

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高温蒸気タービン用析出強化型Ni 基超合金の硬さ法によるクリープ損傷評価
Title(English)	
著者(和文)	生沼駿
Author(English)	Shun Oinuma
出典(和文)	学位:博士（工学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11947号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹山 雅夫,小林 覚,木村 好里,寺田 芳弘,村石 信二
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11947号, Conferred date:2021/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

高温蒸気タービン用析出強化型
Ni 基超合金の硬さ法による
クリープ損傷評価

生沼 駿

第1章：緒論

1-1	CO ₂ 排出量を削減する次世代火力発電システム	1
1-2	析出強化型 Ni 基鍛造合金の材料開発	1
1-3	従来耐熱鋼および Ni 基鍛造金のクリープ余寿命評価手法	2
1-4	硬さ法によるクリープ損傷評価法の構築指針と課題	3
1-4-1	クリープ変形挙動と硬さによる損傷評価方法	4
1-4-2	組織および硬さに及ぼす応力時効の影響	4
1-4-3	応力時効材の硬さに及ぼす温度および応力の影響	5
1-4-4	応力時効材の硬さに及ぼす γ' 相体積率の影響	5
1-5	本研究の目的および意義	5
1-6	本研究が対象とする析出強化型 Ni 基鍛造合金	6
1-7	本論文の構成	6
	参考文献	8

第2章：クリープ変形挙動と硬さによる損傷評価方法

2-1	緒言	24
2-2	実験方法	24
2-2-1	供試材	24
2-2-2	クリープ試験	25
2-2-3	組織観察	25
2-3	実験結果	25
2-3-1	TOS1X-2 合金の初期組織	25
2-3-2	クリープ破断特性および破断延性	26
2-3-3	クリープ変形特性	27
2-4	考察	28
2-4-1	クリープに伴う粒内および粒界の変形挙動	28
2-4-2	クリープに伴う結晶粒の方位回転	28
2-4-3	クリープ変形の領域区分	29
2-4-4	硬さによるクリープ損傷評価方法	30
2-5	結言	31

参考文献	32
------	----

第3章：硬さに及ぼす応力時効の影響

3-1 緒言	51
3-2 実験方法	51
3-2-1 供試材	51
3-2-2 クリープ破断試験片の硬さ試験	52
3-2-3 微小領域の硬さ試験と結晶方位解析	52
3-2-4 組織観察	53
3-3 実験結果	53
3-3-1 クリープ損傷材の硬さ変化	53
3-3-2 微小領域の硬さおよび方位変化	53
3-4 考察	54
3-4-1 単純時効に伴う組織および硬さ変化	54
3-4-2 応力時効に伴う組織および硬さ変化	55
3-4-3 クリープ領域ごとの組織および硬さ変化	57
3-4-4 高 Cr フェライト系耐熱鋼と析出強化型 Ni 基超合金の硬さ変化の違い	57
3-5 結言	58
参考文献	59

第4章：応力時効材の硬さに及ぼす温度および応力の影響

4-1 緒言	74
4-2 実験方法	74
4-2-1 供試材	74
4-2-2 クリープ中断および破断試験	75
4-2-3 X線回折法による転位密度測定	75
4-3 実験結果	76
4-3-1 クリープ中断および破断試験結果	76
4-3-2 クリープ中断および破断材の硬さ変化	76
4-3-3 クリープ中断および破断材の転位密度変化	77

4-4 考察	78
4-4-1 応力時効材の硬さの温度および応力依存性	78
4-4-2 硬さ基準線の作成と適切な加速方法	80
4-5 結言	81
参考文献	82

第5章：応力時効材の硬さに及ぼす γ' 相の体積率の影響

5-1 緒言	101
5-2 実験方法	101
5-2-1 供試材	101
5-2-2 クリープ中断および破断試験	102
5-2-3 X線回折法による転位密度測定	102
5-3 実験結果	103
5-3-1 <i>Alloy 617</i> 合金のクリープおよび硬さ試験結果	103
5-3-2 <i>Alloy 520</i> 合金のクリープおよび硬さ試験結果	103
5-4 考察	105
5-4-1 クリープ変形挙動の合金間差	105
5-4-2 応力時効部の回復に及ぼす γ' 相体積率の影響	105
5-4-3 応力時効部の硬さに及ぼす γ' 相体積率の影響	106
5-4-4 硬さによるクリープ損傷評価に適した γ' 相体積率の範囲	107
5-5 結言	109
参考文献	110

第6章：硬さ法によるクリープ損傷評価手法の構築

6-1 緒言	139
6-2 タービンロータ材のクリープ損傷評価手順	139
6-3 硬さによるクリープ損傷評価手法の検証	140
6-4 硬さによるクリープ損傷評価手法の展開と精度向上	141
6-4-1 高温機器および析出強化型耐熱合金への応用	141
6-4-2 硬さ測定方法の高度化による損傷評価精度の向上	142

6-5 結言	143
参考文献	144
 第 7 章：結論	 152
 謝辭	 155

第1章 緒論

1-1 CO₂排出量を削減する次世代火力発電システム

火力発電は、今後も世界のエネルギー供給において重要な役割を果たす一方で、環境負荷低減の観点において二酸化炭素(CO₂)の排出量を削減することが求められている[1]-[3]。特に石炭火力発電は、安価な原料によって大容量の電力を供給することが可能である一方、CO₂排出量が多いことによる環境負荷が問題となっている。

石炭火力発電は、図 1.1 に示すように主蒸気温度の向上によって高効率化を果たし、環境負荷低減を行ってきた歴史がある。2020 年現在の国内で運転中もしくは運転予定のプラントの最高主蒸気温度は、竹原火力発電所の再熱 600°C/630°Cであり、蒸気タービンの主要な高温部品には、高 Cr フェライト系耐熱鋼を適用している[4]-[6]。

石炭火力発電の今後のさらなる高効率化のためには、主蒸気温度のさらなる向上が不可欠であるが、その中において、主蒸気温度を 700°C級へ引き上げた先進超々臨界圧火力発電システム (A-USC) の開発が、日本、欧米、中国で進められている[7]-[12]。図 1.2 に、検討されている 700°C級 A-USC の実用化システム設計の候補を示す[7]。図 1.2(a)および(b)は、既設 600°C級ボイラの一部を改造し、1 段再熱または 2 段再熱蒸気を 720°Cとする案であり、既存設備を活用するため初期設備投資が少なく済むという特徴を有する。また図 1.2(c)および(d)は、主蒸気を 700°C、再熱蒸気を 720°Cとする案であり、より一層の高効率化によって燃料費の削減が期待できる。

A-USC は、これまでにない高温で長期間運用されるシステムであることから、システム設計の成立性、使用部品及び材料の製造性や長期信頼性を検討する必要がある。そこで、各国のプロジェクトにおいては、ボイラやタービン等の実機サイズ部品の製造および実証試験や、長時間クリープ試験を中心とした材料データの整備などを実施している[12]。

1-2 析出強化型 Ni 基鍛造合金の材料開発

A-USC における蒸気タービンおよびボイラは、700°C前後において長期間運用されることから、ロータ、ケーシング、羽根等のタービン用部品や配管等のボイラ用部品には、高温強度に優れる Ni 基耐熱合金の適用が検討されている。特に UNSN06617

(*Alloy 617*) 合金に代表される、 γ' -Ni₃(Al,Ti) 相を主たる強化相とする析出強化型鍛造合金は、A-USC の高温部を構成する主力材料となる。例えば、タービンロータ用の大型鍛造品では、優れた熱間鍛造性、溶接性および疲労強度も要求されるため、それらを満足する *TOS1X-2*, *LTES[®] 700R*, *FENIX[®] 700* などの析出強化型 Ni 基鍛造合金が国内で新たに開発されている[13]-[17]。タービン羽根やボルト用の小型鍛造品では、優れた高温強度、熱間鍛造性およびリラクゼーション特性を有する *UNS N07520* (*Alloy 520*) 合金や *UNS N07750* (*Alloy X750*) 合金が候補材料として挙げられている[18]。タービンおよびボイラ用配管では、優れた高温強度と溶接性を有する前述の *Alloy 617* 合金や *UNS N07740* (*Alloy 740H*) 合金が候補である[19]。

これらの析出強化型 Ni 基鍛造合金は、2009 年から大気中のクリープ破断試験を代表とする要素試験を実施しており、予想破断時間が 10 万時間を超える条件におけるクリープ破断データを継続取得している[14]。さらに、これら合金による実機相当サイズの部品を製造し、700℃で運転する実証試験も 2016 年に行っている[18]。図 1.3 に、実証試験用のタービンロータを示す。ロータには *Alloy 617* 合金を成分改良して高強度化した開発合金 *TOS1X-2* を、動翼には *Alloy 520* 合金を適用している。この実証試験では、電気炉加熱環境下において 3,600rpm の回転試験を実施し、各要素の回転運動に対する健全性を確認した。このように析出強化型 Ni 基鍛造合金は、クリープ破断特性などの要素評価や製造性も含めた実証評価を行い、A-USC プラントの実現に向けた課題をクリアしてきた。

1-3 従来耐熱鋼および Ni 基鍛造合金のクリープ余寿命評価手法

A-USC プラントの実現に向けて残された課題は、プラントの保全技術の確立であり、各機器の経年劣化評価および損傷評価法の検討が求められる。析出強化型 Ni 基鍛造合金を使用する高温部品の損傷形態としてはクリープ損傷が最も考慮しなければいけない事象である。これまで Ni 基超合金に対しては、特に γ' 相体積率が高い鋳造合金について、ガスタービンの燃焼器部品や動静翼部品を対象に様々なクリープ余寿命評価手法が提案されている[20]-[28]。提案されている結晶方位解析法による評価などは破壊調査を前提しているものであり、部品寿命が比較的短く、寿命到達後に交換が可能なガスタービン部品における評価としては成立する。一方で、蒸気タービン

ロータなどの長軸大型部品に対しては、破壊調査による評価は不可能であるため、非破壊調査を前提とした評価法が必要である。

一方、600℃級蒸気タービンに用いられている高 Cr フェライト系耐熱鋼ロータのクリープ余寿命評価においては、硬さ法が工業的に確立した非破壊的手法の一つである[29]-[36]。図 1.4 に示すように、高 Cr フェライト系耐熱鋼ロータに対してはクリープ損傷を受けた部材の硬さデータを蓄積しており[31]、また中心孔などの硬さ測定を行う装置開発も行われている[29]。析出強化型 Ni 基超合金製のロータに対しても、高 Cr フェライト系耐熱鋼ロータのように硬さデータの構築や装置の開発を進めることにより、硬さ法はクリープ損傷を評価する上において有効な手段の一つとなると考えられる。

1-4 硬さ法によるクリープ損傷評価法の構築指針と課題

これまで析出強化型 Ni 基鍛造合金に対して、硬さ法によるクリープ寿命評価手法を系統的に構築した例は知る限りない。増山らは、図 1.5 に示すように、フェライト系耐熱鋼を対象とした既存のクリープ寿命診断法を Ni 基超合金に対して適用した場合の可能性と課題を纏めている[36]。この中において、硬さ法に関してはクリープ余寿命との関係のモデル構築が必要であると指摘している。

従来の 600℃級フェライト系耐熱鋼における損傷評価に倣うと、Ni 基超合金製の蒸気タービンロータに対する硬さ法による損傷評価のプロセスは図 1.6 の通りとなる。まず、第 1 プロセスは実際に実機の硬さを測定するプロセスであり、ロータの場合はクリープ損傷が比較的生じやすい羽根植込み部、ホイールの根元部分および中心孔表面が評価対象箇所となる。第 2 プロセスは実機において測定された硬さデータから、実機のクリープ損傷量、すなわちクリープひずみやクリープ時間を推定するプロセスである。ここでは、あらかじめ実験的に得る、硬さとクリープひずみや時間などの相関を与える基準線が必要となる。第 3 ステップは、実機の硬さから予想されたクリープひずみや時間から、推定破断時間との差分である余寿命を推定するプロセスである。これら評価手順において、原理上また推定精度上最も重要な部分は、第 2 ステップにおける硬さとクリープ損傷量の相関を与える適切な基準線の作成である。しかし、硬さとクリープ損傷の相関性が解明されていない現状においては、原理上また推定精度

上有効な損傷評価法が構築されていないと言える。

以上から、析出強化型 Ni 基超合金に対してクリープによる損傷と硬さの相関性を明らかにし、余寿命評価法を確立するためには、図 1.7 に示すように、具体的には大別して 4 点の解明すべき課題があると考えられる。

1-4-1 クリープ変形挙動と硬さによる損傷評価方法

一般的に耐熱合金の高温におけるクリープは、加工硬化とともにクリープひずみ速度が減少する遷移クリープ域、最小クリープひずみに到達後、加工硬化と回復が拮抗しながら変形が進む定常クリープ域、およびクリープボイドの連結により大きな変形が生じ、試験片がくびれて破断に至る加速クリープ域の 3 つの領域が存在する[37]。しかし、析出強化型 Ni 基超合金が実機に近い温度、応力かつ長時間の条件において、具体的にどのようなクリープ変形挙動を示すのか明らかではない。また、実機温度および応力条件における長時間のクリープ試験を実施することは実際には困難であるため、温度または応力加速条件による短時間のクリープ試験を行って長時間側の変形を推定することになるが、短時間試験における長時間の変形挙動の再現性や、変形挙動に及ぼす温度および応力依存性が不明である。またクリープ変形を硬さにて評価するための方法、具体的には対象となる寿命範囲の把握、および対象範囲における変形挙動を評価する適切な圧痕サイズ、荷重および押下位置などを検討する必要がある。

1-4-2 組織および硬さに及ぼす応力時効の影響

増山ら[36],[38]、斎藤ら [39]、張ら[40]は、*Alloy 617*合金や Ni-Fe 基超合金 *HR6W*、*Alloy 740H* 合金などのボイラ用合金のクリープ中断および破断材を用意し、クリープ損傷に伴う硬さ変化を評価している。いずれの合金も、図 1.8 に示すように、クリープ変形を受けた平行部においては硬化することを明らかにしている。しかし、現状においては Ni 基超合金の高温における熱的な劣化による組織変化、およびクリープ変形による組織変化が系統的に明らかになっておらず、その組織変化の結果として室温硬さが増加する論理的説明がなされているとは言い難い。また、クリープひずみなどのクリープ損傷量と硬さの相関、すなわち損傷評価における基準線を作成するにあたり、具体的に設定すべき硬さの指標が明確でない。上記の観点から、Ni 基超合金の

クリープに伴う，すなわち単純時効および応力時効を受けた際の組織変化と硬さ変化の機構を明らかにすることが重要である．

1-4-3 応力時効材の硬さに及ぼす温度および応力の影響

Ni 基超合金の実機使用条件におけるクリープ損傷と硬さの相関を評価することが，硬さ法を確立する上で最も重要であるが，実機の長時間のクリープ変形と硬さを実験的に取得することは困難である．そこで，温度および応力加速条件における短時間のクリープ試験によって長時間の変形挙動と硬さ変化を模擬し，硬さからクリープ損傷を与える基準線を作成する場合，その基準線に及ぼす温度および応力の影響を評価する必要がある．現状においては応力時効部の硬さに及ぼす温度および応力の影響は明らかでなく，基準線を作成する上での適切な加速方法を設定するには至っていない．

1-4-4 応力時効材の硬さに及ぼす γ' 相体積率の影響

硬さによるクリープ損傷評価手法を，数多く存在する析出強化型 Ni 基超合金に対して広く適用するためには，析出強化型 Ni 基超合金の組織や機械的性質に最も影響する粒内 γ' -Ni₃(Al,Ti) 相の体積率の影響を評価する必要がある．現状は，クリープに伴う組織変化および硬さ変化に及ぼす γ' 相体積率の影響が不明であり，異なる体積率を有する場合におけるクリープ損傷と硬さの相関を求めることが可能か否か，硬さ法を適用することに際しての制約の有無が不明である．

1-5 本研究の目的および意義

本研究は，以上の背景から次世代の石炭火力発電システムである 700℃級 A-USC の析出強化型 Ni 基超合金に対して有効な，硬さ法による非破壊クリープ損傷評価法を構築することを目指したものである．本研究では，A-USC 蒸気タービン用大型ロータ鍛造材として開発された，*Alloy 617* の改良合金である *TOS1X-2* を主たる評価対象合金と位置づける．本合金に関して，クリープ変形挙動の温度および応力依存性を踏まえた上で，クリープ変形中の組織変化と室温硬さとの関係を定量的に評価し，損傷評価法を提案する．さらに，損傷評価法が γ' 相の体積率の異なる既存合金にも適用可能な汎用的な手法とすることを目指し，工学および工業上意義がある研究とする．

1-6 本研究が対象とする析出強化型 Ni 基鍛造合金

本研究では、A-USC 蒸気タービン用大型ロータ鍛造材として開発された、*Alloy 617* の改良合金である *TOS1X-2* を主たる評価対象合金とする。本合金は、A-USC 蒸気タービンロータに求められる熱間鍛造性、長時間組織安定性、高温引張およびクリープ破断特性および溶接性を両立させるために開発されたものである。*Alloy 617* は鍛造性および溶接性に優れる析出強化型 Ni 基超合金であるが、長時間時効により第 3 相である σ 相の析出が懸念されること、高温引張およびクリープ破断特性に劣ることが問題であった。そこで、*TOS1X-2* は *Alloy 617* に対して、組織安定性を向上させるために Cr 量を低減し[41]、高温引張およびクリープ破断強度を向上させるために Ti および Al 量を増加し[42],[43]、Ta および Nb を新たに添加していることが特徴である[44],[45]。図 1.9 に、*TOS1X-2* の大型鍛造素材の製造実績を示す。本合金は製品重量 14ton および 26ton の長軸ロータ用素材を欠陥なく熱間鍛造することに成功した[14],[15],[46],[47]。図 1.10 に、50kg 小規模素材、14ton 素材および 26ton 素材の 675～800℃におけるクリープ破断試験結果を示す。*TOS1X-2* は約 60,000 時間程度まで一部のフェライト系耐熱鋼に認められる強度低下現象が認められない。なお、14ton 素材は 700℃および 750℃において予想破断時間が 10 万時間を超える低応力条件の試験を継続中である。*TOS1X-2* の 700℃における 10^5 時間クリープ破断強度は 200MPa であり、*Alloy 617* の約 100MPa に対して高強度が果たされている。

1-7 本論文の構成

本論文は 7 つの章より構成される。

第 1 章「緒論」では、CO₂ 排出量を削減する A-USC 火力発電システムの開発の現状について概説し、本システムのタービンロータ用材料として優れた高温強度と熱間鍛造性を両立する Ni 基合金の製造技術開発およびクリープ破断強度の特徴について述べる。また、システムの実用化に向けては保全技術が求められ、特に材料のクリープ損傷評価手法の確立が課題であり、その最も簡便な非破壊検査手法として硬さ法の重要性を指摘し、本論文の意義、目的、対象とする合金および構成を述べる。

第 2 章「クリープ変形挙動と硬さによる損傷評価方法」では、本研究の対象とする析出強化型 Ni 基鍛造合金 *TOS1X-2* の最長 40,000 時間の高温長時間および短時間ク

リープ破断試験を行い、実機に近い温度および応力条件における長時間側、および温度応力加速による短時間側のクリープ変形挙動を明らかにする。また、硬さによる損傷評価を行う寿命範囲や変形を評価する上での適切な硬さ試験方法を検討する。

第3章「硬さに及ぼす応力時効の影響」では、第2章における *TOS1X-2* の長時間クリープ破断試験後のクリープ破断材を用いて、平行部全体の硬さを単純時効に相当するねじ部とともに測定し、硬さにおよぼす応力時効（ひずみ）の影響を明らかにする。その上で、クリープ変形を推定する指標となる硬さ測定値を求め、クリープ損傷評価を行うための基準線の作成指針を得る。

第4章「応力時効材の硬さに及ぼす温度および応力の影響」では、第3章にて得られた指針に基づいて、実機の硬さからクリープひずみを推定することを目的に、*TOS1X-2* の温度および応力加速試験によるクリープ中断試験を行い、硬さとクリープひずみの関係を与える基準線を作成する。その上で、組織観察および転位密度測定結果から硬さ変化に及ぼす温度および応力依存性を明らかにし、実機の硬さ変化を推定するための最適な加速試験方法を検討する。

第5章「応力時効材の硬さに及ぼす γ' 相の体積率の影響」では、前章までの知見の適用範囲を確認するため、粒内 γ' -Ni₃(Al,Ti) 相の体積率が異なる複数の商用 Ni 基鍛造合金のクリープ中断試験を行い、硬さとクリープひずみの関係を明らかにする。その上で、硬さ変化に及ぼす γ' 相体積率の影響を明らかにし、硬さ法によるクリープ損傷評価法を適用可能な Ni 基超合金の γ' 相体積率の範囲について検討する。

第6章「硬さ法によるクリープ損傷評価手法の構築」では、前章までに得た知見を基に、実機ロータの評価対象部分のクリープひずみやクリープ余寿命を硬さ測定によって推定する具体的な手順を明示する。また、その妥当性を確認するために、実機の損傷を模擬したクリープ試験材を対象に、本評価法の推定精度を検証する。また、本手法の信頼性を向上させるための今後の展望と課題についてまとめる。

第7章「結論」では各章で得られた結果をまとめ、本論文を総括する。

本論文の各章の関係を図 1.11 に示す。本論文の第3章および第4章は、応力時効部の硬さに関して並列的に述べる構成とする。

参考文献

- [1] International Energy Agency, World Energy Outlook 2019 Executive Summary, p.1.
- [2] Shearer, C., Ghio, N., Myllyvirta, L., Yu, A. and Nace, T., Boom and Bust (2017), Coalswarm/Sierra Club/Greenpeace Report.
- [3] International Energy Agency, World Energy Outlook (2016), p.31-55.
- [4] 井原公生, 影山淳, 在間信之, 相樂希美, “NEDO の高効率なクリーンコールテクノロジーの海外展開について”, 日本エネルギー学会誌, Vol.93 (2014), pp.107-112.
- [5] 牧野啓二, “日本ならびに世界の石炭火力の動向”, 日本ガスタービン学会誌, Vol.42, No.4 (2014), pp.262-269.
- [6] 水沼寿行, “最新石炭火力の性能と効率向上の取り組み”, 日本ガスタービン学会誌, Vol.42, No.4 (2014), pp.270-274.
- [7] M. Fukuda, Y. Yagi, H. Fukutomi, S. Nishinoiri, K. Sato, T. Nishii, K. Nishimaki, T. Takano, H. Aoki, Y. Okuma, T. Furukawa, M. Shimada, N. Saito, K. Hashimoto, M. Kitamura, E. Saito, H. Semba, Y. Matsubara, K. Takahashi, T. Takahashi and T. Suga, “700°C A-USC technology development in Japan”, Proceedings of Joint EPRI-123HiMAT International Conference of Advances in High Temperature Materials, ed. by J. Shingledecker and M. Takeyama, ASM International, Ohio, pp.1487-1499 (2019).
- [8] D. Gianfrancesco, “Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants”, Woodhead Publishing, Duxford, pp.641 (2017).
- [9] R. Romanosky, V. Cedro, III, R. Purgert, J. N. Phillips, H. Hack, P. Weitzel, J. Pschirer and J. Claeys, “United States advanced ultra-supercritical component test facility with 760°C superheater and steam turbine” , Proc. 8th Int. Conf. of Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants (EPRI 2016), ed. by J. Parker et al., ASM International, Ohio, pp.1-11 (2016).
- [10] M. Fukuda, T. Yoshida, A. Iseda, H. Semba, E. Saito, M. Kitamura, T. Dohi, H. Aoki, K. Muroki, H. Fukutomi, K. Sato, K. Takahashi, N. Saito, Y. Hirakawa, T. Nishii, T. Takahashi, T. Takano, Y. Matsubara and Y. Yagi, “700°C A-USC

- technology development in Japan”, Proceedings of 8th International Conference of Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants (EPRI 2016), ed. by J. Parker et al., ASM International, Ohio, pp.12-23 (2016).
- [11] Z. Liu, “Status of the power industry in China and overall progress for A-USC technology”, Proceedings of 8th International Conference of Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants (EPRI 2016), ed. by J. Parker et al., ASM International, Ohio, p.24-34 (2016).
- [12] NEDO, (accessed 2020-4-10)
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100777.html
- [13] F. Abe, “Research and development of heat-resistant materials for advanced USC power plants with steam temperatures of 700°C and above”, Engineering, Vol.1, Issue 2, pp.211-224 (2015).
- [14] S. Miyashita, K. Nemoto, S. Oinuma, R. Takaku, K. Imai and T. Suga, “Development and Evaluation of Ni-Based Superalloys for Large Scale Components of A-USC Steam Turbine”, Proceedings of International Gas Turbine Congress, Gas Turbine Society of Japan, Tokyo (2015), pp.46-51.
- [15] S. Miyashita, Y. Yoshioka and T. Kubo, “Development and evaluation of large-scale rotor forging for over 700°C-class A-USC steam turbine”, Proceedings of 7th International Conference of Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants (EPRI 2013), ed. by D. Gandy et al., ASM International, Ohio (2014), pp.436-447.
- [16] 倉田征児, 植田茂紀, 野田俊治, 山本隆一, 角屋好邦, 中野隆, 田中良典, 馬越龍太郎, “700°C級 A-USC 蒸気タービン用低熱膨張 Ni 基超合金 LTES700R”, 電気製鋼, Vol.79, No.3 (2008), pp.239-244.
- [17] 木村肇, 佐藤恭, 今野晋也, 齊藤英治, “大容量石炭焚き火力発電設備の高効率化に向けた技術開発”, 日立評論, Vol.93, No.8 (2011), pp.526-531.
- [18] T. Suga and T. Takahashi, “Development of steam turbine for A-USC power plant”, Proceedings of Joint EPRI-123HiMAT International Conference of Advances in High Temperature Materials, ed. by J. Shingledecker and M.

Takeyama, ASM International, Ohio, pp.1204-1214 (2019).

- [19] S.J. Patel, J.J. deBarbadillo, B.A. Baker and R.D. Gollihue, “Nickel base superalloys for next generation coal fired AUSC power plants”, 6th International Conference on Creep, Fatigue and Creep-Fatigue Interaction, Procedia Engineering, 55 (2013), pp.246-252.
- [20] 齋藤大蔵, 博士論文, 東京工業大学, (2007).
- [21] 吉岡洋明, 博士論文, 京都大学, (1995).
- [22] 吉岡洋明, 齋藤大蔵, 藤山一成, 柏谷英夫, 岡部永年, “ガスタービン高温部材の寿命診断技術”, 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, Vol.36 (1995), pp.379-387.
- [23] 齋藤大蔵, 吉岡洋明, 藤山一成, 岡部永年, “高温使用下での組織変化に基づくガスタービン燃焼器のメタル温度解析”, 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, Vol.36 (1995), pp.131-138.
- [24] 吉岡洋明, 齋藤大蔵, 藤山一成, 岡部永年, “ガスタービントランジションピースの劣化・損傷予測法の検討”, 日本ガスタービン学会誌, Vol.23 (1995), pp.66-72.
- [25] 吉岡洋明, 齋藤大蔵, 藤山一成, 岡部永年, 中村新一, “ガスタービン燃焼器用材料 Hastelloy X の析出形態, 機械的性質に及ぼす長時間時効の影響”, 鉄と鋼, Vol.79 (1993), No.11, pp.1293-1298.
- <EBSP 法による微小領域評価>
- [26] 高久歴, 博士論文, 東京工業大学, (2009).
- [27] 藤山一成, 小川明寛, 原田和真, 来海博央, “改良 9Cr 鋼のクリープ損傷過程における結晶粒内ひずみ分布の EBSD による評価”, 材料, Vol.64, No.2 (2015), pp.94-99.
- [28] Y. Shioda, H. Nakagawa, K. Nomura, N. Yamazaki, K. Kubushiro, “Creep damage assessment of 47Ni-23Cr-23Fe-7W alloy”, Proceedings of Joint EPRI-123HiMAT International Conference of Advances in High Temperature Materials, ed. by J. Shingledecker and M. Takeyama, ASM International, Ohio, pp.592-602 (2019).
- [29] “IX.材料検査と寿命管理,補修技術 – 2. タービン機器の材料検査と寿命管理”,火力

- 原子力発電, Vol.68, No.1 (2017), pp.48-53.
- [30] 松崎隆, 杉浦隆次, 南雲佳子, 横堀壽光, "高 Cr フェライト系耐熱鋼のクリープ疲労条件下におけるき裂成長特性と損傷評価", 日本金属学会誌, Vol.76, No.11 (2012), pp.624-633.
- [31] 角屋好邦, 平川裕一, 吉田博明, 宮島慶一郎, "高 Cr フェライト鋼の硬さ法によるクリープ寿命評価", 鉄と鋼, Vol.92, No.2 (2006), pp.97-104.
- [32] 加藤雅喜, 中村憲司, 住廣敦夫, "蒸気タービンの予防保全技術", 富士時報, Vol.73, No.12 (2000), pp.685-692 .
- [33] 澤田浩太, 丸山公一, 小峰龍司, 永江勇二, "改良 9Cr-1 Mo 鋼のクリープ変形中の組織変化と寿命評価", 鉄と鋼, Vol.83, No.7 (1997), pp.466-471.
- [34] 北川正樹, "高温機器の余寿命評価", 日本溶接協会誌, Vol.59, No.3 (1990), pp.190-198 .
- [35] 村田肇, 浅田稔, 竹下豊男, 丹敏美, 山本和夫, 綾野真也, 篠崎幸雄, 森田益夫, 大野芳一, "III.タービン設備の余寿命診断と耐力向上対策", 火力原子力発電, Vol.40, No.10 (1989), pp.1170-1203.
- [36] F. Masuyama, K. Ishiyama and T. Yamaguchi, "Creep degradation assessment of Ni-based alloys by hardness method", Proceedings of 8th International Conference of Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants (EPRI 2016), ed. by J. Parker et al., ASM International, Ohio (2016), pp.137-148.
- [37] 丸山公一, 中島英治, "高温強度の材料科学ークリープ理論と実用材料への適用ー", 内田老鶴圃, (2002).
- [38] F. Masuyama, K. Ishiyama and T. Yamaguchi, "Life assessment and diagnose by hardness response to creep degradation of Alloy 617 and HR6W", Proceedings of 42nd MPA Seminar, Stuttgart, Germany, (2016).
- [39] N. Saito, K. Ishiyama, T. Yamaguchi and F. Masuyama, "Effect of creep degradation on hardness changes of Ni-based alloys for A-USC power boiler", ISIJ International, Vol.59, No.9 (2019), pp.1695-1704.
- [40] 張聖徳, 高橋由紀夫, "740H および 617 合金のクリープ変形および破壊挙動の評価ー平滑および環状切欠き試験片による検討ー", 電力中央研究所報告 No.Q14011

(2015), pp.1-18.

- [41] 宮下重和, 吉岡洋明, "A-USC ロータ用 Ni 基超合金 TOS1X-2 の開発", 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, Vol.52, No.3 (2011), 1742, pp.319-328.
- [42] 宮下重和, 今井潔, 山田政之, 吉岡洋明, "700°C 超級 A-USC タービンロータ用 Ni 基超合金の開発", 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, Vol.50, No.1 (2009), 1635, pp.61-70.
- [43] 宮下重和, 吉岡洋明, 藤田義宏, "Ni-0.05C-18Cr-13Co-9Mo-0.1Ta-0.3Nb-Al-Ti 合金の機械的性質および溶接性に及ぼす Al, Ti 添加量の影響", 鉄鋼協会秋季講演大会, 材料とプロセス, Vol.24, No.328 (2011), pp.998.
- [44] 宮下重和, 高久歴, 今井潔, "A-USC タービン用 Ni 基超合金のクリープ特性および組織変化に及ぼす添加元素の影響", 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, Vol.56, No.3 (2015), 2051, pp.243-251.
- [45] S. Miyashita, K. Imai and R. Takaku, "Effects of alloy elements on creep properties and microstructure evolution behavior of Ni-18Cr-13Co-9Mo-1.3Al-1.3Ti-0.1Ta-0.3Nb alloy", Proceedings of the 1st International Conference on Advanced High-Temperature Materials Technology for Sustainable and Reliable Power Engineering (123HiMAT 2015), ed. by Y. Murata, T. Ohmori, M. Igarashi, K. Kimura and M. Takeyama, The 123rd Committee of Japan Society for the Promotion of Science, Tokyo (2015), pp.289-292.
- [46] 宮下重和, 吉岡洋明, 今井潔, "A-USC ロータ用 Ni 基超合金 TOS1X-2 の開発", 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, Vol.54, No.2 (2013), 1813, pp.161-172.
- [47] A. Diwo, S. Miyashita, Y. Yoshioka, B. Donth, J. Terhaar, N. Blaes and D. Bokelmann, "Manufacture of a Large Steam Turbine Rotor Forging in a Ni-Base Alloy for Use in Advanced USC Power Plants", IFM2014.

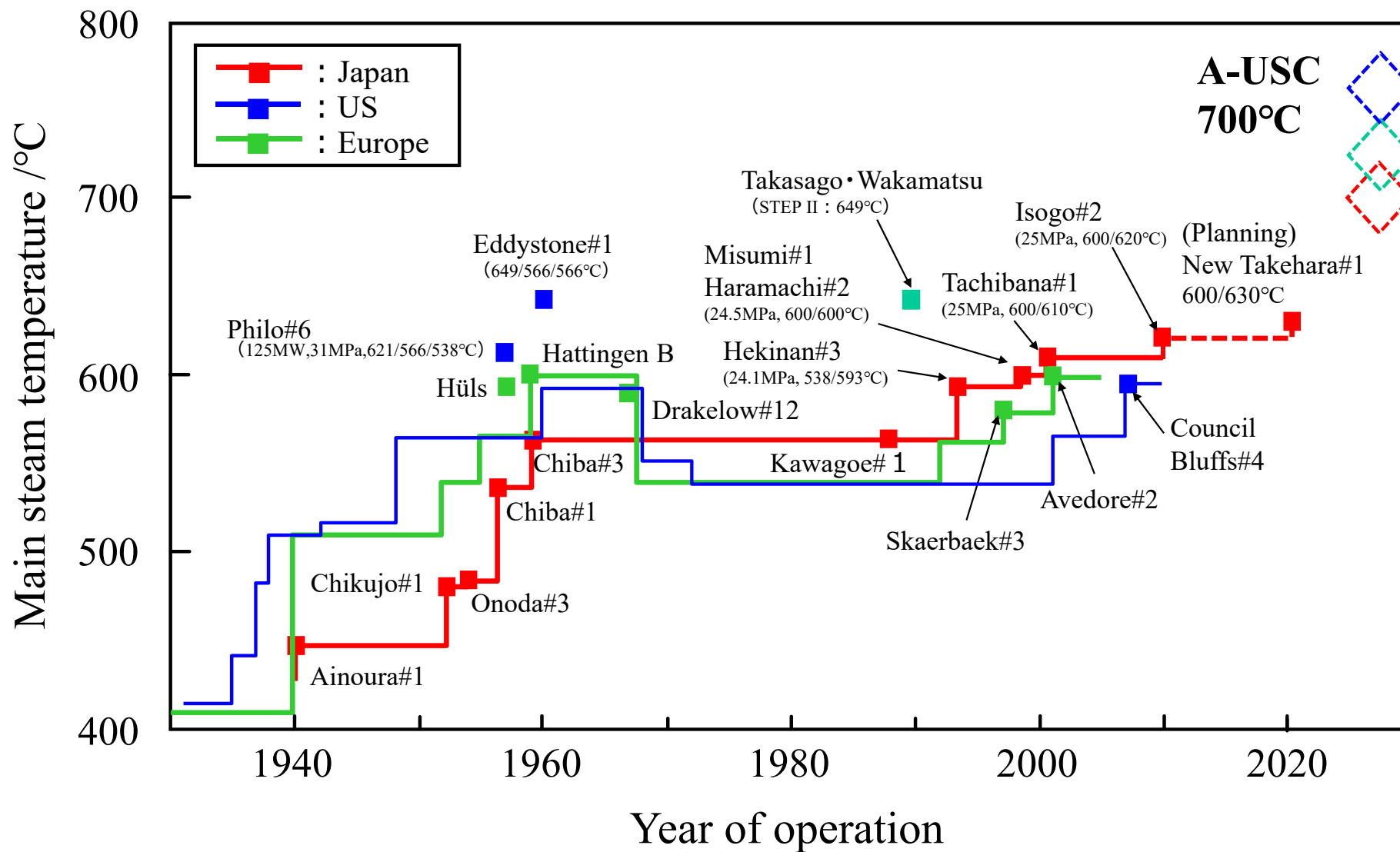
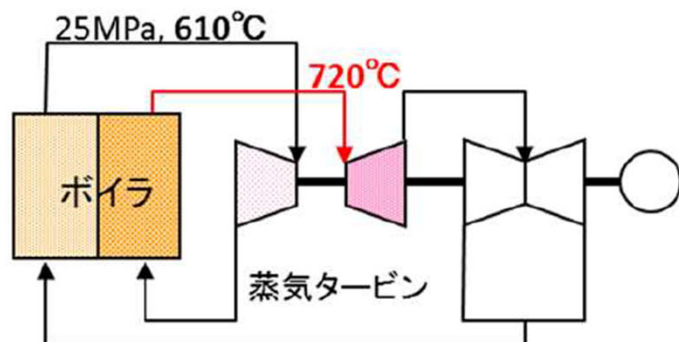
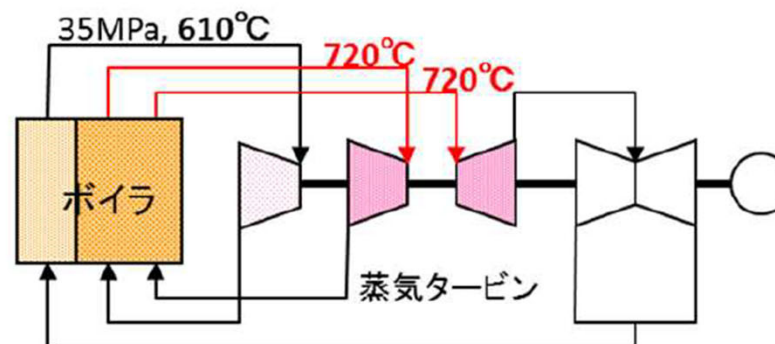


図1.1 世界の石炭火力発電プラントにおける主蒸気温度の変遷 [4] [5] [6]

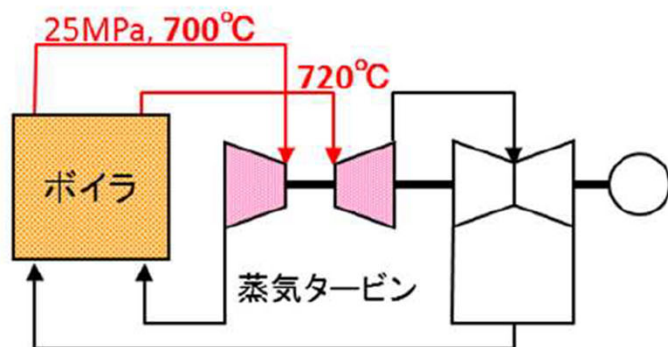
(a) 再熱のみ 700°C 級／1段再熱



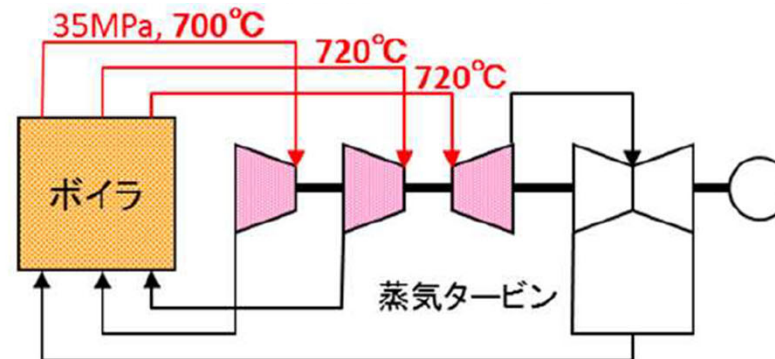
(c) 再熱のみ 700°C 級／2段再熱



(b) 主蒸気・再熱 700°C 級／1段再熱



(d) 主蒸気・再熱 700°C 級／2段再熱

図 1.2 700°C 級先進超々臨界圧火力発電(A-USC)のシステム設計の候補^[7]

(a)



(b)

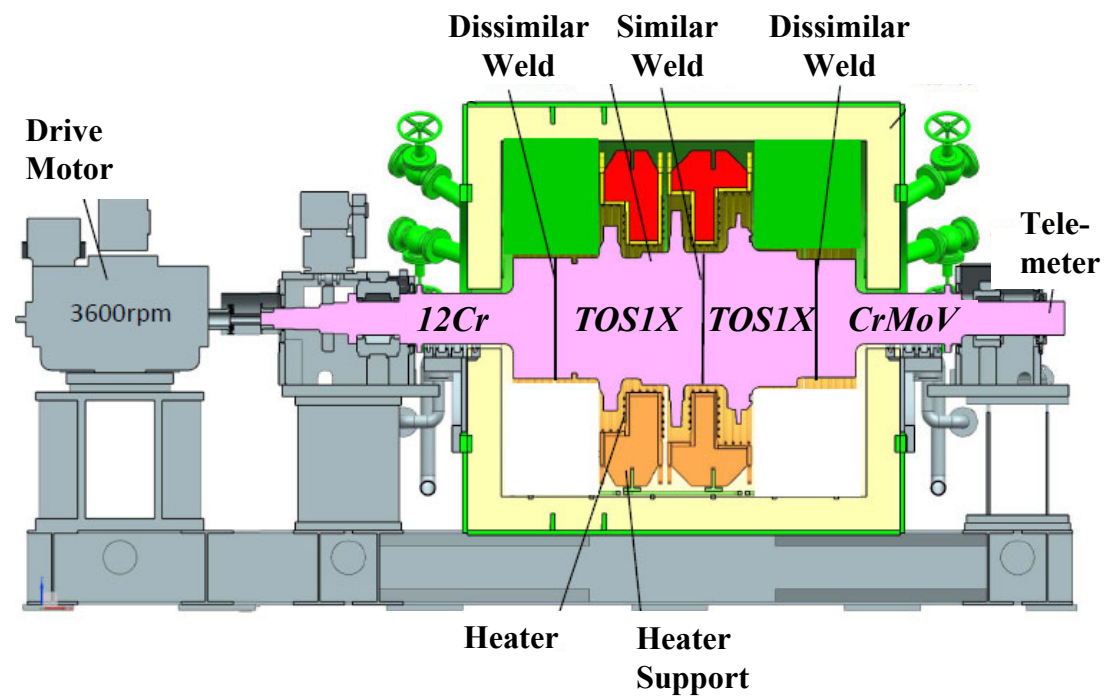
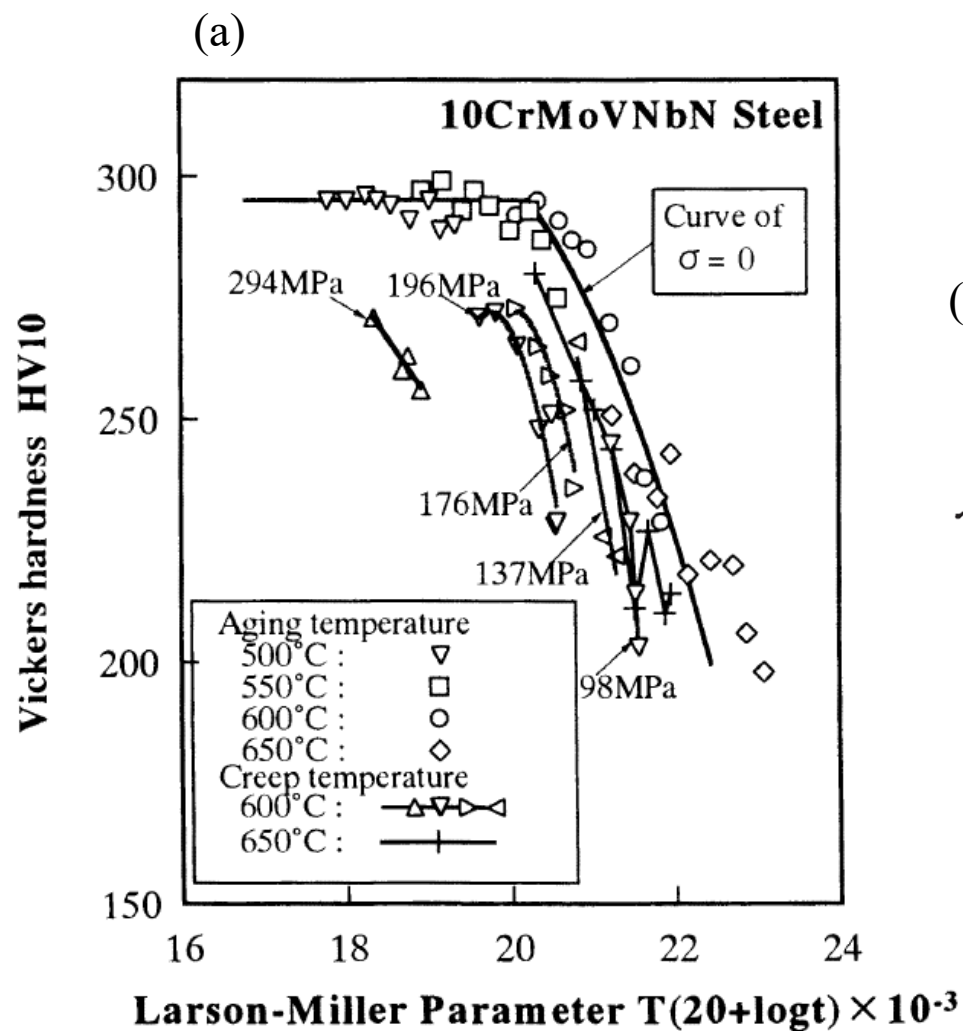


図1.3 2016年に実施した 700℃ 実証試験用タービンロータ:(a) タービンロータ外観, (b) 回転試験設備設計 [18]



(b)

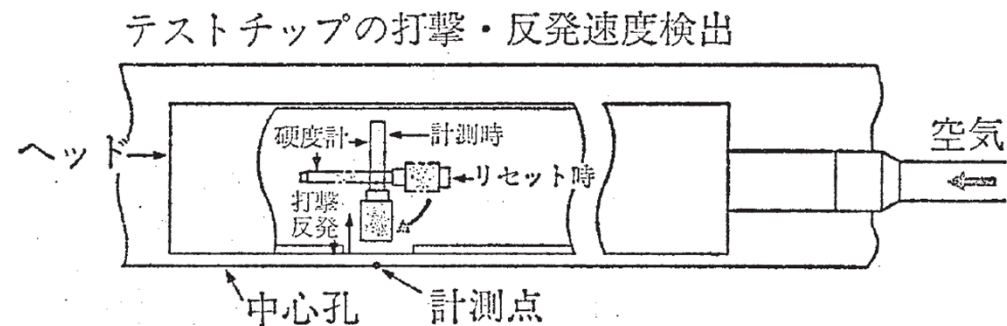


図 1.4 高Crフェライト系耐熱鋼タービンロータの硬さ法によるクリープ余寿命評価例：
 (a) 10CrMoVNbN鋼のクリープに伴う硬さ変化 [31]、(b) ロータ中心孔硬さ計測装置の原理 [29]

Category		Conventional methods	Applicability to Ni-based alloys (Y: Yes, N: No, U: Unknown)	
Analysis		Strength analysis	Y	Need data of objective material (physical, mechanical, creep, etc.)
		Data analysis	Y	When database established, but need further data collection
Damage detection	Non-destructive	Strain measurement	Y	Existing techniques available
		Hardness	Y	New hardness-creep life model should be established by statistic approach
		Replication (void)	Y	May be possible, but no experience
		Replication (structure)	U	May be possible by high magnification, but no experience
		X-ray diffraction	Y	Need sampling to measure dislocation density and residual stress
		Potential drop	Y	May be possible to measure crack, but no experience for deterioration
		Positron annihilation	Y	Need sampling and difficult for field measuring
	Destructive	Iso-stress/temp. accel.	Y	Possible, but need to know accelerate temperature limit
		Parametric/stress accel.	U	Need to confirm if Robinson rule is applicable by accelerated creep tests
Crack analysis		Crack propagat. analysis	Y	Possible, but need crack propagation database for creep and creep-fatigue
		Conventional NDT	Y	Possible, but limited experience
		Acoustic emission	U	No investigation nor experience
Toughness assessment		Database assessment	N	No database nor investigation
		Chemical composition	N	No database nor investigation
		Electrical chemistry	U	No investigation nor experience
		Chemical etching	N	Impossible to apply existing method developed for ferritic steels
		Small punch test	Y	Need investigation and database collection
Guideline		Existing guidelines	N	Impossible to apply except of the concept of three step approach, etc.
		Guideline development	N	Not yet established and proposed

図 1.5 既存のクリープ寿命診断法をNi基合金に対して適用した場合の可能性と課題 [36]

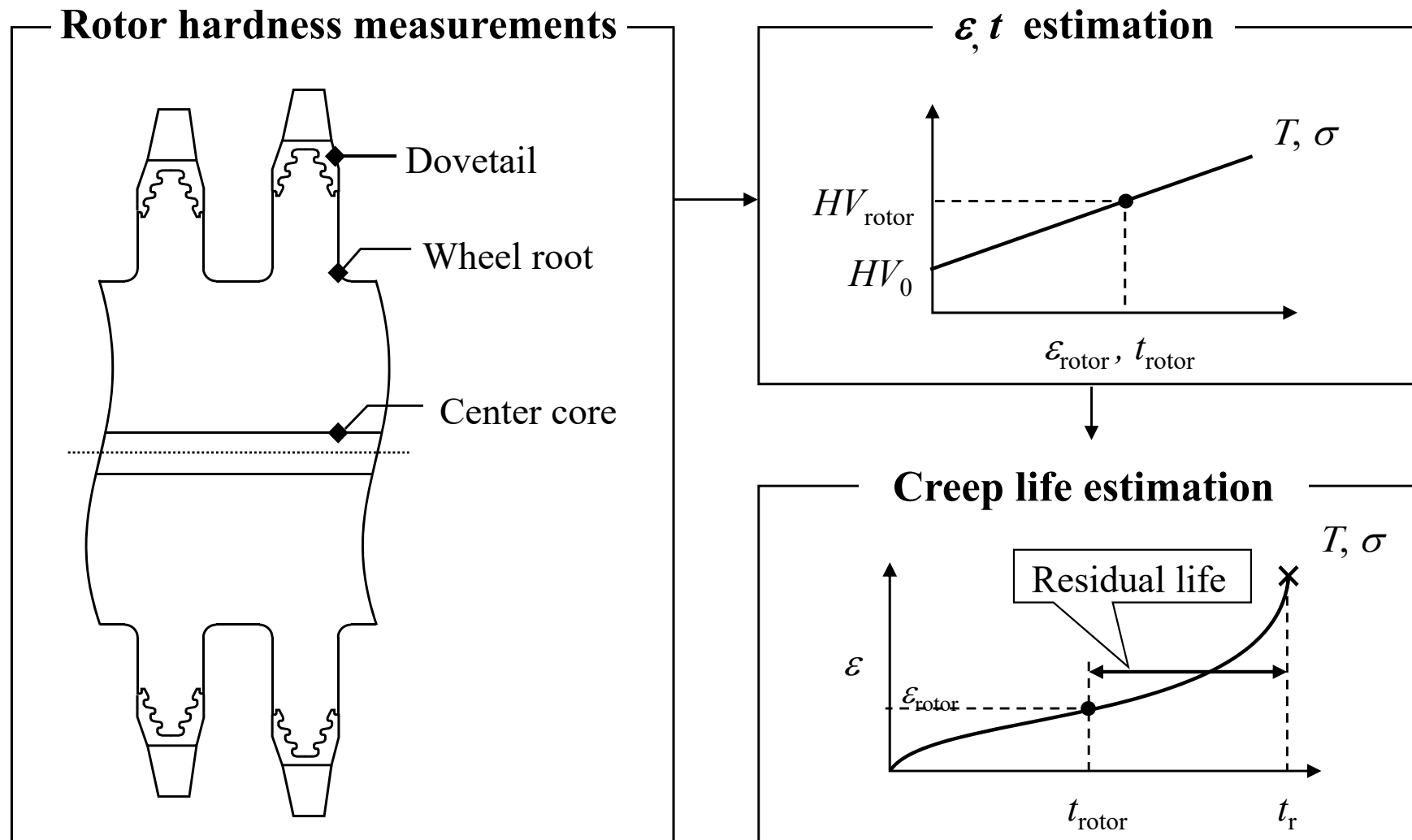


図 1.6 実機におけるクリープ損傷評価対象部位と想定される評価ステップ

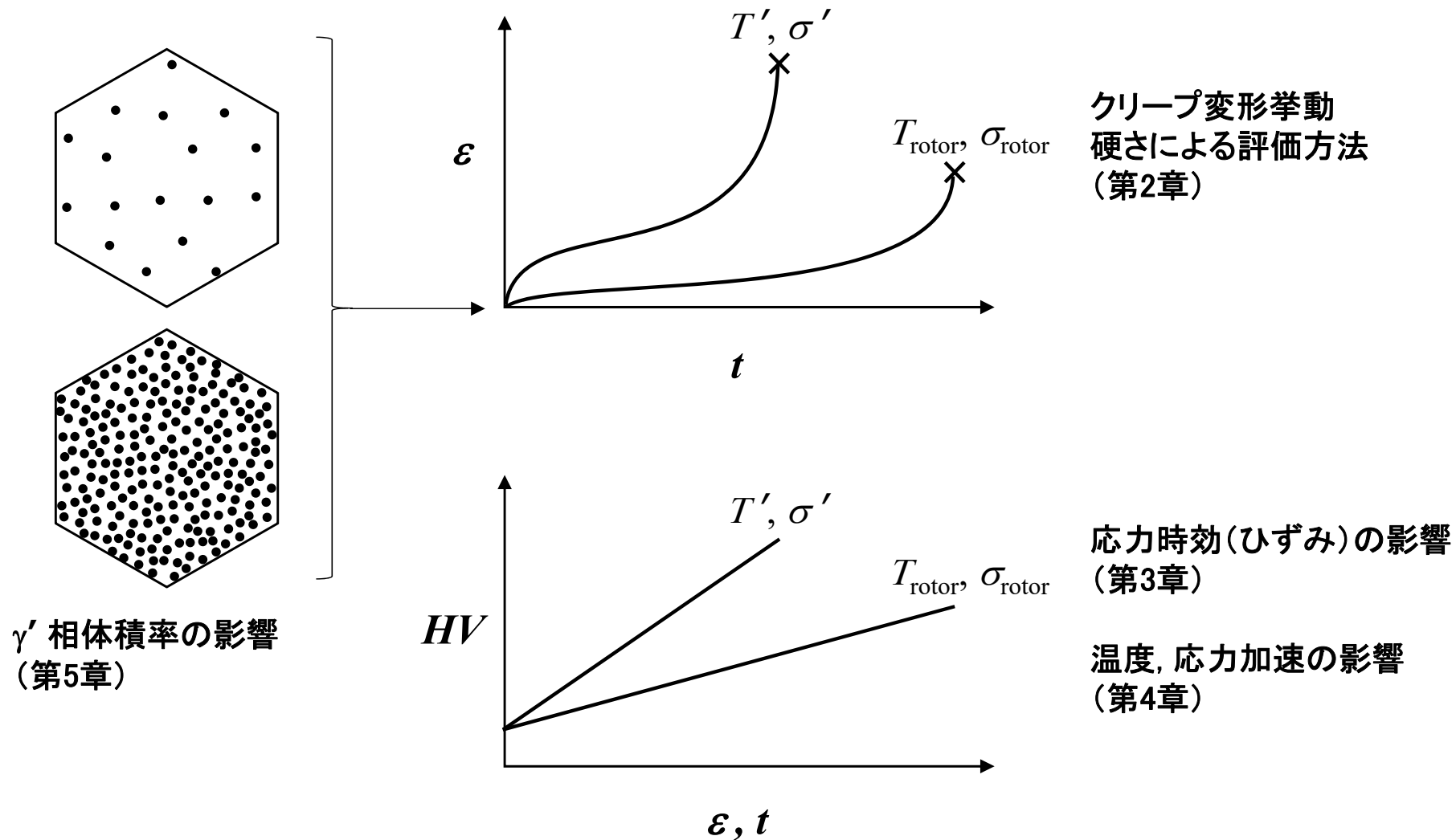
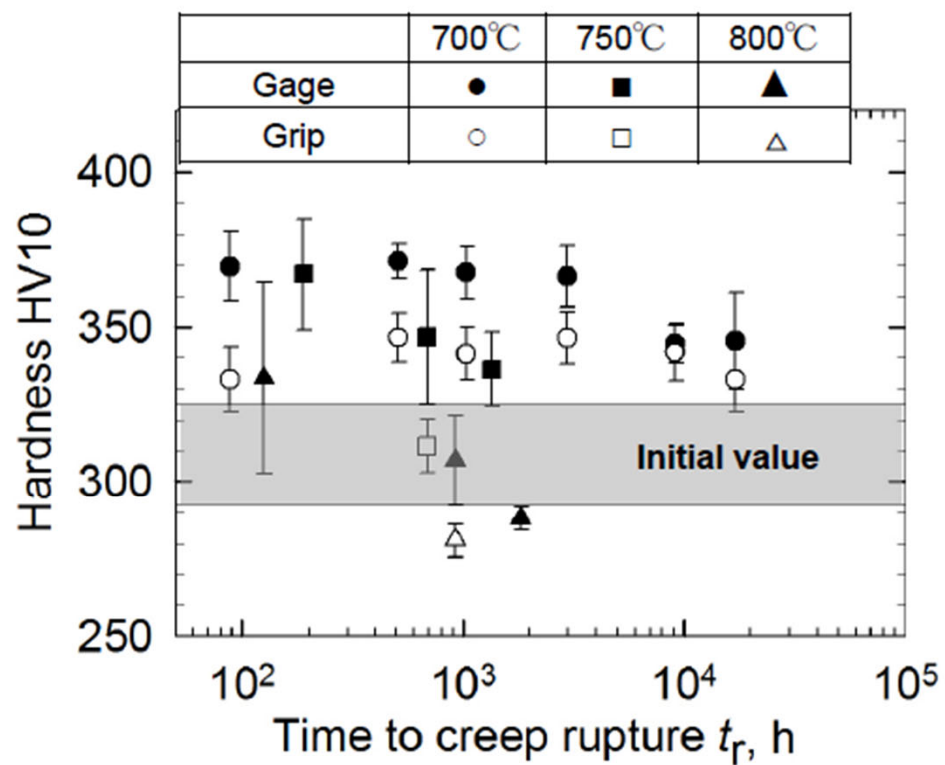


