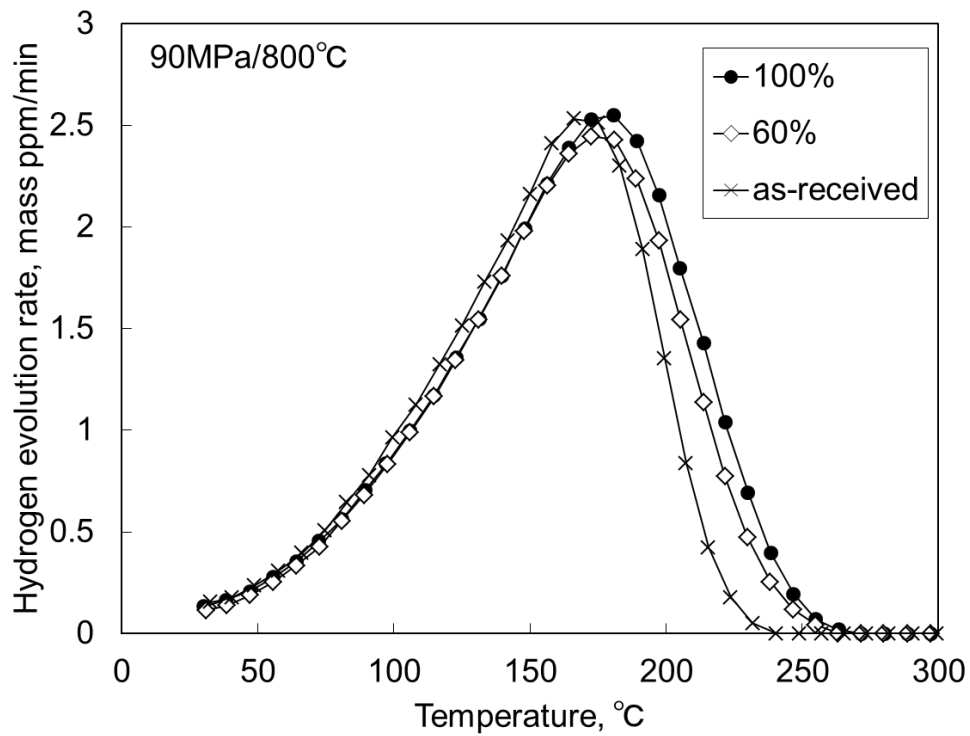


図6-4 Alloy617のクリープに伴う水素放出曲線の変化

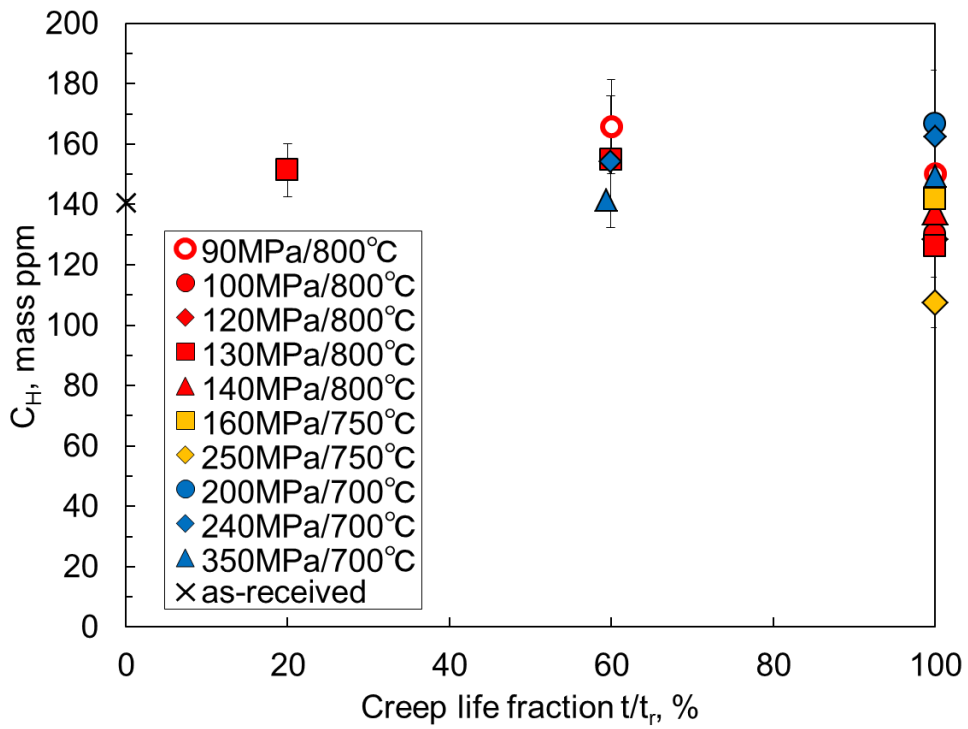


図6-5 Alloy617のクリープに伴う水素放出量の変化

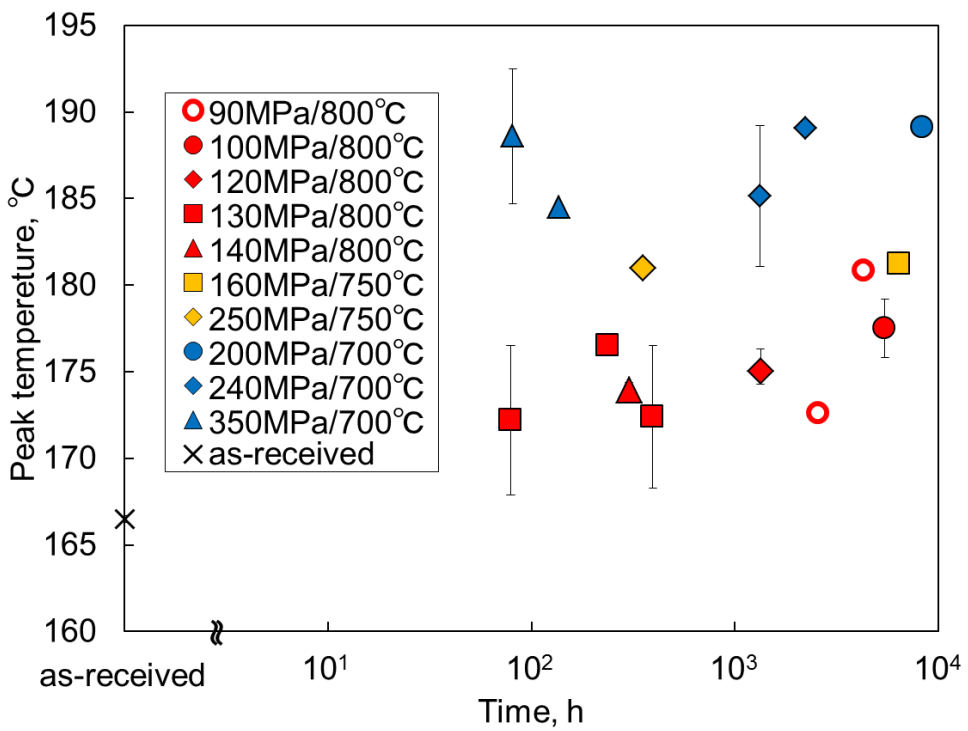


図6-6 Alloy617のクリープに伴うピーク温度の変化

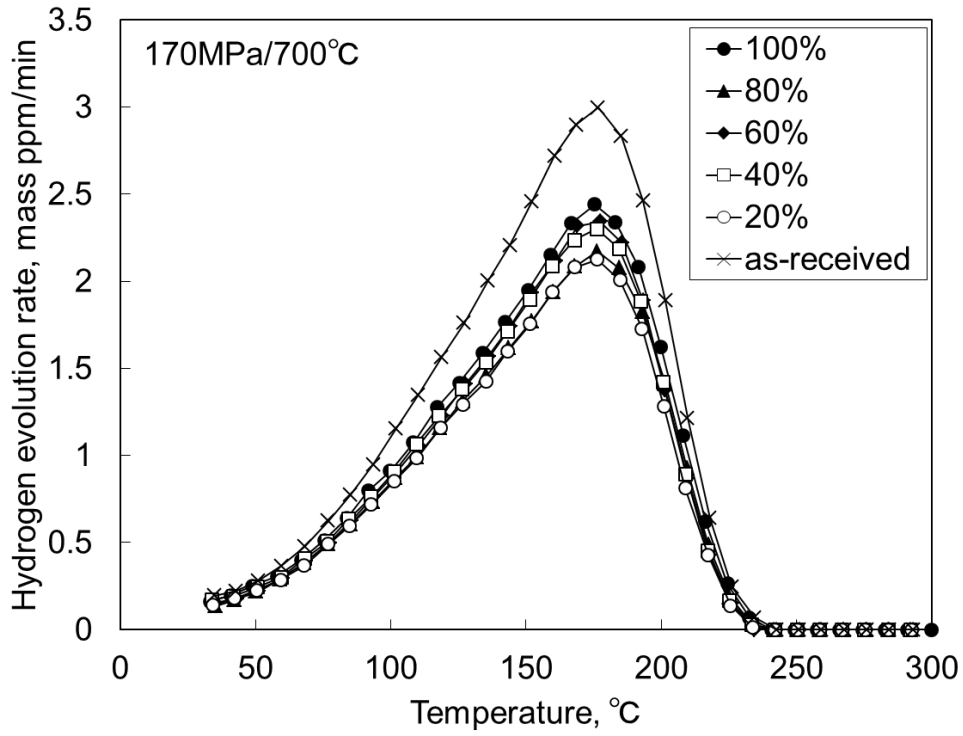


図6-7 HR6Wのクリープに伴う水素放出曲線の変化

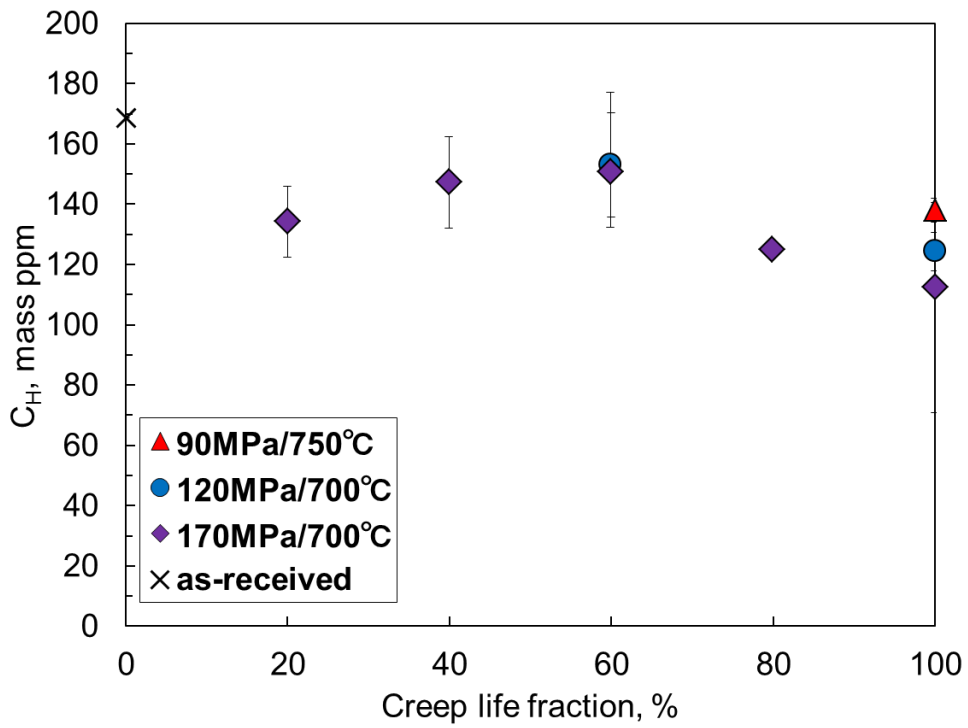


図6-8 HR6Wのクリープに伴う水素放出量の変化

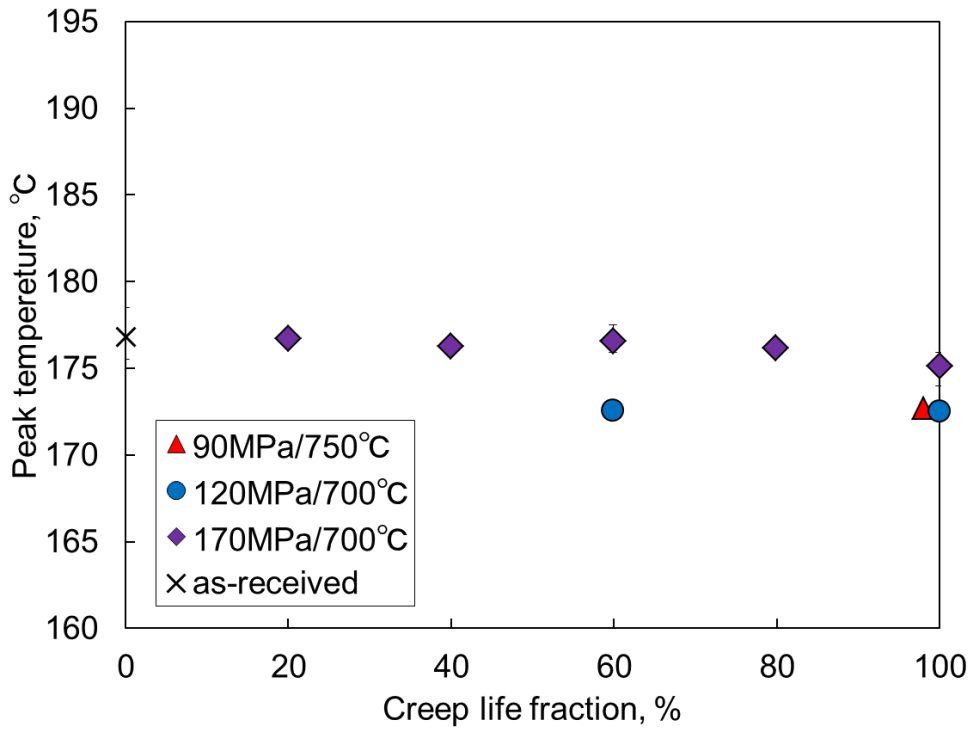


図6-9 HR6Wのクリープに伴う水素放出量の変化

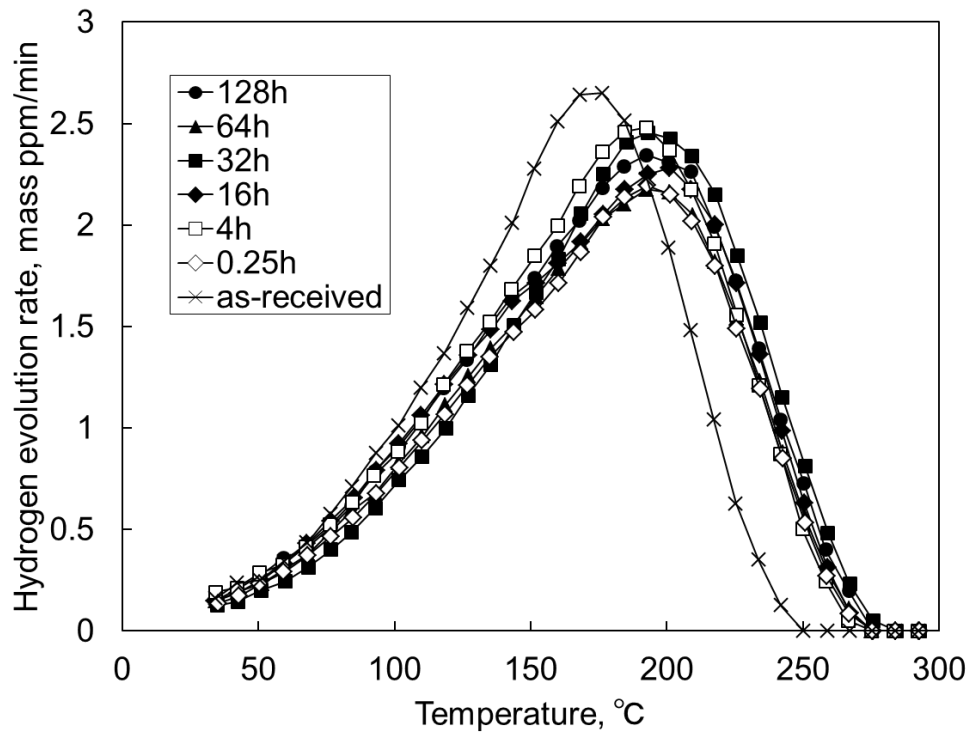


図6-10 Ni-20Cr-3Moの加熱時効に伴う水素放出曲線の変化

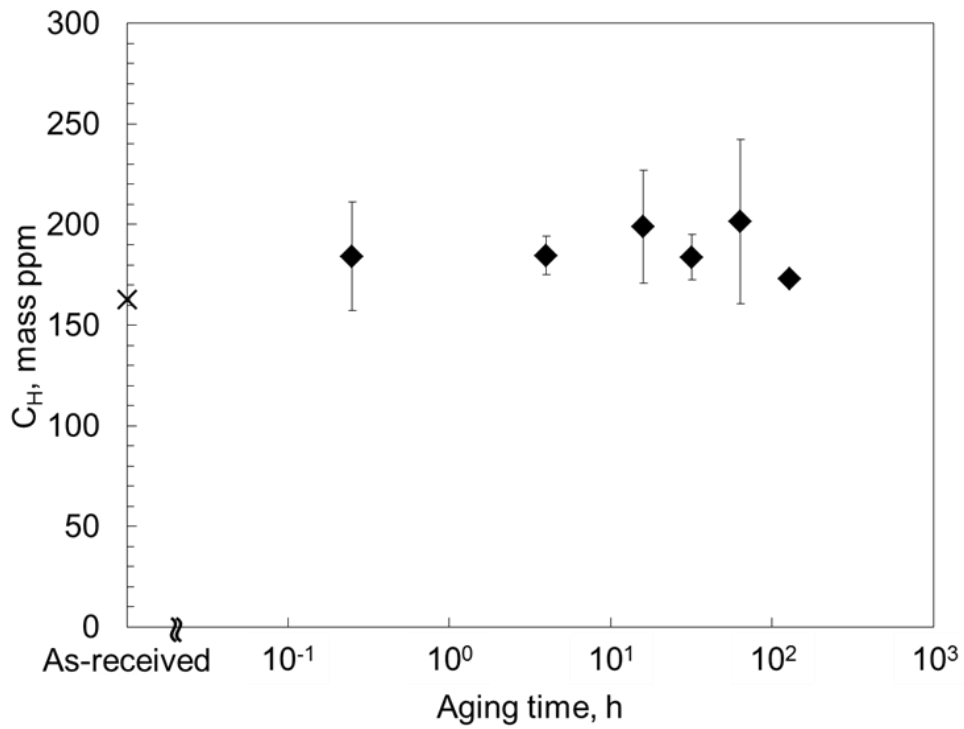


図6-11 Ni-20Cr-3Moの加熱時効に伴う水素放出量の変化

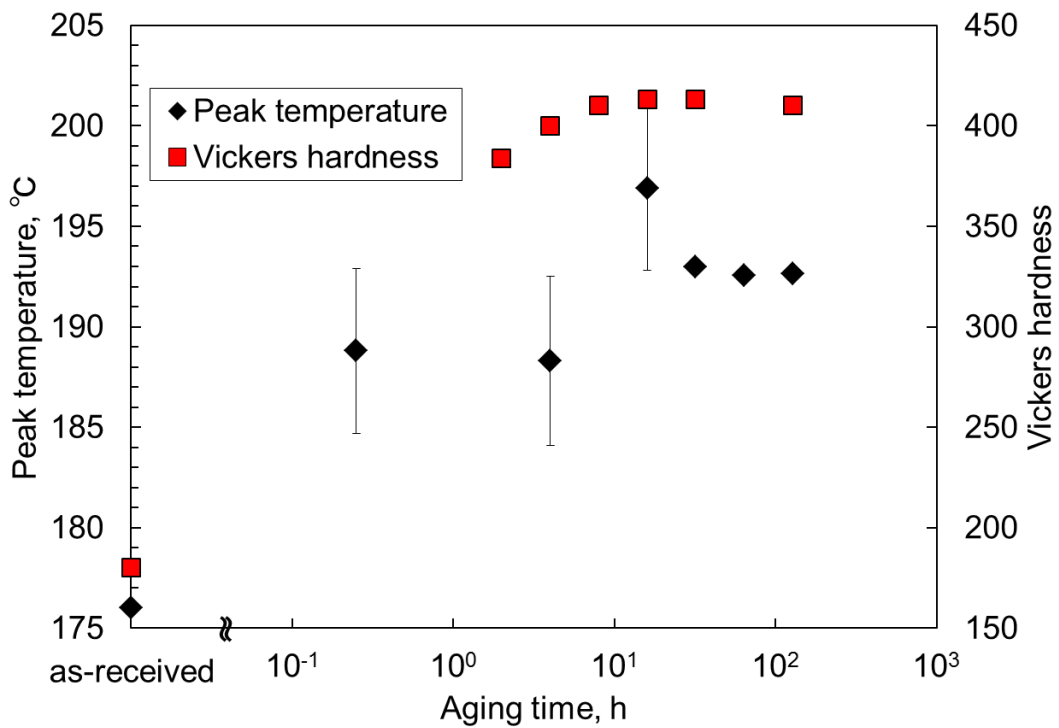


図6-12 Ni-20Cr-3Moの加熱時効に伴うピーク温度の変化

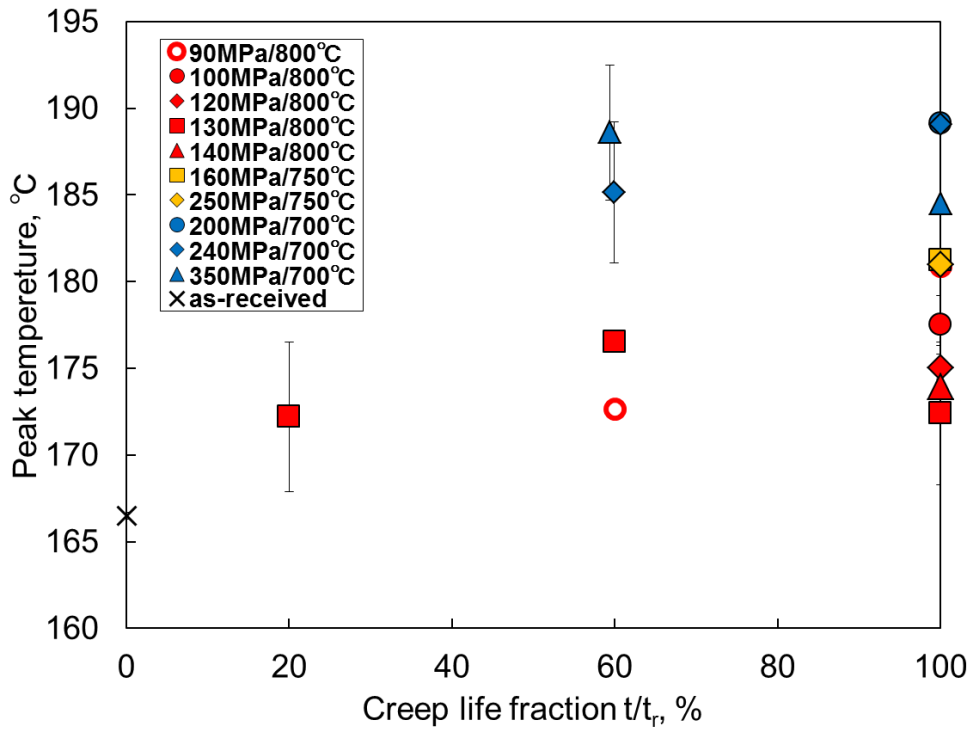


図6-13 Ni-20Cr-3Moの加熱時効に伴うピーク温度の変化

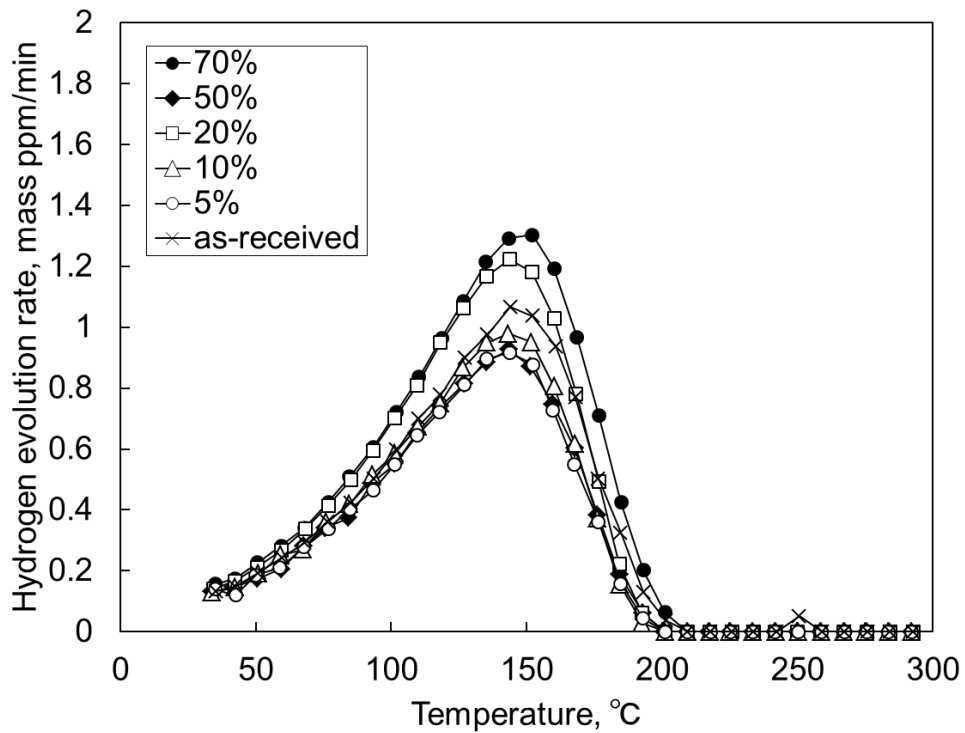


図6-14 Ni-20Crの転位密度変化に伴う水素放出曲線の変化

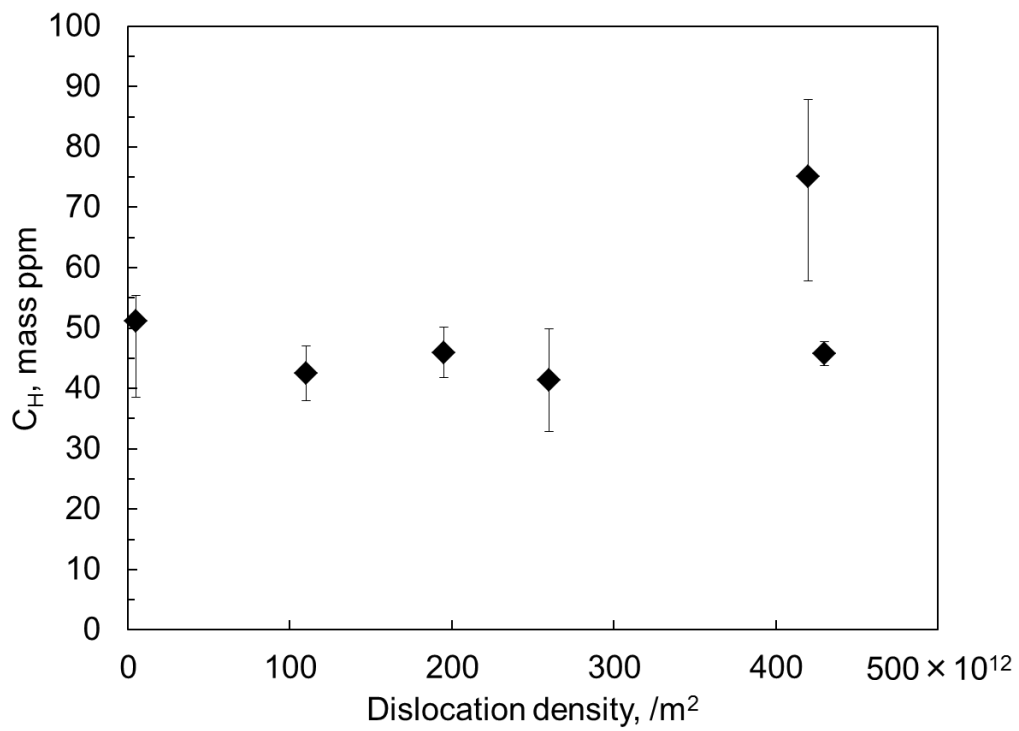


図6-15 Ni-20Crの転位密度変化に伴う水素放出量の変化

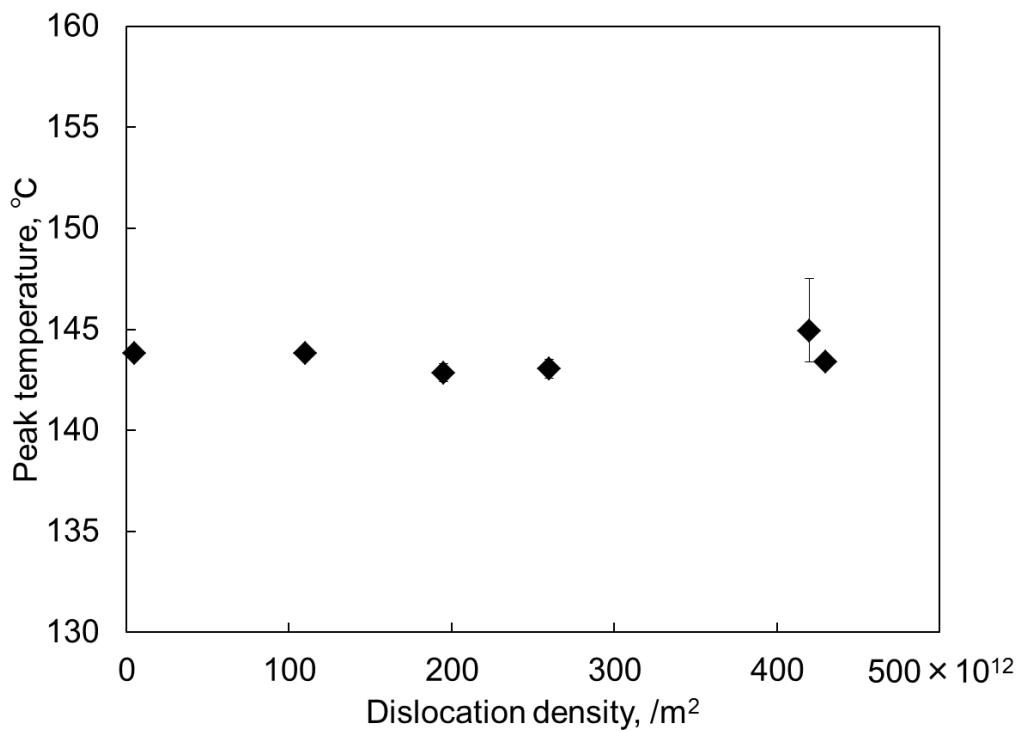
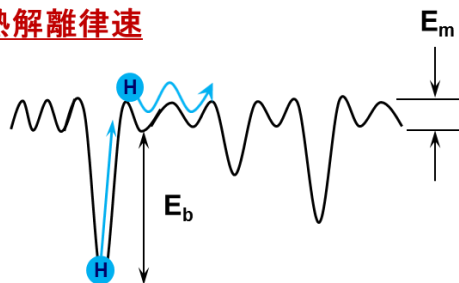


図6-16 Ni-20Crの転位密度変化に伴うピーク温度の変化

BCC

熱解離律速



E_b : 水素とトラップサイトの結合エネルギー
 E_m : 水素拡散の活性化エネルギー

FCC

拡散律速

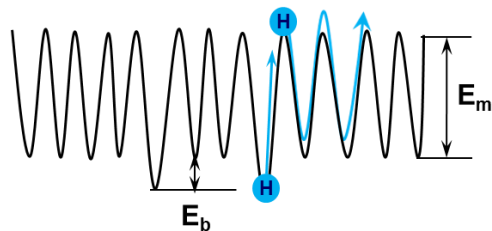


図6-17 BCC, FCC中の水素原子のポテンシャル

