

氏 名	渡 邊 豊
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 3 年 3 月 28 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 機械工学第二専攻
学 位 論 文 題 目	耐熱部材の経年的材料損傷とその電気化学的非破壊 計測・評価手法の開発に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 庄子 哲雄
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 庄子 哲雄      東北大学教授 前川 一郎 東北大学教授 高橋 秀明      東北大学教授 阿部 博之

## 論 文 内 容 要 旨

火力発電および石油化学工業等のエネルギー工業分野における現有高温プラントの多くは長時間の運転を経験したいわゆる経年プラントであり、当初の設計寿命を越えて運転がつけられているものも少なくない。耐熱部材は、長期の高温使用にともなって生じる様々な材質劣化・損傷により安全裕度が次第に低下していくものであり、近年ではこのような経年的材料損傷に起因した事故も経験されてきている。しかしながら社会的・経済的要請から安全性を保証しつつ既存設備の寿命延伸をはかることが強く望まれており、これら経年高温機器・耐熱部材の高温損傷の非破壊的計測・評価および余寿命診断技術の確立が急務の課題となっている。

本論文は、耐熱部材の経年的材料損傷の非破壊計測・評価手法の確立を目的として、新しい損傷計測・評価法の研究開発、プラント現位置計測への適用、非破壊評価システムの提案までを一貫して電気化学的計測原理・手法を用いて行ったものである。

第 1 章では本論文の背景と目的を述べた。第 2 章では、現在問題となっている耐熱部材高温損傷ごとにこれまで提案されてきている非破壊的計測・評価手法について概観した。その結果、現在計測・評価法が確立されておらず、その開発が急務となっている損傷として、延性クリープ（軟化）、炭化物誘起脆化および焼戻し脆化が提起された。さらに第 2 章では、本論文において非破壊的計測手段として用いる電気化学的損傷計測手法の基本的考え方と特徴および電気化学的損傷評価法の現状について述べた。ここで提起された 3 種の損傷を対象として、3 章から 5 章において、各々実機

材、人工時効材を含んだ多数の経年劣化材について分析および破壊試験等によって劣化度の実測を行い、同時に経年損傷の電気化学的計測方法を開発して非破壊評価法を提案した。

第3章では、新しい電気化学的計測手法を用いた2.25Cr-1 Mo 鋼の軟化評価・クリープ余寿命推定法の開発を行った。2.25Cr-1 Mo 鋼では  $M_{6}C$  型モリブデン富化炭化物が高温使用中に析出・粗大化し、その過程で強度に寄与する固溶モリブデンおよび微細分散炭化物  $Mo_2C$  が減少することが知られており、この  $M_{6}C$  型炭化物の定量計測が本鋼種の材料劣化評価の要点となる。本章では、 $0.001\text{mol/l}$  濃度のモリブデン酸ナトリウム水溶液中において  $100\text{mV}$  (vs. SCE) 近傍の電位で材料中の  $M_{6}C$  型炭化物が選択的に溶解することを見出し、この選択的溶解量を反映した電気化学的計測値である本溶液中で計測される分極曲線の  $100\text{mV}$  近傍の電流密度ピーク値を  $\Delta I_p$  と定義した(図1)。すなわち、 $\Delta I_p$  は  $M_{6}C$  析出量を反映した電気化学的計測値である。  $\Delta I_p$  は軟化量と良い相関関係をもち、 $\Delta I_p$  により材料の軟化程度を評価できることを明らかにした。また、 $\Delta I_p$  は人工時効材、実機使用材を含めて時効パラメータに対して単一の良い相関関係をもつことを示した(図2)。すなわち、 $\Delta I_p$  計測により材料の熱履歴が高精度に推定でき、さらに使用時間が既知であれば実機使用温度が推定可能である。さらに、 $\Delta I_p$  により推定される熱履歴および使用温度から線形寿命消費則に基づき材質劣化を考慮してクリープ余寿命を推定する方法を提案し、その妥当性を検証した。すなわち本章では、従来定量的非破壊計測が困難であった2.25Cr-1 Mo 鋼の炭化物粗大化に起因した経年の材質劣化を電気化学的計測手段によって非破壊的に定量計測する方法を開発したものであり、さらに、計測結果に基づいてクリープ余寿命を推定する方法を与えた。