図 1.7 析出強化型 Ni 基超合金の硬さ法によるクリープ損傷評価法の構築に対する課題

(a) Alloy 740H



(b) Alloy 617

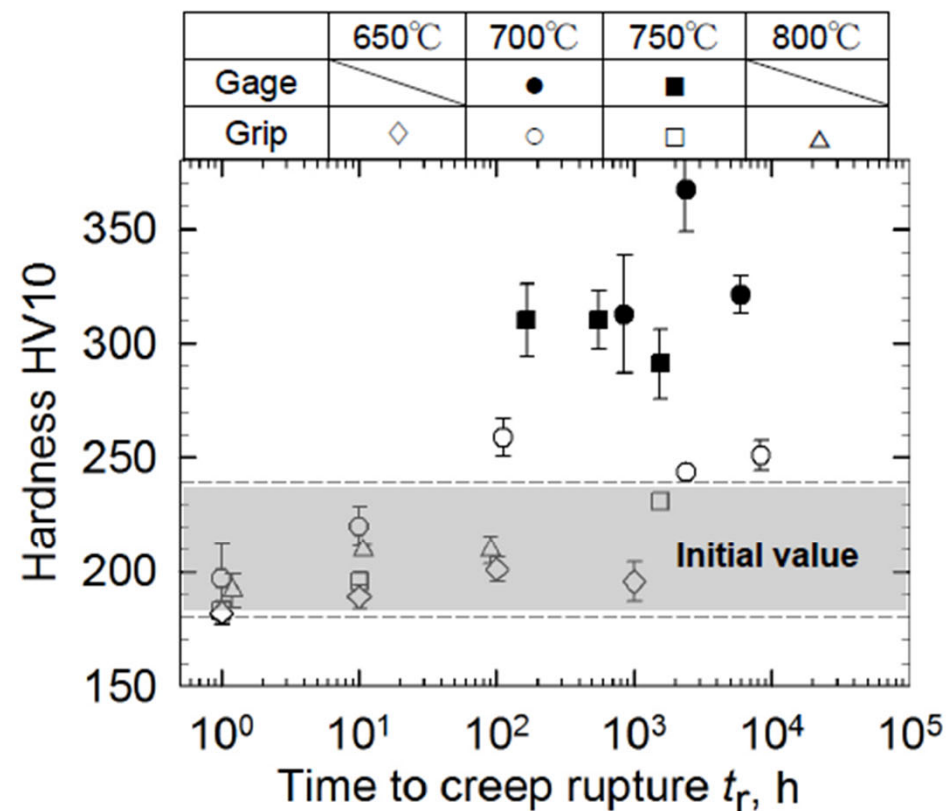


図 1.8 ボイラ用析出強化型 Ni 基合金のクリープ劣化に伴う硬さ変化の例 [40]:

(a) Alloy 740H 合金, (b) Alloy 617 合金

(a) 14 ton, $\phi 1100\text{mm}$ (max)



(b) 26 ton, $\phi 1080\text{mm}$ (max)



図 1.9 *TOS1X-2* の大型鍛造素材の製造実績: (a) 製品重量14ton, (b) 製品重量26ton^{[14],[15],[46],[47]}

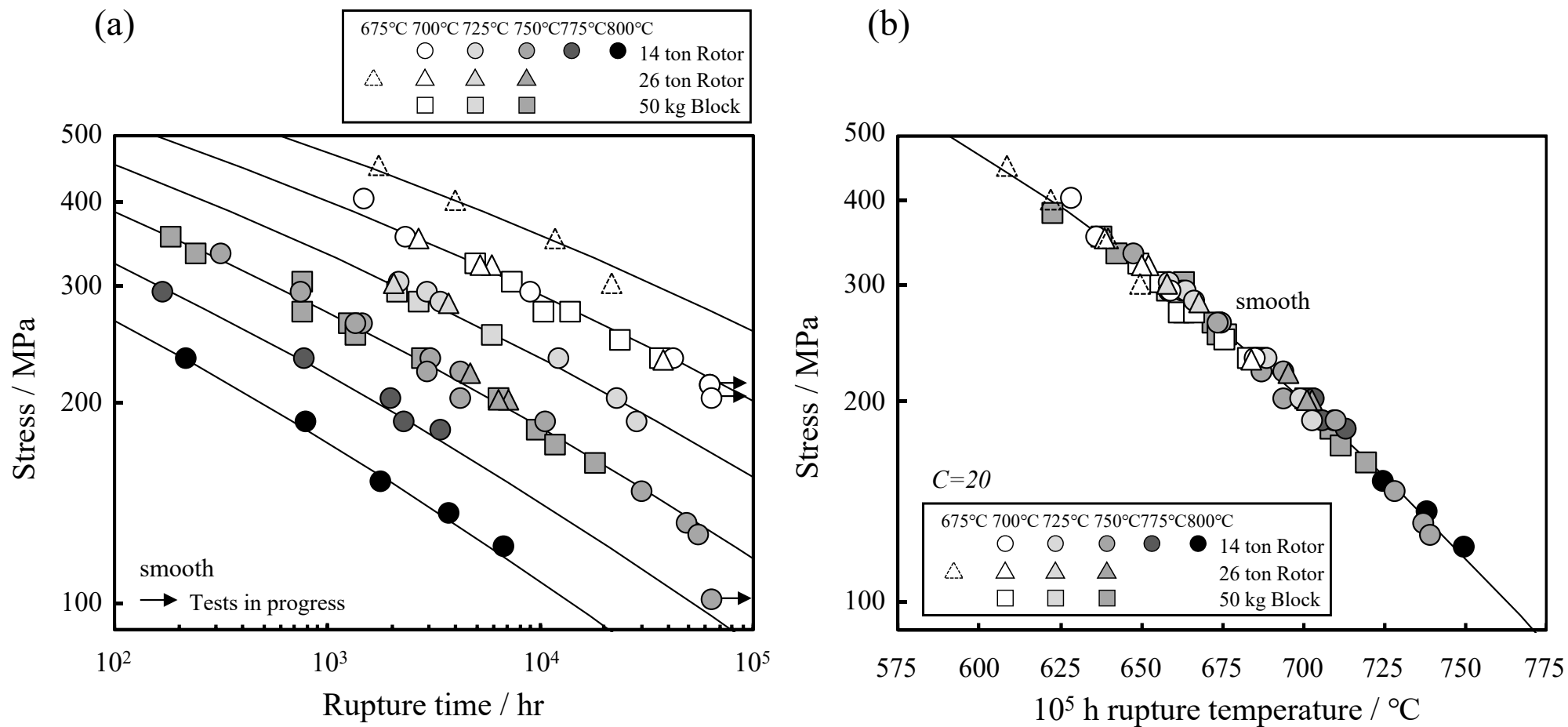


図 1.10 *TOS1X-2* の 50kg小規模素材、14ton 素材および 26ton 素材の 675~800°C における
クリープ破断試験結果:(a) 応力-破断時間線図, (b) 応力-LMP線図

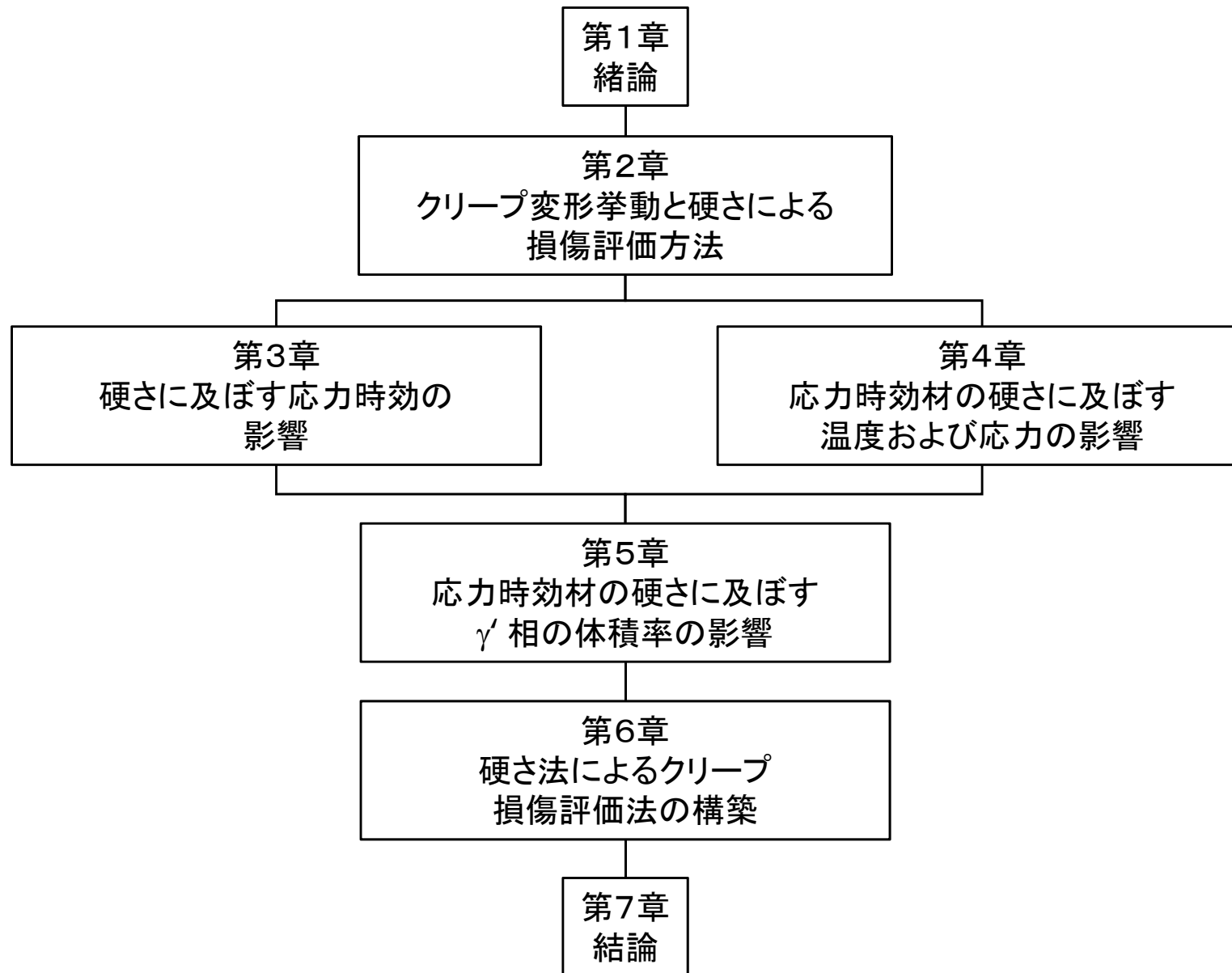


図 1.11 本論文の構成

第2章 クリープ変形挙動と硬さによる損傷評価方法

2-1 緒言

一般的に耐熱合金の高温におけるクリープは、加工硬化とともにクリープひずみ速度が減少する遷移クリープ域、最小クリープひずみに到達後、加工硬化と回復が拮抗しながら変形が進む定常クリープ域、およびクリープボイドの連結により大きな変形が生じ、試験片がくびれて破断に至る加速クリープ域の3つの領域が存在する[1]。しかし、析出強化型 Ni 基超合金が実機に近い温度、応力かつ長時間の条件において、具体的にどのようなクリープ変形挙動を示すのか、明らかではない。また、実機温度および応力条件における長時間のクリープ試験を実施することは実際には困難であるため、温度または応力加速条件による短時間のクリープ試験を行って長時間側の変形を推定することになるが、短時間試験における長時間の変形挙動の再現性や、変形挙動に及ぼす温度および応力依存性が不明である。またクリープ変形を硬さにて評価するための方法、具体的には対象となる寿命範囲の把握、および対象範囲における変形挙動を評価する適切な圧痕サイズ、荷重および押下位置などを検討する必要がある。

そこで、本章では、本研究の対象とする析出強化型 Ni 基鍛造合金 *TOS1X-2* の最長 40,000 時間の高温長時間および短時間クリープ破断試験結果を行い、実機に近い温度および応力条件における長時間側、および温度応力加速による短時間側のクリープ変形挙動を明らかにする。また、硬さによる損傷評価を行う寿命範囲や変形を評価する上での適切な硬さ試験方法を検討する。

2-2 実験方法

2-2-1 供試材

供試合金は、ロータ用析出強化型 Ni 基超合金 *TOS1X-2* である。公称化学成分は表 2.1 にて示す。供試材は、Vacuum Induction Melting (VIM) および Electro-Slag Remelting (ESR) のダブルメルト法によって溶製後、熱間鍛造により直径 1100mm、全長 2400mm のロータ形状に成形した、製品重量 14ton のロータ素材である。クリープ試験用の試験片は、本素材の中心部から、引張応力軸が接線方向となるように採取した。熱処理は、1100℃での溶体化処理、粒界炭化物を析出させるための 1025℃

での中間熱処理を実施し、その後に γ' 相を析出させる 800℃と 750℃での 2 段時効処理を実施した。

2-2-2 クリープ試験

図 2.1 にクリープ試験片形状を示す。クリープ試験片は、直径 6mm、標点間距離 30mm の平滑部と、切欠き底直径 6mm の切欠き部を有する。クリープ試験は 700～800℃、100～400MPa の広範囲に渡る温度、応力条件にて実施した。一部の試験条件については、試験終了後の平行部各所におけるクリープ変形量を求めるために、試験片縦断面の中心軸に沿って平行部の断面直径を 1mm ピッチで測定した。得られた断面直径から、各位置における局所クリープひずみ ε を求めた。ここで ε は、変形時の局所体積を一定と仮定し、各位置の試験前の断面直径 $D_0=6\text{mm}$ と、試験後の断面直径 D を用いて、式(3.1)で算出される値と定義した。 ε の導出方法は図 2.2 に示す。

$$\varepsilon = \left(\frac{D_0}{D} \right)^2 - 1 \quad (2.1)$$

2-2-3 組織観察

各種条件にてクリープ試験した後の試験片の破断形態を評価するため、FE-SEM による破面の観察と EBSD による組織観察を行った。EBSD 測定は、1000 μm ×1000 μm の領域をステップサイズ 2 μm で行った。結晶方位解析ソフトは、TSL OIM 解析ソフトウェア ver.7 を用い、Kernel Average Misorientation (KAM) マップ、Inverse Pole Figure (IPF) および Inverse Pole Figure (IPF) マップを出力した。解析上の粒界定義は 15° 以上とした。

2-3 実験結果

2-3-1 TOS1X-2 合金の初期組織

宮下らが報告した、TOS1X-2 の組織観察および硬さ測定結果により作成された TTP 図を図 2.3 に示す[2]。本合金は 1000～1050℃付近に粒界を主な析出位置とする M_6C 系炭化物、800～850℃付近に粒界粒内の γ' 相および粒界の M_{23}C_6 炭化物の析出ノー

ズが存在し、それ以外の相の析出は短時間時効において認められない。本合金の標準熱処理を実施した際の初期組織を図 2.4 に示す。本合金は、溶製後の熱間自由鍛造と均質化処理によって、粒径 150~200 μm 程度のオーステナイト組織を呈していた。1025 $^{\circ}\text{C}$ の中間熱処理は、 M_6C 系炭化物の粒界析出を意図しており、そのため粒界には塊状の炭化物が析出して粒界のジグザグ化が生じていた。800 $^{\circ}\text{C}$ および 750 $^{\circ}\text{C}$ における 2 段時効熱処理は γ' 相および M_{23}C_6 炭化物の粒界粒内析出を意図しており、そのため粒内には直径数 20-40nm の非常に微細な γ' 相が分散析出していた。本合金はこの微細 γ' 相の粒内分散による析出強化、および炭化物の粒界被覆による粒界析出強化がクリープ強度向上に寄与すると考えられ、ベース合金である *Alloy617* を含む一般的な γ' 析出強化型 Ni 基超合金の組織設計と類似する[3]。

2-3-2 クリープ破断特性および破断延性

表 2.2 および図 2.5 に、*TOS1X-2* の 14ton ロータ素材のクリープ破断試験結果、応力破断時間線図と、クリープ破断材の破断伸びおよび絞りを示す。700 $^{\circ}\text{C}$ での最長破断時間 t_b は 230MPa における 42,617h であり、750 $^{\circ}\text{C}$ では 125MPa における 56,048h である。さらに低応力長時間の試験は一部継続中である。本合金は 700 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で 10⁴h を超えても、顕著なクリープ破断強度の低下は認められなかった。また、クリープ破断伸びや絞りもすべての試験において 20%以上と高い値を示した。

図 2.6 に、代表的なクリープ破断試験片の外観および破面を示す。破断部近傍は試験片がくびれており、破面は延性的な様相を示した。図 2.7 に 750 $^{\circ}\text{C}$ /145MPa、 $t_b=30,309\text{h}$ のクリープ破断試験片の断面マクロ組織、破断部近傍の光学顕微鏡組織および EBSD-KAM マップを示す。破断部近傍の試験片表面には、粒界に沿って内部に数 100 μm 程度進展したクラックが認められたが、破断面においては粒内延性破断も見られた。試験片内部には直径数 10 μm からなるボイドが多数存在しており、その多くは細粒域の粒界を起点として発生していた。また、KAM 値は結晶粒内のすべり変形した領域、または結晶粒界近傍において比較的高い値を示し、当該部分においてクリープ変形したことが推察される。この結果から、本材料は粒界および粒内にてクリープ変形し、細粒域の粒界に優先的にクリープボイドが発生し、徐々に連結して破断に至ったものと考えられる。

本合金は、クリープ破断延性が 10%以下を示す他のオーステナイト系耐熱鋼や Ni-Fe 基超合金と比較して、良好な変形能を有したと言える[4]-[6]。破断延性に乏しい他の合金は、クリープ破断材における破壊位置が主に粒界であり、粒界形状に沿った直線的なき裂が認められる場合が多い。それに対し、本合金は破面観察において粒内破断の様相を示す部分が多く認められたことから、他の合金と比較して粒内の変形能が高く、高いクリープ破断延性を示したと考えられる。

2-3-3 クリープ変形特性

図 2.8 に本合金のクリープ試験によって得られた最小クリープひずみ速度の応力依存性(a)，最小クリープひずみ速度のアレニウスプロット(b)および主破断曲線(c)を示す。応力指数 n は、700～800℃の範囲において 6.3～7.8，活性化エネルギー Q は 185～290MPa の範囲において 419～648kJ/mol と見積もられた。

図 2.9 に本合金の 700℃および 750℃の低応力から高応力にかけてのクリープ試験条件におけるクリープひずみ－時間曲線(a)と，クリープひずみ－寿命比(t/t_b)曲線(b)を示す。ここで寿命比 t/t_b は，クリープ時間 t をクリープ破断時間 t_b にて規格化した値である。試験初期は，ひずみが増大する遷移クリープ域が明瞭に認められなかった。その後，徐々にクリープひずみは増大し，いずれの温度および応力条件においても 30%を超えるクリープひずみを示したのちに破断した。破断時間は温度および応力条件により異なるものの，寿命比 t/t_b にて規格化すると，いずれの試験条件も各寿命比におけるクリープひずみはほぼ一定であった。なお，寿命評価は最終破断に至る前の領域で行うため，評価対象を寿命比 0.9 までと仮定すると，寿命比 0.9 までに発生するクリープひずみは最大で約 20%であった。

図 2.10 に各クリープ試験条件におけるクリープひずみ速度－時間曲線(a)と，クリープひずみ速度－寿命比(t/t_b)曲線(b)を示す。クリープひずみ速度は，試験初期から急激に低下し，寿命比が 0.1 以下の非常に短時間の領域において最小に達した。その後，寿命比 0.1 から 0.9 程度までの広い時間範囲において，ひずみ速度が徐々に増加する領域が認められた。そして寿命比 0.9 から破断に至る 1.0 までの範囲においては，急激にひずみ速度が増加した。最小クリープひずみ速度を含むひずみ速度の絶対値は温度および応力条件により異なるものの，寿命比 t/t_b にて規格化すると，いずれの試験

条件も各寿命比におけるクリープひずみ速度の推移は類似していた。

2-4 考察

2-4-1 クリープに伴う粒内および粒界の変形挙動

図 2.11 に、750°C/145MPa, $t_r=30,309\text{h}$ のクリープ破断試験片のねじ部および平行部の複数位置について取得した EBSD-KAM マップを示す。なお、KAM マップは解析視野の全領域、粒界近傍領域および粒界を除く粒内領域にそれぞれ分割し[4]、各領域における平均 KAM 値を併記した。分割領域は、具体的には粒界粒内を問わない全領域、15°粒界から 6 μm 分 (3 ステップ分) の領域を抽出した粒界領域、および 15°粒界から 6 μm 分の領域を除外した粒内領域の 3 つである。

各領域を抽出して平均化した KAM 値は、いずれにおいても、局所クリープひずみが大きい破断部近傍ほど高く、特に粒界領域は粒内領域に比べて高かった。一方、KAM 値の分布に着目すると、局所クリープひずみが 20%を超える位置においては結晶粒ごとに増加の程度が異なり、不均一な分布が認められた。

図 2.12 に、750°C/145MPa, $t_r=30,309\text{h}$ および 700°C/400MPa, $t_r=1,489\text{h}$ のクリープ破断試験片の各解析領域における平均 KAM 値を解析位置の局所クリープひずみ ε で整理して示す。全領域、粒界領域および粒内領域の平均 KAM 値は、いずれもクリープ試験条件によらず局所クリープひずみの増大に伴い増加する傾向を示した。また、粒界領域と粒内領域の平均 KAM 値は、局所クリープひずみの増大に伴い、その差分が顕著になる傾向が認められた。

以上の結果は、クリープ変形が粒界近傍および粒内にて進むことを示唆している。また、特に局所クリープひずみが 20%を超える高い領域においては、結晶粒ごとに不均一な KAM 値の分布が認められ、また粒界と粒内の KAM 値の差も著しくなるから、クリープ変形が組織中に不均一に分布していたと考えられる。

2-4-2 クリープに伴う結晶粒の方位回転

図 2.13 に、750°C/145MPa, $t_r=30,309\text{h}$ のクリープ破断試験片のねじ部、平行部の複数位置において観察した、引張方向基準の EBSD IPF マップおよび IPF を示す。ねじ部はクリープ後もランダムな方位を向いた混粒組織を呈していた。一方、平行部

においては、引張方向に伸長した粒が認められ、破断部近傍に行くにつれて $\langle 101 \rangle$ 方位の粒が減少した。MacKay ら[7]は、図 2.14 に示す通り、異なる方位を持つ単結晶 Ni 基超合金のクリープに伴う方位変化とクリープ強度を調べ、標準ステレオ三角形における[011]方位付近の粒は、2 次クリープにおいて(111)[$\bar{1}01$]のすべり系が働くことによって、[$\bar{1}01$]の方向へ回転することを明らかにしている。また[011]方位付近の粒は、方位回転に伴いクリープ変形が他の方位よりも顕著であることから、クリープ破断寿命に劣ることを示している。多結晶である本合金においても同様な方位回転が生じたため、破断部近傍では $\langle 101 \rangle$ 方位の粒が減少したと考えられる。図 2.11 において認められた、結晶粒単位でのクリープ変形の不均一な分布は、このように結晶方位によって異なる変形能を有していたことが原因で生じたものと考えられる。

2-4-3 クリープ変形の領域区分

図 2.15 に、本合金のクリープひずみ速度－寿命比曲線を模式的に示す。本合金には、図 2.10 にて示したように、短時間から長時間のクリープ試験において共通して 3 つの特徴的な領域が存在する。まず領域 I は、寿命比 0.1 までの短い範囲に認められる、ひずみ速度が低下する領域である。一般的に、遷移クリープ域は初期の変形を担う転位が交差し加工硬化することによりひずみ速度が低下する領域であるが、本合金の場合は領域 I にてクリープひずみが 1%にも達しないことから、一般的な加工硬化が生じている可能性は低い。本合金は γ' 相による析出強化を図っており、変形は γ 母相が担うと考えられるが、 γ 母相にて発生した初期転位はまず γ' 相に移動を阻害されると考えられる。この γ' 相による変形抵抗がひずみ速度を低下させると考えられ、領域 I を生じると考えられる。

次に、領域 I を経て最小クリープひずみ速度に達した後、クリープひずみが徐々に増加する領域 II が存在し、寿命比 0.1 から 0.9 程度までの広い範囲がこの領域に II に相当する。最小クリープひずみ速度の応力依存性を示す応力指数 n は、700～800℃の範囲において 6.3～7.8 を示し、べき乗則クリープの範囲であるとみなせるため、クリープ変形は転位のすべり (glide) および上昇運動 (climb) により進行すると想定される[8]。析出強化型合金である本合金の場合は、すべり面上を運動してきた転位が障害物である γ' 相によって移動を阻害され、後に上昇運動を行って γ' 相を通過し、

引き続き変形が進行すると考えられる．領域 II は転位クリープにより粒内および粒界近傍にて変形が進む領域であり，特に後半においてはクリープひずみ速度が相対的に大きい粒界近傍の寄与が増大すると考えられる．

最後に，急激にひずみ速度が増加する領域 III は，一般的なクリープ変形挙動の加速域に相当し，寿命比 0.9 から破断に至る 1.0 までの範囲を占める．この領域においては粒界近傍の変形が顕著であり，また応力軸方向への結晶粒の伸長，結晶粒の方位回転を伴う大変形が生じ，真応力が増加してネッキングする．最終的には粒界にて発生したクリープボイドが連結し，クラックを形成することによって破断に至る．

2-4-4 硬さによるクリープ損傷評価方法

経年運転を経たタービンロータの損傷評価は，最終破壊に至る前に，すなわちクリープひずみが 20%以下，またはクリープ寿命比が 0.9 以下の範囲において行うことが重要である．本合金の場合は，短時間から長時間の試験においていずれも上記範囲を示す領域 II が重要であると言え，硬さによる損傷評価は領域 II にて行うことが妥当である．すなわち，クリープ破断試験においては局所クリープひずみが領域 II 相当となるつば部近傍，またクリープ中断試験においては平行部のクリープひずみが領域 II 相当となる中断条件における硬さを測定することが妥当である．

領域 II においては，転位クリープにより粒内および粒界近傍にて変形が進むため，硬さ測定を行う範囲には粒界および粒内の両方を含むことが望ましい．実際のロータの硬さ測定においては粒界や粒内を狙って測定することは困難であることから，硬さ圧子は粒界粒内を問わず，ランダムに押下することが妥当である．また，クリープ変形は組織中に遍在するため，圧痕サイズは可能な限り大きく，また測定数は可能な限り多くし，粒界および粒内の平均的なクリープ変形を示す硬さ測定値を得ることが重要となる．

図 2.16 に，TOSIX-2 の新材のビッカース硬さを，複数の測定荷重にて測定した結果を示す．硬さ試験は各測定荷重において 9 点測定し，その下限，上限および平均値を示す．硬さは組織に対して無作為に測定しているため，測定結果は結晶粒界を含む場合と含まない場合がある．硬さ測定結果は，1kgf 以上の大きな測定荷重において値が小さく，ばらつきが少なかった．これは測定体積が大きいほど，押下後の弾性変形

による戻り分が小さいことと、結晶粒界における変形抵抗の影響が小さいことが理由であると考えられる。1kgf以上の大きな荷重において複数回測定すれば、組織の平均粒径 150~200 μm に対して圧痕サイズが半分以上となり、粒内および粒界を評価範囲に含みながら、ばらつきも少ない状態にて評価可能であり、本合金の平均的な粒内粒界におけるクリープ変形を硬さにて評価する上で適切な方法であると考えられる。

2-5 結言

本章では、析出強化型 Ni 基鍛造合金 *TOSIX-2* の最長 40,000 時間の高温長時間および短時間クリープ破断試験結果を行い、実機に近い温度および応力条件における長時間側、および温度応力加速による短時間側のクリープ変形挙動を明らかにした。また、硬さによる損傷評価を行う寿命範囲や変形を評価する上での適切な硬さ試験方法を検討し、以下の結論を得た：

- 1) *TOSIX-2* は粒内に微細 γ' 相が分散析出し、粒界に M_6C 系の炭化物が塊状析出した組織を呈する。
- 2) 本合金は、700℃以上にて 10⁴h を超えても顕著なクリープ破断強度の低下は認められず、低応力長時間においても粒内延性破面を呈し、良好な延性を示す。
- 3) 本合金は粒界および粒内にてクリープ変形し、細粒域の粒界に優先的にクリープポイドが発生し、連結して破断に至るものと考えられる。
- 4) 本合金は短時間から長時間試験にかけて共通して、ひずみ速度が低下する領域 I、ひずみ速度が増加する領域 II および急増し破断に至る領域 III を有する。
- 5) 領域 II は転位クリープにより転位が γ' 相を通過し変形が粒内および粒界近傍に進む領域であると考えられ、クリープひずみ 20%、寿命比 0.1~0.9 の広い範囲を占める。
- 6) 領域 III 相当の 20%を超えるクリープひずみを生じた領域では、結晶方位によって変形能が異なることや、粒界と粒内の変形差が著しくなることから、クリープ変形が組織中に不均一に分布する。
- 7) クリープひずみ量や寿命比範囲の観点から、硬さによる損傷評価は領域 II にて、また粒界粒内を含む測定範囲にて行うことが適切である。

参考文献

- [1] 丸山公一, 中島英治, “高温強度の材料科学－クリープ理論と実用材料への適用－”, 内田老鶴圃, (2002).
- [2] S. Miyashita, Y. Yoshioka and T. Kubo, “Development and evaluation of large-scale rotor forging for over 700°C-class A-USC steam turbine”, Proceedings of 7th International Conference of Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants (EPRI 2013), ed. by D. Gandy et al., ASM International, Ohio (2014), pp.436-447.
- [3] C. T. Sims, N.S. Stoloff, W. C. Hagel “Superalloys II”, John Wiley and Sons, (1987).
- [4] S. Yamasaki, M. Mitsuhashi, H. Nakashima and M. Yonemura, “Evaluation of local creep strain in face-centred cubic heat resistant alloys using electron backscattered diffraction analysis”, ISIJ International, Vol.57, No.5 (2017) pp.851-856.
- [5] Y. Shioda, H. Nakagawa, K. Nomura, N. Yamazaki and K. Kubushiro, “Creep damage assessment of 47Ni-23Cr-23Fe-7W alloy”, Proceedings of Joint EPRI-123HiMAT International Conference of Advances in High Temperature Materials, ed. by J. Shingledecker and M. Takeyama, ASM International, Ohio, pp.592-602 (2019).
- [6] K. Sawada, K. Sekido and K. Kimura, “Creep strength and microstructural change of 25Cr-20Ni-Nb-N steel”, Proceedings of Joint EPRI-123HiMAT International Conference of Advances in High Temperature Materials, ed. by J. Shingledecker and M. Takeyama, ASM International, Ohio, pp.665-672 (2019).
- [7] R. A. MacKay and R. D. Maier, "The influence of orientation on the stress rupture properties of nickel-base superalloy single crystals", Metallurgical Transaction A, Vol.13A (1982) pp.1747-1754.
- [8] O. D. Sherby and P. M. Burke, “Mechanical behavior of crystalline solids at elevated temperature”, Progress in Materials Science, Vol. 13, ed. By B. Chalmers and W. Hume-Rothery, Pergamon Press Ltd. (1966), p.325-390.

表 2. 1 *Alloy 617*および *TOS1X-2* の化学成分

	mass. %								
	Ni	C	Cr	Mo	Co	Al	Ti	Ta	Nb
<i>UNS N06617 ("Alloy 617")</i>	Bal.	0.1	22	9	12.5	1.1	0.3		
<i>"TOS1X-2"</i>	Bal.	0.05	18	9	12.5	1.25	1.35	0.1	0.3

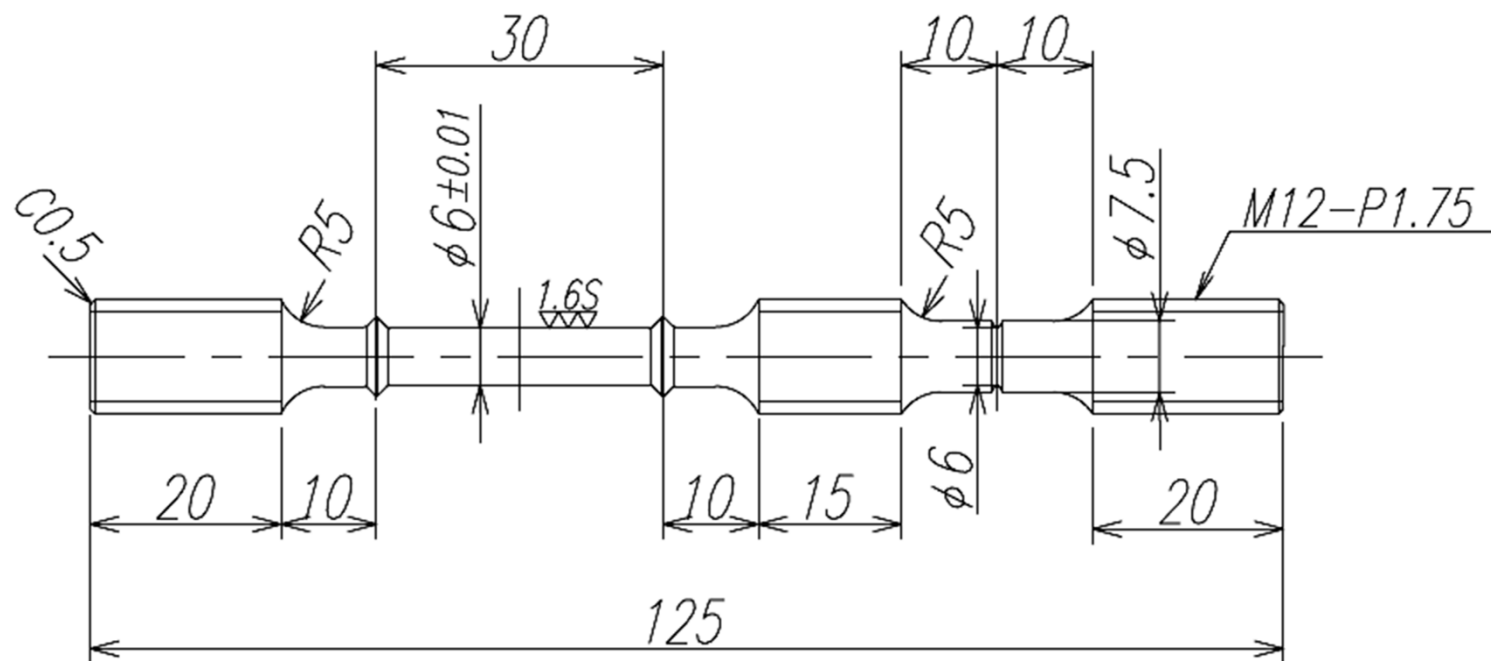
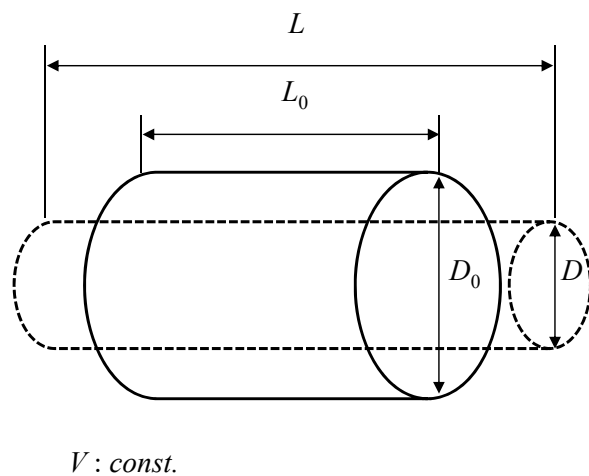


図 2.1 クリープ試験片形状(直径6mm平滑部, 切り欠き底径6mm切り欠き部)



$$V = \pi \left(\frac{D_0}{2} \right)^2 L_0 = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 L$$

$$\therefore \frac{L}{L_0} = \left(\frac{D_0}{D} \right)^2$$

$$\varepsilon_{\text{local}} = \frac{L - L_0}{L_0} = \left(\frac{D_0}{D} \right)^2 - 1$$

図 2.2 体積一定を仮定した試験片各断面の局所クリープひずみ ε の導出方法

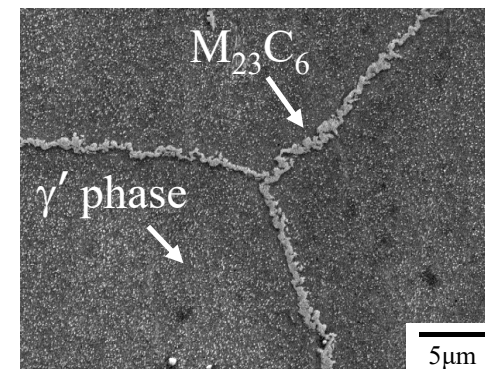
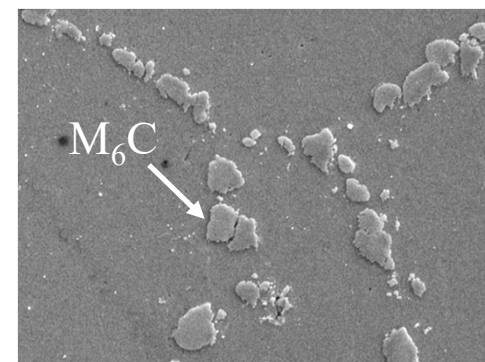
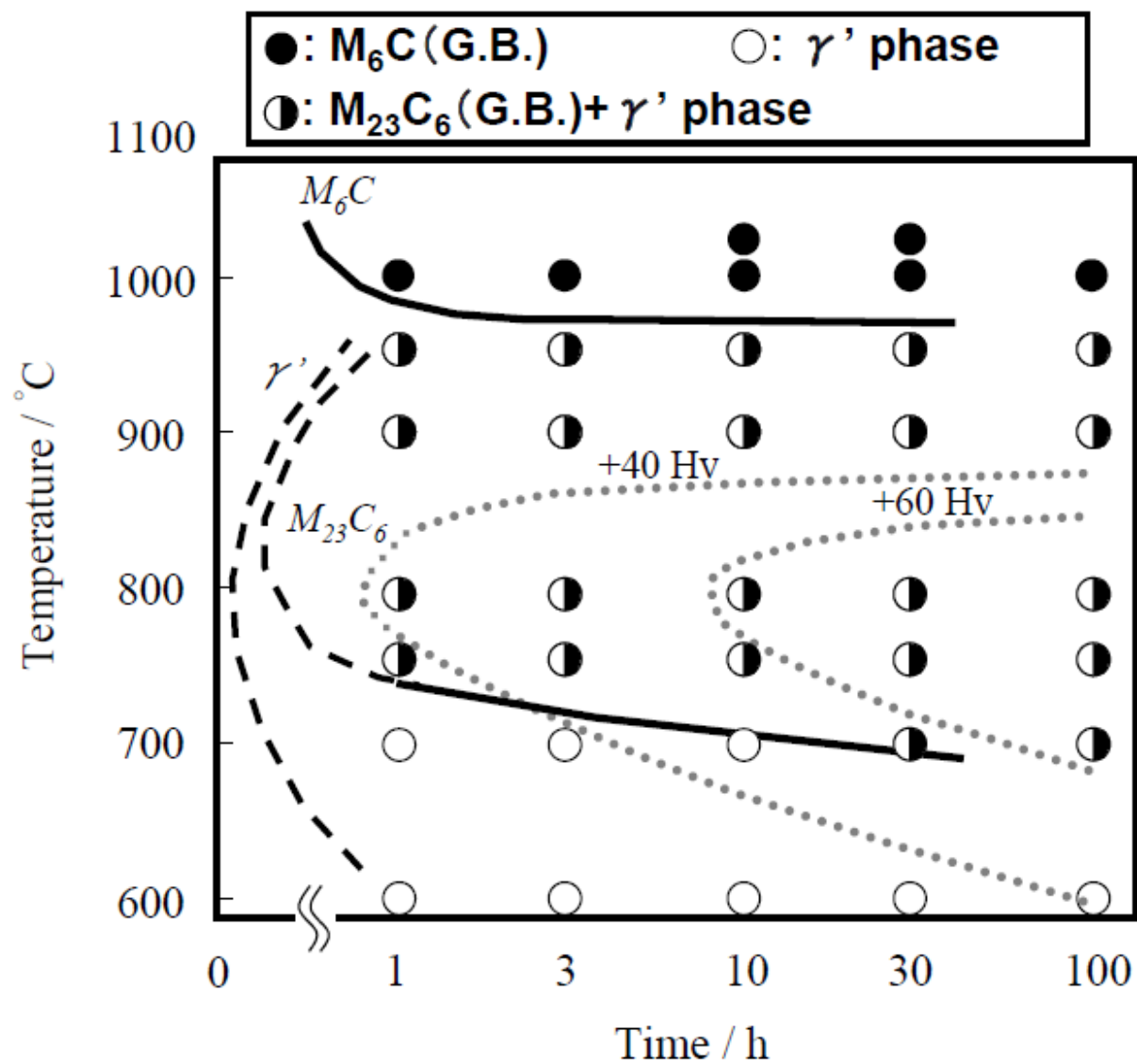


図 2.3 TOS1X-2 の TTP 図^[2]

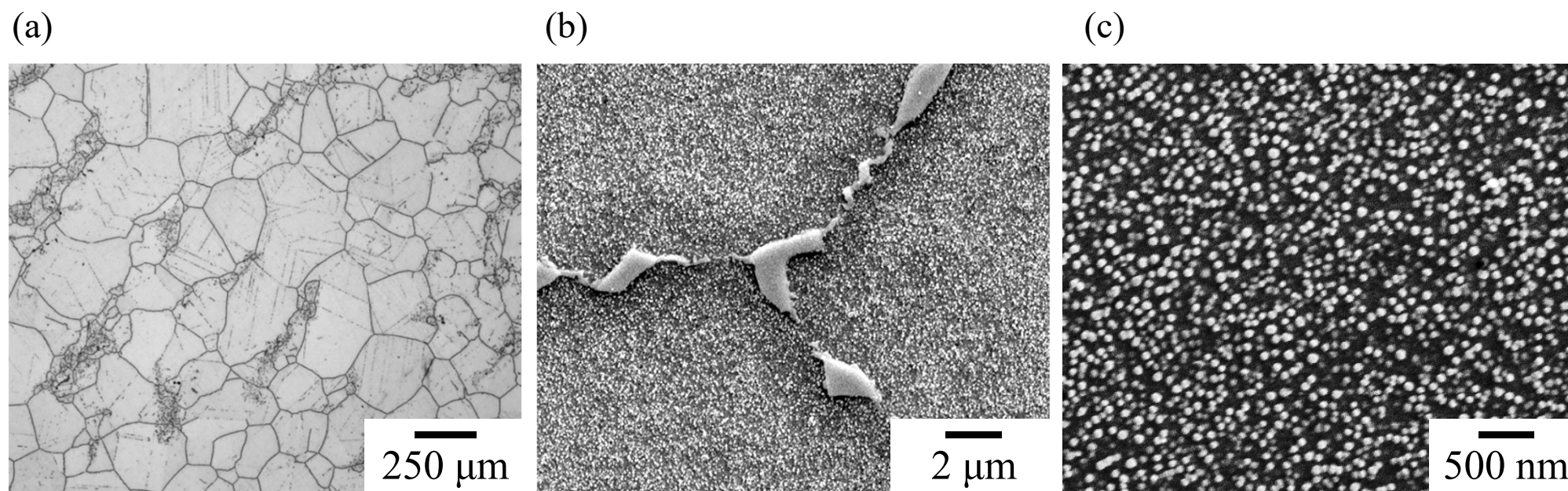


図 2.4 *TOS1X-2* の 初期組織: (a) 光学顕微鏡組織, (b) 粒界三重点のFE-SEM 2次電子像, (c) 粒内のFE-SEM 2次電子像

表 2.2 TOS1X-2の14tonロータ素材のクリープ破断試験結果

Temperature /°C	Stress /MPa	Rupture time /h	Elongation /%	Reduction of area /%	LMP (C=20)	Rupture time (Notch) /h	Minimum creep rate (/h)
800	230	218	46.8	78.7	23972	-	3.334.E-05
	185	795	62.9	76.3	6255	-	8.335.E-06
	150	1788	57.1	74.2	6351	-	-
	135	3729	57.4	69.7	6439	-	-
	120	6820	52.9	69.7	6510	-	-
775	290	169	41.7	76.2	23299	-	5.002.E-05
	230	783	60.1	71.5	6253	1345	8.337.E-06
	200	1986	54.0	73.6	6364	-	-
	185	2312	52.8	64.0	6382	-	1.667.E-06
	180	3423	55.8	72.3	6428	-	-
750	330	317	53.6	74.4	23022	-	-
	290	754	53.5	74.8	6249	-	8.335.E-06
	260	1469	37.0	67.0	6328	6445	1.026.E-05
	230	3055	57.1	70.1	6415	-	3.336.E-06
	220	2966	30.0	69.0	6411	18456	2.813.E-06
	200	4281	35.0	67.0	6455	19502	1.875.E-06
	185	10730	53.0	63.4	6564	-	-
	145	30309	50.0	56.0	6687	-	2.083.E-07
	130	49024	35.5	34.0	6744	-	-
	125	56048	38.0	34.7	6760	-	-
	100	65031 (in progress)	-	-	-	-	-
725	300	2171	46.7	68.4	23294	9249	4.165.E-06
	290	2947	52.4	71.6	6411	-	-
	280	3400	51.6	68.4	6428	18460	2.062.E-06
	230	12417	51.1	64.3	6581	-	8.335.E-07
	200	23016	34.3	47.7	6654	-	2.778.E-07
	185	28499	26.4	43.2	6680	-	-
700	400	1489	43.0	66.0	22551	10380	1.560.E-05
	350	2359	28.0	73.0	6384	17881	3.230.E-06
	290	9074	28.0	61.0	6544	53653	6.250.E-07
	230	42617	47.3	60.7	6728	-	1.190.E-07
	210	63933 (in progress)	-	-	-	-	-
	200	64130 (in progress)	-	-	-	-	-

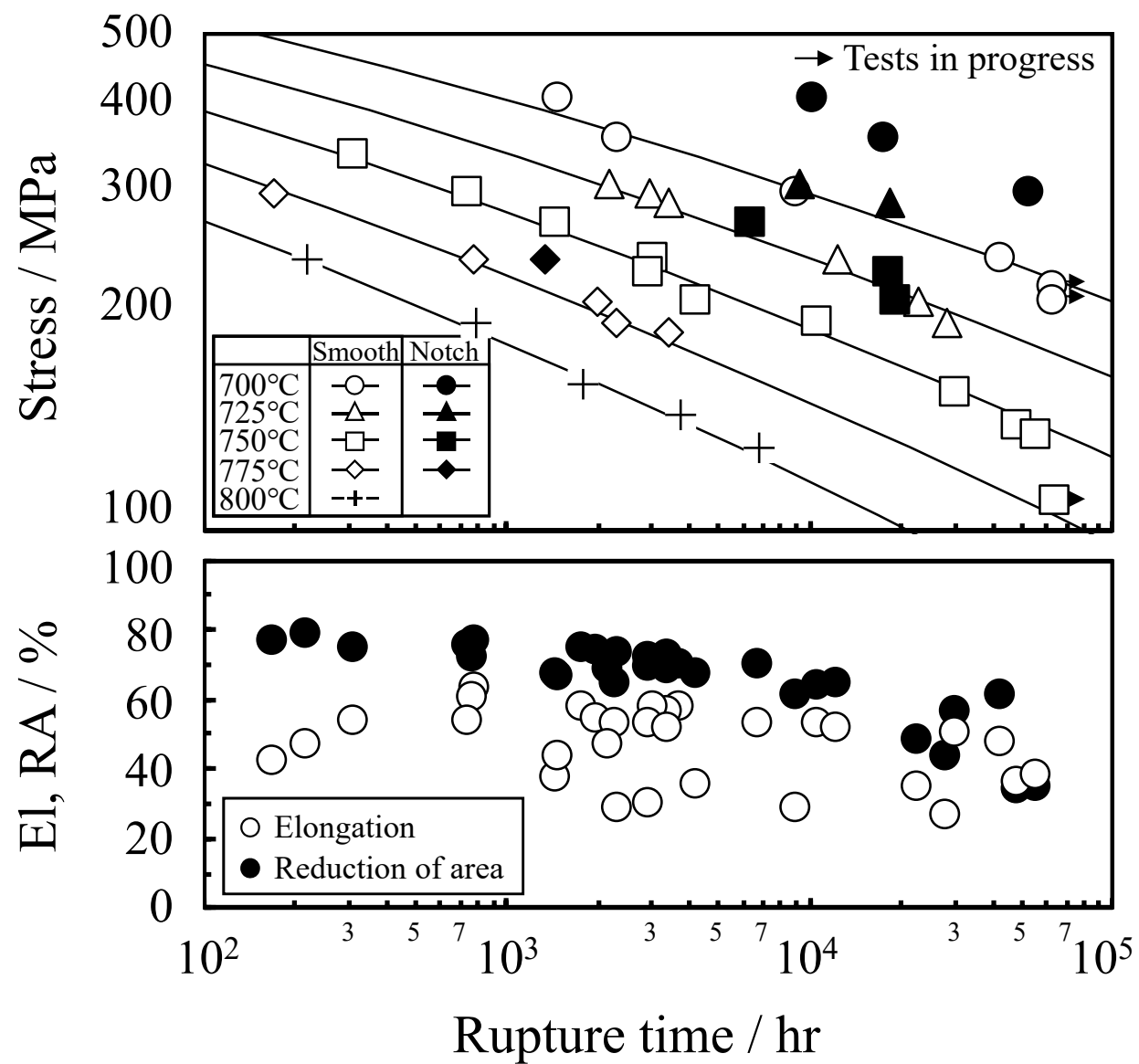
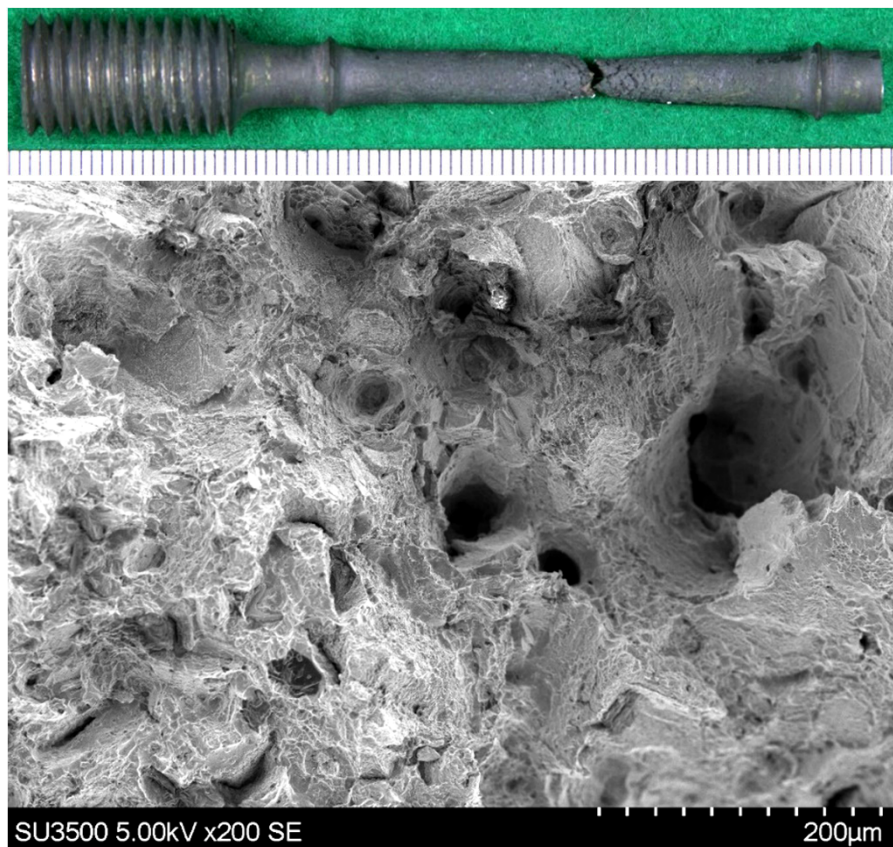
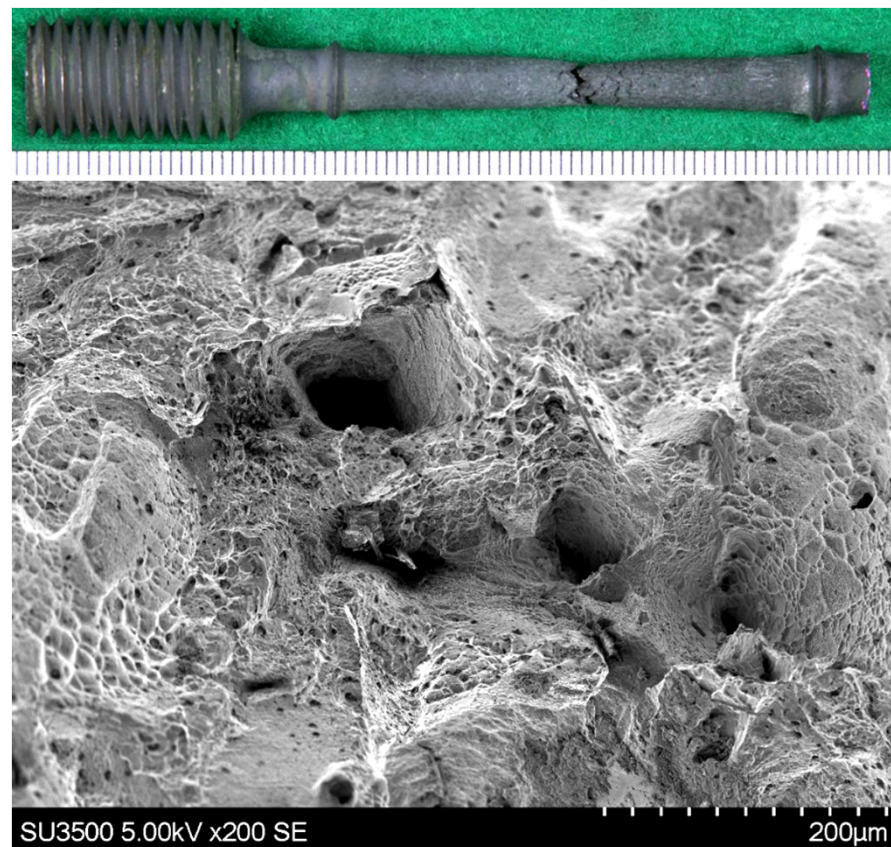


図 2.5 TOS1X-2 の14tonロータ素材の応力破断時間線図と、クリープ破断材の破断伸びおよび絞り

(a) 700°C/230MPa $t_r=42,617\text{h}$



(b) 750°C/145MPa $t_r=30,309\text{h}$



100 μm

図 2.6 代表的な *TOS1X-2* クリープ破断試験片の外観および破面：
(a) 700°C/230MPa, $t_r=42,617\text{h}$, (b) 750°C/145MPa, $t_r=30,309\text{h}$

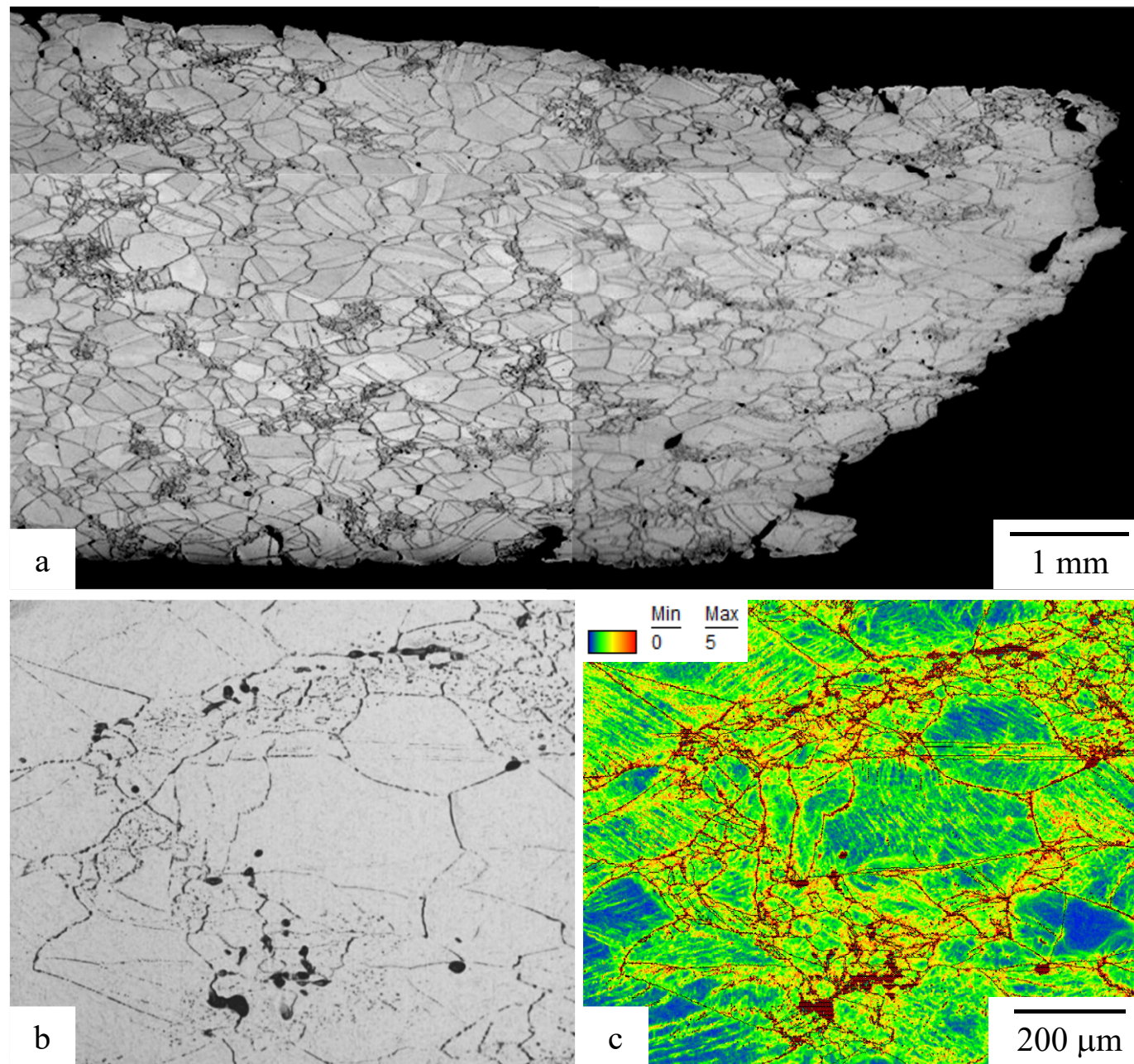


図 2.7 750°C/145MPa, $t_r=30,309$ h のクリープ破断試験片の (a) 断面マクロ組織, (b) 破断部近傍の光学顕微鏡組織, (c) EBSD-KAMマップ

