



| | |
|--------------|---|
| Title | 石油精製用圧力容器における長期供用中の水素損傷を考慮した余寿命評価法に関する研究 |
| Author(s) | 安富, 章忠 |
| Citation | 大阪大学, 2025, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/101662 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

石油精製用圧力容器における長期供用中の
水素損傷を考慮した余寿命評価法に関する研究

安富 章忠

2025年1月

大阪大学大学院工学研究科

目次

| | |
|---|----|
| 第 1 章 緒論 | 1 |
| 1.1 石油精製用圧力容器における長期供用中の水素損傷 | 1 |
| 1.1.1 低圧・中圧容器における水素侵食損傷の特徴 | 3 |
| 1.1.2 高圧容器における水素助長割れの特徴 | 5 |
| 1.2 低圧・中圧容器における水素侵食損傷の供用適性評価の課題 | 9 |
| 1.3 高圧容器における水素助長割れの供用適性評価の課題 | 11 |
| 1.4 本研究の目的と構成 | 12 |
| 第 2 章 低圧・中圧容器構造材料の母材と溶接継手における 水素侵食損傷の時間依存性と引張特性の関係 | 15 |
| 2.1 緒言 | 15 |
| 2.2 水素侵食加速試験 | 15 |
| 2.2.1 供試材料 | 15 |
| 2.2.2 水素侵食加速試験方法 | 17 |
| 2.2.3 4点曲げ水素侵食加速試験方法 | 20 |
| 2.3 水素侵食加速試験結果 | 21 |
| 2.3.1 水素侵食損傷の進行過程に及ぼす母材の不純物元素の影響 | 21 |
| 2.3.2 水素侵食損傷の進行過程と析出炭化物の経時変化の関係 | 27 |
| 2.3.3 母材における水素侵食損傷の進行過程と引張特性の劣化の関係 | 29 |
| 2.3.4 溶接継手における水素侵食損傷の進行過程と引張特性の劣化の関係 | 33 |
| 2.3.5 水素侵食損傷の応力依存性 | 37 |
| 2.4 結言 | 41 |

| | |
|--|----|
| 第3章 低圧・中圧容器における水素侵食の損傷進行のシミュレーション | 42 |
| 3.1 緒言 | 42 |
| 3.2 水素侵食の損傷評価へのOmega法の導入 | 42 |
| 3.3 水素侵食における微視的組織の損傷によるひずみ速度の数値モデル化 | 45 |
| 3.3.1 溶接継手 HAZにおける水素侵食ひずみ速度の数値モデル化 | 49 |
| 3.3.2 母材における水素侵食ひずみ速度の数値モデル化 | 61 |
| 3.4 数値シミュレーションへのOmega水素侵食特性の実装 | 73 |
| 3.5 数値シミュレーションによる水素侵食損傷の余寿命評価 | 80 |
| 3.6 結言 | 85 |
| 第4章 高圧容器の供用条件下での水素助長割れ抵抗評価試験 | 86 |
| 4.1 緒言 | 86 |
| 4.2 リアクター供用中の水素助長割れ要因 | 86 |
| 4.2.1 リアクター運転の各ステージで壁中に生じる現象のシミュレーション | 86 |
| 4.2.2 リアクター供用条件下での壁中の水素助長割れ影響因子の状態 | 91 |
| 4.3 リアクター供用条件下での水素助長割れ抵抗評価試験方法 | 93 |
| 4.3.1 リアクター供用条件下での壁中の水素助長割れ影響因子の状態を模擬付与する試験環境の検討 | 93 |
| 4.3.2 リアクター供用条件下での水素助長割れ抵抗評価試験法 | 95 |
| 4.4 結言 | 97 |
| 第5章 高圧容器構造材料の溶接部の高温高圧水素供用中の水素助長割れ抵抗に及ぼす韌性の影響 | 99 |
| 5.1 緒言 | 99 |

| | |
|--|-----|
| 5.2 リアクター製作段階でのシャルピー衝撃特性の模擬 | 99 |
| 5.2.1 実機リアクターシェル周溶接継手を模擬した溶接試験板の製作 | 99 |
| 5.2.2 シャルピー衝撃特性 | 101 |
| 5.3 リアクター溶接継手の供用中の水素助長割れ発生抵抗 | 103 |
| 5.3.1 スタートアップ条件下での水素環境助長割れ発生抵抗 | 103 |
| 5.3.2 定常運転条件下での水素環境助長割れ発生抵抗 | 111 |
| 5.3.3 シャットダウン条件下での内在水素助長割れ発生抵抗 | 114 |
| 5.3.4 リアクターの最低加圧温度の設定のための水素助長割れ抵抗評価試験 .. | 117 |
| 5.3.5 リアクター製作段階でのシャルピー衝撃特性と 供用中の水素助長割れ発生抵抗の関係 | 118 |
| 5.4 結言 | 119 |
| | |
| 第6章 実機を想定した長期供用中の水素損傷を考慮した余寿命評価 | 121 |
| 6.1 緒言 | 121 |
| 6.2 低圧・中圧容器における水素侵食損傷の余寿命評価 | 121 |
| 6.2.1 長期定常運転と繰返し運転における 水素侵食の損傷とひずみのシミュレーション | 121 |
| 6.2.2 水素侵食の損傷とひずみの累積に及ぼす疲労の影響 | 124 |
| 6.3 高圧容器における水素助長割れの余寿命評価 | 129 |
| 6.3.1 製作時における溶接金属のシャルピー衝撃特性の相違による 溶接継手の供用中の水素助長割れに対する亀裂進展解析 | 129 |
| 6.3.2 室温でのリアクター水素昇圧過程における 水素環境助長割れ発生に対する限界亀裂 | 130 |
| 6.3.3 リアクター溶接継手における水素環境助長割れ発生後の | |

| | |
|-------------------------------------|-----|
| 余寿命に対する限界亀裂 | 131 |
| 6.3.4 リアクターの高靱性溶接継手と低靱性溶接継手の余寿命評価結果 | 133 |
| 6.4 結言 | 134 |
| 第7章 結論 | 136 |
| 参考文献 | 141 |
| 本研に関する業績一覧 | 147 |
| 謝辞 | 148 |

第1章 緒論

1.1 石油精製用圧力容器における長期供用中の水素損傷

本研究で対象としている石油精製用圧力容器（以下“リアクター”と記述）は水素添加分解・脱硫反応塔と呼ばれており、1サイクル当たりの運転期間を1年～2年として、350 °C～450 °C の運転温度、10 MPa～20 MPa の運転圧力により、脱硫プロセスにおいて高温高圧水素環境下で長期連続稼働されている。リアクターの基本設計構造と材料への要求性能を図1.1に示す。耐圧部材とその溶接継手には、水素侵食、水素助長割れを伴う水素脆性および焼戻し脆化への抵抗性と、引張強度、低温韧性やクリープ域への適性、容器の高圧化および大型化に伴う溶接部への信頼性設計が要求されており、これらに適合するCr-Mo鋼が主に用いられている。そのため、容器径が2m～4m、設計圧力が10 MPa程度までの比較的小径で低圧から中圧の容器の材料には、板厚が50 mm～150 mm程度の1.25Cr-0.5Mo鋼鋼板が主に選定されている。一方、容器径が4mを超える、設計圧力が20 MPa程度の大径で高圧の容器の材料には、肉厚が200 mmを超える2.25Cr-1Mo鋼やVを添加した高強度Cr-Mo鋼の鍛造シェルが主に選定されている。また、容器内面には耐食性が要求され、オーステナイト系ステンレス鋼によるクラッドやオーバーレイ溶接（WOL: Weld Overlay）が用いられている。

長期連続稼働後のリアクター保全検査で検出され、また、リアクターユーザーから保全検査の対象として要求される代表的な損傷の分類と発生する部位⁽¹⁻¹⁾（図1.2）において、1.25Cr-0.5Mo鋼の長期供用中の水素損傷を青色、2.25Cr-1Mo鋼の長期供用中の水素損傷を赤色、また、容器内表面の耐食部材であるオーステナイト系ステンレス鋼に関する水素損傷を緑色の文字でそれぞれ示した。1.25Cr-0.5Mo鋼母材の水素侵食を除き、いずれの水素損傷においても溶接部の割れとして顕在化し、耐圧部では容器の主溶接線およびノズル溶接継手で認められているだけでなく^(1-1,2)、保全検査での検出対象としても要求されている。これらの溶接継手における割れは、1.25Cr-0.5Mo鋼では水素侵食割れ、2.25Cr-1Mo鋼では水素助長割れに分類されており、リアクターの水素供用条件に起因すると考えられている割れが、耐圧部材の材料、すなわち材料製造条件や機器製作条件によって異なっている。

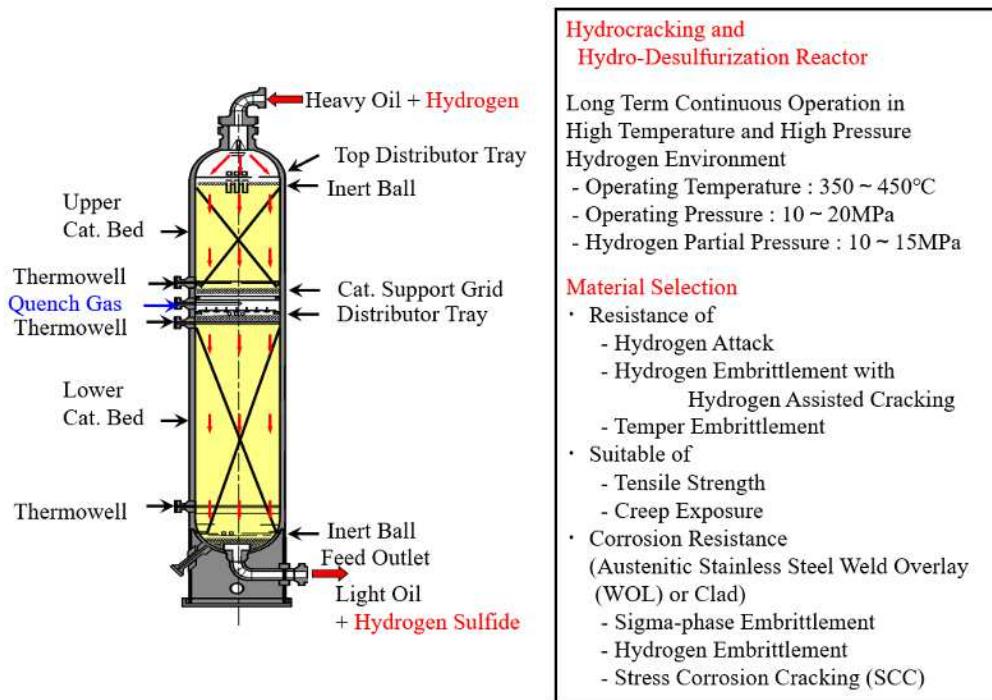


Fig.1.1 Basic design structure of typical Hydro-Desulfurization (HDS) reactor and required performance of materials

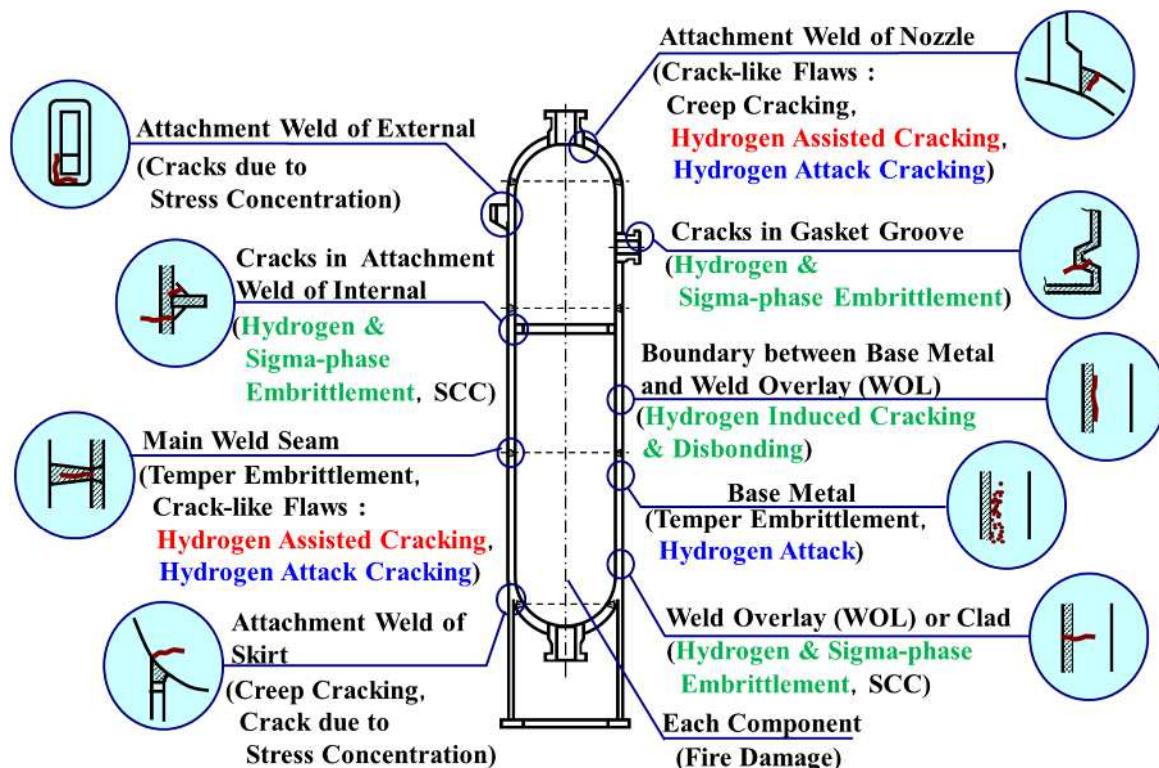


Fig.1.2 Typical location and type of damage for oil refining reactors after long term operation^(1-1,2)

1.1.1 低圧・中圧容器における水素侵食損傷の特徴

水素侵食は、Nelson 線図⁽¹⁻³⁾から分かるように水素侵食感受性は Cr, Mo, V 等炭素と親和力の強い合金元素を添加することにより低減することは既知の事実⁽¹⁻⁴⁾であり、実際に、水素侵食は主に C-0.5Mo 鋼母材とその溶接継手の熱影響部（HAZ : Heat Affected Zone）に発生している⁽¹⁻²⁾。しかし、1997 年に刊行された Nelson 線図第 5 版では限界線に変更はないものの、1.25Cr-0.5Mo 鋼安全域での水素侵食損傷事例が 3 例報告されている⁽¹⁻³⁾。低圧・中圧容器に用いられている 1.25Cr-0.5Mo 鋼の水素侵食抵抗性は、C-0.5Mo 鋼と同様に材料製造段階の調質においてオーステナイト化温度からの冷却速度に起因した金属組織の相違によって大きく影響を受け⁽¹⁻¹⁾、調質時の冷却速度の低下により M₂₃C₆ 型炭化物を伴う塊状パーライト組織の生成が水素侵食抵抗性を大きく劣化させることが知られている⁽¹⁻⁵⁻⁷⁾。

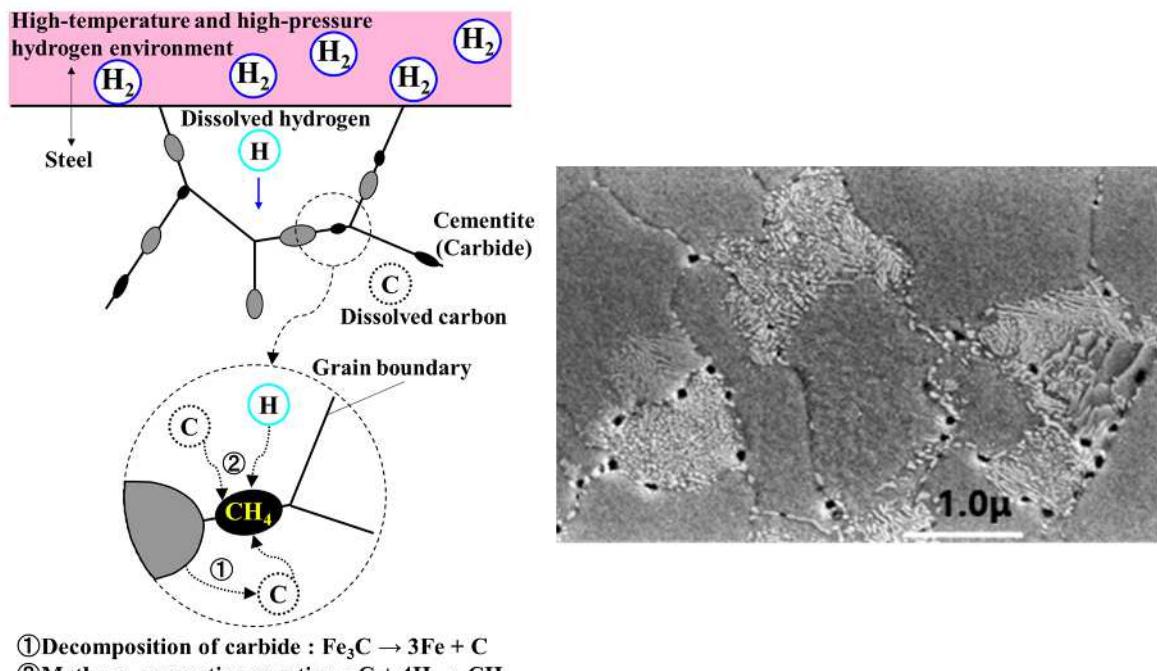
容器耐圧部母材で認められた水素侵食損傷⁽¹⁻²⁾は、鋼中炭素と環境中から運転条件と平衡固溶した水素との反応によるメタン生成に伴う、内部（表面）脱炭および生成したメタンガスが旧オーステナイト粒界に沿ってボイド空洞（メタンバブル）を生成し、衝撃吸収エネルギーおよび破断強度・延性が低下するのが特徴である。母材の水素侵食損傷の進行過程を模式的にまとめれば、図 1.3 (a), (b), (c) のように損傷の進行度毎に見本として表すことができる。

- ・ステージ 1 メタンバブルの発生（図 1.3 (a)）：鋼中に侵入して固溶した水素とセメントサイトの分解による炭素により、粒界にメタンバブルが生成する。メタンバブルにより生じたボイドが単独で散在する。
- ・ステージ 2 ミクロフィッシャーへの連結（図 1.3 (b)）：メタンバブルが連結し、その周辺部は脱炭を伴って内部に進行する。韌性の低下に最も大きく影響する損傷形態で、ミクロフィッシャーの数および分布の深さによっては極端な韌性低下をもたらす。
- ・ステージ 3 ブリスターの発生（図 1.3 (c)）：接ガス側表面近傍の非金属介在部にメタンガスが蓄積し、表面に膨れとなって現れる。その周辺部には脱炭・粒界割れを伴う。フィッシャーを伴って内部へ進行する。

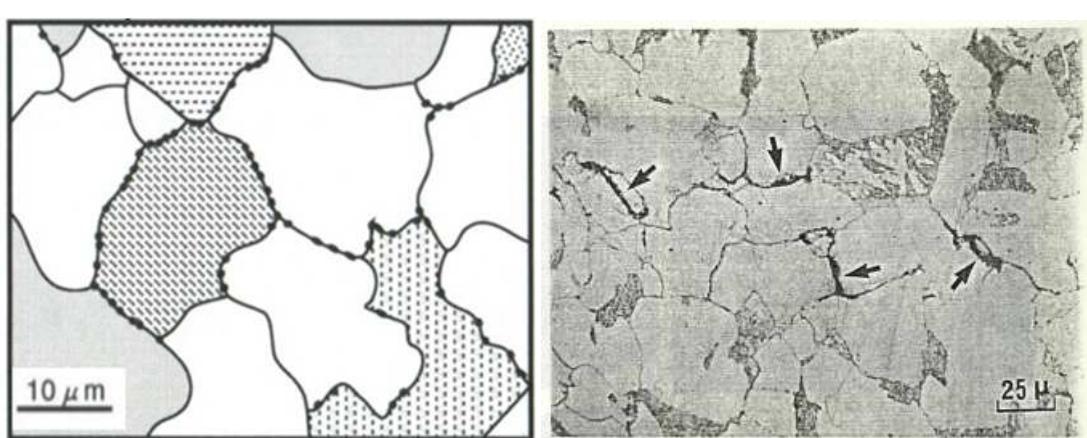
溶接継手 HAZ 部では水素侵食に対する感受性の高いことが知られており^(1-8,9)、母材において観察されるミクロンオーダーのメタンバブルを形成せず、結晶粒界に沿ったシャープな割れの様相を呈する（図 1.4）。損傷初期段階では HAZ 粗粒域の粒界に沿ったミクロクラックが発生し、その周囲の脱炭を伴いマクロクラックへ成長し、溶接継手の肉厚方向へ進展するため、低圧・中圧容器を含む水素供用下の圧力機器の保全検査において重要な非破壊検査の対象となる。

母材と溶接継手 HAZ のいずれも不可逆性の損傷であるため、補修や（部分）更新が施されない限り損傷は進行する。しかし、Nelson 線図⁽¹⁻³⁾により、一般的に容器の運転温度と水素分圧を管理することで、水素侵食の初期段階である母材におけるメタンバブル

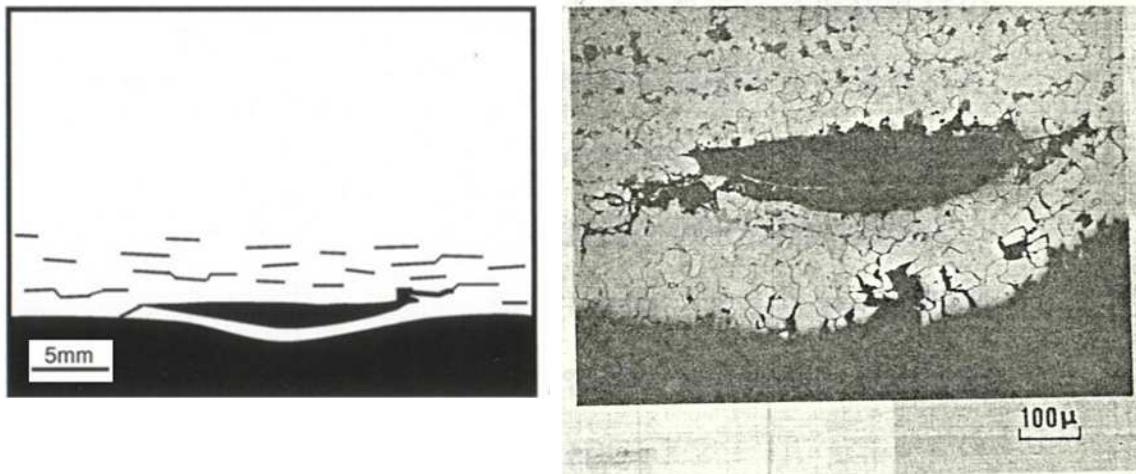
ルの発生を防止することができる。また、溶接継手に対しては容器製作時の溶接後熱処理（PWHT : Post Weld Heat Treatment）の最適化により過飽和な鋼中炭素を安定な炭化物に変化させることで HAZ のミクロクラック抵抗性を改善できる⁽¹⁻²⁾。ただし、この Nelson 線図⁽¹⁻³⁾は、材料製造段階での材料の不純物元素、調質条件および機器製作段階での PWHT 条件を網羅しているわけではない。したがって、実機において水素侵食の主要因となった母材と溶接継手 HAZ の変態組織特性と析出炭化物形態により、供用中の水素侵食の発生時期や損傷の進行過程を予測するための新たな供用適性評価手法が必要である。



(a) Stage I : Generation of methane bubble



(b) Stage II : Connecting to micro fisheye



(c) Stage III : Generation of Blister

Fig.1.3 Progression of hydrogen attack damage in base metal⁽¹⁻²⁾

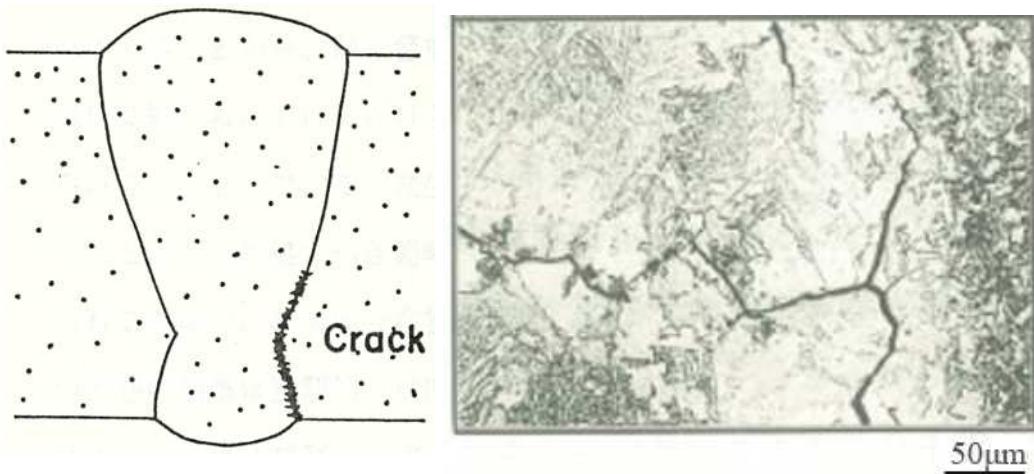


Fig.1.4 Hydrogen attack damage in welded joint⁽¹⁻²⁾

(Microcracks along grain boundaries in the coarse-grained HAZ with bainite structure)

1.1.2 高圧容器における水素助長割れの特徴

水素助長割れである可能性が高いとされている亀裂状欠陥は、26年間供用後リタイアした2.25Cr-1Mo鋼製実機リアクターの解体調査⁽¹⁻¹⁰⁾により、その主溶接線において粗粒部のブローホールを起点としてリアクターのシャットダウンサイクルに対応して階段状に進展したものと推察され、その破面は擬劈開を呈していることから水素脆性によるものと報告されている（図1.5）。一方、同一のリアクター内面ステンレスWOLにおいて、溶接高温割れを起点として供用中に溶接金属の柱状デンドライト晶に沿って進展したと推察された亀裂状欠陥はすべて、WOLと母材の境界で停留しているのが確認さ

れ、母材中には亀裂の進展は生じなかつたと判定された（図 1.6）。これらの調査結果により、主溶接線の潜在欠陥（粗粒部のプローホール）と、内面ステンレス WOL と母材の境界で停留している亀裂状欠陥をそれぞれ起点として、主溶接線（FATT = 89 °C, CVNus = 81 J as received）と母材（FATT = 59 °C, CVNus = 271 J as received）において水素助長割れ進展の有無が確認されたことから、水素助長割れ抵抗に及ぼすリアクター供用中の溶接金属と母材のシャルピー衝撃特性の相違すなわち靭性の高低の影響が示唆されている^(1-2,10)。ここに、FATT は破面遷移温度（Fracture Appearance Transition Temperature）、CVNus は上部棚(Upper Shelf)でのシャルピー衝撃吸収エネルギー(Charpy V-notch impact energy) である。

実機の解体調査⁽¹⁻¹⁰⁾や従来の研究⁽¹⁻¹¹⁾において、2.25Cr-1Mo 鋼製リアクターの供用では、定常運転中の温度、水素分圧と平衡してリアクター壁中に侵入する数 mass ppm オーダーの水素が、シャットダウン時に室温まで降温した状態で壁中に残留し、水素助長割れの進展、内面ステンレス WOL の剥離割れなどの水素脆性問題を引き起こす可能性が指摘されている。そのため、リアクターの保全検査でこのような亀裂状欠陥が検出された場合、その余寿命評価のために API 579-1/ASME FFS-1⁽¹⁻¹²⁾、HPIS Z 101-1⁽¹⁻¹³⁾、HPIS Z 101-2⁽¹⁻¹⁴⁾などの供用適性評価（FFS : Fitness-For-Service）規格を適用するには、水素助長割れ発生（Initiation）の下限界応力拡大係数 K_{IH} の定量的な値が必要とされる。そこで、従来の研究では、このようなリアクターシャットダウン時に室温まで降温した状態で壁中に残留する水素が水素助長割れの主要因（内在水素助長割れ（IHAC : Internal Hydrogen Assisted Cracking）^(1-15,16)）と考えられ、ASTM E1820 規格⁽¹⁻¹⁷⁾に準じて作成した破壊靭性試験片を、オートクレーブ（水素ガス純度 99.99999 %）内でリアクターの定常運転時と同等の高温高圧水素に一定時間暴露することで水素チャージ⁽¹⁻¹⁶⁾し、その後に水冷することでリアクター壁中に残留する水素を事前に試験片へ模擬付与した後、大気中で K_{IH} の試験が実施されている。その水素助長割れ発生限界には、ライジングロード・デビエーション法⁽¹⁻¹⁸⁾を適用し、事前に水素チャージした破壊靭性試験片を用いた大気中ライジングロード試験で得られる荷重-変位曲線が、事前に水素チャージしていない破壊靭性試験片を用いた大気中ライジングロード試験（参照（Reference）試験）で得られる荷重-変位曲線から逸脱を開始する点（DP : Deviation Point）として定義されている。この DP での荷重を用いて算出した ASTM E1820 規格による K 値を水素助長割れ発生の下限界応力拡大係数 K_{IH} としている。

実機 2.25Cr-1Mo 鋼製リアクター製作と同じく供試材に焼入れ・焼戻し、8 時間の PWHT の熱処理を施した後、焼戻し脆化加速試験として知られており、材料証明書（CMTR : Certificate Material Test Report）において要求されるステップクーリング法⁽¹⁻¹⁹⁾を適用して焼戻し脆化を促進した結果、2 種類の異なる J-factor⁽¹⁻¹⁹⁾の供試材の靭性は FATT として約 98 °C 異なつた⁽¹⁻²⁰⁾。ここに、J-factor は 2.25Cr-1Mo 鋼母材の不純物元素による焼戻し脆化感受性を示すパラメータで、 $J\text{-factor} = (\%Si + \%Mn)(\%P + \%Sn) \times 10^4$ で

ある。このように異なる2種類の靱性を模擬した供試材からそれぞれ破壊靱性試験片を採取し、試験片への水素チャージによりリアクターシャットダウン時に室温まで降温した状態で壁中に残留する水素を模擬付与した後、20°Cでの大気中ライジングロード試験から得られた荷重-荷重線変位曲線を参考試験の曲線と比較した結果⁽¹⁻²⁰⁾を図1.7に示した。事前に水素チャージした試験片の荷重-荷重線変位曲線は、いずれも参考試験の曲線からの逸脱(DP)を示し、-76°CのFATTに対して K_{IH} は42 MPa \sqrt{m} 、+22°CのFATTに対して K_{IH} は30 MPa \sqrt{m} と求められている。また、リアクターの定常運転からシャットダウン開始後の内面ステンレスWOLを含む2.25Cr-1Mo鋼シェル肉厚方向の水素濃度分布の時間推移を数値解析によりシミュレートし、シャットダウン開始後7.5時間および15時間において2.25Cr-1Mo鋼シェル内表面側では2 mass ppm～3 mass ppm程度の水素が残留している結果が得られており^(1-1,2)、同図に示した試験後の破面における残留水素濃度の分析値とほぼ同等となることを確認している。このように、従来の研究⁽¹⁻²⁰⁾では、リアクターシャットダウン時の2.25Cr-1Mo鋼母材のIHAC発生抵抗に及ぼすシャルピー衝撃特性の影響が確認されている。

一方、従来の2.25Cr-1Mo鋼にVを添加した高強度Cr-Mo鋼である2.25Cr-1Mo-V鋼のリアクターシェル周溶接継手を模擬した溶接試験板⁽¹⁻²¹⁾から破壊靱性試験片を採取し、2.25Cr-1Mo鋼母材と同様に、事前の水素チャージ有無により20°Cでの大気中ライジングロード試験から得られた荷重-クロスヘッド変位曲線を比較した結果を図1.8に示した。また、同図には、同一荷重での参考試験の荷重線変位との差と試験後の破面の残留水素濃度の分析値を示した。破壊靱性試験片を事前に水素チャージすることによって、試験後の破面は2.25Cr-1Mo鋼母材の場合(図1.7)のおよそ3.5倍以上の残留水素濃度になっているが、20°Cでの大気中ライジングロード試験の荷重-クロスヘッド変位曲線および同一荷重での参考試験の荷重線変位との差にはDPが認められず、リアクターシャットダウン時のIHAC発生抵抗がわからない。したがって、2.25Cr-1Mo-V鋼製リアクターにFFS規格を適用するには、リアクター運転の全過程における割れ要因を明らかにする必要がある。

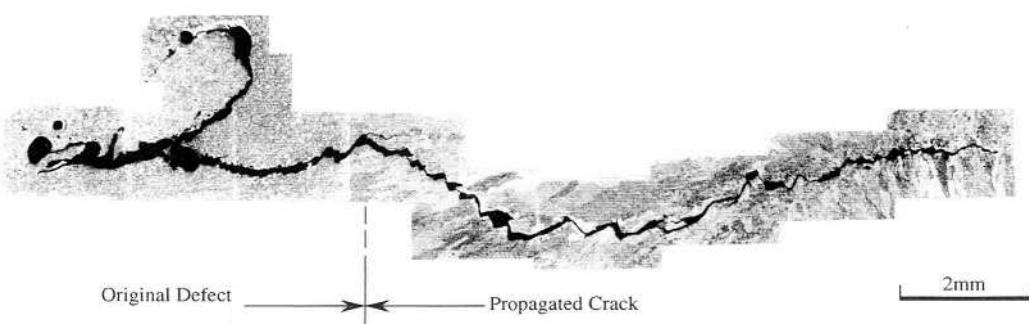


Fig.1.5 Crack in the reactor girth weld seam^(1-1,2,10)

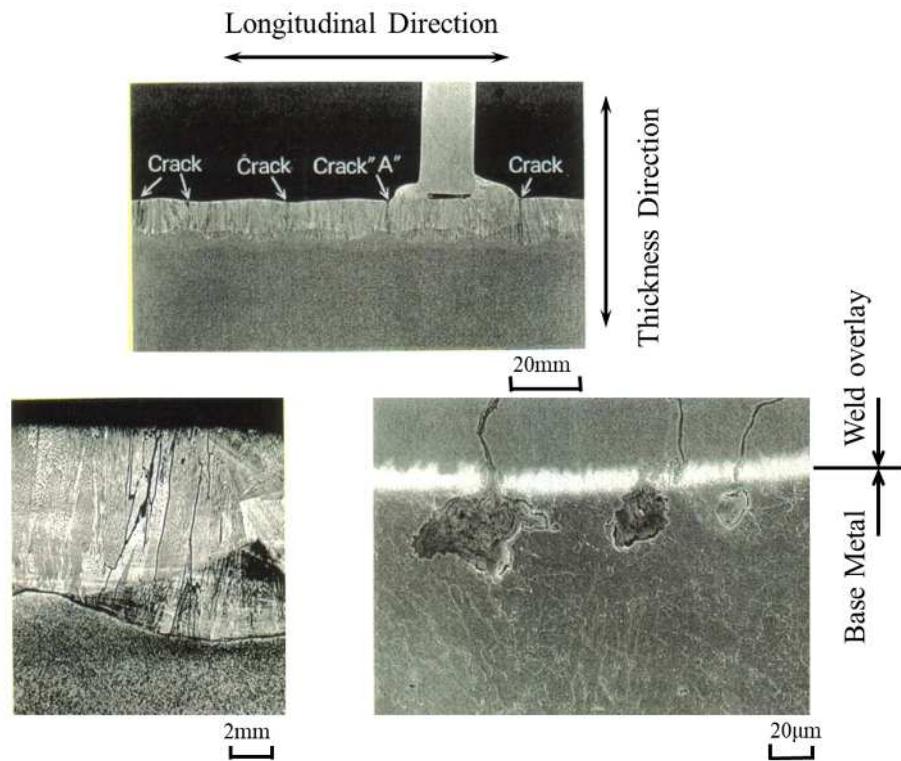


Fig.1.6 Cracks in the stainless steel WOL on inside of reactor^(1-2,10)