表 6-3 BCC 金属の各トラップサイトと水素の結合エネルギーと拡散エネルギー⁷⁾

Trap sites	Binding energies(kJ/mol)
H-elastic field around dislocation	0~20
H-dislocation core	58.6
H-vacancy	41,61,45
H-Fe ₃ C interface	19
H-strained Fe ₃ C interface	>84
Diffusion energy(α -Fe)	8

表 6-4 FCC 金属の各トラップサイトと水素の結合エネルギーと拡散エネルギー⁷⁾

Trap sites	Binding energies(kJ/mol)
H-dislocation	<9.7,13.5
H-grain boundary	0
H-coherent precipitates	9.7~14.5
H-inherent oxide	28.9
diffusion energy(Ni)	40
diffusion energy(γ -Fe)	50

6.4 まとめ

Ni 基合金の Alloy617 および Fe-Ni 基合金の HR6W のクリープに伴う水素放出特性の変化, γ' 相の析出量・析出形態を変化させたモデル合金 Ni-20Cr-3Mo と, 冷間圧延により転位密度を変化させたモデル合金 Ni-20Cr の水素放出特性の変化を調査した結果, クリープに伴う水素放出量の増減, γ' 相の析出に伴うピーク温度の高温側へのシフトが見られたが, 余寿命評価に適応できるほど大きな変化ではなく, オーステナイト系耐熱材料においては水素放出特性に基づいた余寿命評価は困難であることが明らかとなった. その原因として, FCC 構造を有するこれらの鋼種は, トラップサイトと水素の結合エネルギーよりも, 格子中の水素拡散のエネルギーのほうが大きいいため, 試料外部への水素放出はトラップサイトからの熱解離よりも拡散に律速され, トラップサイトの性状変化を反映しにくいことが考えられる.

参考文献

- 1) RITE - 尼崎第5研究室 “京都議定書目標達成産業技術開発促進事業 技術開発終了報告書”, (2007), 1
- 2) H. Semba, H. Okada, T. Hamaguchi, S. Ishikawa and M. Yoshizawa: Shinnittetsu giho, 397(2013), 71.
- 3) R. Yamamoto, Y. Kadoya, H. Kawai, R. Magoshi, S. Ueta, T. Noda and S. Isobe: Tetsu-to-Hagane, 90(2004), 37.