第4章では、2.25Cr-1 Mo 鋼の炭化物誘起脆化について、生じ得る脆化の程度および脆化機構の明確化、さらに、その電気化学的非破壊評価法の開発を行った。2.25Cr-1 Mo 鋼は高温使用あるいは人工時効にともなって延性-脆性遷移温度 (FATT) が著しく上昇し、劣化の進行により FATT が室温を超える場合もあることを明らかにした。従来、本鋼種を用いたボイラ耐圧部の耐圧試験は室温水を加圧媒体として行われるのが通例であり、本結果は耐圧試験時の温度管理上極めて重要な問題を提起している。供試材の脆性破壊は粒内へき開モードであり、脆性破壊した経年劣化材において粗大な粒界炭化物 ( $M_{6}C$ ) から初生、粒内に伝播したへき開裂が多数観察された事(図3) などから2.25Cr-1 Mo 鋼経年劣化材に生じた FATT の上昇は粒界炭化物の粗大化に起因したものであることを明らかにした。さらに、この FATT の上昇量 ( $\Delta FATT$ ) は、前述した  $M_{6}C$  析出量を反映する電気化学的特性値  $\Delta I_p$  との間に良い相関性をもつことを明らかにし(図4)、電気化学的に計測される  $\Delta I_p$  から炭化物粗大化に誘起された FATT 上昇量を非破壊的に計測・評価する方法を提案した。

第5章では、従来法に比べて著しく高感度な焼戻し脆化の電気化学的非破壊評価法の開発を行った。焼戻し脆化を受けた CrMoV 鍛鋼、鋳鋼および2.25Cr-1 Mo ベイナイト鋼は  $55\text{wt}\%Ca(NO_3)_2$  水溶液中でのアノード分極過程において粒界腐食を生じ、脆化材のアノード分極曲線はこの粒界腐

食に起因して電位150mV (vs. SCE) 近傍での2次ピーク電流密度 ( $I_{p2}$ ) が顕著に増加することを見出した(図5)。この2次ピーク電流密度  $I_{p2}$  の増加は、いずれの鋼種においても焼戻し脆化によるFATTの上昇と良い相関関係を有しており、粒界単位長さ当たりの溶解電流密度を比較するため結晶粒径の相違を補正されたNormalized  $I_{p2}$  と $\Delta$ FATTとの間には鋼種ごとに単一の評価線図が得られることを示した(図6)。アノード分極曲線の計測と粒径計測を実施し、この評価線図を用いることによって、従来法によるよりも高感度・高精度な材料の焼戻し脆化度 ( $\Delta$ FATT) の非破壊評価を可能にした。さらに、CrMoV 鍛鋼については、改良された新材時FATTの推定式を提案し、本電気化学的手法と組合せることにより、新材時のFATTが不明な場合でも脆化材のFATTを精度良く推定することを可能にした。

第6章では、電気化学的計測・評価法を現位置計測・評価法として確立することを目的として、まずプラント現位置計測用プローブの開発および現位置計測手順の整備を行った。次に、火力発電所ボイラ内において2.25Cr-1Mo 鋼2次過熱器管を対象として電気化学的現位置計測を実施し、本手法が容易に現位置計測に適用可能であり、実験室においてと同様の良好な計測結果が得られることを実証した。さらに電気化学的計測結果に基づき、使用温度、クリープ余寿命および脆化評価を行った。炉内温度分布を定量評価した結果、炉壁近傍の管では使用温度が低く、炉壁より4本目の管と20本目の管では使用温度におよそ30℃の差異があることを示した。クリープに関しては、計測管のうち最も寿命消費の大きい管においても20万時間に近い余寿命を残していると推定されたが、一方、脆化に関しては劣化の著しい管ではFATTがほぼ室温にまで上昇していることが推定され、この結果、本ボイラの耐圧試験時には加圧媒体を昇温する必要がある事を指摘した。

第7章では、電気化学的非破壊評価法の信頼性および実用性向上を目的として計測データの系統的な蓄積と効率的な活用を可能とする環境の整備および非破壊評価システムの提案を行った。すなわち、電気化学的非破壊計測・評価法について、計測・評価法ごとに電気化学的損傷評価データ・ベースを構築し、上記データ・ベースを中心とした高温損傷非破壊評価システム MADLES (Materials Degradation and Life Evaluation System) を提案した。本システムは、損傷種およびそれに対応した非破壊計測法が格納されている鋼種-損傷種-計測方法データ・ベースと電気化学的損傷計測法ごとに計測・評価データが格納されている電気化学的損傷評価データ・ベースを中心として構成されている。本システムでは、まず評価対象部材の鋼種と使用温度概略値を検索条件として鋼種-損傷種-計測方法データ・ベースに対して検索を行うことにより評価すべき損傷の種類、その計測法および評価データ・ベース名が指示され、次に指示にしたがって非破壊計測を実施し、計測結果を電気化学的損傷評価データ・ベースに登録されている評価線図等と対照することにより損傷評価を行うものである。さらに本章では、本システムを火力発電所ボイラ2次過熱器管の損傷評価に実際に適用してその有用性を実証した。