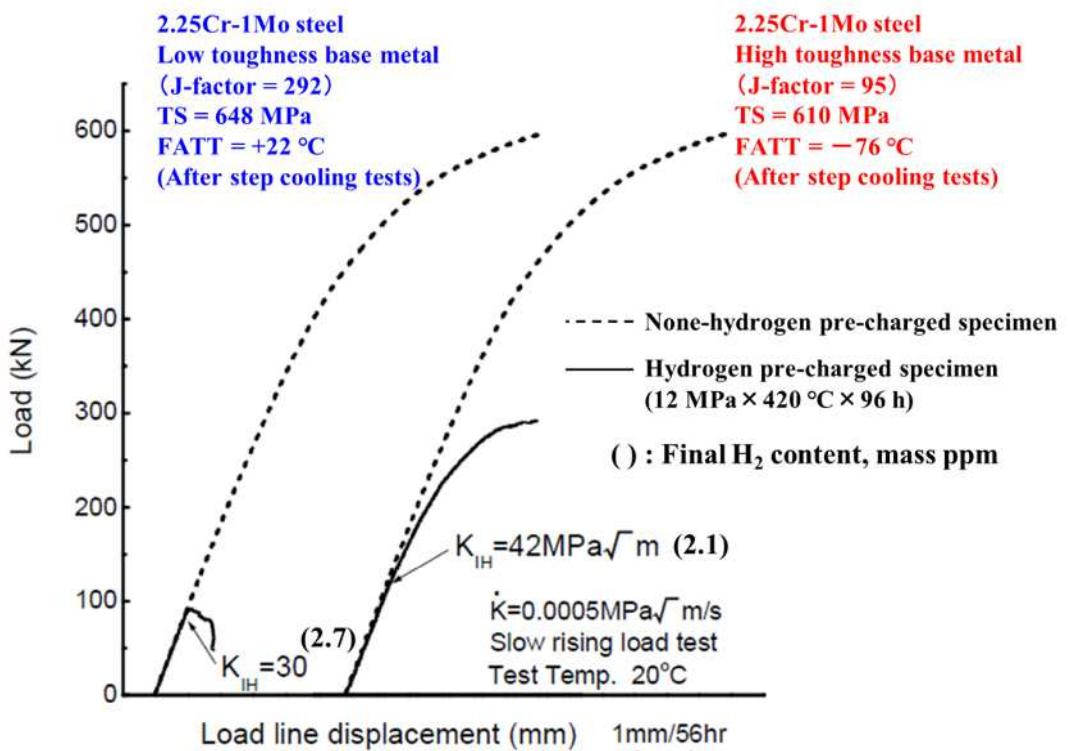


Fig.1.7 Comparison of rising load test results at 20 °C in air with and without hydrogen pre-charging for High and Low toughness 2.25Cr-1Mo steel base metal⁽¹⁻²⁰⁾

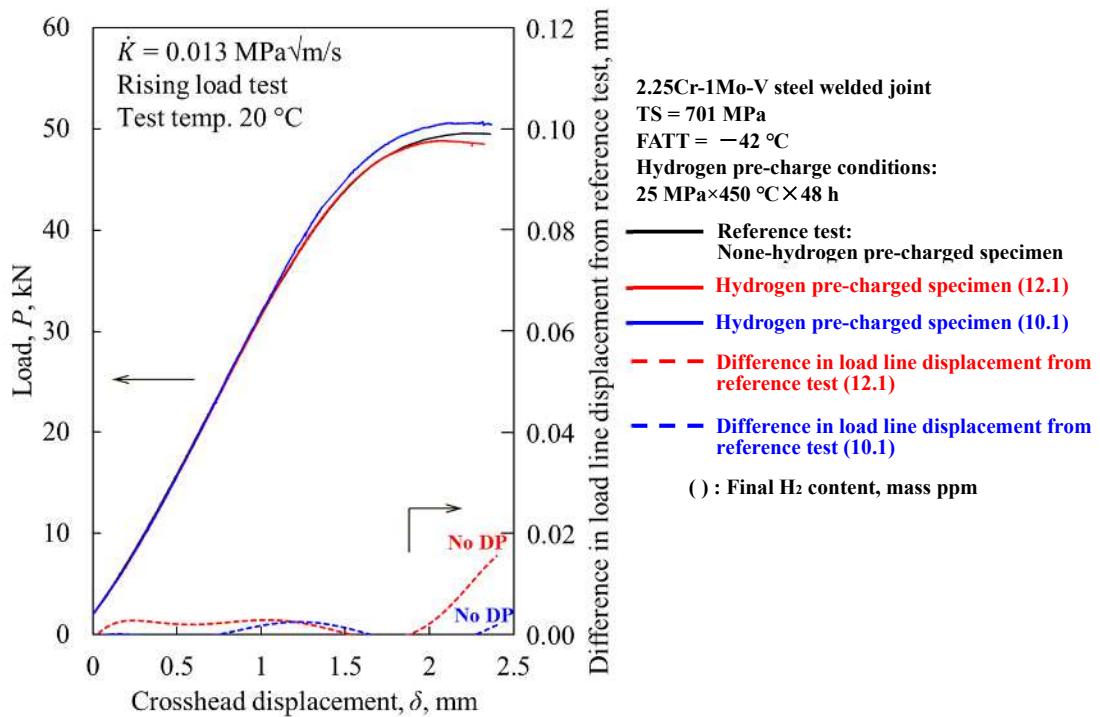


Fig.1.8 Comparison of rising load test results at 20 °C in air with and without hydrogen pre-charging for 2.25Cr-1Mo-V steel welded joint

1.2 低圧・中圧容器における水素侵食損傷の供用適性評価の課題

石油精製プラントのシャットダウンメンテナンスで実施されている低圧・中圧容器を含む水素供用下の圧力機器の水素侵食の損傷評価方法^(1-2,22)を図 1.9 に示した。現地サイトでの水素侵食損傷の実体調査では、水素侵食損傷の有無が超音波探傷試験 (UT : Ultrasonic testing) を主とした非破壊検査により検出されている。母材におけるメタンバブル生成の初期段階は、後方散乱波法 (Backscatter method) により精度よく検出できることが確認されており、また、板厚方向に進展することが予測される溶接継手に関しては、クリーピングウェーブ法 (Creeping wave method) による探傷が有効であるため、これらの UT 手法を併用し、損傷の有無が判定されている。また、このような水素侵食損傷の有無の判定に PAUT (Phased Array UT) や FMC (Full Matrix Capture) / TFM (Total Focusing Method) といった高度化した UT 技術の適用も検討されている。一方、冶金学的調査においては、調査対象機器の金属表面のレプリカフィルム (Replica film) を、図 1.9(a)に模式的に示す方法により、メチルアセテート中で超音波によって炭化物を分離・抽出する。その後、Cu をターゲットにした X 線回折 (X-ray diffraction) により Fe₃C 炭化物と M₂₃C₆ 炭化物の単独あるいは混合した回折線ピークが同定される。両者の回折線パターンには有意な差が認められるので、混合している場合は回折線高さを相互に比

較することにより、 Fe_3C 炭化物と M_{23}C_6 炭化物を定量化している。ここで、レプリカ法によって採取した炭化物は、通常の電解抽出残渣と同じ炭化物が得られることを X 線回折によって確認している⁽¹⁻²³⁾。加えて、同様に採取したレプリカフィルムの SEM によるミクロ組織観察では、材料製造段階での調質時の冷却速度の相違に起因した変態組織のばらつきが認められ、初析フェライト/ベイナイト、初析フェライト/パーライトおよび初析フェライト/ベイナイト/パーライト混合組織に分類することができる。初析フェライト、ベイナイトおよびパーライト組織の面積率の測定方法は ASTM E-112 に準拠した線分法 (Intercept counting method) で定量化されている。また、日本材料学会では、第 3 版 Nelson 線図を 20 万時間の運転時間と仮定し、Nelson 線図中の C-0.5Mo 鋼時間依存の別図を Larson-Miller 型で近似することで、容器の運転温度 T , K, 水素分圧 P_{H_2} , MPa および運転時間 t , h を考慮した水素侵食パラメータ P_v を式 (1-1) に示すように提案している⁽¹⁻²⁴⁾。さらに、図 1.9 の右下の図 (図 1.9 (b) および図 1.9 (c)) は、水素侵食抵抗性をメタンバブルの生成限界として、それに及ぼす変態組織および炭化物の種類の影響度について取りまとめた結果である。これらの図では、炭化物生成領域におけるパーライト面積率および X 線回折における全炭化物中に占める M_{23}C_6 炭化物の回折線強度でそれぞれ整理している。したがって、調査対象機器の運転条件側の影響因子である P_v パラメータの計算値を縦軸に、冶金学的影響因子であるレプリカフィルムを用いたパーライト組織の面積率の測定結果および X 線回折による M_{23}C_6 炭化物の同定結果を横軸にそれぞれプロットすることで、メタンバブル生成の有無を判定することができ、また限界曲線との交点からメタンバブル生成限界時間を予測することができる。

$$P_v = \log(10.20P_{\text{H}_2}) + 3.09 \times 10^{-4}T(14 + \log t) \quad \text{式 (1-1)}$$

しかしながら、非破壊検査では冶金学的調査結果を実証できるほどの水素侵食損傷の検出能や識別能に十分な信頼性がなく、また、リアクター内表面にはステンレス WOL もしくはクラッドが施されているため、冶金学的調査ではレプリカフィルムが採取可能なリアクター部位に限定される。一方、レプリカフィルムが採取された場合であっても、初析フェライトを除くパーライト組織の割合と P_v パラメータの相関関係 (図 1.9 (b)) や全炭化物中の塊状 M_{23}C_6 炭化物の割合と P_v パラメータの相関関係 (図 1.9 (c)) を用いた水素侵食抵抗性の評価では、メタンバブルの生成限界までを対象としており、それ以降の損傷の進行過程に応じた機械的特性は明らかにされていない。そのため、メタンバブルの生成がその部位の溶接補修や部分更新を要する損傷であるかは判定できない。さらに、いずれにおいても機器の肉厚断面にわたる損傷状況と範囲を把握できず、また、損傷の進行過程に応じた機械的特性の経時変化を予測できないため、溶接補修や部分更新の要否判定および時期の定量的な評価には至っていない。すなわち、水素供用下の圧力機器の維持管理のための供用適性評価を行う上で、機器の設計構造と運転条件により水素侵食が発生する部位、損傷状況と範囲を予測するための損傷進行シミュレーションと、損傷の進行過程に応じた機械的特性の変化を考慮した溶接補修や部分更新の要否判定

および時期を予測するための余寿命評価法が必要である。

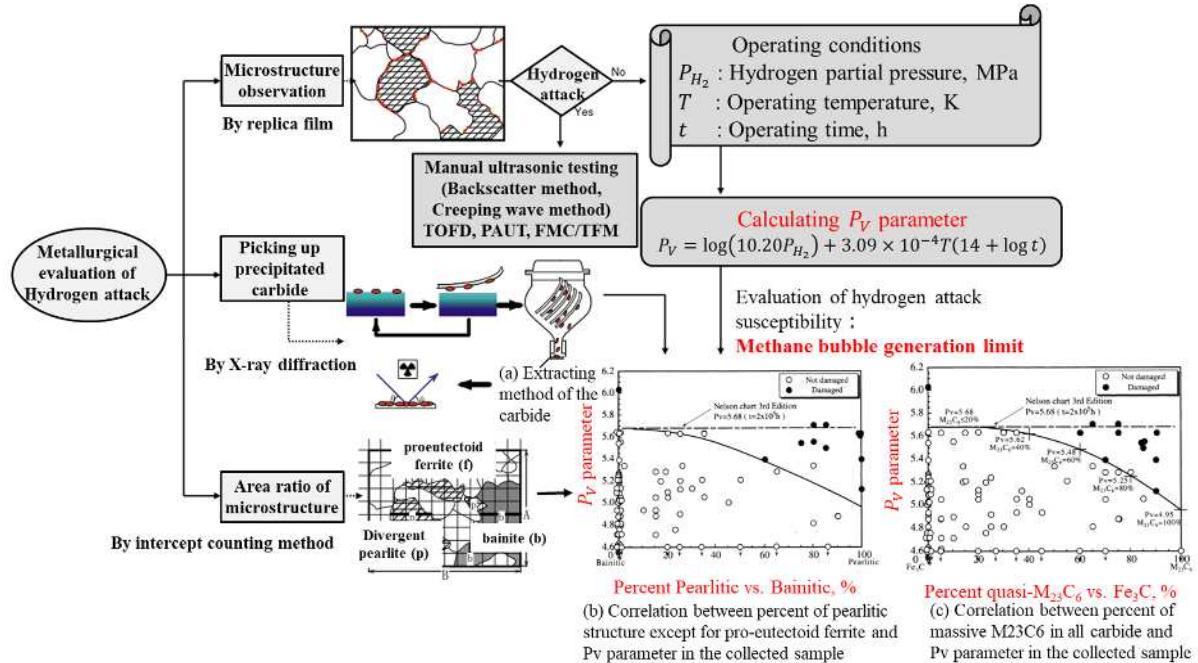


Fig.1.9 Typical hydrogen attack damage evaluation method during reactor shutdown maintenance^(1-2,22)

1.3 高圧容器における水素助長割れの供用適性評価の課題

リアクターの材料として 2.25Cr-1Mo-V 鋼が使用されるようになってから約 25 年になる。2.25Cr-1Mo-V 鋼は V の微量添加により熱的に安定なバナジウム炭化物の析出を促進し、短時間引張強度と高温クリープ強度、耐高温水素損傷特性の向上が図られており⁽¹⁻¹¹⁾、454 °C のリアクター設計温度に対して、クリープや水素侵食の原因となる高温長期供用中の炭化物の変化 (Fe₃C 型炭化物から $M_{23}C_6$ 型炭化物への変化)⁽¹⁻²⁾が生じる可能性は極めて低い。また、2.25Cr-1Mo-V 鋼製リアクターの解析設計では、MPC (Material Properties Council) Omega クリープデータ^(1-25,26)に基づき、数十年にわたる長期間での高温連続運転を想定したクリープ-疲労評価が行われおり、使用者設計仕様書 (UDS : User's Design Specification) で指定される 425 °C 近傍の運転温度および 30 年の疲労寿命に対して十分な設計裕度がある⁽¹⁻²⁷⁾。一方、リアクター材料・製作規格である API 934-A⁽¹⁻¹⁹⁾では、溶接継手の最低設計金属温度 (MDMT : Minimum Design Metal Temperature) を −29 °C に規定するため、溶接金属に対するシャルピー衝撃吸収エネルギー (CVN : Charpy V-notch impact energy) の要求値を −29 °C で平均 55 J / 最小 48 J 以上としている。しかしながら、この要求値と 2.25Cr-1Mo-V 鋼製リアクター溶接継手の水素助長割れ発生抵抗への関連は明らかにされておらず、製作時の溶接金属の CVN の要求値が、リアクタースタートアップ (水素供給開始) 時に水素助長割れを防止するための最低加圧温度 (MPT : Minimum Pressurization Temperature)⁽¹⁻²⁸⁾の解析や、定常運転中およびシャットダウン (水素供給休止) 時の水素助長割れを回避するための欠陥除去を含む溶接

補修の要否の判定に関連付けられるわけではない。さらに、供用中のリアクター各部の応力場、温度場、水素濃度分布の履歴が複雑で、耐水素助長割れ性を評価するための試験法・試験条件も明確にされていない。すなわち、供用中のリアクターの維持管理のためのMPTや余寿命の解析を行う上で、どのような特性評価試験をどのような条件で実施すべきかを明確にする必要がある。

1.4 本研究の目的と構成

前節までに、石油精製用圧力容器において、低圧・中圧、および高圧にて長期供用下の余寿命評価を行うまでの課題を整理した。低圧・中圧容器では、供用中の水素侵食の発生時期や損傷の進行過程を予測する手法を確立する必要性が示された。また、高圧容器では、供用条件下での水素助長割れ抵抗を評価する試験法の確立が必要で、それに基づいた余寿命評価手法を構築する必要性が示された。

本研究では、まず低圧・中圧容器における水素侵食損傷の供用適性評価の課題を解決するため、1.25Cr-0.5Mo鋼製リアクターを対象として、水素侵食による微視的組織の損傷に伴う引張特性の経時劣化を明確にしながら、溶接補修や部分更新の要否判定および時期を予測するための余寿命評価法を確立することを目的とした。さらに、高圧容器に対する2.25Cr-1Mo-V鋼鍛造製リアクターを対象とし、供用中に生じているリアクター壁中の温度、応力、および拡散性水素濃度の解析を行うことで水素助長割れ要因を明確にし、供用条件下での水素助長割れ抵抗の評価試験法を確立することを目的とした。本手法を適用して得られた抵抗値を用いることで、リアクター製作段階での溶接金属の韌性が、供用中の水素助長割れ発生抵抗とその後の亀裂進展速度、ならびに急速破壊への移行の可能性に及ぼす影響について明らかにする。以上の結果を踏まえ、低圧・中圧および高圧の石油精製用圧力容器の設計製作指針および供用適性評価指針へ反映させるための破壊力学を用いた寿命設計および余寿命解析に供する試験法の提案を行うことを最終目的とした。

本論文の構成および研究の流れを図1.10に示す。

第1章は本論文の緒言であり、リアクターにおける長期供用中の水素損傷として、低圧・中圧容器における水素侵食損傷、高圧容器における水素助長割れを挙げ、これらの特徴について述べている。加えて、これらの供用適性評価の課題を指摘し、本研究の必要性と目的を論述している。

第2章では、低圧・中圧容器構造材料の水素侵食による微視的組織の損傷過程における引張特性の経時劣化を、母材1.25Cr-0.5Mo鋼鋼板とその溶接継手を対象に水素侵食加速試験を実施して検証している。加えて、低圧・中圧容器の設計製作規格で与えられる設計応力レベルにおいて、水素侵食の損傷進行に伴う引張特性の劣化を評価するための水素侵食加速試験では、応力を負荷する条件と負荷しない条件のいずれにおいても微視的組織の損傷は同等に増加することを論述している。

第3章では、長期水素供用下の低圧・中圧容器構造材料の母材と溶接継手の余寿命評価への水素侵食特性の適用を検証している。実験的に評価された微視的組織の損傷の増加に伴う引張特性の経時劣化を水素侵食ひずみ速度として有限要素法（FEM：Finite Element Method）シミュレーションへ実装し、容器の設計構造と運転条件に応じた引張特性の経時劣化すなわち水素侵食の余寿命は、容器壁中の温度と応力状態をひずみと損傷の累積に関連付けて線形損傷則を計算することで解析されることを論述している。

第4章では、高圧容器に対して2.25Cr-1Mo-V鋼鍛造製リアクターを対象とした水素助長割れ要因を明確にするため、スタートアップ、定常運転およびシャットダウンに分類されるリアクター運転の各ステージにおいて壁中に生じる温度、応力、拡散性水素濃度を数値解析によってシミュレートし、供用中の水素助長割れ影響因子を抽出した。そして、供用条件下での水素助長割れ抵抗の評価試験を実施するため、抽出した影響因子を模擬付与する試験法とその試験条件を論述している。

第5章では、高圧容器に対して2.25Cr-1Mo-V鋼鍛造製リアクターを対象として、製作段階での溶接金属の靱性が、供用中の水素助長割れ発生抵抗とその後の亀裂進展速度、ならびに急速破壊への移行の可能性に及ぼす影響を、実機を模擬した2種類の靱性の異なる溶接試験板に供用条件下での水素助長割れ抵抗の評価試験を実施して検証している。

第6章では、実機を想定した長期供用中の水素損傷を評価するための余寿命解析を実施して、低圧・中圧容器を対象とした母材1.25Cr-0.5Mo鋼鋼板とその溶接継手の水素侵食加速試験で得られた微視的組織の損傷の増加に伴う引張特性の経時劣化、高圧容器を対象とした2.25Cr-1Mo-V鋼鍛造製リアクター溶接継手に供用条件下での水素助長割れ抵抗の評価試験法を適用して得られた抵抗値をそれぞれ検証している。

第7章は結論であり、本研究で得られた結果を総括している。

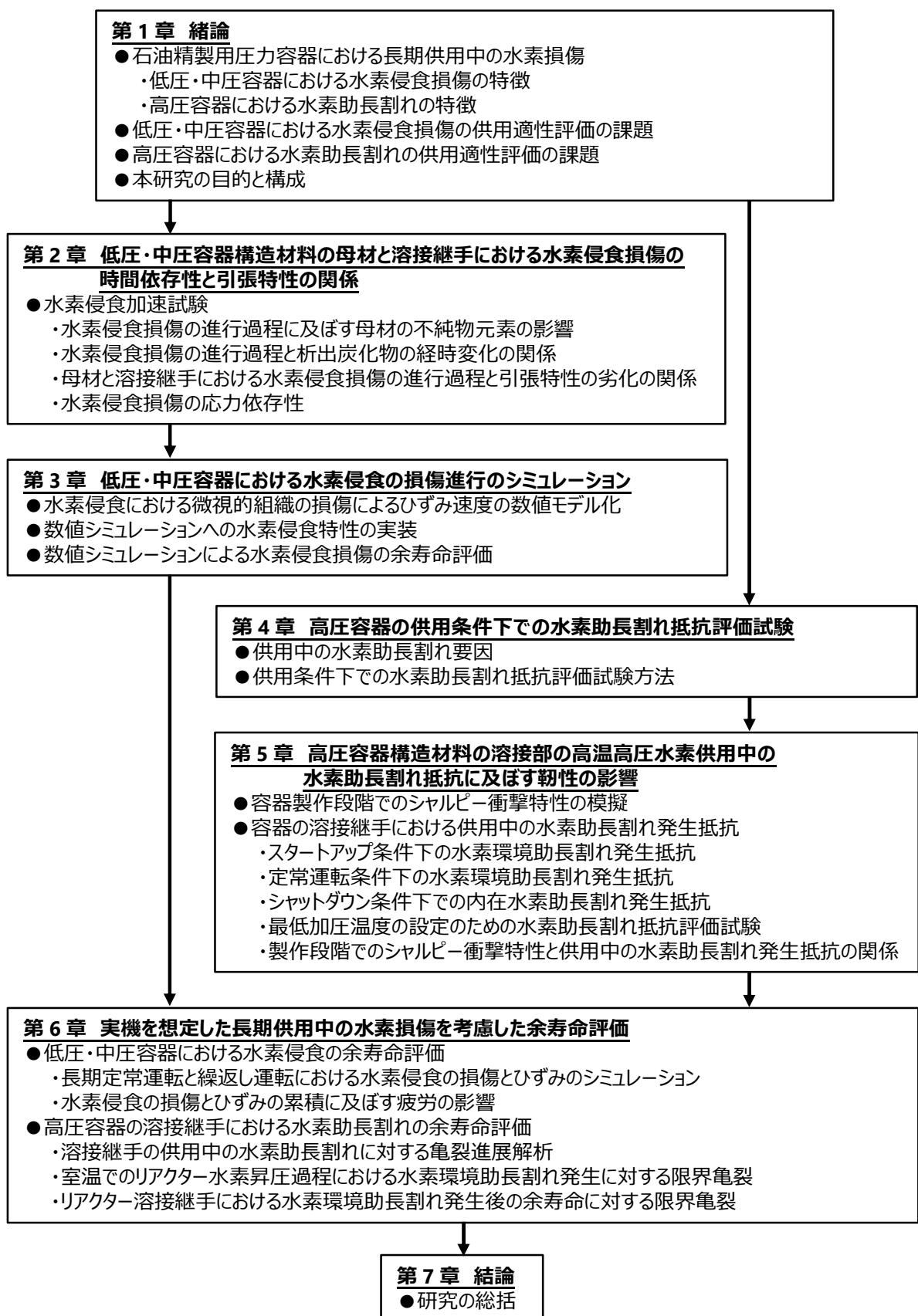


Fig.1.10 Structure of this research works

第 2 章 低圧・中圧容器構造材料の母材と溶接継手における水素侵食損傷の時間依存性と引張特性の関係

2.1 緒言

長期水素供用下の低圧・中圧容器構造材料において従来の水素侵食抵抗性の評価では、メタンバブルの生成限界までを対象としており、それ以降の損傷の進行過程に応じた機械的特性は明らかにされていないことが課題である。本章では、低圧・中圧容器構造材料の水素侵食による微視的組織の損傷過程における引張特性の経時劣化を明らかにすることを目的とした。そこで、母材 1.25Cr-0.5Mo 鋼鋼板とその溶接継手を対象に水素侵食加速試験⁽²⁻¹⁾を実施した。

2.2 水素侵食加速試験

2.2.1 供試材料

母材 1.25Cr-0.5Mo 鋼鋼板とその溶接継手における水素侵食損傷の進行過程と引張特性の劣化に及ぼす材製造時の不純物元素の影響を検証することとした。

Gooch ら⁽²⁻²⁾により定量化された式 (2-1) で与えられる Cr-Mo-V 鋼のクリープ亀裂進展速度に及ぼす不純物元素の影響因子 (CEF : Creep Embrittlement Factor) とクリープ破断伸びの関係⁽²⁻³⁾を図 2.1 に示すが、1960 年代に製造された 1.25Cr-0.5Mo 鋼鋼板の CEF 値はおよそ 0.15 程度にあると考えられている。橋本ら⁽²⁻³⁾は 1.25Cr-0.5Mo 再現熱影響部 (HAZ : Heat Affected Zone) のクリープ損傷に及ぼす各種微量元素の影響を調査し、焼戻し脆化に対して最も有害な P がクリープ損傷に対してさほど影響を与えることなく、かえって Sb の方が有害であることを明らかにしている。そこで、供試材料の一つとして、表 2.1 に供試材料の組成を示すように、Sb に基づき CEF 値として 0.15 を狙った 1960 年代模擬鋼板 (以下 “15Sb 材” と記述) の 50 kg 角型鋼塊を実験室溶解した。また、最近の鋼材の精錬技術の向上による高純度化を考慮して、CEF 値として 0.01 以下を狙った 1990 年代模擬鋼板 (以下 “FSb 材” と記述) の 50 kg 角型鋼塊を実験室溶解し供試材料とした。

$$CEF(\text{Creep Embrittlement Factor}) = P + 2.4As + 3.6Sn + 8.2Sb \quad \text{式 (2-1)}$$

ここに、クリープ脆化は、旧オーステナイト粒界に不純物元素が偏析することによって生じる粒界強度の低下が、高温延性ないしは高温強度に影響を及ぼす現象であり、Sb の粒界偏析の抑制によりクリープ脆化が軽減されることが報告されている⁽²⁻³⁾。

これらの 50 kg 角型鋼塊を厚さ 20 mm の鋼板に熱間圧延し、ASME BPVC.II.A⁽²⁻⁴⁾の材料製造規定を満たす熱処理条件 (図 2.2) を与えた。ここで、供試材は水素侵食損傷の進行過程に及ぼす金属組織の影響を調査するため、焼きならしの冷却速度を 1 °C/min としてフェライト-パーライト組織とした。また、溶接試験板 (図 2.3) は棒径 φ 4.0 mm の被覆アーク溶接 (SMAW) を適用し 2 パス振り分けで製作した。ここに、その開先形状

と溶接施工条件を図 2.4 と表 2.2 にそれぞれ示した。溶接後熱処理 (PWHT : Post Weld Heat Treatment) は溶接ままにおける過飽和な固溶 C を安定な炭化物に変化させ水素侵食感受性を低減させる⁽²⁻¹⁾ことが知られているが、板厚は 20 mm と薄肉のため溶接ままとすることで、溶接継手により高い水素侵食感受性を模擬付与することとした。ここで、低圧・中圧容器の設計製作規格に該当する ASME BPVC.VIII.1⁽²⁻⁵⁾では、板厚が 16 mm 以下の P-No.4 の配管の周方向突合せ溶接に対して PWHT を必須としていない。

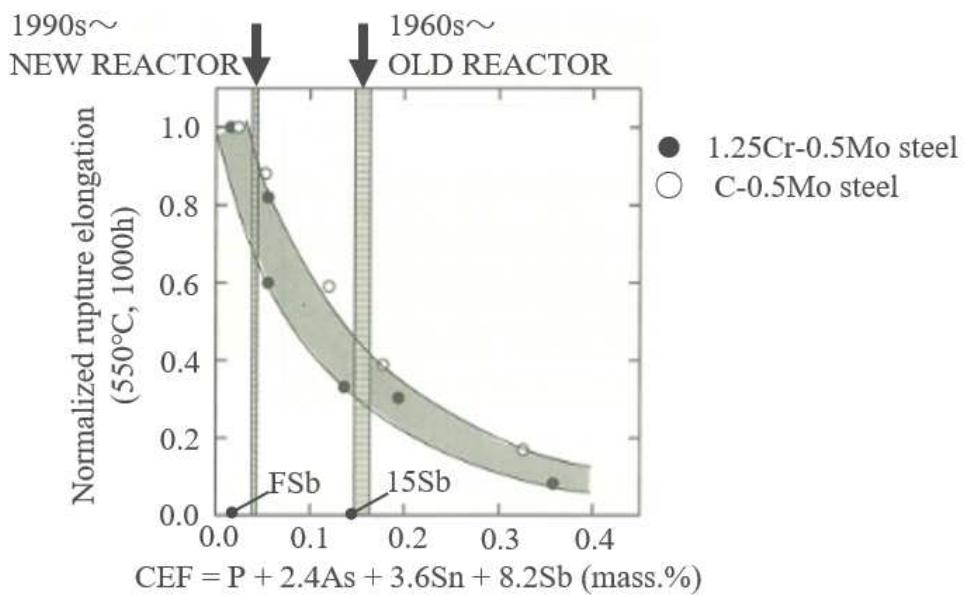


Fig.2.1 Relationship between creep embrittlement factor CEF and normalized rupture elongation⁽²⁻³⁾

Table 2.1 Chemical composition in 1990s simulated (FSb) steel and 1960s simulated (15Sb) steel

| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Cu | Mo | Al | Sb | N | O | CEF |
|------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|----|----|------|
| FSb | 0.16 | 0.74 | 0.61 | 0.009 | 0.006 | 0.01 | 1.40 | 0.10 | 0.56 | 0.025 | 0.001 | 52 | 7 | 0.01 |
| 15Sb | 0.16 | 0.74 | 0.60 | 0.009 | 0.006 | 0.01 | 1.41 | 0.10 | 0.55 | 0.025 | 0.016 | 55 | 12 | 0.14 |

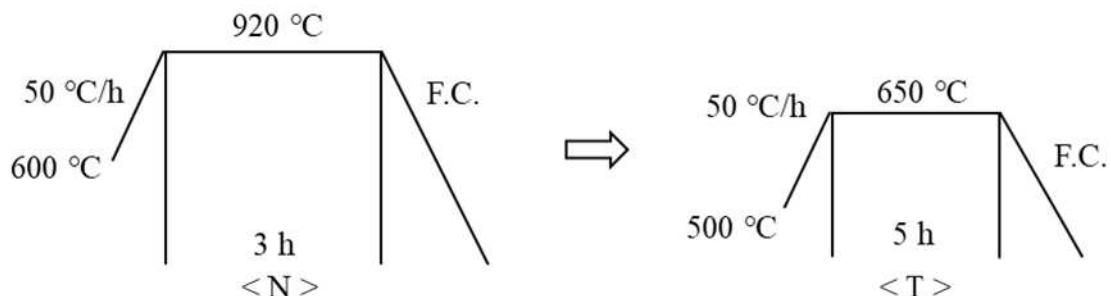


Fig.2.2 Heat treatment conditions of FSb and 15Sb steels

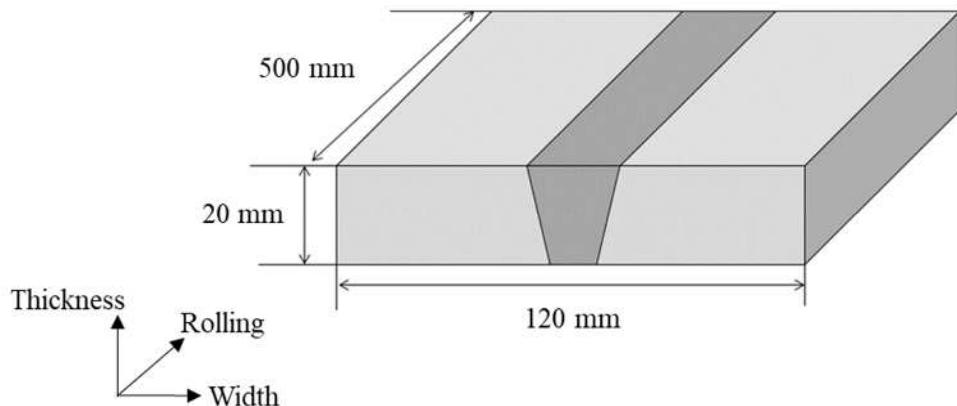


Fig.2.3 Schematic illustration of welding test plate

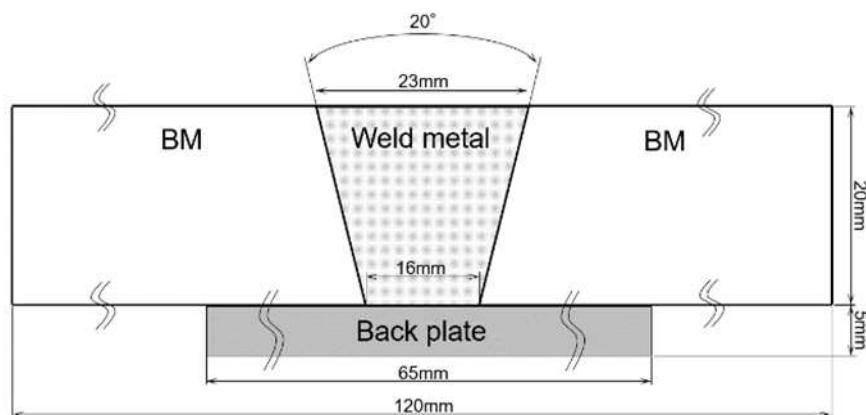


Fig.2.4 Schematic illustration of groove configuration of welding test plate

Table 2.2 Welding conditions for welding test plate

| Specified welding conditions | |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| Welding process | Shielded Metal Arc Welding (SMAW) |
| Pass | 1-12 |
| Preheat temp./Interpass temp. | 153-215 °C |
| Amperage | 165-170 A |
| Voltage | 24-26 V |
| Speed | 120-200 mm/min |
| Position | Flat |
| Post Weld Heat Treatment (PWHT) | None |

2.2.2 水素侵食加速試験方法

水素侵食損傷の進行過程と引張特性の劣化に及ぼす実機の長期間高温低圧水素供用条件による金属組織変化の影響を検証した。

一般に、クリープ損傷と水素侵食損傷のいずれの場合においても、損傷の進行過程ではボイド生成という物理的損傷が確認される以前に炭化物の凝集・粗大化を伴った金属

組織変化が生じる⁽²⁻¹⁾。図 2.5 には、実機 1.25Cr-0.5Mo 鋼鋼板製接触改質リアクターの長時間運転後の母材炭化物の変化を電解抽出残渣の X 線回折により調査した結果⁽²⁻¹⁾を示した。横軸はリアクターの運転温度と時間をラルソンミラーパラメータ (LMP:Larson Miller Parameter) で整理し、縦軸は X 線回折による $M_{23}C_6$ 型炭化物の Fe_3C 型炭化物に対する強度ピークの比率 (J-parameter) として示している。LMP の増加に伴い J-parameter は単調に増加し、500 °C を超える温度域での長期運転により析出炭化物は Fe_3C 型から $M_{23}C_6$ 型へ遷移（変化）していることが理解できる。

一方、日本材料学会では、第 3 版 Nelson 線図を 20 万時間の運転時間と仮定し、Nelson 線図中の C-0.5Mo 鋼時間依存の別図を Larson-Miller 型で近似することで、容器の運転温度 T , °C, 水素分圧 P_{H_2} , MPa および運転時間 t , h を考慮した水素侵食パラメータ P_v を式 (2-2) に示すように提案している⁽²⁻⁶⁾。一方、日本压力容器研究会議 (JPVRC) 水素脆化専門委員会では、P. G. Shewmon が提案したメタンバブルの生成における膨張速度式⁽²⁻⁷⁾を基に水素侵食パラメータ P_w を式 (2-3) に示すように提案している⁽²⁻⁸⁾。

$$P_v = \log(10.20P_{H_2}) + 3.09 \times 10^{-4}(T + 273)(14 + \log t) \quad \text{式 (2-2)}$$

$$P_w = 3 \log(10.20P_{H_2}) - 9.92 \times 10^{-4}/(T + 273) + \log t \quad \text{式 (2-3)}$$

水素侵食加速試験により本研究で対象とした FSb 材と 15Sb 材のサンプルに Fe_3C 型から $M_{23}C_6$ 型炭化物への析出炭化物の経時変化もしくはボイドの発生からミクロフィッシュヤーへの成長といった水素侵食の発生や損傷進行を再現し、また、それらの時間依存性を考慮するため、図 2.4 の LMP 値および API 941 Table B.1 に示される Nelson 線図の許容範囲内で水素侵食が認められた事例での運転条件⁽²⁻⁹⁾から換算した P_v 値と P_w 値に基づき試験条件を求めた（表 2.3）。すなわち、水素侵食加速試験条件をこれらの LMP 値もしくは P_v 値、 P_w 値と同等にすることで、実機の構造材料において析出炭化物の経時変化もしくは水素侵食損傷が実際に発生した長期間高温低圧水素供用条件をサンプルに与えることを考慮した。

以上の検討から、水素侵食加速試験条件は、オートクレーブ（水素ガス純度 99.99999 %）における温度を 550 °C および水素圧力を 20 MPa として、96 h (Exp. 96h), 168 h (Exp. 168h), 240 h (Exp. 240h) の 3 条件の暴露時間とした。

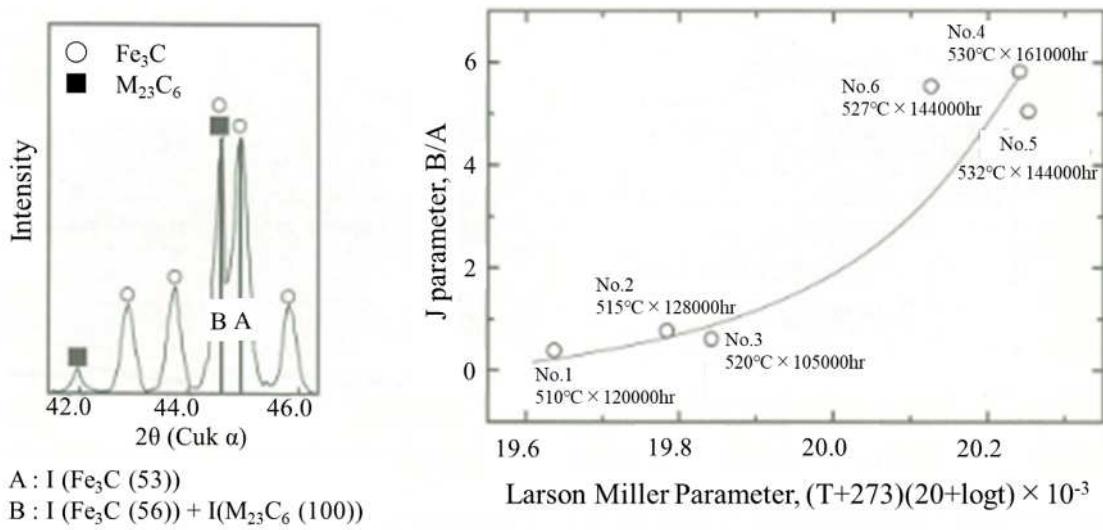


Fig.2.5 Changes in carbide in the base metal after long-term operation of actual catalytic reforming reactors⁽²⁻¹⁾

Table 2.3 Comparison of hydrogen attack parameters between actual operating conditions^(2-1,9) and accelerated hydrogen attack test conditions

| Case | $T, ^\circ\text{C}$ | P_{H_2}, MPa | t, h | LMP | P_v | P_w |
|------------------------|---------------------|-----------------------|---------------|-------|-------|--------|
| Rx.No.1 | 510 | 3.5 | 120000 | 19.64 | 6.169 | -2.929 |
| Rx.No.2 | 515 | 3.5 | 128000 | 19.78 | 6.205 | -2.821 |
| Rx.No.3 | 520 | 3.5 | 105000 | 19.84 | 6.214 | -2.828 |
| Rx.No.4 | 530 | 3.5 | 161000 | 20.24 | 6.318 | -2.486 |
| Rx.No.5 | 532 | 3.5 | 144000 | 20.25 | 6.318 | -2.504 |
| Rx.No.6 | 527 | 3.5 | 144000 | 20.13 | 6.289 | -2.581 |
| API A | 516 | 2.28 | 227760 | 20.01 | 6.086 | -3.113 |
| API B | 525 | 2.44 | 122640 | 20.02 | 6.103 | -3.152 |
| API C _{lower} | 514 | 2.03 | 140160 | 19.79 | 5.972 | -3.507 |
| API C _{upper} | 528 | 2.81 | 140160 | 20.14 | 6.196 | -2.863 |
| Exp.96h | 550 | 20 | 96 | 18.09 | 6.374 | -3.140 |
| Exp.168h | 550 | 20 | 168 | 18.29 | 6.436 | -2.897 |
| Exp.240h | 550 | 20 | 240 | 18.42 | 6.475 | -2.742 |

Notes : The hydrogen partial pressure P_{H_2} in the catalytic reforming reactors made of 1.25Cr-0.5Mo steel plate (Case Rx.No.1 through Rx.No.6) as shown in Fig.2.5 was converted to P_v and P_w values assuming a value of 3.5 MPa.