- 4) H. Nickel: Pure & Appl. Chem., 65(1993), 2481.
- 5) S. Chomette, J.-M. Gentzmittel, B. Viguiet: J. Nucl.Mater., 399 (2010), 266.
- 6) E. Gariboldia, M. Cabibbo, S. Spigarelli, Dario Ripamonti: Int. J Pres. Ves. Pip. Int. J Pres, 85 (2008), 63.
- 7) K. Takai: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.A, 70(2004), 1027.

第7章 計算的手法を用いた水素の損傷検出機構の解明

7.1 はじめに

前章までで、マルテンサイト組織を有する高 Cr フェライト系耐熱鋼 Gr.91 母材および Gr.122 溶接継手、フェライト組織を有するフェライト系耐熱ステンレス鋼 18Cr-2.5Si 鋼のクリープに伴う水素放出特性変化はクリープキャビティなどの損傷を反映していると報告した。しかし、損傷中の水素存在状態、損傷と水素の相互作用、水素の損傷検出機構は不明である。本手法を信頼性のある余寿命診断技術として確立するには、損傷検出メカニズムの解明が必要である。

本研究では、メカニズム解明の一環として、第一原理計算を用いて鉄中のキャビティおよび空孔クラスターにおける水素の安定構造を調べた。加えて、純鉄のクリープ破断材の水素放出曲線を水素昇温脱離分析法によって計測するとともに、Davenportら¹⁾のモデルを拡張し、損傷も考慮に入れた新しい水素放出シミュレーションに関する基礎的検討を行った。

7.2 鉄中のキャビティおよび空孔クラスターにおける水素の安定構造

7.2.1 解析手法

解析は第一原理計算により行った。第一原理計算のコードとして、VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いた。鉄中のキャビティ内の水素安定構造を求める解析モデルは、 $2 \times 3 \times 8$ の bcc 格子中に真空層 11.348 \AA を導入し、対象を鉄の(100)面とした。また、k 点数およびカットオフエネルギーはそれぞれ $6 \times 4 \times 2$ 、 348 eV とした。