第8章は結論であり、本論文の全体を総括してある。

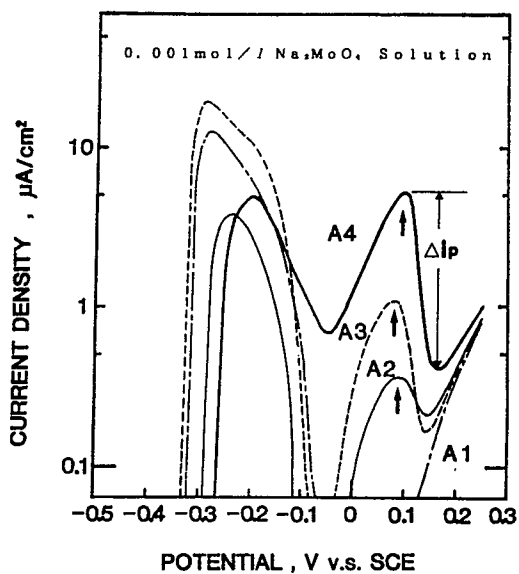


図1 時効にともなう分極曲線の変化と  $\Delta I_p$  の定義  
 A 1 ; 新材                    A 2 ; 640°C, 400h  
 A 3 ; 640°C, 2000h        A 4 ; 640°C, 4000h