2.2.3 4点曲げ水素侵食加速試験方法

水素侵食損傷の進行過程に及ぼす応力の影響を検討するため、FSb材と15Sb材の母材を対象として4点曲げ負荷による侵食加速試験を実施した。1.25Cr-0.5Mo鋼鋼板製水素化分解リアクター（設計圧力10.93 MPa, 設計温度427 °C）壁の供用中応力を評価対象とした場合、内半径 R_i と外半径 R_o がそれぞれ1146.2 mmと1259.7 mmのリアクター胴部（内圧円筒）において、内圧 P を設計圧力10.93 MPaとした円筒板厚113.5 mmにわたる周方向応力 σ_c は、式(2-4)のLameの式⁽²⁻¹⁰⁾より内面側で116.1 MPa, 外面側で105.2 MPaとそれぞれ求められる。

$$\sigma_c = \frac{P}{\left(\frac{R_o}{R_i}\right)^2 - 1} \left\{ 1 + \left(\frac{R_o}{r}\right)^2 \right\} \quad \text{式 (2-4)}$$

ここで、 r は応力が計算されている位置の円筒内の半径方向座標, mmである。

リアクター供用中応力と同等の応力値を水素侵食加速試験中にサンプルに負荷するため、図2.6に示す4点曲げ治具を用いた。試験片は、長さ $L=120\text{mm}$, 幅 $W=20\text{mm}$ で板厚 $t=1.5\text{mm}$ の薄板平板とし、4点曲げ治具により強制変位を負荷した状態でオートクレーブ内（水素ガス純度99.99999 %）に暴露することとした。なお、強制変位量は図2.7に示すように、事前に実施した有限要素法（FEM: Finite Element Method）応力解析により、サンプルの中央部から長手方向に20 mmの範囲にかけてリアクター供用中応力と同等の曲げ応力が付与されるよう1mmに設定した。水素侵食加速試験は、オートクレーブにおける試験温度を550 °C, 水素圧力を20 MPaおよび暴露時間を96 hと240 hの2条件で実施し、4点曲げ負荷を与えない場合の結果と比較して水素侵食損傷の進行過程への応力依存性を検討した。

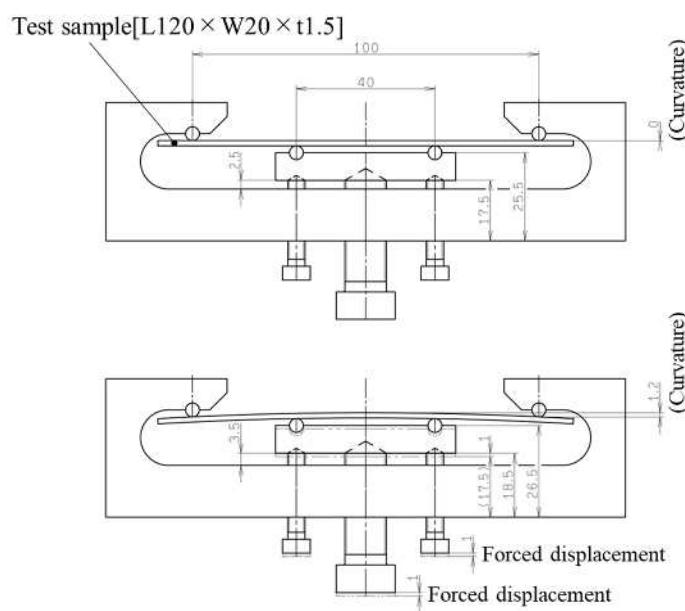


Fig.2.6 4-point bending jig and forced displacement procedure for test sample

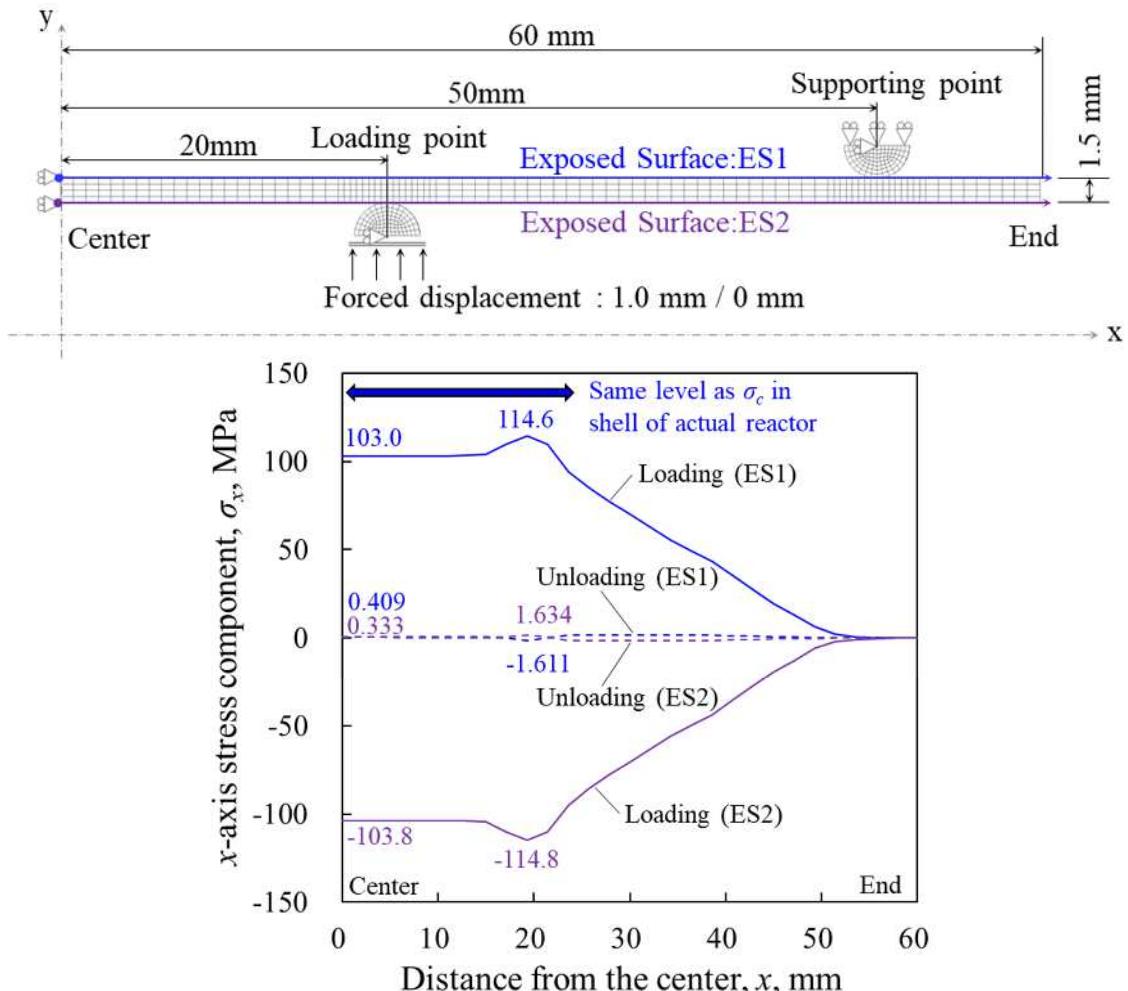


Fig.2.7 Bending stress distribution on test sample surface under forced displacement loading and unloading

2.3 水素侵食加速試験結果

2.3.1 水素侵食損傷の進行過程に及ぼす母材の不純物元素の影響

FSb 材と 15Sb 材の母材および溶接継手 HAZ における水素侵食加速試験後のミクロ組織の SEM 像を図 2.8 および図 2.9 にそれぞれ示す。いずれの材料でも母材ではフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間にポイドが連結したフィッシャー型の損傷が確認された。一方、溶接継手ではいずれもベイナイト組織となる HAZ 粗粒域の粒界ミクロクラック型の損傷が確認された。ただし、溶着金属部 (Depo : Deposited metal) ではいずれの損傷も認められなかった。

母材でのフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のポイド連結型の損傷の進行過程を評価するため、ミクロ組織の SEM 像から測定した 1 つのパーライトまたはパーライトコロニーの面積に対するポイドやフィッシャーの面積の比率を損傷面積率 A_r とし、水素侵食加速試験の P_w 値に対してプロットしたものを図 2.10 に示す。

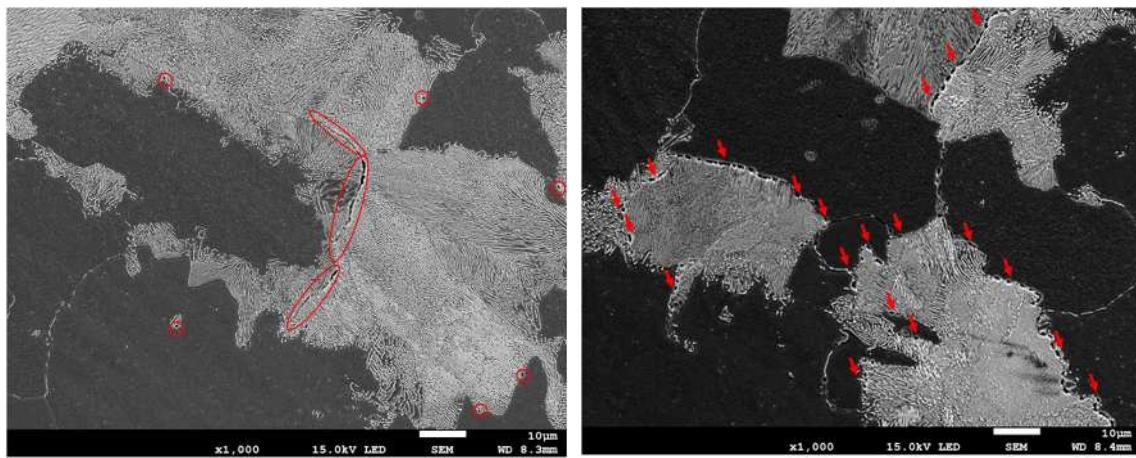
FSb 材と 15Sb 材のいずれの母材においても水素暴露時間の増加に伴い A_r は単調に増加し、ポイドが発生しフィッシャーへと連結していることが理解できる。また、15Sb 母材では FSb 母材のおよそ 2 倍の A_r を伴って損傷が進行しており、1.25Cr-0.5Mo 鋼の鋼板製造時における不純物元素 Sb が、母材でのフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のフィッシャーの成長に影響を及ぼすことが示唆された。

溶接継手板厚方向にわたりベイナイト組織となる HAZ 粗粒域の粒界ミクロクラック型の損傷の進行過程を評価するため、ミクロ組織の SEM 像から測定した粒界ミクロクラック長さ a を水素侵食加速試験の P_w 値に対してプロットしたものを、FSb 材に対して図 2.11、15Sb 材に対して図 2.12 にそれぞれ示す。水素暴露時間の増加に伴い FSb 材では粒界ミクロクラックが発生し、その数が増え、15Sb 材では粒界ミクロクラックが連結することで板厚方向へ進展していることがわかる。また、15Sb 材では FSb 材のおよそ 10 倍以上の a に連結しており、母材の不純物元素 Sb が、溶接継手の板厚方向にわたりベイナイト組織となる HAZ 粗粒域の粒界ミクロクラックの成長に影響を及ぼすことが示唆された。

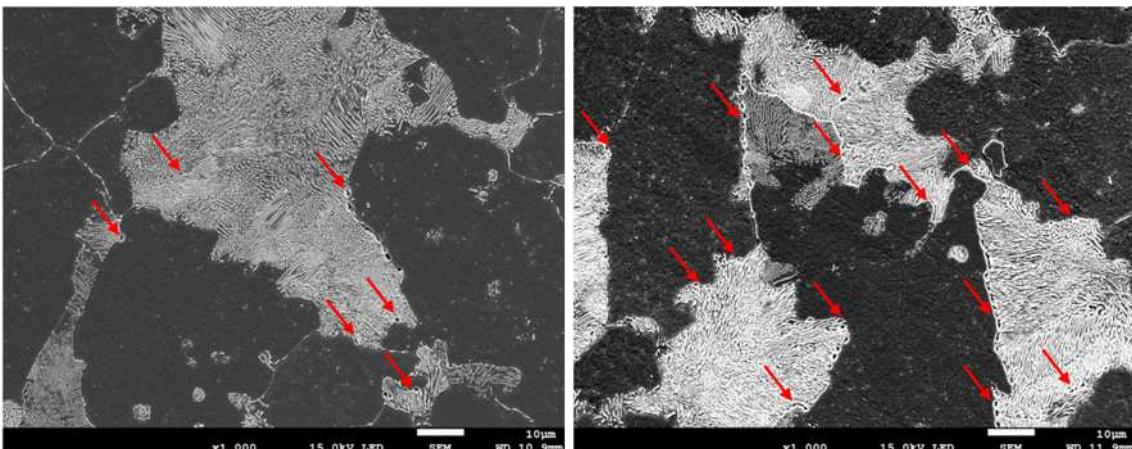
ここで、以下の理由⁽²⁻¹⁾から、本論文では P_w を水素侵食パラメーターとして採用した。

- P_v は Nelson 線図の時間依存線図を近似しているため、材料因子等のばらつきを含んでいる。一方、 P_w は特定の試験片で得られた熱力学データを基にしているので、定義式にばらつきは含まれていない。したがって、材料の感受性を個別に取り扱うには P_w の方が有効である。

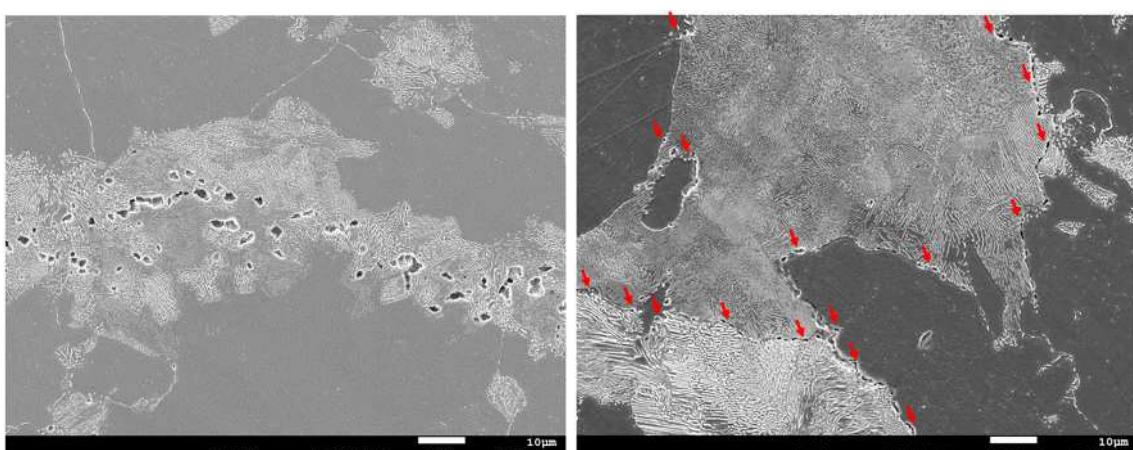
- HAZ 再熱サイクルに対する P_v 限界値を使用して、温度-水素分圧限界線を作図すると水素分圧の増加に伴い、温度が単調減少し、Nelson 線図炭素鋼よりさらに低下する。炭素鋼限界線図は、鋼中メタン生成反応の下限温度と考えられるので、 P_v の近似は高水素分圧側では適切ではない。



(a) Exp.96h

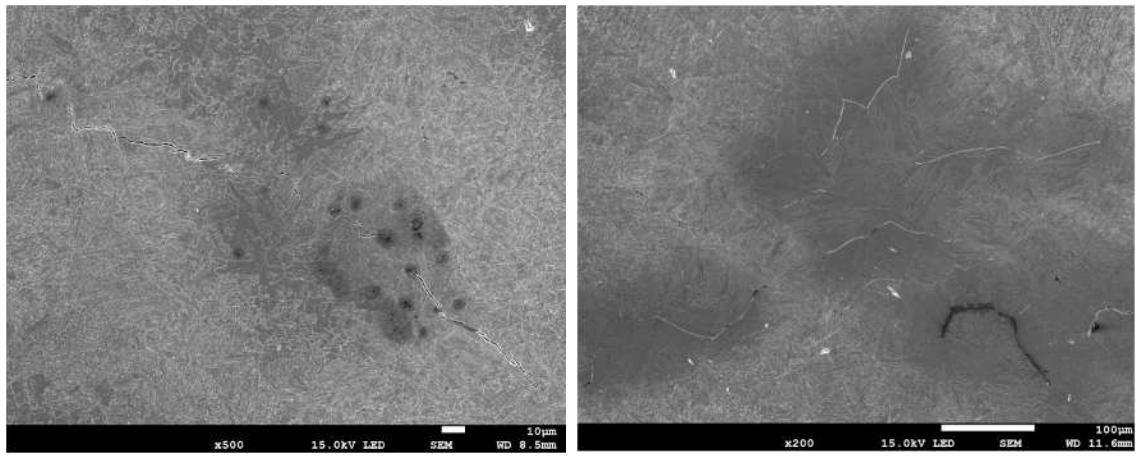


(b) Exp.168h.

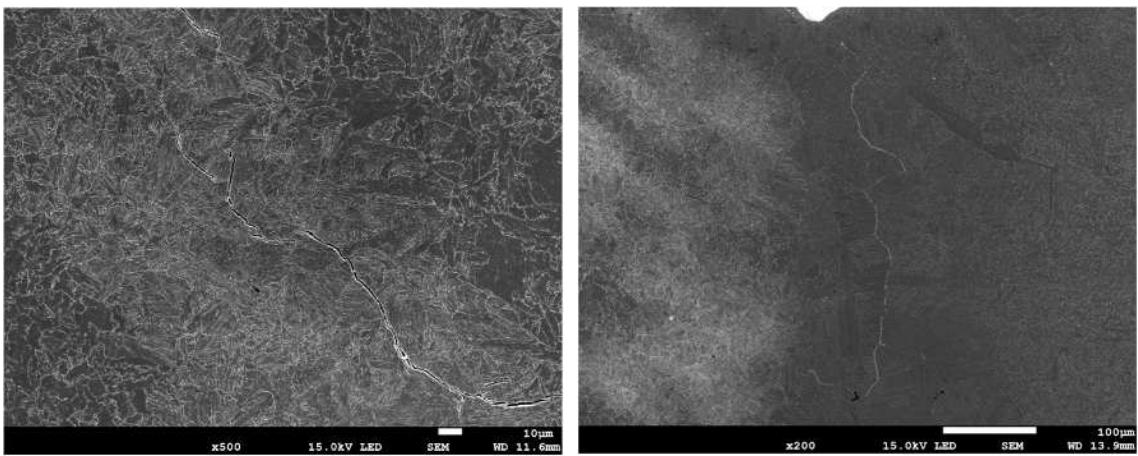


(c) Exp.240h

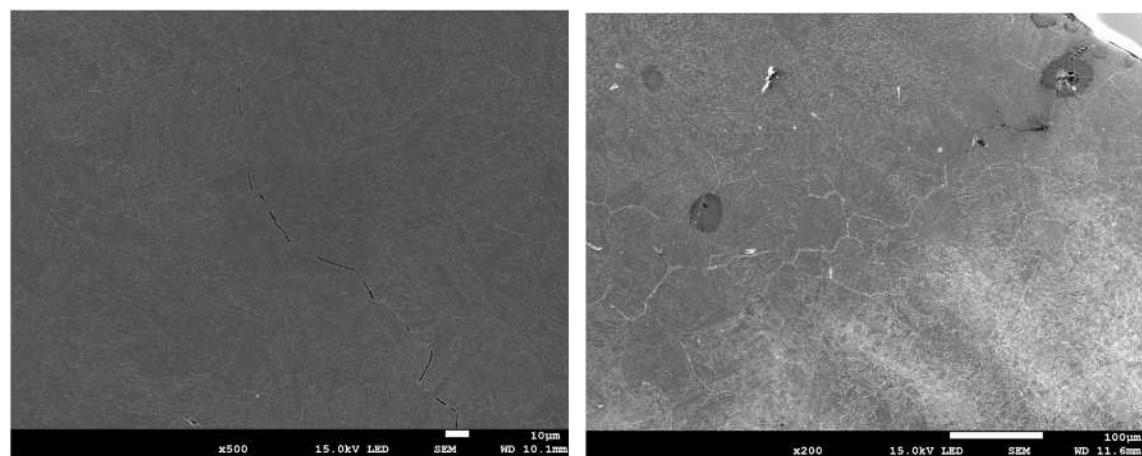
Fig.2.8 Progress status by SEM images of damage in the base metals of FSb steel (Left photo) and 15Sb steel (Right photo) after accelerated hydrogen attack test



(a) Exp.96h



(b) Exp.168h



(c) Exp.240h

Fig.2.9 Progress status by SEM images of damage in the HAZs of FSb steel (Left photo) and 15Sb steel (Right photo) after accelerated hydrogen attack test

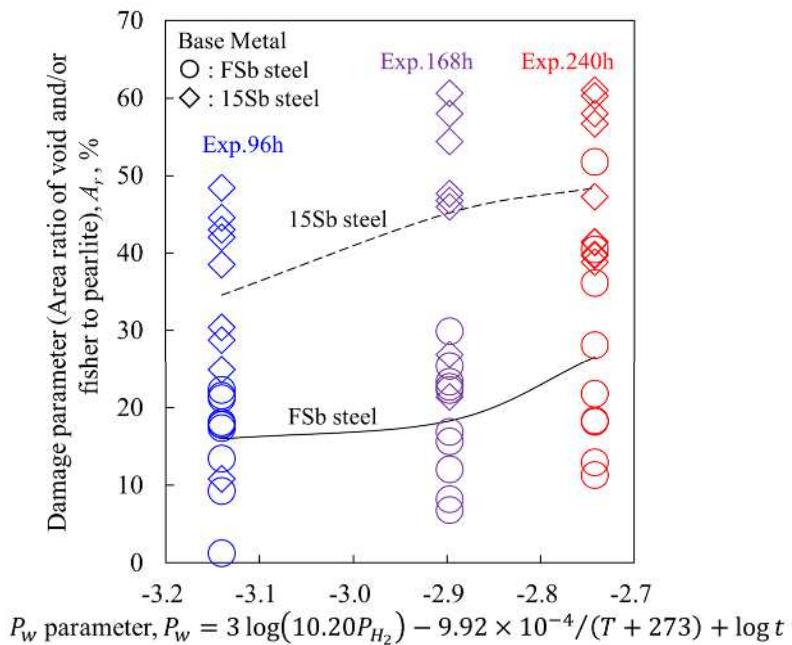


Fig.2.10 Damage progression in base metal with P_w parameter

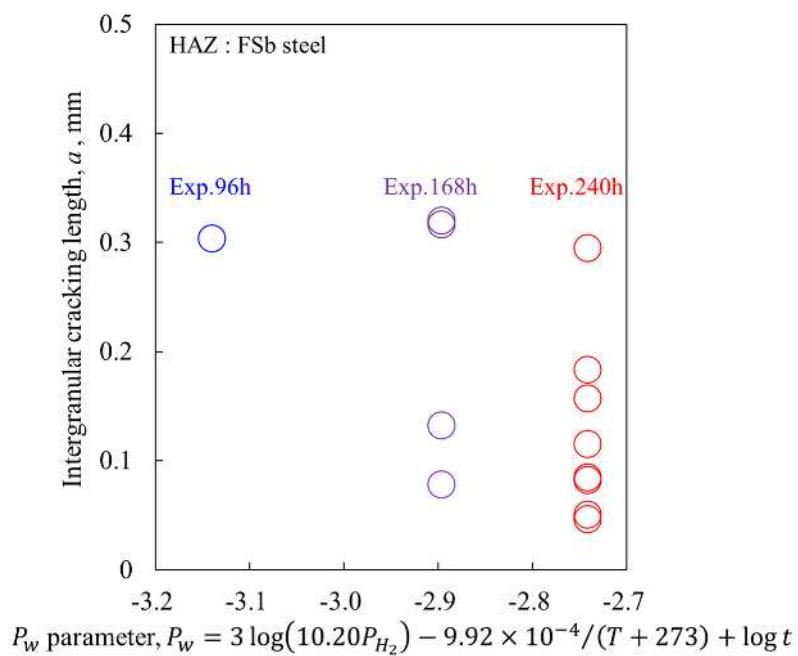


Fig.2.11 Intergranular crack initiation and growth in HAZ with P_w parameter (FSb steel)

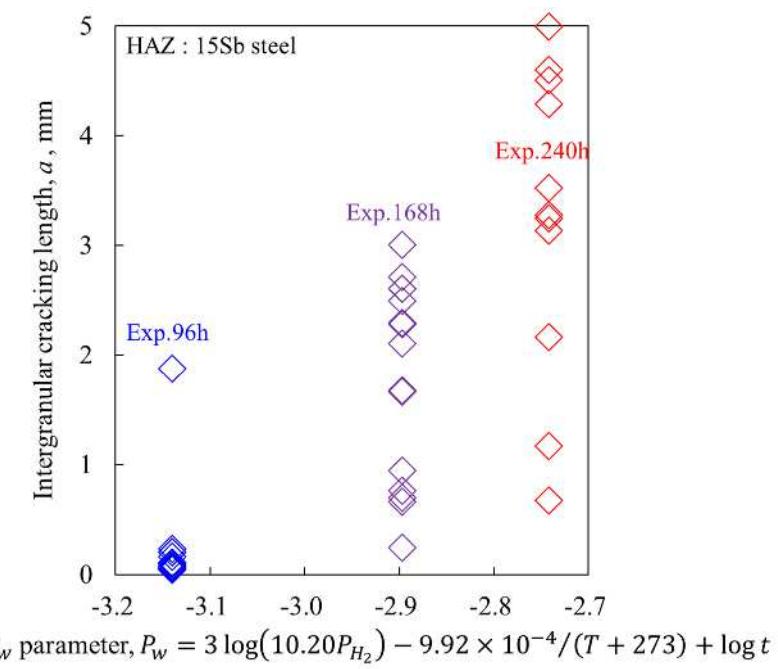


Fig.2.12 Intergranular crack initiation and growth in HAZ with P_w parameter (15Sb steel)

2.3.2 水素侵食損傷の進行過程と析出炭化物の経時変化の関係

水素侵食加速試験後の母材および溶接継手 HAZ の電解抽出残渣から得られた析出炭化物を X 線回析により同定し、式 (2-5) で与えられる J-parameter⁽²⁻¹⁾、すなわち $M_{23}C_6$ 型炭化物の Fe_3C 型炭化物に対する強度ピークの比率を算定した。得られた J-parameter を母材および溶接継手 HAZ に対して P_w 値との関係としてプロットした結果を、図 2.13 および図 2.14 にそれぞれ示した。

$$J\text{-parameter} = B/A \quad \text{式 (2-5)}$$

ここで、J-parameter の算出には、 $2\theta = 44.99^\circ$ をターゲットにした Fe_3C 型炭化物の回折線ピーク $A = I_{100}$ of Fe_3C ($2\theta = 44.99^\circ$) および $2\theta = 41.76^\circ$ をターゲットにした $M_{23}C_6$ 型炭化物の回折線ピーク $B = I_{100}$ of $M_{23}C_6 = I_{35}$ of $M_{23}C_6$ ($2\theta = 41.76^\circ$) / 0.35 を用いた。

クリープの損傷進行に対して LMP で評価した場合 (図 2.5)⁽²⁻¹⁾ と同様に、母材では P_w 値の上昇に伴い J-parameter は単調に増加し、水素侵食加速試験時間に伴い析出炭化物は Fe_3C 型から $M_{23}C_6$ 型へ遷移 (変化) していることが確認された。この $M_{23}C_6$ 型炭化物は整合性が悪いため炭化物/マトリックス界面の空隙状欠陥にメタンが発生しやすいことからも⁽²⁻¹¹⁾、母材における析出炭化物の経時変化 (図 2.13) は、フェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のボイドの発生とフィッシャーへの連結といった水素侵食の損傷進行 (図 2.10) の要因になったと推察される。

一方、溶接継手 HAZ では P_w 値の上昇に伴い J-parameter はほとんど増加していない。そのため、ベイナイト組織となる HAZ 粗粒域の粒界ミクロクラックの発生と結晶粒界に沿った連結といった水素侵食の損傷進行 (FSb 材に対して図 2.11, 15Sb 材に対して図 2.12) には、析出炭化物の経時変化 (図 2.14) との相関は確認されなかった。

ここで、図 2.13 の母材と図 2.14 の溶接継手 HAZ のいずれにおいても 96 h では、J-parameter はほぼ 1 であった。しかし、炭化物が析出している微細な層状のパーライト組織を含む母材では、240 h で J-parameter は 3~4 へと増加した。一方、ベイナイト組織となる HAZ 粗粒域ではその粒内に炭化物が析出しており、240 h までに J-parameter は 1 からほとんど変化していない。この母材と溶接継手 HAZ における析出炭化物の経時変化の相違は、フェライト/パーライト組織とベイナイト組織において Fe_3C 型炭化物から $M_{23}C_6$ 型炭化物への遷移 (変化) に差異があるのではなく、両者において Fe_3C 型炭化物の存在頻度が違っているため C の拡散パスが異なり、時間経過に伴う J-parameter の上昇と維持としてそれぞれ現れたと推察される。尚、実機では溶接継手 HAZ 部に限定して炭化物変化をレプリカフィルム法で非破壊的に確認するのは実用上難しいため、実際にはボイド生成やミクロクラック発生など物理的損傷を追跡する手法が有効である⁽²⁻¹⁾ とされている。

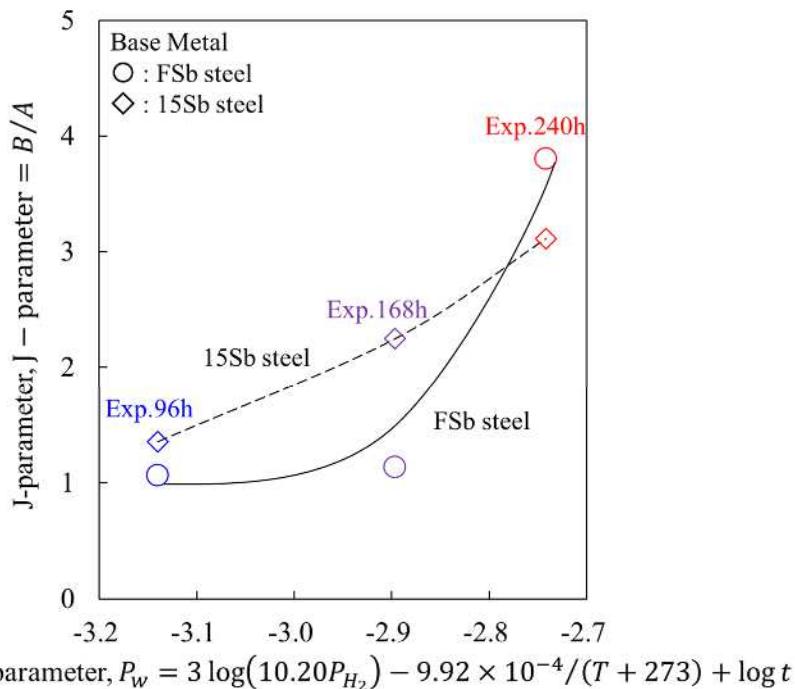


Fig.2.13 Time-dependent change in carbide in base metal with P_w parameter

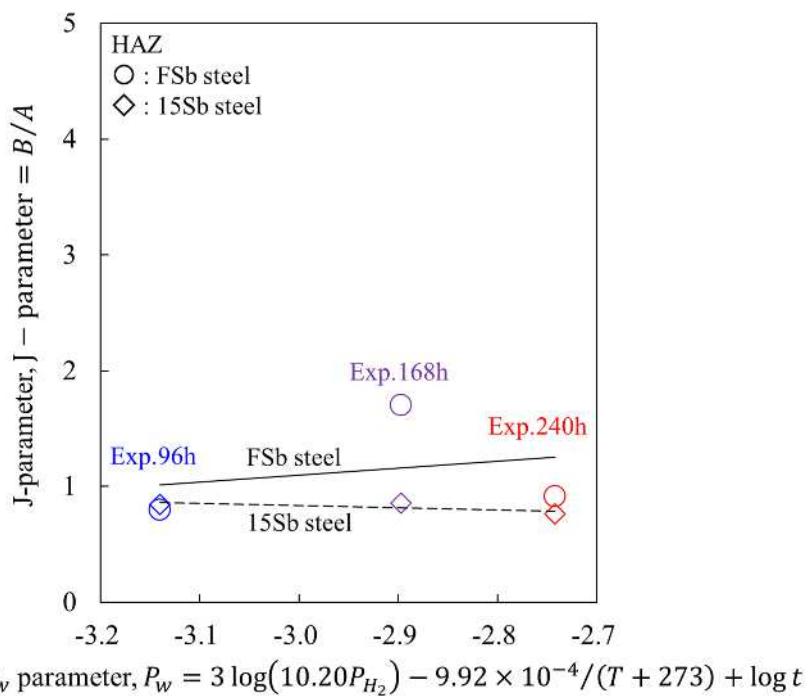


Fig.2.14 Time-dependent change in carbide in HAZ with P_w parameter

2.3.3 母材における水素侵食損傷の進行過程と引張特性の劣化の関係

水素侵食加速試験後の母材サンプルから図 2.15 に示す要領で直径 6mm の丸棒引張試験片を採取し、550 °C での引張試験 (N1, N2) を実施した。種々の水素侵食加速試験時間に対する応力-ひずみ線図を図 2.16 に示した。加えて、これらの引張試験から得られた P_w 値の上昇に伴う 0.2% 耐力、引張強さ、伸びおよび絞りの変化を FSb 母材と 15Sb 母材で比較した結果を図 2.17, 図 2.18, 図 2.19 および図 2.20 に示し、その詳細を表 2.4 に整理して示した。表 2.4 において Exp.0h で示す水素侵食加速試験前の引張特性に FSb 母材と 15Sb 母材で差異は認められなかった。しかし、母材の水素侵食損傷の進行過程において引張特性の劣化は延性の低下として現れ、15Sb 母材は FSb 母材と比較して著しく低下するのが確認された。また、FSb 母材と 15Sb 母材のいずれも 0.2% 耐力は水素侵食加速試験前後で低下しなかったが、引張強さは 168 h までは試験時間に伴い低下するのが認められた。すなわち、母材のフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のポイドの発生とフィッシャーへの連結といった水素侵食損傷の進行過程 (図 2.10) では延性低下が生じ (図 2.19 および図 2.20)，また、それは母材の不純物元素 Sb に影響を受けることが示唆された。