空孔クラスター内の水素安定構造を求める解析モデルは $4 \times 4 \times 4$ の bcc 格子中に空孔15個および27個を導入し、その中央に水素分子を配置した。k 点数およびカットオフエネルギーはそれぞれ $3 \times 3 \times 3$ 、 348 eV とした。

7.2.2 解析結果および考察

7.2.2.1 キャビティ内での水素最安定構造

鉄のキャビティ内における水素の存在状態としてはキャビティ表面の吸着水素原子と内部の水素ガス（分子状水素）が考えられる。表面においては、吸着水素が存在しない場合（表面被覆率 0 %）、吸着水素のほうが水素ガスよりもポ

テンシャルエネルギーは低い。そのため、表面が水素で被覆されていくと水素ガスが発生するようになるのか、あるいはガスにはならず鉄中に固溶するのか調べた。具体的には、鉄のキャビティ表面を(100)面と仮定し、吸着水素 n 個の状態の系全体のエネルギーと、吸着水素 $n-1$ 個の状態に真空中における水素分子のエネルギーを半分にしたものを加えた系全体のエネルギーを比較した。

鉄の(100)面における吸着サイトとしては4重 (4F) , 2重 (2F) , 1重 (1F) ホローサイトが考えられる。4Fサイトがもっとも水素を吸着しやすく1Fサイトが一番吸着しにくい²⁾ため、4Fサイトから順に水素原子を1個ずつ吸着させることにした。今回の第一原理計算に用いたモデルにおいて4Fサイトは6個、2Fサイトは12個存在する。また、本モデルでは吸着水素数が同じであっても、それらの位置関係が異なる場合がある。そこで、結果を表記する際に、カッコ内の数字は水素原子数を表し、アルファベットは吸着水素数が同じでそれらの位置関係が異なるものを示すこととした。構造を全て図7-1に示す。橙色がFe原子、青色がH原子である。第一原理計算結果を表7-1に示す。4Fサイトが100%、2Fサイトが8%被覆された系全体のエネルギーに水素分子のエネルギーを半分にしたものを加えたエネルギーと、4Fサイトが100%、2Fサイトが16%被覆された系全体のエネルギーを比較すると、前者のほうが低かった。すなわち、4Fサイトが100%、2Fサイトが8%被覆された後、キャビティ内において水素がガスとして析出することが明らかとなった。

7.2.2.2 空孔クラスター内での水素最安定構造

空孔15個と27個集まった空孔クラスター中央に水素分子を配置し、第一原理計算結果を行った結果が図7-2である。空孔15個では水素分子は解離し、表面への水素原子の吸着が見られたのに対し、空孔27個のクラスターでは中央に水素分子は存在し続けた。この結果から、水素ガス析出条件として空孔27個以上の空孔クラスターでなければならないことが分かった。