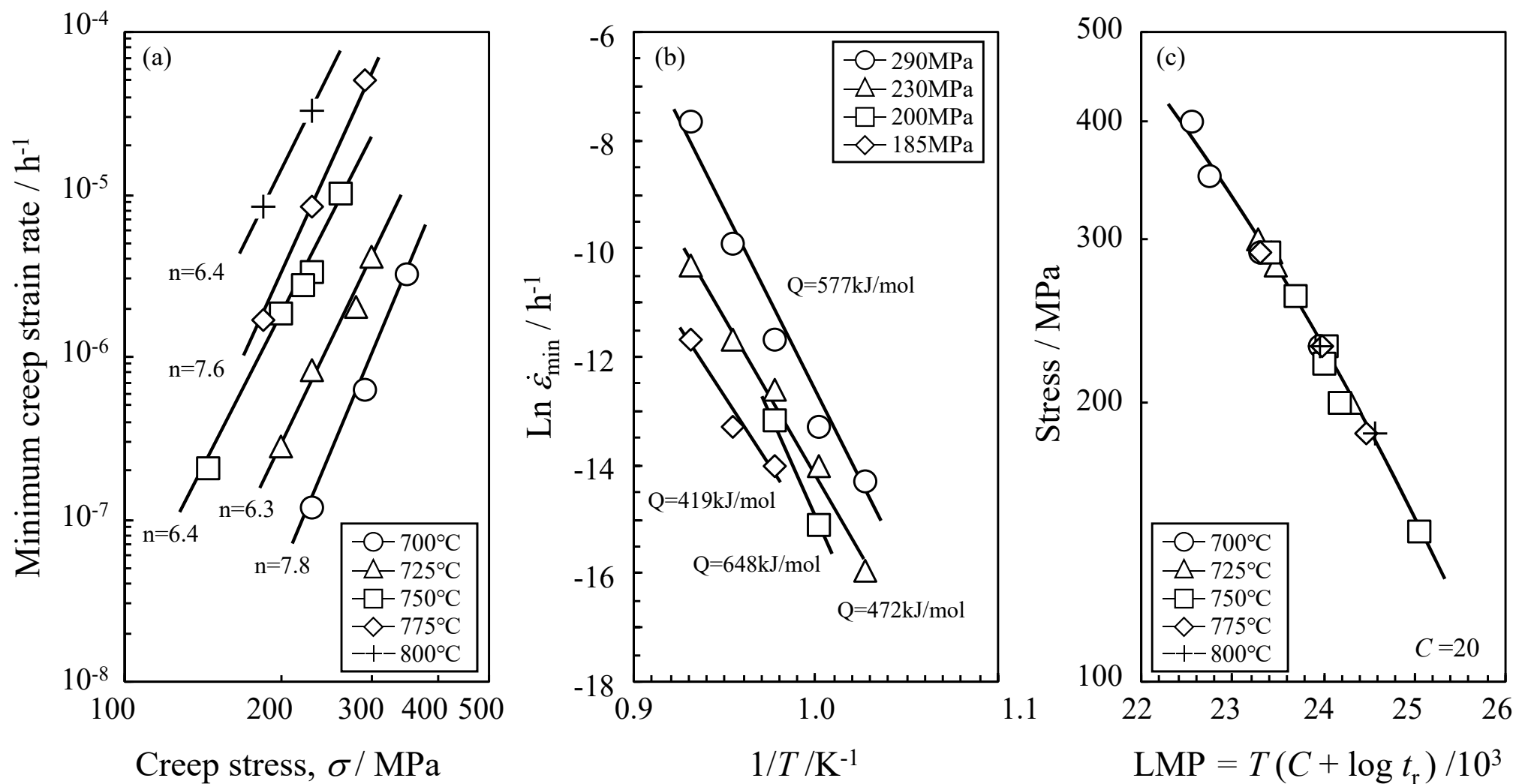


図 2.8 *TOS1X-2* のクリープ特性: (a) 最小クリープひずみ速度の応力依存性, (b) 最小クリープひずみ速度のアレニウスプロット, (c) 主破断曲線

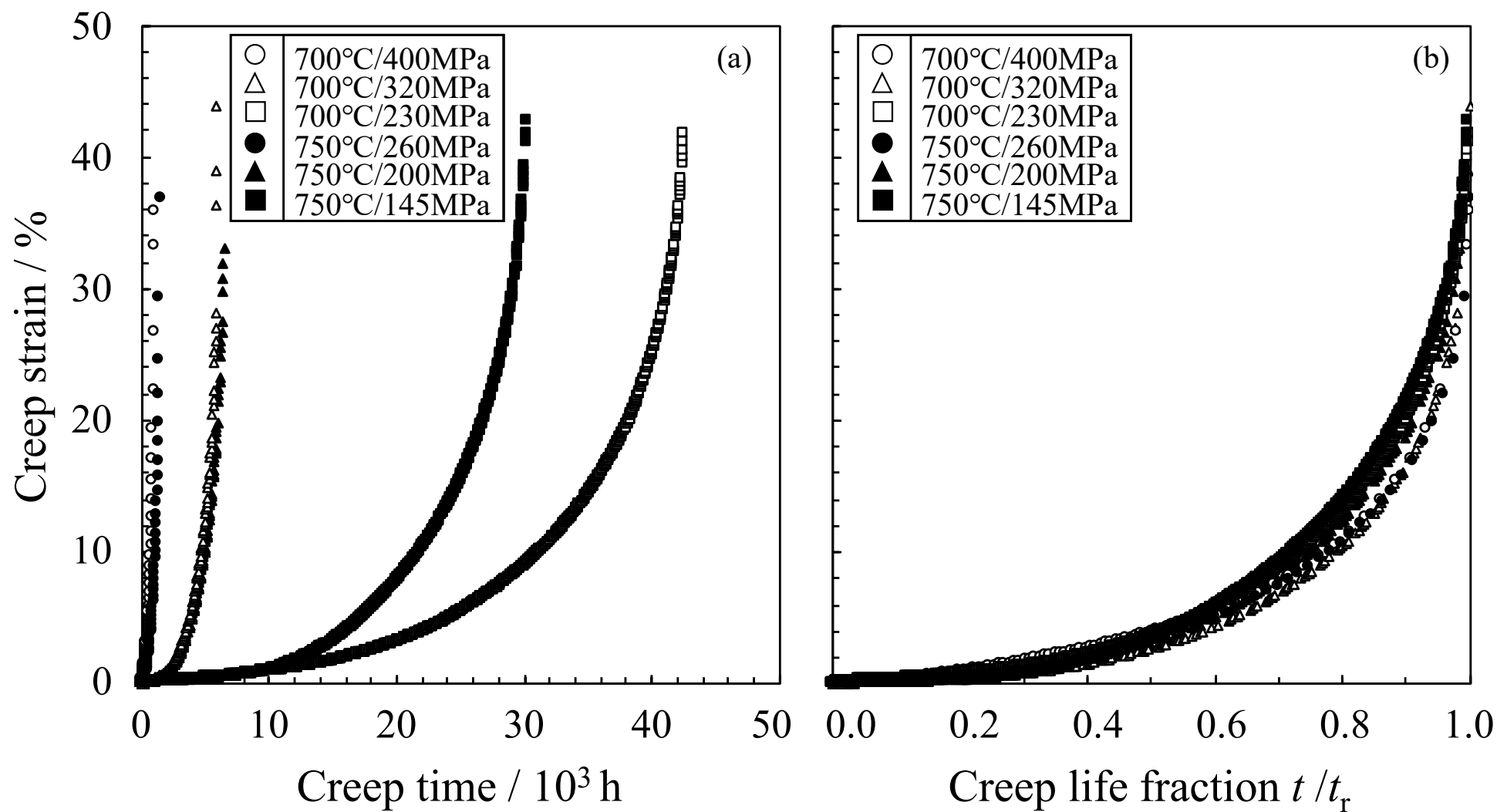


図 2.9 TOS1X-2 のクリープ特性 : (a) クリープひずみ-時間曲線, (b) クリープひずみ-寿命比曲線

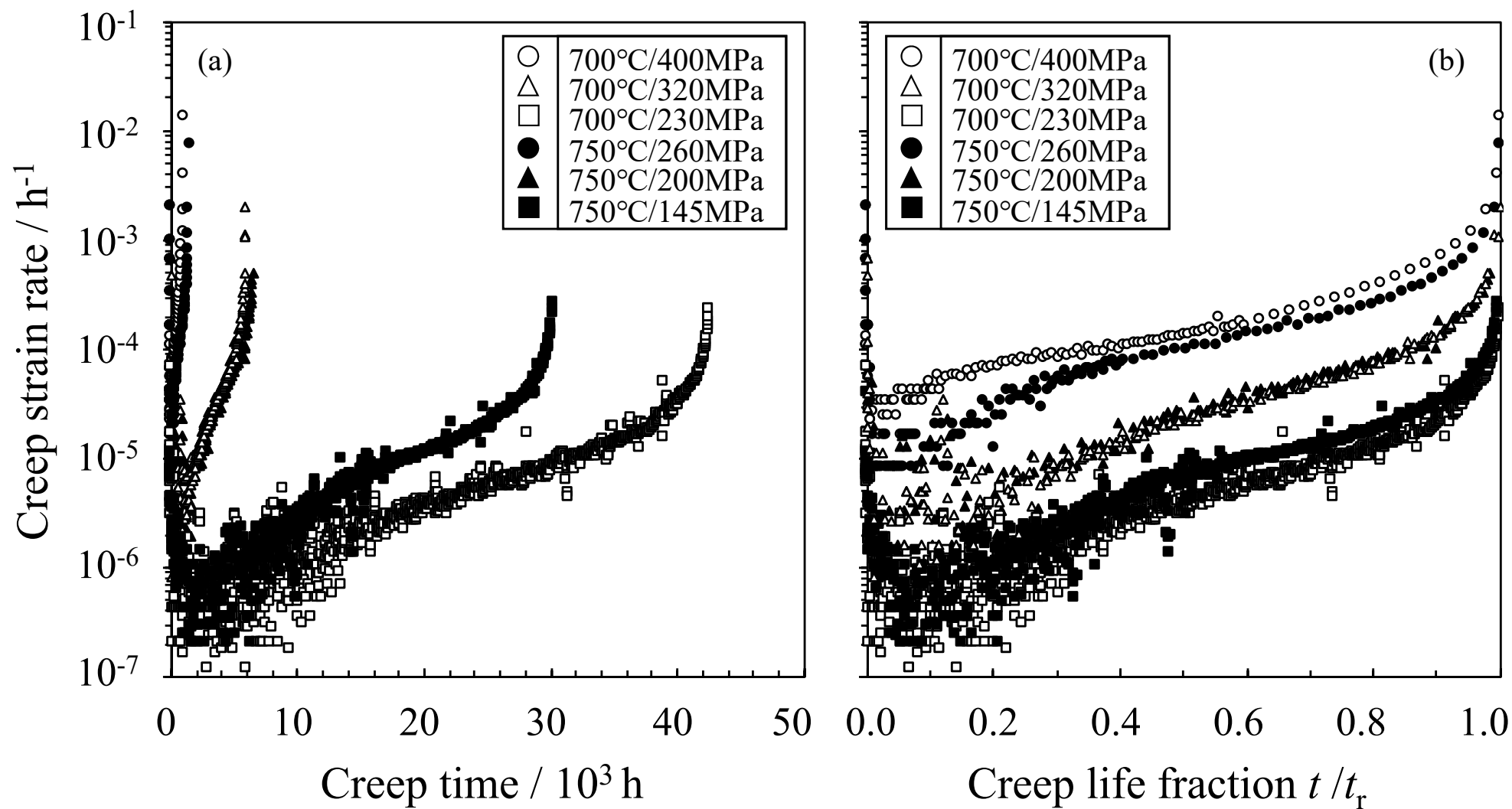


図 2.10 *TOS1X-2* のクリープ特性 : (a) クリープひずみ速度－時間曲線,
(b) クリープひずみ速度－寿命比曲線

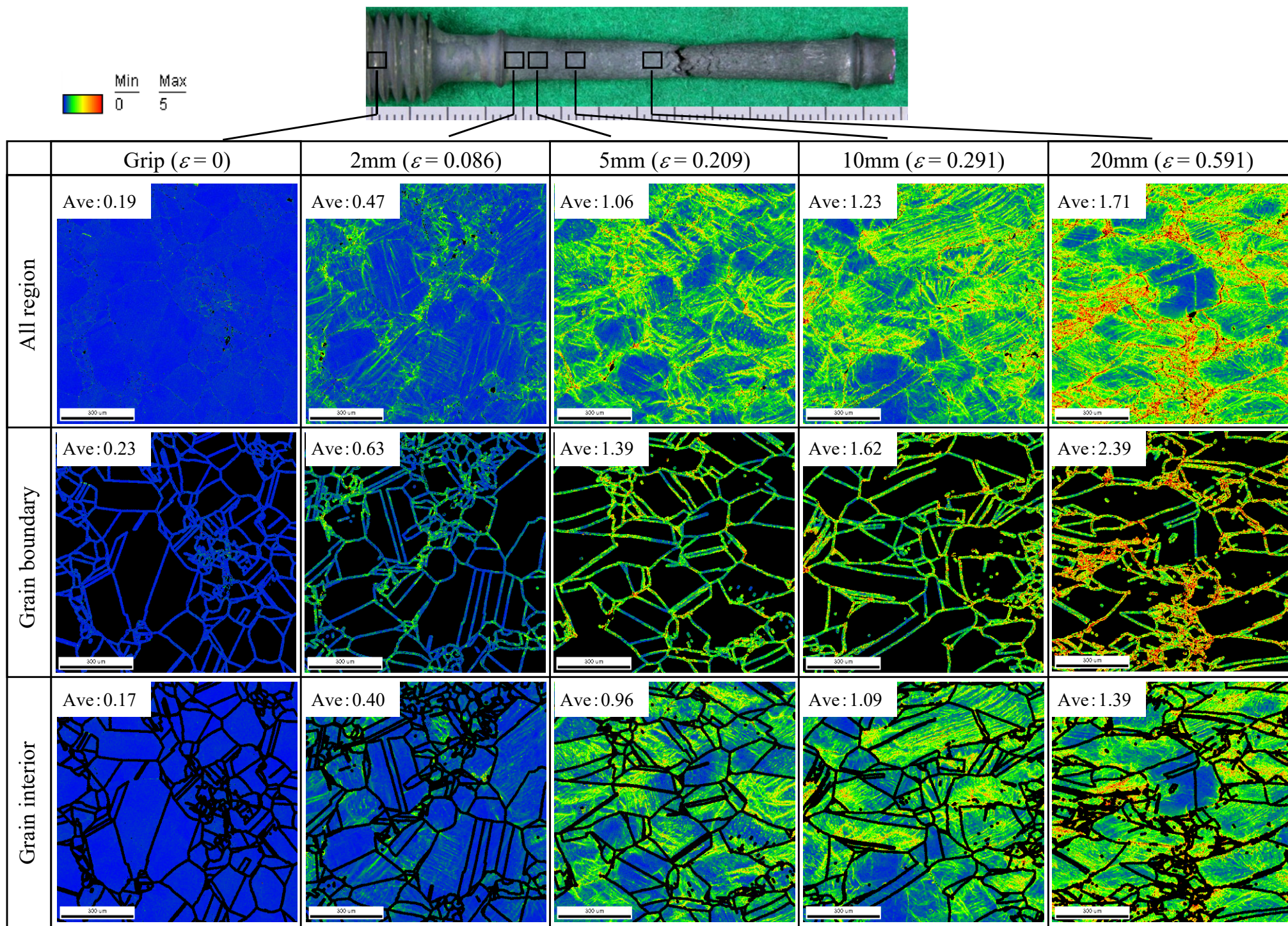


図 2.11 750°C/145MPa, $t_r = 30,309$ h 破断試験の粒界と粒内に領域分割して解析したEBSD-KAMマップ

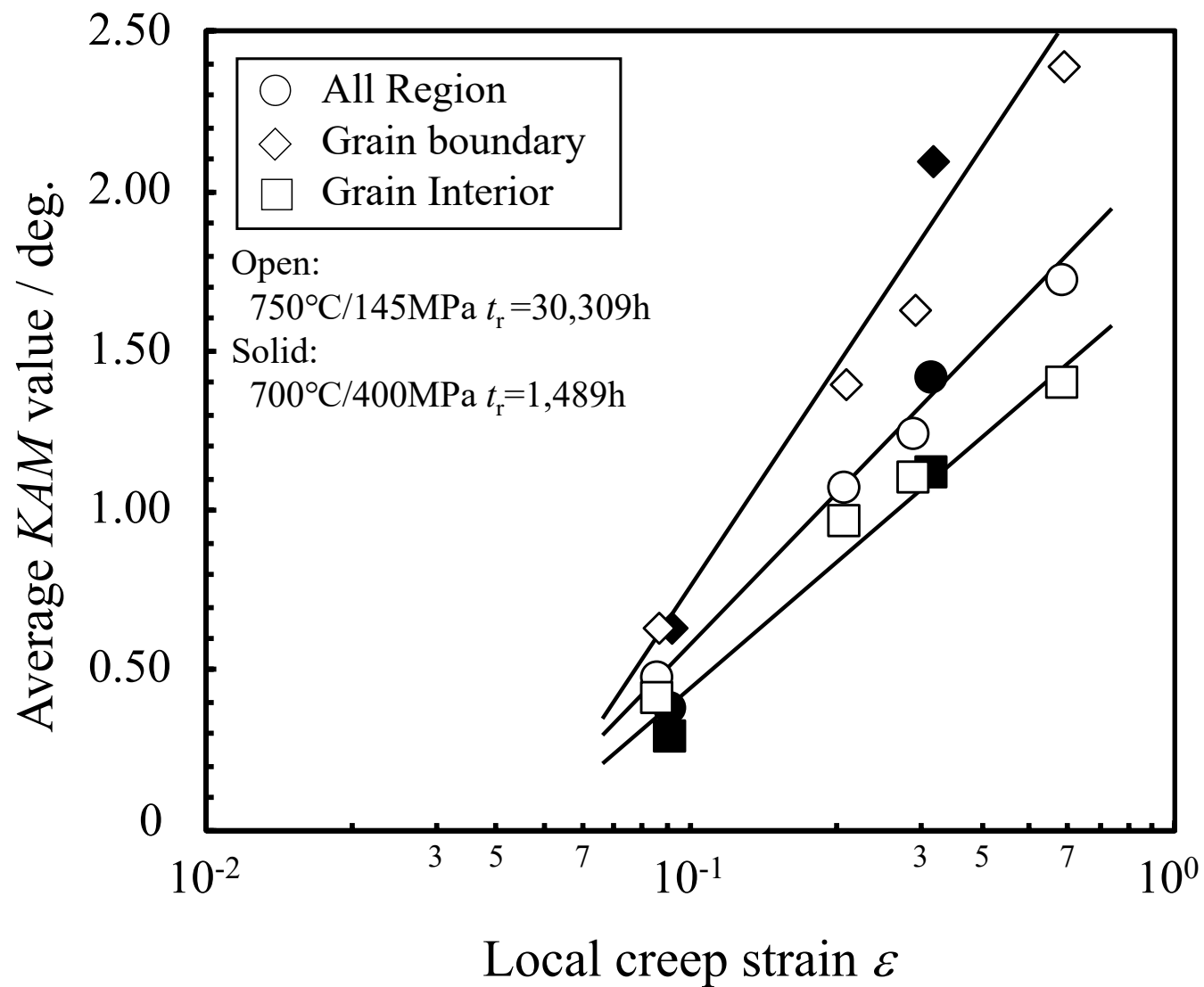


図 2.12 各解析領域における平均KAM値と解析位置の局所クリープひずみ ε の関係

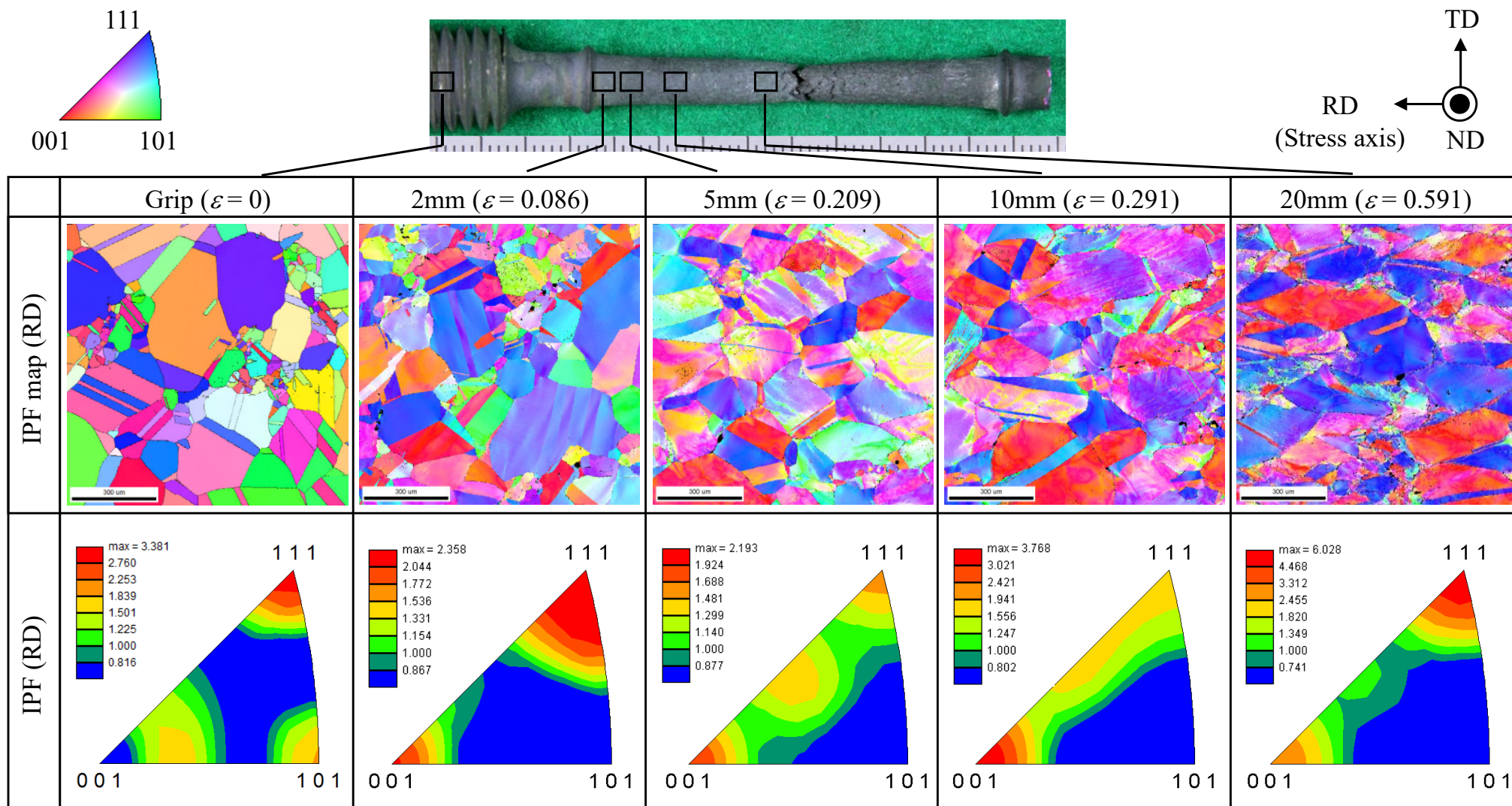


図 2.13 750°C/145MPa, $t_t = 30,309\text{h}$ 破断試験の引張方向 (RD) 基準の EBSD IPFマップおよびIPF

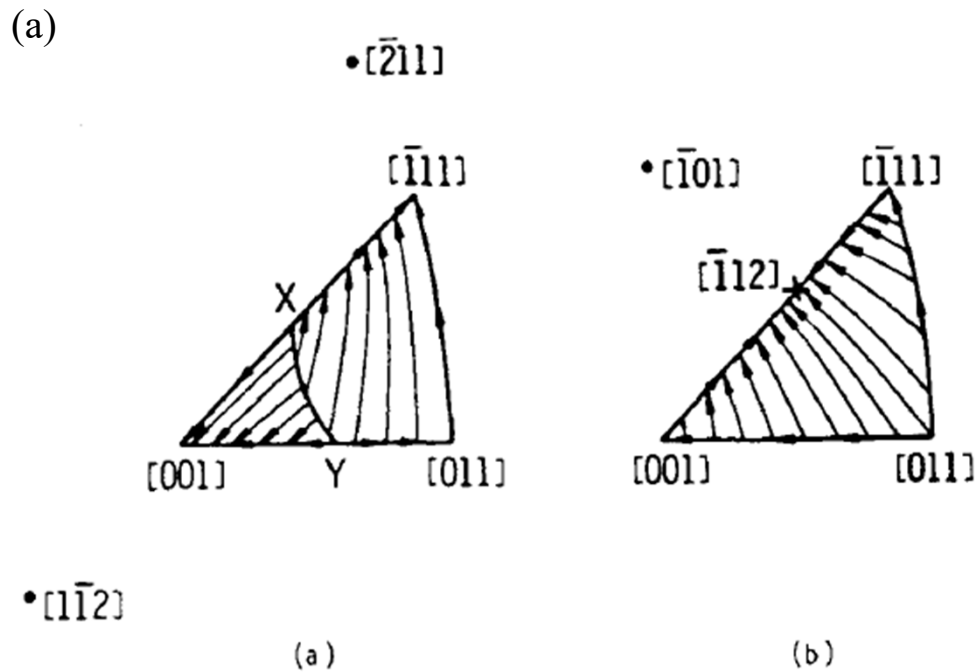


Fig. 4—Directions of rotations in standard stereographic triangles for single crystals under (a) $\{111\}\langle 112\rangle$ slip and (b) $(111)[\bar{1}01]$ slip.

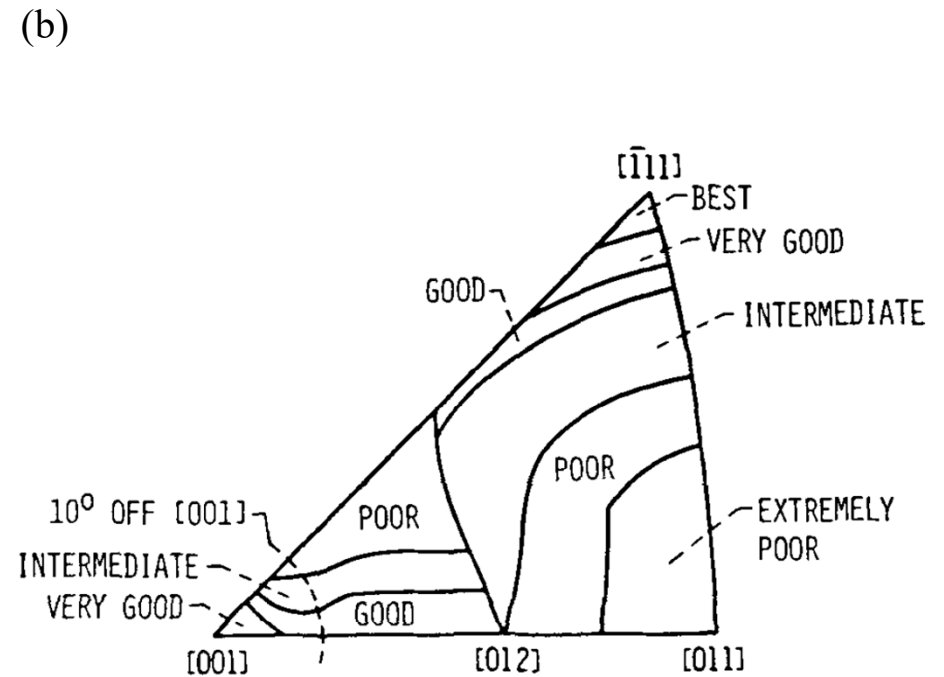


Fig. 11—Suggested regimes of stress rupture lives for MAR-M247 and MAR-M200 single crystals at about 760 °C.

図 2. 14 Ni基単結晶鑄造合金における結晶方位の回転とクリープ強度: (a) 標準ステレオ三角形上の2種類のすべり系に対する方位回転, (b) クリープ破断強度(時間)に及ぼす結晶方位の影響^[7]

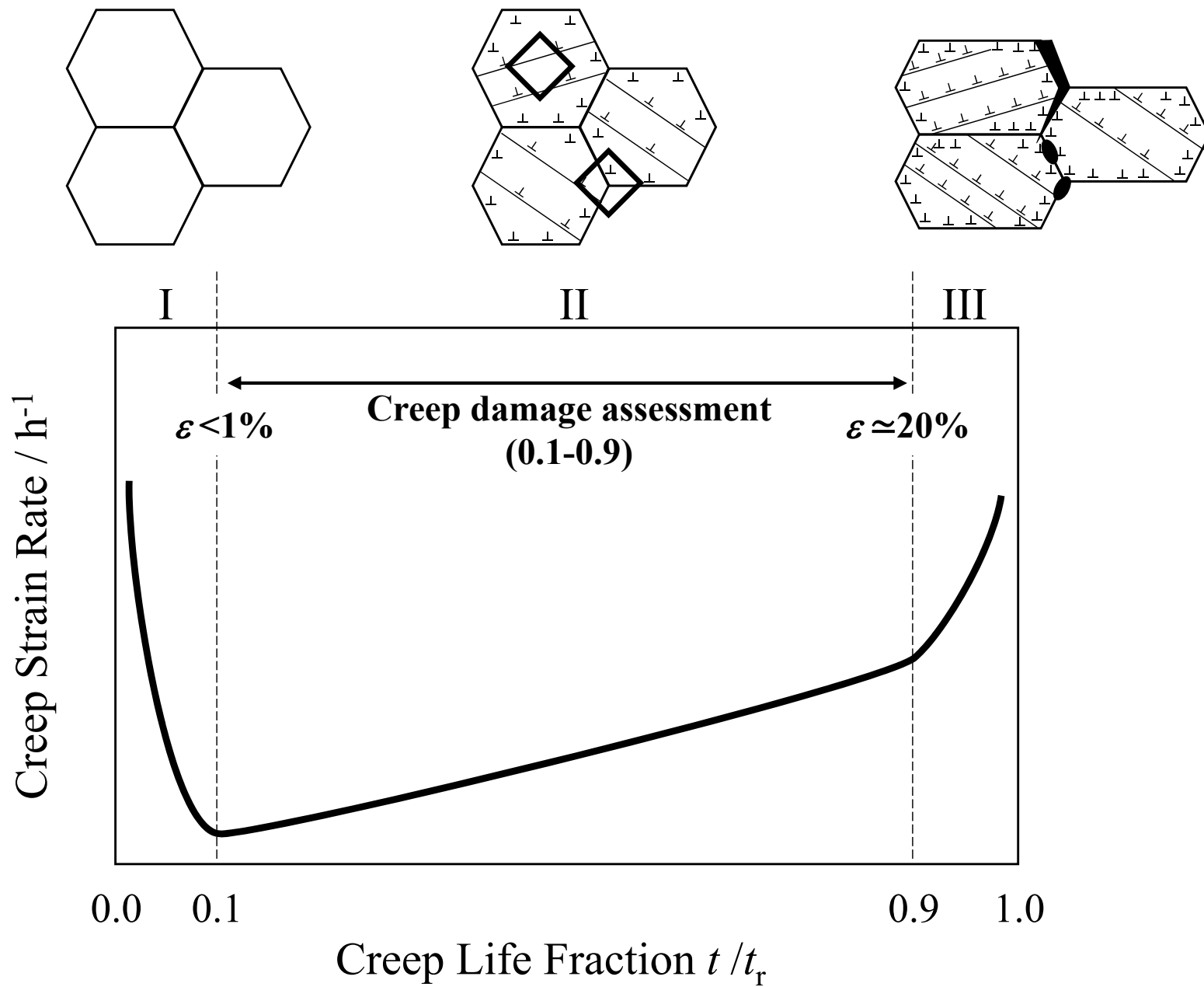
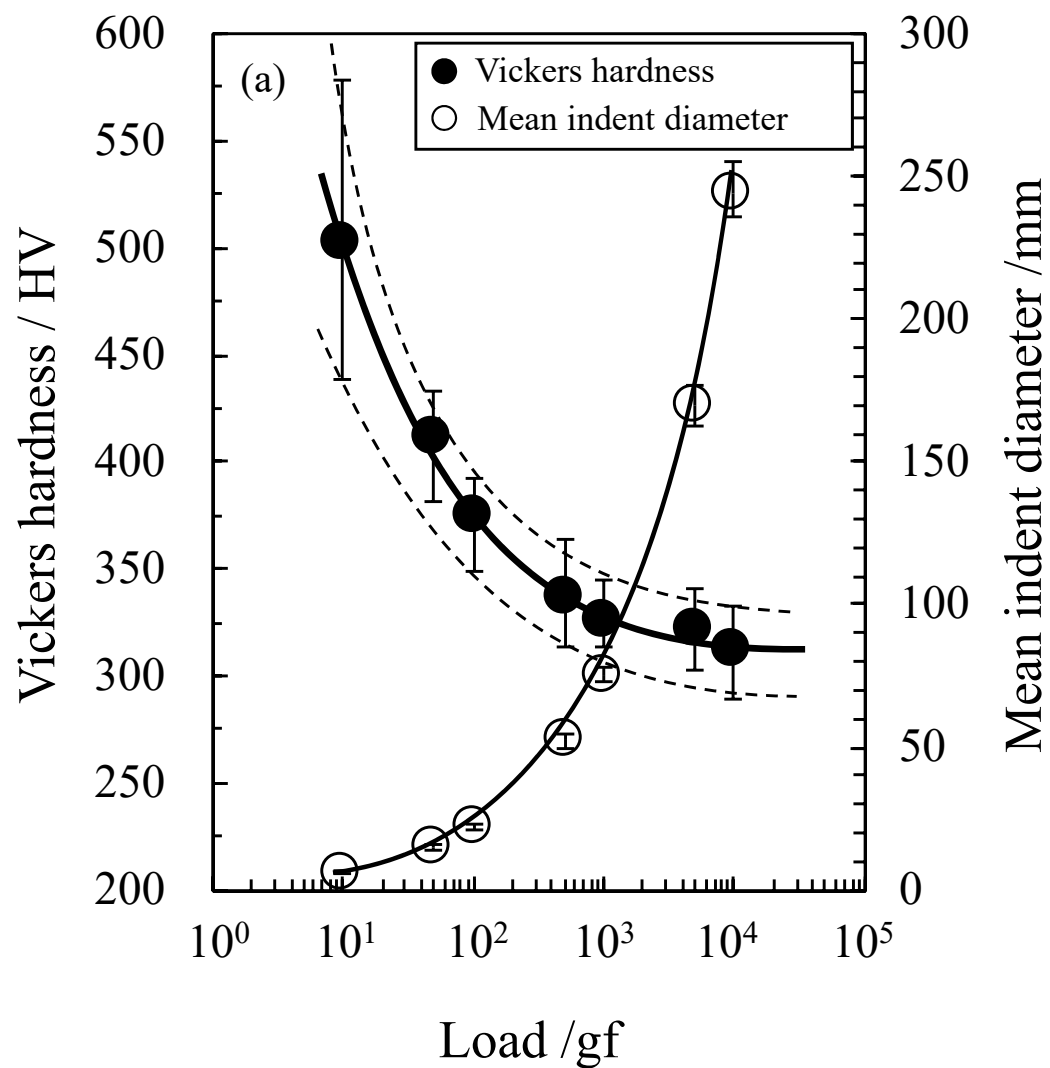


図 2.15 TOS1X-2 のクリープひずみ速度－寿命比曲線の領域区分と損傷評価対象範囲



Load: 1kgf
Average (N=9) : 321 HV

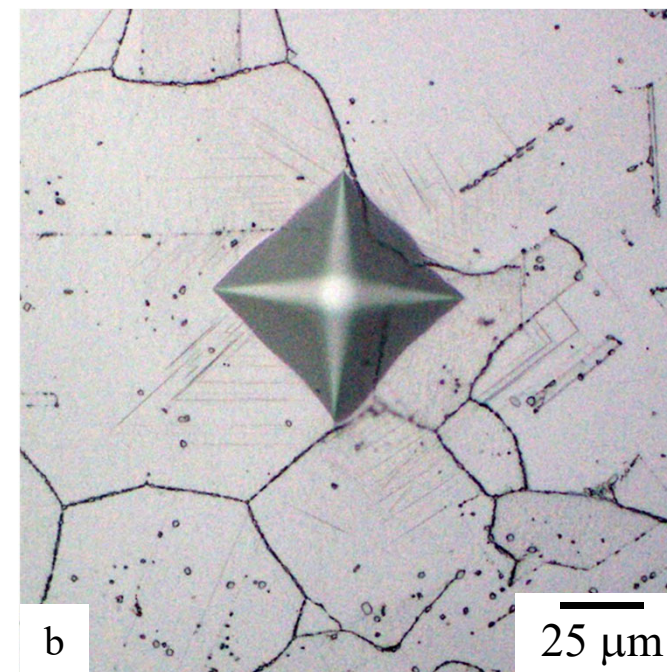


図 2. 16 新材のビッカース硬さ試験結果：(a) 硬さ測定値および圧痕の平均直径と測定荷重の関係，
(b) 荷重 1kgf の圧痕の代表例

第3章 硬さに及ぼす応力時効の影響

3-1 緒言

これまで析出強化型 Ni 基鍛造合金に対して、硬さ法によるクリープ寿命評価手法を系統的に構築した例は知る限りない。増山ら[1]や張ら[2]は、*Alloy 617*合金や Ni-Fe 基超合金 *HR6W*, *Alloy 740H* 合金などのボイラ用合金のクリープ中断および破断材を用意し、クリープ損傷に伴う硬さ変化を評価している。いずれの合金もクリープの進行に伴い硬化することを明らかにしている。しかし、現状においては Ni 基超合金の高温における熱的な劣化による組織変化、およびクリープ変形による組織変化が系統的に明らかになっておらず、その組織変化の結果として室温硬さが増加する論理的説明がなされているとは言い難い。また、クリープひずみなどのクリープ損傷量と硬さの相関、すなわち損傷評価における基準線を作成するにあたり、具体的に設定すべき硬さの指標が明確でない。上記の観点から、Ni 基超合金のクリープに伴う、すなわち単純時効および応力時効を受けた際の組織変化と硬さ変化の機構を明らかにすることが重要である。

以上の背景から、本章では、第2章における *TOS1X-2* の長時間クリープ破断試験後のクリープ破断材を用いて、平行部全体の硬さを単純時効に相当するねじ部とともに測定し、硬さにおよぼす応力時効（ひずみ）の影響を明らかにする。その上で、クリープ変形を推定する指標となる硬さ測定値を求め、クリープ損傷評価を行うための基準線の作成指針を得る。

3-2 実験方法

3-2-1 供試材

供試合金は、第2章にて述べたロータ用析出強化型 Ni 基鍛造合金 *TOS1X-2* である。公称化学成分は表 2.1 にて示す。供試材は、Vacuum Induction Melting (VIM) および Electro-Slag Remelting (ESR) のダブルメルト法によって溶製後、熱間鍛造により直径 1100mm、全長 2400mm のロータ形状に成形した、製品重量 14ton のロータ素材である。クリープ試験用の試験片は、本素材の中心部から、引張応力軸が接線方向となるように採取した。熱処理は、1100℃での溶体化処理、粒界炭化物を析出

させるための 1025℃での中間熱処理を実施し、その後に γ' 相を析出させる 800℃と 750℃での 2 段時効処理を実施した。

3-2-2 クリープ破断試験片の硬さ試験

第 2 章にて示した 700～800℃、100～400MPa の広範囲に渡る温度、応力条件にて実施したクリープ試験の破断後の試験片の平滑部または切欠き部について、各温度での単純時効に相当するねじ部、およびクリープ損傷を受けた平行部のビッカース硬さを測定した。測定における荷重は 1kgf、保持時間は 10sec とした。平行部の硬さ測定は、第 2 章にて明らかにしたように、局所クリープひずみが小さくクリープ領域 II に相当する変形を受けている、つばから平行部側 2mm の位置にて統一して実施した。また、一部の試験条件については、試験終了後の平行部各所における局所クリープひずみと硬さの相関を求めるため、試験片縦断面の中心軸に沿って平行部の断面直径および硬さを 1mm ピッチにて測定した。

3-2-3 微小領域の硬さ試験と結晶方位解析

750℃、145MPa の条件にてクリープ試験し、30,309h にて破断した試験片については、ねじ部、平行部のつばから 2mm、および 10mm の計 3 箇所の位置について、硬さと結晶方位変化の相関を評価するため、EBSD 結晶方位解析と硬さ測定を組み合わせた定量評価を行った。その方法を図 3.1 に示す。まず、1mm×1mm の領域について EBSD 解析を行った。解析後、同領域について升目状にマイクロビッカース硬さを測定した。ここでの測定荷重は 20gf、保持時間は 10sec、圧痕間隔は 100 μ m とした。硬さ測定後、同領域について再度 EBSD 解析を実施した。1 度目の解析によって、全座標における KAM 値および GAM 値を算出した。さらに 2 度目の解析によって硬さを測定した箇所の座標を特定し、1 度目の解析情報から、硬さ測定位置の上記組織情報を得た。EBSD 測定はステップサイズ 2 μ m にて行い、結晶方位解析ソフトは、TSL OIM 解析ソフトウェア ver.7 を用い、結晶方位解析における粒界定義は 15°以上とした。なお、KAM 値は硬さ測定領域相当の代表値とするため、第 5 近接点までの平均方位差として計算した。

3-2-4 組織観察

破断後の試験片ねじ部および平行部の組織変化を評価するため、FE-SEM および TEM による組織観察を行った。FE-SEM 観察用試料は、10%リン酸水溶液による電解腐食を行い、母材の γ 相を溶出させた。TEM は、ねじ部および平行部から 3mm 径の薄膜を加工し、過塩素酸エタノール溶液を用いたツイングジェット式電解研磨にて薄膜試料を調整し、粒界および粒内の明視野像を撮影した。

3-3 実験結果

3-3-1 クリープ損傷材の硬さ変化

表 3.1 に、クリープ破断試験片の単純時効に相当するねじ部と、応力時効に相当する平行部のビッカース硬さ測定結果をまとめる。また図 3.2 に、ねじ部および平行部の硬さを、横軸時効時間(a)および Larson-Miller Parameter (b)にて整理して示す。各温度での単純時効部の硬さは、時効時間とともに初期硬さから低下した。700℃時効材の硬さは、40,000h を超えても 15HV 程度しか低下しないが、800℃時効材では 3,000h 後に約 70HV 低下し、明瞭な温度依存性が存在した。一方、各温度での応力時効部の硬さは、単純時効部と比較して全体的に約 50 HV も高かった。また、応力時効部の硬さも、単純時効部と同様に時効時間とともに低下する傾向を示した。

図 3.3 に、700℃/230MPa, $t_c=42,617$ h および 750℃/145MPa, $t_c=30,309$ h クリープ破断試験片の平行部の硬さと、各位置における局所クリープひずみ ϵ の分布を示す。ここで、破断部近傍の亀裂が多数認められるは、体積一定の仮定が成り立たないこと、また局所クリープひずみが 40%を超える領域であることから、測定から除外した。クリープ試験後の試験片は、つば部から破断部にかけて絞れており、局所クリープひずみおよび硬さがつば部から破断部にかけて増加する傾向が認められた。

3-3-2 微小領域の硬さおよび方位変化

図 3.4 に 750℃/145MPa, $t_c=30,309$ h クリープ破断試験片のねじ部、平行部のつばから 2mm および 10mm 位置の EBSD-KAM および GAM マップを示す。視野全体の傾向として、ねじ部において KAM 値、GAM 値は低い値を示したが、平行部においてはそれぞれ増加した。さらに、平行部においては、KAM 値および GAM 値が細

粒域にて比較的高く，粗粒域の粒内にて比較的低くなる傾向が認められた．

図 3.5 にねじ部，平行部のつばから 2mm および 10mm の位置の各計測点の KAM 値および GAM 値と硬さの関係を示す．平行部の硬さはねじ部よりも高く，KAM 値および GAM 値と正の相関が認められた．平行部の各計測点における KAM 値の増加は，局所的なクリープ変形に起因するものと考えられる．また，GAM 値の増加は結晶粒単位で平均化したクリープ変形に相当し，計測点が属する粒のクリープひずみの増加に起因ものと考えられる．したがって，KAM 値および GAM 値の増加に伴う硬化は，クリープ変形に起因するものであると推察される．

3-4 考察

前節で明らかにした単純時効部および応力時効部の硬さ変化は，クリープの進行による組織劣化やクリープ変形に起因すると考えられる．そこで，クリープに伴う組織変化と硬さの関係について，単純時効部と応力時効部に分けて考察する．

3-4-1 単純時効に伴う組織および硬さ変化

粒界と粒内における組織変化を明らかにするため，新材とクリープ試験材の FE-SEM 観察を行った．図 3.6 に，時効前の *TOS1X-2* の初期組織(a, b)と，750℃/145MPa, $t_c = 30,309\text{h}$ クリープ破断試験片ねじ部(c, d)および平行部(e-h)の FE-SEM 二次電子像を示す．初期組織の粒界には，塊状に不連続に分布した炭化物が存在し，粒内には粒子径が数 10nm 程度の球状 γ' 相が微細分散析出していた[3],[4]．この初期組織に対して 750℃単純時効部では，粒界性状に目立った変化は認められないが，粒内 γ' 相は過時効により成長粗大化した球状を呈していた．図 3.7 に，各温度で単純時効した場合の，粒内 γ' 相の平均粒子径 r^3 の時間変化を示す．初期組織の平均粒子径を r_0 とすると， $r^3 - r_0^3$ は時間 t と概ね直線関係にあり， γ' 相は LSW 理論に則って成長することが確認された[5],[6]．

単純時効部においては，初期組織からの過時効により硬さが低下し，粒内 γ' 相が LSW 理論に則って成長粗大化した．単純時効部の組織は，粒界粒内ともに γ' 相の成長粗大化以外の顕著な変化は認められなかった．そこで，単純時効部の硬さ変化を説明する機構として，粒内 γ' 相による析出強化機構を考える．転位が γ' 相の粒子間を

突破するために必要なオロワン応力 τ_{or} は，剛性率 G ，バーガースベクトル b ，平均粒子間距離 $\bar{\lambda}$ ，析出密度 N を用いて式(3.2)で与えられる[1],[7].

$$\tau_{or} = \frac{Gb}{\bar{\lambda}} = Gb\sqrt{N} \quad (3.2)$$

さらに，単純時効部の硬さ HV_A は粒内のオロワン応力に比例すると仮定すると，

$$HV_A = HV_0 + \alpha Gb\sqrt{N} \quad (3.3)$$

ここで， α は材料定数， HV_0 は析出強化が寄与しない γ 母相の硬さに相当する．図 3.8 に，単純時効材の硬さと析出密度 $\sqrt{N}$ の関係を示す．硬さと析出密度 $\sqrt{N}$ の間には直線関係が認められる．すなわち，単純時効による硬さ変化は粒内 γ' 相による析出強化機構の変化によって説明できると考えられ，単純時効によって γ' 相の析出密度が減少し，オロワン応力が低下したことが軟化の原因であると考えられる．なお，*TOS1X-2* の単純時効部の硬さは式(3.4)で近似される．

$$HV_A = 236 + 10.8\sqrt{N} \quad (3.4)$$

3-4-2 応力時効に伴う組織および硬さ変化

図 3.9 に，時効前(a,b)および 750°C/145MPa, $t_t=30,309$ h クリープ破断試験片のねじ部(c,d)と平行部つば近傍(e,f)の TEM 明視野像を示す．未時効材は微細な球状 γ' 相が分散析出しており，初期転位は粒界に若干認められる程度である．クリープ破断材のねじ部では粒内の γ' 相が粗大化し，転位は粒界周辺および粒内ともにほとんど認められなかった．一方，平行部では粒界および粒内に多くの転位が存在していた．粒内転位は湾曲しており， γ' 粒子の周辺に絡みあうような形態が多く認められ，転位が γ' 相周辺にて上昇運動を行っている様相が確認できた．

以上より，応力時効部では γ 母相のクリープ変形によって転位が導入される．クリープひずみ ε は，式(3.5)に示す通り，転位密度 ρ に比例する[8].

$$\varepsilon = \rho b x \quad (3.5)$$

ここで、 x は転位の移動距離である。また、転位密度が増加すると、室温において材料強度は加工硬化により強化すると考えられる。加工硬化は Bailey Hirsh の式(3.6)に示される通り、転位密度 ρ の $1/2$ 乗に比例することが一般的に知られている[1],[7],[8]。

$$\tau = \beta G b \sqrt{\rho} \quad (3.6)$$

ここで、 β は材料定数である。式(3.5)および(3.6)から、加工硬化分 τ はクリープひずみ ε の $1/2$ 乗に比例するとみなせる。以上の関係から、応力時効部の硬さ HV_C は、単純時効部の硬さである式(3.4)に加工硬化の項を加えて式(3.6)で与えられる。

$$HV_C = HV_A + \beta' \sqrt{\varepsilon} \quad (3.7)$$

ここで、 β' は材料定数である。図 3.10 に、750℃/145MPa, $t_c=30,309h$ および 700℃/230MPa, $t_c=42,617h$ クリープ破断試験片の応力時効部と単純時効部の硬さの差 $\Delta HV (=HV_C - HV_A)$ と、局所クリープひずみ ε との関係を示す。 ΔHV は、単純時効による組織変化、特に γ' 相の粗大化によるオロワン応力の低下の影響を除外した、クリープ変形による加工硬化分であるとみなせる値である。 ΔHV は ε の増加に伴い放物線的に増加することがわかる。これは式(3.6)の関係が成り立つと言え、応力時効部の硬さ変化は加工硬化によって説明できるものと考えられる。なお、各温度における応力時効部の硬さは式(3.8)、(3.9)で近似される。

$$HV_{700^\circ\text{C}} = 319 + 12.9\sqrt{\varepsilon} \quad (3.8)$$

$$HV_{750^\circ\text{C}} = 283 + 9.4\sqrt{\varepsilon} \quad (3.9)$$

3-4-3 クリープ領域ごとの組織および硬さ変化

図 3.11 に、クリープ損傷に伴う γ' 析出強化型 Ni 基超合金の単純時効部および応力時効部における組織変化を、クリープ領域ごとに分けて整理する。まず、初期のひずみ速度が低下する領域 I においては、応力負荷により初期の転位が発生し、 γ' 相による変形抵抗によってひずみ速度が低下する。次に最小クリープひずみに達した後、クリープひずみが増加する領域 II においては、単純および応力時効部ともに γ' 相が LSW 理論に則って成長する。この γ' 相の成長によって、粒内の Orowan 応力は低下し、転位のすべり (glide) および上昇運動 (climb) により変形が進行する。この際に、 γ 母相において転位密度が増加し、室温における硬化を招くと考えられる。クリープ損傷部分の硬化分 ΔHV は、領域 II において生じるクリープひずみ ε の 1/2 乗と比例関係にあることから、硬さ法においてクリープひずみを推定する有効な指標となると考えられる。最後に、急激にひずみ速度が増加する領域 III においては、図 3.6 (e-h) に示すような、粒界に炭化物や γ' 相が存在しない無析出帯 (PFZ) の形成[9]や、粒内 γ' 相のラフト化[10],[11]に相当する形態変化が認められた。これらは、最終破断に至る際の急激な変形の結果生じた組織変化であると考えられる。

3-4-4 高 Cr フェライト系耐熱鋼と析出強化型 Ni 基超合金の硬さ変化の違い

図 3.12 に、クリープ時の γ' 析出強化型 Ni 基超合金において生じる硬さ変化、析出強化能の変化、および転位密度の変化について、高 Cr フェライト系耐熱鋼における各事象の変化と対比しながら説明する。まず、初期組織が炭窒化物や Laves 相により分散析出強化され、焼入れ焼き戻しにより多量の転位が導入されているフェライト系耐熱鋼の場合、単純時効では析出物の成長に伴い析出密度 N_p が減少し、析出強化能が低下して軟化する。また、フェライト系耐熱鋼は初期の焼入れ焼き戻しによる転位密度 ρ_t が高いため、応力時効においてはクリープひずみの増大による転位導入よりも、サブグレインの形成に伴う転位組織の回復のほうが支配的であることから、転位密度が減少し、単純時効と比較してさらに軟化する[12]。一方、溶体化と時効処理を施し、初期転位がフェライト系耐熱鋼と比べて少ない γ' 析出強化型 Ni 基超合金の場合、単純時効では粗大化に従い γ' 相の析出密度 $N_{\gamma'}$ が減少し、フェライト系耐熱鋼と同様に析出強化能が低下して軟化していく。しかし、応力時効では、初期転位

が少ないためフェライト系耐熱鋼で生じる転位密度の減少は起こらない。むしろ、クリープ変形によって導入される転位密度 ρ_c が増加する方向であるため、硬化すると考えられる。

3-5 結言

本章では、析出強化型 Ni 基超合金 *TOS1X-2* の組織劣化およびクリープ損傷に伴う硬さ変化を明らかにし、以下の結論を得た。

- 1) 単純時効部の硬さは、時効時間とともに初期硬さから低下する傾向を示した。単純時効部の硬さ HVA と析出密度 N の $1/2$ 乗の間には直線関係が認められ、硬さ変化は γ' 相の LSW 理論に則ったオストワルド成長と、それに伴うオロワン応力の低下によって説明できると考えられる。
- 2) 応力時効部は、 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、単純時効よりも硬化する傾向を示した。試験片平行部における硬さ増分 ΔHV は局所クリープひずみ ε の増加に伴い放物線則に従って増加することから、クリープ変形によって転位密度が増加したことによる加工硬化が生じたものと考えられる。
- 3) クリープ損傷評価対象範囲である、ひずみ速度が増加する領域 II においては、 γ' 相の成長による粒内のオロワン応力の低下によって γ 母相がクリープ変形し、転位密度が増加し加工硬化する領域であると考えられる。
- 4) 最終破断至るクリープ領域 III においては、粒界の無析出帯 (PFZ) や粒内 γ' 相のラフト化が認められた。
- 5) クリープ損傷部分の硬化分 ΔHV はクリープひずみ ε の $1/2$ 乗と比例関係にあることから、硬さ法においてクリープひずみを推定する有効な指標となる。

参考文献

- [1] F. Masuyama, K. Ishiyama and T. Yamaguchi, “Life assessment and diagnose by hardness response to creep degradation of Alloy 617 and HR6W”, Proceedings of 42nd MPA Seminar, Stuttgart, Germany, (2016).
- [2] 張聖徳, 高橋由紀夫, “740H および 617 合金のクリープ変形および破壊挙動の評価ー平滑および環状切欠き試験片による検討ー”, 電力中央研究所報告 No.Q14011 (2015), pp.1-18.
- [3] S. Miyashita, K. Nemoto, S. Oinuma, R. Takaku, K. Imai and T. Suga, “Development and evaluation of Ni-based superalloys for large-scale components of A-USC steam turbine”, Proceedings of International Gas Turbine Congress, Gas Turbine Society of Japan, Tokyo, pp.46-51 (2015).
- [4] 14) S. Miyashita, Y. Yoshioka and T. Kubo, “Development and evaluation of large-scale rotor forging for over 700°C-class A-USC steam turbine”, Proceedings of 7th International Conference of Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants (EPRI 2013), ed. by D. Gandy et al., ASM International, Ohio, pp.436-447 (2014).
- [5] L. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, “The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions”, J. Phys. Chem. Solids, Vol.19 (1961), pp.35-50.
- [6] C. Wagner, “Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald Reifung)”, Electrochem., Vol.65 (1961), pp.581-591.
- [7] 吉岡洋明, 博士論文, 京都大学, (1995).
- [8] 丸川健三郎, 大村孝仁, “転位論・強化機構論ーその歴史の概略と現状の問題点ー”, 鉄と鋼, Vol.100, No.9 (2014), pp.1076-1088.
- [9] H. Li, F. Ye, J. Zhao, T. Cao, F. Xu, Q. Xu, Y. Wang, C. Cheng and X. Min, “Grain boundary migration-induced directional coarsening of the γ' phase in advanced ultra-supercritical superalloy”, Materials Science & Engineering A, Vol.714 (2018), pp.172-178.
- [10] A. Altincekic and E. Balikci, “Precipitate rafting in a polycrystalline superalloy during compression creep”, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.45A

(2014), pp.5923-5936.