Fig.2.15 Schematic procedure for taking tensile test specimens from base metal samples

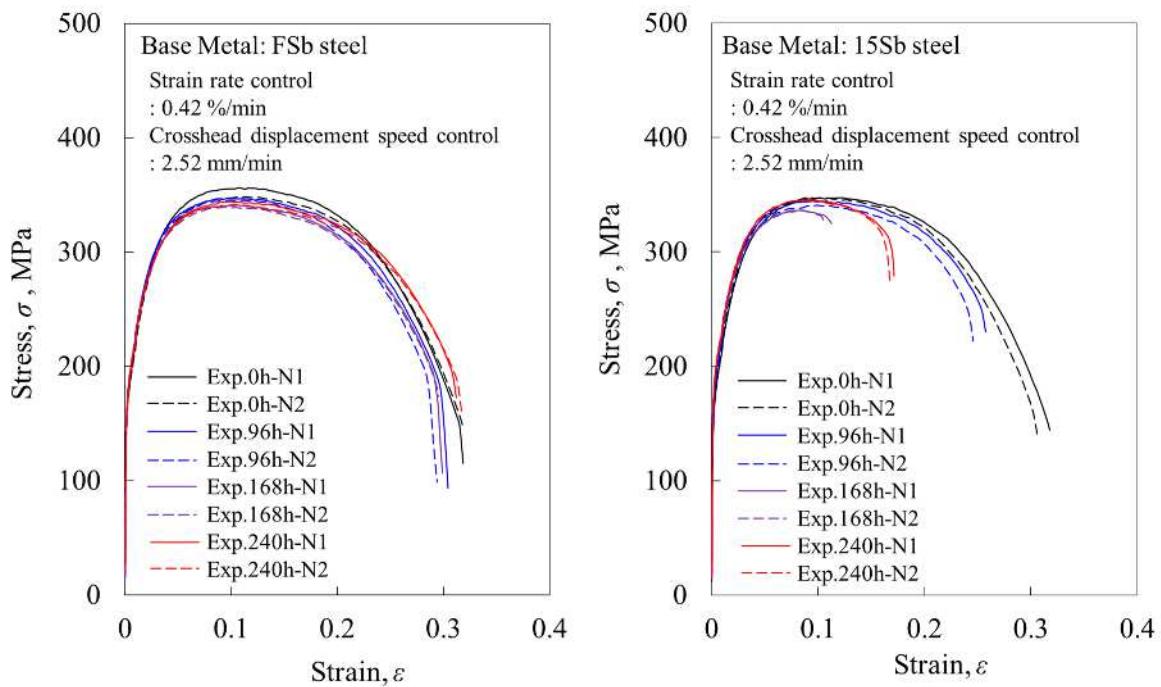


Fig.2.16 Changes in stress-strain curve at 550 °C under accelerated hydrogen attack test for base metals (Left Fig.: FSb steel & Right Fig.: 15Sb steel)

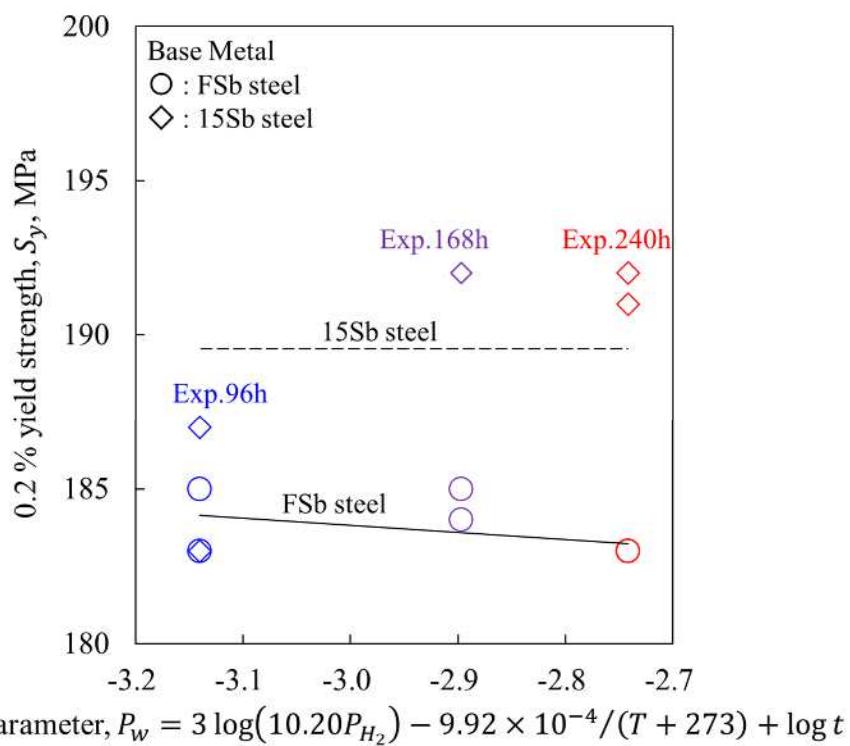


Fig.2.17 Time-dependent change in 0.2 % yield strength, S_y at 550 °C with P_w parameter for base metal

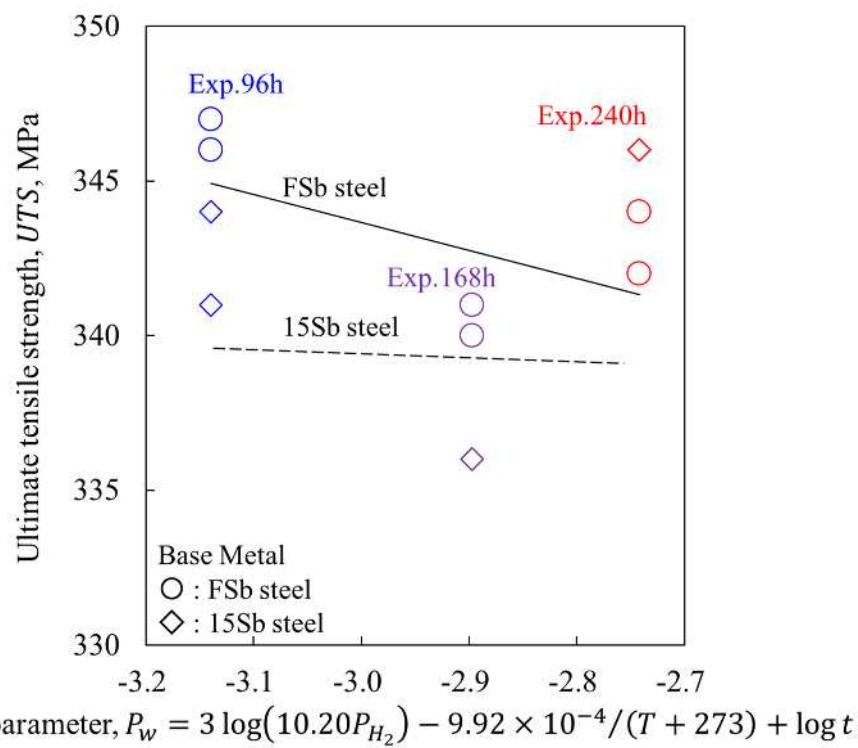


Fig.2.18 Time-dependent change in ultimate tensile strength, UTS at 550 °C with P_w parameter for base metal

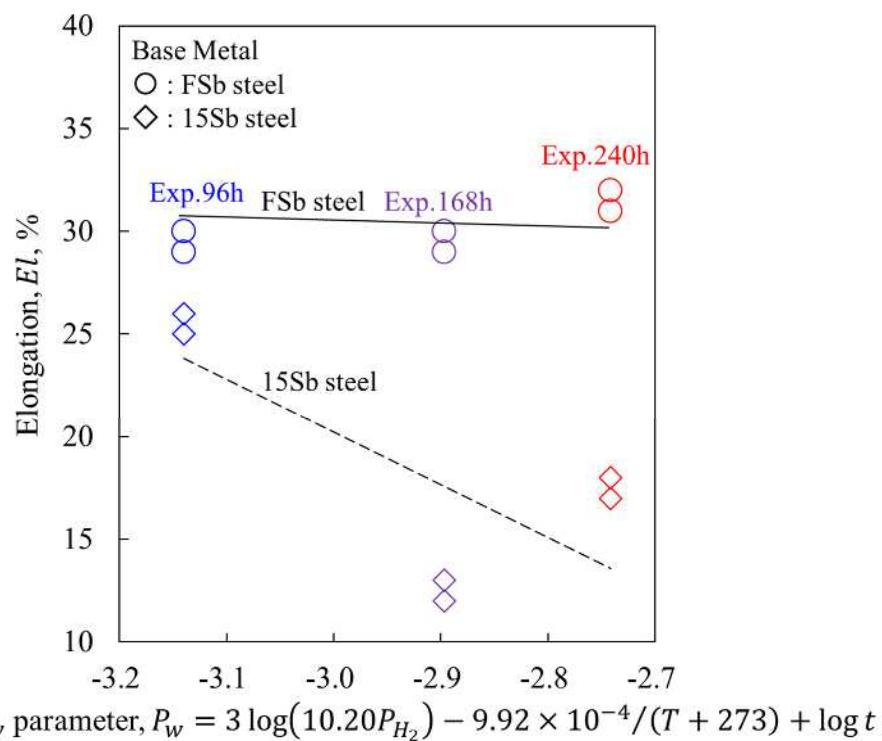


Fig.2.19 Time-dependent change in elongation, El at 550 °C with P_w parameter for base metal

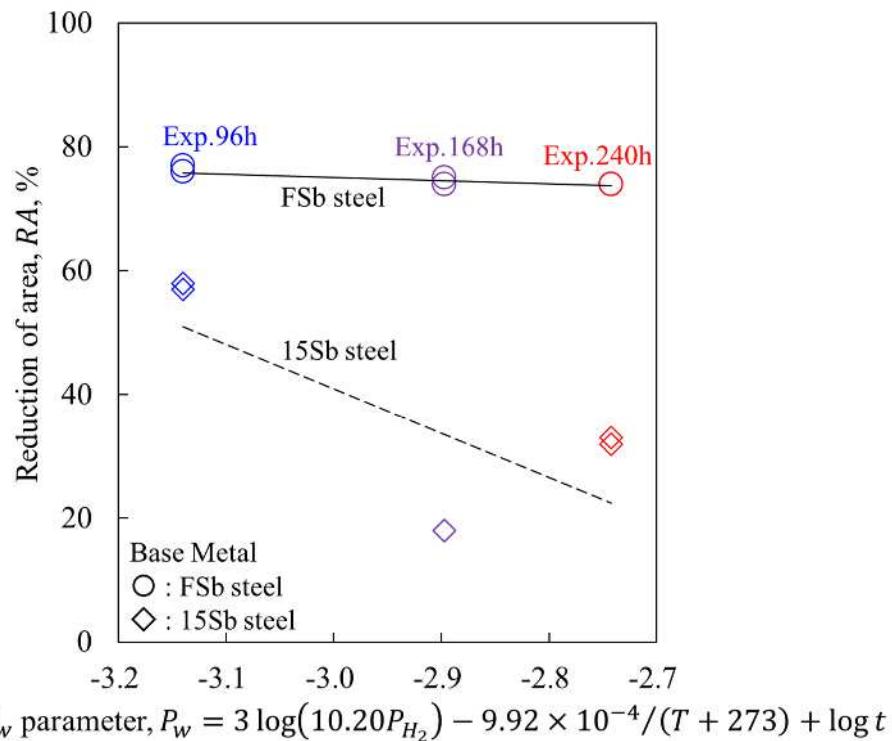


Fig.2.20 Time-dependent change in reduction of area, RA at 550 °C with P_w parameter for base metal

Table 2.4 Comparison between FSb and 15Sb base metals for tensile properties at 550 °C under accelerated hydrogen attack test

| Case (Temperature: 550°C) | S_y (MPa) | Ave. (MPa) | UTS (MPa) | Ave. (MPa) | El (%) | Ave. (%) | RA (%) | Ave. (%) |
|------------------------------|----------------|---------------|--------------|---------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| FSb_BM_Exp.0h-N1 | 176 | 174 | 356 | 352 | 32 | 32 | 83 | 83 |
| FSb_BM_Exp.0h-N2 | 173 | | 348 | | 32 | | 83 | |
| FSb_BM_Exp.96h-N1 | 183 | 184 | 347 | 346 | 30 | 30 | 77 | 76 |
| FSb_BM_Exp.96h-N2 | 185 | | 346 | | 29 | | 76 | |
| FSb_BM_Exp.168h-N1 | 184 | 184 | 341 | 340 | 30 | 29 | 75 | 74 |
| FSb_BM_Exp.168h-N2 | 185 | | 340 | | 29 | | 74 | |
| FSb_BM_Exp.240h-N1 | 183 | 183 | 344 | 343 | 32 | 32 | 74 | 74 |
| FSb_BM_Exp.240h-N2 | 183 | | 342 | | 31 | | 74 | |
| 15Sb_BM_Exp.0h-N1 | 176 | 175 | 348 | 348 | 32 | 31 | 81 | 81 |
| 15Sb_BM_Exp.0h-N2 | 174 | | 347 | | 31 | | 81 | |
| 15Sb_BM_Exp.96h-N1 | 184 | 185 | 344 | 343 | 26 | 26 | 57 | 57 |
| 15Sb_BM_Exp.96h-N2 | 183 | | 341 | | 25 | | 58 | |
| 15Sb_BM_Exp.168h-N1 | 192 | 192 | 336 | 336 | 12 | 12 | 18 | 18 |
| 15Sb_BM_Exp.168h-N2 | 192 | | 336 | | 13 | | 18 | |
| 15Sb_BM_Exp.240h-N1 | 191 | 192 | 346 | 346 | 18 | 17 | 33 | 32 |
| 15Sb_BM_Exp.240h-N2 | 192 | | 346 | | 17 | | 32 | |

2.3.4 溶接継手における水素侵食損傷の進行過程と引張特性の劣化の関係

溶接継手 HAZ に対する水素侵食加速試験後の引張特性を取得するため、図 2.21 に示す要領で直径 6mm の丸棒試験片を中心が溶接 HAZ 部となるように採取し試験に供した。引張試験は 550 °C にて 2 本 (N1, N2) 実施し、水素侵食加速試験時間に伴う応力-ひずみ線図の変化を図 2.22 に示した。加えて、これらの引張試験から得られた P_w 値の上昇に伴う 0.2 % 耐力、引張強さ、伸びおよび絞りの変化を FSb 溶接継手と 15Sb 溶接継手により比較した結果を図 2.23、図 2.24、図 2.25 および図 2.26 に、また、その詳細を表 2.5 にまとめて示した。表 2.5において Exp.0h で示す水素侵食加速試験前の引張特性に FSb 溶接継手と 15Sb 溶接継手で差異は認められなかった。しかし、HAZ の水素侵食損傷の進行過程において、引張特性の劣化は溶接継手の引張強度と延性の低下として現れ、これらの低下の程度は 15Sb 溶接継手の方が FSb 溶接継手に比較して著しい。すなわち、ベイナイト組織となる HAZ 粗粒域の粒界ミクロクラックの発生と結晶粒界に沿った連結といった水素侵食損傷の進行 (FSb 材に対して図 2.11, 15Sb 材に対して図 2.12) は、溶接継手の引張強度低下 (0.2 % 耐力に対して図 2.23, 引張強さに対して図 2.24) と延性低下 (伸びに対して図 2.25, 絞りに対して図 2.26) をもたらし、また、それは母材の不純物元素 Sb に影響を受けることが示唆された。

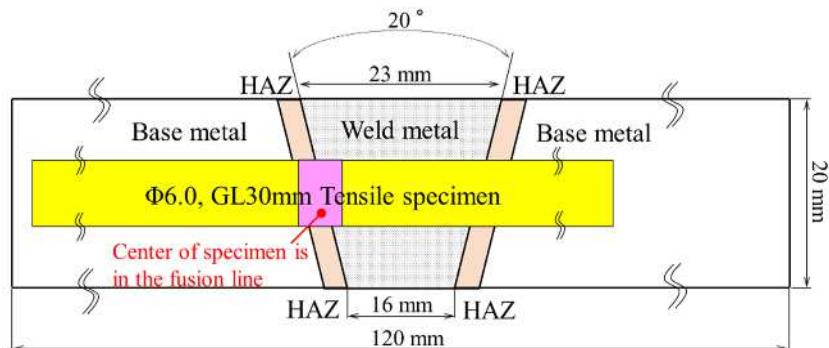


Fig.2.21 Schematic procedure for taking tensile test specimens from welded joint samples

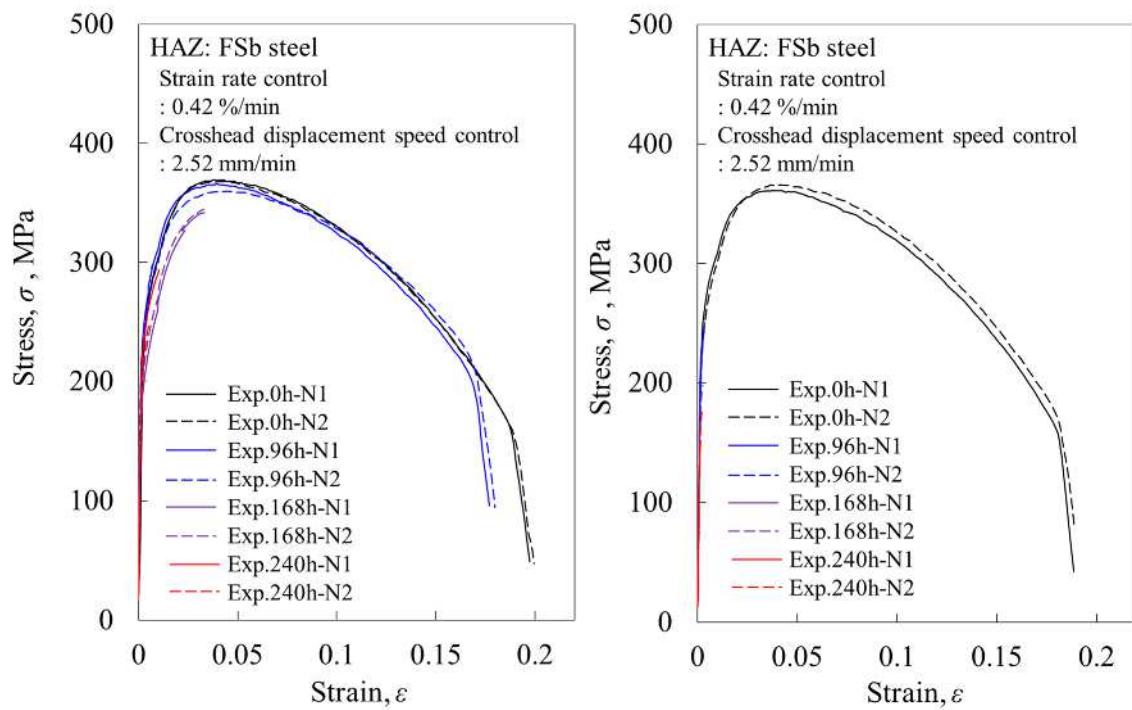


Fig.2.22 Changes in stress-strain curve at 550 °C under accelerated hydrogen attack test for welded joints (Left Fig.: FSb steel & Right Fig.: 15Sb steel)

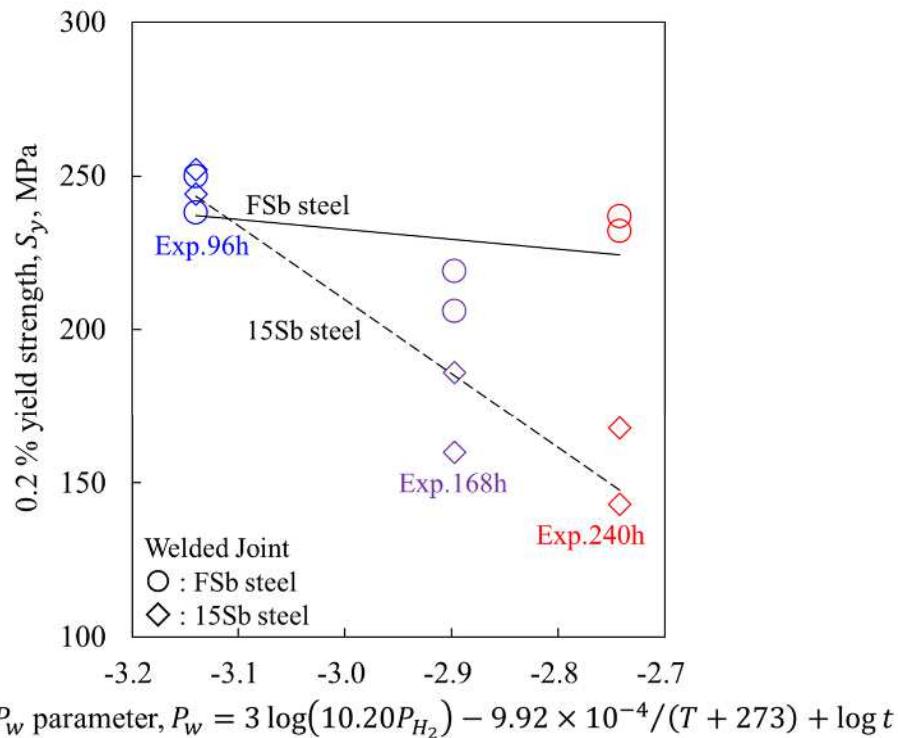


Fig.2.23 Time-dependent change in 0.2 % yield strength, S_y at 550 °C with P_w parameter for welded joint

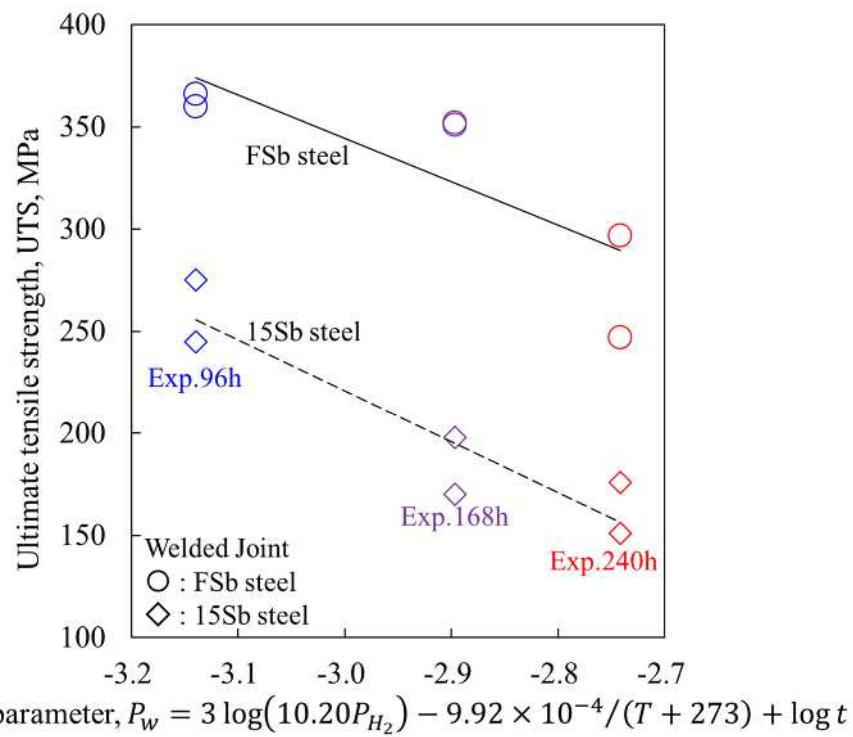


Fig.2.24 Time-dependent change in ultimate tensile strength, *UTS* at 550 °C with P_w parameter for welded joint

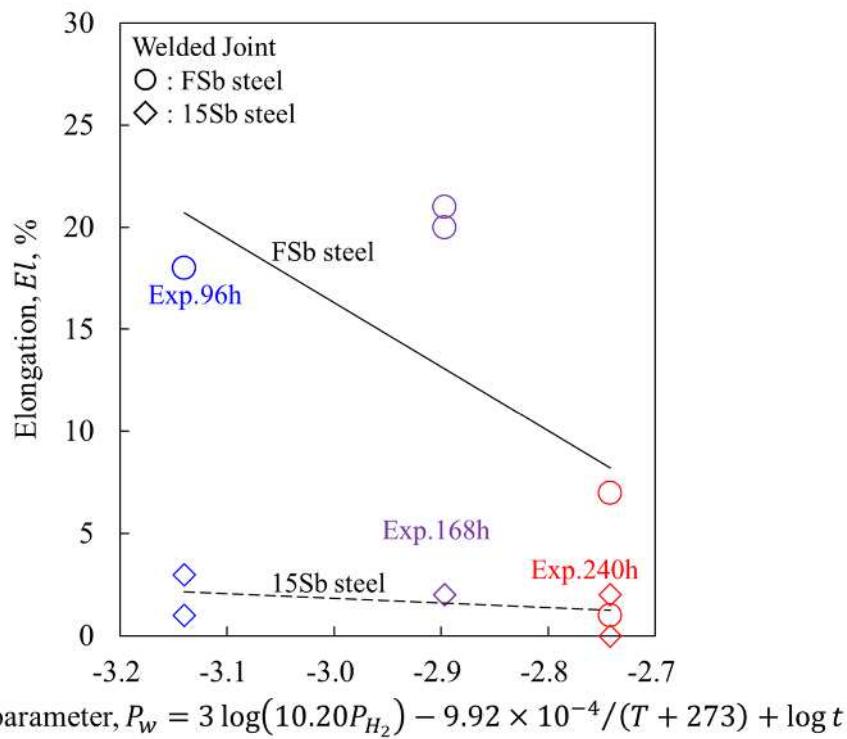


Fig.2.25 Time-dependent change in elongation, *El* at 550 °C with P_w parameter for welded joint

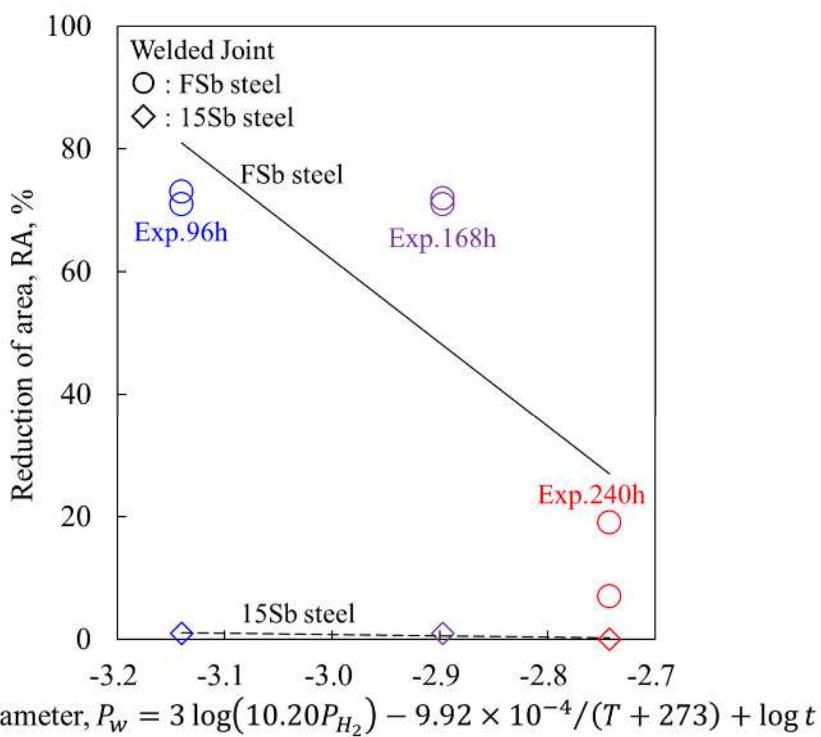


Fig.2.26 Time-dependent change in reduction of area, RA at 550 °C with P_w parameter for welded joint

Table 2.5 Comparison between FSb and 15Sb welded joints for tensile properties at 550 °C under accelerated hydrogen attack test

| Case (Temperature: 550°C) | S_y (MPa) | Ave. (MPa) | UTS (MPa) | Ave. (MPa) | El (%) | Ave. (%) | RA (%) | Ave. (%) |
|------------------------------|----------------|---------------|--------------|---------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| FSb_Weld_Exp.0h-N1 | 248 | 249 | 369 | 369 | 21 | 20 | 81 | 82 |
| FSb_Weld_Exp.0h-N2 | 250 | | 368 | | 19 | | 82 | |
| FSb_Weld_Exp.96h-N1 | 250 | 244 | 366 | 363 | 18 | 18 | 73 | 72 |
| FSb_Weld_Exp.96h-N2 | 238 | | 360 | | 18 | | 71 | |
| FSb_Weld_Exp.168h-N1 | 206 | 212 | 351 | 351 | 20 | 20 | 72 | 71 |
| FSb_Weld_Exp.168h-N2 | 219 | | 352 | | 21 | | 71 | |
| FSb_Weld_Exp.240h-N1 | 237 | 235 | 297 | 272 | 7 | 4 | 19 | 13 |
| FSb_Weld_Exp.240h-N2 | 232 | | 247 | | 1 | | 7 | |
| 15Sb_Weld_Exp.0h-N1 | 256 | 249 | 361 | 364 | 20 | 19 | 81 | 80 |
| 15Sb_Weld_Exp.0h-N2 | 243 | | 366 | | 18 | | 80 | |
| 15Sb_Weld_Exp.96h-N1 | 244 | 248 | 245 | 260 | 1 | 2 | 1 | 1 |
| 15Sb_Weld_Exp.96h-N2 | 252 | | 275 | | 3 | | 1 | |
| 15Sb_Weld_Exp.168h-N1 | 160 | 173 | 170 | 184 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| 15Sb_Weld_Exp.168h-N2 | 186 | | 198 | | 2 | | 1 | |
| 15Sb_Weld_Exp.240h-N1 | 143 | 155 | 151 | 163 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 15Sb_Weld_Exp.240h-N2 | 168 | | 176 | | 2 | | 0 | |

2.3.5 水素侵食損傷の応力依存性

4 点曲げによる応力負荷がある場合とない場合に対して水素侵食加速試験 (Exp.96h および Exp.240h) を実施した。その後、図 2.27 に示すように、サンプルの中央部から両方の長手方向に 20 mm の範囲にかけて板厚断面のミクロ組織を観察した結果を、FSb 母材に対して図 2.28 に、また、15Sb 母材に対して図 2.29 にそれぞれ示した。これらの観察結果に基づき、サンプルへの 4 点曲げ有り無しにより損傷面積率 A_r を比較した結果を、FSb 母材に対して図 2.30 に、また、15Sb 母材に対して図 2.31 にそれぞれ示した。その結果、ミクロ組織の SEM 像によるフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のボイドとフィッシャーにおいて、サンプルへの 4 点曲げ有り無しによる差異は観察されなかった。加えて、FSb 母材と 15Sb 母材の両者とも、サンプルへの 4 点曲げ有り無しによる A_r 値の差異はほとんど確認されず、それらの A_r 値は P_w 値の上昇に伴い同様に增加了。また、このことから、 P_w 値の上昇に伴う析出炭化物の Fe_3C 型から M_{23}C_6 型への遷移 (変化) に応力依存性はないことも推察される。したがって、FSb 母材と 15Sb 母材のいずれにおいても、リアクター供用中応力と同等の曲げ応力であるならば引張と圧縮の応力場にかかわらず、フェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のボイドの発生とフィッシャーへの連結といった水素侵食損傷の進行過程に応力の影響はほとんどないことがわかった。すなわち、ASME BPVC Sec.VIII, Div.1⁽²⁻⁵⁾ や Div.2⁽²⁻¹²⁾ に相当する低圧・中圧容器の設計応力レベルにおいて、水素侵食の損傷進行に伴う引張特性の劣化を評価するための水素侵食加速試験では、応力を負荷する条件と負荷しない条件のいずれにおいても微視的組織の損傷は同等に増加することが確認された。

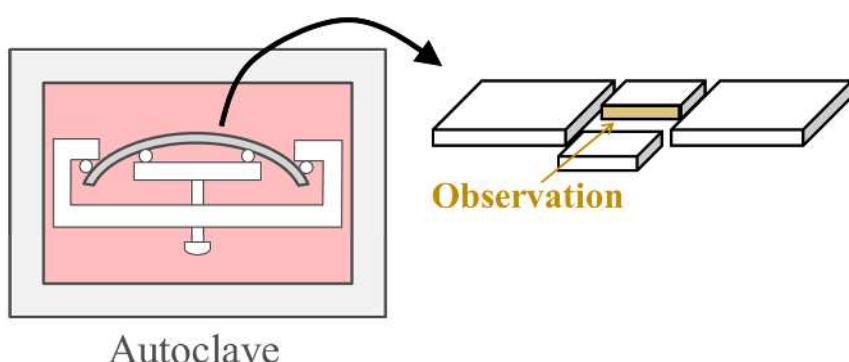
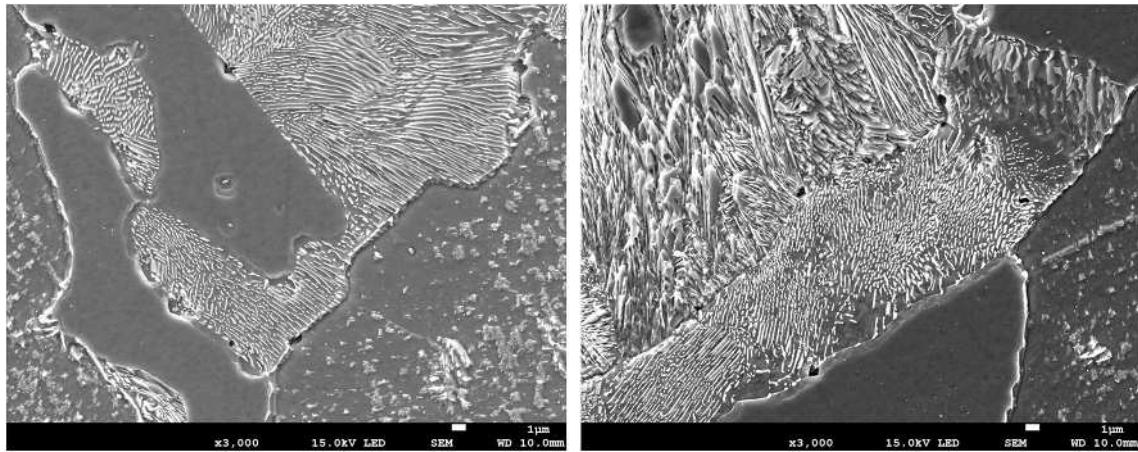
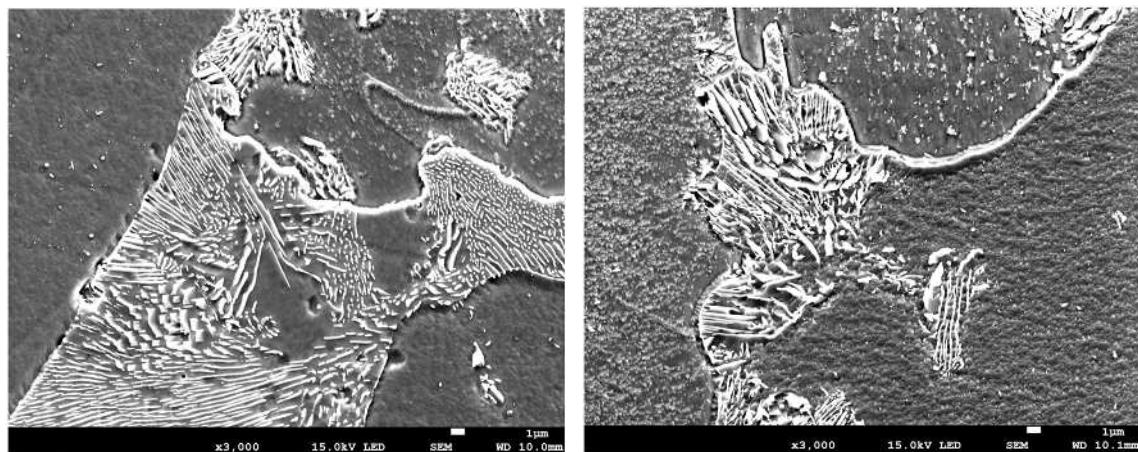