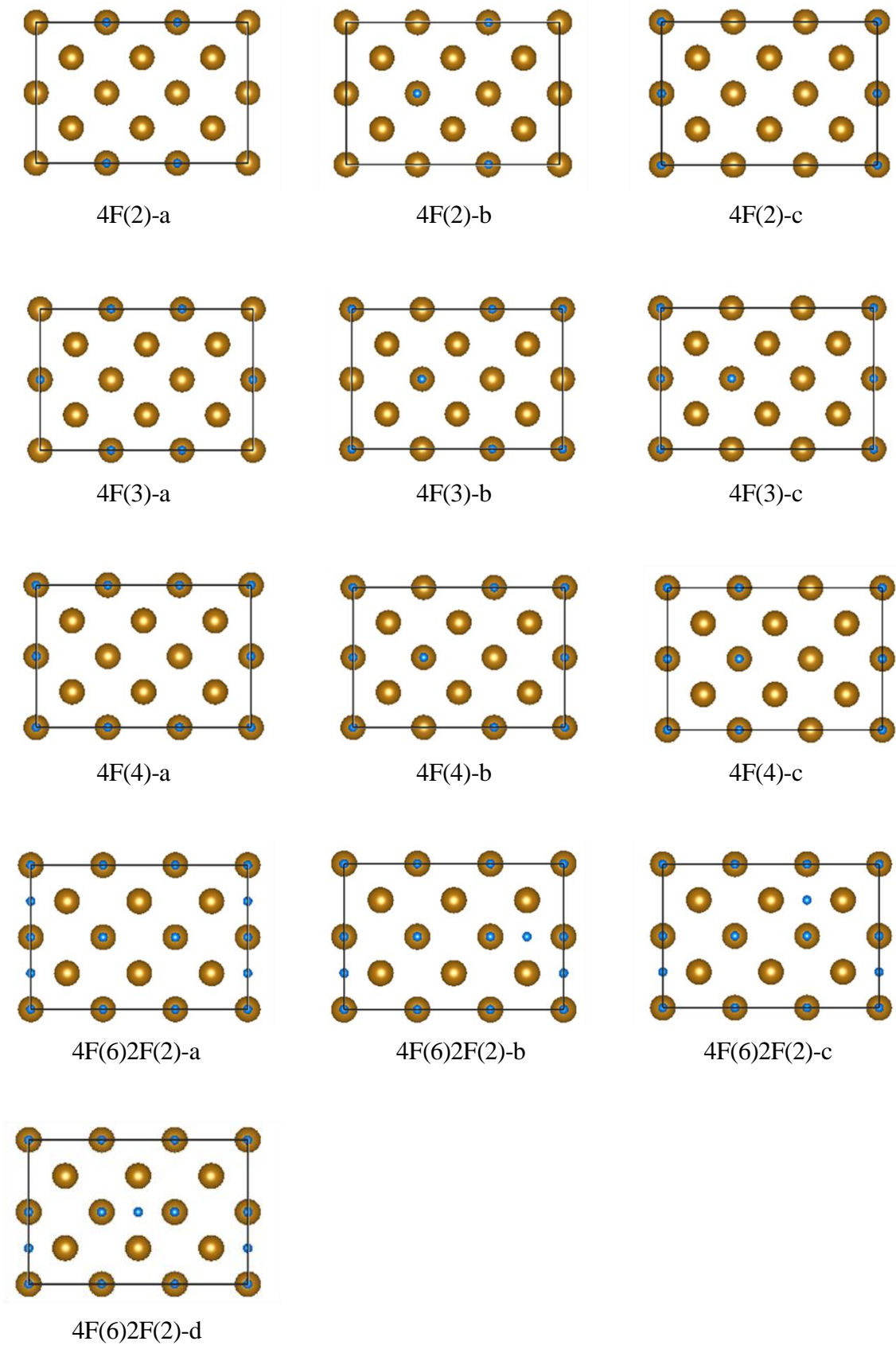


図7-1 吸着水素の位置関係

表7-1 系全体のエネルギーと水素被覆率の関係

		Total energy, ev	Total energy + H ₂ /2, ev
4F(0)		-783.274	-786.641
4F(1)		-787.016	-790.383
4F(2)	-a	-790.829	-794.196
	-b	-790.787	-794.154
	-c	-790.807	-794.174
4F(3)	-a	-794.632	-797.999
	-b	-794.549	-797.916
	-c	-794.647	-798.014
4F(4)	-a	-798.416	-801.783
	-b	-798.392	-801.759
	-c	-798.363	-801.729
4F(5)		-802.300	-805.667
4F(6)		-805.932	-809.298
4F(6)2F(1)		-809.489	-812.856
4F(6)2F(2)	-a	-812.542	-815.909
	-b	-812.740	-816.107
	-c	-812.753	-816.120
	-d	-812.855	-816.222

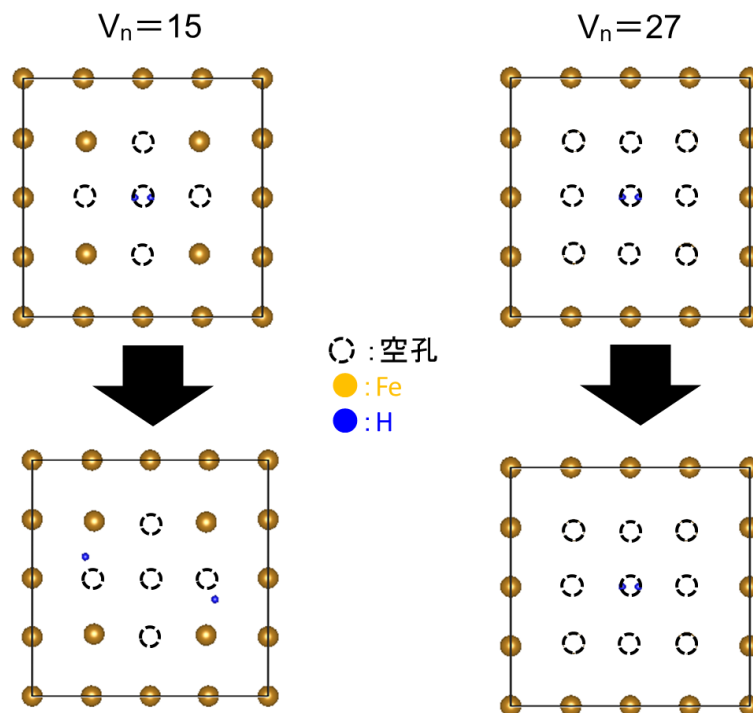


図7-2 空孔クラスター内の水素分子の安定位置

7.3 水素放出シミュレーション

7.3.1 供試材および実験方法，シミュレーション手法

7.3.1.1 水素昇温脱離分析

供試材として，純鉄（純度 99.99%）を用いた．純鉄板材の圧延の影響を除去するため，1000°C /1 h の焼ならしを行った後，研削加工により平行部の直径 Φ6 mm に仕上げたクリープ試験片を用いて温度：700°C，応力：10 MPa でクリープ試験を行ったクリープ破断材を作製した．水素昇温脱離分析用試料は 1.0t mm の薄板試験片を使用し，クリープ材の平行部より負荷方向と平行に切り出した．水素チャージは，触媒毒として NH₄SCN を 0.5 mass% 添加した 0.1 mol/L NaOH 水溶液中（30°C）にて，電流密度：5 mA/cm²，チャージ時間：60 h の条件下にて陰極電解法によって行った．水素チャージ後，昇温加熱機構付きガスクロマトグラフを用いて水素放出曲線を測定した．チャージ終了から分析開始までの時間は 5 min と統一した．キャリアガスとしてアルゴンを用い，昇温速度：100°C /h，測定温度範囲：室温～270°C のもと，放出された水素の量を 5 min に一度の間隔で測定した．単位時間当たりの水素放出量を試験片質量で除して水素放出速度を算出し，水素放出曲線を求めた．

7.3.1.2 水素放出シミュレーションモデル

Davenport ら¹⁾は，金属中への水素吸蔵および金属からの水素放出を金属表面の水素被覆率変化速度と固溶水素濃度変化速度を用いて計算する図 7-3 に示すモデルを提案している．ここで， f_{D1} ：試料表面に吸着する水素原子のフラックス， f_{D2} ：試料表面から脱離する水素原子のフラックス， f_{D3} ：吸着サイトから固溶サイトに侵入する水素原子のフラックス， f_{D4} ：固溶サイトから吸着サイトに移動する水素原子のフラックスである． θ_D ：試料表面の水素被覆率， x_D ：固溶サイトの水素占有率とすると，それらの変化速度はそれぞれ次式となる．

$$\frac{d\theta_D}{dt} = f_1 - f_2 - f_3 + f_4 \quad (7-1)$$

$$\frac{dx_D}{dt} = \frac{f_3 - f_4}{N} \quad (7-2)$$

ここで， N ：試料厚さ（試料内全原子数 / 試料表面原子数）である．また，それぞれのフラックスは次式で表すことができる．

$$f_{D1} = \frac{2P_D s_0}{N_S \sqrt{4\pi M k T}} (1-\theta)^2 = k_1 (1-\theta)^2 \quad (7-3)$$

$$f_{D2} = v_2 N_S \exp\left(\frac{-2E_D}{kT}\right) \theta^2 = k_2 \theta^2 \quad (7-4)$$

$$f_{D3} = v_1 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \theta(1-x) = k_3 \theta(1-x) \quad (7-5)$$

$$f_{D4} = v_0 \exp\left(\frac{-E_B}{kT}\right) x(1-\theta) = k_4 x(1-\theta) \quad (7-6)$$

ここで、 E_B ：拡散の活性化エネルギー、 E_S ：溶解熱、 E_D ：吸着サイトからの脱離エネルギー（吸着エネルギー）、 E_A ：吸着サイトから固溶サイトへの侵入の活性化エネルギー（ $E_B + E_S + E_D$ ）、 s_0 ：被覆率 0 のときの捕獲係数、 N_S ：吸着サイト数、 M ：水素原子の質量、 k ：ボルツマン定数、 T ：絶対温度、 v_0 、 v_1 、 v_2 ：振動数因子、 P_D ：試料外部の水素圧である。