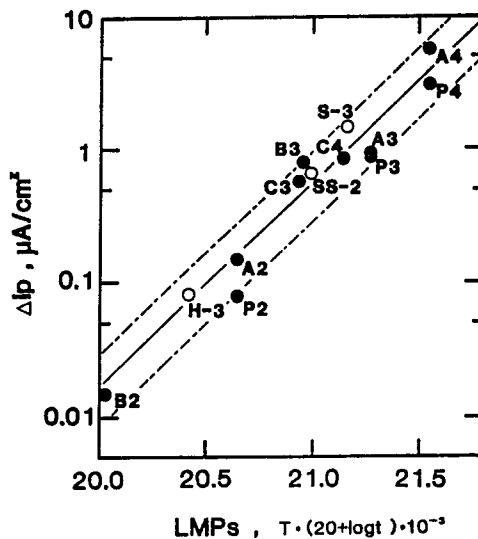


図2  $\Delta I_p$  の Latson-Miler パラメータによる整理

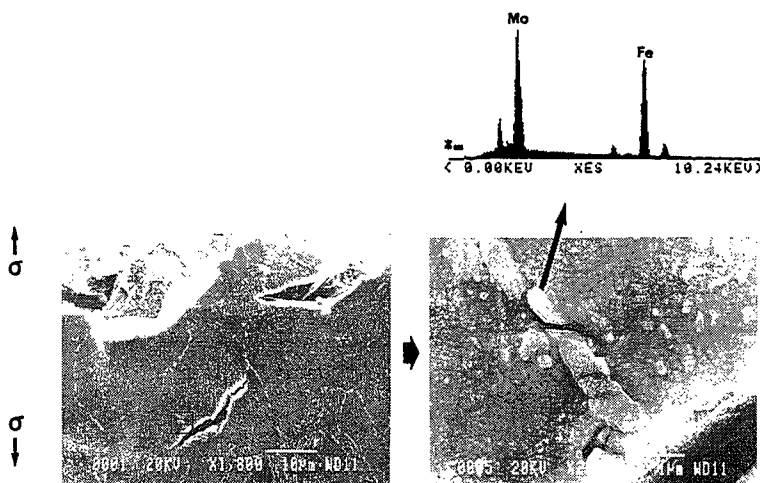


図3 脆性破壊させた経年劣化材の破談部近傍側面

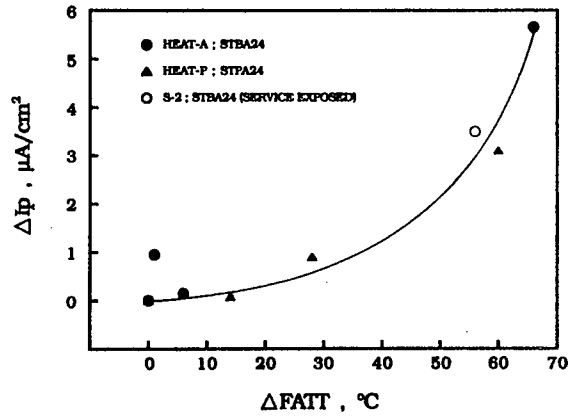


図4 ΔFATTとΔIpの相関関係

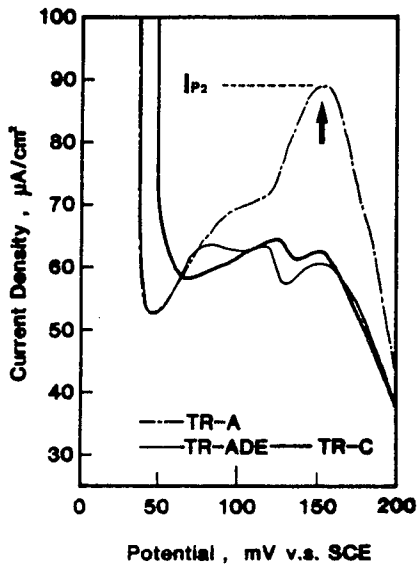
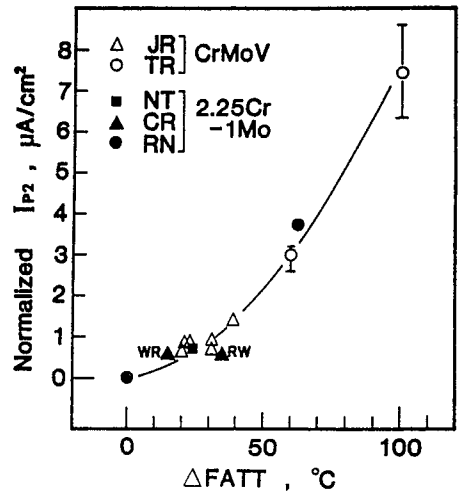


図5 焼戻し脆化にともなうCrMoV鍛鋼の分極曲線の変化  
 TR-A; 脆化材 (FATT 250°C)  
 TR-ADE; 脱脆化処理材 (FATT 140°C)  
 TR-C; 非脆化材 (FATT 150°C)



$$\text{Normalized } I_{P2} \equiv \frac{I_{P2} \text{ Embrittled} - I_{P2} \text{ New}}{2^{N/2}}$$

N : Grain Size No.

図6 ΔFATTとNormalized Ip2の相関関係

## 審 査 結 果 の 要 旨

現有高温プラントの多くは長期使用を経験した経年プラントであり、構造材の経年的材料損傷が懸念されている。従ってこれら高温機器・耐熱部材の非破壊的損傷計測・評価および余寿命診断技術の確立が急務の課題となっている。

本研究は、新しい損傷計測・評価法の開発、プラント現位置計測への適用、非破壊評価システムの提案までを一貫して電気化学的計測原理・手法を用いて行ったもので、全編8章よりなる。

第1章では本論文の背景と目的を述べ、第2章ではこれまで提案されてきている非破壊的計測・評価手法について概観し、さらに電気化学的損傷計測手法の基本的考え方、特徴および現状について述べている。

第3章では2.25Cr-1Mo鋼の軟化評価・クリープ余寿命推定法の開発を目的として、経年劣化材について炭化物分析、クリープ破断試験等によって劣化度の実測を行い、同時に電気化学的手法の開発を行っている。すなわち $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 水溶液中で計測される分極曲線の貴側ピーク電流密度( $\Delta I_p$ )は材料の時効程度に対応して敏感に変化する事を明らかにし、低応力下でのクリープ余寿命を材質劣化を踏まえて評価することを可能としたもので、これは新しい知見である。

第4章では、2.25Cr-1Mo鋼の炭化物誘起脆化について、破壊様相の微視的観察を通じて脆化機構を明確にし、人工時効材、実機材について遷移温度の実測と同時に炭化物誘起脆化の電気化学的計測・評価方法の開発を行い、その相関を明らかにしている。すなわちFATTの上昇量を非破壊的に推定できる事を示し、ボイラの耐圧試験温度を指定することを可能にした重要な結果である。

第5章では、55%硝酸カルシウム水溶液中でのアノード分極の計測によって得られる電気化学特性値と焼戻し脆化度の関係について詳細に検討し、それに基づいて焼戻し脆化の新しい非破壊計測・評価法を提案しており、貴重な結果である。

第6章では、以上の方法による現位置計測・評価法の確立を目的として、プラント現位置計測用機器の開発及び現位置計測を行い、実用上の有用性を明らかにしている。

第7章では、非破壊計測・評価法を実プラントの損傷・余寿命評価に総合的に活用するための電気化学的手法を中心とした非破壊評価システムMADLESを提案している。

第8章は結論である。

以上要するに本論文は、経年損傷の程度を非破壊的に評価するため、一貫して電気化学的手法の開発を行い、その有用性を明らかにしたもので、機械工学、非破壊計測学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。