Fig.2.27 Schematic procedure for taking samples for microstructure observation after 4-point bending accelerated hydrogen attack test

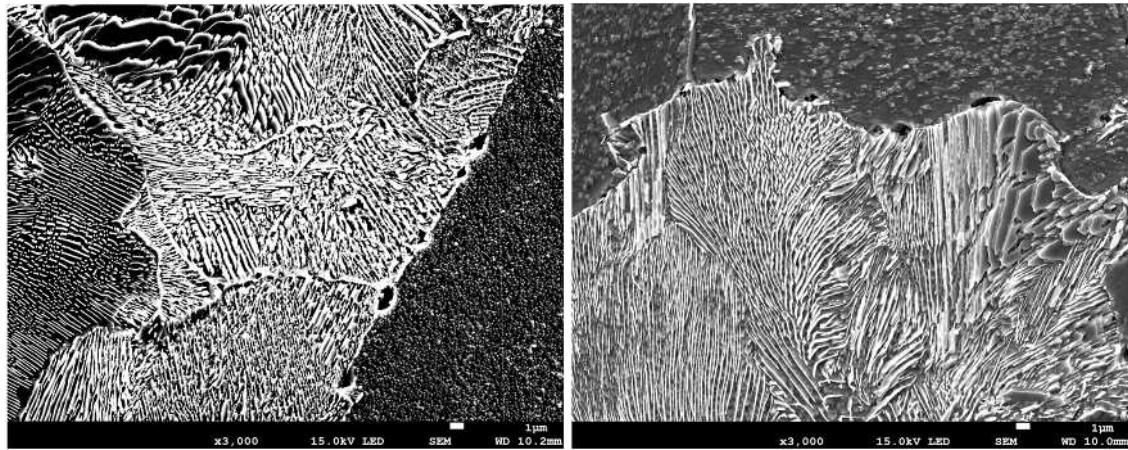


(a) Exp.96h

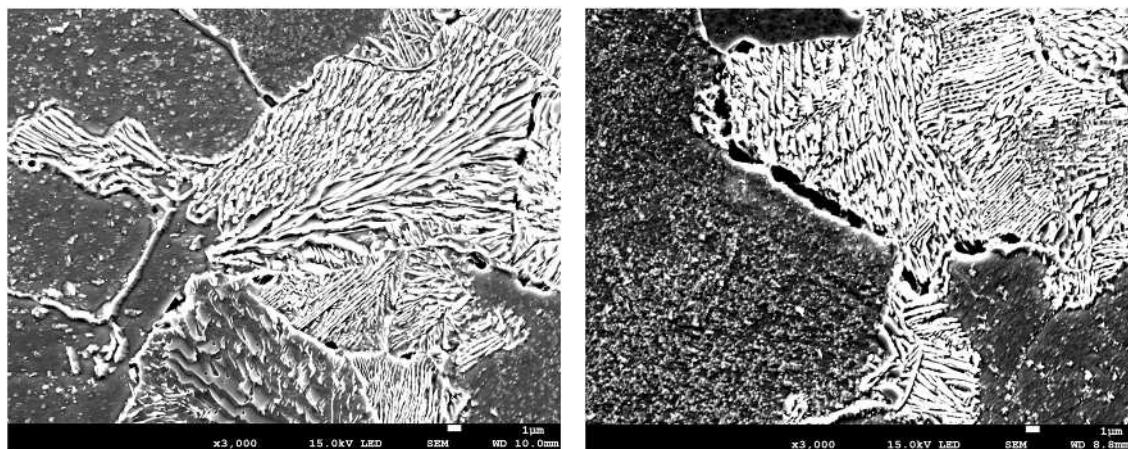


(b) Exp.240h

Fig.2.28 Progress status by SEM images of damage in Bending (Left photo) and Non-bending (Right photo) test samples after accelerated hydrogen attack test (FSb steel)

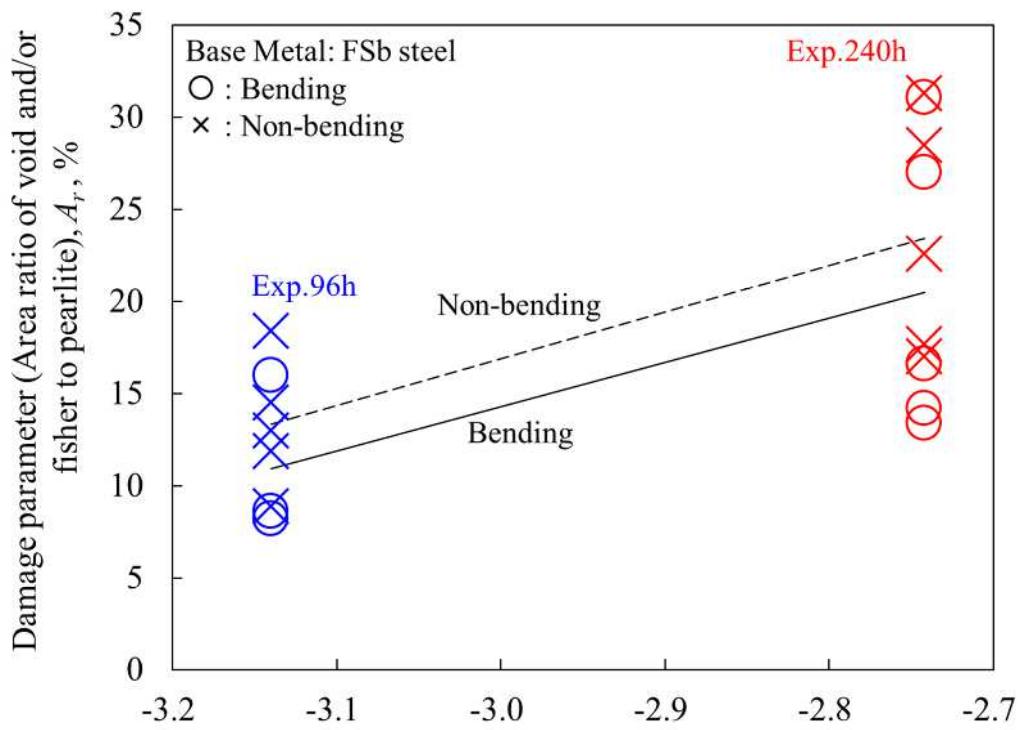


(a) Exp.96h



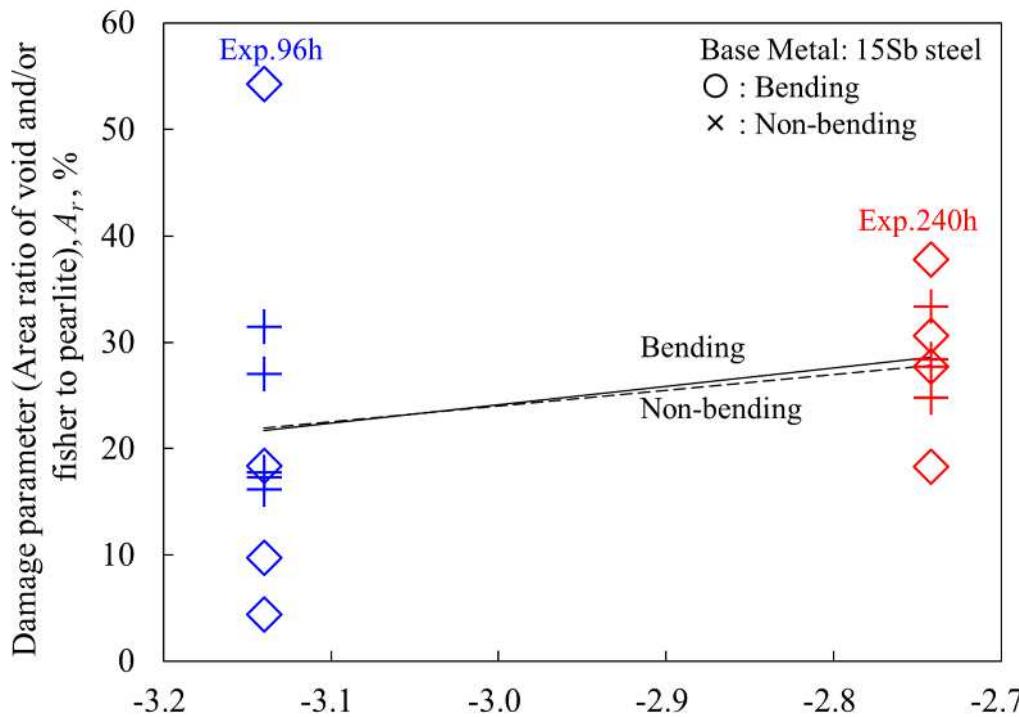
(b) Exp.240h

Fig.2.29 Progress status by SEM images of damage in Bending (Left photo) and Non-bending (Right photo) test samples after accelerated hydrogen attack test (15Sb steel)



$$P_w \text{ parameter}, P_w = 3 \log(10.20P_{H_2}) - 9.92 \times 10^{-4}/(T + 273) + \log t$$

Fig.2.30 Comparison of damage area ratio with and without 4-point bending to FSb base metal sample during accelerated hydrogen attack test



$$P_w \text{ parameter}, P_w = 3 \log(10.20P_{H_2}) - 9.92 \times 10^{-4}/(T + 273) + \log t$$

Fig.31 Comparison of damage area ratio with and without 4-point bending to 15Sb base metal sample during accelerated hydrogen attack test

2.4 結言

本章では、低圧・中圧容器用 1.25Cr-0.5Mo 鋼板を用いた母材と溶接継手の水素侵食加速試験を実施し、水素侵食による微視的組織の損傷過程における引張特性の経時劣化について検討した。得られた結果を以下に要約する。

- (1) 延性低下をもたらした母材の水素侵食は、フェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間にボイドが連結したフィッシャー型の損傷として現れ、不純物元素 Sb の含有量に影響を受けた。また、この損傷の時間依存性は、ミクロ組織の SEM 像から測定した 1 つのパーライトまたはパーライトコロニーの面積に対するボイドやフィッシャーの面積の比率である損傷面積率により確認された。
- (2) 母材のフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のボイドの発生とフィッシャーへの連結といった水素侵食の進行過程では、析出炭化物の Fe_3C 型から M_{23}C_6 型への経時変化との相関が認められた。この M_{23}C_6 型炭化物は整合性が悪いため炭化物/マトリックス界面の空隙状欠陥にメタンが発生しやすいことからも、水素侵食の損傷進行の要因になったと推察される。
- (3) 延性と引張強度の低下をもたらした溶接継手の水素侵食は、板厚方向にわたりベイナイト組織となる HAZ 粗粒域の粒界ミクロクラック型の損傷として現れ、母材の不純物元素 Sb の含有量に影響を受けた。また、この損傷の時間依存性は、ミクロ組織の SEM 像から測定した粒界ミクロクラック長さにより確認された。ただし、溶着金属部ではフィッシャー型と粒界ミクロクラック型のいずれの損傷も認められなかった。
- (4) ASME BPVC Sec.VIII, Div.1 や Div.2 に相当する低圧・中圧容器の設計応力レベルにおいて水素侵食の損傷進行に伴う引張特性の劣化を評価するための水素侵食加速試験では、応力を負荷する条件と負荷しない条件のいずれにおいても微視的組織の損傷は同等に増加することが確認された。
- (5) 水素侵食加速試験で再現された母材におけるフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間でのフィッシャーへの成長、板厚方向にわたりベイナイト組織となる HAZ 粗粒域での結晶粒界に沿ったミクロクラックの連結に応力依存性はほぼないことからも、これらの微視的組織の損傷の増加は、生成したメタンガスの内圧に起因するものと推察される。

第3章 低圧・中圧容器における水素侵食の損傷進行の数値シミュレーション

3.1 緒言

第2章において、低圧・中圧容器用 1.25Cr-0.5Mo 鋼板を用いた溶接継手と母材の水素侵食加速試験で得られた損傷再現材の応力-ひずみ線図の経時変化により、水素侵食損傷の進行過程において引張特性の劣化が生じていることを示した。これらの引張特性の劣化の程度は、実機の設計構造と運転条件に対して必ずしも定量的に示されておらず、劣化度、すなわち水素侵食の損傷進行に対する余寿命の予測が望まれている。

そこで第3章では、第2章において実験的に得られた溶接継手と母材の水素侵食に伴う応力-ひずみ線図の経時変化から、水素侵食損傷の時間依存特性の定式化について検討し、有限要素法（FEM: Finite Element Method）シミュレーションへ実装することで予寿命評価手法を確立する。また、本手法を用いて予寿命に及ぼす影響因子について明らかにする。

3.2 水素侵食の損傷評価への Omega 法の導入

Prager^(3-1,2)はクリープ変形中におけるひずみ速度の加速は3つの独立した因子、すなわち応力の増加によるひずみ速度への寄与、クリープ損傷の増加による寄与、クリープ損傷以外の微視的組織変化による寄与から成り立っていると仮定した。第2章で実施した水素侵食加速試験において、水素侵食で生成したメタンガスの内圧⁽³⁻⁴⁾により、溶接継手ではベイナイト組織となる熱影響部（HAZ: Heat Affected Zone）粗粒域に粒界ミクロクラックが発生後、結晶粒界に沿って連結し、一方、母材ではフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間でボイドが発生し、それらが連結してフィッシャーに成長したものと推察された。そこで、これらの微視的組織の損傷の増加がひずみ速度の加速因子に相当するとして、HAZと母材のいずれにおいてもクリープと同様に水素侵食においても式(3-1-a)の速度論が成り立つと仮定した。また、クリープ損傷⁽³⁻⁵⁾と水素侵食損傷のいずれの場合においても確認されている、母材における損傷進行過程での析出炭化物の Fe₃C 型から M₂₃C₆ 型への変化は、クリープだけでなく水素侵食においても微視的組織変化が寄与するひずみ速度の加速因子に相当すると考えた。

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp(m\varepsilon) \exp(p\varepsilon) \exp(c\varepsilon) \quad \text{式(3-1-a)}$$

ここに、 $\dot{\varepsilon}$ を刻々のひずみ速度、 $\dot{\varepsilon}_0$ を仮想的初期ひずみ速度および ε を真ひずみとして、 m は Norton 則の応力指数で、 $\exp(m\varepsilon)$ は断面減少に伴う応力の増加に起因するひずみ速度の増加を説明する項、 $\exp(p\varepsilon)$ は微視的組織の損傷に由来する項、 $\exp(c\varepsilon)$ は Norton 則や応力変化に伴い生じる微視的組織の変化の不備を補うための項である。また、 m 、 p および c は Prager が所属する機関、すなわち Materials Properties Council の頭文字を用いたもので、 m は通常 n で表される応力指数である。

式(3-1-a)を自然対数で表示し(式(3-1-b))、 ε で微分することで式(3-2)を得る。

$$\ln \dot{\varepsilon} = \ln \dot{\varepsilon}_0 + (m + p + c)\varepsilon \quad \text{式 (3-1-b)}$$

$$\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \varepsilon} = (m + p + c) = \Omega \quad \text{式 (3-2)}$$

したがって、式 (3-1-a) は $(\varepsilon, \ln \dot{\varepsilon})$ の座標系において勾配 (ひずみ速度加速因子) Ω と切片 (仮想的初期ひずみ速度の自然対数) $\ln \dot{\varepsilon}_0$ の直線関係として表される (式 (3-1-c)).

$$\ln \dot{\varepsilon} = \Omega\varepsilon + \ln \dot{\varepsilon}_0 \quad \text{式 (3-1-c)}$$

式 (3-1-c) の関係がひずみの全域で成立するとひずみ曲線 (クリープ損傷の場合にはクリープ曲線と呼ばれるため、水素侵食損傷の場合には水素侵食曲線とする) は 2 つのパラメータ、すなわち仮想的初期ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_0$ とひずみ速度加速因子 Ω のみで表すことができる、ひずみ寿命 (クリープ損傷の場合にはクリープ寿命と呼ばれるため、水素侵食損傷の場合には水素侵食寿命とする) もこの 2 つのパラメータで表現できる。

式 (3-1-c) を変形すると式 (3-1-d) になる。時間 t で式 (3-1-d) を積分し、 $t = 0$ で $\varepsilon = 0$ とすると (1 次クリープもしくは 1 次水素侵食がない場合を仮定すると)、式 (3-3) が得られる。

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp(\Omega\varepsilon) \quad \text{式 (3-1-d)}$$

$$\varepsilon = -\frac{1}{\Omega} \ln(1 - \dot{\varepsilon}_0 \Omega t) \quad \text{式 (3-3)}$$

$\varepsilon = \infty$ を破断と定義すると、破断寿命 t_r が式 (3-4) で表される。

$$t_r = \frac{1}{\dot{\varepsilon}_0 \Omega} \quad \text{式 (3-4)}$$

一方、式 (3-3) を時間 t で微分すると式 (3-5-a) (式 (3-5-b)) になり、式 (3-4) と式 (3-5-b) から余寿命 $(t_r - t)$ が式 (3-6) で、また、式 (3-1-d) と式 (3-5-a) からひずみ速度の加速度 $(\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_0)$ が式 (3-7) でそれぞれ表される。

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\varepsilon}_0}{1 - \dot{\varepsilon}_0 \Omega t} \quad \text{式 (3-5-a)}$$

$$t = \frac{1}{\dot{\varepsilon}_0 \Omega} - \frac{1}{\dot{\varepsilon} \Omega} \quad \text{式 (3-5-b)}$$

$$t_r - t = \frac{1}{\dot{\varepsilon} \Omega} \quad \text{式 (3-6)}$$

$$\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} = \exp(\Omega\varepsilon) = \frac{1}{1 - \dot{\varepsilon}_0 \Omega t} \quad \text{式 (3-7)}$$

式 (3-6) は、余寿命 $(t_r - t)$ と時間 t におけるひずみ速度 $\dot{\varepsilon}$ の積 (ひずみ速度加速因子 Ω の逆数、 $1/\Omega$) が一定であることを意味している。このことは、損傷材の Ω とある時刻のひずみ速度 $\dot{\varepsilon}$ が分かれれば、その材料の余寿命 $(t_r - t)$ を計算できることを意味する。また、式 (3-7) は、損傷材の Ω とある運転条件 (温度と応力状態) でのひずみ ε が分か

れば、その運転条件での損傷により増加したひずみ速度 $\dot{\varepsilon}$ の加速度 $(\ddot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_0)$ を計算できることを意味する。

したがって、余寿命評価では式(3-4)と式(3-5-b)により式(3-8-a)(式(3-8-b))で表される寿命消費率($=t/t_r$)の総和を累積損傷 $D(\leq 1.0)$ とするため、ひずみ(クリープ損傷の場合にはクリープひずみ、水素侵食損傷の場合には水素侵食ひずみ)に対する損傷進行の数値シミュレーションへの実装は線形損傷則と実質的に同等であることが理解できる。

$$(寿命消費率) = \frac{t}{t_r} = 1 - \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\dot{\varepsilon}} = 1 - \exp(-\Omega\varepsilon) \quad \text{式(3-8-a)}$$

$$(寿命消費率) = \frac{t}{t_r} = 1 - \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\dot{\varepsilon}} = \dot{\varepsilon}_0\Omega t \quad \text{式(3-8-b)}$$

ここに、累積損傷 D は、式(3-8-b)を時間 t で微分した損傷速度 \dot{D} (式(3-9))を積分した計算値(式(3-10))であり、ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}$ は累積損傷 D を用いて式(3-7)'で与えられる⁽³⁻³⁾。

$$\dot{D} = \dot{\varepsilon}_0\Omega \quad \text{式(3-9)}$$

$$D = \sum \frac{t}{t_r} = \int_0^t \dot{D} dt = \int_0^t \dot{\varepsilon}_0\Omega dt \leq 1.0 \quad \text{式(3-10)}$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\varepsilon}_0}{1-D} \quad \text{式(3-7)',}$$

3.3. 水素侵食における微視的組織の損傷によるひずみ速度の数値モデル化

水素侵食加速試験で得られた損傷再現材の応力-ひずみ線図の経時変化の要因が、①溶接継手板厚方向にわたりベイナイト組織となる HAZ 粗粒域での粒界ミクロクラックの発生と結晶粒界に沿った連結、②母材におけるフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のポイドの発生とフィッシャーへの成長であると見なし、これらの微視的組織の損傷が水素侵食ひずみの加速に寄与していると仮定した。3 件の水素侵食加速試験時間 t_i ($i = 96, 168, 240$) に対する真応力-真ひずみ線図において、ある応力値 σ_t でのトータルひずみ値 $\varepsilon_{t,i}$ に式 (3-11) と式 (3-12) でそれぞれ規定される弾性ひずみ値 $\varepsilon_{e,i}$ と塑性ひずみ値 $\varepsilon_{p,i}$ を減じた値を水素侵食ひずみ値 $\varepsilon_{h,i}$ (\because 式 (3-15))、それを試験時間 t_i で除した値を水素侵食ひずみ速度値 $\dot{\varepsilon}_{h,i} = \partial \varepsilon_{h,i} / \partial t_i$ と定義した。加えて、その応力値 σ_t を初期応力 σ_0 とした各試験時間 t_i での水素侵食ひずみ値 $\varepsilon_{h,i}$ の履歴が、一定応力 σ_0 下での時間経過に伴う水素侵食ひずみ ε_h の単調増加に相当し、結晶粒界等での①ミクロクラックや②ポイドといった微視的組織の損傷の増加に伴う延性や引張強度の低下に関連付けられると仮定した。すなわち、3 条件の試験時間 t_i での真応力-真ひずみ線図における任意の応力値 σ_0 に対して、水素侵食ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_h$ を伴う一連の水素侵食ひずみ ε_h の増分へ Omega 法^(3-1,2)を適用し、勾配（水素侵食ひずみ速度加速因子） Ω と切片（初期水素侵食ひずみ速度の自然対数） $\ln \dot{\varepsilon}_{h0}$ の直線関係（式 (3-1-c) '）を得ることで、応力パラメータ S_l と対象温度 T における水素侵食ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_h$ の加速度度（式 (3-7) '）が材料の水素侵食損傷量 D_h （式 (3-10) '）を直接的に示す数値モデルを作成した。

$$\ln \dot{\varepsilon}_h = \Omega \varepsilon_h + \ln \dot{\varepsilon}_{h0} \quad \text{式 (3-1-c)',}$$

$$\frac{\dot{\varepsilon}_h}{\dot{\varepsilon}_{h0}} = \exp(\Omega \varepsilon_h) = \frac{1}{1 - \dot{\varepsilon}_{h0} \Omega t} \quad \text{式 (3-7) ''}$$

$$\dot{D}_h = \dot{\varepsilon}_{h0} \Omega \quad \text{式 (3-9)',}$$

$$D_h(t) = \sum_{t_r}^t \dot{D}_h dt = \int_0^t \dot{\varepsilon}_{h0} \Omega dt \leq 1.0 \quad \text{式 (3-10)',}$$

$$\dot{\varepsilon}_h(t) = \frac{\dot{\varepsilon}_{h0}}{1 - D_h(t)} \quad \text{式 (3-7) ''''}$$

ここに、水素侵食ひずみ速度の数値モデル化における用語を以下に定義する⁽³⁻³⁾。

ε_e : 弹性ひずみ, mm/mm,

$$\varepsilon_e = \frac{\sigma_t}{E_y} \quad \text{式 (3-11)}$$

ε_p : 塑性ひずみ, mm/mm,

$$\varepsilon_p = \gamma_1 + \gamma_2 \quad \text{式 (3-12)}$$

E_y : 対象温度におけるヤング率, MPa

ε_t : トータル真ひずみ, mm/mm,

$$\varepsilon_t = \ln(1 + \varepsilon_{es}) \quad \text{式 (3-13)}$$

σ_t : 真応力, MPa,

$$\sigma_t = (1 + \varepsilon_{es})\sigma_{es} \quad \text{式 (3-14)}$$

ε_{es} : 公称ひずみ, mm/mm

σ_{es} : 公称応力, MPa

$\varepsilon_t(t)$: 時間の関数としたトータル真ひずみ, mm/mm,

$$\varepsilon_t(t) = \varepsilon_e + \varepsilon_p + \varepsilon_h(t) \quad \text{式 (3-15)}$$

γ_1 : 応力-ひずみ曲線の微視的ひずみ領域における真ひずみ, mm/mm,

$$\gamma_1 = \frac{\varepsilon_1}{2} (1.0 - \tanh[H]) \quad \text{式 (3-16)}$$

γ_2 : 応力-ひずみ曲線の巨視的ひずみ領域における真ひずみ, mm/mm,

$$\gamma_2 = \frac{\varepsilon_2}{2} (1.0 + \tanh[H]) \quad \text{式 (3-17)}$$

ε_1 : 応力-ひずみ曲線の微視的ひずみ領域における真の塑性ひずみ, mm/mm,

$$\varepsilon_1 = \left(\frac{\sigma_t}{A_1} \right)^{\frac{1}{m_1}} \quad \text{式 (3-18)}$$

ε_2 : 応力-ひずみ曲線の巨視的ひずみ領域における真の塑性ひずみ, mm/mm,

$$\varepsilon_2 = \left(\frac{\sigma_t}{A_2} \right)^{\frac{1}{m_2}} \quad \text{式 (3-19)}$$

A_1 : 応力-ひずみ曲線の弾性領域に対するカーブフィッティング定数,

$$A_1 = \frac{\sigma_{ys}(1+\varepsilon_{ys})}{(\ln[1+\varepsilon_{ys}])^{\frac{1}{m_1}}} \quad \text{式 (3-20)}$$

A_2 : 応力-ひずみ曲線の塑性領域に対するカーブフィッティング定数,

$$A_2 = \frac{\sigma_{uts}\exp[m_2]}{m_2^{m_2}} \quad \text{式 (3-21)}$$

m_1 : 比例限界における真ひずみと大ひずみ領域におけるひずみ硬化係数に等しい, 応

力-ひずみ曲線のカーブフィッティング指数,

$$m_1 = \frac{\ln\left[\frac{\sigma_{ys}}{\sigma_{uts}}\right] + (\varepsilon_{0.2\%p} - \varepsilon_{ys})}{\ln\left[\frac{\ln[1+\varepsilon_{0.2\%p}]}{\ln[1+\varepsilon_{ys}]}\right]} \quad \text{式 (3-22)}$$

m_2 : 真極限引張応力における真ひずみに等しい, 応力-ひずみ曲線のカーブフィッティング指数,
 H : Prager doctor 係数,

$$m_2 = 0.60 \left(1.00 - \frac{\sigma_{ys}}{\sigma_{uts}} \right) \quad \text{式 (3-23)}$$

H : Prager doctor 係数,

$$H = \frac{2[\sigma_t - (\sigma_{ys} + K(\sigma_{uts} - \sigma_{ys}))]}{K(\sigma_{uts} - \sigma_{ys})} \quad \text{式 (3-24)}$$

$\varepsilon_{0.2\%p}$: 比例限界に対する 0.2% 工学的オフセットひずみ,

$$\varepsilon_{0.2\%p} = 2.0 \times 10^{-5}$$

ε_{ys} : 0.2% 工学的オフセットひずみ,

$$\varepsilon_{ys} = 2.0 \times 10^{-3}$$

K : MPC 応力-ひずみ曲線モデルのパラメータ,

$$K = 1.5 \left(\frac{\sigma_{ys}}{\sigma_{uts}} \right)^{1.5} + 0.5 \left(\frac{\sigma_{ys}}{\sigma_{uts}} \right)^{2.5} - \left(\frac{\sigma_{ys}}{\sigma_{uts}} \right)^{3.5} \quad \text{式 (3-25)}$$

σ_{ys} : 対象温度での降伏応力, MPa

σ_{uts} : 対象温度での引張強さ, MPa

$\varepsilon_h(t)$: 時間の関数とした水素侵食ひずみ, mm/mm,

$$\varepsilon_h(t) = -\frac{1}{\Omega} \ln(1 - \dot{\varepsilon}_{h0} \Omega t) \quad \text{式 (3-3),}$$

Ω : 水素侵食ひずみ速度加速因子

$$\log_{10}[\Omega] = \frac{B_1 + B_2 S_l + B_3 S_l^2 + B_4 S_l^3}{273 + T} \quad \text{式 (3-26)}$$

$\dot{\varepsilon}_{h0}$: 初期水素侵食ひずみ速度, mm/mm/h

$$\log_{10}[\dot{\varepsilon}_{h0}] = -\frac{A_1 + A_2 S_l + A_3 S_l^2 + A_4 S_l^3}{273 + T} \quad \text{式 (3-27)}$$

t_r : 水素侵食破断寿命, h

$$t_r = \frac{1}{\dot{\varepsilon}_{h0}\Omega} \quad \text{式 (3-4),}$$

S_l : 応力パラメータ

$$\text{水素侵食ひずみ速度モデリングの場合 } S_l = \log_{10}[\sigma_0] \quad \text{式 (3-28-a)}$$

$$\text{数値シミュレーションへの実装の場合 } S_l = \log_{10}[\sigma_e] \quad \text{式 (3-28-b)}$$

σ_e : 有効応力, MPa

$$\sigma_e = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2]^{1/2} \quad \text{式 (3-29)}$$

3.3.1 溶接継手 HAZ における水素侵食ひずみ速度の数値モデル化

最近の鋼材の精錬技術の向上による高純度化を考慮して、クリープ脆化係数 (CEF : Creep Embrittlement Factor) ⁽³⁻⁶⁾ 値として 0.01 以下を狙った 1990 年代模擬鋼板である FSb 材に対して図 2.23、また、橋本ら⁽³⁻⁷⁾による 1.25Cr-0.5Mo 再現熱影響部 (HAZ : Heat Affected Zone) のクリープ損傷に及ぼす各種微量元素の影響の調査結果に基づき、Sb の添加により CEF 値として 0.15 を狙った 1960 年代模擬鋼板である 15Sb 材に対して図 2.24 に示す①溶接継手の各水素侵食加速試験条件で得られた損傷再現材の 550 °C での応力-ひずみ線図をそれぞれ、式 (3-13) と式 (3-14) を用いて真応力-真ひずみの関係に変換した。そして、FSb 材に対して図 3.1、15Sb 材に対して図 3.2 に要領を模式的に示すように、式 (3-15) [’] および式 (3-30) により水素侵食ひずみ ε_{h_i} および速度 $\partial\varepsilon_{h_i}/\partial t_i$ を定義した。

$$\varepsilon_{h_i} = \varepsilon_{t_i} - \varepsilon_{e_i} - \varepsilon_{p_i} \quad \text{式 (3-15) } ,$$

$$\frac{\partial\varepsilon_{h_i}}{\partial t_i} = \frac{\varepsilon_{h_i}}{t_i} \quad \text{式 (3-30)}$$

ここに、添え字 i は水素侵食加速試験時間を表し、 $i = 96, 168, 240$ である。

また、図 3.3 および図 3.4 には、水素侵食加速試験時間 240 h での FSb 材 (N1) および 15Sb 材 (N2) における水素侵食ひずみ ε_h と初期応力 σ_0 の関係 (Exp.) を式 (3-31) [’] で規定する Norton 則で近似した結果 (Cal.) をそれぞれ示したが、いずれの試験時間においても水素侵食ひずみを含む真応力-真ひずみの実験値 (Exp.) が Norton 則で近似されていることを確認した。

$$\dot{\varepsilon}_h = A\sigma_0^n \quad \text{式 (3-31)}$$

$$\varepsilon_h = A\sigma_0^n t + \varepsilon_{h0} \quad \text{式 (3-31) } ,$$

ただし、式 (3-31) [’] は式 (3-31) を時間 t で積分し、初期水素侵食ひずみ ε_{h0} はゼロ ($\varepsilon_{h0} = 0$)、 A は Norton 定数、 n は Norton 指数とし、表 3.1 に各水素侵食加速試験条件で得られた損傷再現材に対する値を示した。

さらに、 $(\varepsilon_h, \ln \dot{\varepsilon}_h)$ の座標系に表示し、式 (3-1-c) [’] に規定する勾配 (水素侵食ひずみ速度加速因子) Ω と切片 (初期水素侵食ひずみ速度の自然対数) $\ln \dot{\varepsilon}_{h0}$ の直線関係を得て水素侵食ひずみ曲線へ展開した結果を FSb 材に対して図 3.5 および図 3.6、15Sb 材に対して図 3.7 および図 3.8 にそれぞれ示した。また、これらの初期応力 σ_0 の値に対して得られた水素侵食ひずみ速度加速因子 Ω の値および初期水素侵食ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_{h0}$ の値、これらの値を用いて式 (3-4) から求めた破断寿命 t_r を表 3.2 に示した。その結果、初期応力 σ_0 の値に対する水素侵食ひずみとその速度との自然対数の直線関係を与える傾き Ω と切片 $\ln \dot{\varepsilon}_{h0}$ により、3 次クリープ曲線に相当する水素侵食ひずみ速度の加速が表現されていることが確認された。

一方、Omega 法^(3-1,2)が一連の試験結果に適用できるかどうかは、ひずみ対余寿命の対

数 ($\log(t_r - t)$) をプロットすることで検証できるとされている⁽³⁻²⁾。そこで、初期応力 σ_0 の値に対して、水素侵食ひずみ ε_h とその履歴から求められる水素侵食ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_h$ (\because 式 (3-30)) および水素侵食ひずみ速度加速因子 Ω (\because 式 (3-1-c) ') を用いて式 (3-6) から算出される余寿命 $(t_r - t)$ の対数の関係をプロットしたグラフを FSb 材に対して図 3.9, 15Sb 材に対して図 3.10 にそれぞれ示した。その結果、いずれもプロットは線形を示し、試験時間を 96h, 168h, 240h とした水素侵食加速試験による①溶接継手板厚方向にわたりバイナイト組織となる HAZ 粗粒域での粒界ミクロクラックの発生と結晶粒界に沿った連結に伴う一連の水素侵食ひずみの進行に対する Omega 法の適性が認められた。

次に、水素侵食ひずみ速度加速因子 Ω および初期水素侵食ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_{h0}$ をそれぞれ数値モデル化するため、表 3.2 の初期応力 σ_0 の値に対する Ω の値および $\dot{\varepsilon}_{h0}$ の値にカーブフィッティングを適用し、式 (3-26) および式 (3-27) にそれぞれ規定する応力パラメータ S_l と対象温度 T の関数とした。それらの結果を FSb 材に対して図 3.11, 15Sb 材に対して図 3.12 にそれぞれ示した。ここに、式 (3-26) で与えられる Ω のカーブフィッティングパラメータ $B_0 \sim B_4$, 式 (3-27) で与えられる $\dot{\varepsilon}_{h0}$ のカーブフィッティングパラメータ $A_0 \sim A_4$ は表 3.3 に示す通りである。したがって、FSb 材と 15Sb 材のそれぞれの溶接継手に関して、評価対象とする応力と温度に対する Ω の値および $\dot{\varepsilon}_{h0}$ の値から与えられる Omega 水素侵食特性を、式 (3-9) ' に規定する水素侵食損傷速度 \dot{D}_h の値すなわち水素侵食ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_h$ の値 (\because 式 (3-7) '')' として計算 (数値モデル化) することが可能となった。ここで、温度、°R の逆数の 1000 倍に対して Omega 法のひずみ速度、1/h は直線となることが報告されており⁽³⁻¹⁾、ある初期応力におけるひずみ速度が測定されれば、そのひずみ速度の温度依存性が既知となる。したがって、 Ω と $\dot{\varepsilon}_{h0}$ を一つの試験温度 (550 °C) から測定していくても、これらのパラメータから与えられるひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_h$ の温度依存性は確保されるものと考え、適用範囲の上限を 550 °C として Ω と $\dot{\varepsilon}_{h0}$ のカーブフィッティングパラメータをそれぞれ求めた。