図 7-4¹⁾は Davenport らが上式を用いて行った水素チャージ（吸蔵）、放出のシミュレーション結果である。縦軸 Y は固溶水素濃度（ x_D / 熱平衡水素濃度）である。水素チャージは P_D 、 T を一定とし、 $(k_1/k_2)^{1/2}$ をパラメータにシミュレートを行っている。 $(k_1/k_2)^{1/2}$ が減少、すなわち E_D の減少に伴い、水素の吸蔵速度の増大が見られた。一方、水素放出は $P_D = 0$ 、 T は一定とし、 $(k_1/k_2)x_0$ （ x_0 は初期水素濃度）をパラメータにシミュレートを行っている。 $(k_4/k_3)x_0$ が減少すると、水素放出速度が増大することがわかる。 $(k_4/k_3)x_0$ の減少は $E_A - E_B$ の減少を表しており、 $E_A - E_B = E_D - E_S$ と書き直せるため、 E_S が一定である時、 E_D が減少することと等価である。すなわち、これらの結果は水素の吸蔵、放出において、試料表面の水素脱離エネルギーが低くなれば、その反応速度が高められるということを示唆している。

今回我々はこの Davenport らのモデルを拡張し、図 7-5 に示すように、キャビティ内の水素ガスと吸着水素を考慮に入れた新しいモデルを検討した。ここで、 f_1 ：キャビティ表面に吸着する水素原子のフラックス、 f_2 、 f_1 ：キャビティおよび試料表面から脱離する水素原子のフラックス、 f_3 、 f_6 ：吸着サイトから固溶サイトに侵入する水素原子のフラックス、 f_4 、 f_5 ：固溶サイトから吸着サイトに移動する水素原子のフラックスである。試料外部へ放出された水素ガスは、昇温脱離分析環境下においてすばやく検出器へ運ばれると仮定し、試料外部の水素ガスが試料表面に吸着するフラックスに関しては考慮していない。 θ_1 ：キャビテ

イ表面の水素被覆率， C_1 ：キャビティ内の水素分子数， x ：固溶サイトの水素占有率， θ_2 ：試料表面の水素被覆率， C_2 ：試料外部に放出された水素分子数とすると，それらの変化速度はそれぞれ次式となる．

$$\frac{d\theta_1}{dt} = f_1 - f_2 - f_3 + f_4 \quad (7-7)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = f_1 + f_2 \quad (7-8)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = f_5 - f_6 - f_7 \quad (7-9)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = f_7 \quad (7-10)$$

ここで， N_1 ：試料内全原子数 / キャビティ表面原子数， N_2 ：試料内全原子数 / 試料表面原子数である．加えて，固溶水素の拡散は図 7-6 に示すように，図 7-5 のモデルを板厚方向に 5 つ並べたモデルを用いた．各セル間の固溶水素濃度変化は次式となる．

$$\frac{dx_n}{dt} = N_t S \frac{f_3 - f_4}{N_1} + D \frac{x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n}{N^2} \quad (7-11)$$

ここで， N_t ：キャビティ数密度， S ：試料表面積である． D は水素拡散係数であり，次式で示される．

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_B}{kT}\right) \quad (7-12)$$

ここで， D_0 ：拡散係数の頻度因子である．そして，試料内部と試料外部の間に原子 1 個分の層を配置し，その層内の固溶水素濃度変化は以下の式とした．

$$\frac{dx}{dt} = \frac{-f_5 + f_6}{N_2} + D \frac{x_{1 \text{ or } 5} - 2x_n}{N^2} \quad (7-13)$$

また，それぞれのフラックスは次式で表すことができる．

$$f_1 = \frac{2Ps_0}{N_S \sqrt{4\pi MkT}} \exp\left(\frac{-2E}{kT}\right) (1 - \theta)^2 \quad (7-14)$$

$$f_2 = f_7 = v_2 N_S \exp\left(\frac{-2E_D}{kT}\right) \theta^2 \quad (7-15)$$

$$f_3 = f_6 = v_1 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \theta (1 - x) \quad (7-16)$$

$$f_4 = f_5 = v_0 \exp\left(\frac{-E_B}{kT}\right) x(1-\theta) \quad (7-17)$$

ここで、 E ：水素分子が吸着するエネルギーである。 P はキャビティ内の水素圧であり、理想気体の状態方程式から $P = cRT/VN_A$ とした。ここで、 c ：水素分子数、 R ：気体定数、 V ：キャビティ体積、 N_A ：アボガドロ数である。

7.3.2 実験、シミュレーション結果および考察

7.3.2.1 クリープに伴う水素放出特性の変化

焼ならしまま材と10 MPa/700°Cのクリープ破断材で計測された結果を図7-7に示す。焼ならしまま材のピークは40°C近傍にあり、ピーク高さはおよそ0.012 mass ppm/minであった。クリープ破断材ではピークは120°C近傍にあり、ピーク高さが約0.05 mass ppm/minと焼ならしまま材に比べ約4倍大きくなった。Gr.91と同様、クリープに伴うピーク温度、ピーク高さの増加が純鉄においても見られた。

7.3.2.2 クリープ損傷材の水素放出シミュレーション

水素放出シミュレーションを行うにあたり、キャビティ内の水素圧 P の情報が必要である。式(7-7)、(7-8)を用いて算出を行った。 x は電解チャージにより模擬できる水素圧を1.2GPaと仮定³⁾し、Sievert則により算出した値、 $x = 2.42 \times 10^{-7}$ を用いた。最終的に P は556 KPaで平衡となった。そのため、水素ガスがキャビティ内に存在するときの内圧は、キャビティサイズによらず556 KPaであると仮定した。他、シミュレーションに必要なパラメータは文献値を用いることとしたが、 D_0 は $1.5 \times 10^{-9} \sim 1.6 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ⁴⁾⁻⁷⁾との値が報告されており、 E_D は文献値として50 kJ/mol⁸⁾が報告されているが、我々の研究グループで行った第一原理計算では32 kJ/molの値が得られている。

そこで、適切な D_0 および E_D の値を決定するため、純鉄焼ならしまま材の実験により得られた水素放出曲線のフィッティングを上記シミュレーションモデルにより行った。 $E_B = 8 \text{ kJ/mol}$ ⁹⁾、 $E_S = 27 \text{ kJ/mol}$ ¹⁰⁾、 $s_0 = 0.03$ ¹¹⁾、 $N_S = 1.72 \times 10^{19} / \text{m}^2$ 、 $v_0 = v_1 = 10^{13} / \text{s}$ 、 $v_2 = 10^7 / \text{s}$ とし、初期条件は $x = 2.42 \times 10^{-7}$ とした。 D_0 を $1.5 \times 10^{-9} \sim 1.6 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 E_D を32~50 kJ/molの間で変化させ、最もフィッティングできた結果を図7-8に示す。最もフィッティングできた際の D_0 は $2.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 E_D は36 kJ/molであった。

決定した D_0 および E_D の値を用いて、純鉄のクリープ破断材(10 MPa/700°C)

で計測された水素放出曲線とシミュレーション結果の比較を行った。それが図 7-9 である。キャビティ半径と数密度はクリープ破断材の局部収縮していない平行部に対して SEM によるキャビティ観察を行い、得られた実測値, $1.5 \mu\text{m}$, $233.7 /\text{mm}^2$ とし、初期条件は $\theta_1 = \theta_2 = 100 \%$, $x = 2.42 \times 10^{-7}$, $P = 556 \text{ KPa}$ とした。表 7-2 にシミュレーションに用いたパラメータをまとめて示す。図 7-9 からわかるように、シミュレーション結果（図中赤線）と実験結果（図中黒線）は一致していない。これは、実験により計測された水素放出曲線が SEM で観察できないサイズの損傷を反映している可能性を示唆している。