- [11] 三浦信祐, 近藤義宏, 松尾孝, “多結晶 Ni 基超合金, IN-100 のクリープ変形により形成される γ' 相のラフト構造”, 鉄と鋼, Vol.90, No.8 (2004), pp.567-573.
- [12] 角屋好邦, 平川裕一, 吉田博明, 宮島慶一郎, “高 Cr フェライト鋼の硬さ法によるクリープ寿命評価”, 鉄と鋼, Vol.92, No.2 (2006), pp.97-104.

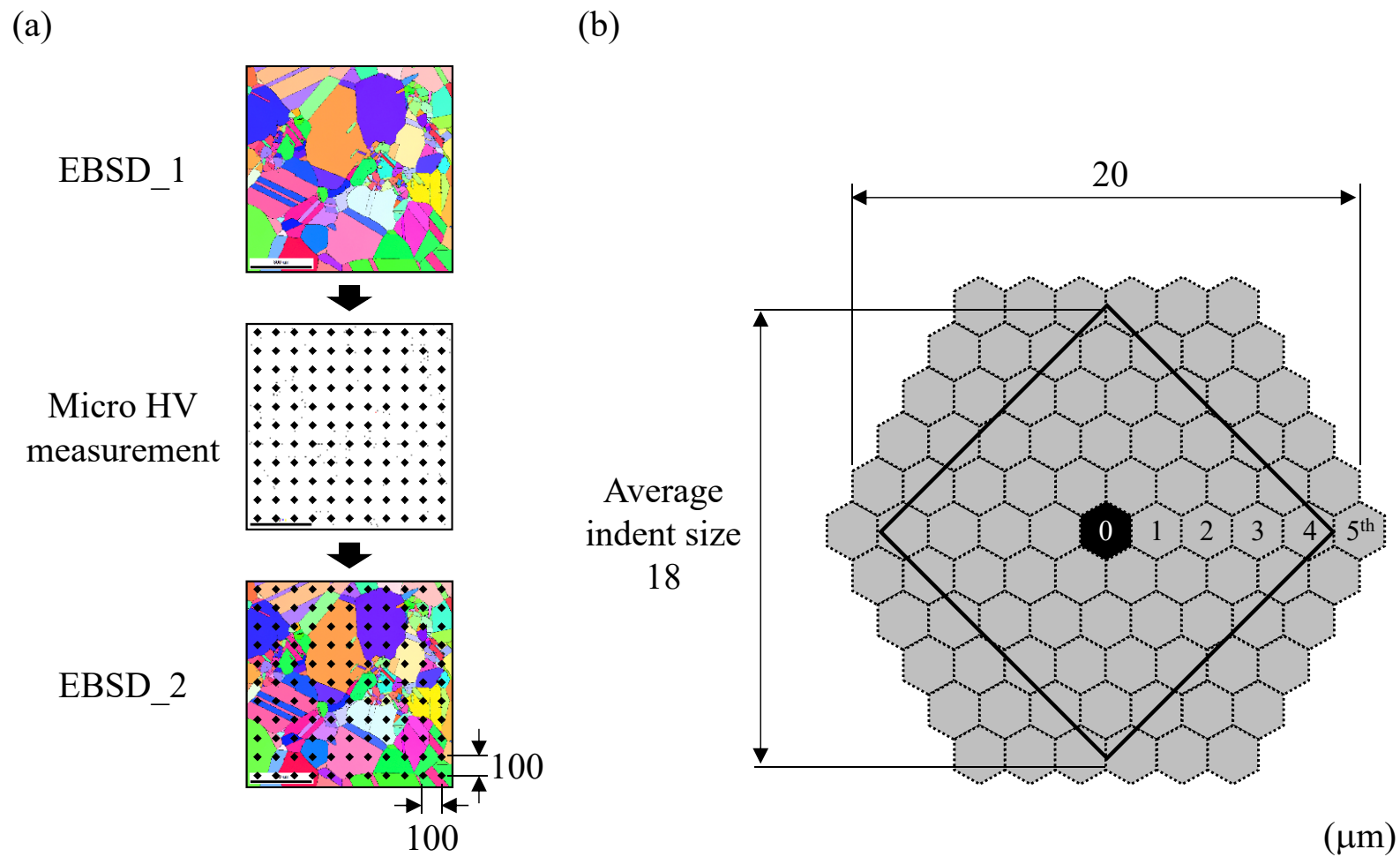


図 3.1 EBSD 結晶方位解析と微小領域の硬さ定量評価方法: (a) 解析及び測定手順, (b) EBSD-KAM値計算に使用した第5近接点までの範囲と圧子平均サイズの関係

表 3.1 *TOS1X-2* のクリープ破断試験条件および破断後のねじ部および平行部のビッカース硬さ

Specimen	Creep Rupture Condition				Hardness, Grip /HV			Hardness, Gauge /HV			ΔHV
	Temp. (°C)	Stress (MPa)	Rupture Time (h)	LMP (C=20)	Ave.	Min.	Max.	Ave.	Min.	Max.	
Before Creep	-	-	-	-	328	322	334	-	-	-	-
ECR-N5	700	400	1489	22551	325	311	344	395	394	397	70
ECR-N6		350	2359	22745	332	328	339	384	377	389	52
ECR-N7		290	9074	23315	327	322	336	376	369	382	49
ECR-N5(Notch)		400	10380	23371	325	317	336	-	-	-	-
ECR-N8		230	42617	23968	313	307	317	360	353	371	47
ECR-N1	750	260	1469	23703	314	305	320	344	338	355	31
ECR-N2		220	2966	24015	321	313	328	345	339	355	25
ECR-N2(Notch)		220	3300	24063	299	293	309	-	-	-	-
ECR-N3		200	4281	24179	309	297	318	351	339	358	42
ECR-N1(Notch)		260	6416	24358	300	294	307	-	-	-	-
ECR-N4		145	30309	25048	288	281	293	318	313	324	30
1X-04	775	200	1986	24420	285	282	288	-	-	-	-
1X-05		180	3423	24668	286	275	296	-	-	-	-
1X-01	800	150	1788	24953	263	255	276	303	295	308	40
1X-02		135	3729	25296	262	255	265	-	-	-	-
1X-03		120	6820	25577	261	255	264	298	294	303	37

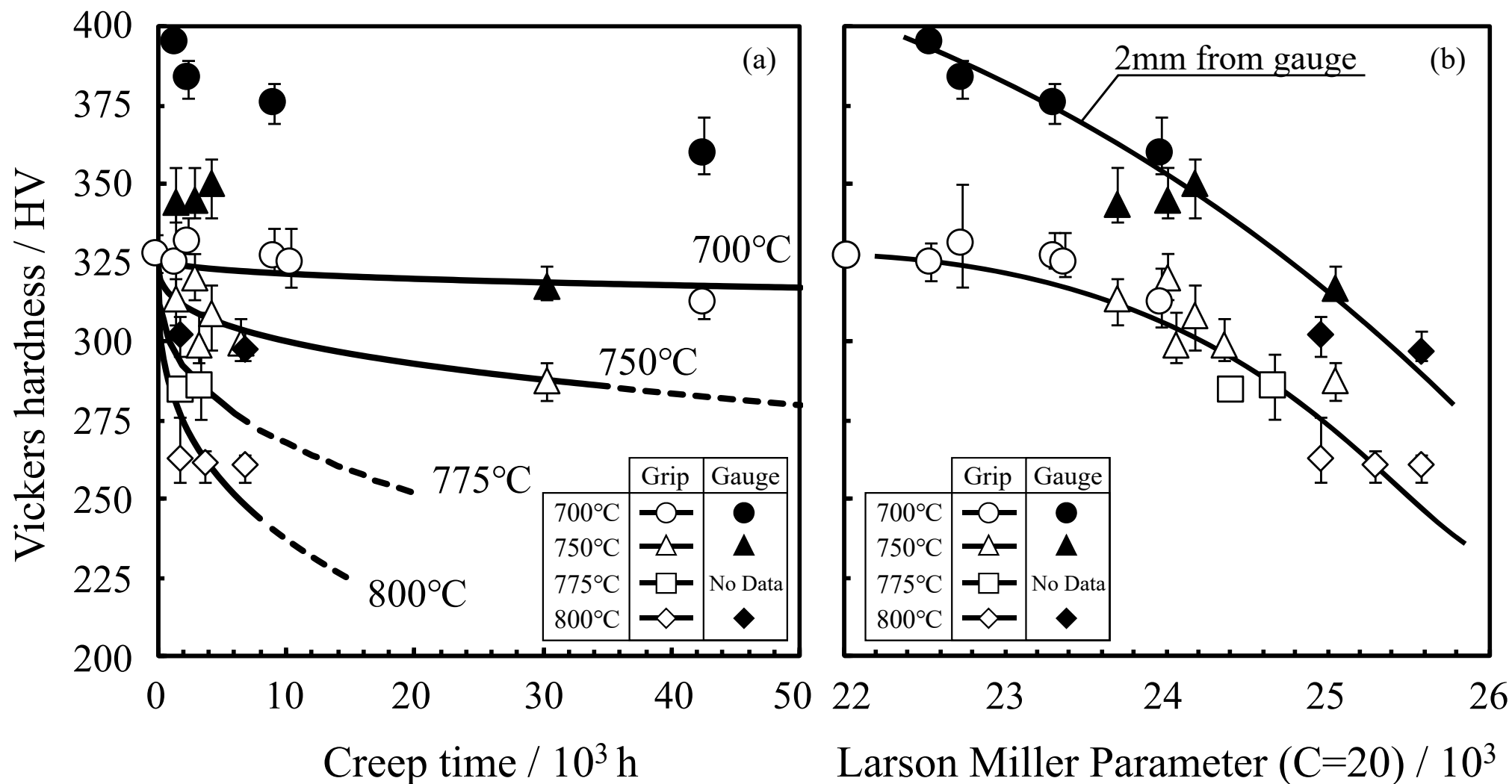


図 3.2 *TOS1X-2* のクリープ破断試験片の単純時効(ねじ部)および応力時効(平行部)によるビッカース硬さの経時変化: (a) 横軸クリープ時間 t , (b) 横軸 Larson-Miller Parameter

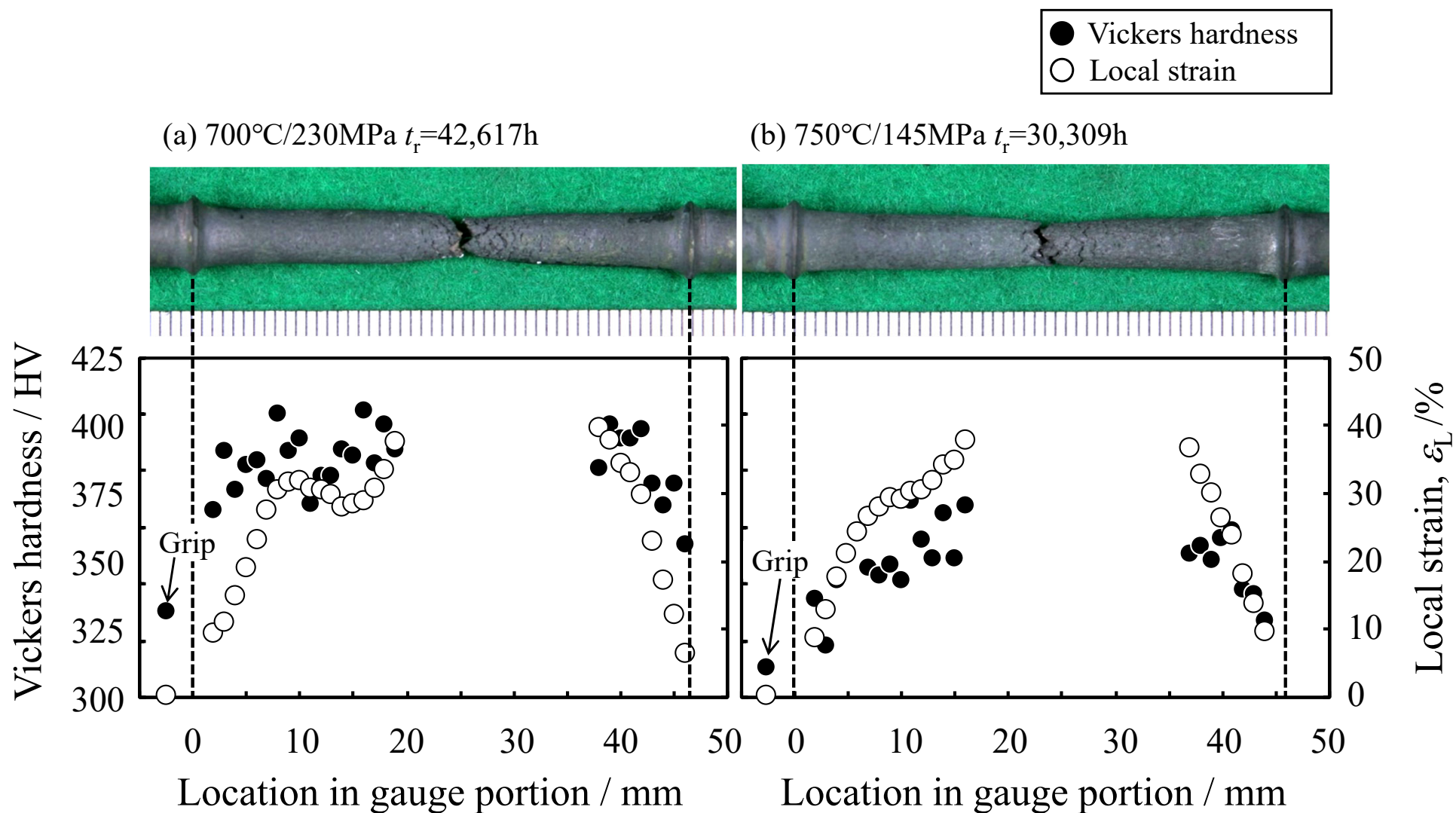


図 3.3 クリープ破断試験片の平行部の硬さと、各位置における局所クリープひずみ ϵ_L の分布：

(a) 700°C/230MPa, $t_r=42,617h$, (b) 750°C/145MPa, $t_r=30,309h$

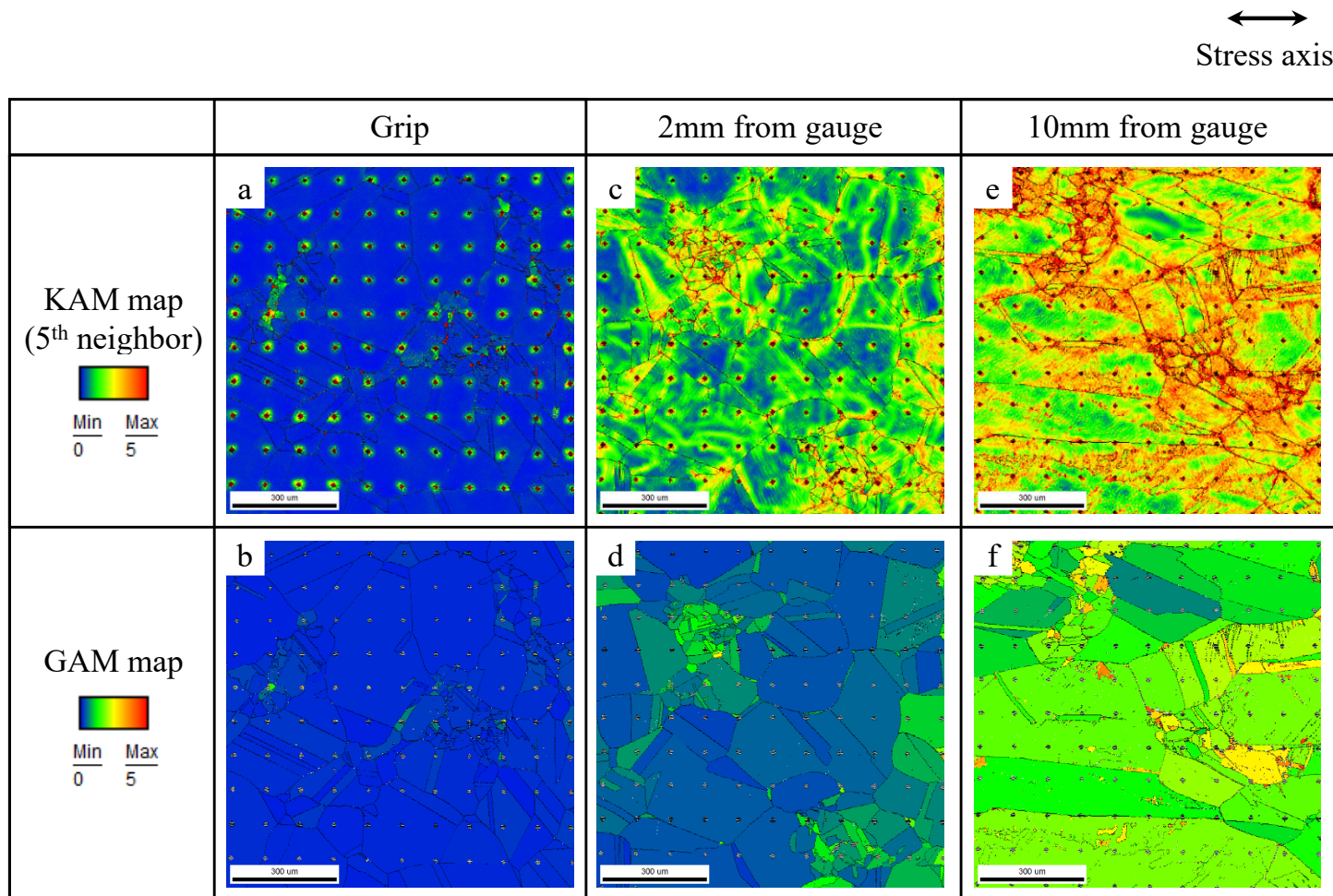


図 3. 4 750°C/145MPa, $t_r=30,309\text{h}$ 破断試験片の各位置における EBSD 解析結果:
(a,c,e) KAM マップ, (b,d,f) GAM マップ

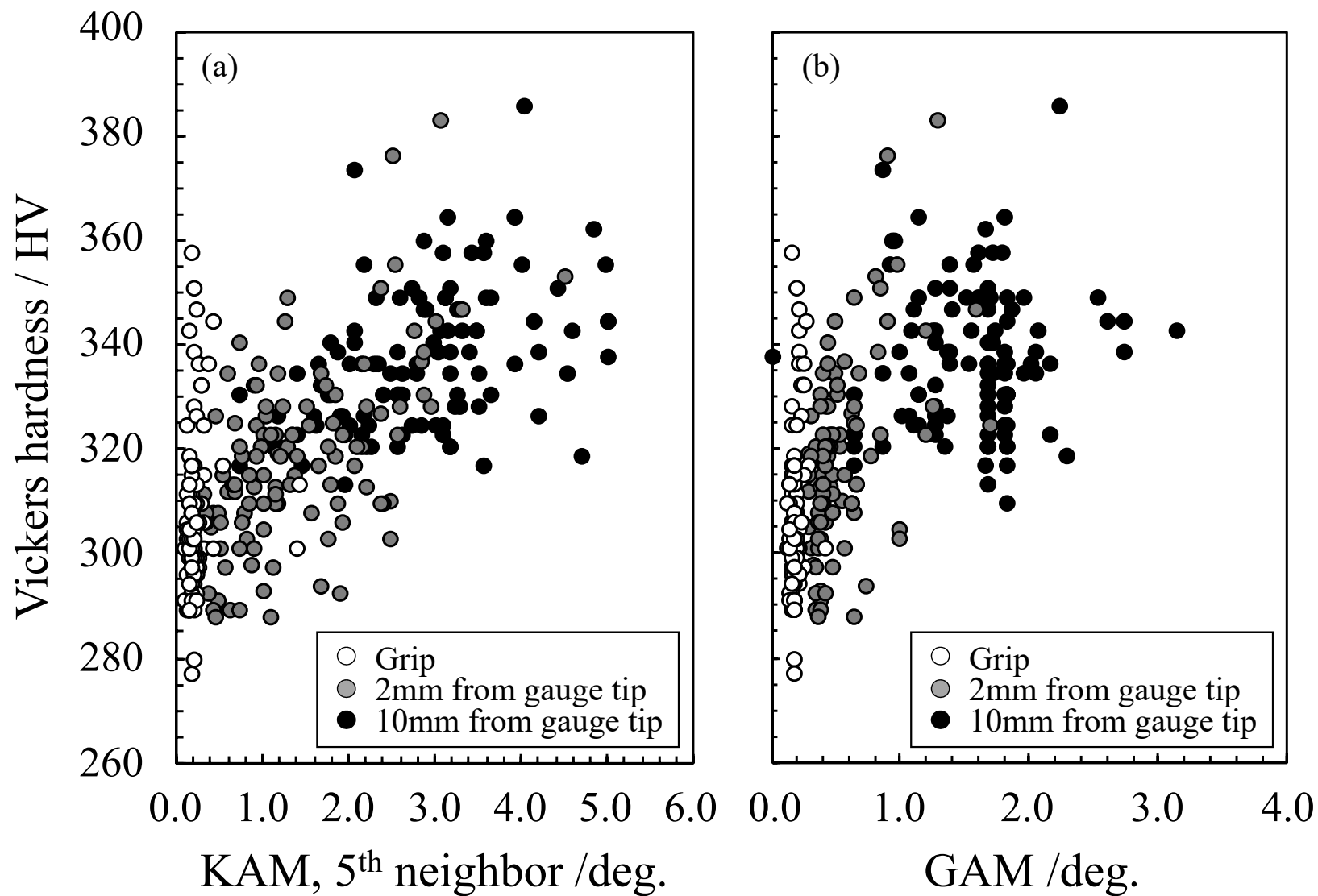


図 3.5 750°C/145MPa, $t_r=30,309$ h のクリープ破断試験片のねじ部および平行部の各計測点における KAM 値および GAM 値と硬さの関係

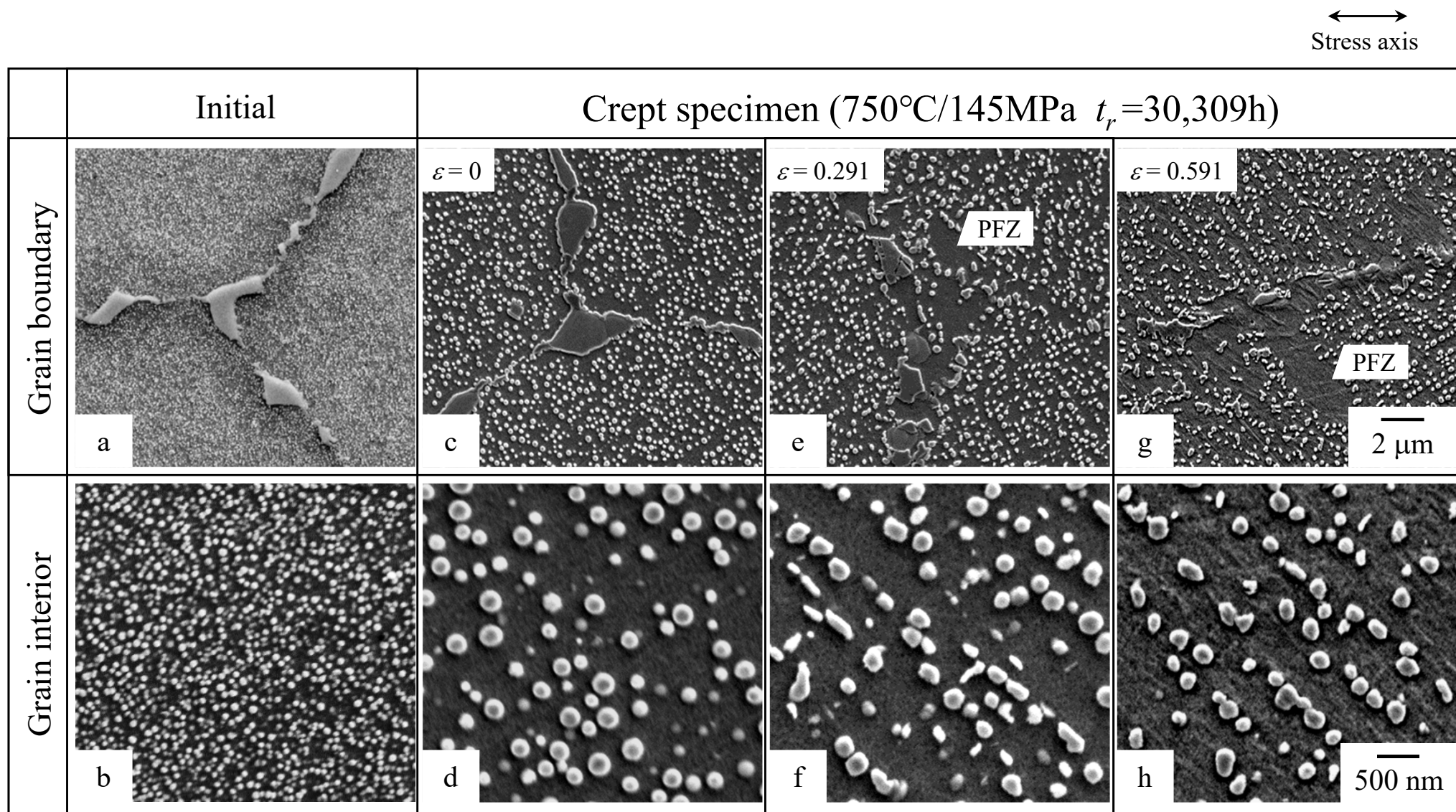


図 3. 6 *TOS1X-2* のFE-SEM二次電子像：(a, b) 時効前の組織，(c, d) 750°C/145MPa, $t_r=30,309\text{h}$
クリープ破断試験片のねじ部，(e-h) 平行部

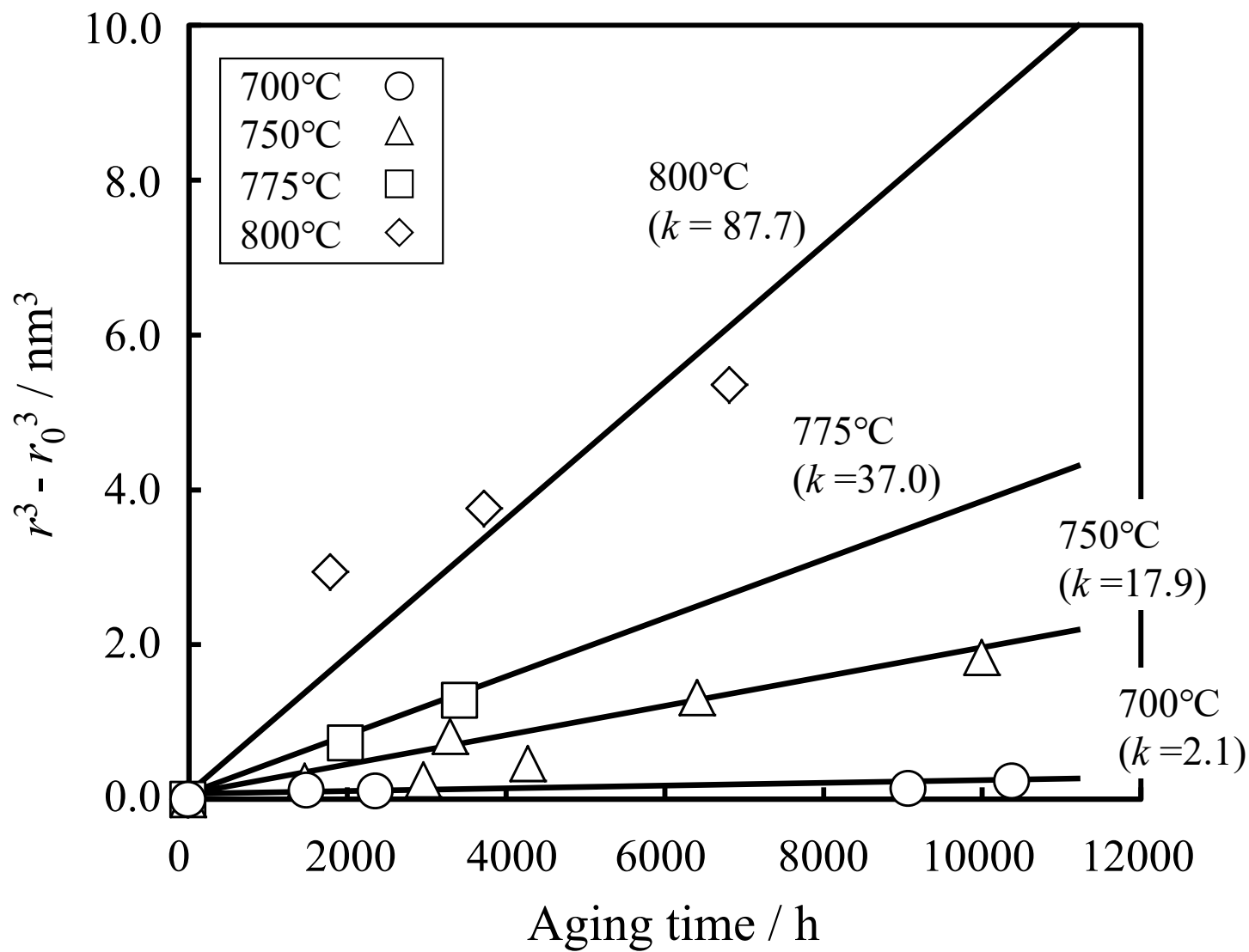


図 3.7 単純時効における粒内 γ' 相の平均粒子径 r^3 の時間変化

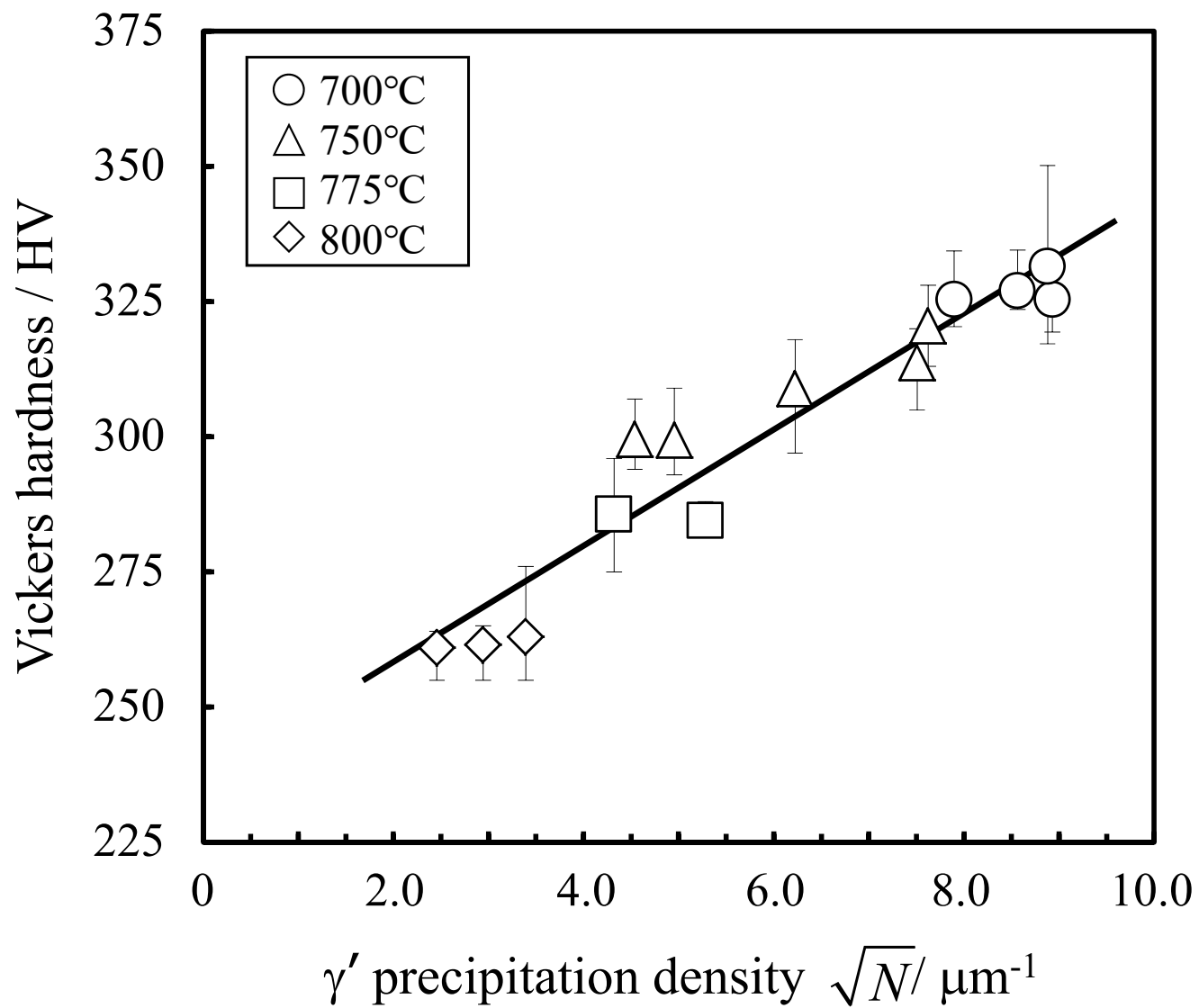


図 3.8 単純時効材の硬さと析出密度 $\sqrt{N}$ の関係

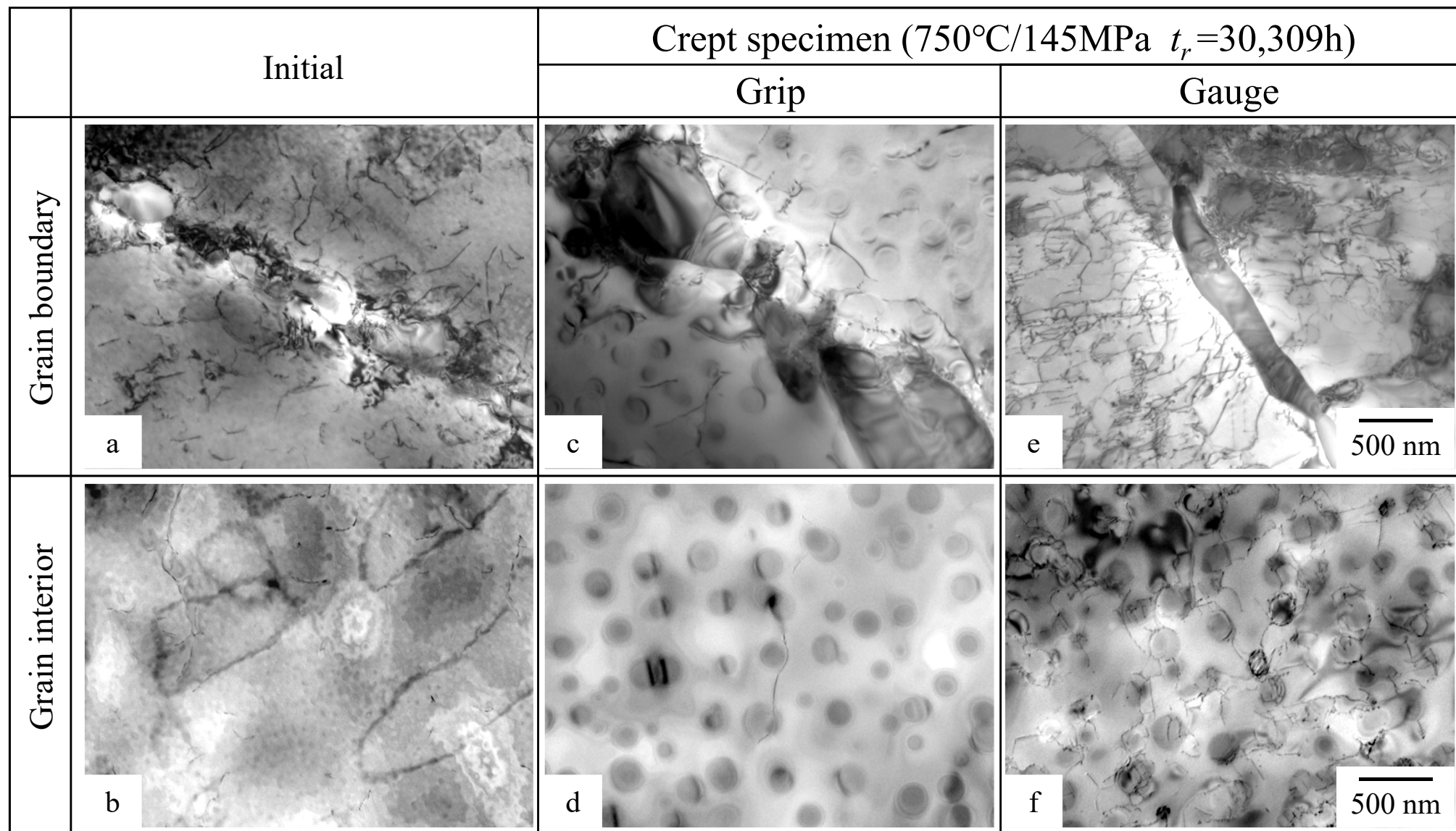


図 3.9 *TOS1X-2* のTEM明視野像: (a, b) 時効前の組織, (c, d) 750°C/145MPa, $t_r=30,309\text{h}$
クリープ破断試験片のねじ部, (e, f) 平行部

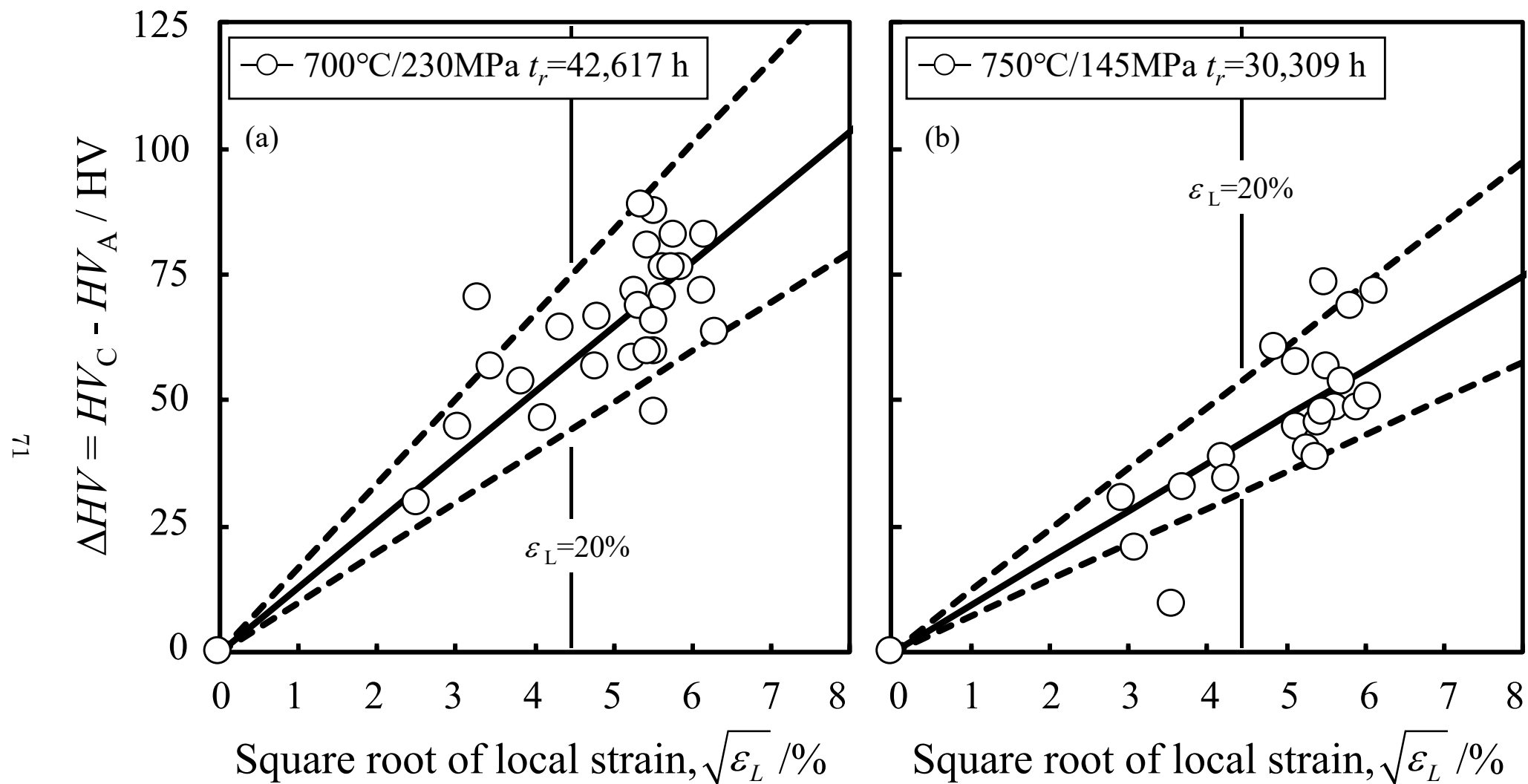


図 3. 10 クリープ破断試験片の応力時効部と単純時効部の硬さの差 $\Delta HV(=HV_C - HV_A)$ と、局所クリープひずみ ε_L との関係：(a) $700^\circ\text{C}/230\text{MPa}$, $t_r=42,617\text{h}$, (b) $750^\circ\text{C}/145\text{MPa}$, $t_r=30,309\text{h}$

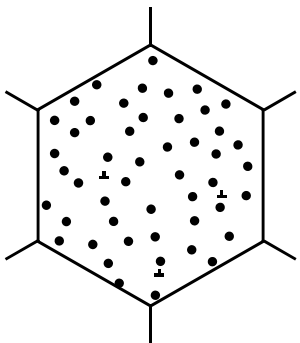
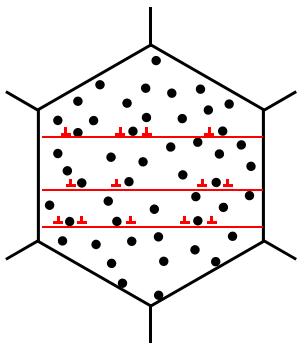
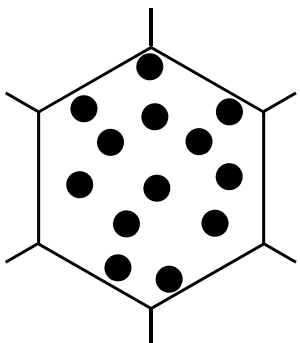
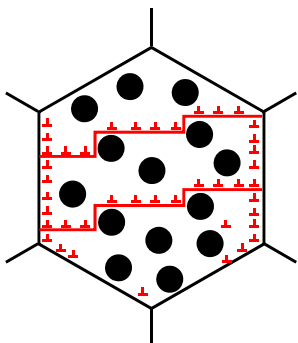
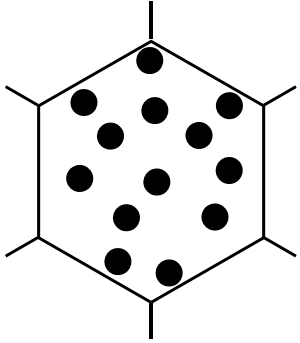
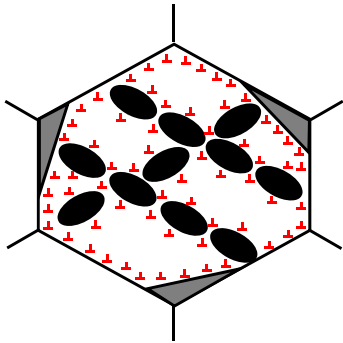
Creep stage	Simple aging	Stress aging
I		 Dislocation glide γ' strengthening
II	 γ' ripening, $N_{\gamma'}$ decrease Orowan stress decrease (softening)	 Dislocation climb ρ increase (hardening)
III		 PFZ, void, necking γ' rafting

図 3.11 クリープ領域ごとに整理した単純および応力時効部の組織変化

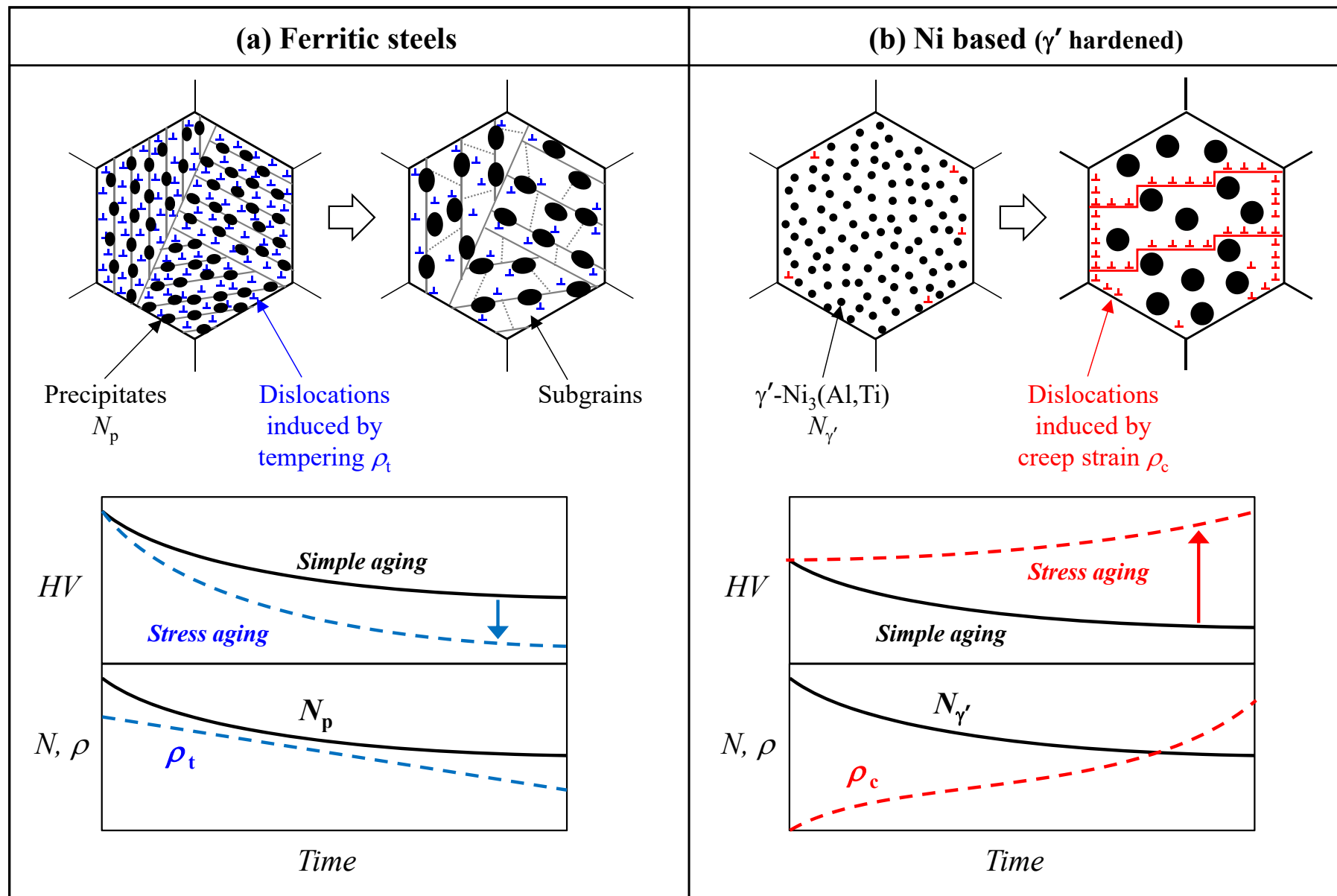


図 3.12 単純時効および応力時効時における硬さ、析出物密度、各種転位密度の経時変化：

(a) 高Crフェライト系耐熱鋼, (b) γ' 析出強化型 Ni 基超合金

第4章 応力時効材の硬さに及ぼす温度および応力の影響

4-1 緒言

前章までは、*TOS1X-2* 合金の長時間クリープ破断材を詳細に調べ、長時間側のクリープ変形挙動および組織劣化を明らかにした。また、応力時効部の硬さはクリープ変形により導入される転位により加工硬化すること、硬さ増分である ΔHV はクリープひずみを推定する損傷評価において重要な指標となり得ることを明らかにした。すなわち、実機使用条件における Ni 基超合金の ΔHV とクリープひずみの変化を与える基準線を作成できれば、運転後の実機硬さからクリープひずみを推定することが可能となる。

一方、実機の使用条件である温度および応力にて長時間のクリープ変形と硬さを実験的に取得することは困難である。そこで、温度および応力加速条件における短時間のクリープ試験によって長時間の変形挙動と硬さ変化を模擬し、基準線を作成する。しかし、現状においては応力時効部の硬さに及ぼす温度および応力加速の影響は明らかでなく、実機の組織変化や硬さ変化から過度に乖離しない適切な加速方法を設定するには至っていない。

以上の背景から、本章では第3章にて得られた指針に基づいて、実機の硬さからクリープひずみを推定することを目的に、*TOS1X-2* の温度および応力加速試験によるクリープ中断試験を行い、硬さとクリープひずみの関係を与える基準線を作成する。その上で、組織観察および転位密度測定結果から硬さ変化に及ぼす温度および応力依存性を明らかにし、実機の硬さ変化を推定するための最適な加速試験方法を検討する。

4-2 実験方法

4-2-1 供試材

供試合金は、第2章にて述べたロータ用析出強化型 Ni 基鍛造合金 *TOS1X-2* である。公称化学成分は表 2.1 にて示す。供試材は、Vacuum Induction Melting (VIM) および Electro-Slag Remelting (ESR) のダブルメルト法によって溶製後、熱間鍛造により直径 1100mm、全長 2400mm のロータ形状に成形した、製品重量 14ton のロータ素材である。クリープ試験用の試験片は、本素材の中心部から、引張応力軸が接

線方向となるように採取した。熱処理は、1100℃での溶体化処理、粒界炭化物を析出させるための1025℃での中間熱処理を実施し、その後に γ' 相を析出させる 800℃と 750℃での 2 段時効処理を実施した。

4-2-2 クリープ中断および破断試験

クリープ試験片形状は、第 3 章にて示した、図 3.1 の直径 6mm、標点間距離 30mm の平滑部と、切欠き底直径 6mm の切欠き部を有するコンビネーション試験片を採用した。クリープ中断試験は 700℃にて 400MPa と 320MPa の 2 条件、750℃にて 260MPa と 200MPa の 2 条件、800℃にて 150MPa の 1 条件の計 5 条件で実施した。それぞれの温度応力条件における破断寿命比 0.2~0.9 の範囲にて中断した。

種々のクリープ中断および破断試験片について、各温度での単純時効に相当するねじ部、およびクリープ損傷を受けた平行部のビッカース硬さを測定した。測定における荷重は 5kgf、測定回数は 9 回とし、各条件における硬さの上限、下限および平均値を算出した。保持時間は 10sec とした。

4-2-3 X 線回折法による転位密度測定

クリープ損傷を受けた平行部に関しては、さらに X 線回折法 (XRD) による転位密度測定を実施した。X 線回折は、図 4.1 に示す通り各中断試験片の平行部中心、および破断試験片の破断部近傍を中心位置として、試験片を回転させながら ϕ 6mm に相当する領域を測定し、多数の結晶粒からの情報を得た。X 線源には Co K α 管球を使用した。転位密度は (111), (200), (220), (311), (222) の各結晶面から得た X 線プロファイルを用いて、Williamson-Hall 法による解析により格子ひずみ ϵ_L および結晶子サイズ D を求め、(4.1) および (4.2) 式より転位密度 ρ を計算した [1]-[3]:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 0.9D + \frac{2\epsilon_L \sin \theta}{\lambda} \quad (4.1)$$

$$\rho = 16.1 \left(\frac{\epsilon_L}{b} \right)^2 \quad (4.2)$$

ここで、 θ はブラッグ角、 λ は X 線波長、 b はバーガースベクトル、 β は X 線回折のピーク半値幅である。

4-3 実験結果

4-3-1 クリープ中断および破断試験結果

表 4.1 に 700℃、750℃および 800℃の計 5 条件にて実施したクリープ中断および破断試験結果を示す。各温度における破断時間は、高応力側の条件において 1000～2000h 前後、低応力側の条件において 6000～7000h 程度であった。図 4.2 および図 4.3 に、クリープ破断試験におけるクリープひずみ曲線およびクリープひずみ速度曲線における中断箇所を示す。クリープ試験は、クリープひずみ 0.3～13%、寿命比 0.2～0.9 の加速領域 II の範囲にて中断した。

図 4.4 に、700℃/320MPa、 $t_r=5915.5h$ 、750℃/200MPa $t_r=6537.9h$ および 800℃/150MPa $t_r=1788h$ の中断材の平行部中央、および破断材の破断部近傍の光学顕微鏡組織を示す。寿命比 0.2～0.9 の範囲にて中断した中断材の結晶粒は、いずれも初期の等軸な形態を維持していた。一方、破断材の結晶粒は引張応力軸方向に伸長しており、顕著に変形している様相が認められた。

図 4.5 に、700℃/320MPa、 $t_r=5915.5h$ および 750℃/200MPa $t_r=6537.9h$ の中断材の平行部中央、および破断材の破断部近傍の EBSD-KAM マップを示す。いずれの試験条件においても、寿命比 0.3 付近までは組織中の KAM 値の明瞭な増加が認められなかった。一方、寿命比 0.5 付近から徐々に粒界および粒内のすべり線に沿って KAM 値の増加が認められ、破断材については、特に粒界や粒界のクリープボイド周辺にて顕著な増加が認められた。

4-3-2 クリープ中断および破断材の硬さ変化

表 4.1 および図 4.6 に、クリープ中断および破断材のねじ部および平行部のビッカース硬さを示す。横軸は、各条件におけるクリープひずみ ϵ_c および時間 t である。ねじ部の硬さは、試験前の硬さ 321HV から、短ひずみおよび短時間にて約 40HV 減少し、その後はひずみや時間の増加に伴う変化がほとんど認められなかった。一方、平行部の硬さはクリープひずみおよび時間に伴い増加する傾向を示し、高温試験条件

であるほど低い値を示した。

図 4.7 に、クリープ中断および破断材のねじ部と平行部の平均硬さの差 ΔHV を、横軸クリープひずみ ϵ および時間 t で整理して示す。 ΔHV は、クリープひずみおよび時間の増加に伴い増加した。各試験温度にて整理すると、 ΔHV はクリープひずみ ϵ の増加とともに放物線的に増加した。これは、第 3 章の ΔHV と局所クリープひずみ ϵ_L との関係と同様である。

図 4.8 に、クリープ中断材のみの ΔHV と ϵ の 1/2 乗との関係を、試験温度ごとと、試験温度および試験応力ごとに直線近似して整理した結果を示す。加速領域 II の範囲にて中断したクリープひずみ 20%以下の領域にて整理しても、試験温度にて整理した ΔHV はクリープひずみ ϵ の 1/2 乗と直線近似され、 ϵ の増加とともに放物線的に増加した。なお、直線の傾きは高温試験条件ほど小さく、明瞭な温度依存性を示した。一方、温度および応力ごとに ΔHV とクリープひずみの関係を直線近似し、得られた傾きに着目すると、同一温度における応力の違いによる傾きの変化は軽微であるが、いずれも低応力条件であるほど小さかった。以上の結果から、 ΔHV とクリープひずみの関係には、温度依存性が顕著に認められ、応力依存性も軽微であるが認められた。

4-3-3 クリープ中断および破断材の転位密度変化

図 4.9 に、クリープ中断および破断材の平行部にて測定した転位密度 ρ を、クリープひずみ ϵ および時間 t にて整理して示す。転位密度 ρ のクリープひずみおよび時間依存性は硬さと同様の傾向を示し、ひずみや時間の増加に伴い増加した。変形とともに転位密度が増加する傾向は、Ni 基超合金やステンレス鋼などの室温や高温引張変形を受けた場合にも認められ、高温クリープ変形でも同様の傾向となることが示された[4],[5]。また、高 Cr フェライト系耐熱鋼におけるクリープ後の転位密度の低下とは逆の傾向である[6]。また、値にばらつきはあるものの、転位密度は試験温度ごとに直線近似すると、低温条件ほど高い値を示し、温度依存性を有する傾向を示した。

図 4.10 に硬さ増分 ΔHV と転位密度 ρ の 1/2 乗との関係を示す。 ΔHV と ρ の 1/2 乗には直線関係が認められる。これは、硬さ増分と転位密度の間に Bailey-Hirsch の関係が成り立つことを示しており、クリープに伴う加工硬化が生じていることを示唆している[7],[8]。

4-4 考察

4-4-1 応力時効材の硬さの温度および応力依存性

図 4.11 に、700°C/320MPa, $t_r=5915.5\text{h}$ および 750°C/200MPa $t_r=6537.9\text{h}$ および 800°C/150MPa $t_r=1788\text{h}$ の中断材および破断材の粒内 FE-SEM 像を示す。粒内の γ' 相はクリープの進行に伴い LSW 理論に従って粗大化し、析出密度が減少し、粒子間距離が増加していた。これは試験条件が高温ほど顕著であり、また短時間にて生じていた。

図 4.12 に、700°C/320MPa, $t_r=5915.5\text{h}$ および 750°C/200MPa $t_r=6537.9\text{h}$ および 800°C/150MPa $t_r=1788\text{h}$ の中断材および破断材の STEM 明視野像を示す。中断材に認められる転位は、いずれも単独に運動しており、交差は生じていなかった。転位の形状は高温ほど湾曲しており、800°Cにおいては γ' 相の周辺にオロワンループが残存していることから、高温条件においては転位の上昇運動が活発であったことが伺える。破断材においては複数の転位が交差し、絡み合っている様相が認められた。750°Cの破断材においては、 γ' 相の周辺にオロワンループと複数の転位が配列し、ネットワークを形成しつつある様相が認められ、800°Cの破断材においては、局所的にサブバウンダリーの形成が認められた。

図 4.13 に、組織観察に基づいて低温および高温における γ' 相の析出形態および転位の分布を模式的に示す。低温においては、 γ' 相の析出密度が高くオロワン応力も高い状態であり、上昇運動も起こりにくいため、転位は γ' 相によって運動を妨げられ、交差を生じる。一方、高温においては γ' 相の析出密度が低くオロワン応力も低い状態であり、上昇運動も起こりやすいため、転位は γ' 相にオロワンループを残しながら移動を続ける。また、 γ' 相の粒子間に停滞した転位は合体消滅を生じ、サブバウンダリーを形成する。サブバウンダリーに囲まれた領域は転位が少ない領域となる。クリープ変形は転位が少ない領域において継続して生じ、サブバウンダリーまですべり運動を生じたのち、回復すると考えられる。

以上の観察結果および考察から、高温条件においては、低温と比較して γ' 相の成長粗大化と、転位の移動およびサブバウンダリーの形成に伴う回復が顕著であったと考えられる。図 4.10 にて示した、同一ひずみにおける転位密度が、低温に比べ高温において小さかったことも、高温において回復が顕著であったことを示していると考えら

れる．室温において測定される硬さは，加工硬化機構に基づき，高温にてクリープした後の転位密度に比例するため，高温条件にて回復した後の硬化分は，低温よりも少ないと考えられる．

図 4.14 に，温度または応力加速のクリープ試験を行った際の，クリープひずみと γ' 相の析出密度の時間変化を模式的に示す．応力一定条件において，温度加速試験を行った場合，同一のクリープひずみに到達した時点における γ' 相の析出密度は，低温よりも高温側の条件において低い．すなわち，同一のクリープひずみに到達した際に，温度加速条件においては，析出密度の過度な低下と回復による軟化が生じると考えられる．これが，硬さ変化とクリープひずみの相関において，顕著な温度依存性を示した理由であると考えられる．一方，温度一定条件において応力加速試験を行った場合，同一のクリープひずみに到達した時点における γ' 相の析出密度の変化は軽微である．これは，同一温度において γ' 相は LSW 理論に基づき $t^{1/3}$ に比例して成長するため，短時間にて粗大化し，その後ほとんど変化しないためである．すなわち，同一のクリープひずみに到達した際に，応力加速条件においては析出密度の過度な低下と回復による軟化は生じにくいと考えられる．これが，硬さ変化とクリープひずみの相関において，応力依存性が軽微であった理由であると考えられる．

図 4.15 に，本研究によって確認された *TOSIX-2* のクリープ試験におけるサブバウンダリーの形成する温度および時間範囲を，本合金の γ' 相の析出に対する TTP 図上に重ねて示す[9]．なお，各温度におけるクリープ試験は異なる試験応力にて実施しているため，サブバウンダリーの形成範囲を厳密に考察する場合は，一定応力の試験にて得られた結果を整理することがより望ましいことに留意しておく．サブバウンダリーは，750℃以上，10⁴h 以上の高温長時間の領域において形成が確認された．一方，700℃においては少なくとも 10⁴h 付近までサブバウンダリーの形成は認められなかった．この結果から，実機が使用される想定条件である 700℃/10⁵h の領域においては，顕著なサブバウンダリーの形成および回復には至らない可能性もあると考えられる．このように，回復をもたらすサブバウンダリーを形成する温度，時間領域を検討することは，低温低応力かつ長時間側にて使用され，評価される実機における組織変化の挙動を定性的にでも把握する上で重要であると言える．

4-4-2 硬さ基準線の作成と適切な加速方法

基準線を作成する際には、作成するために実施するクリープ中断試験を適切な範囲の温度および応力加速条件にて実施する必要がある。特に、 ΔHV と ε_c の関係は試験温度による影響を受けやすく、過度な温度加速をすれば、実機の評価温度および評価時間よりも著しい回復と軟化を生じる可能性がある。すなわち、クリープ中断試験は温度加速よりも応力加速試験が適切であり、図 4.8(a)に示すような温度ごとの基準線を作成し、(4.3)式の関係を取得することが推奨される：

$$\Delta HV = \alpha_T \sqrt{\varepsilon_c} \quad (4.3)$$

温度および応力加速のいずれにおいても重要なことは、クリープ変形挙動が加速条件において特異的な変化を示さないことである。すなわち、寿命比によって規格化した場合のクリープひずみの変化が一定である範囲において温度および応力加速が可能であると考えられる。

また、基準線が試験温度および応力の影響を包含した形式であれば、より実用的になると考えられる。図 4.16 に、図 4.8(b)にて求めた、試験温度および応力ごとのクリープ中断材の ΔHV と ε_c の 1/2 乗の直線の傾き $\alpha_{T,\sigma}$ を、試験温度の逆数 T^{-1} および試験応力 σ にて整理して示す。傾き $\alpha_{T,\sigma}$ は、 T^{-1} および σ と概ね直線関係にある。この関係から、 ΔHV を ε_c 、 T 、 σ および材料定数 α からなる(4.4)式で整理すると、図 4.17 に示す通り、 ΔHV と ε_c の 1/2 乗は試験温度および応力条件に関わらず一つの直線で整理される：

$$\Delta HV = \alpha \frac{\sigma \sqrt{\varepsilon_c}}{T} \quad (4.4)$$

上記は経験式であり、物理的な根拠が不足しているため、今後さらなる考察が必要である。一方、このような関係性を得ることができれば、実機における評価温度、応力および硬さ変化から、クリープひずみを推定することが可能となると考えられる。

4-5 結言

本章では、*TOS1X-2*の温度および応力加速試験によるクリープ中断試験を行い、硬さとクリープひずみの関係を与える基準線を作成した。その上で、硬さ変化に及ぼす温度および応力依存性を明らかにした。以下の結論を得た。

- 1) クリープひずみ ϵ が 20%以下のクリープ中断試験における平行部の硬化分 ΔHV は、クリープ試験温度および応力条件によらず、 ϵ の増加と共に放物線則に従って増加した。
- 2) 硬化分 ΔHV とクリープひずみ ϵ の 1/2 乗の比例関係における傾きは高温低応力試験条件ほど小さく、顕著な試験温度依存性および軽微な応力依存性が認められた。
- 3) 高温および低応力長時間における硬さ低下は、 γ' 相の成長粗大化と、転位の上昇運動によってもたらされるサブバウンダリーの形成および回復による転位密度の減少に起因すると考えられる。
- 4) 硬化分 ΔHV からクリープひずみ ϵ を推定するための基準線は、実機と乖離した過度な回復による軟化の影響を生じさせないために、応力加速試験条件にて取得することが推奨される。

参考文献

- [1] G.K. Williamson and W.H.Hall, “X-ray broadening of from filed aluminum and wolfrm”, *Acta Metallurgica*, Vol.1 (1953), pp22-31.
- [2] G.K. Williamson and R.E.Smallman, “Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum”, *The Philosophical Magazine*, Vol.1 (1956), pp34-46.
- [3] 赤間大地, 土山聡宏, 高木節雄, “ X 線回折法を用いた純鉄加工材の転位密度評価”, *日本材料学会誌*, Vol.66, No.7 (2017), pp.522-527.
- [4] Y. Mukai, “X-ray diffraction study on inelastic deformation behavior of Ni-base single crystal superalloy”, *Proceedings of 21st European Conference on Fracture (ECF21, 2016)*, (2016), pp.895-902.
- [5] 梅崎正太, 村田純教, 野村恭兵, 久布白圭司, “塑性変形オーステナイト鋼中の転位密度の定量化”, *日本金属学会誌*, Vol.78, No.6 (2014), pp.218-224.
- [6] 澤田浩太, 丸山公一, 小峰龍司, 永江勇二, “改良 9Cr-1 Mo 鋼のクリープ変形中の組織変化と寿命評価”, *鉄と鋼*, Vol.83, No.7 (1997), pp.466-471.
- [7] 吉岡洋明, 博士論文, 京都大学, (1995).
- [8] 丸川健三郎, 大村孝仁, “転位論・強化機構論ーその歴史の概略と現状の問題点ー”, *鉄と鋼*, Vol.100, No.9 (2014), pp.1076-1088.
- [9] S. Miyashita, Y. Yoshioka and T. Kubo, “Development and evaluation of large-scale rotor forging for over 700°C-class A-USC steam turbine”, *Proceedings of 7th International Conference of Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants (EPRI 2013)*, ed. by D. Gandy et al., ASM International, Ohio (2014), pp.436-447.