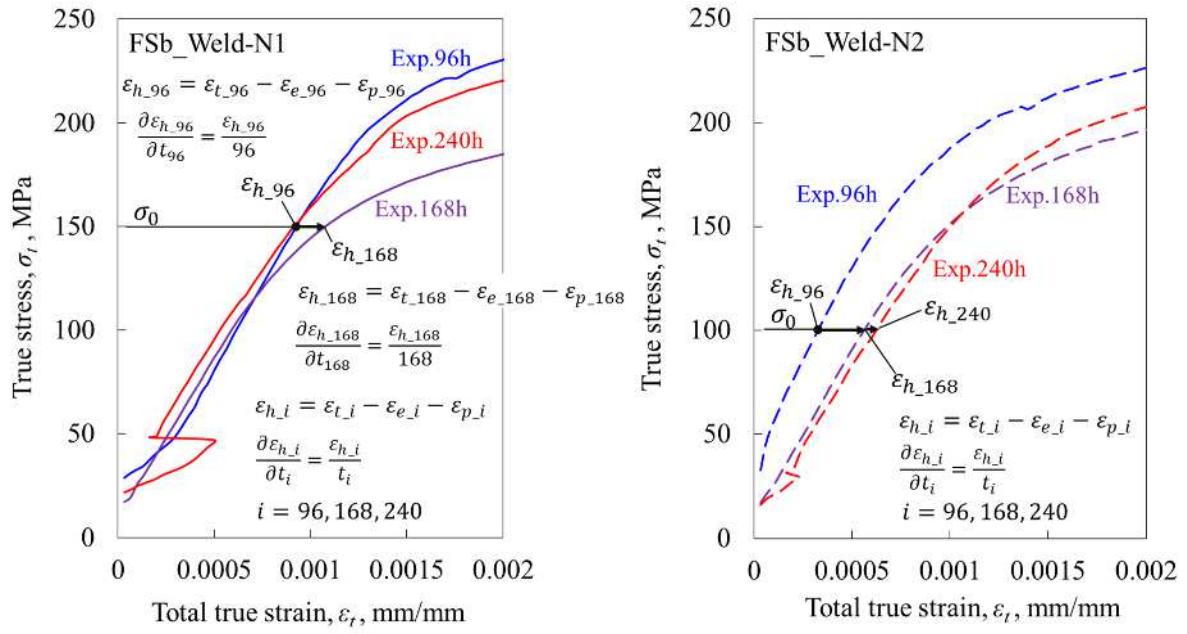


Fig.3.1 Schematic definition of hydrogen attack strain and rate using true S-S curves with accelerated hydrogen attack test time for the welded joint (FSb steel)

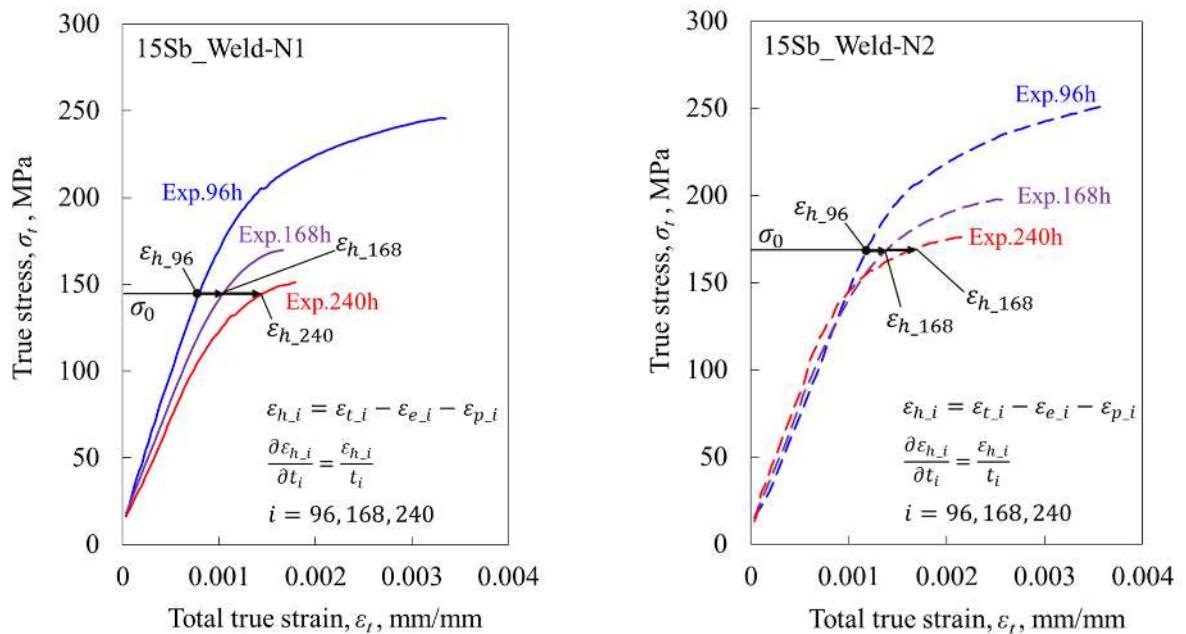


Fig.3.2 Schematic definition of hydrogen attack strain and rate using true S-S curves with accelerated hydrogen attack test time for the welded joint (15Sb steel)

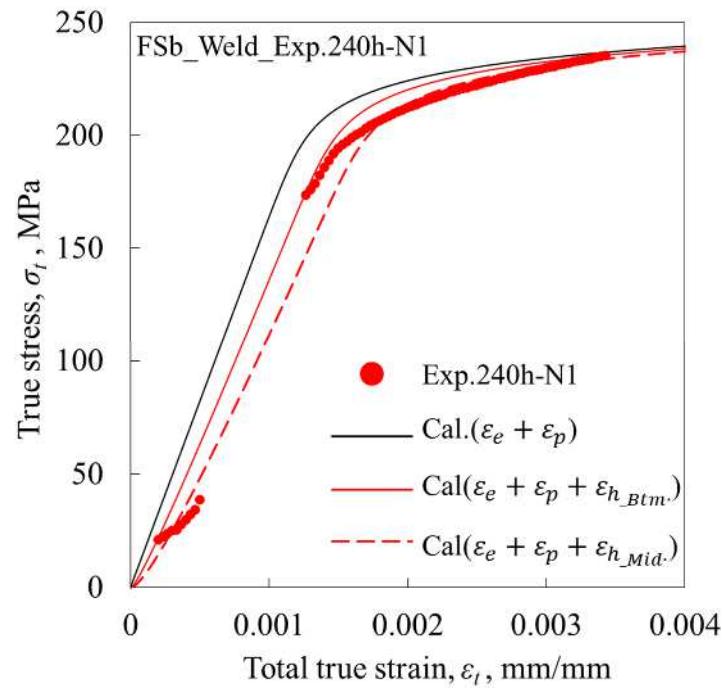


Fig.3.3 Comparison of S-S curve model with experimental values in the welded joint of FSB steel (Exp.240h-N1)

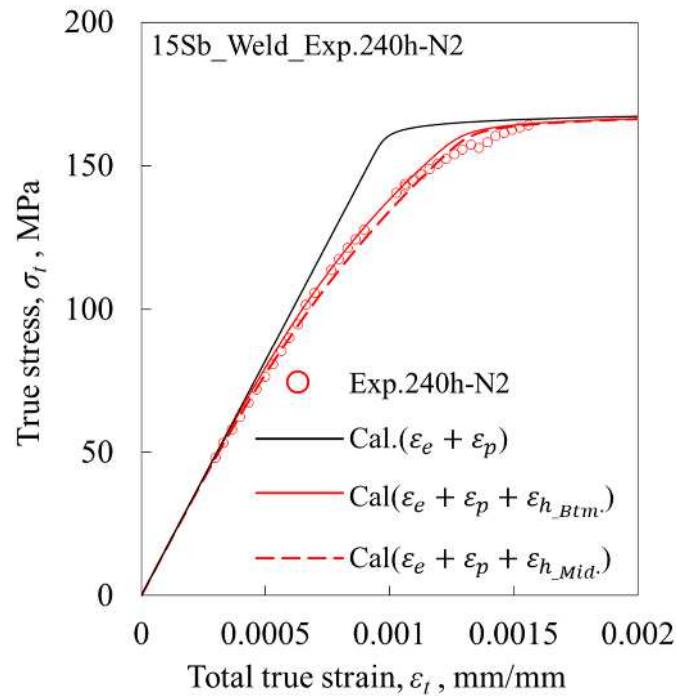


Fig.3.4 Comparison of S-S curve model with experimental values in the welded joint of 15Sb steel (Exp.240h-N2)

Table 3.1 Comparison of Norton law hydrogen attack constant and exponent at 550 °C with FSb and 15Sb steel welded joint

| Case (Temperature: 550°C) | <i>A</i> (Btm.) | <i>n</i> (Btm.) | <i>A</i> (Mid.) | <i>n</i> (Mid.) |
|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| FSb_Weld_Exp.96h-1 | $10^{-6.916}$ | 0.3994 | $10^{-6.718}$ | 0.3708 |
| FSb_Weld_Exp.96h-2 | $10^{-27.12}$ | 8.959 | $10^{-24.41}$ | 7.886 |
| FSb_Weld_Exp.168h-1 | $10^{-17.09}$ | 4.537 | $10^{-15.53}$ | 3.975 |
| FSb_Weld_Exp.168h-2 | $10^{-8.909}$ | 1.002 | $10^{-9.583}$ | 1.420 |
| FSb_Weld_Exp.240h-1 | $10^{-7.250}$ | 0.5179 | $10^{-6.947}$ | 0.5220 |
| FSb_Weld_Exp.240h-2 | $10^{-12.62}$ | 3.014 | $10^{-9.106}$ | 1.594 |
| 15Sb_Weld_Exp.96h-1 | $10^{-37.13}$ | 13.55 | $10^{-34.90}$ | 12.63 |
| 15Sb_Weld_Exp.96h-2 | $10^{-18.98}$ | 5.857 | $10^{-16.25}$ | 4.744 |
| 15Sb_Weld_Exp.168h-1 | $10^{-25.04}$ | 8.707 | $10^{-23.23}$ | 7.950 |
| 15Sb_Weld_Exp.168h-2 | $10^{-18.79}$ | 5.837 | $10^{-16.94}$ | 5.042 |
| 15Sb_Weld_Exp.240h-1 | $10^{-12.69}$ | 3.156 | $10^{-11.58}$ | 2.663 |
| 15Sb_Weld_Exp.240h-2 | $10^{-15.34}$ | 4.278 | $10^{-13.33}$ | 3.387 |

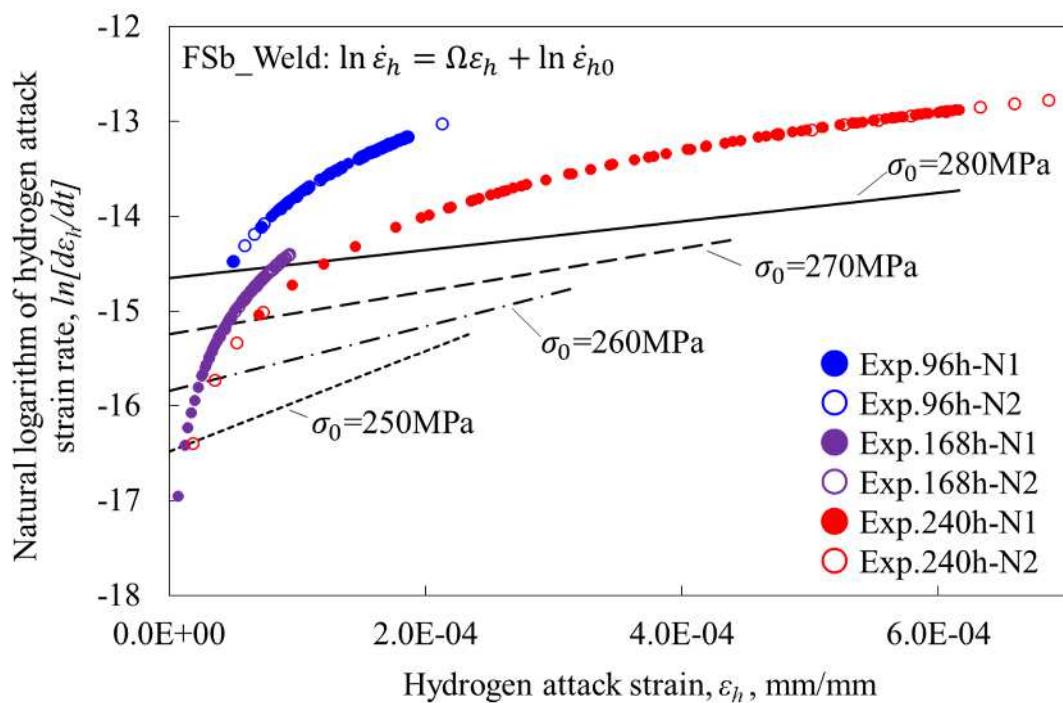


Fig.3.5 Relationship between natural logarithm of hydrogen attack strain rate and hydrogen attack strain for the welded joint of FSb steel

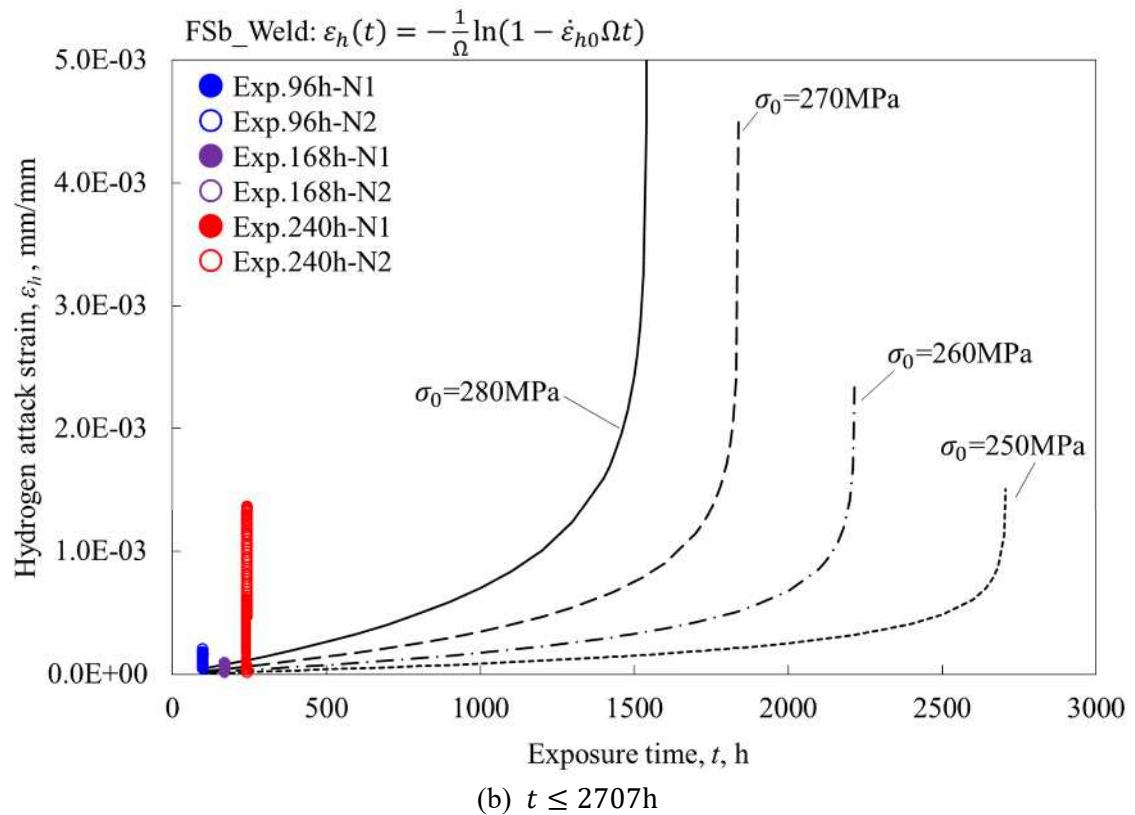
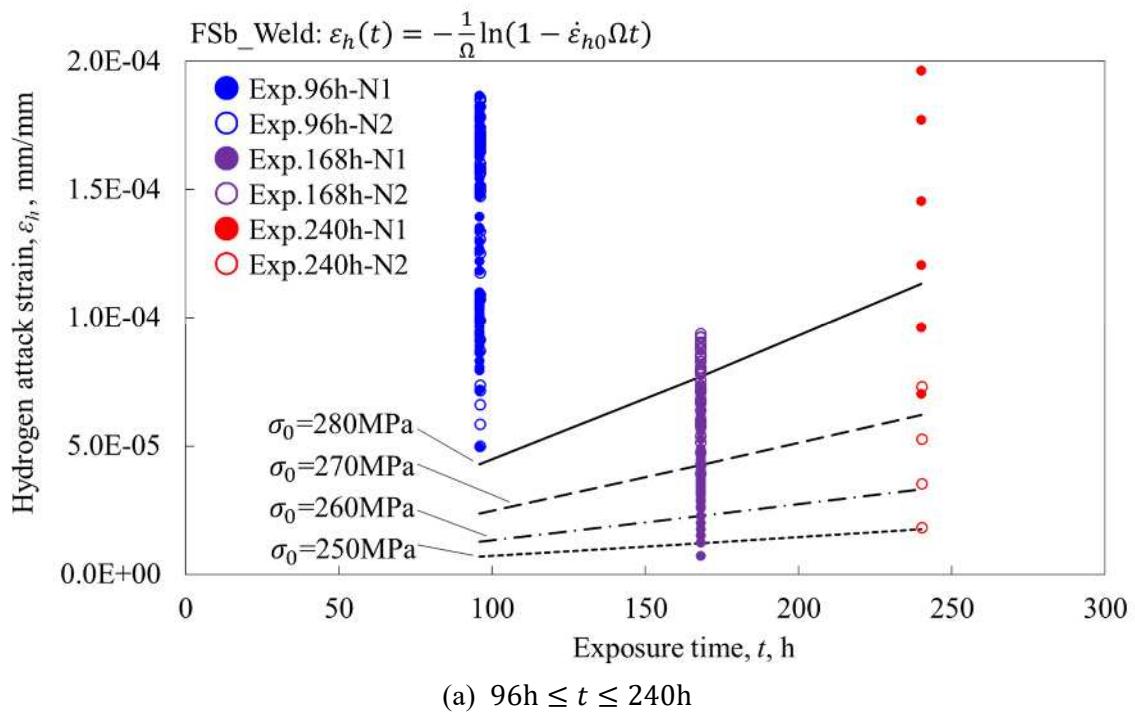


Fig.3.6 Hydrogen attack strain curves by Omega method for the welded joint of FSb steel

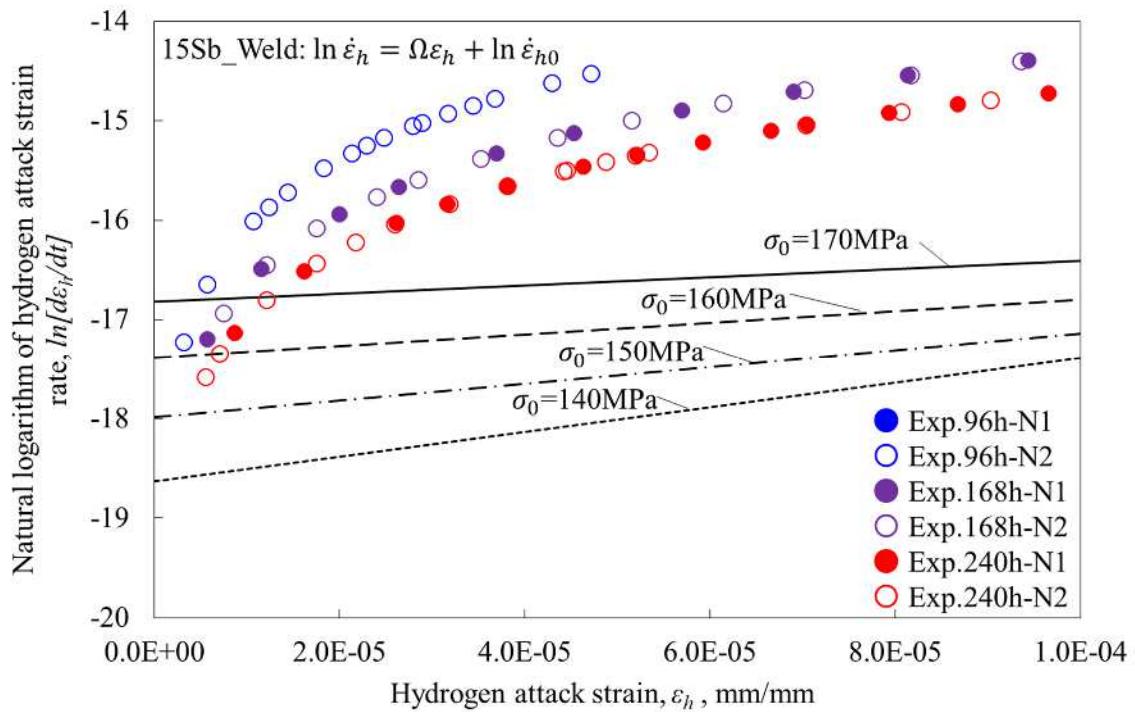


Fig.3.7 Relationship between natural logarithm of hydrogen attack strain rate and hydrogen attack strain for the welded joint of 15Sb steel

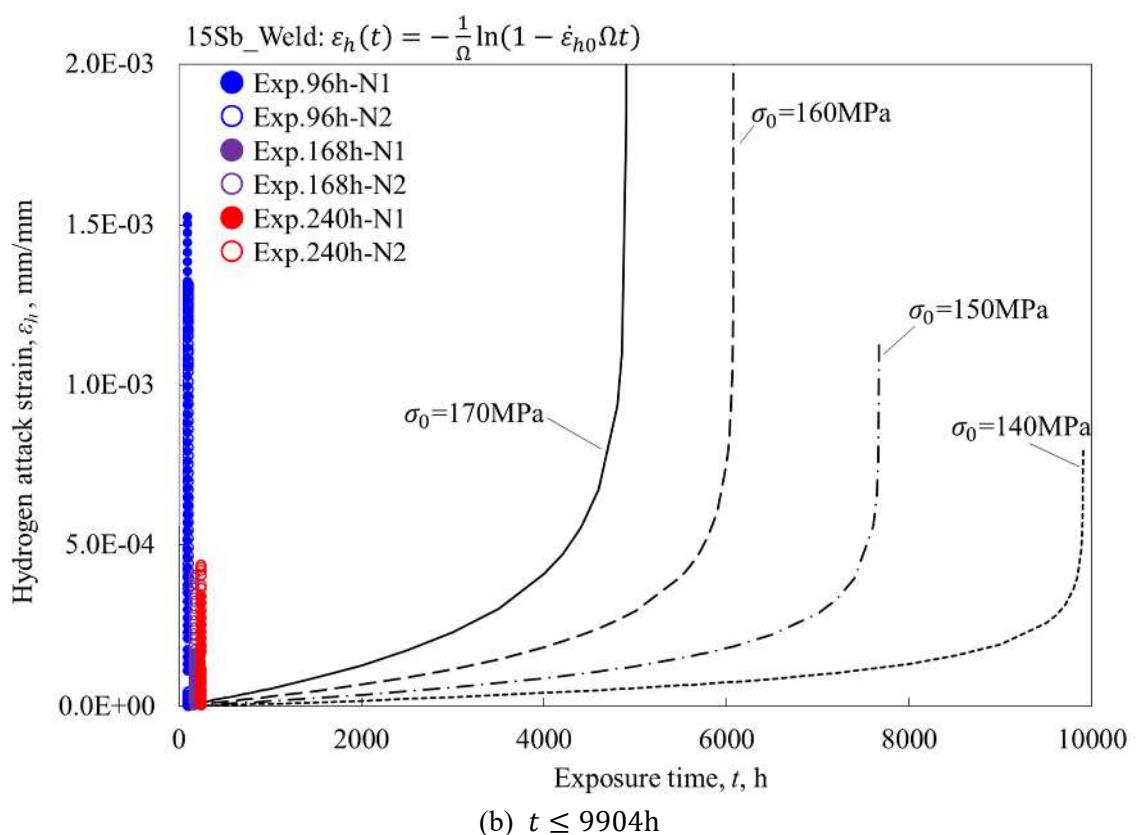
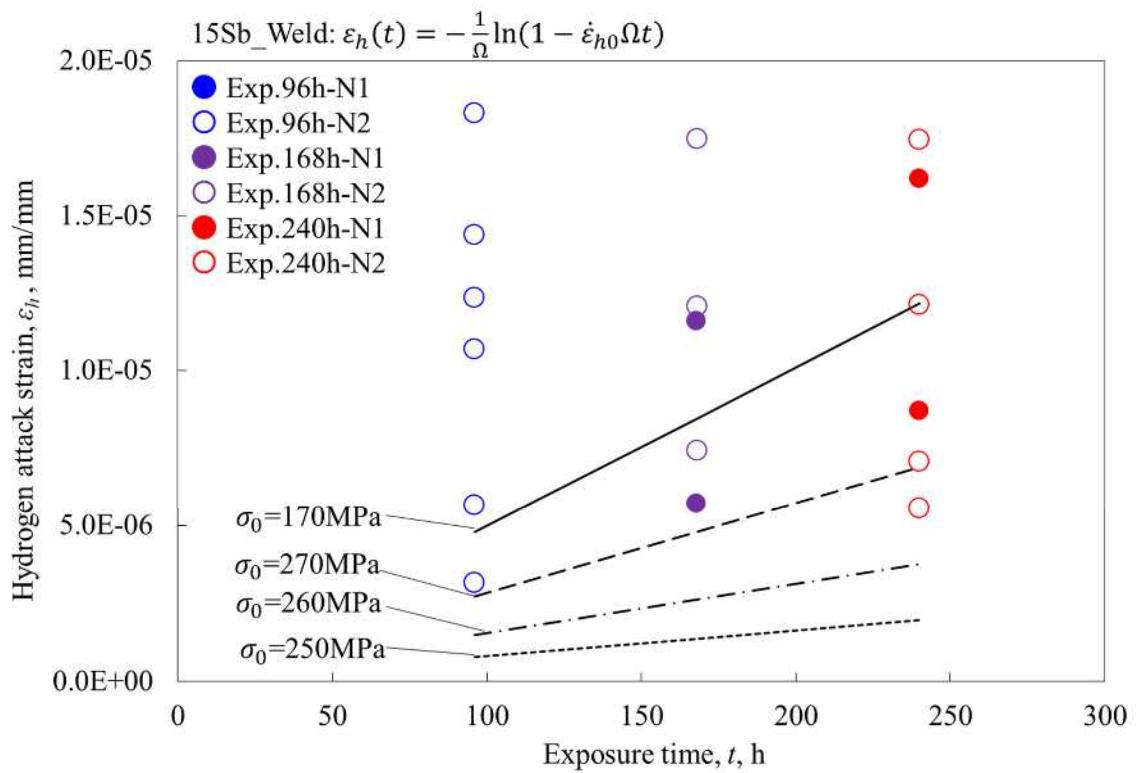


Fig.3.8 Hydrogen attack strain curves by Omega method for the welded joint of 15Sb steel

Table 3.2 Strain rate acceleration factor, initial strain rate and rupture life due to hydrogen attack according to initial stress for the welded joint

| Case (Temperature: 550°C) | σ_0 (MPa) | Ω (-) | $\dot{\varepsilon}_{ho}$ (mm/mm/h) | t_r (h) |
|------------------------------|---------------------|-----------------|---------------------------------------|--------------|
| FSb_Welded Joint | 250 | 5311.86 | 6.95473×10^{-8} | 2,707 |
| | 260 | 3442.91 | 1.31032×10^{-7} | 2,217 |
| | 270 | 2257.09 | 2.41041×10^{-7} | 1,838 |
| | 280 | 1495.52 | 4.33687×10^{-7} | 1,542 |
| 15Sb_Weld Joint | 140 | 12420.1 | 8.12918×10^{-9} | 9,904 |
| | 150 | 8439.11 | 1.54461×10^{-8} | 7,672 |
| | 160 | 5851.55 | 2.81353×10^{-8} | 6,074 |
| | 170 | 4130.67 | 4.93828×10^{-8} | 4,902 |

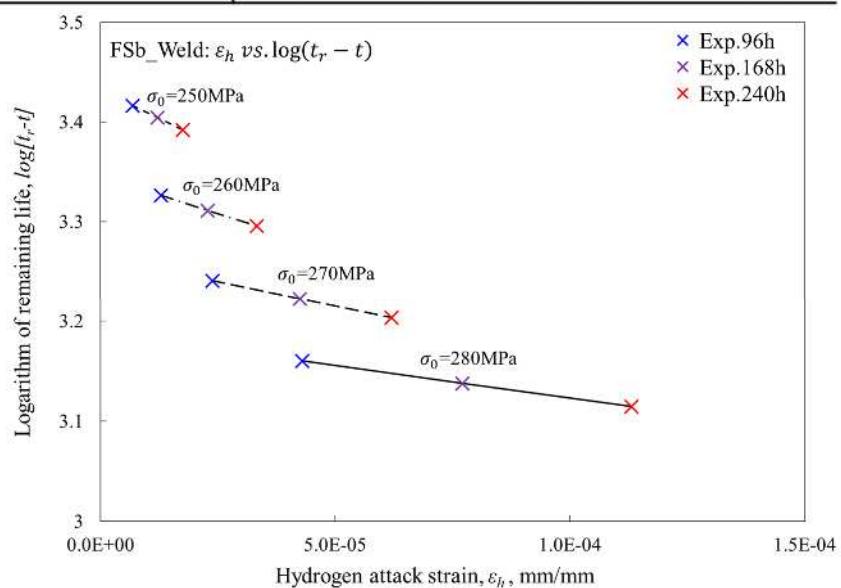


Fig.3.9 Relationship between logarithm of remaining life and hydrogen attack strain by Omega method for the welded joint of FSb steel

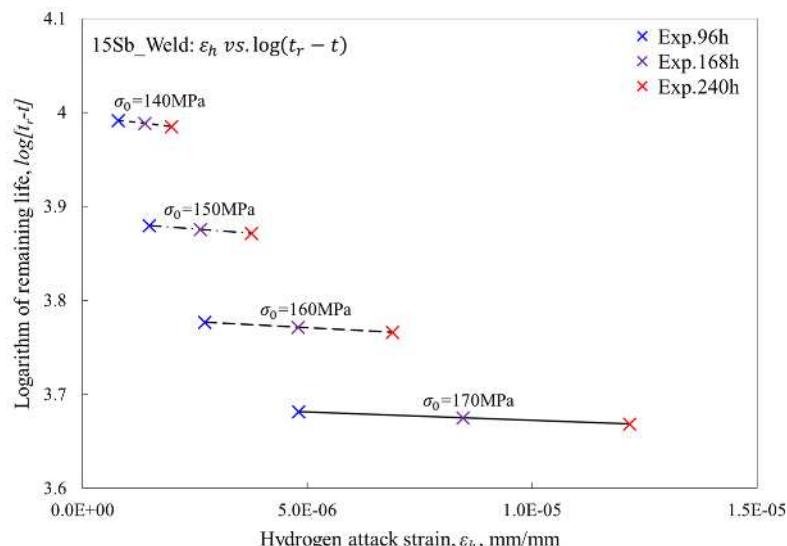


Fig.3.10 Relationship between logarithm of remaining life and hydrogen attack strain by Omega method for the welded joint of 15Sb steel

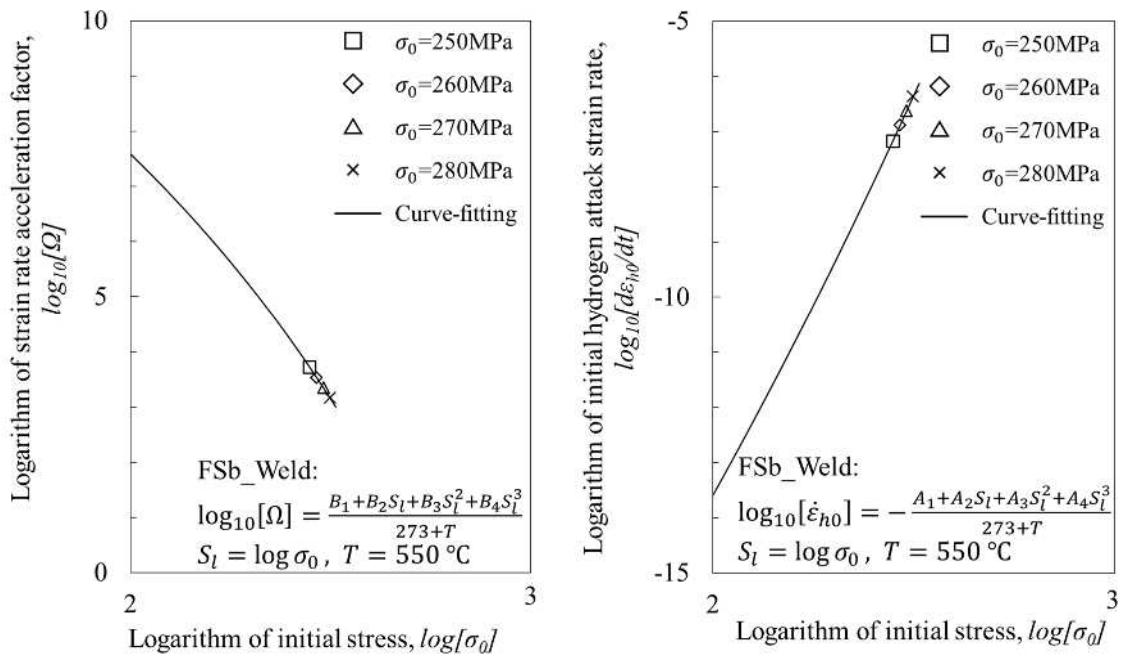


Fig.3.11 Curve-fittings of strain rate acceleration factor (Left Fig.) and initial strain rate (Right Fig.) due to hydrogen attack for the welded joint of FSb steel

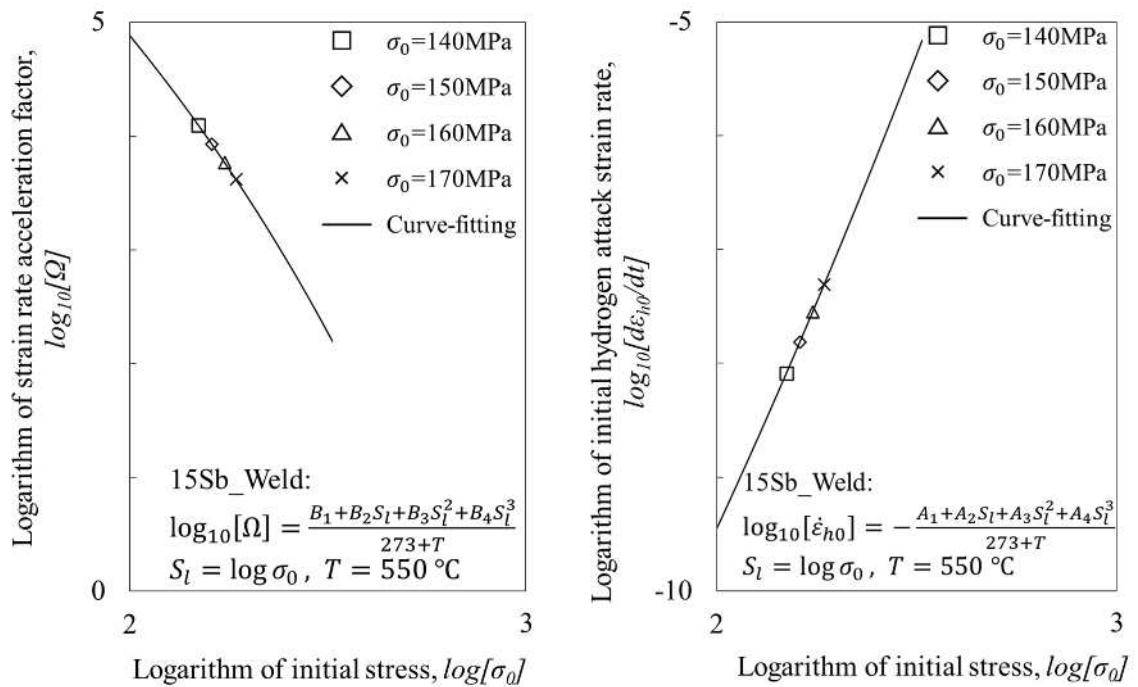


Fig.3.12 Curve-fittings of strain rate acceleration factor (Left Fig.) and initial strain rate (Right Fig.) due to hydrogen attack for the welded joint of 15Sb steel

Table 3.3 Curve-fitting parameters for strain rate acceleration factor and initial strain rate due to hydrogen attack for the welded joint

| Case | Initial strain rate parameter - $\dot{\varepsilon}_{h0}$ | Strain rate acceleration factor parameter - Ω |
|-------------------|--|--|
| FSb_Welded Joint | A_1 37763.932 | B_1 25131.3212 |
| | A_2 -13291.879 | B_2 -17148.035 |
| | A_3 3.4816e-9 | B_3 6561.91356 |
| | A_4 -5.7020e-10 | B_4 -1354.5592 |
| 15Sb_Welded Joint | A_1 22861.98 | B_1 13784.97 |
| | A_2 -6975.389 | B_2 -7513.315 |
| | A_3 -483.7311 | B_3 2351.616 |
| | A_4 100.5718 | B_4 -518.1905 |