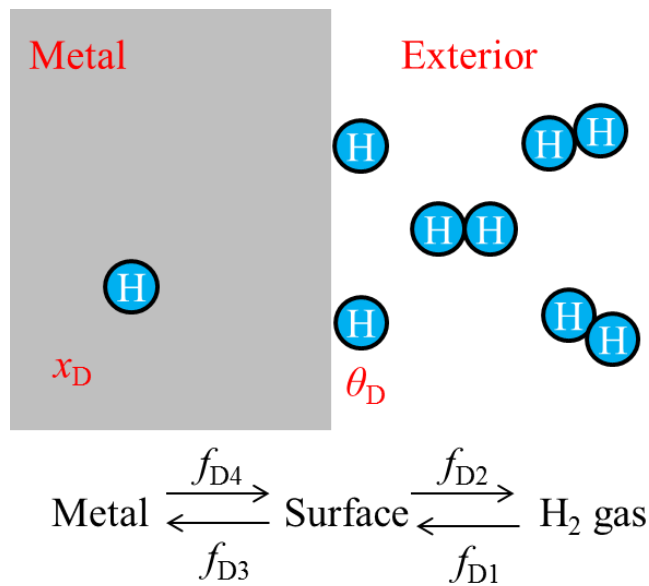


図 7-3 Davenport ら¹⁾のシミュレーションモデル

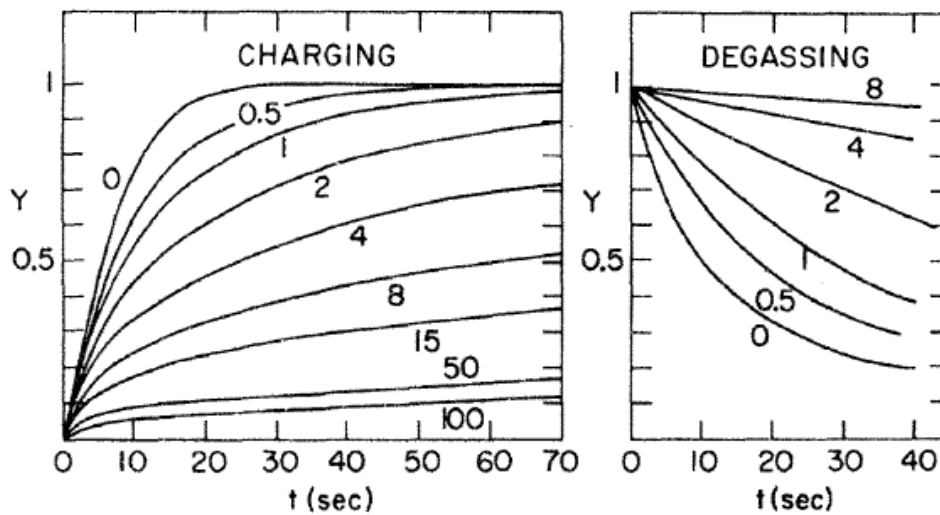


図 7-4 水素チャージ，放出シミュレーション¹⁾

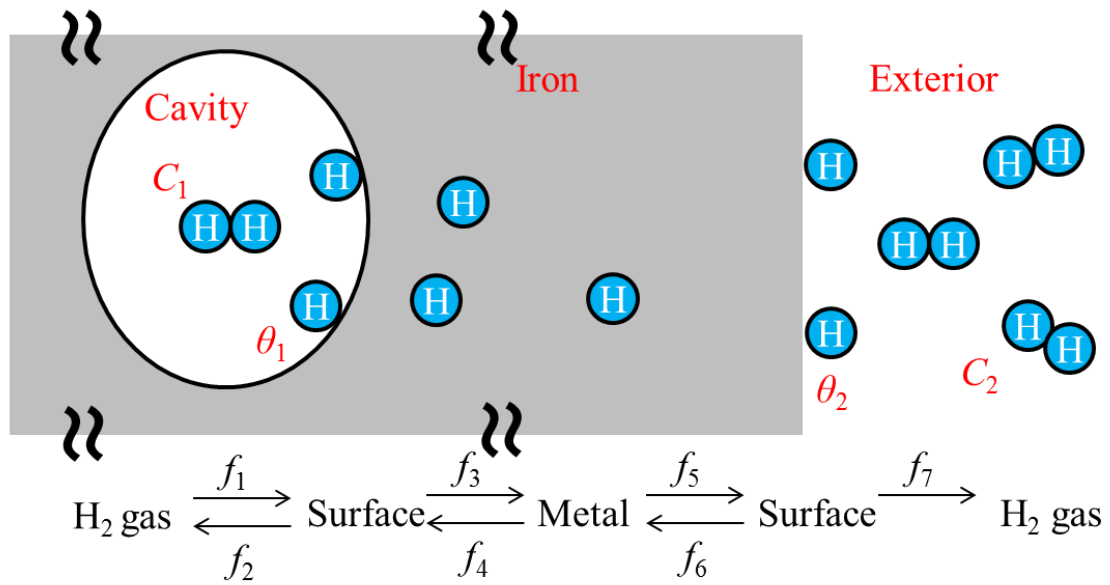


図7-5 水素放出曲線のシミュレーションモデル

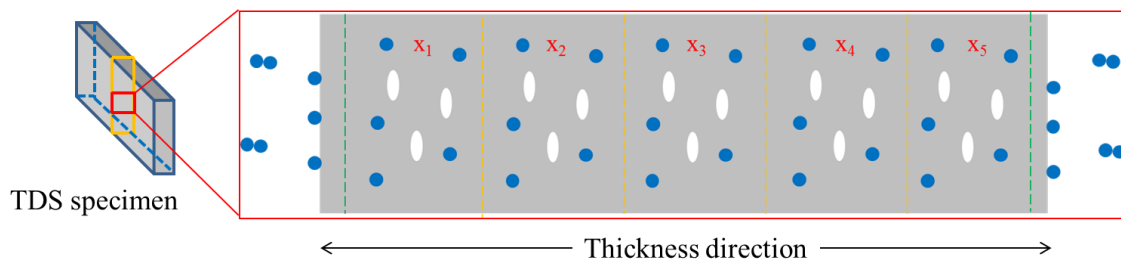


図7-6 水素拡散のシミュレーションモデル

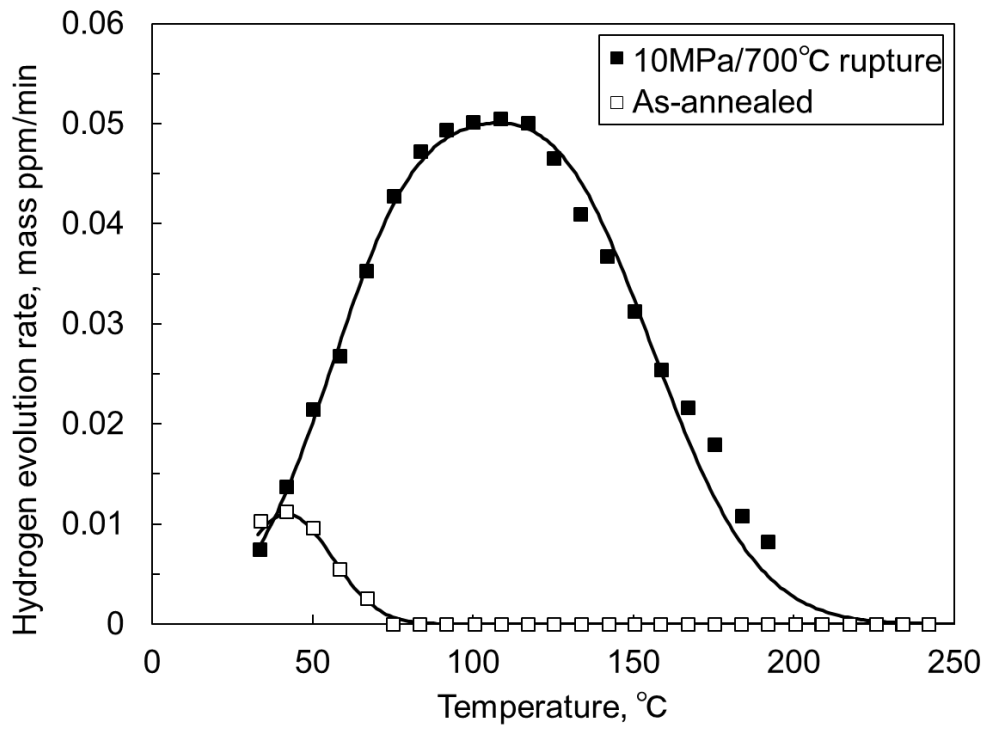


図7-7 クリープに伴う水素放出曲線の変化

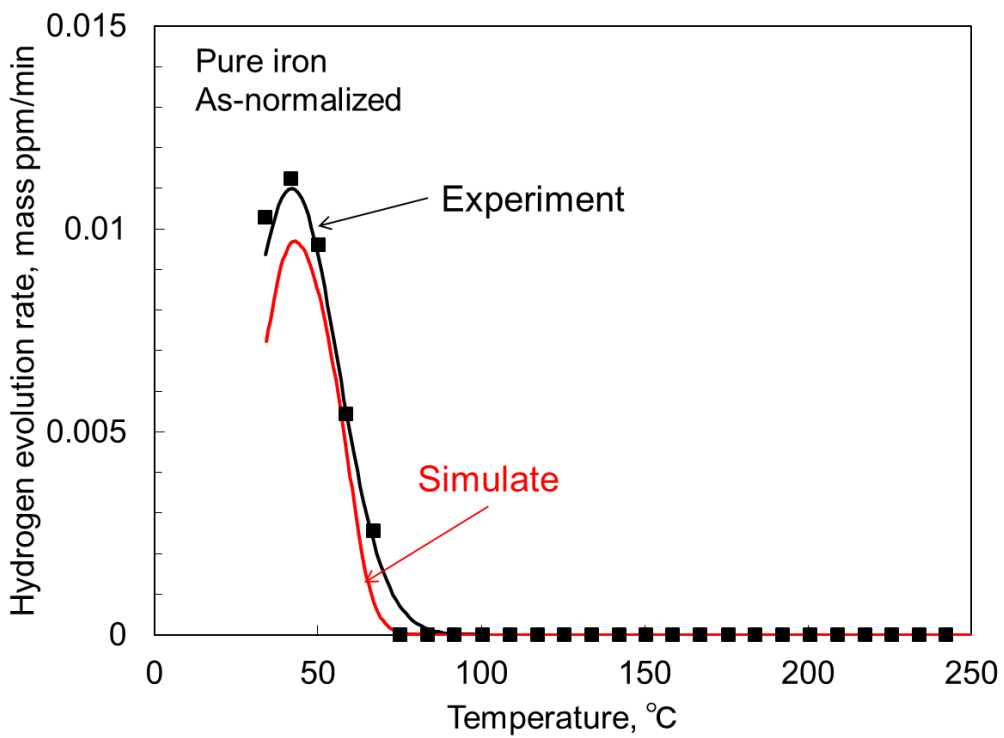


図7-8 純鉄焼ならしま材の水素放出曲線フィッティング

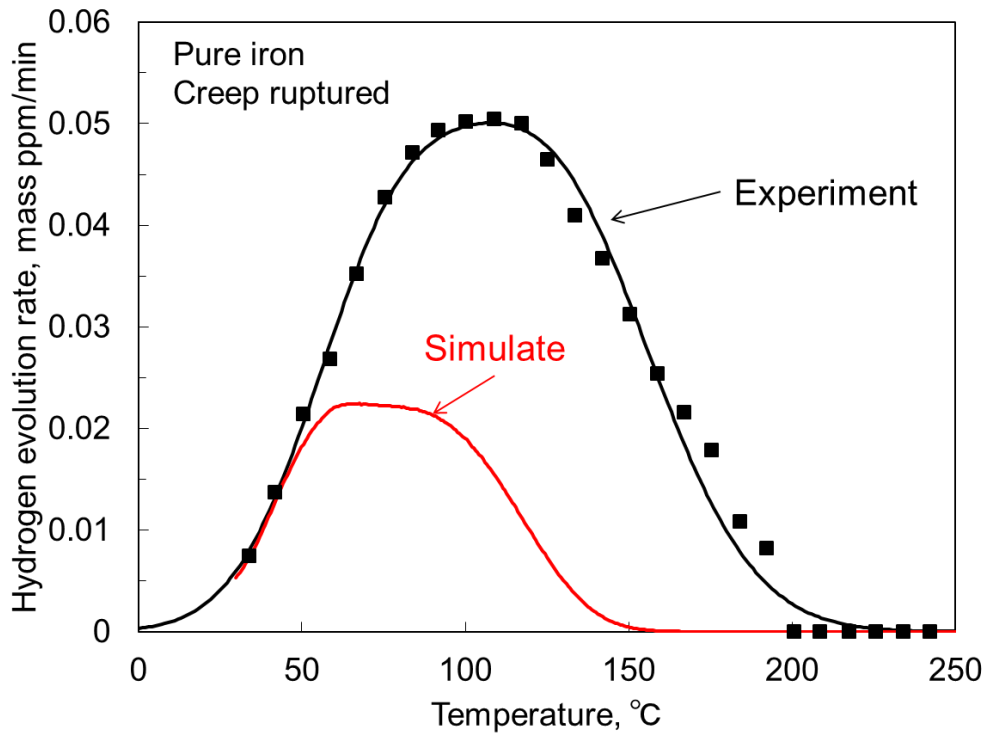


図7-9 純鉄クリープ破断材の水素放出曲線シミュレート

表7-2 シミュレートに用いたパラメータ一覧

	計算値	文献値	決定値
D_0 : 拡散係数の頻度因子		$(1.5 \times 10^{-9} \sim 1.6 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s})$	$2.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$
E_A : 吸着サイトから固溶サイトへ侵入の活性化エネルギー	(67 kJ/mol)	(85 kJ/mol)	71 kJ/mol
E_B : 拡散の活性化エネルギー		8 kJ/mol	
E_D : 吸着サイトからの脱離エネルギー	(32 kJ/mol)	(50 kJ/mol)	36 kJ/mol
P : キャビティ内の水素圧	556KPa		
s_0 : 被覆率0の時の捕獲係数		0.03	
N_S : 吸着サイト数		$1.72 \times 10^{19} / \text{m}^2$	
N_A : アボガドロ数		$6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$	
M : 水素原子の質量		$1.674 \times 10^{-27} \text{ kg}$	
v : 振動数因子		$10^{13} / \text{s}$	
R : 気体定数		8.314 J/Kmol	
k : ボルツマン定数		$1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$	
キャビティ平均半径	1.5 μm		
キャビティ数密度	233.7 / mm^2		

7.4 まとめ

水素によるクリープ損傷検出機構を明らかにすることを目的として、第一原理計算を用いて鉄中のキャビティおよび空孔クラスターに対する水素の安定構造を調べた。加えて、純鉄のクリープ破断材の水素放出曲線を水素昇温脱離分析法によって計測するとともに、Davenport ら¹⁾のモデルを拡張し、損傷も考慮に入れた新しい水素放出シミュレーションに関する基礎的検討を行った。その結果、鉄において空孔 27 個以上集まると空孔クラスター内で水素ガスが存在し、また、キャビティ表面(100)面の 4F サイトが 100%、2F サイトが約 8%被覆された後、キャビティ内で水素がガスとして析出することが明らかとなった。また、損傷を考慮に入れた新しい水素放出シミュレーション手法を開発できた。そして、純鉄クリープ破断材の実験により得た水素放出曲線とシミュレート結果は一致しなかった。実験結果は走査型電子顕微鏡で観察できないサイズの損傷を反映している可能性があった。

参考文献

- 1) J. W. Davenport and G. J. Dienes, Phys. Rev., B25(1982), 2165.
- 2) Dan C. Sorescu, Catal Today, 105 (2005), 44.
- 3) K. Takai, K. Murakami, N. Yabe, H. Suzuki and Y. Hagihara: J. Japan Inst. Metals, 72(2008), 448.
- 4) W. Beck, J. O'M. Bockris, J. McBreen and L. Nanis: Proc. Roy. Soc., A290(1966), 220.
- 5) N. R. Quick and H. H. Johnson: Acta Met., 26(1977), 903.
- 6) H. Hagi, Y. Hayashi and N. Ohtani: Trans. Jpn. Inst. Met., 20(1979), 349.
- 7) H. Hagi: J. Japan Inst. Metals, 55(1991), 1283.
- 8) K. Christmann, Surf. Sci. Rep., 9(1983), 1.
- 9) H. Hagi and Y. Hayashi, J. Jpn. Inst. Met., 49-5(1985), 327.
- 10) M. Nagumo, Zairyo-to-Kankyo, 53(2004), 548.
- 11) J. Benziger and R. J. Madix, Surf. Sci. 94(1980), 119.

第8章 結論

本研究で得られた知見を以下に記す。