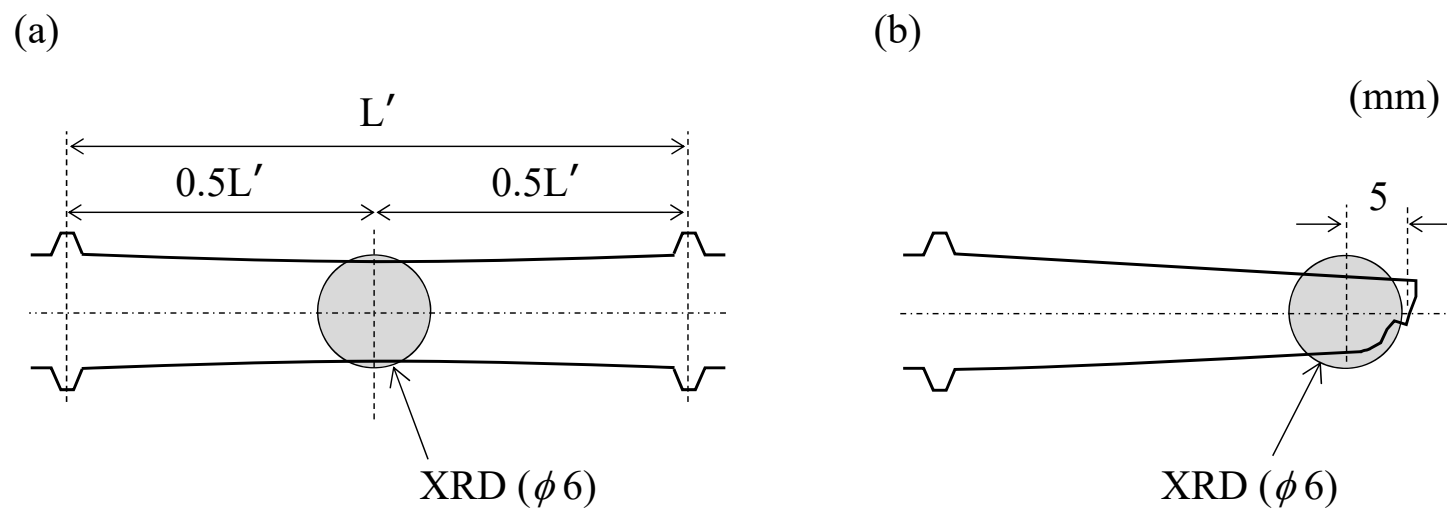


図 4.1 クリープ試験片平行部の X 線回折法 (XRD) による転位密度測定範囲:

(a) クリープ中断試験片, (b) クリープ破断試験片

表 4. 1 クリープ試験条件および中断または破断後のねじ部および平行部のビッカース硬さ

Specimen	Creep Interrupt / Rupture Condition						Hardness, Grip /HV			Hardness, Gauge /HV			ΔHV
	Temp. (°C)	Stress (MPa)	Creep Time (h)	El, ε (%)	$\varepsilon/\varepsilon_r$	t/t_r	Ave.	Min.	Max.	Ave.	Min.	Max.	
Initial	-	-	-	-	-	-	321	296	336	-	-	-	-
CT1	700	400	600	6.5	0.18	0.60	285	268	294	377	358	394	91
CT2			905	12.8	0.35	0.90	287	268	313	400	383	435	113
CT3			746	5.7	0.16	0.74	280	249	303	372	353	394	92
CT4(R)			1003	36.2	1.00	1.00	285	280	291	447	420	473	162
CT5	700	320	2017	1.2	0.03	0.34	290	261	306	325	303	345	35
CT6			3000	2.7	0.06	0.51	295	274	323	349	332	369	54
CT7			4008	6.7	0.15	0.68	289	268	319	361	341	383	72
CT8(R)			5916	44.0	1.00	1.00	283	264	317	437	423	457	154
CT9	750	260	618	2.3	0.06	0.42	277	267	296	314	304	329	37
CT10			926	7.1	0.19	0.63	275	250	289	327	312	339	52
CT11			1201	9.7	0.26	0.81	274	258	289	334	319	347	59
CT12(R)			1474	36.9	1.00	1.00	279	262	301	385	360	407	105
CT13	750	200	2015	1.0	0.02	0.31	281	262	301	293	283	308	12
CT14			3002	2.2	0.05	0.46	270	257	291	297	278	310	27
CT15			4008	3.8	0.09	0.61	271	258	289	310	303	317	38
CT16(R)			6538	42.5	1.00	1.00	270	257	286	367	349	396	97
CT17	800	150	400	0.3	0.01	0.22	249	238	268	266	254	285	17
CT18			1000	3.6	0.06	0.56	256	245	268	275	258	294	19
CT19			1500	10.7	0.19	0.84	252	241	275	288	274	301	36
1X-01(R)			1788	57.1	1.00	1.00	257	244	283	335	317	347	77

(R) : Ruptured

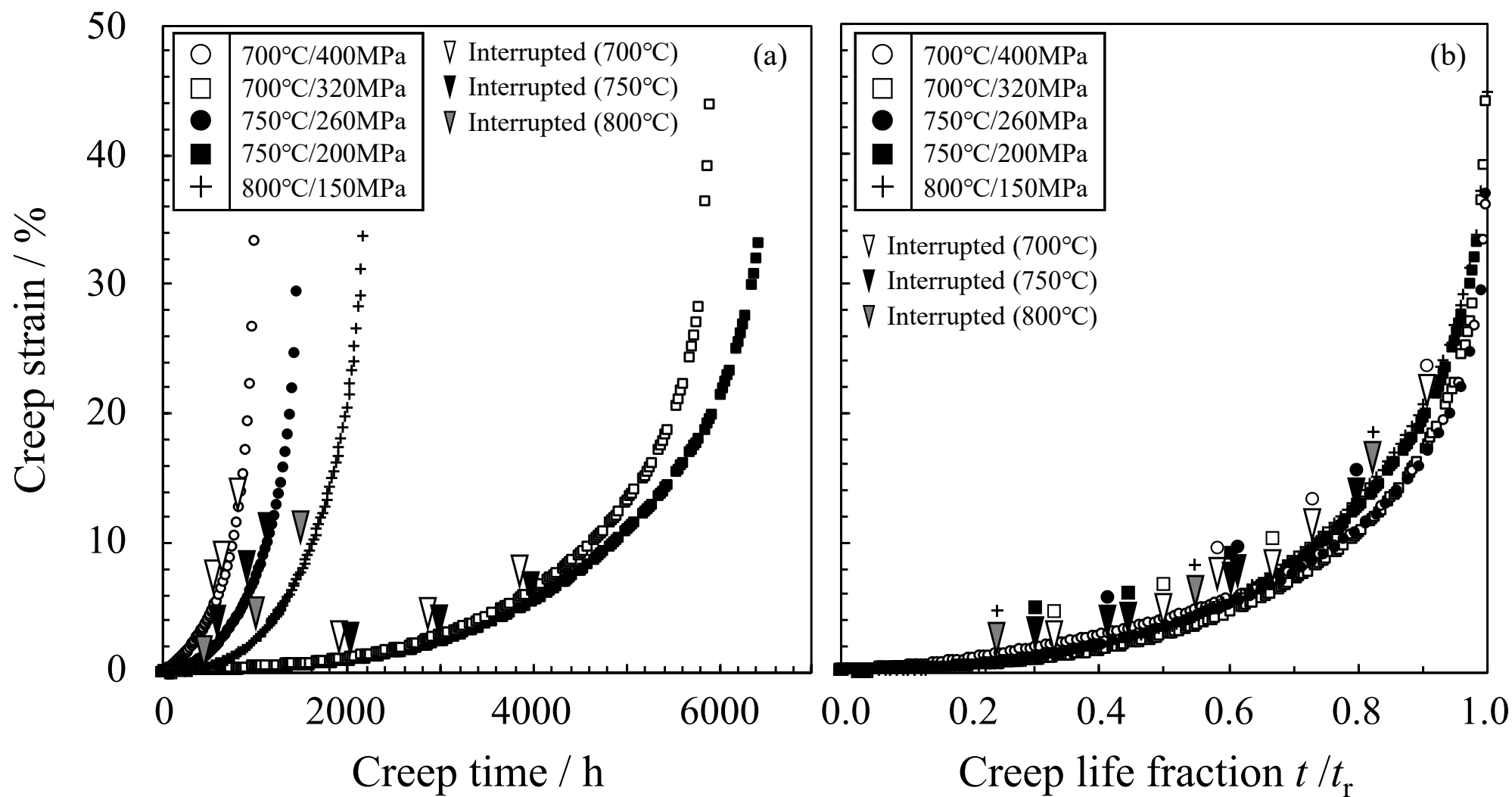


図 4.2 クリープひずみ曲線と中断時間: (a) 横軸クリープ時間, (b) 横軸クリープ寿命比

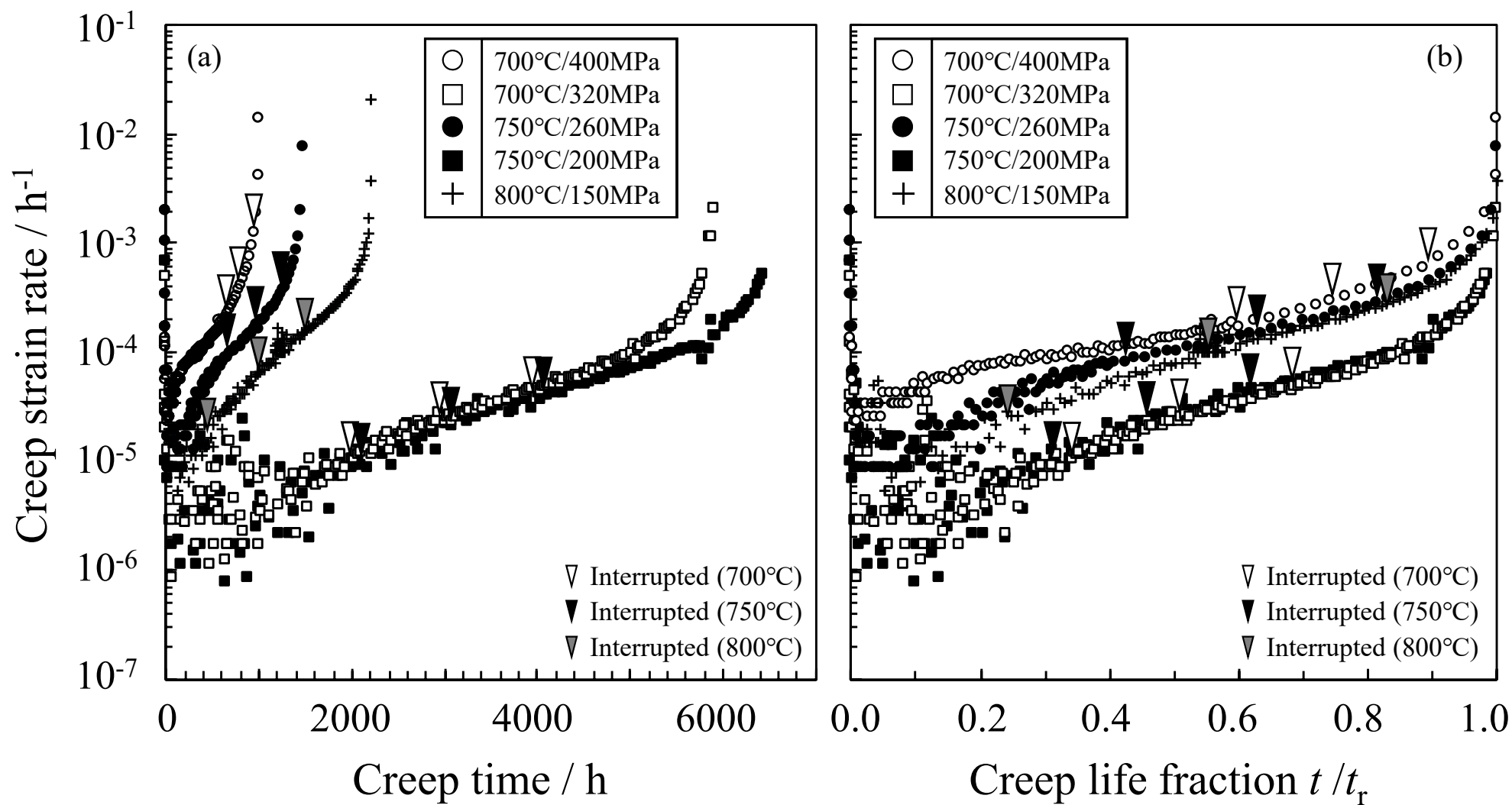


図 4.3 クリープひずみ速度曲線と中断時間: (a) 横軸クリープ時間, (b) 横軸クリープ寿命比

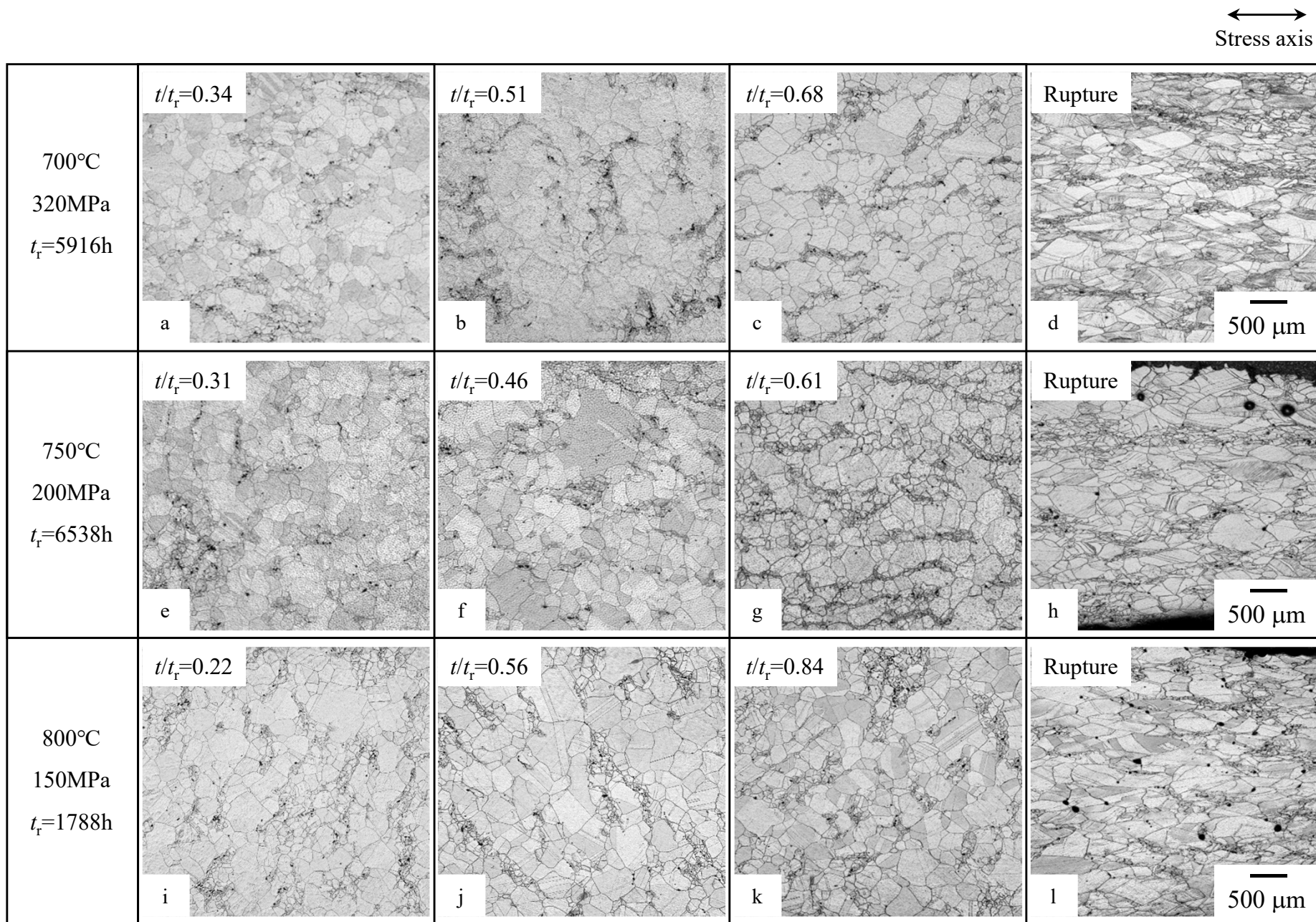


図 4.4 クリープ中断および破断材の平行部における光学顕微鏡組織:

(a-d) 700°C/320MPa $t_r=5916h$, (e-h) 750°C/200MPa $t_r=6538h$, (i-l) 800°C/150MPa $t_r=1788h$

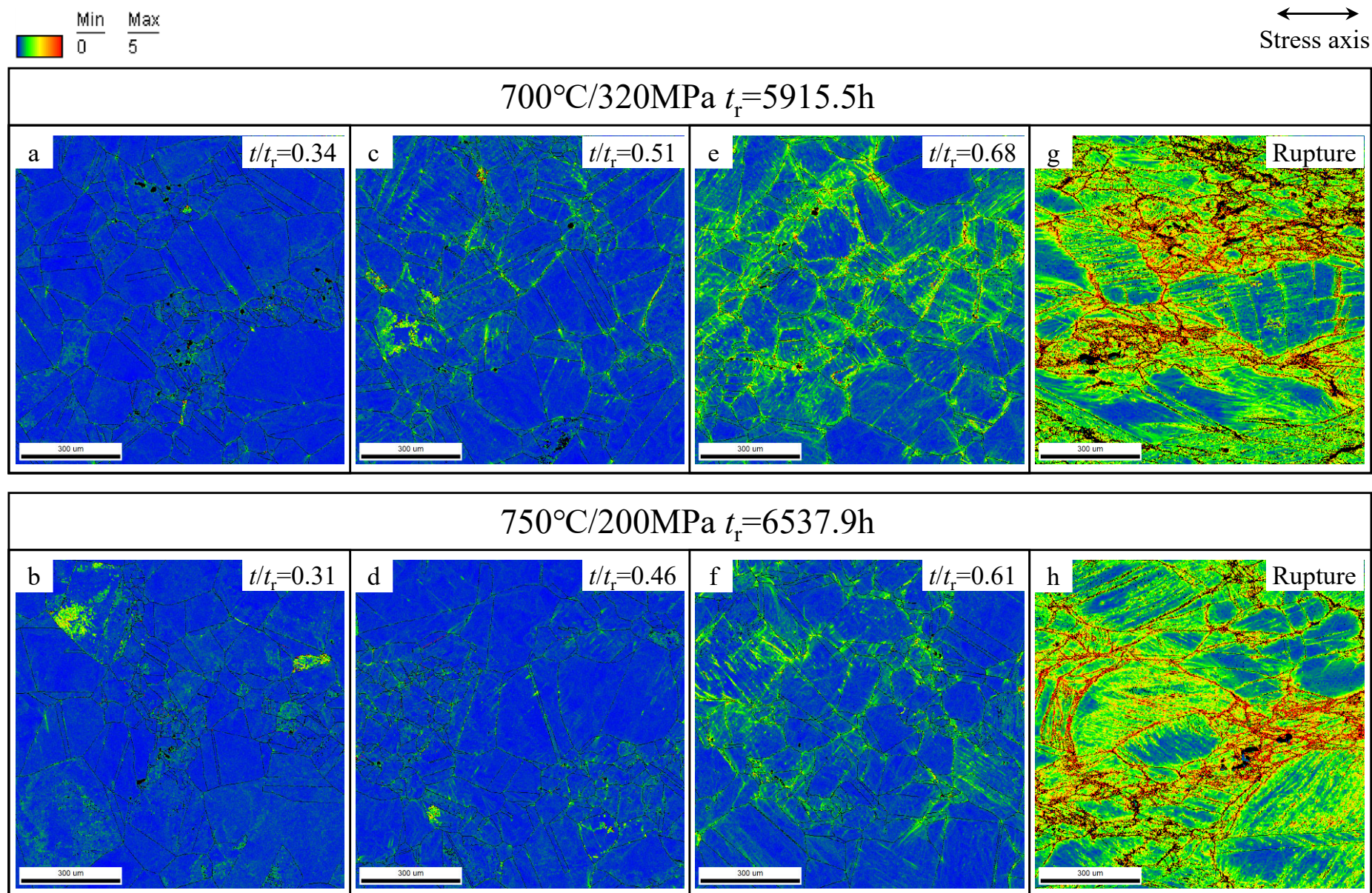


図 4.5 クリープ中断および破断材の平行部におけるEBSD-KAM マップ:
(a,c,e,g) 700°C/320MPa $t_r=5915.5h$, (b,d,f,h) 750°C/200MPa $t_r=6537.9h$

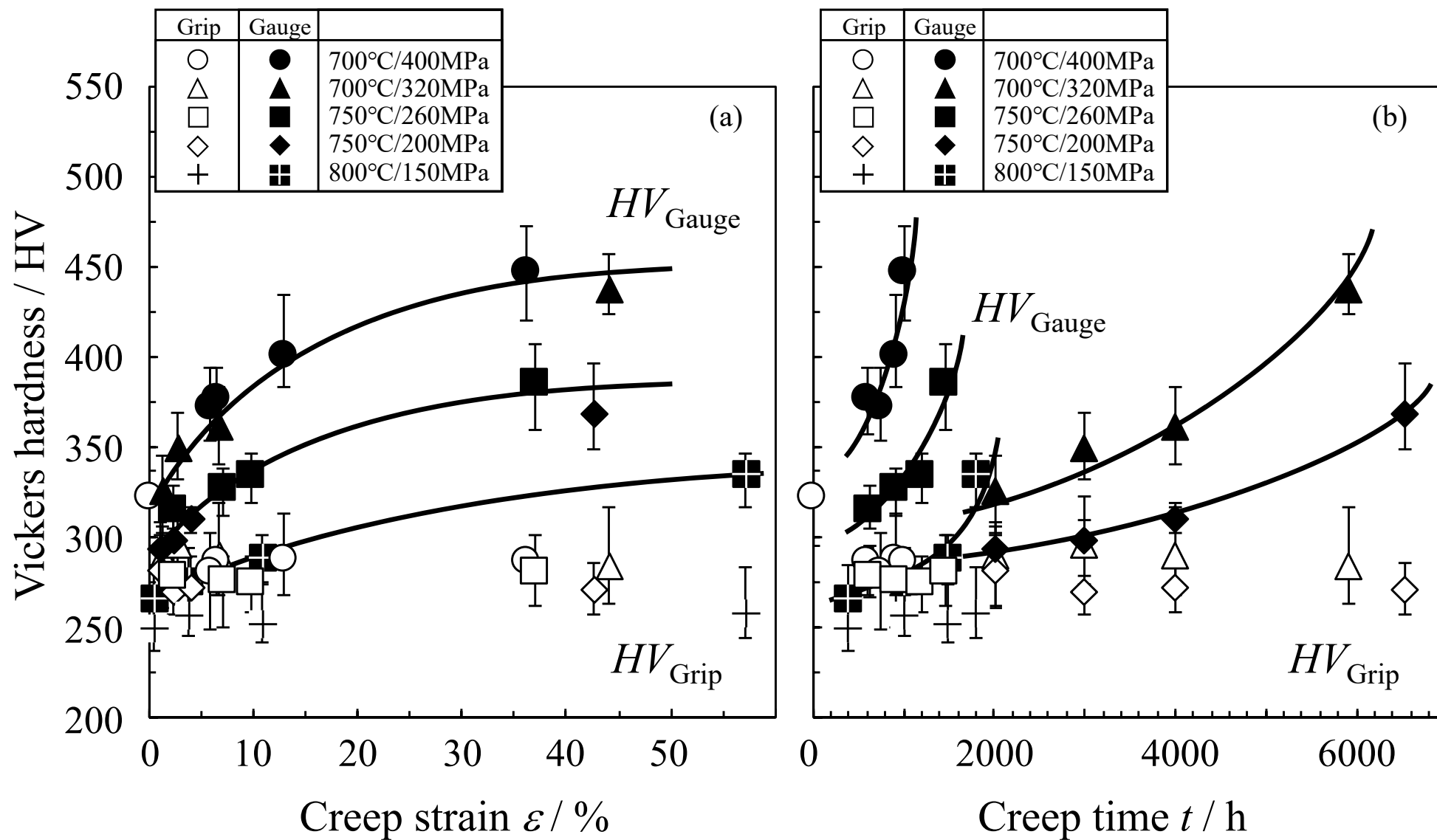


図 4.6 クリープ中断および破断材のねじ部および平行部のビッカース硬さ:

(a) 横軸クリープひずみ, (b) 横軸クリープ時間

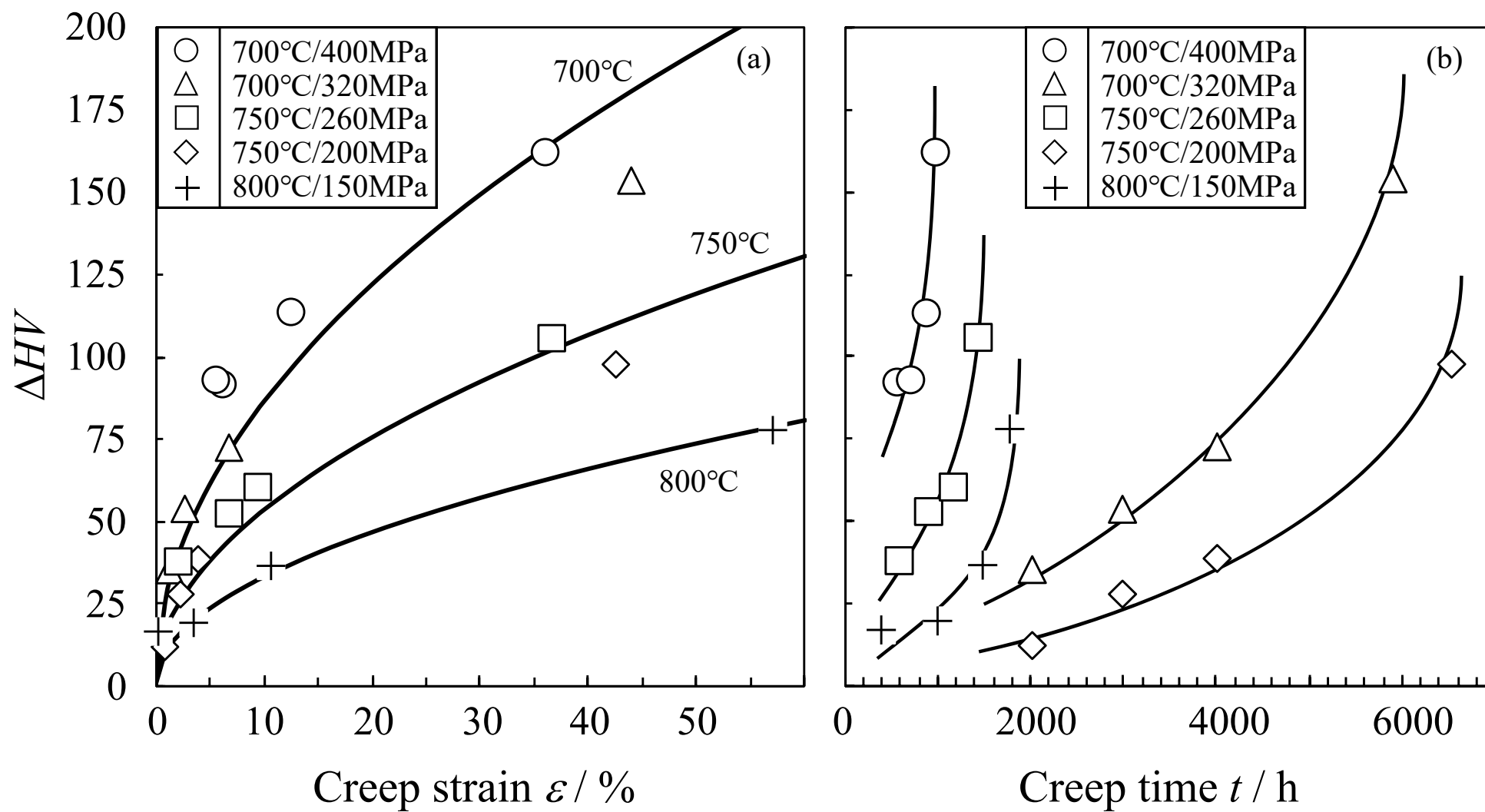


図 4.7 クリープ中断および破断材のねじ部と平行部の平均硬さ差 ΔHV :

(a) 横軸クリープひずみ, (b) 横軸クリープ時間

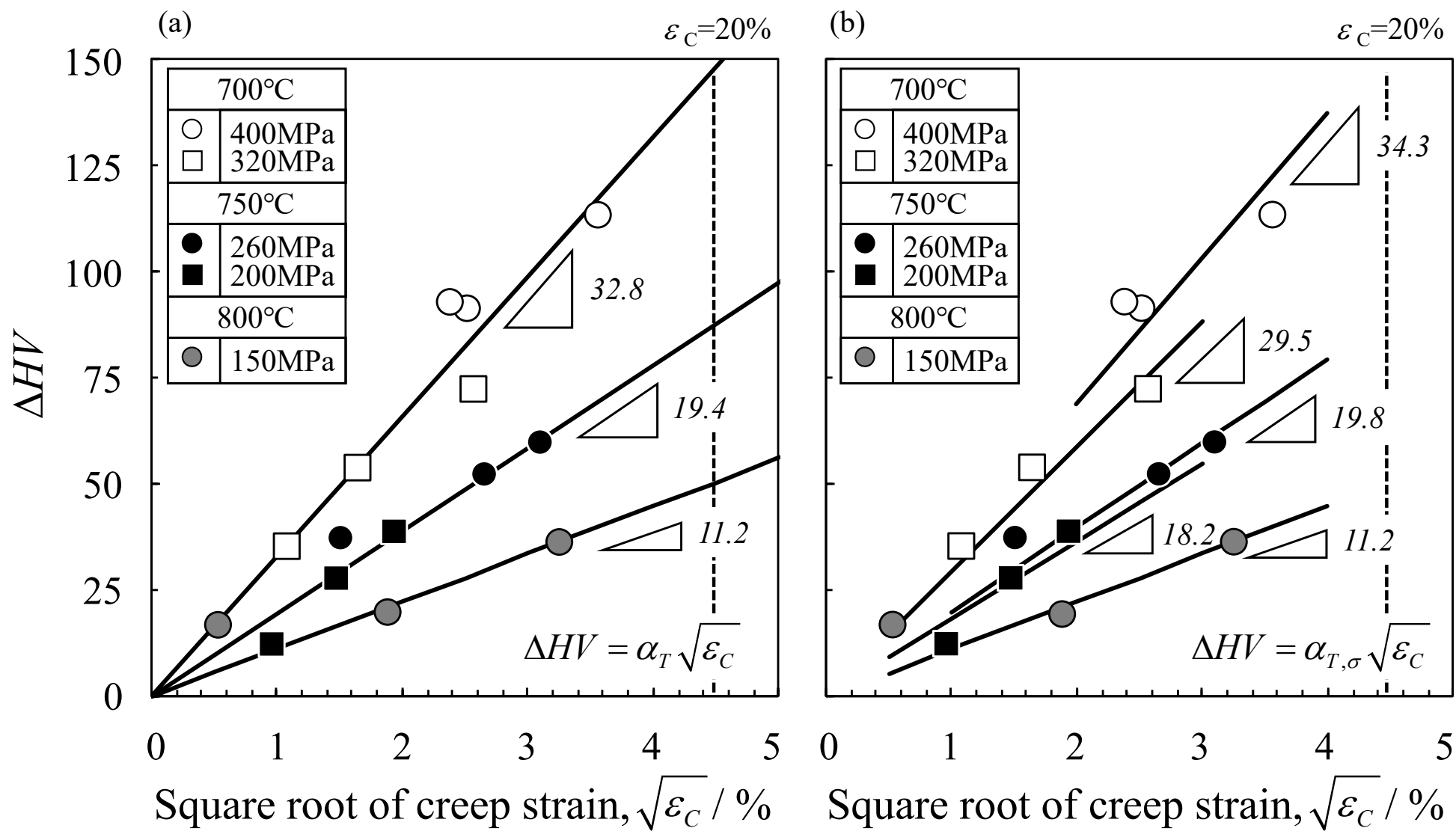


図 4.8 クリープ中断材のねじ部と平行部の平均硬さ差 ΔHV とクリープひずみ ε_C の1/2乗の関係:

(a) 試験温度ごと, (b) 試験温度および応力ごと

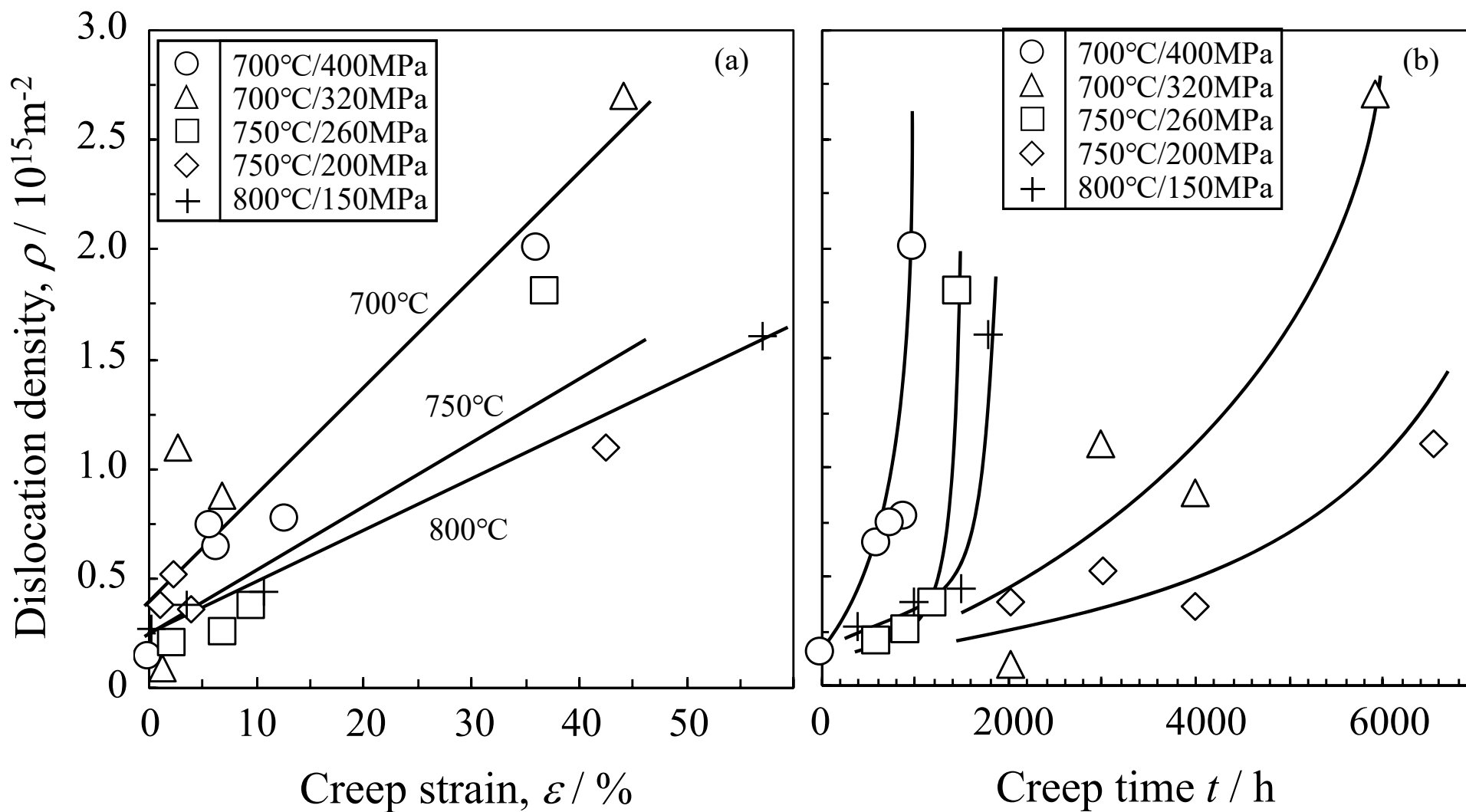


図 4.9 クリープ中断および破断材の平行部の転位密度 ρ とクリープひずみの関係

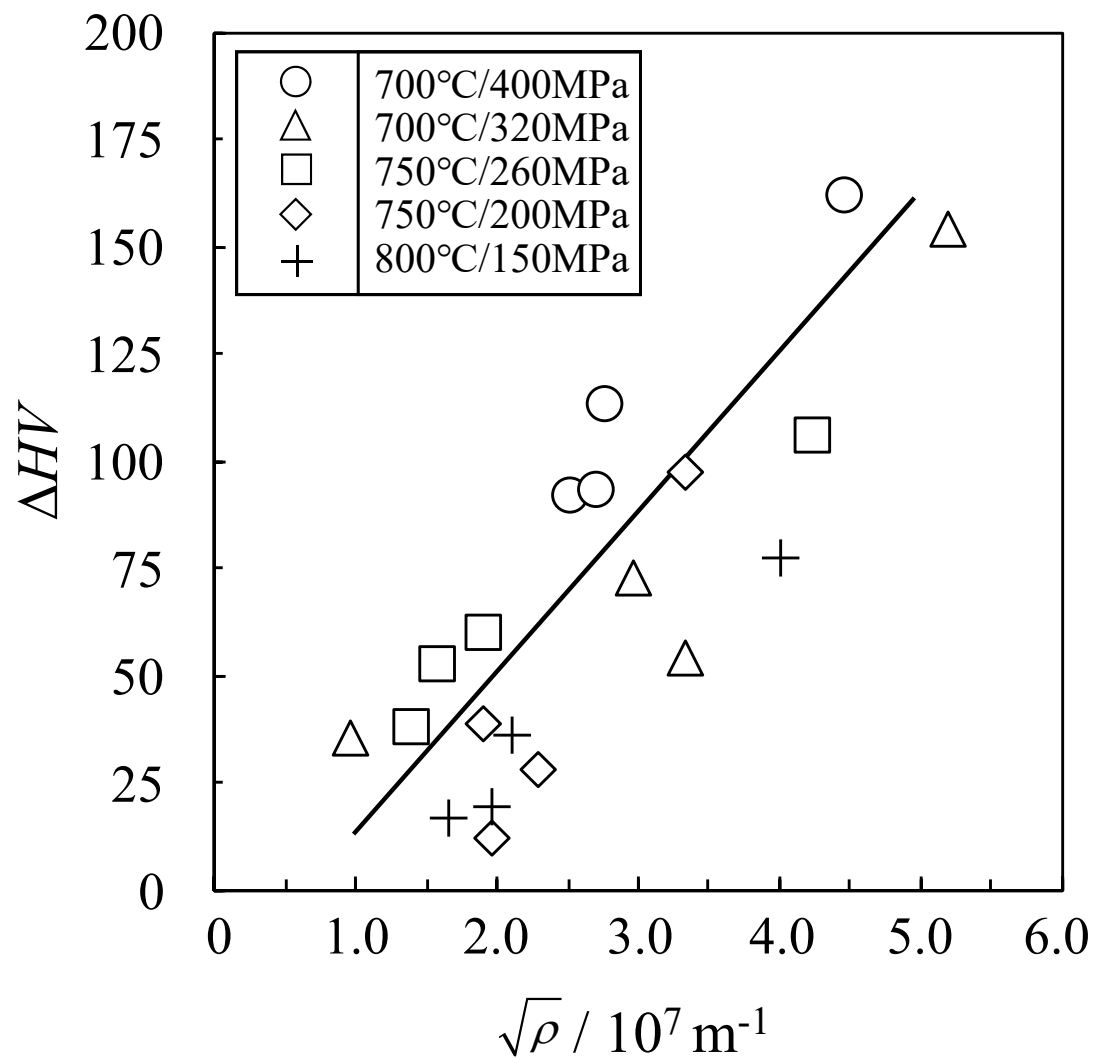


図 4.10 クリープ中断および破断材の硬さ増分 ΔHV と転位密度 ρ の1/2乗との関係

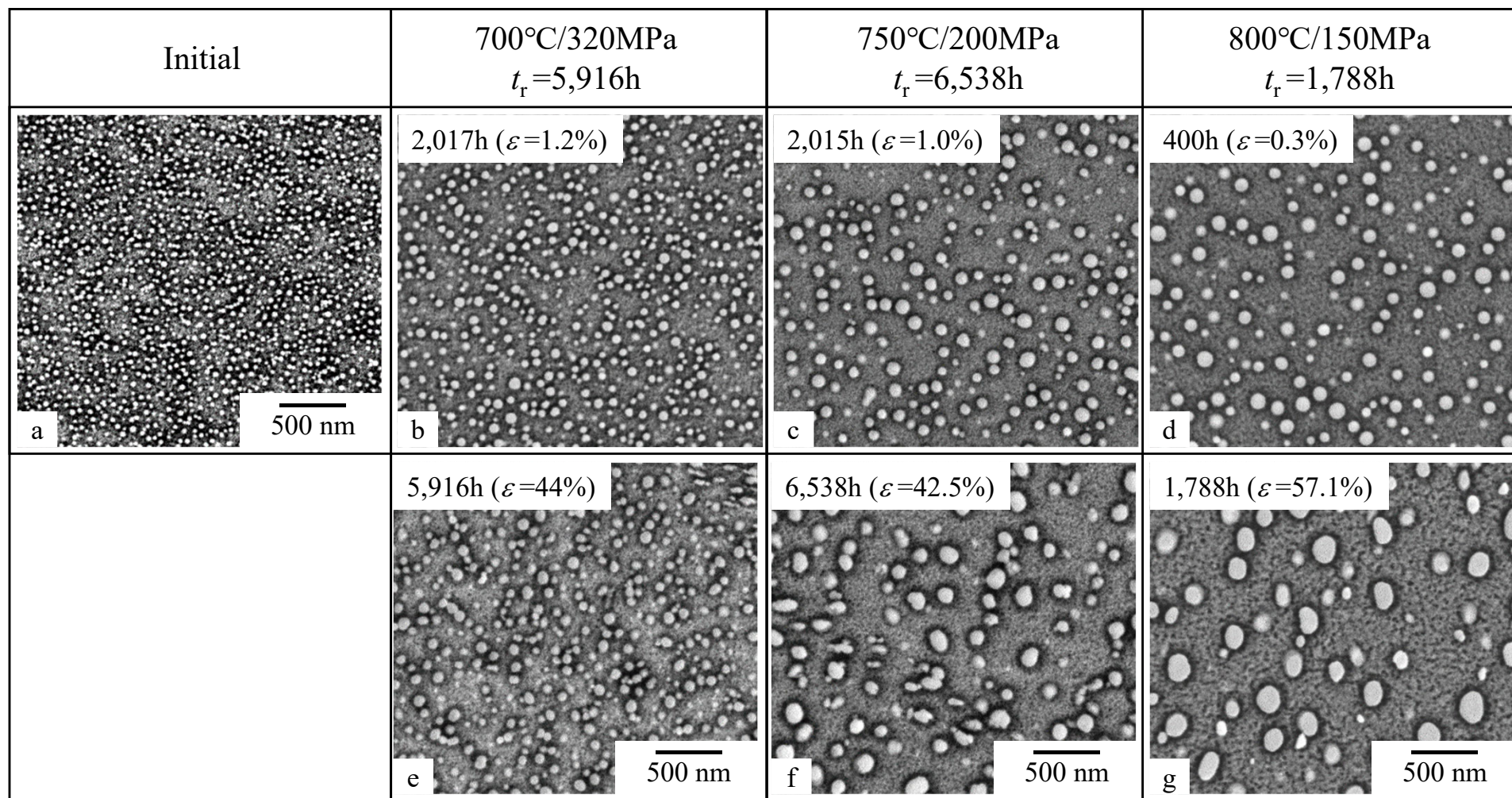


図 4. 11 初期(a)、クリープ中断材(b-d) および破断材(e-g) の平行部における FE-SEM反射電子像:

(b,e) 700°C/320MPa $t_r=5916h$, (c,f) 750°C/200MPa $t_r=6538h$, (d,g) 800°C/150MPa $t_r=1788h$

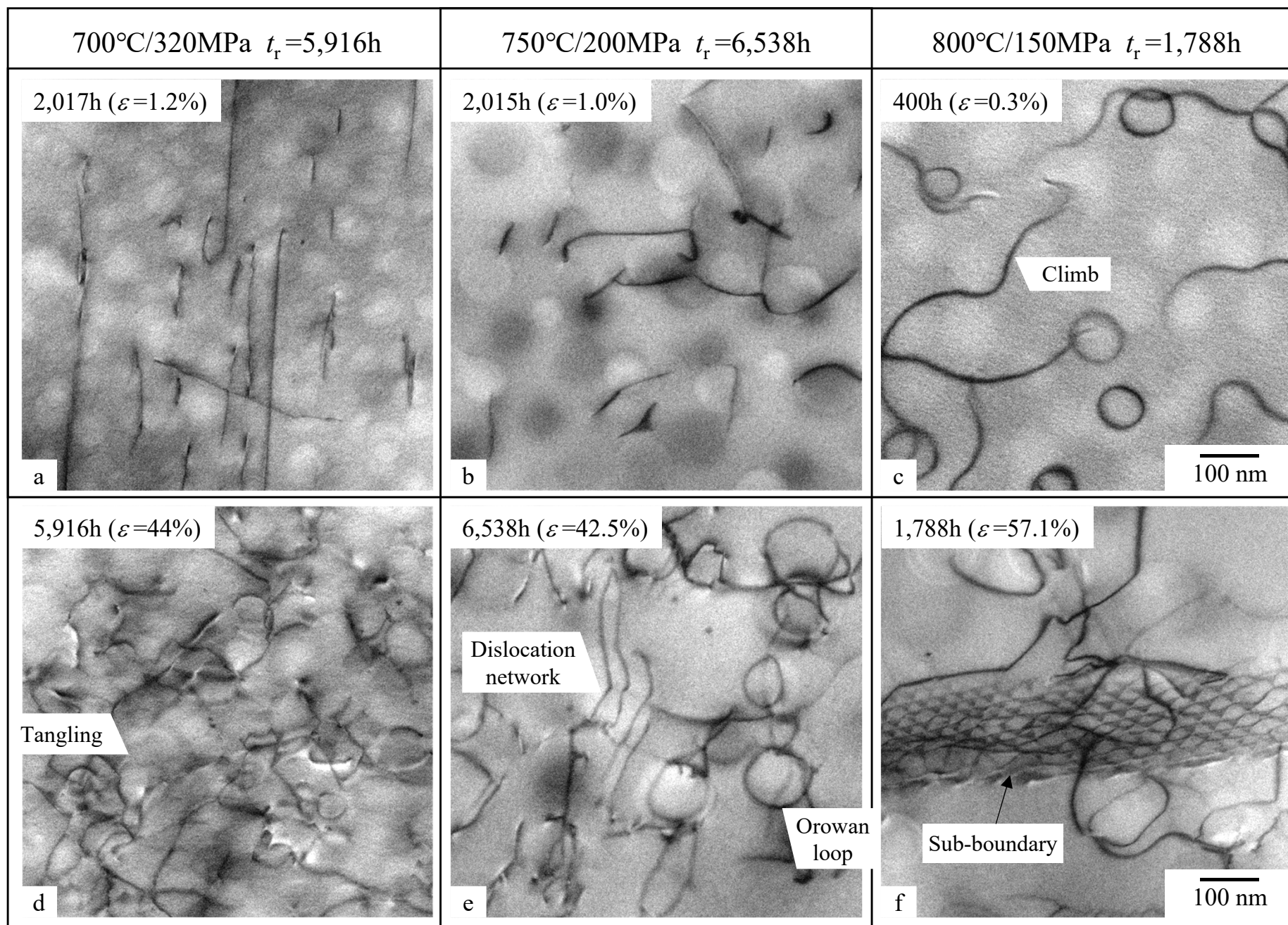


図 4. 12 クリープ中断材(a-c) および破断材(d-f) の平行部つば近傍の STEM 明視野像:
 (a,d) 700°C/320MPa $t_r=5916h$, (b,e) 750°C/200MPa $t_r=6538h$, (c,f) 800°C/150MPa $t_r=1788h$