3.3.2 母材における水素侵食ひずみ速度の数値モデル化

最近の鋼材の精鍛技術の向上による高純度化を考慮して、クリープ脆化係数 (CEF : Creep Embrittlement Factor) ⁽³⁻⁶⁾ 値として 0.01 以下を狙った 1990 年代模擬鋼板である FSb 材に対して図 2.16、また、橋本ら⁽³⁻⁷⁾による 1.25Cr-0.5Mo 再現熱影響部 (HAZ : Heat Affected Zone) のクリープ損傷に及ぼす各種微量元素の影響の調査結果に基づき、Sb の添加により CEF 値として 0.15 を狙った 1960 年代模擬鋼板である 15Sb 材に対して図 2.17 に示す②母材の各水素侵食加速試験条件で得られた損傷再現材の 550 °C での応力-ひずみ線図をそれぞれ、式 (3-13) と式 (3-14) を用いて真応力-真ひずみの関係に変換し、3.2.1 節と同じ要領で式 (3-15) ['] および式 (3-30) により水素侵食ひずみ ε_{h_i} および速度 $\partial \varepsilon_{h_i} / \partial t_i$ を定義した。また、図 3.13 および図 3.14 には、試験時間 240 h での FSb 材 (N1) および試験時間 96 h での 15Sb 材 (N2) における水素侵食ひずみ ε_h と初期応力 σ_0 の関係 (Exp.) を式 (3-31) ['] で規定する Norton 則で近似した結果 (Cal.) をそれぞれ示した。その結果、水素侵食ひずみを含む真応力-真ひずみの実験値 (Exp.) が Norton 則で近似されていることを確認した。ただし、FSb 材に関しては Exp.240h-N2 による損傷再現材、15Sb 材に関しては Exp.168h-N1 および Exp.240h による傷再現材の真応力-真ひずみの関係から、式 (3-15) ["] を満たす水素侵食ひずみ ε_{h_i} は得られなかった。

$$\varepsilon_{h_i} = \varepsilon_{t_i} - \varepsilon_{e_i} - \varepsilon_{p_i} > 0 \quad \text{式(3-15)"}$$

さらに、表 3.4 に示す各水素侵食加速試験条件で得られた損傷再現材に対する Norton 定数 A と指数 n による近似値と実験値 $(\varepsilon_h, \ln \dot{\varepsilon}_h)$ の座標系に表示し、式 (3-1-c) ['] に規定する勾配 (水素侵食ひずみ速度加速因子) Ω と切片 (初期水素侵食ひずみ速度の自然対数) $\ln \dot{\varepsilon}_{h0}$ の直線関係を得て水素侵食ひずみ曲線へ展開した結果を FSb 材に対して図 3.15 および図 3.16、15Sb 材に対して図 3.17 および図 3.18 にそれぞれ示した。これらの初期応力 σ_0 の値に対して得られた水素侵食ひずみ速度加速因子 Ω の値および初期水素侵食ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_{h0}$ の値、これらの値を用いて式 (3-4) から求めた破断寿命 t_r を表 3.5 に示した。その結果、Norton 則で近似した数値的な水素侵食ひずみとその速度の自然対数との直線関係を与える傾き Ω と切片 $\ln \dot{\varepsilon}_{h0}$ からも、3 次クリープ曲線に相当する水素侵食ひずみ速度の加速が表現されていることが確認された。

また、水素侵食ひずみ ε_h とその履歴から求められる水素侵食ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_h$ (\because 式 (3-30)) および水素侵食ひずみ速度加速因子 Ω (\because 式 (3-1-c) [']) を用いて式 (3-6) から算出される余寿命 $(t_r - t)$ の対数の関係をプロットしたグラフを FSb 材に対して図 3.19、15Sb 材に対して図 3.20 にそれぞれ示した。その結果、いずれもプロットは線形を示し、試験時間を 96h, 168h, 240h とした水素侵食加速試験による②母材におけるフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のボイドの発生とフィッシャーへの成長に伴う一連の水素侵食ひずみの進行に対する Omega 法の適性が認められた。

次に、水素侵食ひずみ速度加速因子 Ω および初期水素侵食ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_{h0}$ をそれぞれ数値モデル化するため、表 3.5 の初期応力 σ_0 の値に対する Ω の値および $\dot{\varepsilon}_{h0}$ の値にカーブフ

イッティングを適用し、式 (3-26) および式 (3-27) にそれぞれ規定する応力パラメータ S_l と対象温度 T の関数とした。それらの結果を FSb 材に対して図 3.21, 15Sb 材に対して図 3.22 にそれぞれ示した。ここに、式 (3-26) で与えられる Ω のカーブフィッティングパラメータ $B_0 \sim B_4$, 式 (3-27) で与えられる $\dot{\epsilon}_{h0}$ のカーブフィッティングパラメータ $A_0 \sim A_4$ は表 3.6 に示す通りである。したがって、FSb 材と 15Sb 材のそれぞれの母材に関して、評価対象とする応力と温度に対する Ω の値および $\dot{\epsilon}_{h0}$ の値から与えられる Omega 水素侵食特性を、式 (3-9) ' に規定する水素侵食損傷速度 \dot{D}_h すなわち水素侵食ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_h$ の値 (\because 式 (3-7) '')' として計算 (数値モデル化) することが可能となった。ここで、温度, $^{\circ}\text{R}$ の逆数の 1000 倍に対して Omega 法のひずみ速度, $1/\text{h}$ は直線となることが報告されており⁽³⁻¹⁾、ある初期応力におけるひずみ速度が測定されれば、そのひずみ速度の温度依存性が既知となる。したがって、 Ω と $\dot{\epsilon}_{h0}$ を一つの試験温度 (550°C) から測定していくても、これらのパラメータから与えられるひずみ速度 $\dot{\epsilon}_h$ の温度依存性は確保されるものと考え、適用範囲の上限を 550°C として Ω と $\dot{\epsilon}_{h0}$ のカーブフィッティングパラメータをそれぞれ求めた。

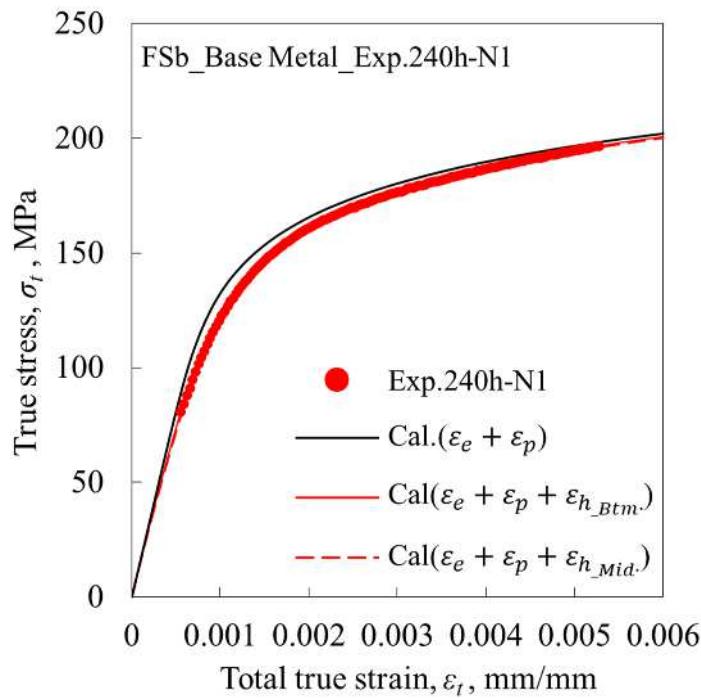


Fig.3.13 Comparison of S-S curve model with experimental values in the base metal of FSb steel (Exp.240h-N1)

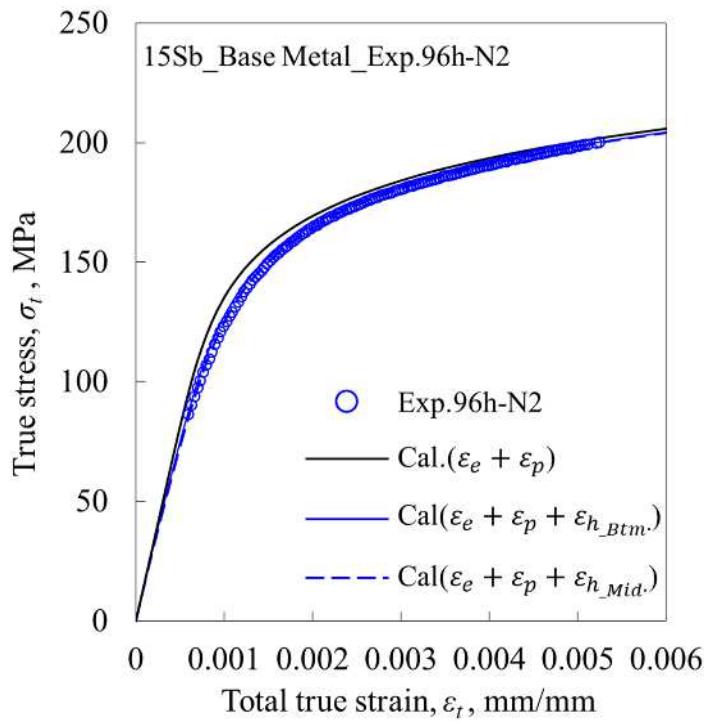


Fig.3.14 Comparison of S-S curve model with experimental values in the base metal of 15Sb steel (Exp.96h-N2)

Table 3.4 Comparison of Norton law hydrogen attack constant and exponent at 550 °C with FSb and 15Sb steel base metal

| Case (Temperature: 550°C) | <i>A</i> (Btm.) | <i>n</i> (Btm.) | <i>A</i> (Mid.) | <i>n</i> (Mid.) |
|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| FSb_BM_Exp.96h-1 | $10^{-20.30}$ | 6.303 | $10^{-22.87}$ | 7.549 |
| FSb_BM_Exp.96h-2 | $10^{-9.098}$ | 1.513 | $10^{-9.128}$ | 1.581 |
| FSb_BM_Exp.168h-1 | $10^{-15.84}$ | 4.302 | $10^{-16.67}$ | 4.738 |
| FSb_BM_Exp.168h-2 | $10^{-28.20}$ | 9.567 | $10^{-30.27}$ | 10.59 |
| FSb_BM_Exp.240h-1 | $10^{-9.939}$ | 1.742 | $10^{-10.14}$ | 1.887 |
| FSb_BM_Exp.240h-2 | | None | | |
| 15Sb_BM_Exp.96h-1 | $10^{-9.666}$ | 1.772 | $10^{-9.561}$ | 1.779 |
| 15Sb_BM_Exp.96h-2 | $10^{-23.84}$ | 7.762 | $10^{-22.34}$ | 7.202 |
| 15Sb_BM_Exp.168h-1 | | None | | |
| 15Sb_BM_Exp.168h-2 | $10^{-8.753}$ | 0.9990 | $10^{-7.815}$ | 0.6562 |
| 15Sb_BM_Exp.240h-1 | | None | | |
| 15Sb_BM_Exp.240h-2 | | None | | |

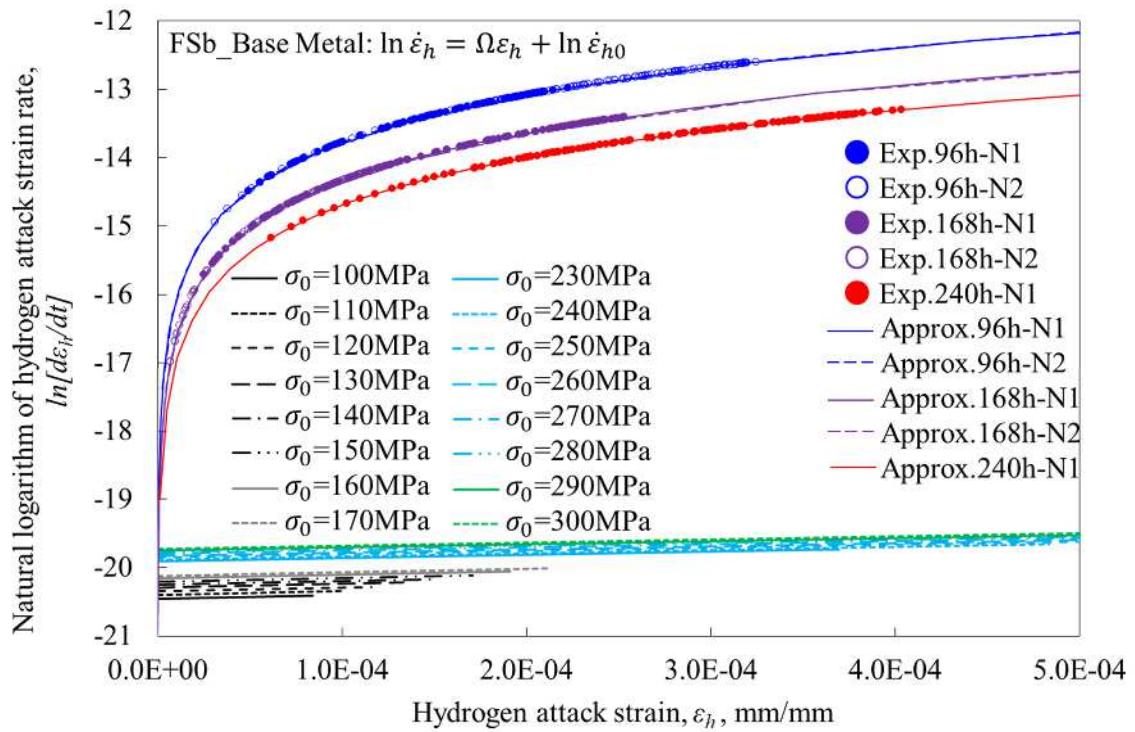
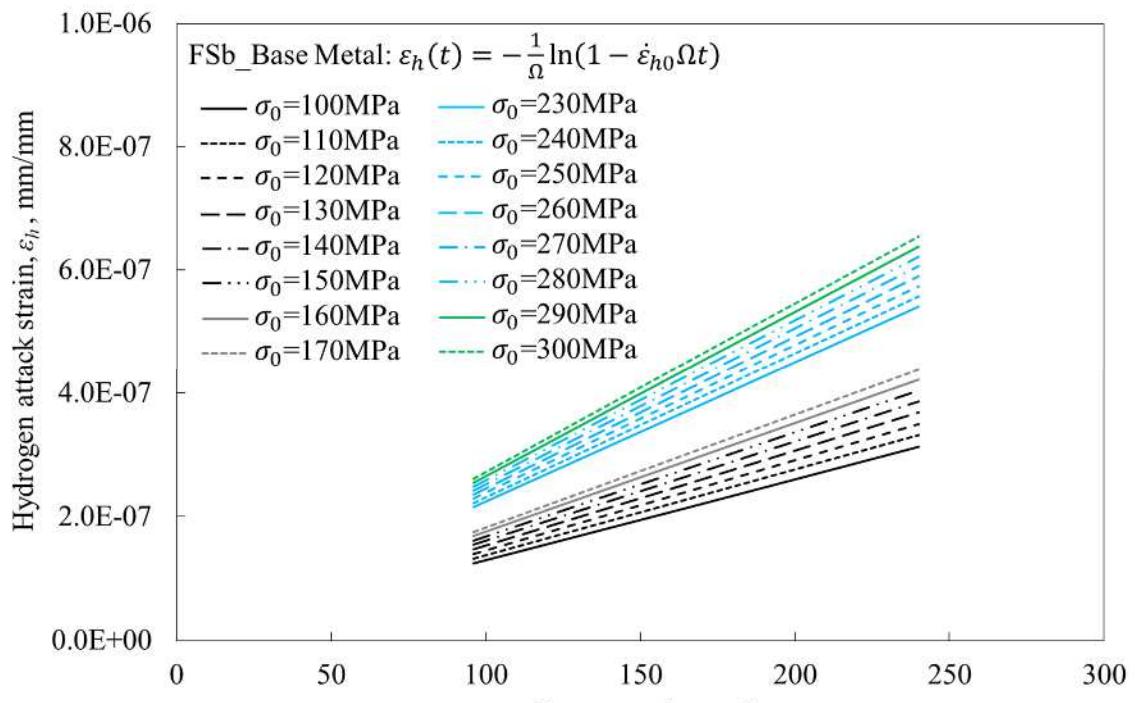
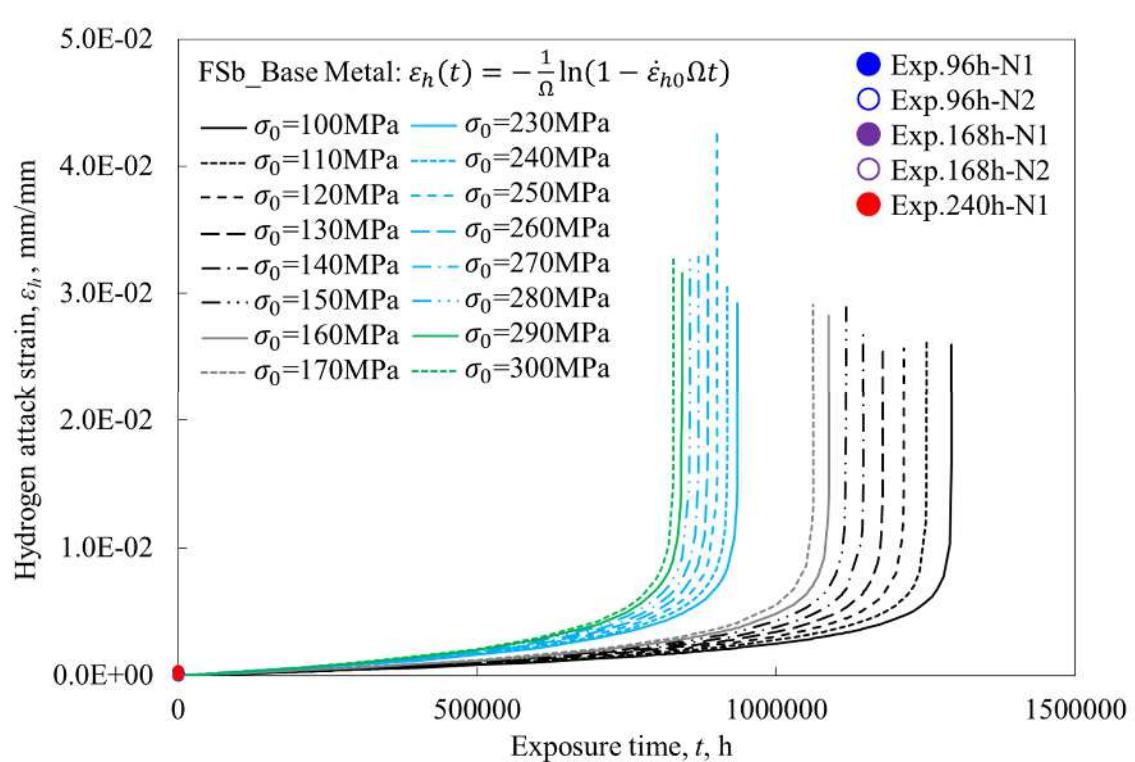


Fig.3.15 Relationship between natural logarithm of hydrogen attack strain rate and hydrogen attack strain for the base metal of FSb steel



(a) $96\text{h} \leq t \leq 240\text{h}$



(b) $t \leq 1292756\text{h}$

Fig.3.16 Hydrogen attack strain curves by Omega method for the base metal of FSb steel

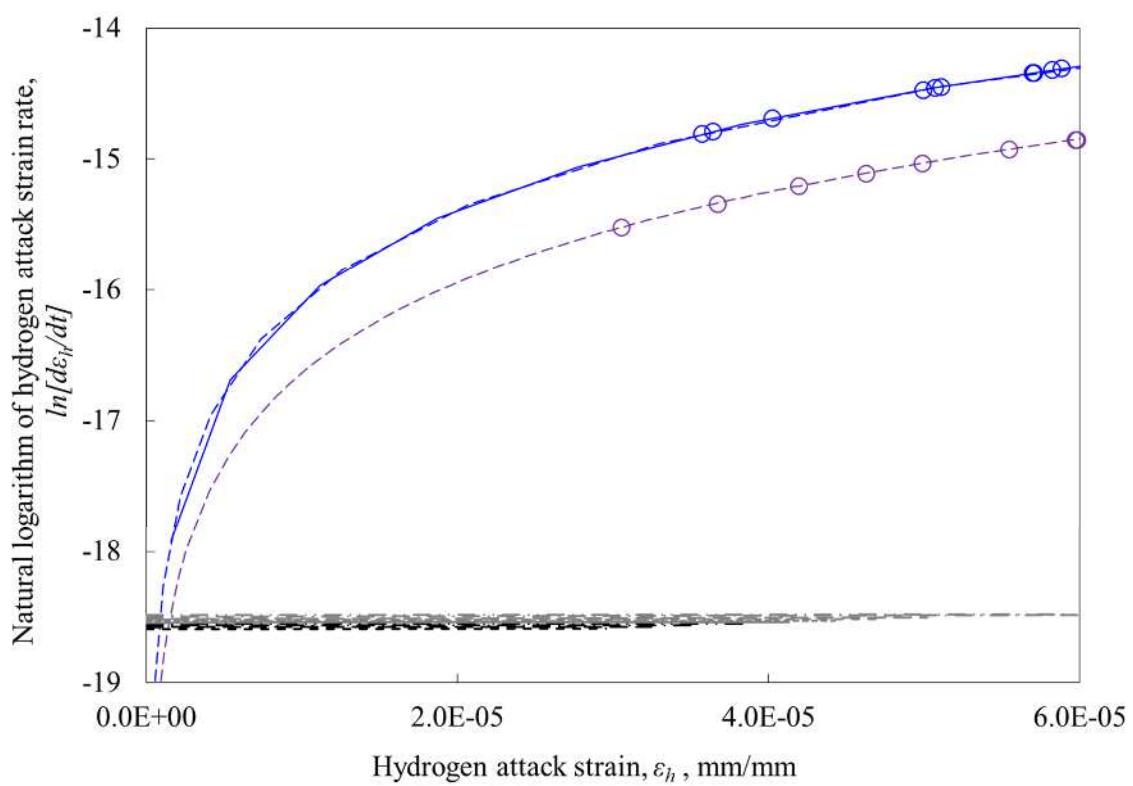


Fig.3.17 Relationship between natural logarithm of hydrogen attack strain rate and hydrogen attack strain for the base metal of 15Sb steel

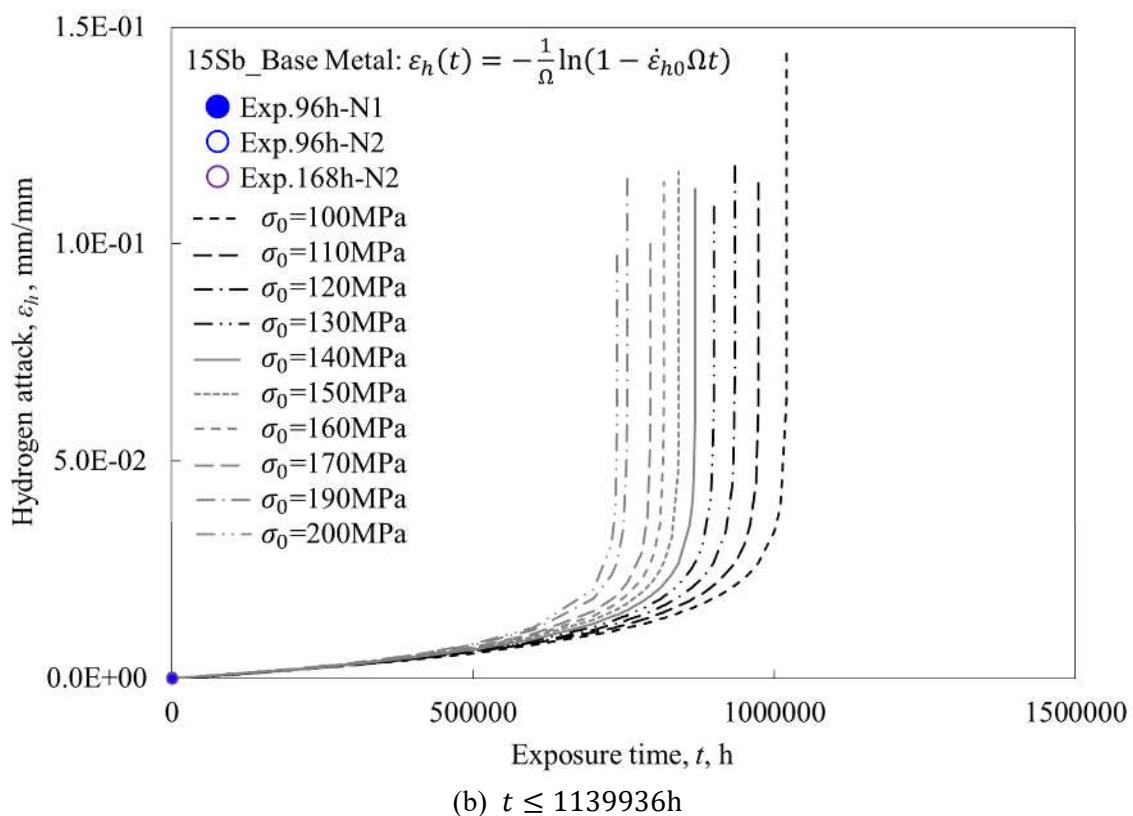
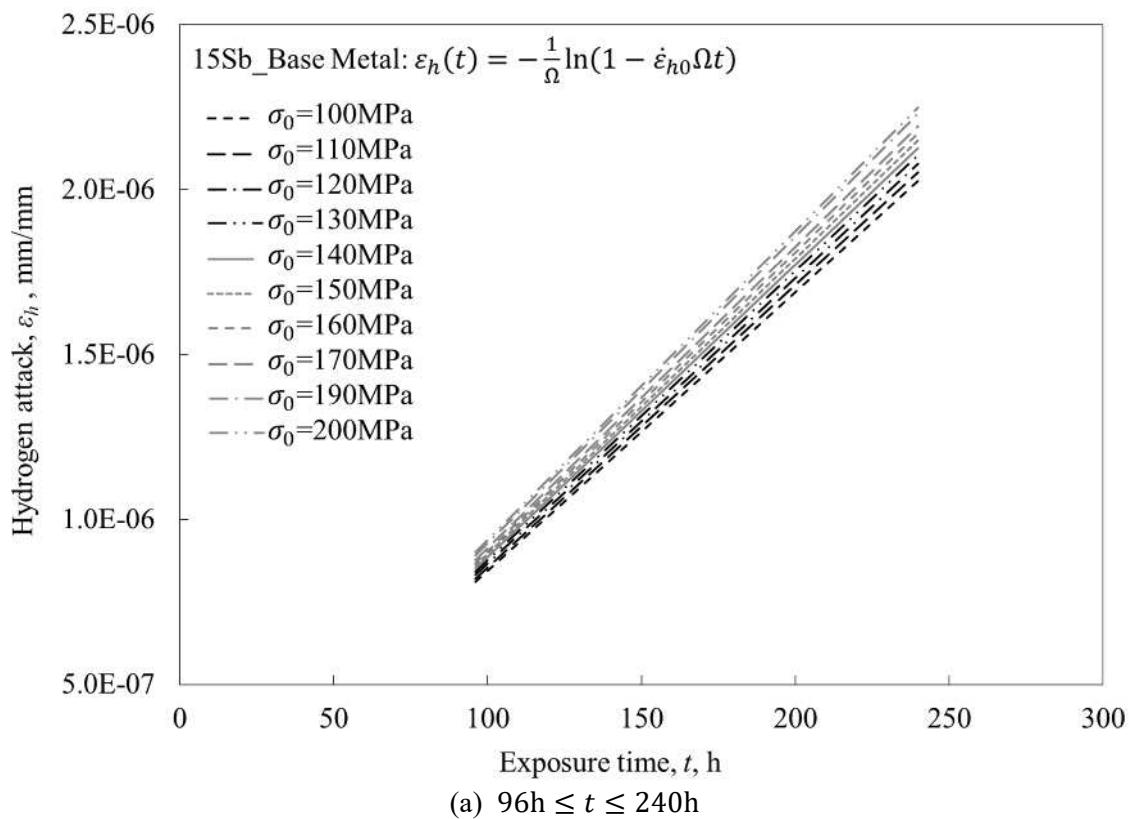


Fig.3.18 Hydrogen attack strain curves by Omega method for the base metal of 15Sb steel

Table 3.5 Strain rate acceleration factor, initial strain rate and rupture life due to hydrogen attack according to initial stress for the base metal

| Case (Temperature: 550°C) | σ_0 (MPa) | Ω (-) | $\dot{\varepsilon}_{h0}$ (mm/mm/h) | t_r (h) |
|------------------------------|---------------------|-----------------|---------------------------------------|--------------|
| FSb_Base Metal | 100 | 593.630 | 1.30307×10^{-9} | 1,292,756 |
| | 110 | 578.514 | 1.38148×10^{-9} | 1,251,244 |
| | 120 | 565.084 | 1.45852×10^{-9} | 1,213,317 |
| | 130 | 553.031 | 1.53438×10^{-9} | 1,178,467 |
| | 140 | 542.120 | 1.60921×10^{-9} | 1,146,283 |
| | 150 | 532.172 | 1.68313×10^{-9} | 1,116,429 |
| | 160 | 523.043 | 1.75624×10^{-9} | 1,088,626 |
| | 170 | 514.621 | 1.82863×10^{-9} | 1,062,642 |
| | 230 | 474.715 | 2.25130×10^{-9} | 935,694 |
| | 240 | 469.361 | 2.32023×10^{-9} | 918,252 |
| | 250 | 464.285 | 2.38881×10^{-9} | 901,639 |
| | 260 | 459.462 | 2.45708×10^{-9} | 885,789 |
| | 270 | 454.869 | 2.52506×10^{-9} | 870,645 |
| | 280 | 450.487 | 2.59277×10^{-9} | 856,155 |
| | 290 | 446.301 | 2.66023×10^{-9} | 842,272 |
| | 300 | 442.293 | 2.72746×10^{-9} | 828,955 |
| 15Sb_Base Metal | 100 | 116.042 | 8.44400×10^{-9} | 1,020,560 |
| | 110 | 119.937 | 8.55671×10^{-9} | 974,408 |
| | 120 | 123.506 | 8.66359×10^{-9} | 934,575 |
| | 130 | 126.796 | 8.76538×10^{-9} | 899,755 |
| | 140 | 129.843 | 8.86267×10^{-9} | 868,992 |
| | 150 | 132.679 | 8.95594×10^{-9} | 841,563 |
| | 160 | 135.327 | 9.04562×10^{-9} | 816,913 |
| | 170 | 137.810 | 9.13204×10^{-9} | 794,607 |
| | 190 | 142.342 | 9.29625×10^{-9} | 755,715 |
| | 200 | 144.421 | 9.37452×10^{-9} | 738,621 |

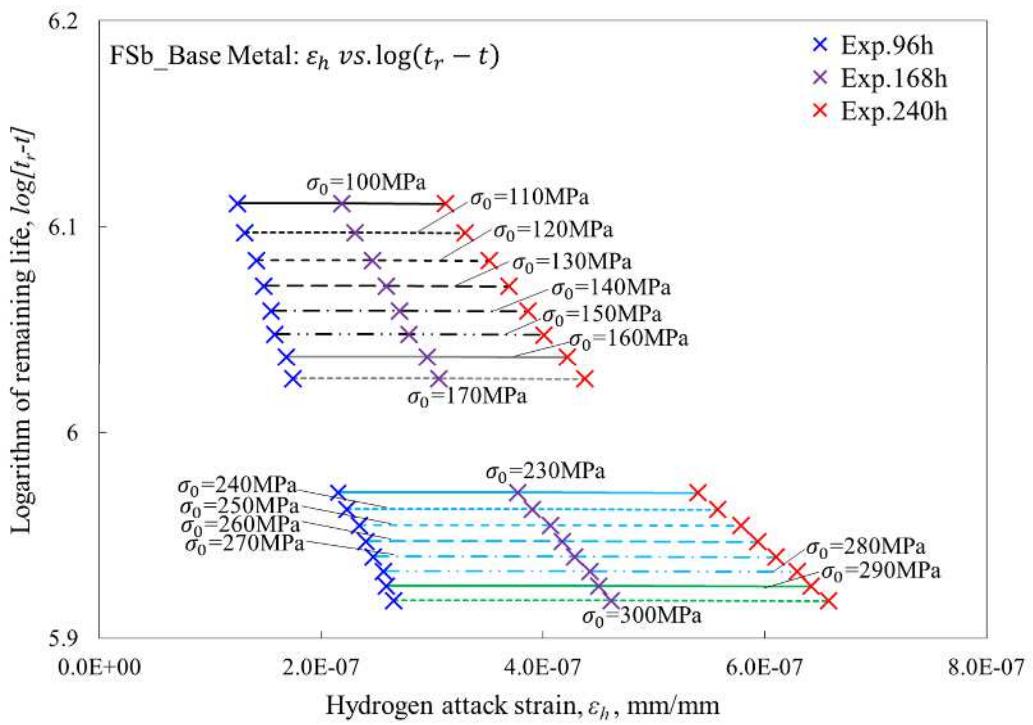


Fig.3.19 Relationship between logarithm of remaining life and hydrogen attack strain by Omega method for the base metal of FSb steel

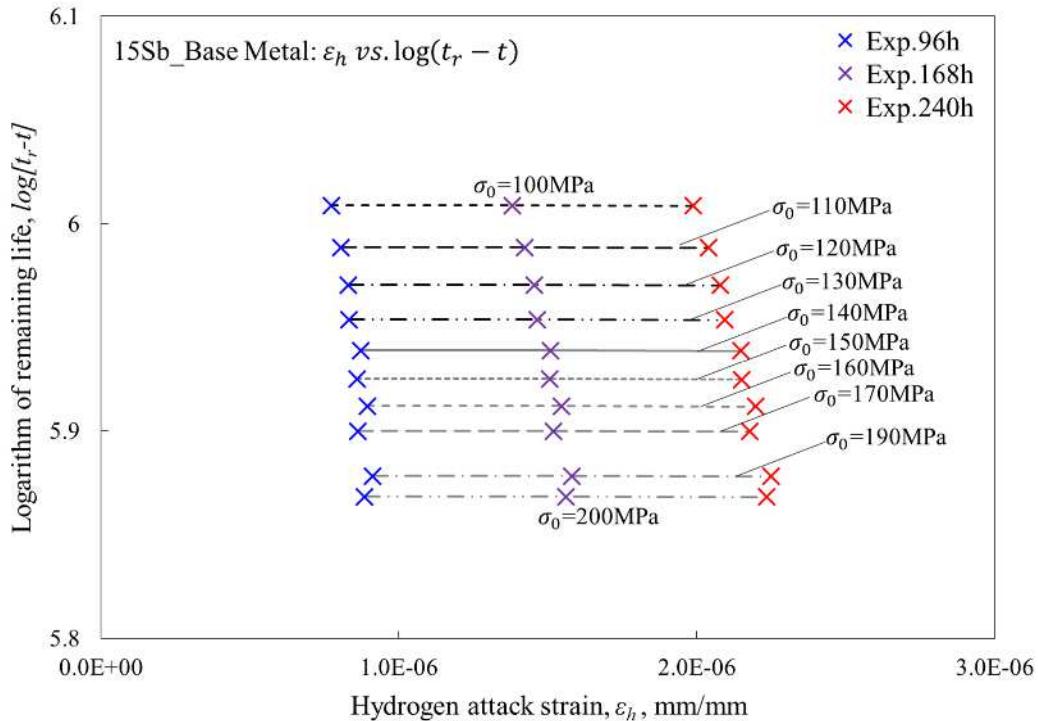


Fig.3.20 Relationship between logarithm of remaining life and hydrogen attack strain by Omega method for the base metal of 15Sb steel