第3章では、高Crフェライト系耐熱鋼母材部の水素放出特性変化に基づいたクリープ余寿命評価の可能性について検討するために、Gr.91鋼の種々の試験条件下で作製したクリープ中断材を用い、クリープの進行（クリープ寿命消費）に伴う水素放出特性の変化、さらには、それらに及ぼすクリープ試験条件の影響をより系統的に調査した。その結果、水素放出量はクリープ損傷度の増加とともに増え、その増加は応力が低下するほど顕著となることを明らかにした。このような水素放出特性の変化はクリープによる欠陥（キャビティなど）の生成・成長挙動を反映しており、キャビティ成長則に基づき新たに導出した Y_H パラメータ $((t/t_i)^2 \sigma^{-2} T^{0.5})$ を用いると、クリープ試験条件に依らず、水素放出量を良好に整理することができた。両者の関係を用いて余寿命評価を行ったところ、40~75 MPaといった低応力のデータはFactor of 1.2の精度で予測可能であり、水素をトレーサーに用いた新しいクリープ余寿命評価法の可能性を提案した。

第4章では、高Crフェライト系耐熱鋼溶接継手におけるクリープ損傷評価への水素昇温脱離分析法の適用性を検討するため、損傷度の異なるGr.122鋼溶接継手のクリープ中断材の水素放出曲線を測定し、寿命消費に伴う水素放出特性の変化を調査した。また、同一中断材より得られたSPクリープ試験の結果と比較した。その結果、寿命比の増加とともに熱影響部の水素放出量が増し、特にクリープ損傷（キャビティ）が優先的に発生していた外表面近傍でより顕著であった。加熱時効のみでは水素放出量は変化しなかったことから、水素放出特性の変化はマイクロ組織変化ではなく上述の損傷（欠陥）を捉えているものと思われた。また、改良SPクリープ試験による破壊試験結果と水素放出量の間にも良好な相関が認められ、水素放出特性変化に基づいた溶接継手部のクリープ損傷評価の可能性が示唆された。

第5章では、フェライト系耐熱ステンレス鋼18Cr-2.5Si鋼のクリープと加熱時効に伴う水素放出特性の変化を調査した。その結果、クリープのみならず加熱時効によっても大きく変化し、同特性にはマイクロ組織変化の影響も反映されることが明らかとなった。また、計測された水素放出曲線を水素トラップサイトごとに分離し、損傷（欠陥）に関与している水素のみの抽出を試みたところ、クリープ材の水素放

出特性に及ぼす σ 相, NbC, 転位, 損傷の影響を分離抽出することができ, 損傷のみから放出される水素量を抽出し, キャビティ成長則から導出したパラメータで整理したところ, 良好に整理できた. 両者の関係式から余寿命評価を行ったところ, 多くのデータがFactor of 1.2の精度で予測可能であり, 水素放出特性変化に基づいたクリープ余寿命評価の可能性が示唆された.

第6章では, Ni基合金のAlloy617およびFe-Ni基合金のHR6Wのクリープに伴う水素放出特性の変化, γ' 相の析出量・析出形態を変化させたモデル合金Ni-20Cr-3Moと, 冷間圧延により転位密度を変化させたモデル合金Ni-20Crの水素放出特性の変化を調査した結果, クリープに伴う水素放出量の増減, γ' 相の析出に伴うピーク温度の高温側へのシフトが見られたが, 余寿命評価に適応できるほど大きな変化ではなく, オーステナイト系耐熱材料においては水素放出特性に基づいた余寿命評価は困難であることが明らかとなった. その原因として, FCC構造を有するこれらの鋼種は, トラップサイトと水素の結合エネルギーよりも, 格子中の水素拡散のエネルギーのほうが大きいため, 試料外部への水素放出はトラップサイトからの熱解離よりも拡散に律速され, トラップサイトの性状変化を反映しにくいことが考えられた.

第7章では, 水素によるクリープ損傷検出機構を明らかにすることを目的として, 第一原理計算を用いて鉄中のキャビティおよび空孔クラスターに対する水素の安定構造を調べた. 加えて, 純鉄のクリープ破断材の水素放出曲線を水素昇温脱離分析法によって計測するとともに, Davenportら¹⁾のモデルを拡張し, 損傷も考慮に入れた新しい水素放出シミュレーションに関する基礎的検討を行った. その結果, 鉄において空孔27個以上集まると空孔クラスター内で水素ガスが存在し, また, キャビティ表面(100)面の4Fサイトが100%, 2Fサイトが約8%被覆された後, キャビティ内で水素がガスとして析出することが明らかとなった. また, 損傷を考慮に入れた新しい水素放出シミュレーション手法を開発できた. そして, 純鉄クリープ破断材の実験により得た水素放出曲線とシミュレート結果は一致しなかった. 実験結果は走査型電子顕微鏡で観察できないサイズの損傷を反映している可能性があった.

謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始懇切丁寧なご指導，ご鞭撻をいただきました鹿児島大学 駒崎 慎一 教授に心より御礼申し上げます。

多大で，有益なご指導，ご助言を頂きました鹿児島大学 池田 徹 教授，足立 吉隆 教授，佐藤 紘一 准教授，九州工業大学 徳永 辰也 准教授に対して深く感謝の意を表します。

研究のサポート，備品の発注など，様々な業務をこなして下さった重久 抄 織 氏，ともに研究に励み，切磋琢磨し合えた鹿児島大学材料評価研究室グループの学生，卒業生に厚く御礼申し上げます。

第 3 章は，(財) 金属系材料研究開発センター (JRCM) が新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) からの業務委託により実施する「鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発」の研究成果であります。第 4 章で用いた供試材は，九州電力株式会社，第 5 章で用いた供試材は，東京瓦斯株式会社より提供していただきました。第 6 章は，先進超超臨界圧火力発電 (A-USC) 技術開発プロジェクトの研究成果であります。第 7 章を遂行するにあたり，国際核融合エネルギー研究センター所有の高性能計算機システム (IFERC-CSC HPC) を使用させていただきました。ここに付記して深甚の謝意を表します。

最後に学生生活を経済的に，精神的に支えてくれた両親に心から感謝の意を表します。