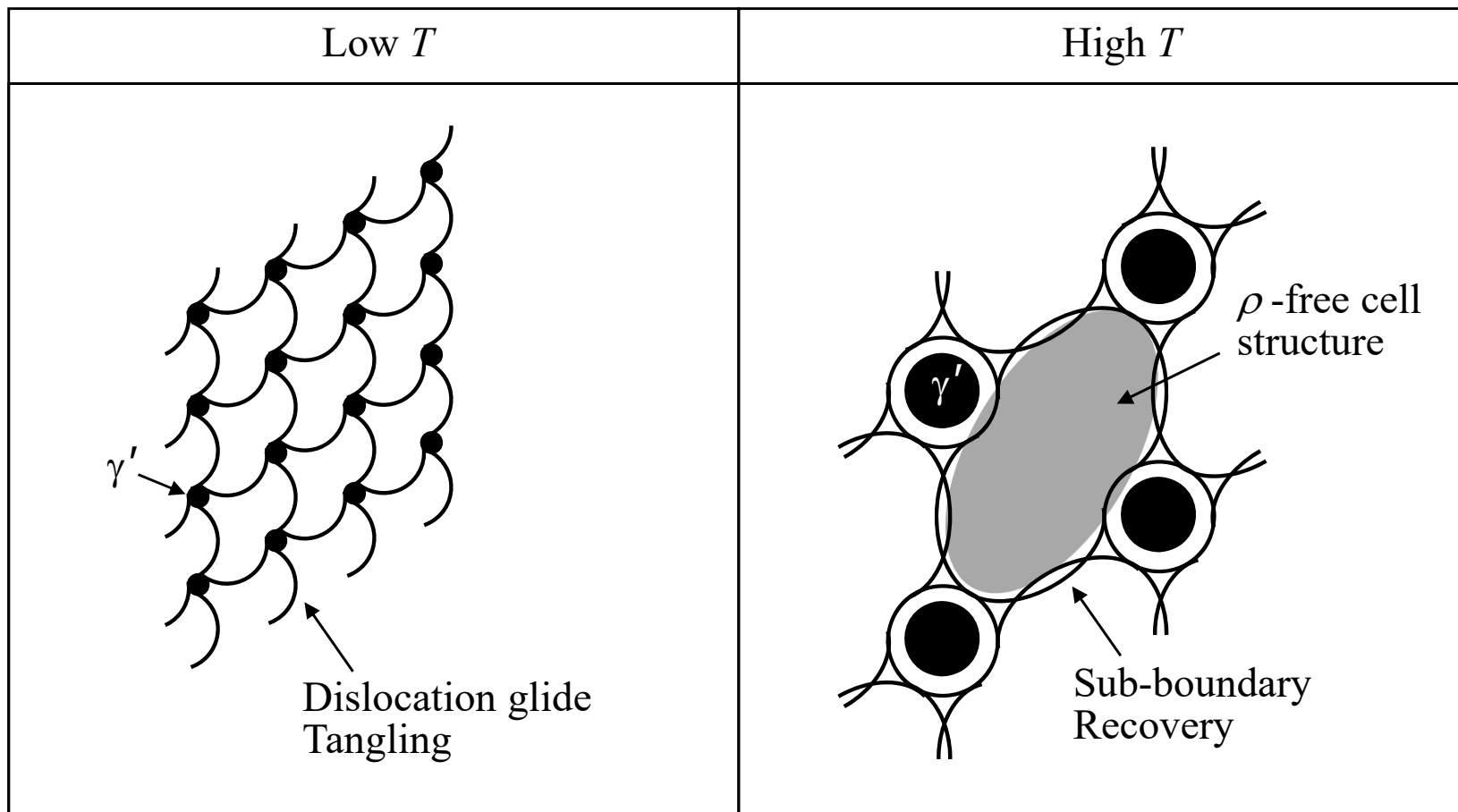


図 4.13 低温および高温における γ' 相の析出形態および転位分布

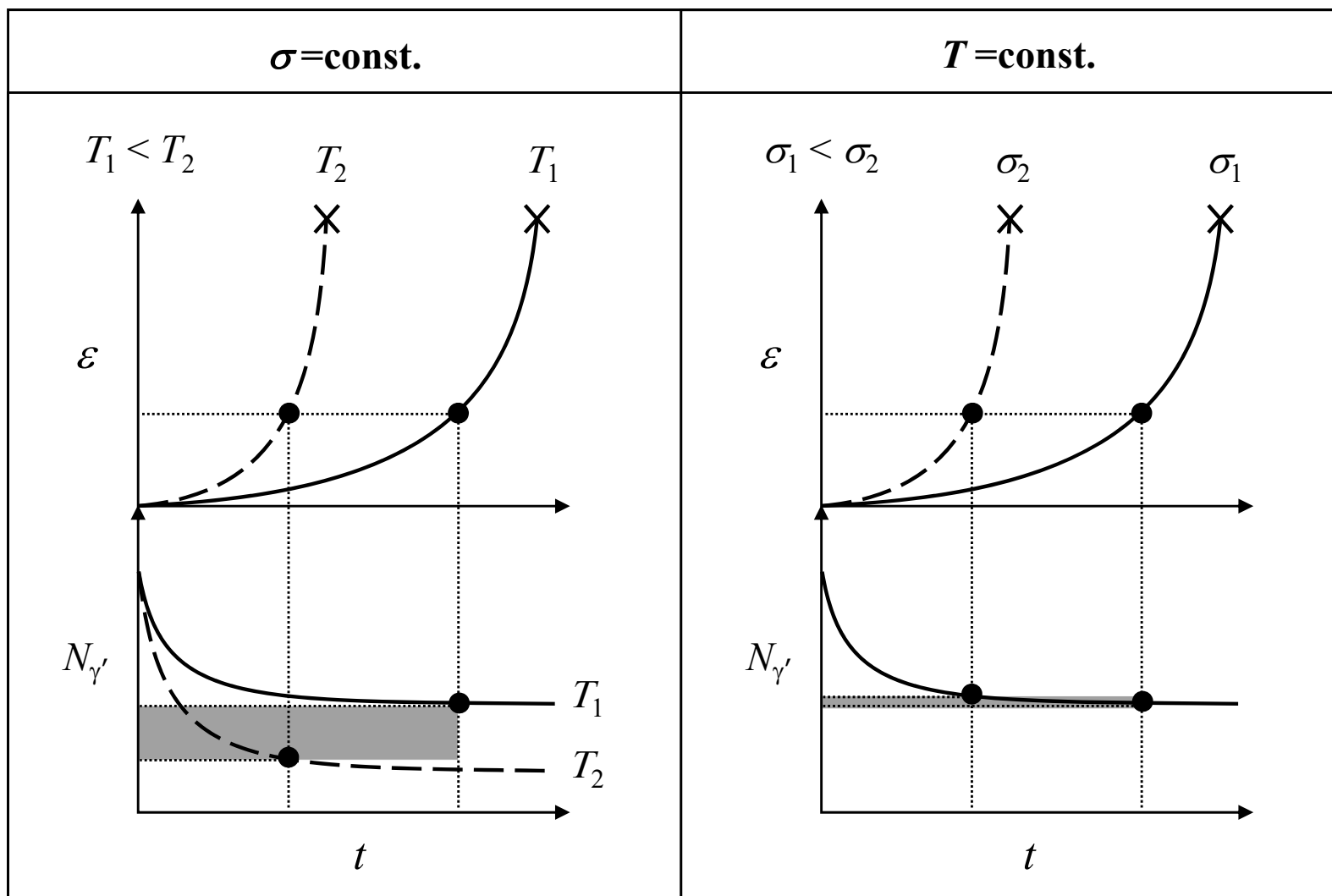


図 4. 14 温度および応力加速試験における同一クリープひずみ到達時の γ' 相析出密度 $N_{\gamma'}$ の違い

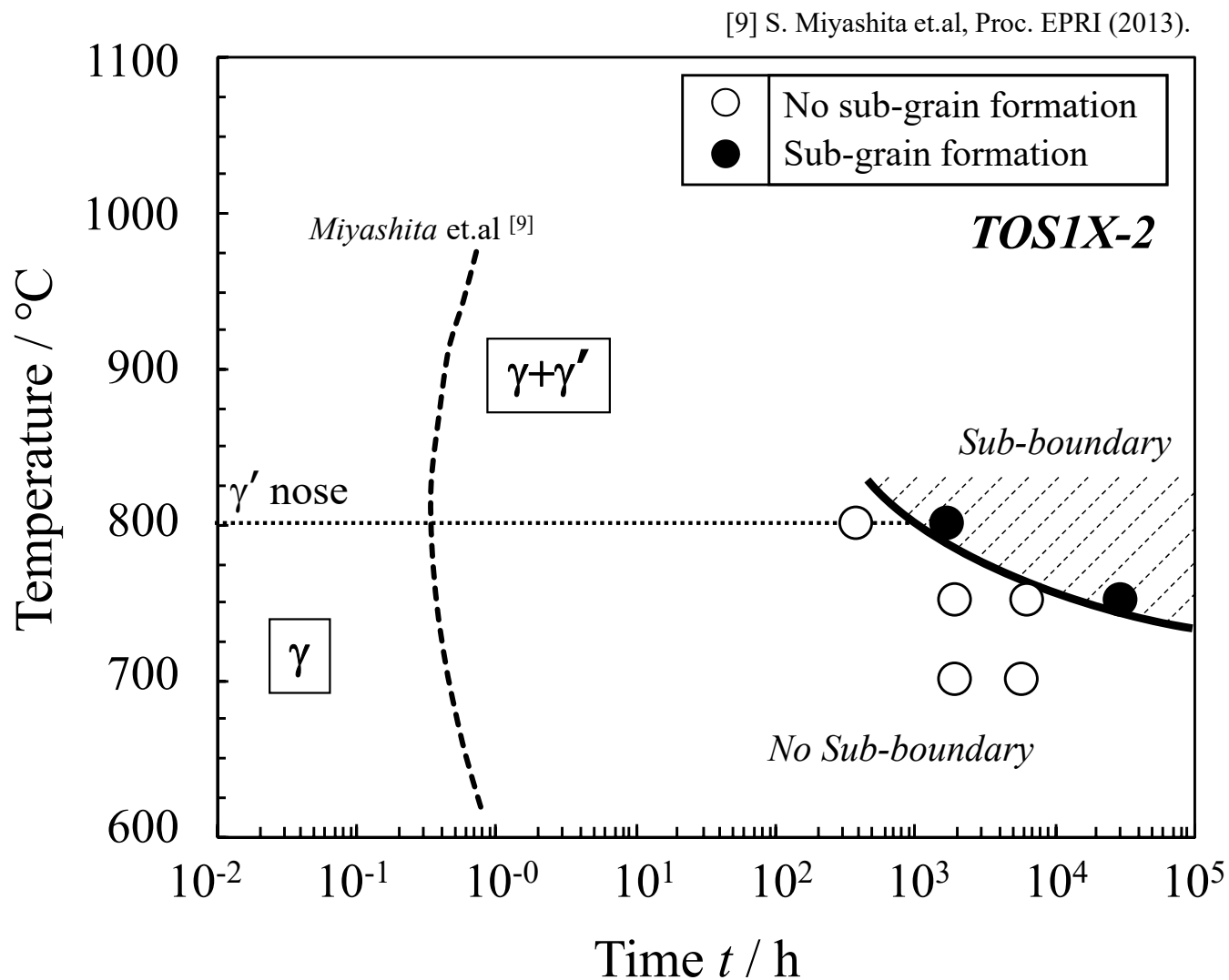


図 4. 15 *TOS1X-2* のTTP図上におけるクリープ試験にて確認されたサブバウンダリーの形成範囲

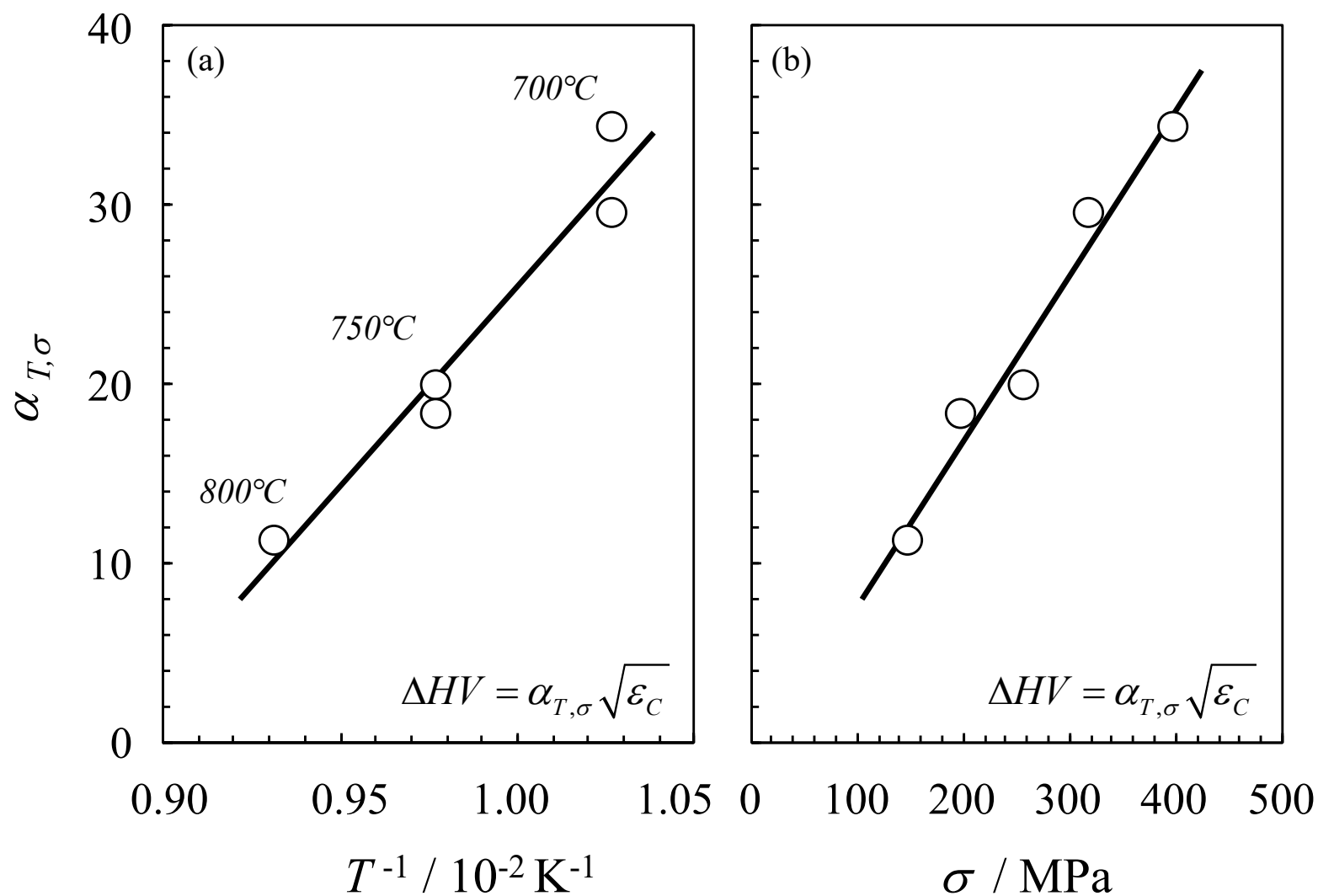


図 4.16 平均硬さ差 ΔHV とクリープひずみ ϵ_c の1/2乗の傾き $\alpha_{T,\sigma}$ の試験条件依存性:

(a) 温度依存性, (b) 応力依存性

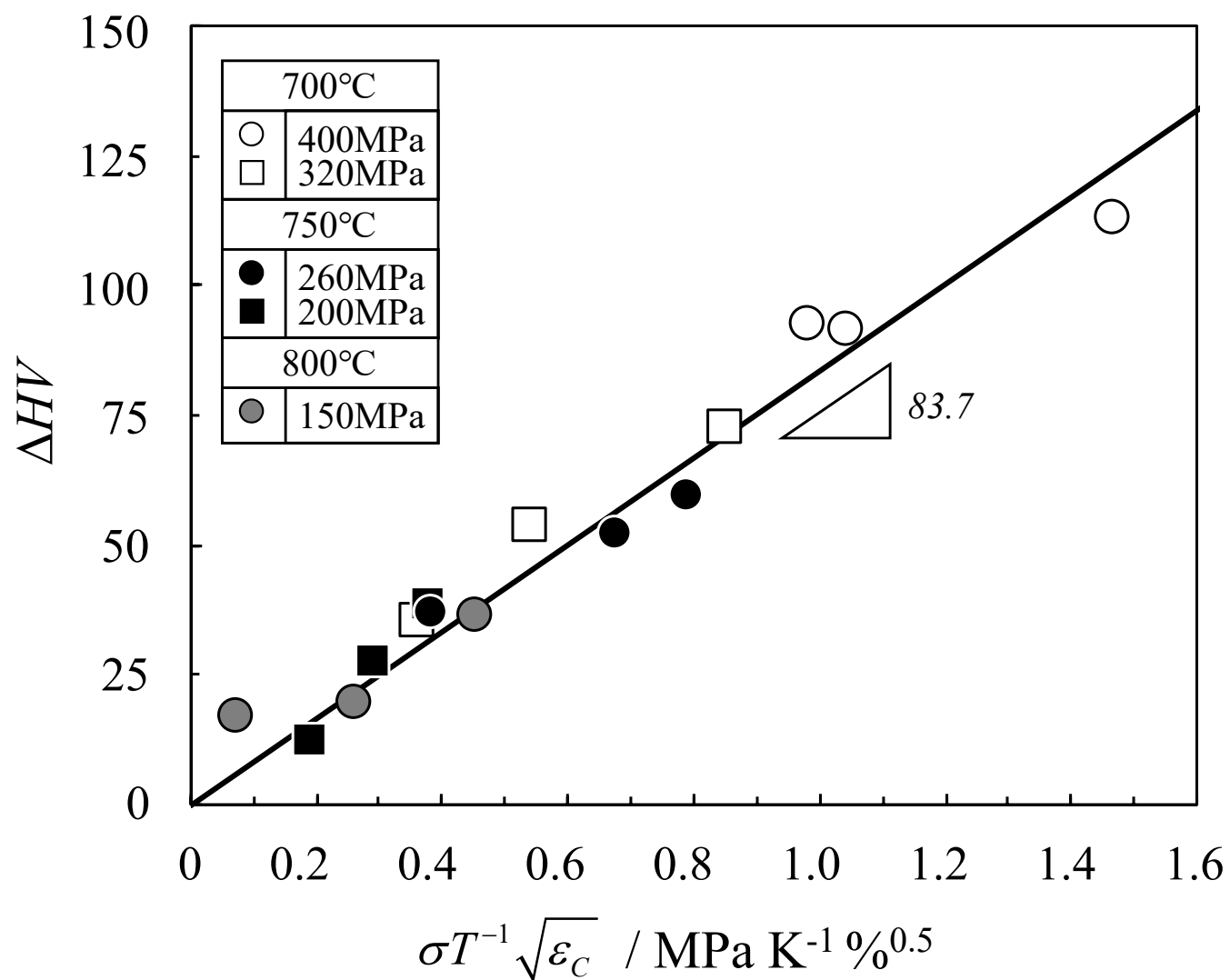


図 4. 17 平均硬さ差 ΔHV と、試験温度 T および応力 σ の影響を加味した
クリープひずみ ε_c との関係

第5章 応力時効材の硬さに及ぼす γ' 相の体積率の影響

5-1 緒言

前章まで、*TOS1X-2* 合金に対して長時間のクリープ挙動、クリープ損傷に伴う組織および硬さの変化、さらに硬さ変化に及ぼす温度や応力の影響について明らかにし、硬さ法によるクリープ損傷評価の具体的な方法を検討してきた。これまでに得た知見は *TOS1X-2* 合金に対して当てはまる事象であるが、他の析出強化型 Ni 基超合金に対しても同様の事象、また共通するクリープ損傷評価に資する法則性を見出すことができれば、より信頼性が高まるものとする。

析出強化型 Ni 基鍛造合金は、粒内に微細分散析出させる γ' -Ni₃(Al,Ti) 相の体積率を化学成分や熱処理法によって制御し、熱間加工性、溶接性や高温強度などの要求特性を満たすように合金設計されている[1]。また、本研究にて着目した硬さは、合金中のほとんどの体積を占める粒内の γ - γ' 2 相組織の初期状態および経年劣化後の状態に最も影響を受ける。現状は、異なる体積率を有する合金においてクリープ損傷と硬さの相関を求めることが可能か否か、硬さ法を適用することに際しての制約の有無が不明である。

そこで本章では、 γ' -Ni₃(Al,Ti) 相の体積率が異なる複数の析出強化型 Ni 基超合金における応力時効部の硬さ変化を評価し、硬さ変化に及ぼす γ' 相体積率の影響を明らかにする。その結果から、析出強化型 Ni 基超合金全般に対する、硬さ法によるクリープ損傷評価法の適用範囲や制約について検討する。

5-2 実験方法

5-2-1 供試材

本章にて評価する供試合金は、*TOS1X-2* 合金、*Alloy 617* 合金および *Alloy 520* 合金の3種類の析出強化型鍛造 Ni 基超合金である。各合金の公称化学成分と、 γ' 相体積率 $V_{\gamma'}$ を表 5.1 にて示す。以下に *Alloy 617* 合金および *Alloy 520* 合金の特徴と熱処理について述べる。

Alloy 617 は *TOS1X-2* と比較して Al+Ti 量が約 1/2 であり、 γ' 相体積率が低く、析出強化型鍛造 Ni 基超合金の中で最も低い強度の部類に入る[2]。図 5.1 に本合金の

TTP 図を示すが、本合金中の主な析出物は γ' 相であり、熱処理は溶体化処理のみを実施するため、高温にて使用中に、使用温度における平衡体積率の γ' 相が析出する[3]-[5]。供試材は、外径 110mm、肉厚 26.35mm の配管材である。熱処理は溶体化処理（1190℃/30min/WQ）のみを施した。

Alloy 520 は *TOS1X-2* と比較して Al および Ti をそれぞれ 2 倍以上含有し、粒内 γ' 相の体積率が約 32% であり、析出強化型鍛造 Ni 基超合金の中で最も高い部類である[6],[7]。図 5.2 に本合金の TTP 図を示すが、熱処理によって粒界に連続的な $M_{23}C_6$ 系炭化物を析出させ、粒内に γ' 相を析出させる[8]。また本合金は 850℃ をノーズとして σ 相が長時間側で析出すると報告されている[9]。しかし、850℃ よりも低温側では σ 相の著しい析出と、それに伴う脆化やクリープ強度の低下は報告されておらず[10]-[13]、ガスタービンの動翼等においてはメタル温度 700℃ 前後にて使用されている。供試材は、132mm×80mm の角棒ビレットである。熱処理は溶体化処理（1075℃/4h/OQ）および 2 段階時効（843℃/24h/AC→760℃/16h/AC）を施した[14]。

5-2-2 クリープ中断および破断試験

クリープ試験片形状は、第 2 章にて示した、図 2.1 の直径 6mm、標点間距離 30mm の平滑部と、切欠き底直径 6mm の切欠き部を有するコンビネーション試験片を採用した。*Alloy 617* のクリープ中断および破断試験は 750℃ にて 150MPa の条件にて実施した。*Alloy[®] 520* のクリープ中断および破断試験は 700℃ にて 550MPa と 480MPa、750℃ にて 350MPa と 310MPa の計 4 条件で実施した。それぞれの温度応力条件における寿命比の 0.2～0.9 にて中断した。

種々のクリープ中断および破断試験片について、各温度での単純時効に相当するねじ部、およびクリープ損傷を受けた平行部のビッカース硬さを測定した。測定における荷重は 5000gf、測定回数は 9 回、保持時間は 10sec とした。

5-2-3 X 線回折法による転位密度測定

クリープ損傷を受けた平行部に関しては、第 4 章にて示した、X 線回折法（XRD）による転位密度測定を実施した。X 線回折は、図 4.1 に示した通り各中断試験片の平行部中心、および破断試験片の破断部近傍を中心位置として、試験片を回転させなが

ら $\phi 6\text{mm}$ に相当する領域を測定した。転位密度は (111), (200), (220), (311), (222) の各結晶面から得た X 線プロファイルを用いて, (4.1)および(4.2)式より転位密度 ρ を計算した。

5-3 実験結果

5-3-1 Alloy 617合金のクリープおよび硬さ試験結果

表 5.2 に $750^{\circ}\text{C}/150\text{MPa}$ にて実施したクリープ中断および破断試験結果を示す。図 5.3 にクリープひずみ曲線を, 図 5.4 にクリープひずみ速度曲線を示す。クリープ曲線は, 寿命比 0.1 から 0.2 程度領域に遷移域が認められ, 最小クリープひずみ速度に達した後にひずみ速度が増加した。その後寿命比 0.8 付近から急激にひずみ速度が増加した。ひずみ速度が増加する領域 II が寿命のほとんどを占めることは *TOS1X-2* と類似するが, その範囲は *TOS1X-2* よりも狭く, 領域 I や領域 III の占める割合が相対的に大きかった。

表 5.2 および図 5.5 に, クリープ中断および破断材のねじ部および平行部のビッカース硬さをクリープひずみ ϵ および時間 t にて整理して示す。ねじ部の硬さは, 約 500h まで増加し, その後に微減した。一方, 平行部の硬さはクリープひずみおよび時間に伴い増加する傾向を示した。図 5.6 に, ねじ部と平行部の平均硬さの差 ΔHV を, クリープひずみ ϵ および時間 t で整理して示す。 ΔHV は, クリープひずみおよび時間の増加に伴い増加した。各試験温度の ΔHV とクリープひずみの関係については, *TOS1X-2*と同様に, 放物線則にて近似できた。

図 5.7 に, クリープ中断および破断材の平行部にて測定した転位密度 ρ と, クリープひずみ ϵ および時間 t との関係を示す。 ρ のクリープひずみおよび時間依存性は硬さと同様の傾向を示し, ひずみや時間の増加に伴い増加した。

5-3-2 Alloy 520合金のクリープおよび硬さ試験結果

表 5.3 に 700°C および 750°C の 4 条件にて実施したクリープ中断および破断試験結果を示す。各温度および応力における破断時間は, 1000~5000h 程度であった。図 5.8 にクリープひずみ曲線を, 図 5.9 にクリープひずみ速度曲線を示す。クリープひずみ速度は各条件ともに早期に低下し, 寿命比 0.1 の段階にて最小クリープひずみに達し

た．その後は，温度応力条件に伴うひずみ速度の差異はあるものの，いずれもひずみ速度が増加する領域Ⅱが寿命のほとんどを占め，*TOS1X-2*と類似のクリープ変形挙動を示した．

図 5.10 に，各温度の低応力側の条件である 700℃/480MPa, $t=3397\text{h}$ および 750℃/310MPa $t=4969\text{h}$ の中断材の平行部中央，および破断材の破断部近傍の光学顕微鏡組織を示す．寿命比 0.2～0.8 の範囲にて中断した中断材の結晶粒は，いずれも初期の等軸な形態を維持していた．破断材の結晶粒は，わずかに引張応力軸方向に伸長していた．また結晶粒界にはいずれもクリープによって生じたボイドが認められた．図 5.11 に，700℃/480MPa, $t=3397\text{h}$ および 750℃/310MPa $t=4969\text{h}$ の中断材の平行部中央，および破断材の破断部近傍の EBSD-KAM マップを示す．いずれの試験条件においても，寿命比 0.5 付近から，特に粒界付近において KAM 値の増加が認められた．

表 5.3 および図 5.12 に，クリープ中断および破断材のねじ部および平行部のビッカース硬さをクリープひずみ ϵ および時間 t にて整理して示す．ねじ部の硬さは，クリープひずみおよび時間の増加に伴う変化がほとんど認められなかった．一方，平行部の硬さはクリープひずみおよび時間に伴い増加する傾向を示し，低温試験条件であるほど高い値を示した．図 5.13 に，ねじ部と平行部の平均硬さの差 ΔHV を，横軸クリープひずみ ϵ および時間 t で整理して示す． ΔHV は，クリープひずみおよび時間の増加に伴い増加した．各試験温度の ΔHV とクリープひずみの関係には，散逸が認められるものの，温度ごとに放物線則にて近似した結果，*TOS1X-2* と類似の温度依存性を示した．

図 5.14 に，クリープ中断材のみの ΔHV と ϵ の 1/2 乗との関係を，試験温度ごとと，試験温度および試験応力ごとに直線近似して整理した結果を示す．試験温度にて整理した ΔHV は，クリープひずみ ϵ の 1/2 乗とはっきりとした直線関係は認められないが，傾きは高温試験条件ほど小さく，温度依存性を示した．一方，温度および応力ごとに ΔHV とクリープひずみの関係を直線近似し，得られた傾きに着目すると，同一温度における応力の違いによる傾きの変化は軽微であるが，低応力条件であるほど小さかった．

図 5.15 にクリープ中断材の ΔHV と $\sigma T^{-1} \epsilon^{1/2}$ の関係を示す． ΔHV と $\sigma T^{-1} \epsilon^{1/2}$

との間には、TOS1X-2 において認められた(4.4)式の通りの明瞭な直線関係は認められず散逸しているが、概ね比例関係が認められた。

図 5.16 に、クリープ中断および破断材の平行部にて測定した転位密度 ρ と、クリープひずみ ϵ および時間 t との関係を示す。 ρ のクリープひずみおよび時間依存性は硬さと同様の傾向を示し、ひずみや時間の増加に伴い増加した。

5-4 考察

5-4-1 クリープ変形挙動の合金間差

図 5.17 に Alloy 617 の 750°C/150MPa, $t_c=1931$ h 破断材, TOS1X-2 の 750°C/200MPa, $t_c=6538$ h 破断材および Alloy 520 の 750°C/310MPa, $t_c=4969$ h 破断材のクリープひずみ速度曲線を比較して示す。いずれの合金も、クリープひずみ速度は試験初期に低下し、寿命比が 0.1~0.2 において最小クリープひずみ速度に達した。その後、寿命比 0.9 程度までの広い時間範囲において、ひずみ速度が増加する領域 II が認められた。いずれの合金も領域 II が寿命の広い範囲を占めること、また本領域が寿命評価対象範囲であることは共通していると考えられる。

5-4-2 応力時効部の回復に及ぼす γ' 相体積率の影響

図 5.18 に Alloy 617, TOS1X-2 および Alloy 520 の初期組織, 750°C クリープ中断および破断材の粒内 FE-SEM 反射電子像を示す。Alloy 617 は、クリープの進行にともない粗大な γ' 相がわずかに粒内析出した。TOS1X-2 は、時効劣化初期に γ' 相が粗大化した。そして Alloy 520 は初期から破断まで γ' 相の粗大化や析出密度の低下がほとんど生じなかった。

図 5.19 に Alloy 617, TOS1X-2 および Alloy 520 の 750°C クリープ破断材の STEM 明視野像を示す。Alloy 617 は、 γ' 相の粒子配列に沿ってサブバウンダリーの形成が認められ、明瞭な回復組織を呈していた。TOS1X-2 は、 γ' 相の周辺にオロワンループと複数の転位が配列し、回復組織を形成しつつある様相が認められた。一方、Alloy 520 に認められる転位は、単独に運動しているものが多く、部分的に交差を生じているのみで、回復組織は形成していなかった。

図 5.20 に、3 合金の 750°C クリープ破断材の、中断および破断後の平行部にて測定

した転位密度 ρ とひずみの関係を示す。転位密度 ρ はいずれの合金もクリープひずみの増加に伴い増加するが、同一ひずみにおける転位密度は *Alloy 617*, *TOS1X-2*, *Alloy 520* の順に高く、 γ' 相体積率が高い合金ほど高かった。

以上の組織観察および転位密度測定結果から、 γ' 相体積率が低い合金においては、サブバウンダリーの形成と回復が顕著であると言える。

5-4-3 応力時効部の硬さに及ぼす γ' 相体積率の影響

図 5.21 に *Alloy 617* の 750°C/150MPa, $t_c=1931\text{h}$ 破断材, *TOS1X-2* の 750°C/200MPa, $t_c=6538\text{h}$ 破断材および *Alloy 520* の 750°C/310MPa, $t_c=4969\text{h}$ 破断材のねじ部および平行部のビッカース硬さを横軸クリープひずみ ϵ_c および時間 t にて整理して比較する。初期硬さは *Alloy 617*, *TOS1X-2*, *Alloy 520* の順に高く、 γ' 相体積率が高い合金ほど高かった。*Alloy 617* の単純時効部の硬さは、初期に増加したが、これは時効劣化初期に γ' 相が析出し、強化されたためであると考えられる。一方、*TOS1X-2* の単純時効部の硬さは、時効劣化初期に γ' 相が粗大化するため、軟化する。そして *Alloy 520* の単純時効部の硬さはほとんど変化しないが、これは試験中に γ' 相の粗大化や析出密度の低下がほとんど生じなかったためであると考えられる。一方、いずれの合金も、応力時効部は単純時効部に比べて高い値を示し、クリープひずみや時間と共に増加する傾向にあった。

図 5.22 に 3 合金の 750°Cにおけるクリープ試験によって得られた硬化分 ΔHV のクリープひずみに伴う変化を示す。同一クリープひずみにおける ΔHV は *Alloy 520* および *TOS1X-2* が比較的大きく、*Alloy 617* は比較的小さかった。

図 5.23 に *Alloy 617*, *TOS1X-2* および *Alloy 520* の初期における硬さ HV_0 と、クリープ中断材においてクリープひずみが 10% 生じる際の応力時効部の硬さ $HV_{C,\epsilon=10\%}$ を、各合金の γ' 相体積率にて整理して示す。なお、図中には Anand ら[15] が求めた純 Ni の硬さおよび Lapin ら[16] が求めた鋳造合金 *CMSX-4* の硬さも参考に示す。まず初期組織の硬さに及ぼす γ' 相体積率の影響について検討する。析出物による分散強化におけるオロワン応力は式(3.2)にて与えられる。平均粒子間距離 $\bar{\lambda}$ は、粒子の平均直径 $\bar{d}$ と体積分率 V_f から正方配列近似により式(5.1)にて求まる[17],[18] :

$$\bar{\lambda} = \sqrt{\frac{\pi}{6V_{\gamma'}}} \bar{d} \quad (5.1)$$

式(3.2)に式(5.1)を代入すると、オロワン応力は以下の式にて与えられる。

$$\tau_{or} = \frac{Gb}{\bar{d}} \sqrt{\frac{6V_{\gamma'}}{\pi}} \quad (5.2)$$

すなわち、ビッカース硬さが粒内のオロワン応力に比例すると仮定すると、硬さは体積率 $V_{\gamma'}$ の 1/2 乗に比例すると考えられる。図中の結果はいずれも実用合金の硬さであるため、固溶強化の影響や、体積率が大きい場合における γ' 相の Cutting を生じる場合の影響など、その他の強化機構や変形機構の議論は必要であると考えられるが[16], *Alloy 617*, *TOSIX-2* および *Alloy 520* の初期硬さ HV_0 と、Anand らや Lapin らが異なる体積率を有する材料に関して求めた初期硬さは、体積率 $V_{\gamma'}$ の 1/2 乗にて概ね整理可能であった。

次に応力時効部の硬さに及ぼす γ' 相体積率の影響について検討する。応力時効部の硬さも、粒内 γ' 相の分散強化機構が働くことから、初期硬さと同様に体積率 $V_{\gamma'}$ の 1/2 乗にて整理され则认为られる。ここにクリープ変形に伴う硬化分が加わるが、体積率 $V_{\gamma'}$ が低い領域においては硬化分が少なかった。これは前項にて示したように、体積率が低い場合はサブバウンダリーの形成と回復が生じ、転位密度が減少するためである。一方、体積率が高い場合は回復が生じにくく、組織中の転位密度が維持されるため、一定の硬化分が得られたと考慮られる。

5-4-4 硬さによるクリープ損傷評価に適した γ' 相体積率の範囲

測定誤差やばらつきを生じる硬さ計測の性質上、クリープ損傷評価の実用上の観点からは、一定ひずみを生じた際における硬化分が大きい場合ほど評価しやすい。すなわち、体積率が低く、回復による軟化が著しい高温にて使用される場合は、硬化分が小さく計測結果が誤差範囲内に収まってしまい、評価できない可能性があると考えられる。

図 5.24 に、本研究および山崎ら[5]によって確認された *Alloy 617* のクリープ試験におけるサブバウンダリーの形成範囲を、本合金の γ' 相の析出に対する TTP 図上に重ねて示す[2]。サブバウンダリーの形成は、 γ' 相のノーズ温度である 750°C 以上、10³h 以上の領域において形成が確認された。*Alloy 617* の使用温度として有望な 700°C においては、少なくとも 10³h 付近までサブバウンダリーの形成は認められないが、10⁵h 付近においては形成する可能性が高いと言える。したがって、*Alloy 617* の場合は、実機使用条件において回復による軟化が生じ、硬化分が小さく硬さによる評価が困難である可能性が高い。

一方、体積率が高い場合は比較的、硬さによるクリープ損傷評価が容易であり、析出強化型鍛造 Ni 基超合金の体積率範囲である 40% 程度までの合金に対して有効な手段となると考えられる。一方、体積率が 50% を超える鋳造合金に対しての有効性は、クリープ変形機構や室温における強化機構が鍛造合金と異なることから、別途研究が必要であると考えられる。

5-5 結言

本章では、複数の析出強化型 Ni 基超合金を用い、応力時効部の硬さ変化に及ぼす γ' 相体積率の影響を明らかにした。その結果から、析出強化型 Ni 基超合金全般に対する、硬さ法によるクリープ損傷評価法の適用範囲や制約について検討し、以下の結論を得た：

- 1) *Alloy 617*, *TOS1X-2* および *Alloy 520* 合金の 750°C におけるクリープに伴う硬化分 ΔHV は、いずれもクリープひずみの増加に伴い放物線的に増加した。同一ひずみにおける ΔHV は、 γ' 相体積率が低い *Alloy 617* 合金において小さかった。
- 2) γ' 相体積率が低い場合は、750°C のクリープ試験において γ' 相の粒子配列に沿ったサブバウンダリーの形成が認められ、クリープ変形後の回復による転位の減少が顕著であったと考えられる。
- 3) 各合金の初期硬さとクリープ変形後の硬さは、分散強化機構に基づき、 γ' 相体積率の 1/2 乗に比例すると考えられる。
- 4) γ' 相体積率が低い合金を回復が顕著な高温にて使用する場合は、硬化分が測定誤差範囲に収まるほど小さく、硬さによる損傷評価が困難となる可能性がある。
- 5) 体積率が十数%以上である合金の場合は、硬さによるクリープ損傷評価が容易であり、鍛造合金の体積率範囲である 40%程度までの合金に対して有効な手段となると考えられる。

参考文献

- [1] M.J. Donachie, S.J. Donachie, "Superalloys A Technical Guide, Second Edition", ASM International.
- [2] Q. Wu, H. Song, R. W. Swindeman, J. P. Shingledecker and V. K. Vasudevan, "Microstructure of long-term aged IN617 Ni-base superalloy", *Metallurgical and Materials Transaction A*, Vol.39, (2008), pp.2569-2585.
- [3] F. Masuyama, K. Ishiyama and T. Yamaguchi, "Creep degradation assessment of Ni-based alloys by hardness method", *Proceedings of 8th International Conference of Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants (EPRI 2016)*, ed. by J. Parker et al., ASM International, Ohio (2016), pp.137-148.
- [4] F. Masuyama, K. Ishiyama and T. Yamaguchi, "Life assessment and diagnose by hardness response to creep degradation of Alloy 617 and HR6W", *Proceedings of 42nd MPA Seminar*, Stuttgart, Germany, (2016).
- [5] S. Yamasaki, M. Mitsuhashi and H. Nakashima, "Deformation microstructure and fracture behavior in creep-exposed Alloy 617", *Materials Transactions*, Vol.58, No.3 (2017), pp.442-449.
- [6] R.C. Reed, "The Superalloys: Fundamentals and Applications", Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [7] Y. Yamaguchi, M. Abe, R. Tajima and Y. Terada, "Microstructure Evolution during Isothermal Aging for Wrought Nickel-Based Superalloy *Alloy 520*", *Materials Transactions*, Vol.61, No.8 (2020), pp.1689-1697.
- [8] S. Xu, J.I. Dickson and A.K. Koul, "Grain Growth and Carbide Precipitation in Superalloy, *ALLOY 520*", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.29A (1998), pp.2687-2695.
- [9] 薄田寛, 作本嘉郎, 西田隆, 辻一郎, 河合久孝, "ガスタービン翼用超耐熱合金の長時間加熱による強度および組織の変化", *三菱重工技報*, Vol.9, No.1 (1972), pp.102-111.
- [10] 生沼駿, 齊藤大蔵, 吉岡洋明, "Ni 基超合金 *Alloy520* の長時間組織安定性と機械的性質", *日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告*, Vol.53, No.2 (2012),

1767, pp.123-132.

- [11] 生沼駿, 齊藤大蔵, 吉岡洋明, "Ni 基超合金の機械的性質に及ぼす σ 相析出の影響", 日本鉄鋼協会第 163 回秋季講演大会, Vol.25 (2012), No.217.
- [12] 生沼駿, 藤田敏之, 齊藤大蔵, 吉岡洋明, " γ' 析出強化型 Ni 基超合金における σ 相の析出とクリープ強度への影響", 日本鉄鋼協会第 162 回秋季講演大会, Vol.24 (2011), No.329.
- [13] 生沼駿, 藤田敏之, 齊藤大蔵, 吉岡洋明, "Ni-19Cr-12Co-6Mo-2Al-3Ti-1W-0.05C-0.005B 合金の組織に及ぼす熱処理の影響", 日本鉄鋼協会第 161 回秋季講演大会, Vol.24 (2011), No.240.
- [14] 上原紀興, 松永健吉, "*Alloy 520* の高温特性に及ぼす熱処理の影響", 電気製鋼, Vol.49, No.4 (1978), pp.235-241.
- [15] J.S. Anand, "Nickel as an alternative automotive body materials", Journal of Mechanical Engineering and Sciences, Vol.2 (2012), pp.187-197.
- [16] J. Lapin, M. Gebura, O. Bajana, T. Pelachová and M. Nazmy, "Effect of size and volume fraction of cuboidal γ' precipitates on mechanical properties of single crystal nickel-based superalloy CMSX-4", Kovove Material, Vol.47, (2009), pp.129-138.
- [17] 奥山彫夢, 田中將己, 大橋鉄也, 森川龍哉, "第二相粒子が不均一に分散する合金の力学負荷応答に関するモデリングと結晶塑性解析", 鉄と鋼, Vol.105, No.2 (2019), pp.163-172.
- [18] F. Sui and R. Sandstrom, "Creep strength contribution due to precipitation hardening in copper-cobalt alloys", J. Mater. Sci, published online: 20 Sep. (2018).

表 5.1 供試合金の化学成分および γ' 相体積率

mass. %												
Alloy	Ni	C	Cr	Mo	Co	Al	Ti	Ta	Nb	W	B	V γ' Ref
<i>Alloy 617</i>	Bal.	0.1	22	9	12.5	1.1	0.3	-	-	-	-	4% [2]
<i>TOS1X-2</i>	Bal.	0.05	18	9	12.5	1.3	1.4	0.1	0.3	-	-	20% -
<i>Alloy 520</i>	Bal.	0.03	18.5	6.5	12.5	2.1	3.1	-	-	1.0	0.007	32% [6]

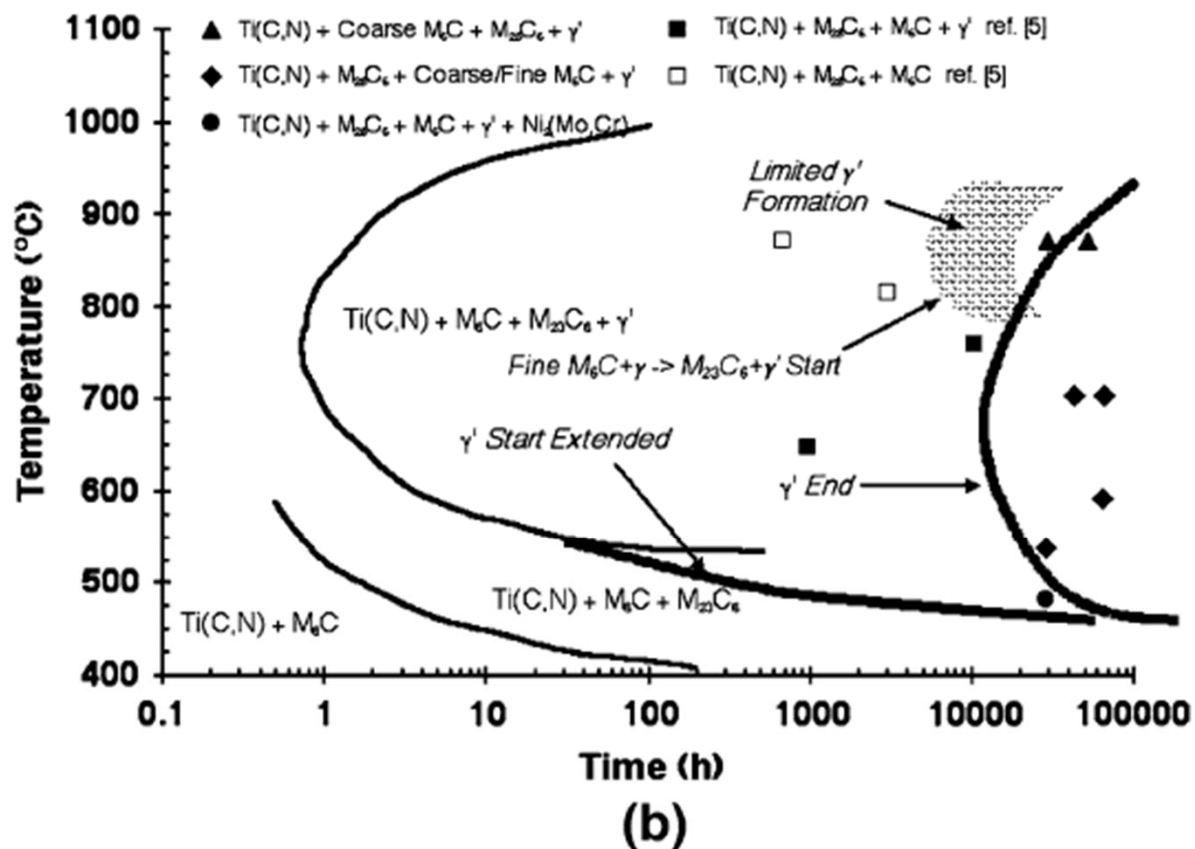


Fig. 17—TTT diagram for IN617: (a) constructed based on previous results^[2,16,31] and (b) proposed modification to the diagram based on the present results on long-term aged samples. Identified phases for each data point are included.

図 5.1 Alloy 617 の TTP 図^[2]

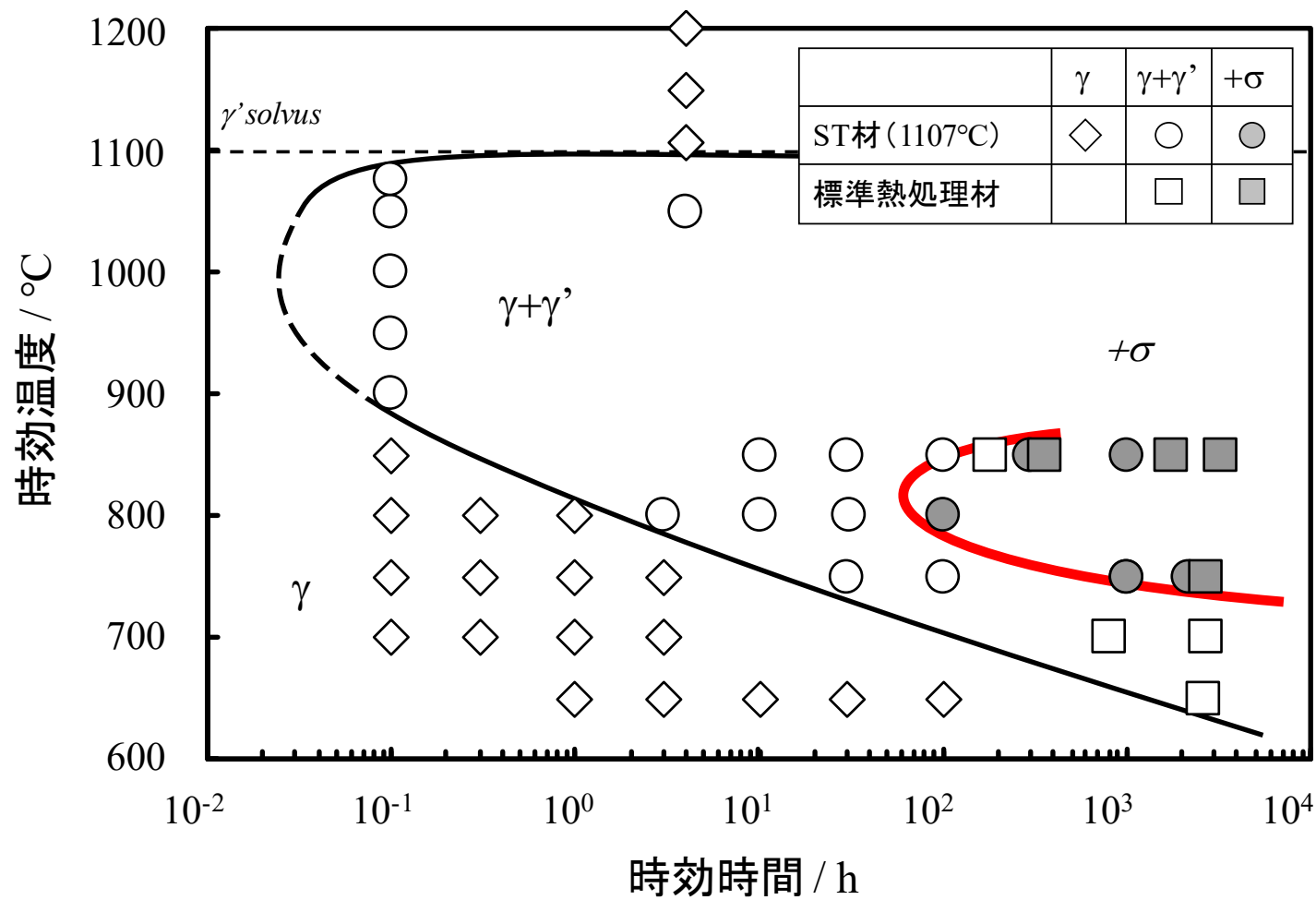


図 5.2 Udimet 520 の TTP 図^[11]

表 5.2 Alloy 617のクリープ試験条件および中断または破断後のねじ部および平行部のビッカース硬さ

Specimen	Creep Interrupt / Rupture Condition						Hardness, Grip /HV			Hardness, Gauge /HV			ΔHV
	Temp. (°C)	Stress (MPa)	Creep Time (h)	El., ε (%)	$\varepsilon/\varepsilon_r$	t/t_r	Ave.	Min.	Max.	Ave.	Min.	Max.	
Initial	-	-	-	-	-	-	197	188	210	-	-	-	-
617-X9	750	150	200	6.8	0.10	0.10	221	209	233	243	235	250	23
617-X10			500	10.5	0.15	0.26	222	215	229	248	233	257	26
617-X11			800	15.8	0.23	0.41	216	204	227	259	250	268	42
617-X12 (R)			1931	68.9	1.00	1.00	220	210	231	307	293	329	87

(R) : Ruptured

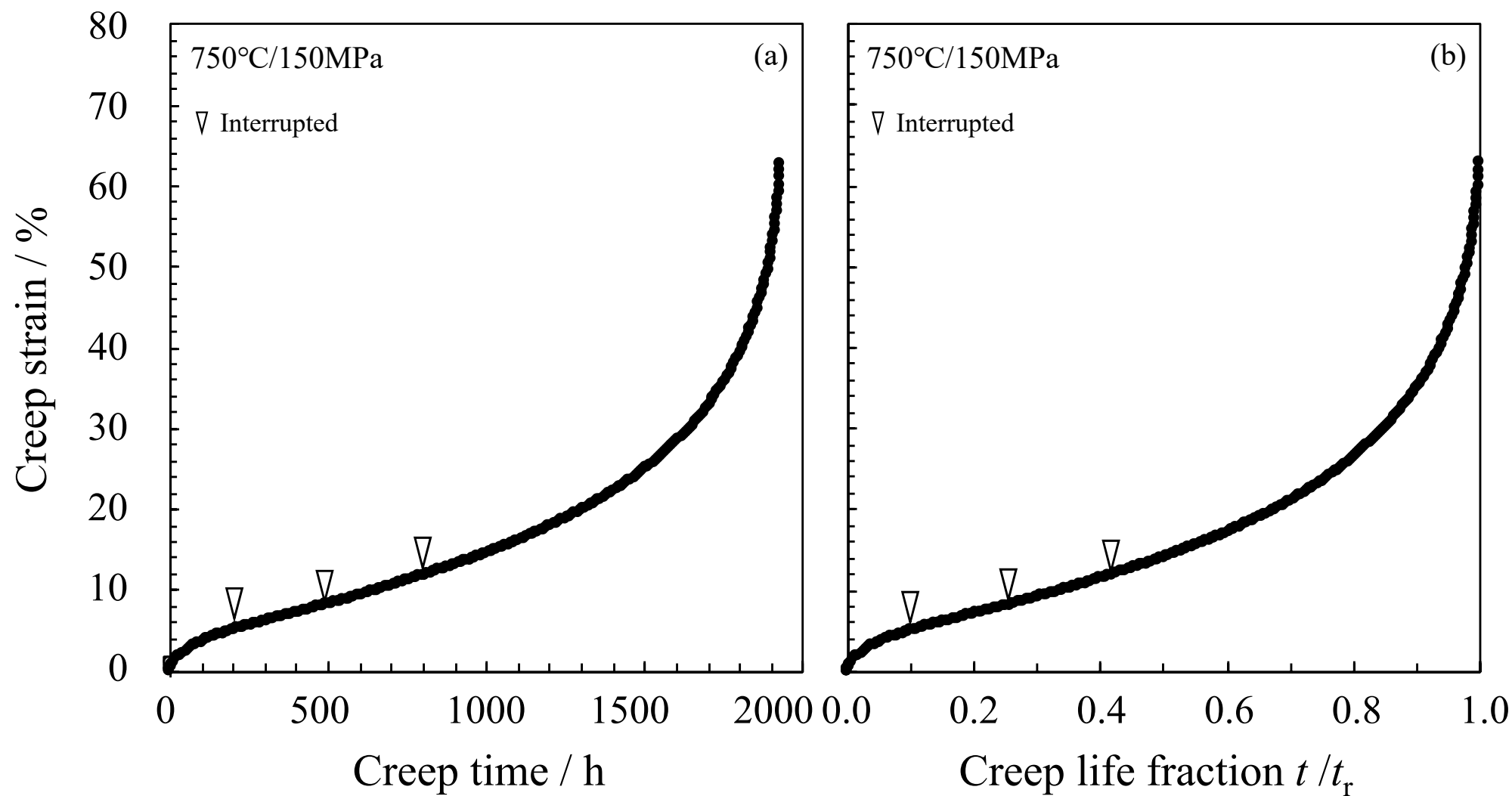


図 5.3 Alloy 617 のクリープひずみ曲線と中断時間: (a) 横軸クリープ時間, (b) 横軸クリープ寿命比

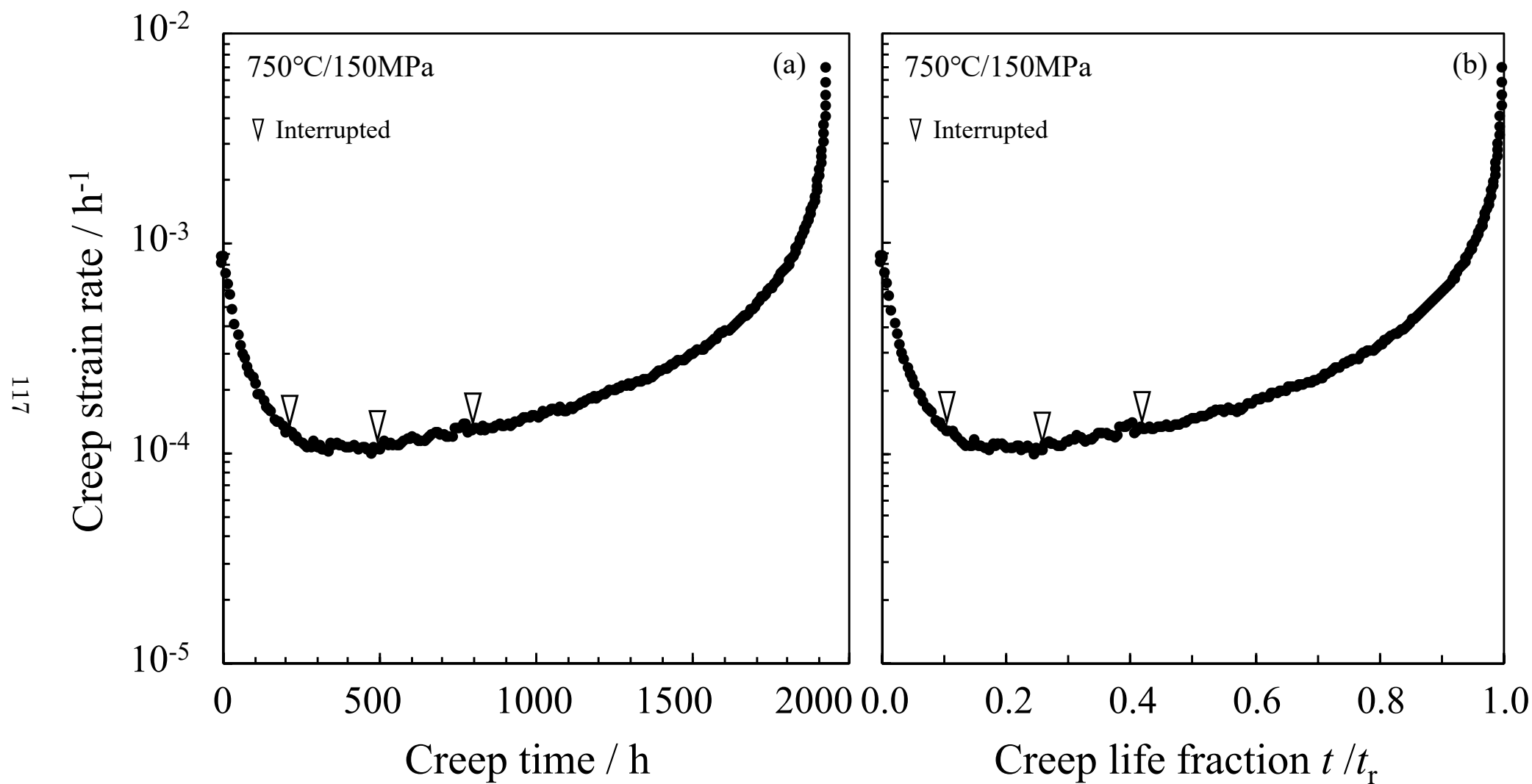


図 5. 4 *Alloy 617* のクリープひずみ速度曲線と中断時間: (a) 横軸クリープ時間, (b) 横軸クリープ寿命比

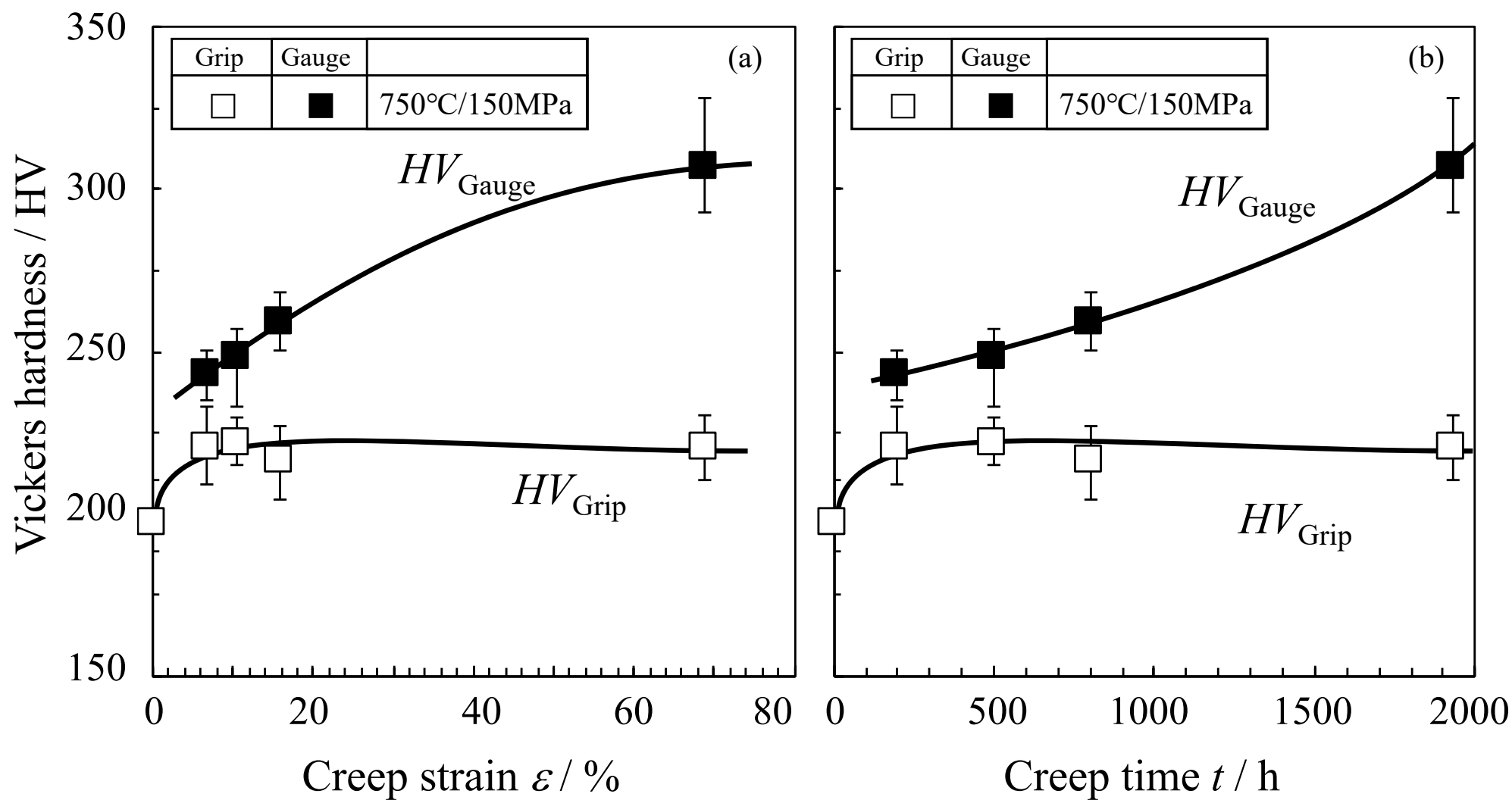


図 5.5 Alloy[®] 617 のクリープ中断および破断材のねじ部および平行部のビッカース硬さ:

(a) 横軸クリープひずみ, (b) 横軸クリープ時間

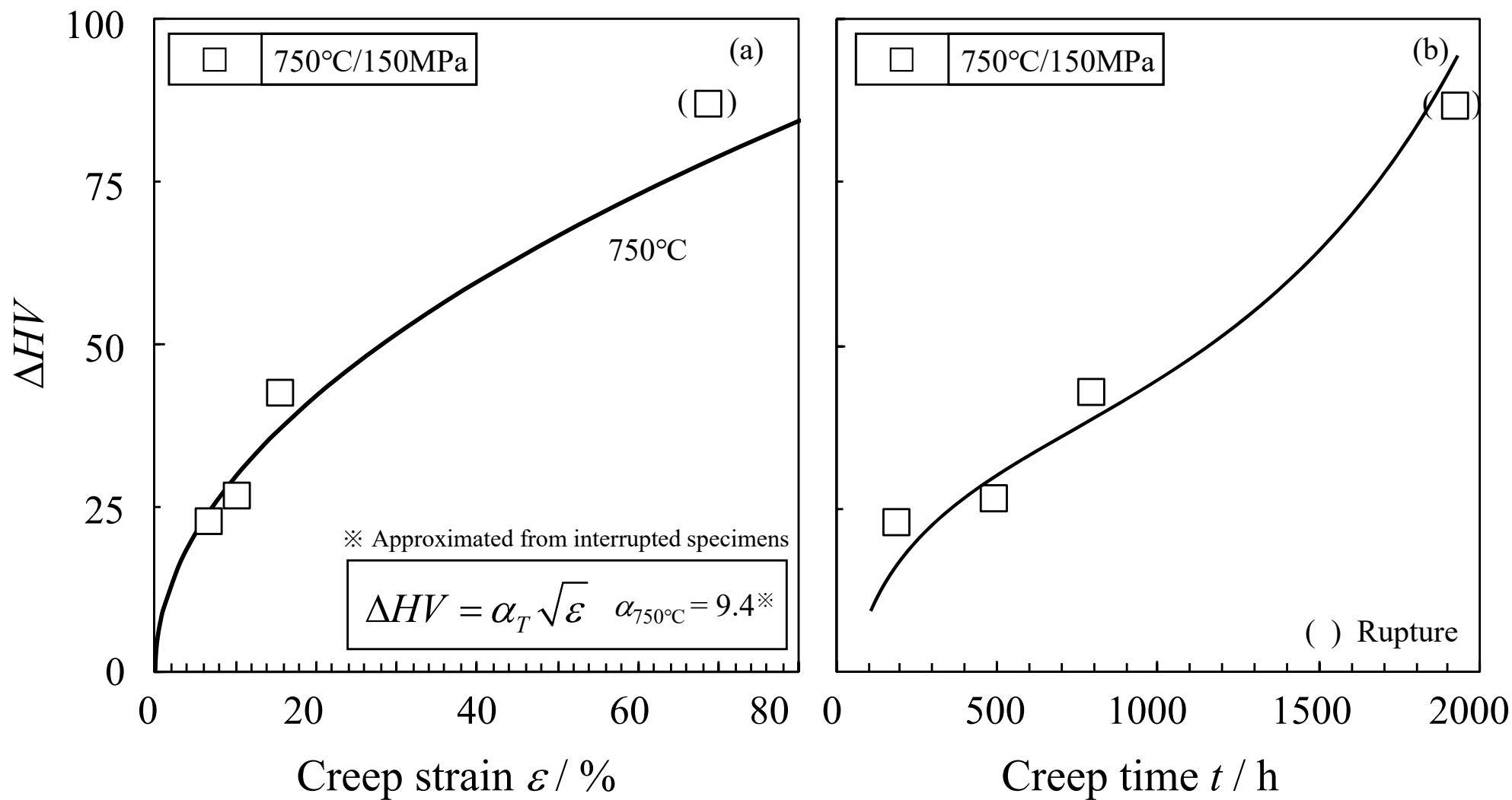


図 5.6 Alloy 617 のクリープ中断および破断材のねじ部と平行部の平均硬さ差 ΔHV :

(a) 横軸クリープひずみ, (b) 横軸クリープ時間

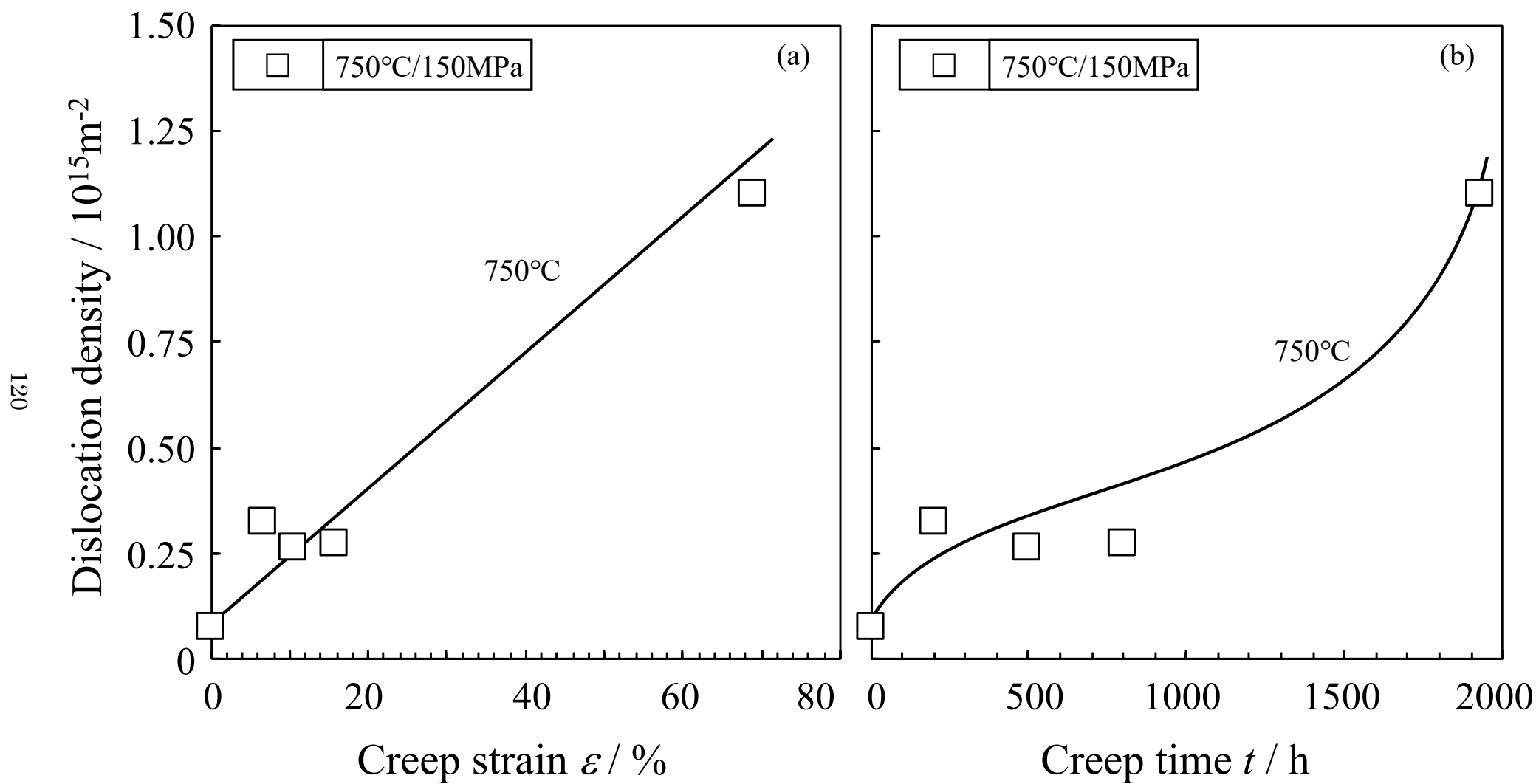


図 5.7 Alloy 617 のクリープ中断および破断材の平行部の転位密度 ρ :

(a) 横軸クリープひずみ, (b) 横軸クリープ時間

表 5.3 Alloy 520 のクリープ試験条件および中断または破断後のねじ部および平行部のビッカース硬さ

Specimen	Creep Interrupt / Rupture Condition						Hardness, Grip /HV			Hardness, Gauge /HV			ΔHV
	Temp. (°C)	Stress (MPa)	Creep Time (h)	El., ε (%)	$\varepsilon/\varepsilon_r$	t/t_r	Ave.	Min.	Max.	Ave.	Min.	Max.	
Initial	-	-	-	-	-	-	402	381	418	-	-	-	-
DU52-X1	700	550	200	1.3	0.08	0.22	402	376	412	459	450	476	57
DU52-X2			500	2.9	0.18	0.54	401	379	423	468	453	480	67
DU52-X3			800	9.3	0.58	0.86	414	401	432	481	470	501	67
DU52-1 (R)			927	16.0	1.00	1.00	410	374	444	495	476	513	85
DU52-X4	700	480	700	0.6	0.03	0.21	407	391	423	429	412	441	22
DU52-X5			1700	4.1	0.21	0.50	411	394	423	460	444	470	49
DU52-X6			2700	24.6	1.28	0.79	410	401	432	494	476	513	84
DU52-2 (R)			3397	19.2	1.00	1.00	414	407	429	497	476	520	83
DU52-X7	750	350	500	0.3	0.01	0.24	401	388	412	421	401	435	20
DU52-X8			1000	1.0	0.04	0.48	396	379	420	421	407	435	25
DU52-X9			1700	3.8	0.14	0.82	399	386	418	427	409	444	28
DU52-6 (R)			2082	26.7	1.00	1.00	403	381	420	465	450	480	62
DU52-X10	750	310	1000	0.5	0.02	0.20	391	374	429	416	396	441	25
DU52-X12			3000	3.0	0.11	0.60	394	374	415	422	404	432	28
DU52-7 (R)			4969	28.0	1.00	1.00	404	379	420	449	420	470	45

(R) : Ruptured

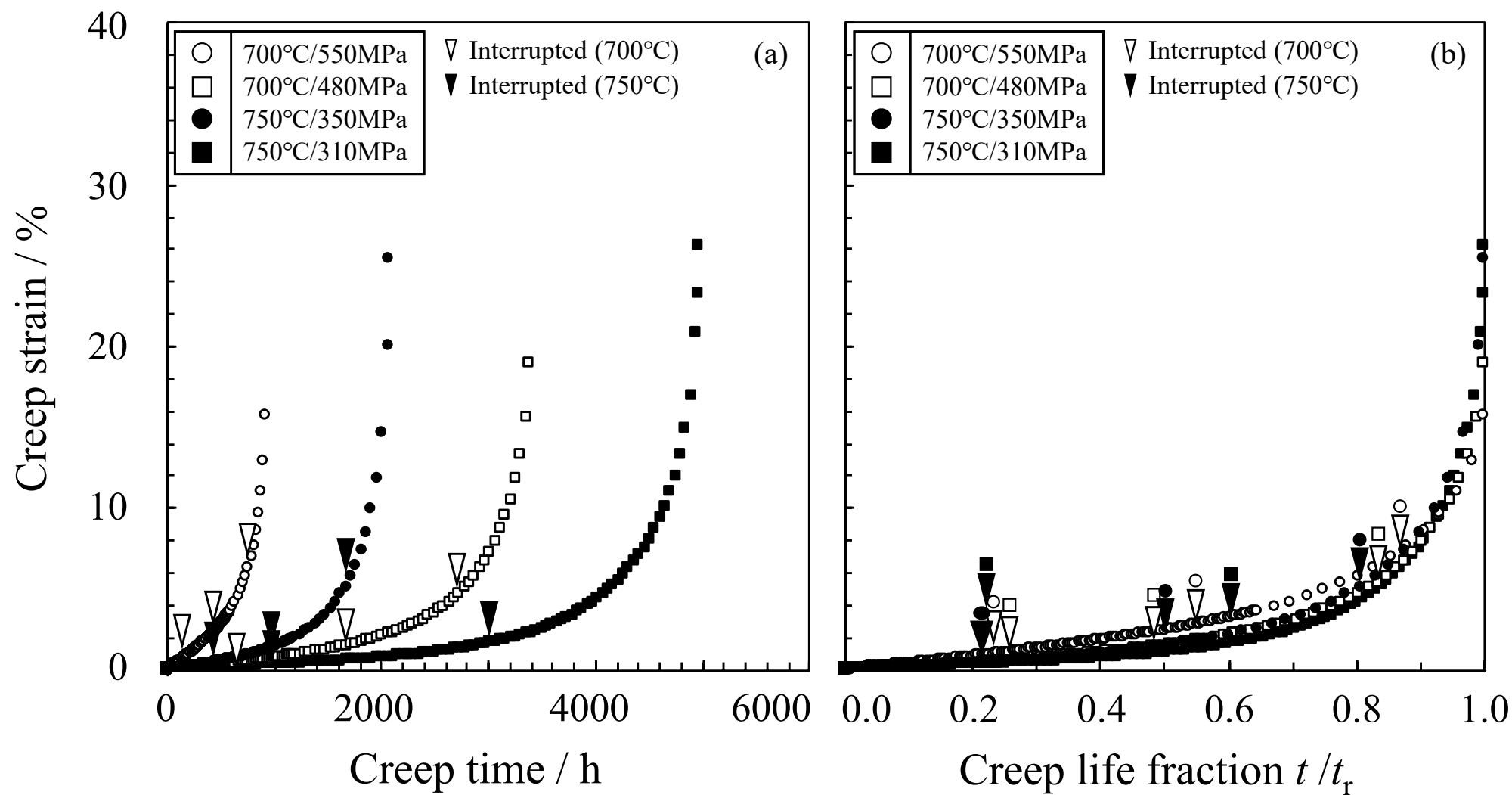


図 5.8 Alloy 520 のクリープひずみ曲線と中断時間: (a) 横軸クリープ時間, (b) 横軸クリープ寿命比

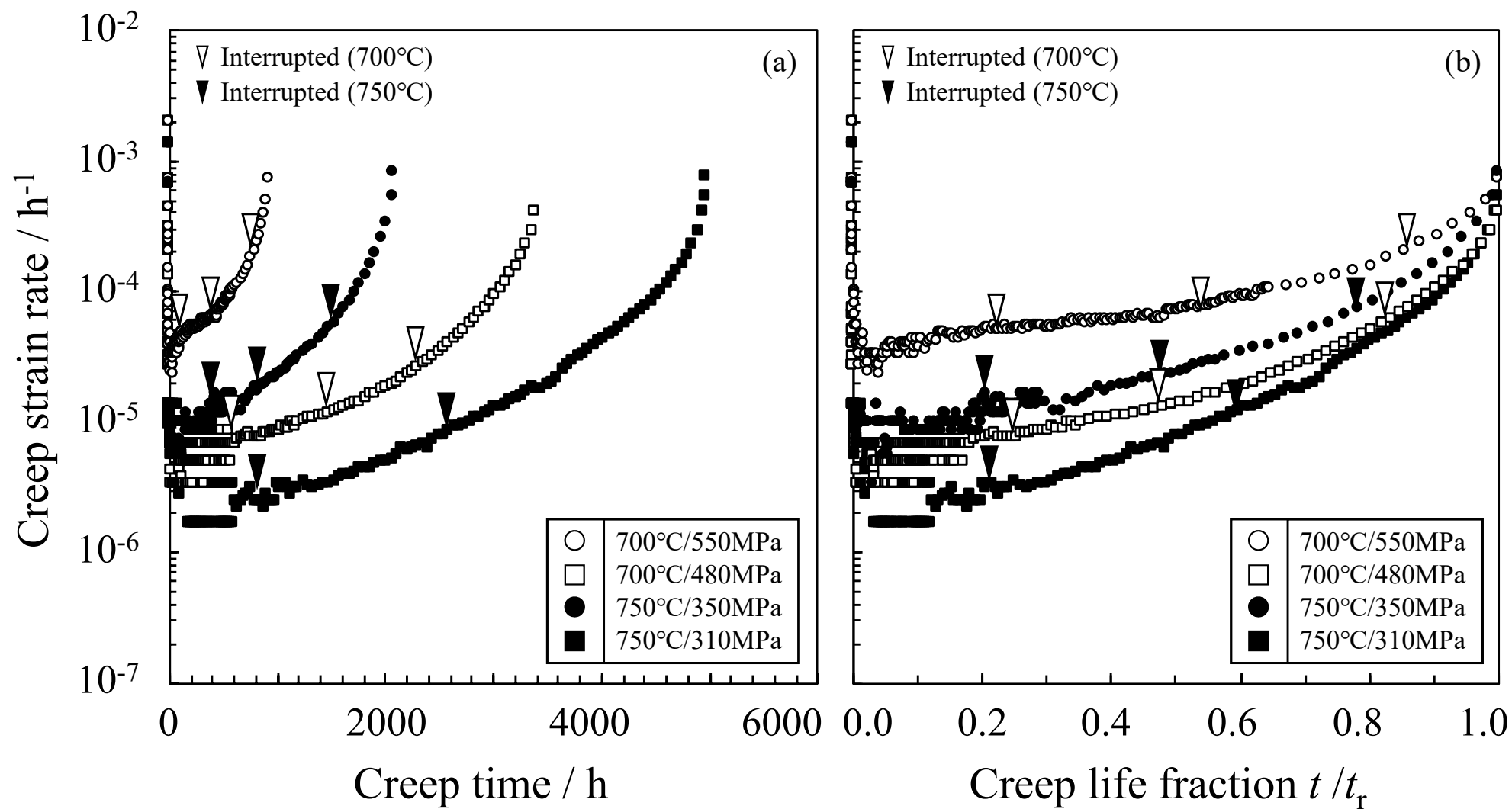


図 5.9 Alloy 520 のクリープひずみ速度曲線と中断時間: (a) 横軸クリープ時間, (b) 横軸クリープ寿命比

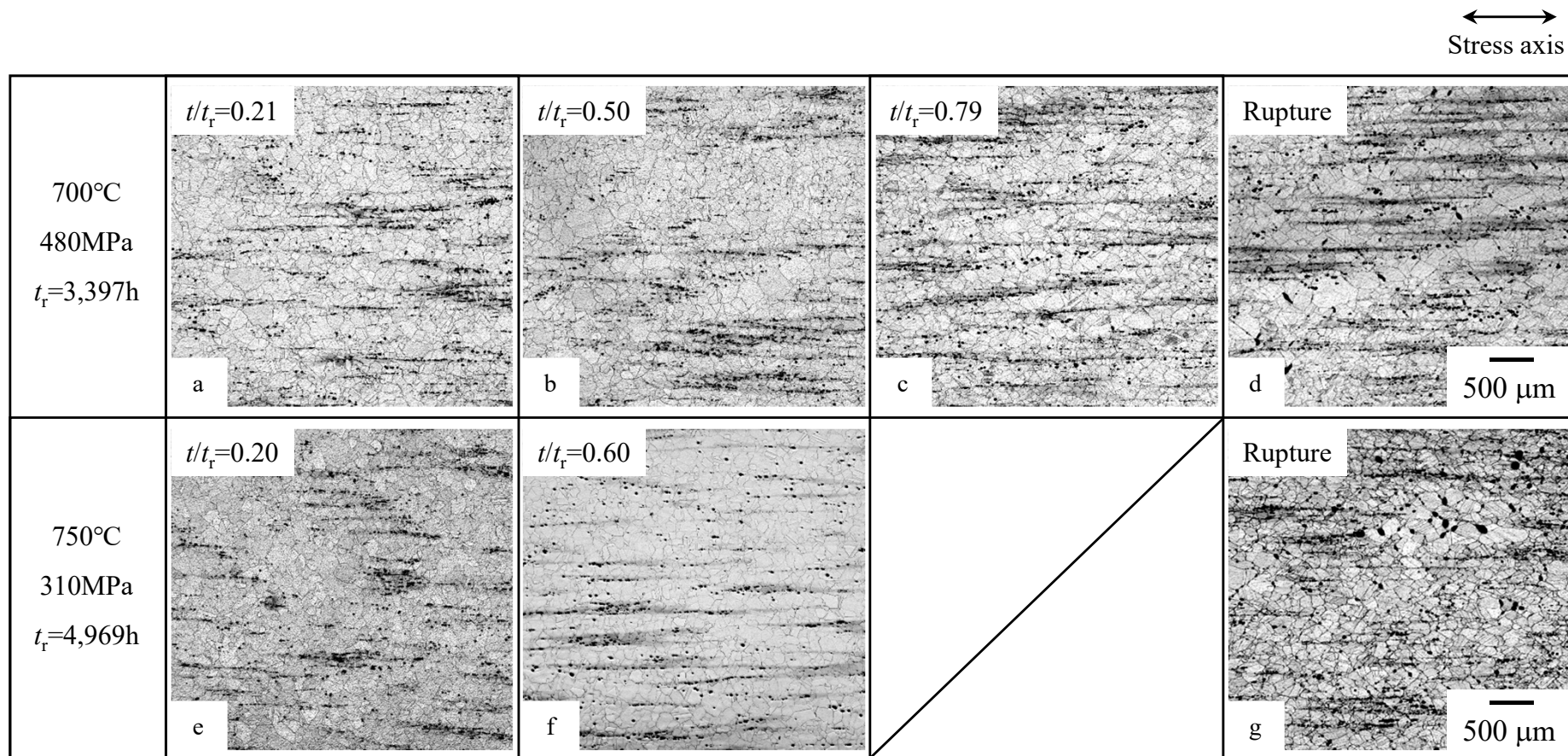


図 5. 10 *Alloy 520* のクリープ中断および破断材の平行部における光学顕微鏡組織：
 (a-d) 700°C/480MPa $t_r=3397\text{h}$, (e-g) 750°C/310MPa $t_r=4969\text{h}$.

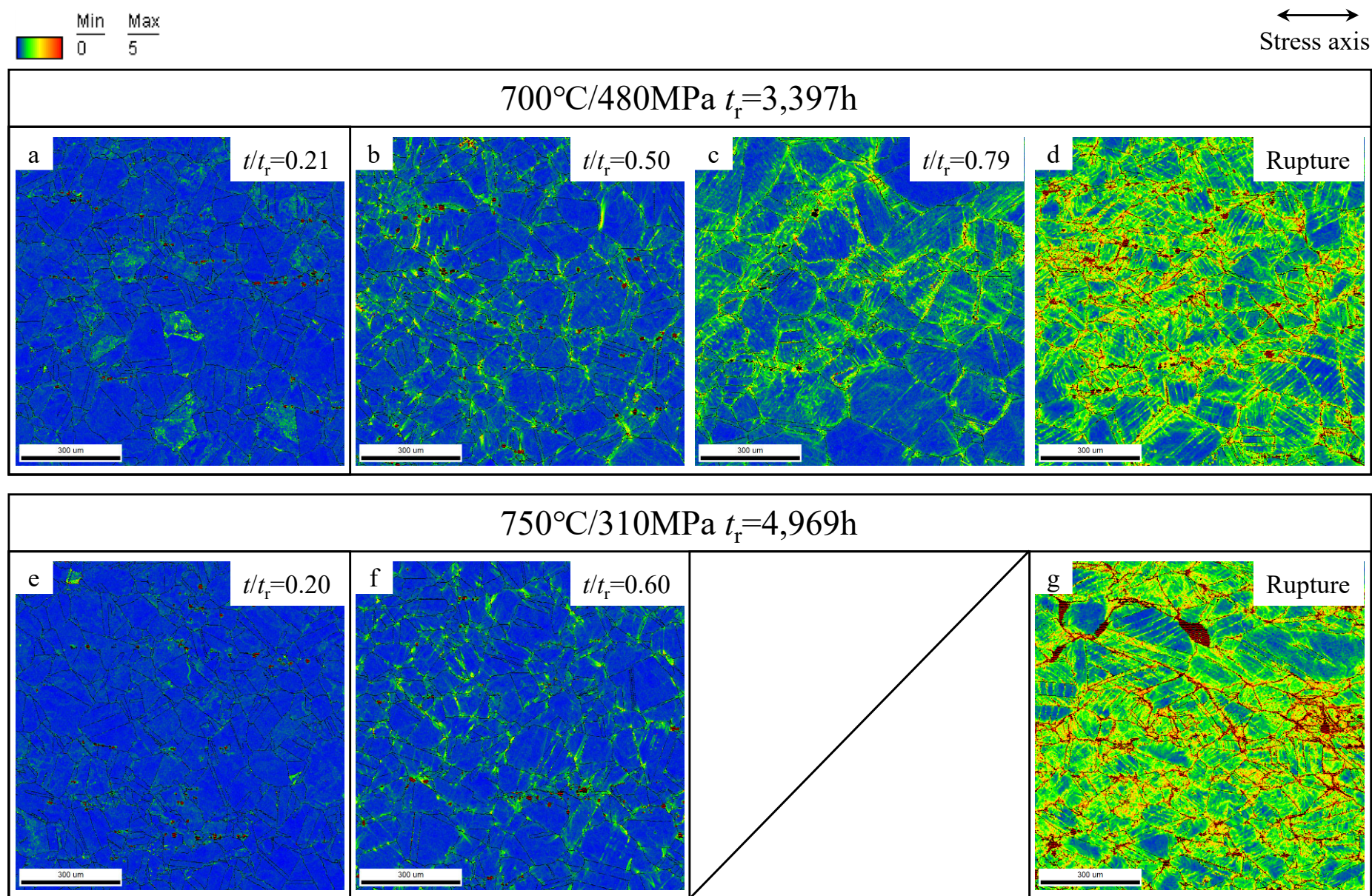


図 5. 11 *Alloy 520* のクリープ中断および破断材の平行部におけるEBSD-KAM マップ:
(a-d) 700°C/480MPa $t_r=3397\text{h}$, (e-g) 750°C/310MPa $t_r=4969\text{h}$.

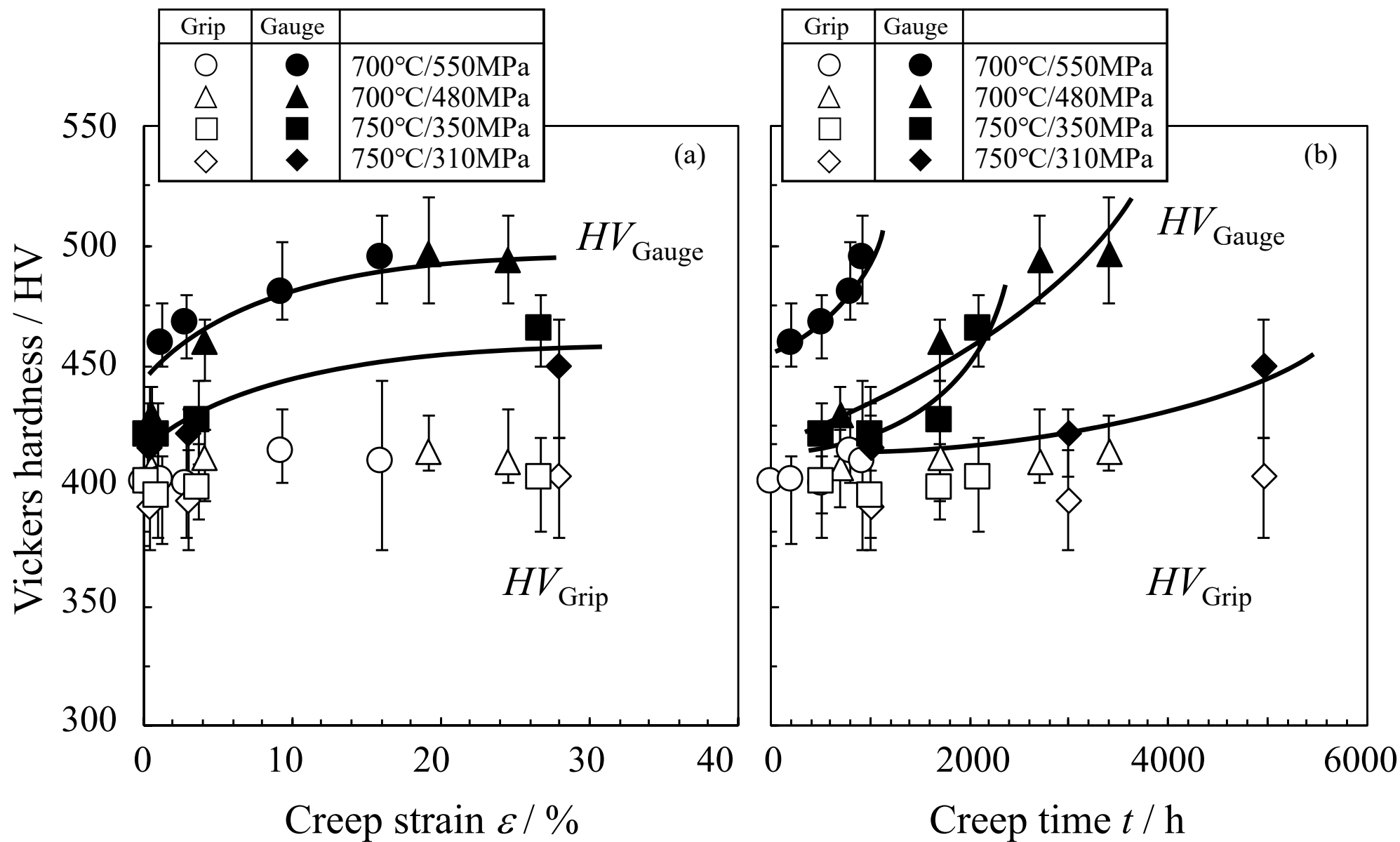


図 5.12 Alloy 520 のクリープ中断および破断材のねじ部および平行部のビッカース硬さ:

(a) 横軸クリープひずみ, (b) 横軸クリープ時間

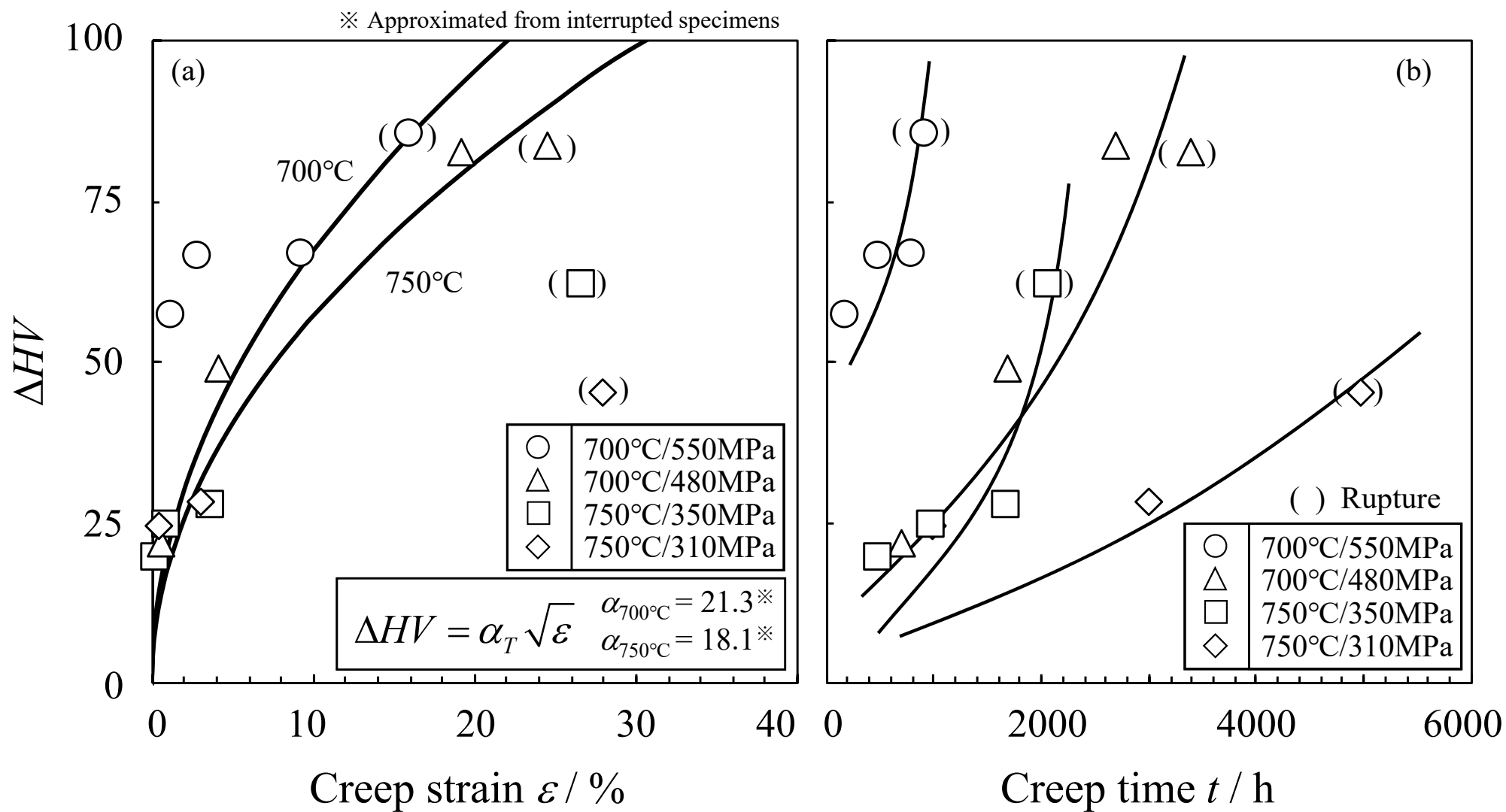


図 5. 13 Alloy 520 のクリープ中断および破断材のねじ部と平行部の平均硬さ差 ΔHV :

(a) 横軸クリープひずみ, (b) 横軸クリープ時間

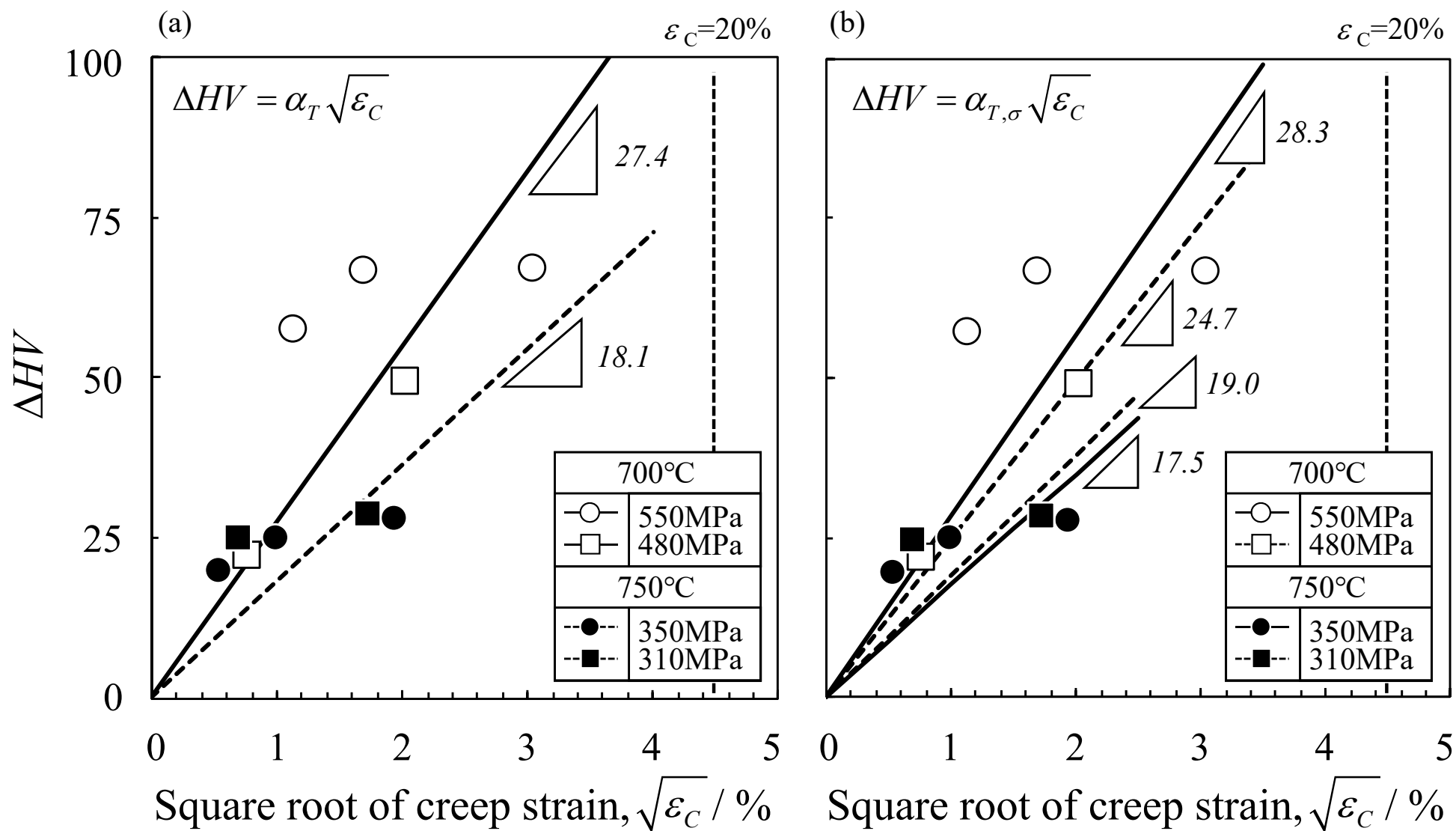


図 5.14 Alloy 520 のクリープ中断材のねじ部と平行部の平均硬さ差 ΔHV とクリープひずみ ε_c の1/2乗の関係: (a) 試験温度ごと, (b) 試験温度および応力ごと

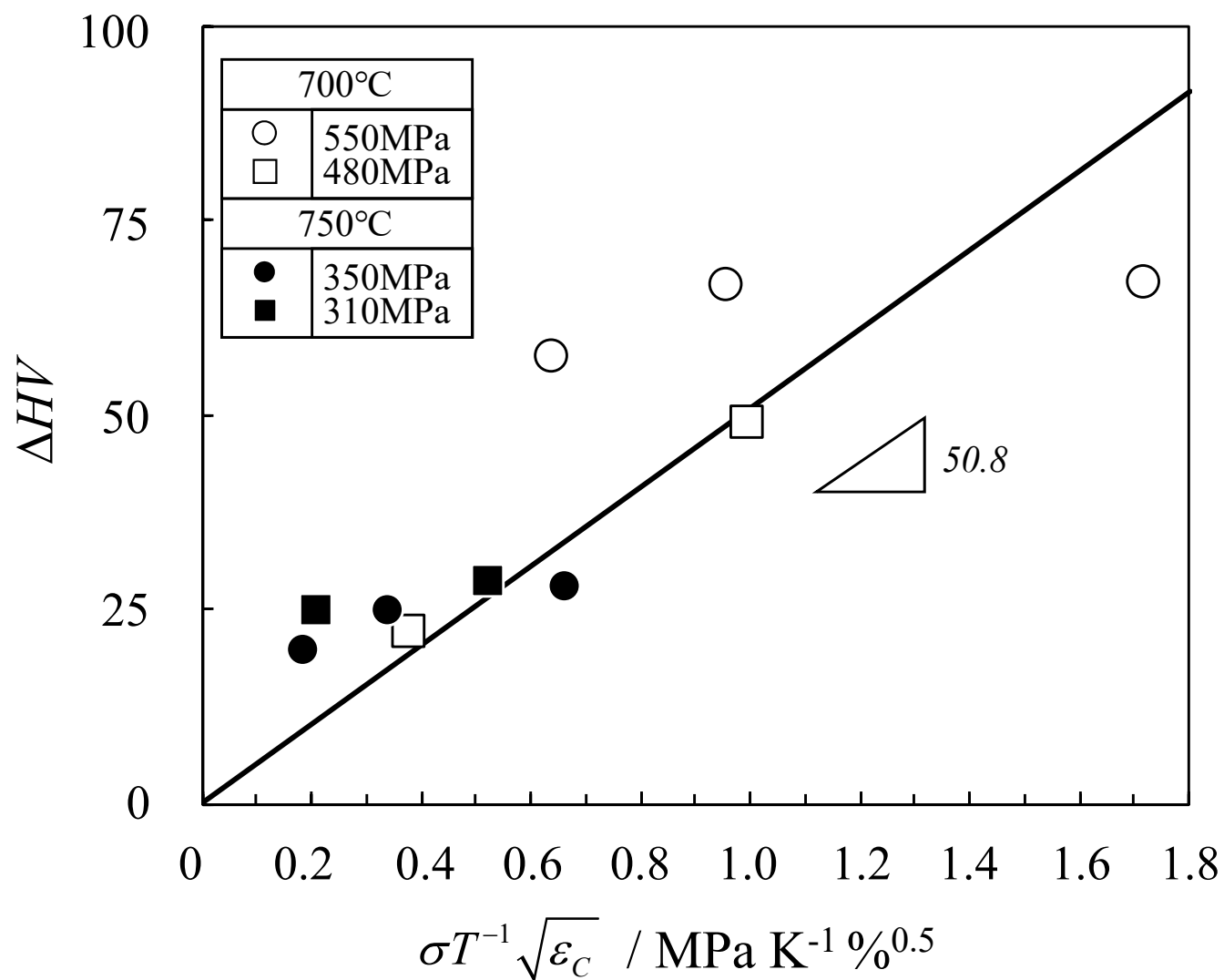


図 5.15 Alloy 520 の平均硬さ差 ΔHV と、試験温度 T および応力 σ の影響を加味したクリープひずみ ε_c との関係

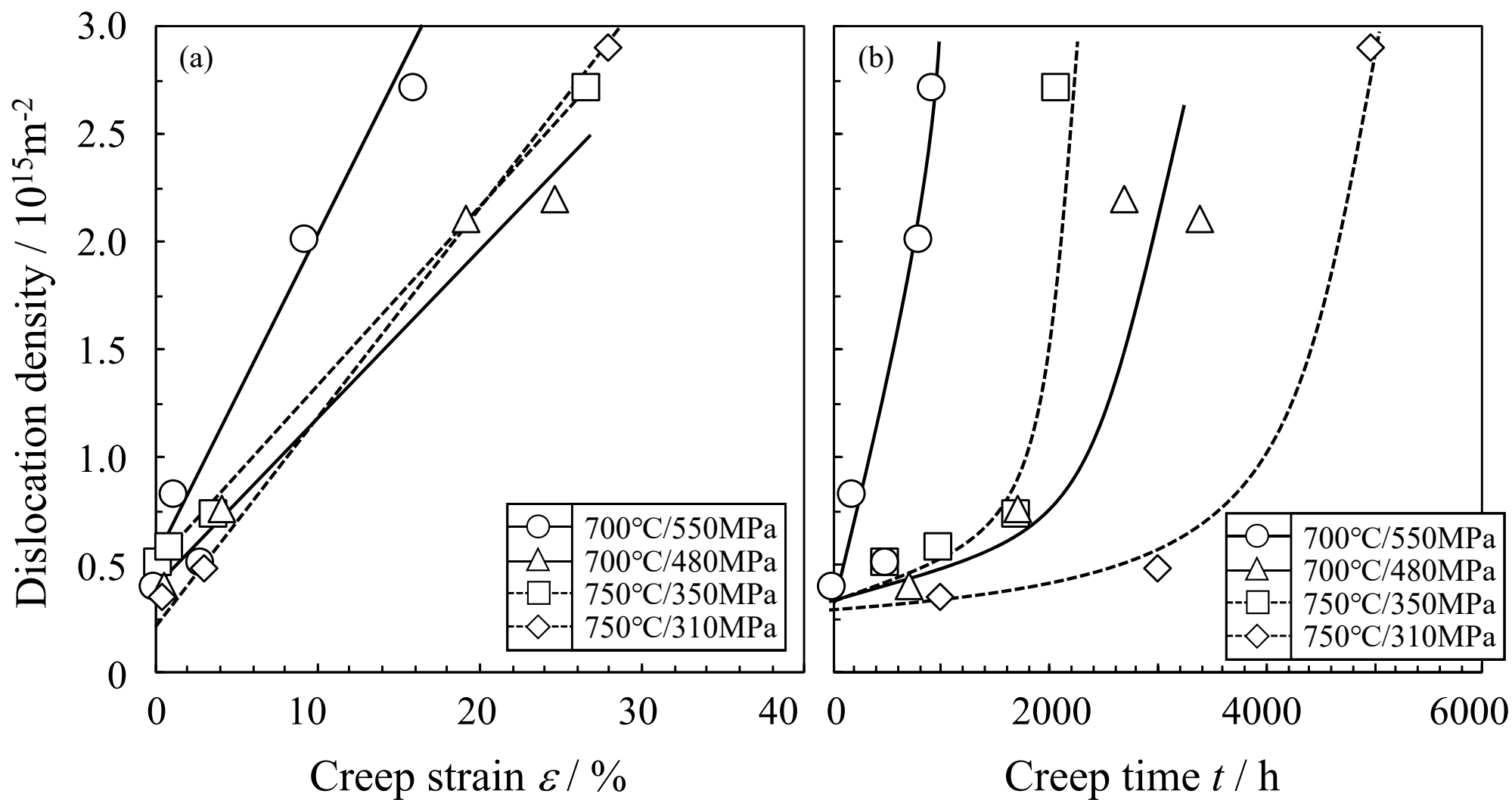


図 5.16 Alloy[®]520 のクリープ中断および破断材の平行部の転位密度 ρ :

(a) 横軸クリープひずみ, (b) 横軸クリープ時間

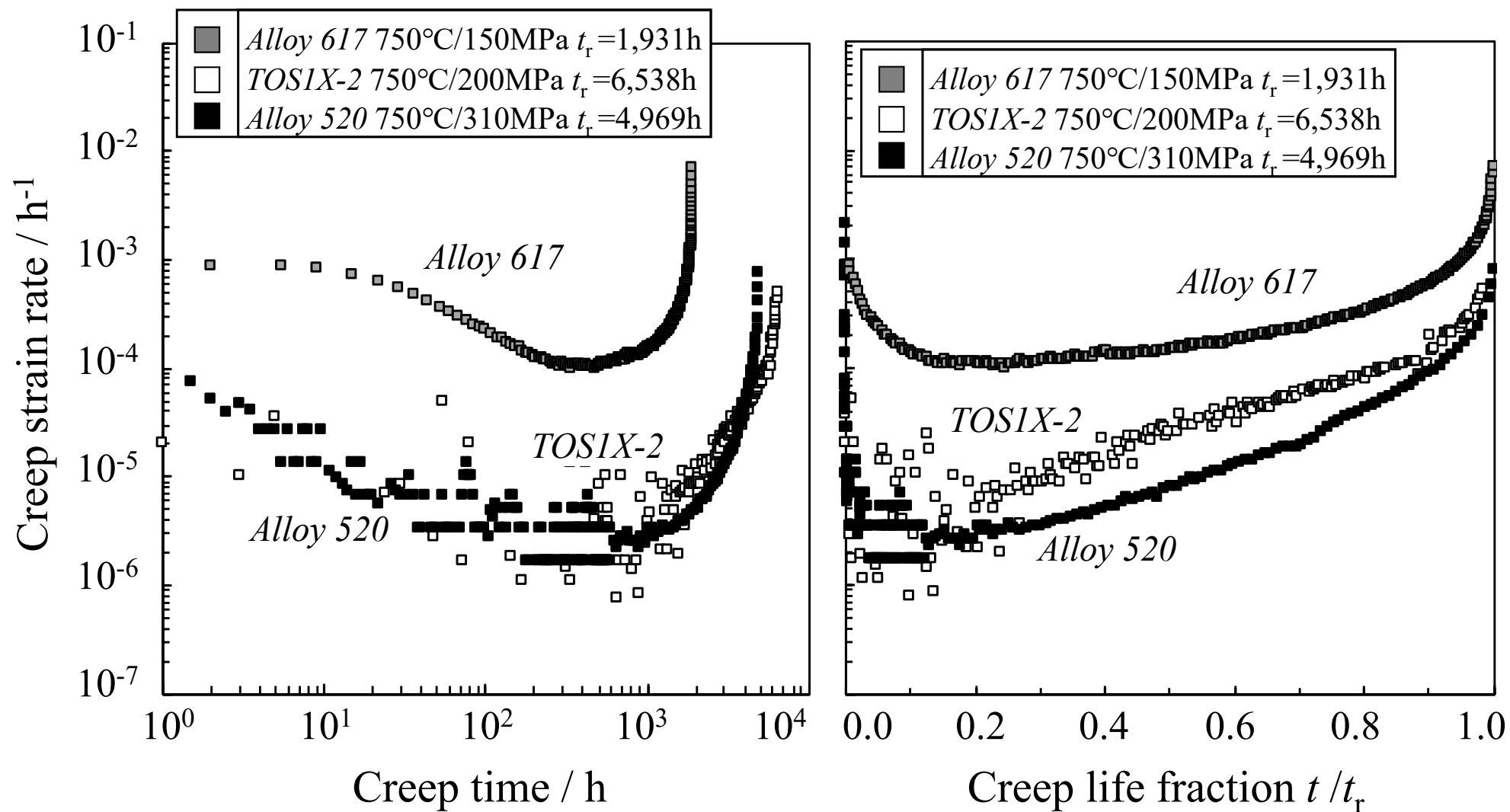


図 5.17 3 合金の750°Cにおけるクリープひずみ速度曲線の比較:

(a) 横軸クリープ時間, (b) 横軸クリープ寿命比

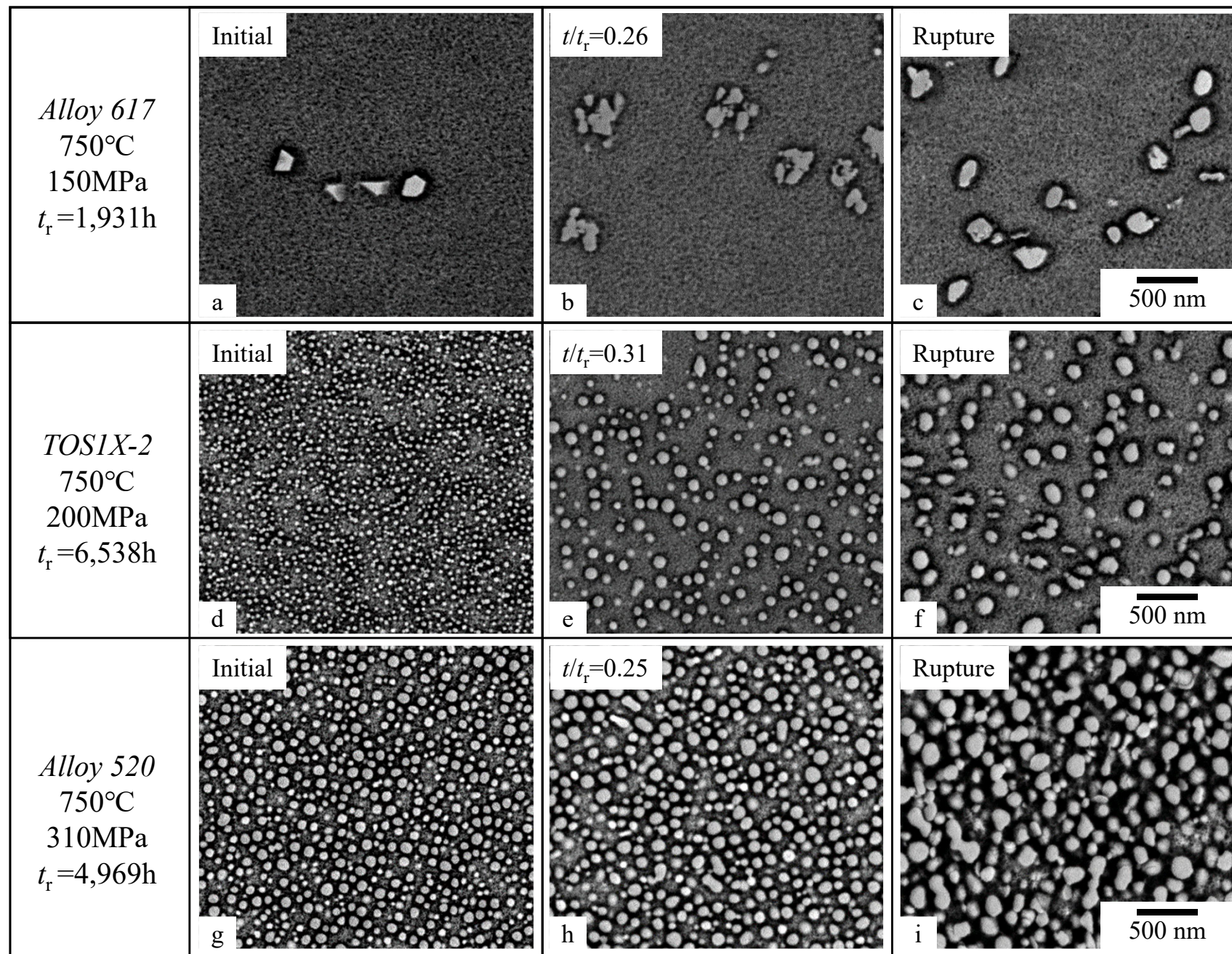


図 5. 18 3 合金の750°Cクリープ中断および破断材の平行部における FE-SEM反射電子像:

(a-c) *Alloy 617*, (d-f) *TOS1X-2*, (g-i) *Alloy 520*.

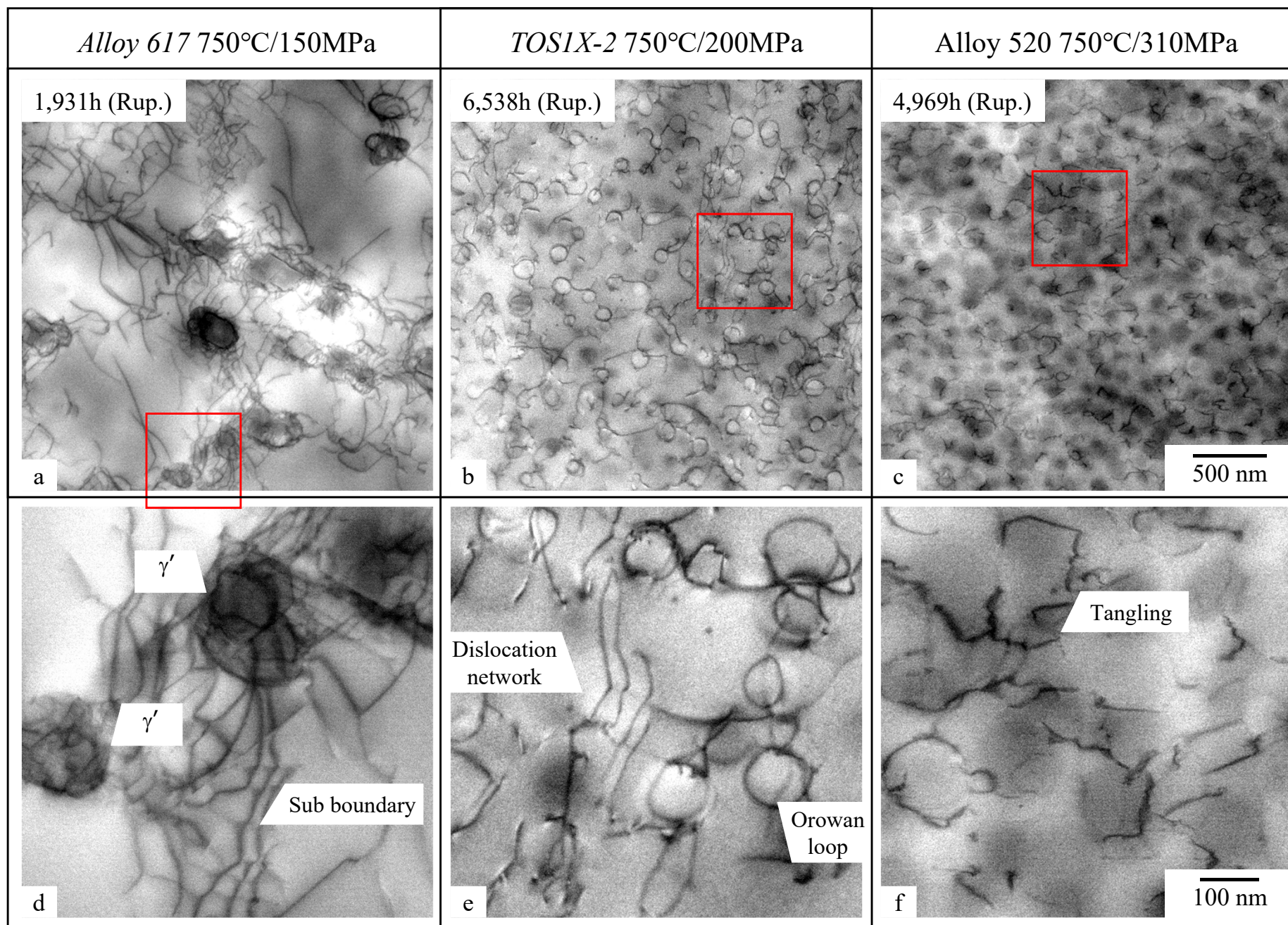


図 5. 19 3 合金の750°Cクリープ破断材における平行部つば近傍の STEM 明視野像:

(a,d) *Alloy 617*, (b,e) *TOS1X-2*, (c,f) *Alloy 520*.

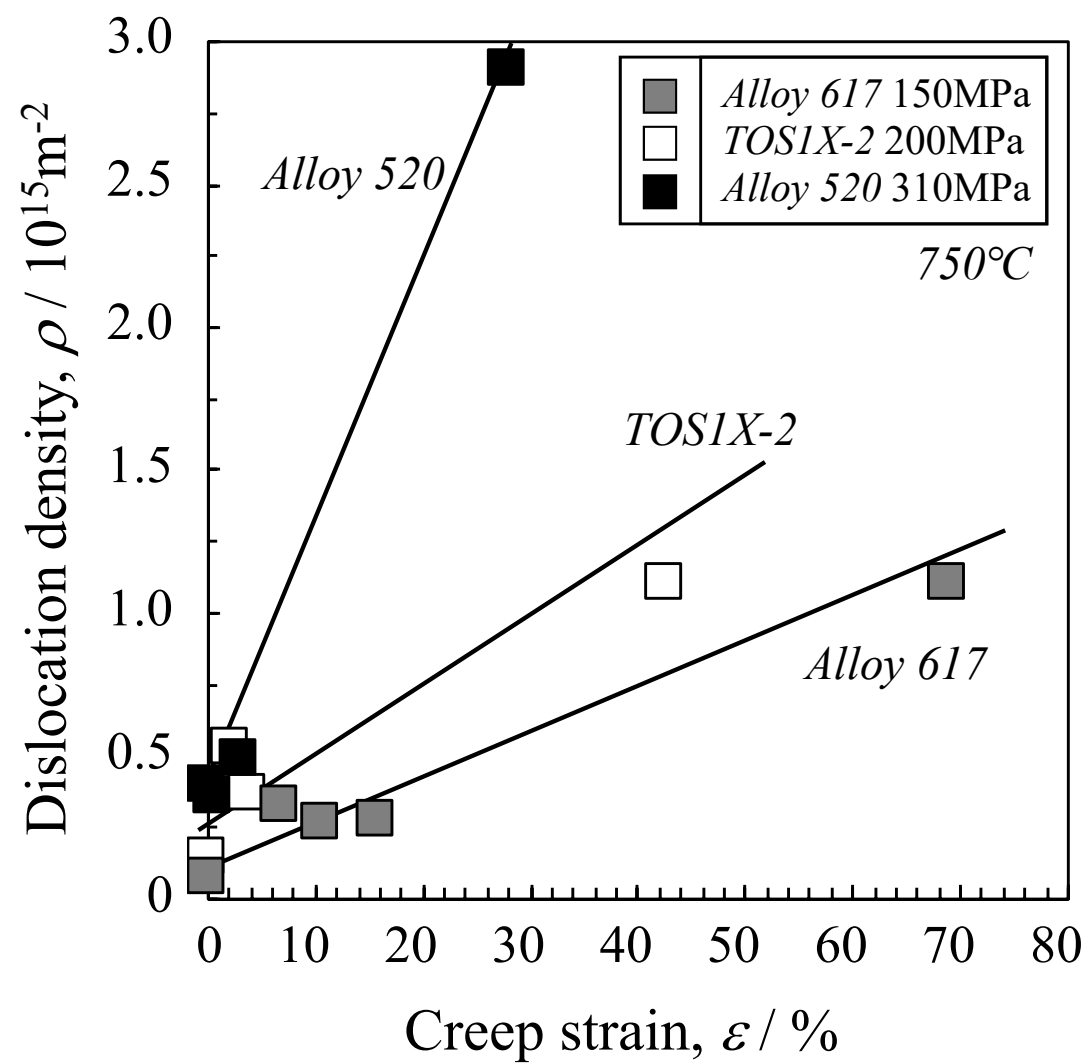


図 5.20 3 合金の750°Cクリープ中断および破断材の転位密度 ρ の比較.

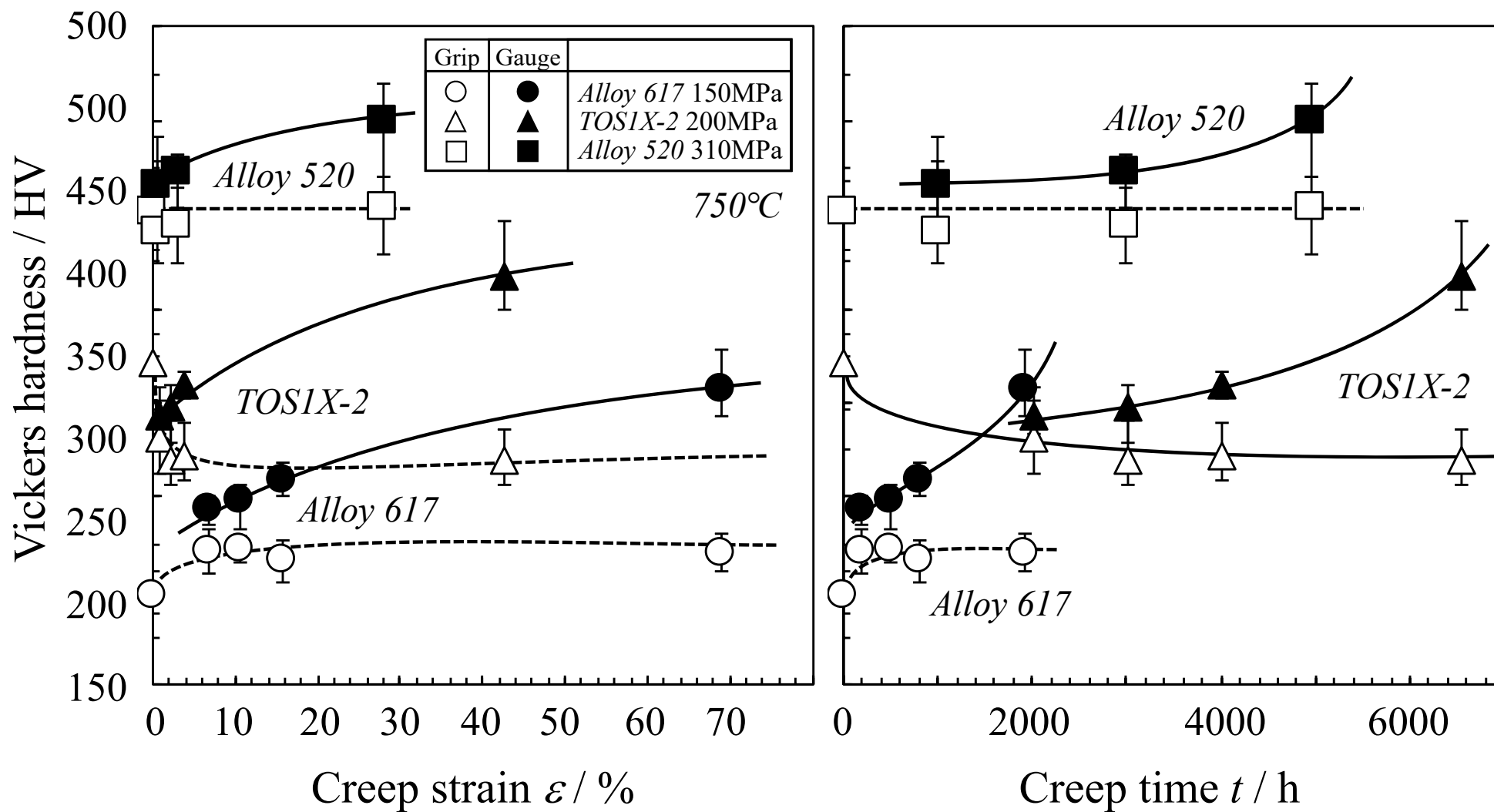


図 5. 21 3 合金の750°Cにおけるクリープ中断および破断材のねじ部および平行部のビッカース硬さ:

(a) 横軸クリープひずみ, (b) 横軸クリープ時間

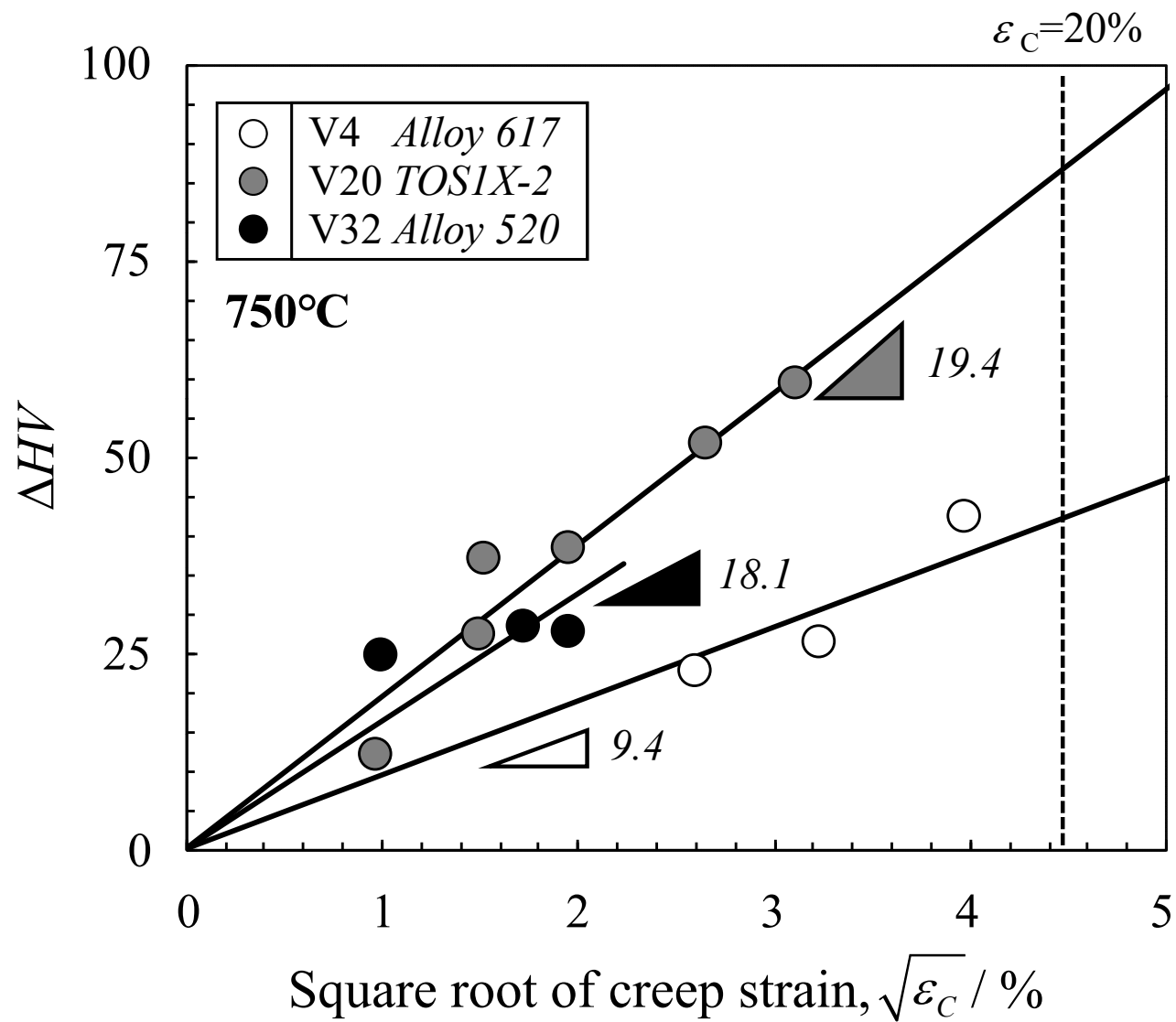


図 5.22 3 合金の750°Cにおけるクリープ中断材の平均硬さ差 ΔHV の比較.

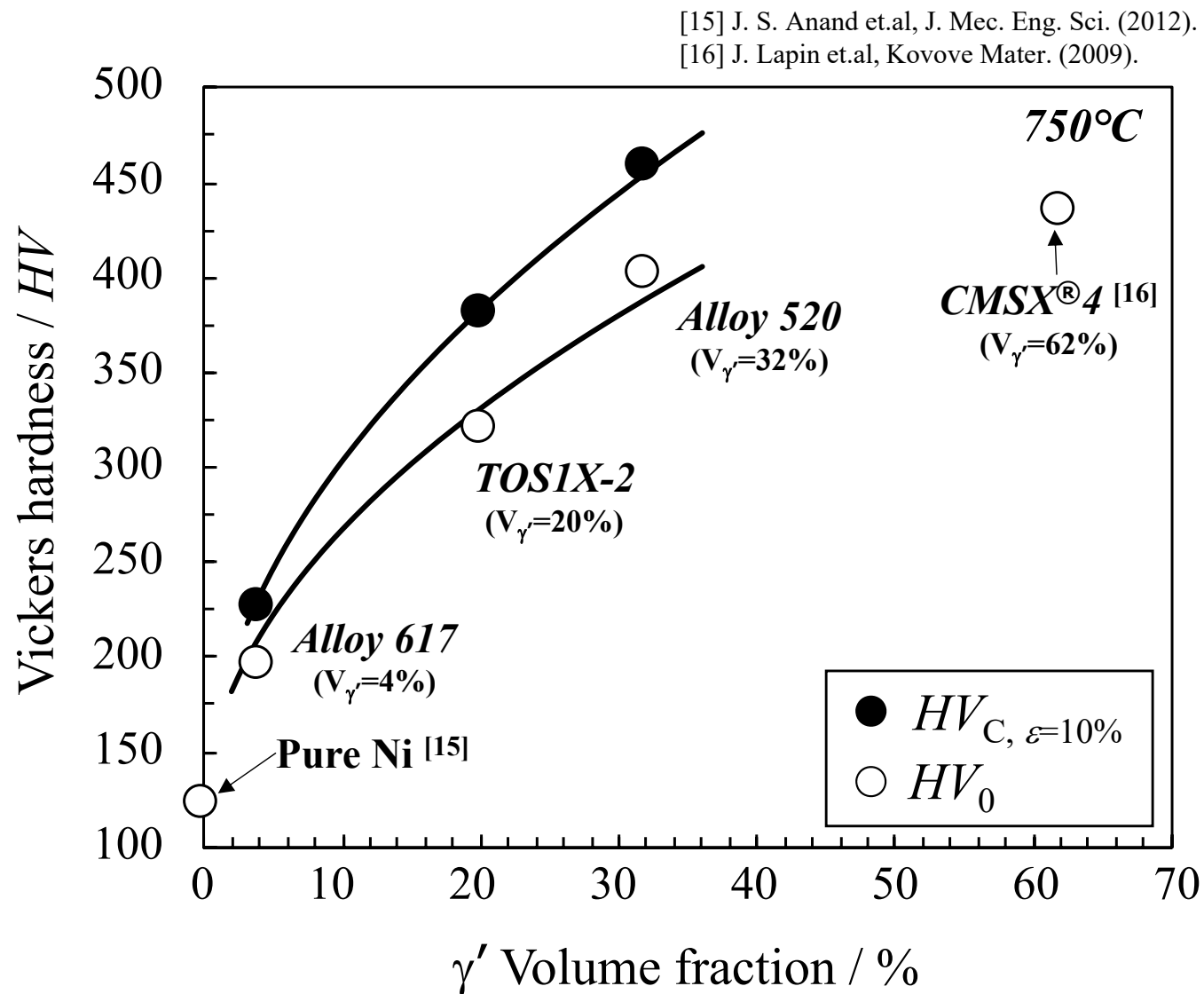


図 5.23 初期硬さ HV_0 と応力時効部硬さ HV_C に及ぼす γ' 相体積率の影響

[2] Q. Wu et.al, Metal. Mat. Trans. A, Vol.39 (2008).

[5] S. Yamasaki et.al, Materials Transactions, Vol.58, No.3 (2017).

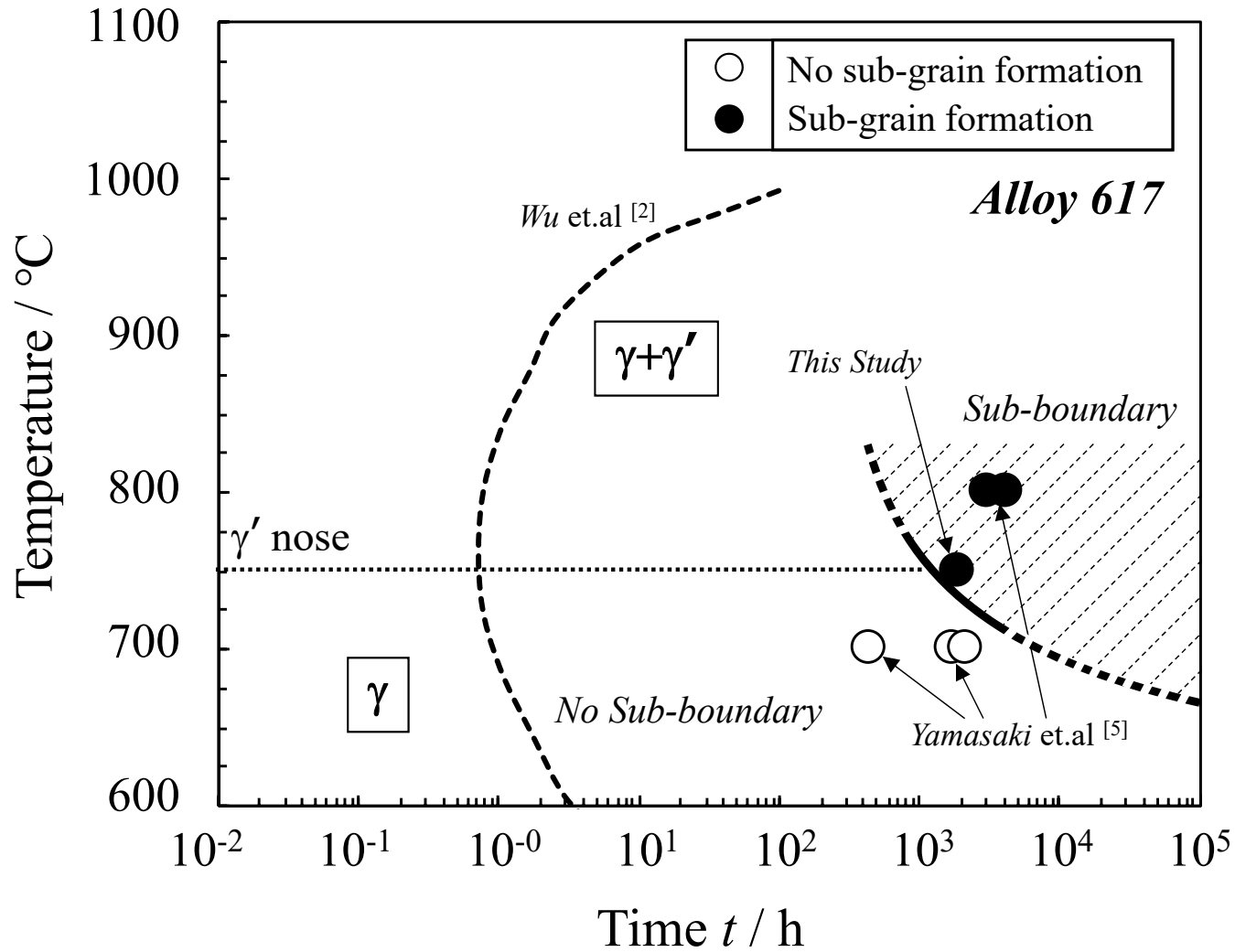


図 5. 24 Alloy 617のTTP図上におけるクリープ試験にて確認されたサブバウンダリーの形成範囲

第6章 硬さ法によるクリープ損傷評価手法の構築

6-1 緒言

前章まで、析出強化型 Ni 基超合金の長時間のクリープ変形挙動、応力時効部のクリープ損傷に伴う硬さ変化、硬さ変化に及ぼす温度、応力および γ' 相体積率の影響を明らかにし、硬さによるクリープ損傷評価を適切に行うために必要な技術課題を明らかにしてきた。これまで、高 Cr フェライト系耐熱鋼に関しては、運転後のロータの硬さからクリープ余寿命を評価する実用的な手法が多々提案されている[1]-[7]。本研究において明らかにした高温におけるクリープ損傷の機構と、それに伴う室温硬さ変化の機構に基づいて、適切かつ実用的な評価方法を構築することにより、析出強化型 Ni 基超合金のクリープ損傷を測定硬さから高精度に推定可能になると考える。

以上の背景から、本章では測定される硬さデータから、クリープひずみやクリープ時間を推定する手法を提案し、その推定精度を検証する。また、本手法を実機タービンロータ部品の寿命評価に適用する具体的な手順と、その他機器、部品や合金への評価手法の展開や信頼性を向上させるため今後の課題についてまとめる。

6-2 タービンロータ材のクリープ損傷評価手順

検討した硬さによるクリープ損傷評価方法に基づいた、析出強化型 Ni 基超合金製の蒸気タービンロータ部品に対する具体的な評価手順について、図 6.1 を用いて説明する。寿命評価の前提として、蒸気タービンがベースロード運転であり、評価対象箇所の運転温度 T および負荷応力 σ が設計条件、または FEM 解析などの情報から既知である場合を想定する。

まず、評価対象とする運転後のタービンのクリープ損傷部位、例えばロータ植込み部やホイール根元部の硬さ HV_C を測定する。このとき、その近傍のクリープ損傷を受けていない単純時効部に相当する箇所の硬さ HV_A も測定し、その差分 ΔHV を求める。

次に、評価対象とする合金について、あらかじめ複数のクリープ中断および破断試験を行い、硬化分 ΔHV とクリープひずみ ϵ_c の相関および材料定数 α_{HV} を求め、 ΔHV - ϵ_c 基準線を作成する。基準線は、式(4.3)に基づいて作成する。

なお、基準線を作成するためのクリープ試験は、クリープひずみ 20%以下、寿命比 0.9 以下の加速域を対象とすること、また回復による影響が少ない応力加速試験を極力実施することが適切である。また、硬さ変化を捉えやすい、体積率 10 数%以上の合金を対象とする。

次に、評価部位のクリープ時間および余寿命を推定するために、クリープひずみ時間曲線を記述するためのクリープ構成式を作成する。クリープ構成式には経験則に基づく様々な形態が提唱されているが[8]、析出強化型 Ni 基超合金の場合は θ 法が適用されていると考えられる[9]-[12]。 θ 法は、クリープひずみ速度が低下していく硬化項と、増加していく軟化項に分割された表記となっている。析出強化型 Ni 基超合金のクリープ挙動の特徴として、クリープひずみ速度が増加する領域 II の範囲が大部分を占めるが、この部分を θ 法の軟化項として表記することにより、曲線の高精度な記述ができると考えられる。

θ 法のクリープ構成式は、瞬間ひずみ ε_0 、硬化定数 A 、軟化定数 B および速度定数 α を用いて式(6.1)にて表記される：

$$\varepsilon_c = \varepsilon_0 + A\{1 - \exp(-\alpha t)\} + B\{\exp(\alpha t) - 1\} \quad (6.1)$$

なお、ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_c$ は式(6.2)にて計算する：

$$\dot{\varepsilon}_c = \alpha\{A\exp(-\alpha t) + B\exp(\alpha t)\} \quad (6.2)$$

最後に、取得した実機の ΔHV 、 ΔHV - ε_c 基準線およびクリープ構成式から、評価部位のクリープひずみ ε_c およびクリープ時間 t を推定する。そして、既知である温度 T および負荷応力 σ から評価材料のクリープ破断寿命 t_b を推定することによって、実機部位の余寿命 $t_r - t$ を推定することができる。

6-3 硬さによるクリープ損傷評価手法の検証

前項にて示した一連のクリープ損傷評価手順によって期待される推定精度の検証を行う。検証に用いる対象は、本研究にて実施した、実機のクリープ損傷を模擬した

TOS1X-2 のクリープ試験材とする．クリープ試験材にて測定した硬さデータから，実際の試験におけるひずみや消化時間を推定し，その推定精度を検証する．

表 6.1 に本研究にて実施した *TOS1X-2* のクリープ試験および硬さ試験結果に対して求めた，材料定数 α n ，および θ 法の定数を示す．図 6.2 に，*TOS1X-2* に対して， θ 法によって代表的な 700℃のクリープ曲線を推定した結果を示す．クリープ変形において瞬間ひずみおよび遷移域はほとんど認められないため，構成式における瞬間ひずみ ϵ_0 および硬化項は省略した．また軟化項の定数 B は，加速領域 II のひずみ速度を正しく与えるように決定した．その結果，構成式によって推定されたクリープひずみは，実験結果と良く一致した．

図 6.3 に，各合金の硬化分 ΔHV から推定したクリープひずみと，クリープ試験における実際のクリープひずみの比較を示す．さらに，硬化分 ΔHV から推定されたクリープひずみから， θ 法のクリープ構成式を用いて推定されたクリープ時間と，クリープ試験における実際の経過時間の比較も示す．硬化分 ΔHV およびクリープ構成式から推定したクリープひずみおよびクリープ時間は，実際の試験におけるクリープひずみおよび時間を Factor of 2 の範囲内にて推定し，精度として十分に優れていた．この結果は，一連の検討したクリープ損傷機構や硬さ変化機構に基づく損傷評価方法が適切であることを示唆している．

6-4 硬さによるクリープ損傷評価手法の展開と精度向上

6-4-1 高温機器および析出強化型耐熱合金への応用

提案した硬さ法によるクリープ損傷評価手法と考え方は，本研究にて対象とした機器，部品や合金に限らず，高温機器にて長時間使用される析出強化型合金に対して広く応用が可能であるものとする．表 6.2 に高温蒸気タービン，ボイラまたはガスタービンにて使用されている，または使用が検討されている析出強化型鍛造合金の一例を示す[13]-[21]．いずれもオーステナイト組織中の γ' 相による分散析出強化を図った合金であるため，体積率や使用条件によって難易度は異なると予想されるが，クリープ損傷機構や硬さ変化機構が同一であれば，硬さによる損傷評価法が可能であると期待される．

また，高温蒸気タービンやガスタービンに限らず，超臨界 CO₂ タービン[22], [23]や

水素燃焼タービン[24]などの将来的に実用化が期待される新たなタービンシステムにおいて使用される、析出強化型 Ni 基超合金製の高温部品への展開も可能であると考えられる。

6-4-2 硬さ測定方法の高度化による損傷評価精度の向上

本評価手法の今後の課題は、推定精度を向上させるために実機の損傷後の硬さ変化を高精度に、かつ高感度に測定する方法を見出すことである。高精度化の観点では、実機に測定において用いる超音波硬さ法やエコーチップ法などの測定原理、測定姿勢や測定面の性状などによる測定上の誤差により硬さ値がばらつくことが問題となる。したがって、評価対象箇所の実の硬さ値を得るためには、計測データを複数取得し統計的に解析する必要がある。その具体的方法について今後検討する必要がある。高感度化の観点では、クリープ損傷を受ける箇所が局所的である場合、損傷箇所の特定が困難であることが問題となる。そのため、損傷を受ける箇所に対して、FEM 解析や実体形状のクリープ破断試験などによって局所変形箇所を特定することが感度向上において重要と考えられる。

6-5 結言

本章では、測定される硬さデータから、クリープひずみやクリープ時間を推定する手法を提案し、その推定精度を検証した。本手法を実機タービンロータ部品の寿命評価に適用する具体的な手順と、その他機器、部品や合金への評価手法の展開や信頼性を向上させるため今後の課題についてまとめた。以下の結論を得た。

- 1) 平行部の硬化分 ΔHV とクリープひずみ ϵ_c の関係、および θ 法を用いたクリープ構成式に基づくクリープひずみ ϵ_c と時間 t の関係から、*TOS1X-2*合金のクリープひずみおよび時間を **Factor of 2** の誤差範囲内にて精度良く推定した。
- 2) 温度および応力が既知であることを想定した場合における、実機ロータ部品の硬さ法によるクリープ損傷評価法の手順を明示した。
- 3) 提案手法は、高温部品に使用される析出強化型鍛造合金に対して広く応用が可能であるものとする。
- 4) 提案手法は、実機の損傷後の硬さ変化を高精度かつ高感度に測定する方法を見出すことによって信頼性が向上すると考えられ、今後の課題である。

参考文献

- [1] “IX.材料検査と寿命管理,補修技術 – 2. タービン機器の材料検査と寿命管理”,火力原子力発電, Vol.68, No.1 (2017), pp.48-53.
- [2] 松崎隆, 杉浦隆次, 南雲佳子, 横堀壽光, "高 Cr フェライト系耐熱鋼のクリープ疲労条件下におけるき裂成長特性と損傷評価", 日本金属学会誌, Vol.76, No.11 (2012), pp.624-633.
- [3] 角屋好邦, 平川裕一, 吉田博明, 宮島慶一郎, “高 Cr フェライト鋼の硬さ法によるクリープ寿命評価”, 鉄と鋼, Vol.92, No.2 (2006), pp.97-104.
- [4] 加藤雅喜, 中村憲司, 住廣敦夫, “蒸気タービンの予防保全技術”, 富士時報, Vol.73, No.12 (2000), pp.685-692 .
- [5] 澤田浩太, 丸山公一, 小峰龍司, 永江勇二, “改良 9Cr-1 Mo 鋼のクリープ変形中の組織変化と寿命評価”, 鉄と鋼, Vol.83, No.7 (1997), pp.466-471.
- [6] 北川正樹, “高温機器の余寿命評価”, 日本溶接協会誌, Vol.59, No.3 (1990), pp.190-198 .
- [7] 村田肇, 浅田稔, 竹下豊男, 丹敏美, 山本和夫, 綾野真也, 篠崎幸雄, 森田益夫, 大野芳一, “III.タービン設備の余寿命診断と耐力向上対策”,火力原子力発電, Vol.40, No.10 (1989), pp.1170-1203.
- [8] 木村一弘, "耐熱鋼のクリープ破断寿命予測", 日本金属学会誌, Vol.73, No.5 (2009), pp.323-333.
- [9] 丸山公一, 中島英治, “高温強度の材料科学－クリープ理論と実用材料への適用－”, 内田老鶴圃, (2002).
- [10] 丸山公一, "非定常クリープ概念とその実用耐熱材料への適用", まてりあ, Vol.33, No.5 (1994), pp.601-609.
- [11] 西野精一, 塩沢和章, 齊藤憲一, 中久文, “クリープ変形に基づく Cr-Mo-V 鋼の余寿命評価”, 日本機械学会論文集(A 編), Vol.59, No.564 (1993), pp.1895-1900.
- [12] 丸山公一, 及川洪, "改良 θ 法のクリープ構成式の物理的説明", 日本金属学会誌, Vol.55, No.11 (1991), pp.1189-1193.
- [13] 藤田明次, "超高温タービン用高温構造材料の開発", 博士論文, 東京工業大学, (1999).

- [14] 藤田明次, 竹田頼正, 藤川卓彌, 横田宏, 高野正義, "超高温タービンロータへの鉄基超合金改良 A286 の適用", 三菱重工技報, Vol.30, No.1 (1993), pp.13-18.
- [15] 倉田征児, 植田茂紀, 野田俊治, 山本隆一, 角屋好邦, 中野隆, 田中良典, 馬越龍太郎, "700℃級 A-USC 蒸気タービン用低熱膨張 Ni 基超合金 LTES700R", 電気製鋼, Vol.79, No.3 (2008), pp.239-244.
- [16] 木村肇, 佐藤恭, 今野晋也, 齊藤英治, "大容量石炭焚き火力発電設備の高効率化に向けた技術開発", 日立評論, Vol.93, No.8 (2011), pp.526-531.
- [17] T. Suga and T. Takahashi, "Development of steam turbine for A-USC power plant", Proceedings of Joint EPRI-123HiMAT International Conference of Advances in High Temperature Materials, ed. by J. Shingledecker and M. Takeyama, ASM International, Ohio, pp.1204-1214 (2019).
- [18] S.J. Patel, J.J. deBarbadillo, B.A. Baker and R.D. Gollihue, "Nickel base superalloys for next generation coal fired AUSC power plants", 6th International Conference on Creep, Fatigue and Creep-Fatigue Interaction, Procedia Engineering, 55 (2013), pp.246-252.
- [19] 佐藤恭, 東海林剛, 北村雅樹, "A-USC ボイラ用耐熱材料とボイラ製作における課題", 日本学術振興会耐熱金属材料 123 委員会研究報告, Vol.53, No.3 (2012), pp.385-392.
- [20] 高野伸一, 青木裕, 久布白圭司, 富山信勝, 中川博勝, "700℃級先進超々臨界圧(A-USC)ボイラ技術の開発", IHI 技報, Vol.49, No.4 (2009), pp.185-191.
- [21] 西川幸夫, "ガスタービン用耐熱材料の現状", 鉄と鋼, Vol.69, No.10 (1983), pp.1257-1265.
- [22] R. Allam, S. Martin, B. Forrest, J. Fetvedt, X. Lu, D. Freed, G. W. Brown Jr., T. Sasaki, M. Itoh and J. Manning, "Demonstration of the Allam Cycle: An update on the development status of a high efficiency supercritical carbon dioxide power process employing full carbon capture", Energy Procedia, No.114 (2017), pp.5948-5966.
- [23] 岩井保憲, 伊藤正雄, "超臨界 CO₂ サイクル発電用ガスタービン燃焼器", 東芝レビュー, Vol.70, No.5 (2015), pp.16-19.

- [24] 井上慶, 宮本健司, 道免昌平, 田村一生, 川上朋, 谷村聡, "水素天然ガス混焼ガスタービンの開発", 三菱重工技報 Vol.55, No.2 (2018), pp.1-5.

表 6.1 TOS1X-2の硬さ-クリープひずみ定数 α_T , および θ 法の定数 α , B

Material	Temperature / °C	Stress / MPa	$\Delta HV - \varepsilon_c$	θ Prediction	
			α_T	α	B
TOS1X-2	700	400	32.8	1.6.E-02	2.5.E-03
		320		3.6.E-03	7.2.E-04
	750	260	19.4	8.9.E-03	2.2.E-03
		200		3.2.E-03	7.0.E-04

T, σ : Estimate from design condition or FEM analysis

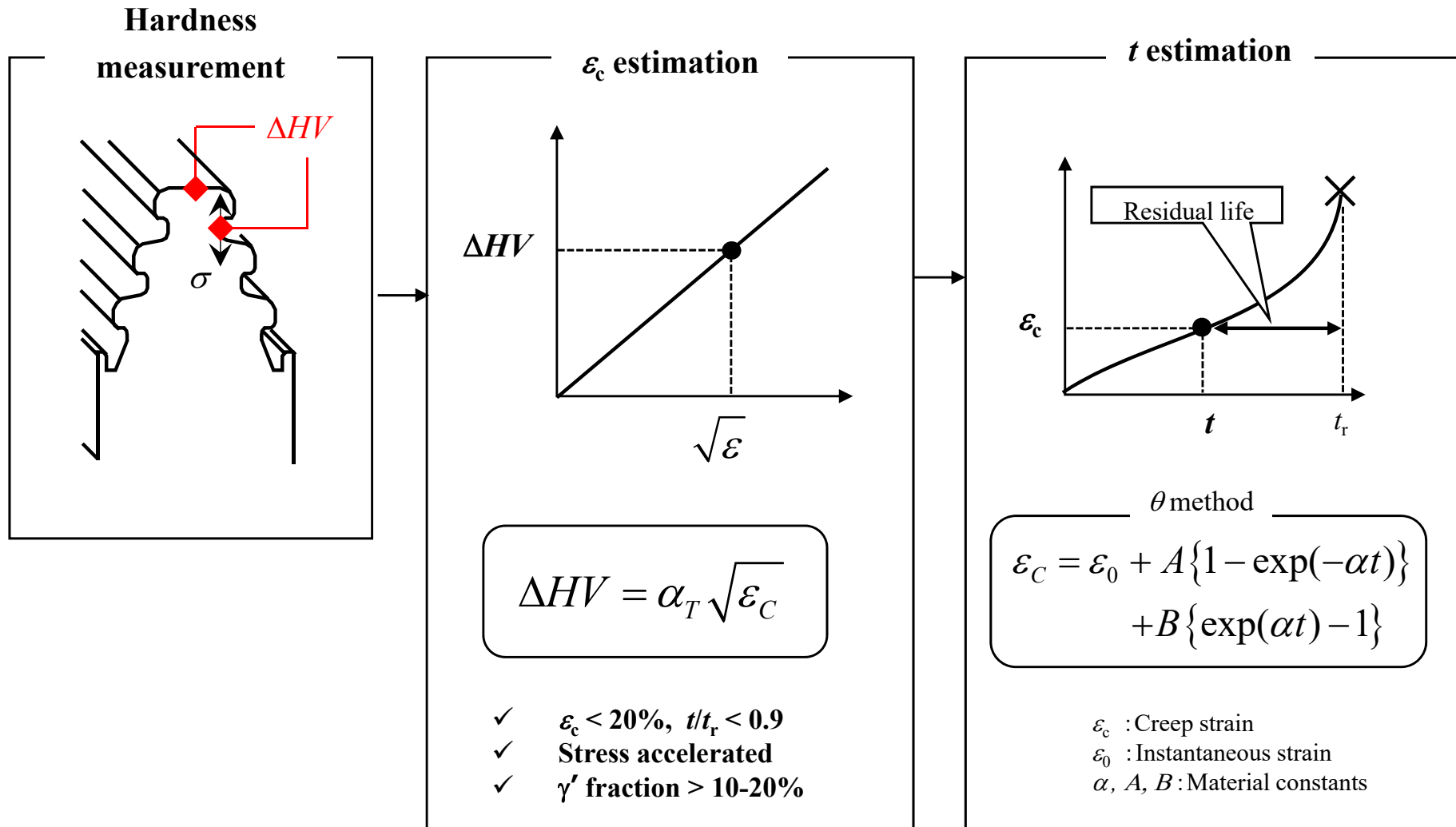


図 6. 1 析出強化型Ni基超合金製のタービンロータ部品に対する硬さ法によるクリープ余寿命推定手順

TOS1X-2

149

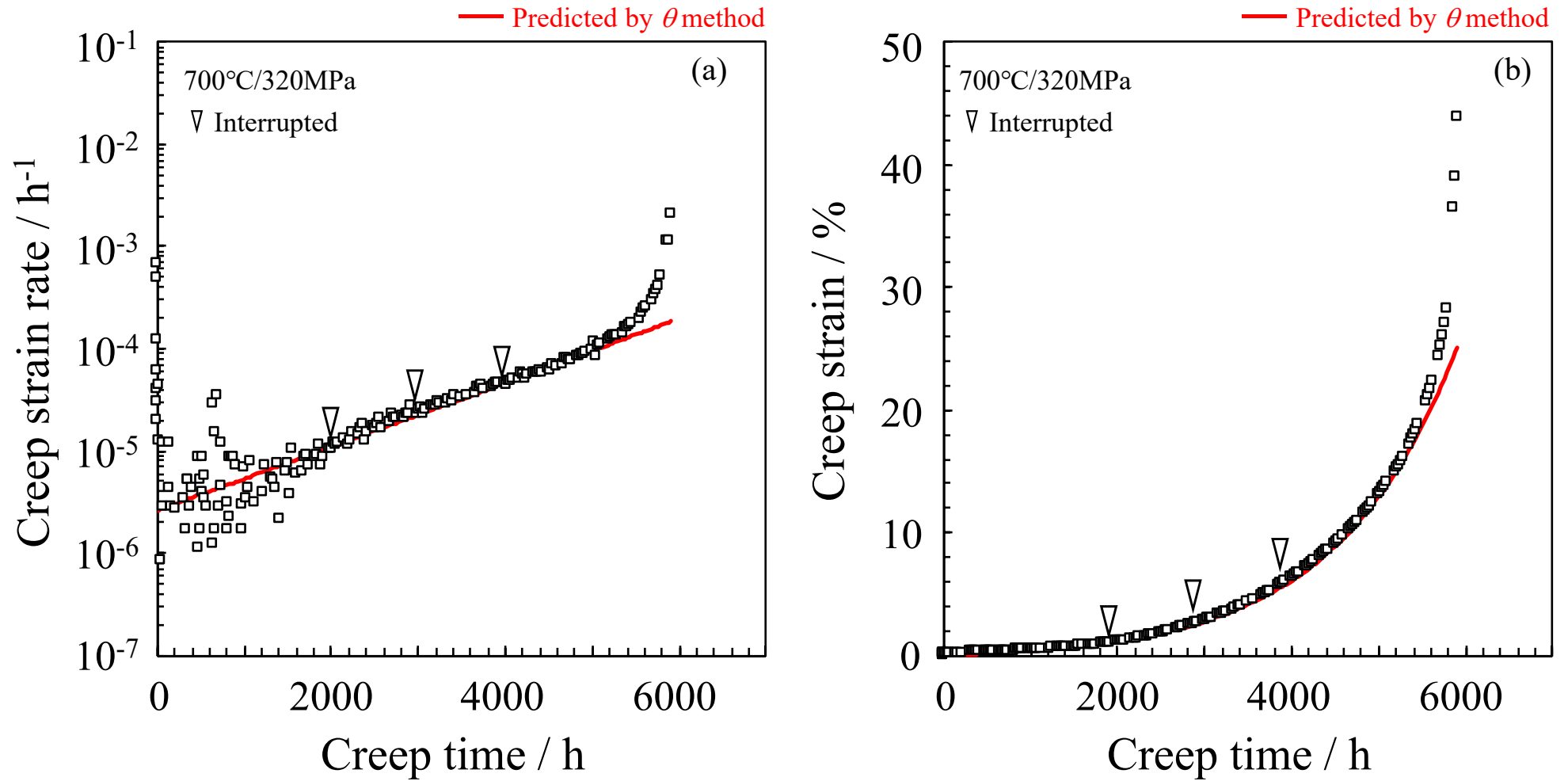


図 6.2 TOS1X-2のクリープ曲線の θ 法による推定結果: (a) クリープひずみ速度時間曲線,
(b) クリープひずみ時間曲線

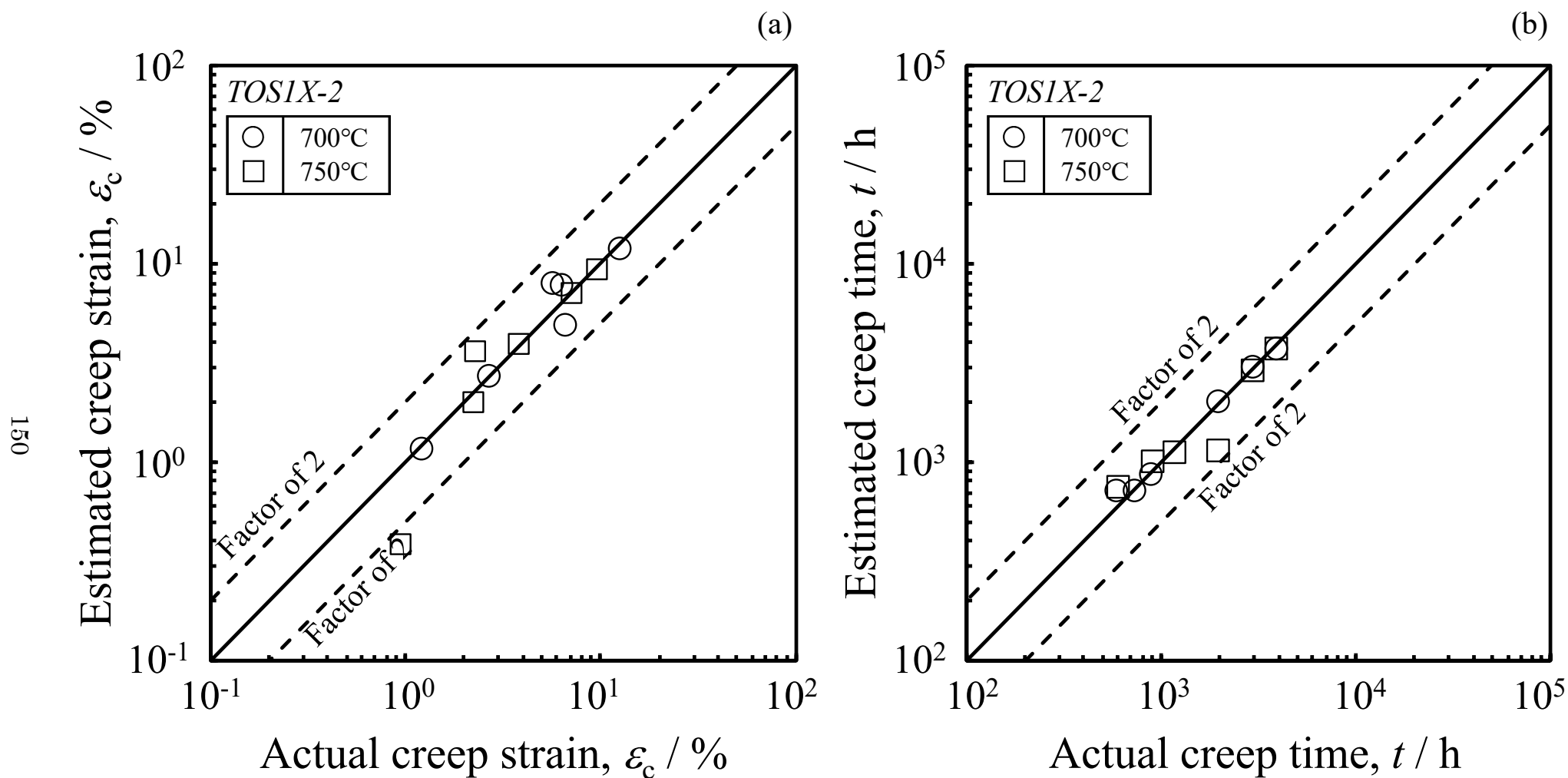


図 6.3 硬さ ΔHV から推定したクリープひずみおよび時間と実験値の比較:

(a) クリープひずみ ε_c の推定結果, (b) クリープ時間 t の推定結果

表 6. 2 高温蒸気タービン、ボイラ、ガスタービン向けの析出強化型鍛造合金

Turbine / Temp.		Components	Alloys	Ref.
Steam turbine/boiler	600°C	Blade	<i>Alloy 80A</i>	[13]
	650°C	Rotor	<i>Alloy 286</i>	[14]
	700°C	Turbine rotor	<i>LTES[®]700R, FENIX[®] 700</i>	[15] [16]
		Tubine blades, bolts	<i>Alloy X750, Alloy 520</i>	[17]
		Boiler tubes, pipes	<i>Alloy 617, Alloy 230, Alloy 740H</i>	[18] [19] [20]
Gas turbine		Combustor	<i>Alloy 263, Alloy 282</i>	[21]
		Turbine blades	<i>Alloy 252, Waspaloy</i>	[21]

第7章 結論

本研究は、次世代の石炭火力発電システムである 700℃級 A-USC の析出強化型鍛造 Ni 基超合金に対して有効な、硬さ法による非破壊クリープ損傷評価法を構築することを目指した。本研究は、Ni 基超合金のクリープ変形挙動の温度および応力依存性を踏まえた上で、クリープ変形中の組織変化と室温硬さとの関係を定量的に明らかにし、 γ' 相の体積率が異なる商用合金にも適用可能な汎用的かつ信頼性の高いクリープ損傷評価指針を提案したものであり、工学および工業上意義がある研究成果を得た。

第1章「緒論」では、CO₂排出量を削減する 700℃級 A-USC 火力発電システムの開発の現状について概説し、本システムの実現の鍵となるタービンロータ用材料として優れた高温強度と熱間鍛造性を両立する Ni 基合金の製造技術開発がほぼ達成され、そのクリープ破断強度の特徴について述べた。また、システムの実用化に向けては保全技術が求められ、特に材料のクリープ損傷評価手法の確立が課題であり、その最も簡便な非破壊検査手法として硬さ法の重要性を指摘し、本論文の意義、目的および構成を示した。

第2章「クリープ変形挙動と硬さによる損傷評価方法」では、新たに開発された γ' -Ni₃(Al,Ti) 相の体積率が約 20%であり結晶粒径約 150~200 μ m の Ni 基鍛造合金 TOSIX-2 を用いて 700℃~750℃、145~400MPa にて最長 40,000 時間のクリープ破断試験を行い、クリープ変形挙動を調べた。その結果、クリープは、温度および応力によらず、全寿命の 8 割をクリープ加速の程度が一定となる加速域（領域 II）で占められ、その最大ひずみ量は約 20%となること、また、この領域の変形はひずみの増加に伴い粒界近傍において僅かに優先的に進行するものの、粒内において均一に進行することを明らかにした。以上から、室温での硬さ法によるクリープ損傷評価は、応力加速試験においても、領域 II における 20%以下のひずみにおいて粒内領域を十分含む圧痕を用いれば可能であることを示した。

第3章「硬さに及ぼす応力時効の影響」では、前章の結果から TOSIX-2 のクリープ破断材を用いて、平行部全体の硬さを、単純時効に相当するねじ部とともに測定し、硬さにおよぼす応力時効（ひずみ）の影響を調べた。その結果、平行部の硬さは、クリープのマクロひずみ ϵ_c の増加に伴って増加し、この硬さのねじ部に対する増分

ΔHV は ε_c の 1/2 乗と比例関係にあり、これはひずみの導入による転位密度の増加に起因すると述べた。したがって、領域 II における ΔHV を評価すれば ε_c を推定でき、硬さ法により信頼性の高い損傷評価が可能であると結論した。

第 4 章「応力時効材の硬さに及ぼす温度および応力の影響」では、第 3 章で得られた知見に基づいて、実機の ΔHV から ε_c を推定することを目的に、*TOSIX-2* を用いてひずみ 20%以内での温度および応力加速試験によるクリープ中断試験を行い、 ΔHV と ε_c の関係について調べた。その結果、 ΔHV は ε_c の 1/2 乗と比例関係にあること、またその傾きは高温および低応力長時間ほど低下することを明らかにした。この傾きの低下は、高温ほどクリープ中の回復によるサブバウンダリーの形成が顕著になることによる転位密度の減少に起因すると述べた。したがって、加速試験により実機の寿命を評価するための ΔHV と ε_c の基準線を得るためには、応力加速試験が適切であることを示した。

第 5 章「応力時効材の硬さに及ぼす γ' 相の体積率の影響」では、前章までの知見の適用範囲を見極めるため、粒内 γ' 相の体積率が 4% (*Alloy 617*) および 32% (*Alloy 520*) の商用合金を用いてクリープ中断試験を行い、 ΔHV と ε_c の関係を調べた。その結果、 ΔHV と ε_c の間には放物線則が成り立ち、 γ' 相体積率が低い合金ではその傾きは小さく、一方、 γ' 相体積率が高い合金では傾きが大きくなることを見出した。組織観察結果より、 γ' 相体積率が低い合金における傾きの低下は、サブバウンダリーの形成による転位密度の減少に起因すると推察した。したがって、硬さ法による損傷評価は、同じ ε_c において ΔHV が明確に捉えられる γ' 相の体積率十数%以上の合金に適用可能であることを示した。

第 6 章「硬さ法によるクリープ損傷評価手法の構築」では、前章までに得た知見を基に、実機ロータの評価対象部分のクリープひずみやクリープ余寿命を硬さ測定によって推定する具体的な手順を明示した。また、その妥当性を確認するために、実機の損傷を模擬した *TOSIX-2* のクリープ試験材を対象に、本評価法の推定精度を検証した。その結果、硬さ測定値からクリープひずみおよびクリープ時間を、Factor of 2 の範囲内にて推定可能であることを実証し、 γ' 相体積率が十数%以上の合金において工業的に利用できる有効な方法であることを示した。

第 7 章「結論」では各章で得られた結果をまとめ、本論文を総括した。

以上，本研究では析出強化型鍛造 Ni 基超合金に対して有効な，硬さ法による非破壊クリープ損傷評価法を開発した．本技術は硬さ測定という工業的に認知された，簡便で受け入れやすい手法を前提としたものであること，また多くの Ni 基超合金の損傷評価に対しての拡張が見込まれるものであることから，A-USC 蒸気タービンに限らず，様々なプラント部品の評価へ，展開が可能であると考えられる．

本技術が，将来の電力エネルギーを支える多くのプラントの保全，効率運用の一助となれば幸いである．

謝辞

本論文の指導教官であります東京工業大学物質理工学院 竹山雅夫教授に厚く御礼申し上げます。本論文の執筆に関わるご指導のみならず，研究をする意義や姿勢を含め，多くのご助言をいただきました。また，鉄鋼材料学講座竹山小林研究室の小林准教授，中島助教，山形助教，多賀様ならびに学生の皆様には，輪講や発表会の場において多くの貴重なご意見をいただきました。ここに厚く感謝申し上げます。

論文審査にあたり，東京工業大学物質理工学院の木村好里教授，寺田芳弘准教授，村石信二准教授より貴重なご助言を頂きました。あわせて厚く御礼申し上げます。

本研究は，東芝エネルギーシステムズ株式会社 エネルギーシステム技術開発センター（前身：電力・社会システム技術開発センター）において，700℃級先進超々臨界圧火力発電システム開発の一環として行われました。このような機会を与えてくださいました同ゼネラルマネジャー 落合誠博士，材料技術開発部シニアマネジャー 中谷祐二郎博士，構造材料・強度評価技術グループマネジャー 高久歴博士に厚く御礼申し上げます。また，中谷祐二郎博士ならびに高久歴博士には，共同研究者として論文の根幹に関わる技術指導をいただきました。ここに重ねて御礼申し上げます。さらに，2010年に入社した当初から，材料技術開発の基礎をご指導ご鞭撻いただき，また本学位論文の執筆に際してご支援いただきました現東北大学 吉岡洋明教授，現光ガラス株式会社 齊藤大蔵博士に感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり，6年以上の長きにわたるクリープ試験の実施にご助力いただきました株式会社コベルコ科研様，株式会社神戸工業試験場様，株式会社キグチテクニクス様に感謝申し上げます。また，結晶方位解析やTEM観察に際してご支援いただきましたJFEテクノリサーチ株式会社様に感謝の意を表します。

本研究は，以上の方々をはじめ，多くの皆様のご協力ご指導のおかげによりなされたものです。ここに重ねて，関係各位に厚く御礼申し上げます。

最後に，新型コロナウイルスの流行という多難な時期と重なりながら，本論文の執筆に対して理解を示し，最後まで心強く支えていただき，暖かく見守ってくれました妻，二人の息子，両親に心から感謝します。

※本論文に掲載した商品名は、各社が商標として使用している場合があります。

※本研究は経済産業省補助事業および、国立研究開発法人新エネルギー産業技術総合開発機構の助成事業の結果得られたものです。ここに特記して謝意を表します。