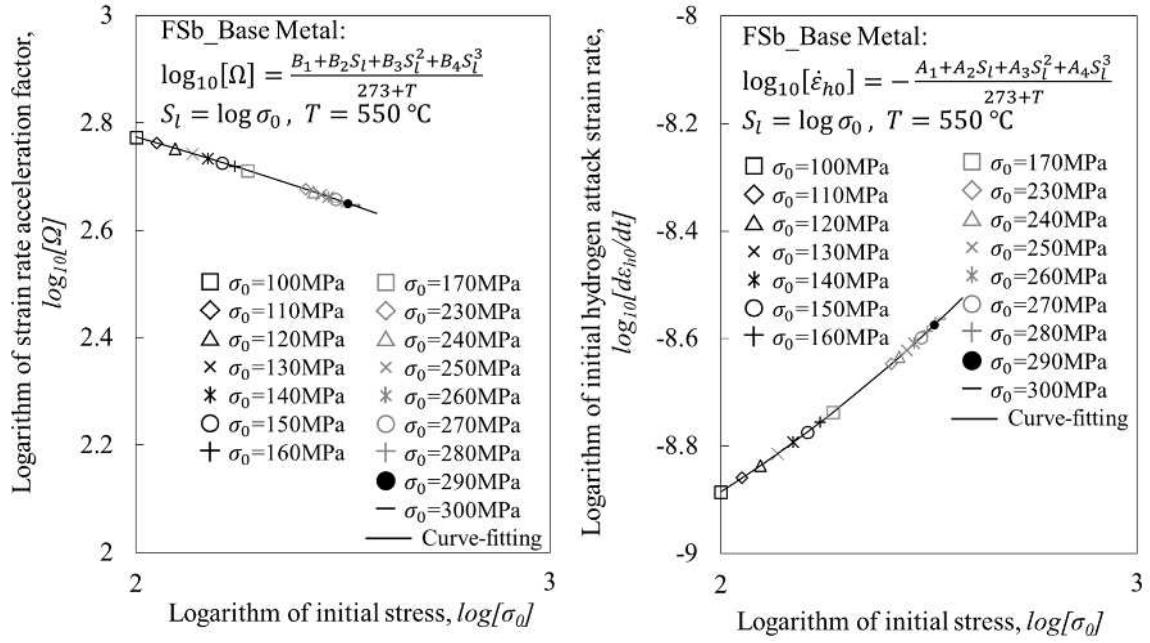


Fig.3.21 Curve-fittings of strain rate acceleration factor (Left Fig.) and initial strain rate (Right Fig.) due to hydrogen attack for the base metal of FSb steel

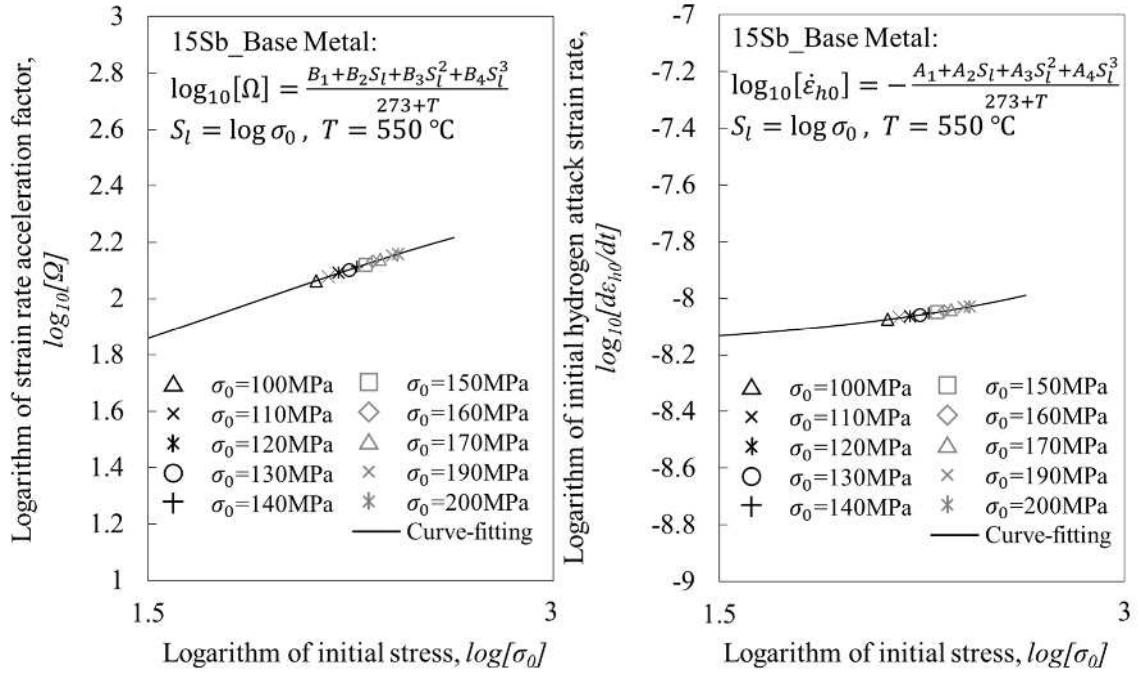


Fig.3.22 Curve-fittings of strain rate acceleration factor (Left Fig.) and initial strain rate (Right Fig.) due to hydrogen attack for the base metal of 15Sb steel

Table 3.6 Curve-fitting parameters for strain rate acceleration factor and initial strain rate due to hydrogen attack for the base metal

| Case | Initial strain rate parameter - $\dot{\varepsilon}_{h0}$ | Strain rate acceleration factor parameter - Ω | |
|-----------------|--|--|-------------|
| FSb_Base Metal | A_1 7902.942841 | B_1 | 2796.707928 |
| | A_2 -105.836072 | B_2 | -309.817398 |
| | A_3 -87.0879045 | B_3 | 35.75535211 |
| | A_4 -3.81716137 | B_4 | -4.68636962 |
| 15Sb_Base Metal | A_1 6731.292374 | B_1 | 732.5773719 |
| | A_2 22.22047161 | B_2 | 676.7184517 |
| | A_3 -30.8634157 | B_3 | -96.3315612 |
| | A_4 -0.97858919 | B_4 | -0.18890329 |

3.4 数値シミュレーションへの Omega 水素侵食特性の実装

評価対象とする応力と温度に対する水素侵食ひずみ速度の加速因子 Ω および初期水素侵食ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_{h0}$ から与えられる水素侵食特性をひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_h$ として数値シミュレーションへ実装するためのサブルーチン内の処理フローを図 3.23 に示した。サブルーチン内では、式 (3-32) で定義される水素暴露時間 t_h における時間刻み Δt_k を用いて水素侵食損傷速度 $\dot{D}_{h,k}$ とひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_{h,k}$ を数値積分することで、式 (3-10) ”で与える水素侵食損傷 $D_h(t)$ 、式 (3-7) ””と式 (3-33) により式 (3-34) で与える水素侵食ひずみ $\varepsilon_h(t)$ を計算する。すなわち、メインプログラムの応力と温度から Ω_k と $\dot{\varepsilon}_{h0,k}$ を計算し、これを用いた水素侵食ひずみ増分値 $\Delta\varepsilon_{h,k}$ （式 (3-33)）とその相当応力微分値を式 (3-35) で数値処理したデータをメインプログラムへ引き渡すことによって、Omega 水素侵食特性を有限要素法による数値シミュレーションに実装して解析 (FEA: Finite Element Analysis) を実行する。

$$t_h = \sum_{k=1}^M \Delta t_{k-1} \quad \text{式 (3-32)}$$

$$D_{h,k} = D_{h,k-1} + \dot{D}_{h,k} \cdot \Delta t_k = D_{h,k-1} + \dot{\varepsilon}_{h0,k} \Omega_k \cdot \Delta t_k \quad \text{式 (3-10) ”}$$

$$\dot{\varepsilon}_{h,k} = \frac{\dot{\varepsilon}_{h0,k}}{1 - D_{h,k}} \quad \text{式 (3-7) ””}$$

$$\Delta\varepsilon_{h,k} = \dot{\varepsilon}_{h,k} \cdot \Delta t_k \quad \text{式 (3-33)}$$

$$\varepsilon_{h,k} = \varepsilon_{h,k-1} + \Delta\varepsilon_{h,k} \quad \text{式 (3-34)}$$

$$\frac{\partial\Delta\varepsilon_h}{\partial\sigma_e} = \lim_{\Delta\sigma \rightarrow 0} \frac{\Delta\varepsilon_h(\sigma_e + \Delta\sigma, T, t) - \Delta\varepsilon_h(\sigma_e, T, t)}{\Delta\sigma} \quad \text{式 (3-35)}$$

ここに、 $\Delta\sigma$ はサブルーチンインプットデータ内にコマンド入力して人為的に与える微小相当応力値 $\Delta\sigma$ であり、式 (3-35) は微分の定義式による数値的な近似を示す。

次に、このサブルーチンを作動検証するため、実機 1.25Cr-0.5Mo 鋼製水素化分解リアクター（設計圧力 10.93 MPa、設計温度 427 °C）の設計条件とシェル寸法を用いた内圧円筒をそれぞれ解析条件と解析モデル（図 3.24.a）とし、水素侵食損傷 $D_h(t)$ と水素侵食ひずみ $\varepsilon_h(t)$ の理論計算と数値解析の比較を行った。ここに、水素侵食加速試験前の FSb 材と 15Sb 材はいずれも母材の不純物元素の影響は現れず引張特性が同レベルであるため、また、Omega 水素侵食特性のみを損傷進行の要因として解析結果を比較できるように、解析のインプットデータとして入力する 1.25Cr-0.5Mo 鋼の初期応力-ひずみ曲線は、FSb 材と 15Sb 材、また、溶接継手と母材のいずれも同じもの（図 3.24.b）を用いた。

図 3.25 に示すリアクターシェル板厚にわたる初期主応力分布と評価温度 427 °C における水素侵食損傷 $D_h(t)$ と水素侵食ひずみ $\varepsilon_h(t)$ の分布は時間経過に伴い、FSb 溶接継手に対して図 3.26、15Sb 溶接継手に対して図 3.27、FSb 母材に対して図 3.28、15Sb 母材に対して図 3.29 に示すようにそれぞれ計算された。いずれの Omega 水素侵食特性において

ても、任意の経過時間で水素侵食損傷 $D_h(t)$ と水素侵食ひずみ $\varepsilon_h(t)$ の理論計算 (Cal.) と数値解析 (FEA) が合致しているのが確認された。ただし、FSb 材溶接継手および母材、15Sb 母材は累積時間 1,000,000 h を超えた計算が可能であったが、図 3.27 に示す 15Sb 溶接継手においては、定義上 1 以上の水素侵食損傷 $D_h(t)$ は計算できないため (\because 式 (3-7) ””), 170,000h で計算を打ち切った。この結果から、母材の不純物元素に影響を受ける①溶接継手の板厚方向にわたりベイナイトとなる HAZ 粗粒域での粒界ミクロクラックの発生と結晶粒界に沿った連結に伴う延性と引張強度の低下は、水素暴露時間 t_h に伴い累積する水素侵食損傷 $D_h(t)$ の計算値によって余寿命評価へアプローチできることがわかった。したがって、水素侵食による経時劣化はクリープと同様に引張特性に現れるため、損傷評価には時間依存性の引張特性が必要である。

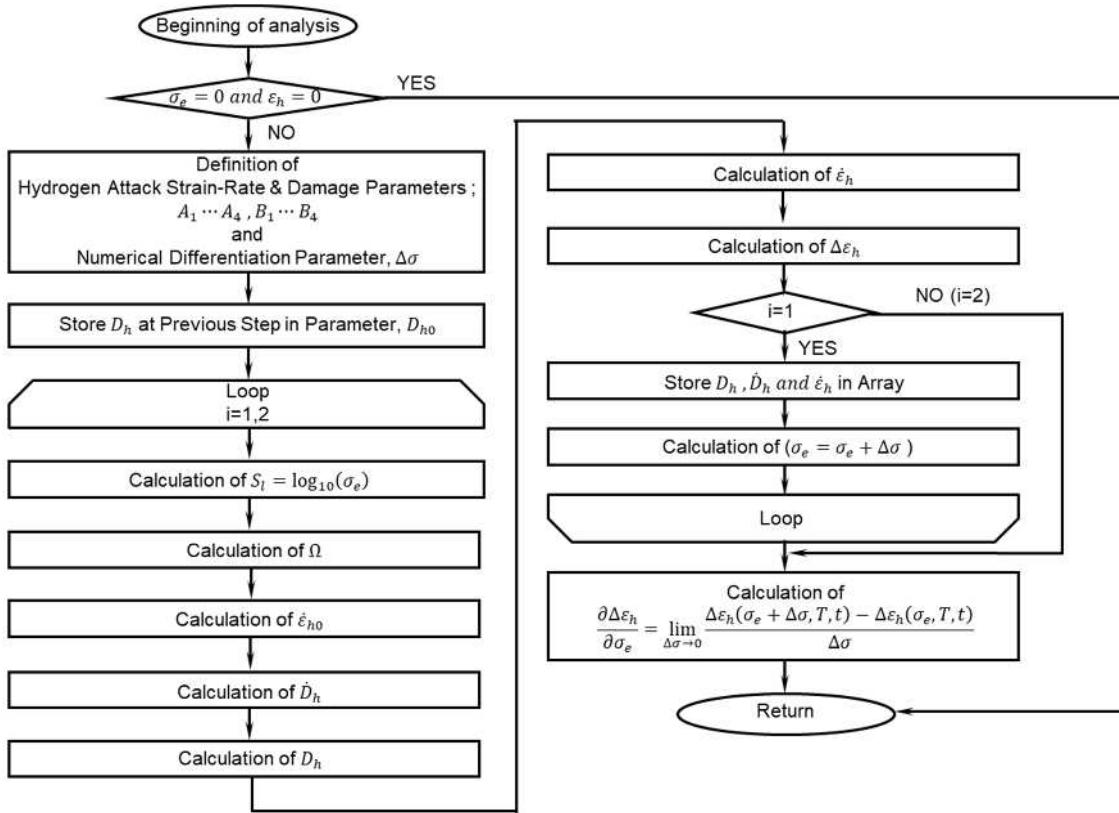


Fig.3.23 Calculation flow in the subroutine for implementing the Omega hydrogen attack properties into FEA

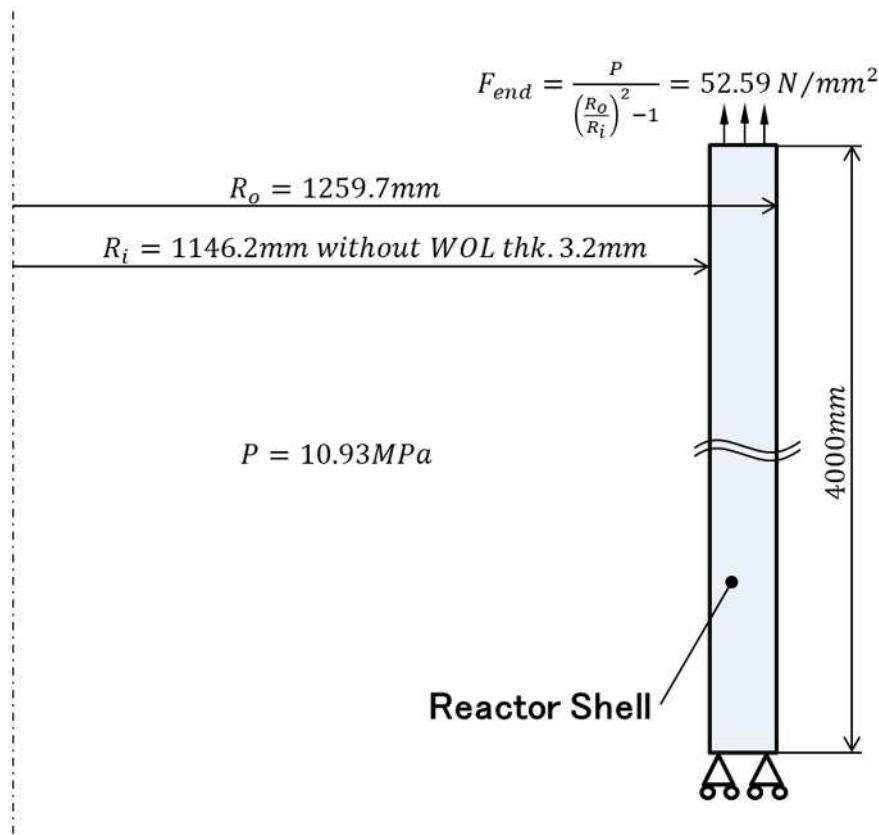


Fig.3.24.a Analytical model of the reactor shell used to compare numerical simulation (FEA) with theoretical calculation (Cal.)

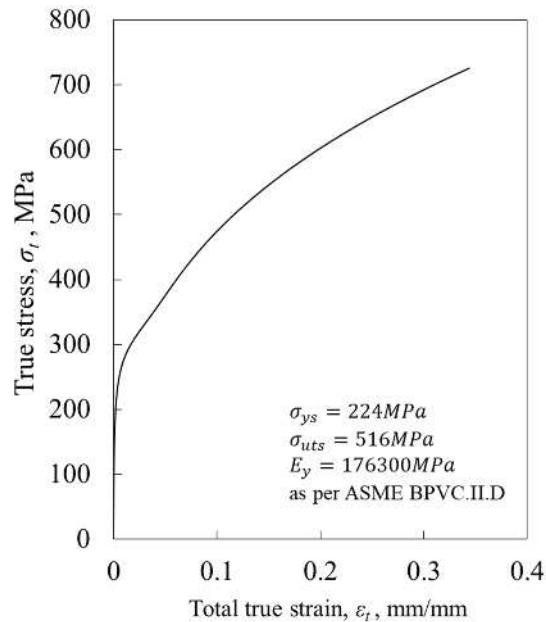


Fig.3.24.b Initial S-S curve model at 427°C of 1.25Cr-0.5Mo steel used in the numerical simulation (FEA)

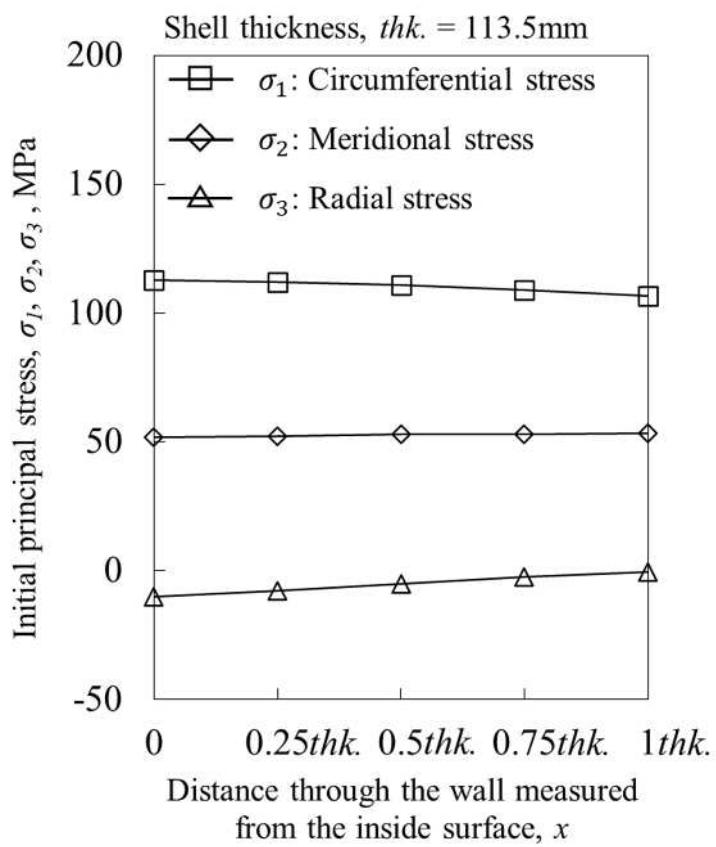


Fig.3.25 Initial principal stress distributions through reactor wall thickness under operation ($P = 10.93\text{MPa}$, $T = 427^\circ\text{C}$)

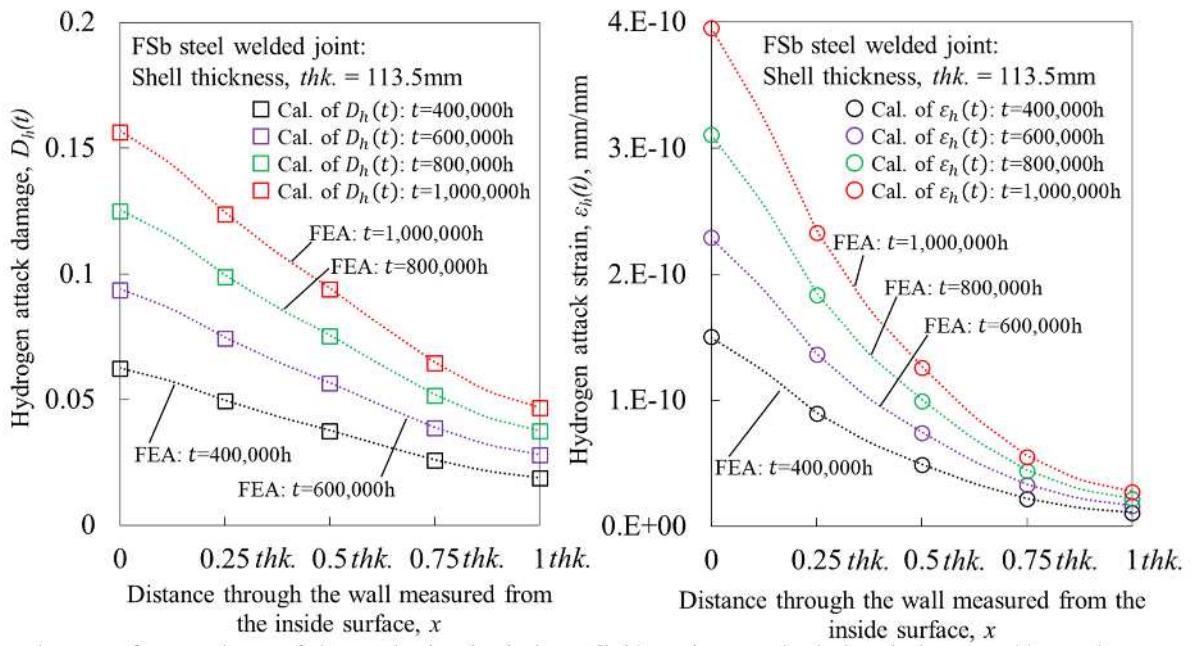


Fig.3.26 Comparison of theoretical calculation (Cal.) and numerical simulation (FEA) results of time-dependent changes in hydrogen attack damage (Left Fig.) and strain (Right Fig.) distributions in reactor shell cross sections of the welded joint of FSb steel

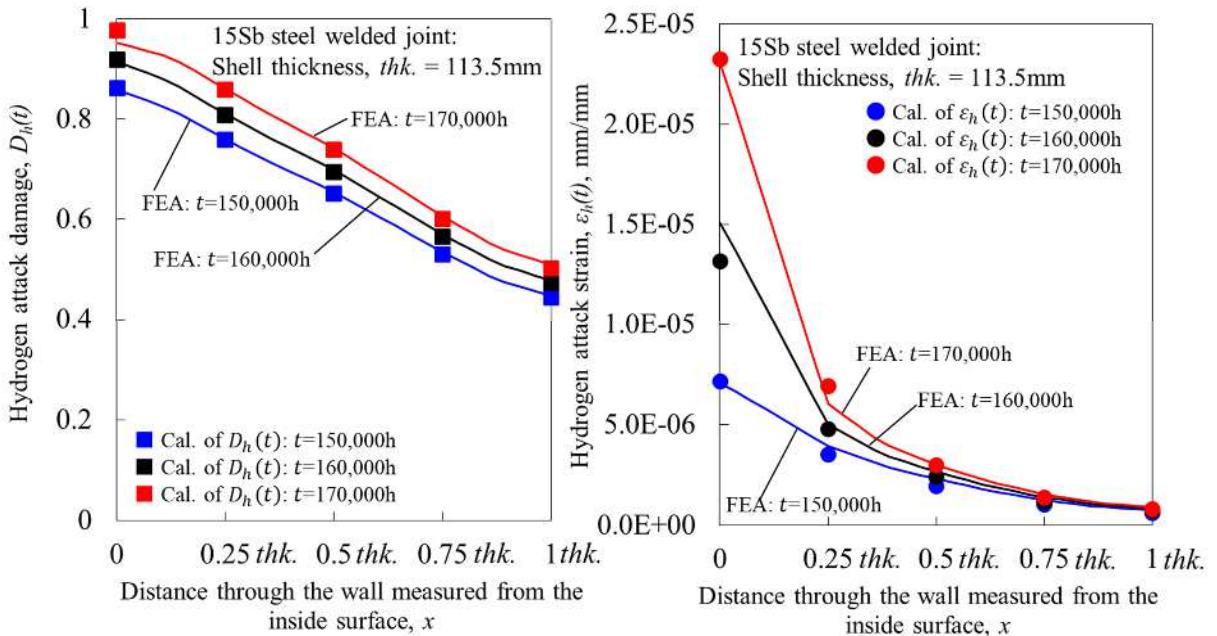


Fig.3.27 Comparison of theoretical calculation (Cal.) and numerical simulation (FEA) results of time-dependent changes in hydrogen attack damage (Left Fig.) and strain (Right Fig.) distributions in reactor shell cross sections of the welded joint of 15Sb steel

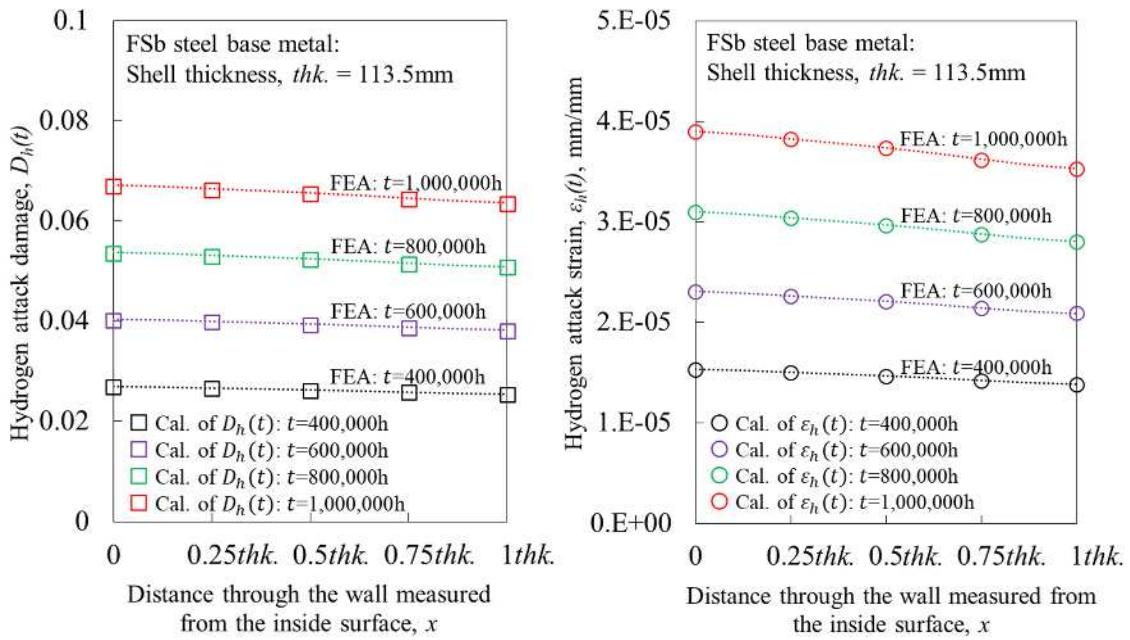


Fig.3.28 Comparison of theoretical calculation (Cal.) and numerical simulation (FEA) results of time-dependent changes in hydrogen attack damage (Left Fig.) and strain (Right Fig.) distributions in reactor shell cross sections of the base metal of FSb steel

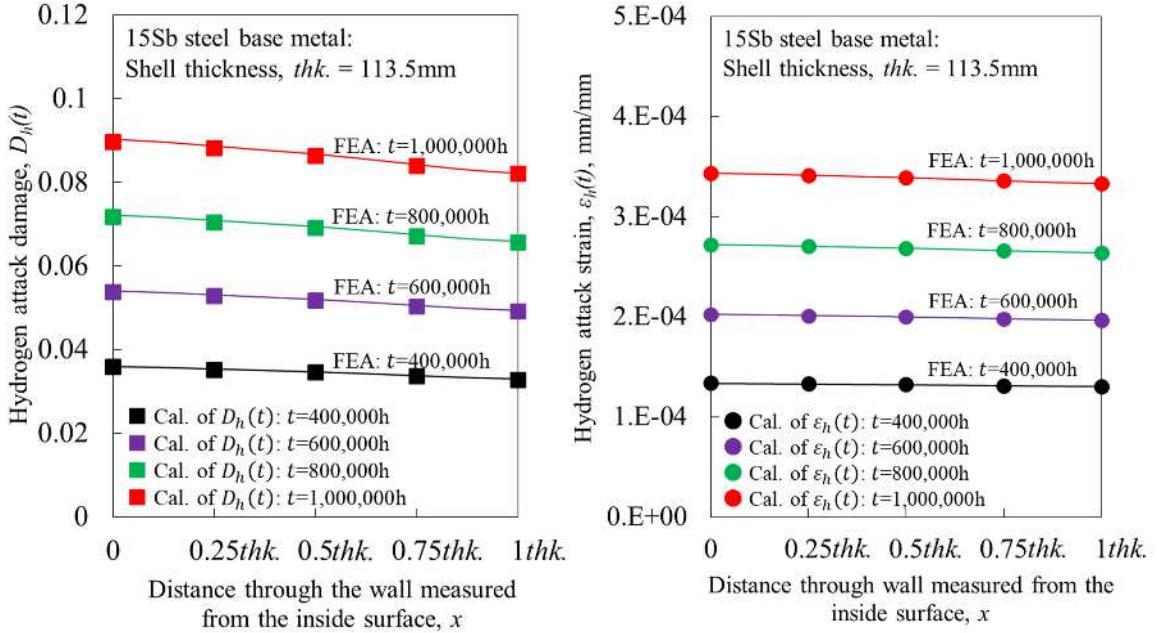


Fig.3.29 Comparison of theoretical calculation (Cal.) and numerical simulation (FEA) results of time-dependent changes in hydrogen attack damage (Left Fig.) and strain (Right Fig.) distributions in reactor shell cross sections of the base metal of 15Sb steel

3.5 数値シミュレーションによる水素侵食損傷の余寿命評価

Omega 法^(3-1,2)では水素侵食加速試験で得られた水素侵食の損傷過程に伴う一連のひずみの進行から、材料定数として水素侵食の初期ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_{h0}$ とひずみ速度加速因子 Ω で表される式 (3-1-c) の構成式が与えられる。そのため、水素侵食による①溶接継手板厚方向にわたりベイナイト組織となる HAZ 粗粒域での粒界ミクロクラックの発生と結晶粒界に沿った連結に伴う延性と強度の低下、②母材におけるフェライト/ペライド境界またはペライドコロニー間のボイドの発生とフィッシャーへの成長に伴う延性の低下を、3 次クリープ域に相当する水素侵食ひずみ速度の加速で記述できることが明らかになった。そこで、クリープ損傷と同様に⁽³⁻³⁾、これらの材料定数を用いた等時応力-ひずみ曲線 (Isochronous S-S curve) から時間依存破壊評価線図 (TDFAD : Time-Dependent Failure Assessment Diagram) を数値的に求め、微視的組織の損傷による引張特性の経時変化、すなわち余寿命に影響を及ぼす因子について考察した。

水素侵食加速試験前の母材および溶接継手の引張特性 (母材に対して表 2.4、溶接継手に対して表 2.5) から、式 (3-11) の弾性ひずみ ε_e 、式 (3-12) および式 (3-16) から式 (3-25) で与える塑性ひずみ ε_p を求め、また、式 (3-26) による水素侵食ひずみ速度の加速因子 Ω と式 (3-27) による初期水素侵食ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_{h0}$ に表 3.3 と表 3.6 のカーブフィッティングパラメータをそれぞれ適用し、式 (3-3) で求められる水素侵食ひずみ $\varepsilon_h(t)$ を求めた。これらのひずみの和 (\because 式 (3-15)) であるトータル真ひずみ $\varepsilon_t(t)$ によって数値的に求められる Isochronous S-S curve を FSb 材と 15Sb 材で比較した結果を溶接継手に対して図 3.30、母材に対して図 3.31 にそれぞれ示した。また、これらの Isochronous S-S curve における応力値 σ に対するトータル真ひずみ $\varepsilon_t(t)$ の履歴データを、FSb 材溶接継手に対して表 3.7、15Sb 材溶接継手に対して表 3.8、FSb 母材に対して表 3.9、15Sb 母材に対して表 3.10 にそれぞれ示した。図 3.30 (表 3.7 および表 3.8) の溶接継手の Isochronous S-S curve では、FSb 材と 15Sb 材のいずれも水素暴露時間に伴い破断応力と破断ひずみが低下するが、15Sb 材は FSb 材と比較して破断応力の低下が著しく大きい (10,000 h で FSb 材の破断応力が 197 MPa に対して、15Sb 材の破断応力は 139 MPa) と予測され、溶接継手 HAZ に及ぼす母材の不純物元素 Sb の影響は破断応力すなわち余寿命の低下として現れるのがわかった。一方、図 3.31 (表 3.9 および表 3.10) の母材の Isochronous S-S curve では、10 倍の水素暴露時間を与えても溶接継手で予測されるような破断応力と破断ひずみの低下は現れてはいないが、15Sb 母材は FSb 母材と比較して同じ初期応力に対しておよそ 10 倍の水素侵食ひずみが生じると予測され、母材の不純物元素 Sb が水素侵食ひずみの進行に影響を与えることがわかった。さらに、図 3.30 および図 3.31 の Isochronous S-S curve の数値データを式 (3-36) で規定される material-specific FAD⁽³⁻³⁾へそれぞれ適用して数値 TDFAD を求め、FSb 材と 15Sb 材で比較した結果を溶接継手に対して図 3-32、母材に対して図 3-33 にそれぞれ示した。

図 3-32 の溶接継手の数値 TDFAD では、15Sb 材は FSb 材と比較して荷重比 L_r^P に対する

許容域が狭くなることで破断応力すなわち余寿命の低下が TDFAD に反映されているのが理解できる。一方、図 3-33 の母材の数値 TDFAD では溶接継手のそれに現れた荷重比 L_r^P による許容域の低下は現れないが、15Sb 母材は FSb 母材と比較して靱性比 K_r に対する許容域が低下することで水素侵食ひずみの進行が TDFAD に反映されているのが理解できる。ここに、式 (3-36-a) における参考ひずみ ε_{ref} には数値 Isochronous S-S curve のトータル真ひずみ $\varepsilon_t(t)$ (式 (3-36-b))、また荷重比 L_r^P には $\varepsilon_t(t)$ に対する真応力 σ_t の値 (初期応力値 σ_0) と降伏応力 σ_{ys} の比 (式 (3-36-c)) を適用した。

$$K_r(L_r^P) = \left(\frac{E_y \varepsilon_{ref}}{L_r^P \sigma_{ys}} + \frac{(L_r^P)^3 \sigma_{ys}}{2 E_y \varepsilon_{ref}} \right)^{-0.5} \quad \text{式 (3-36-a)}$$

$$\varepsilon_{ref} = \varepsilon_t(t) \quad \text{式 (3-36-b)}$$

$$L_r^P = \frac{\sigma_t}{\sigma_{ys}} \quad \text{式 (3-36-c)}$$

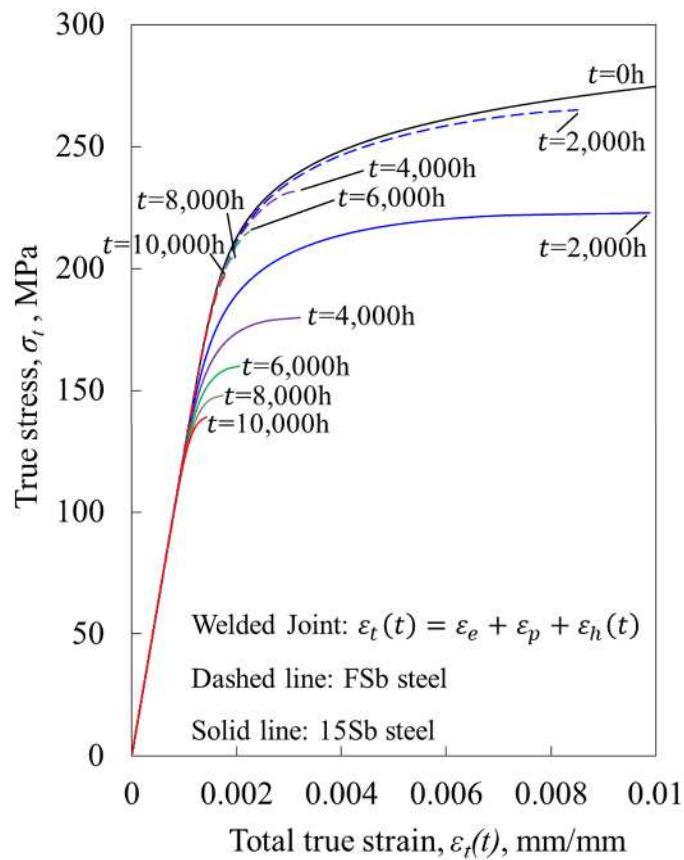


Fig.3.30 Comparison of numerical isochronous S-S curves using the Omega hydrogen attack strain rate model for welded joints of FSb and 15Sb steels

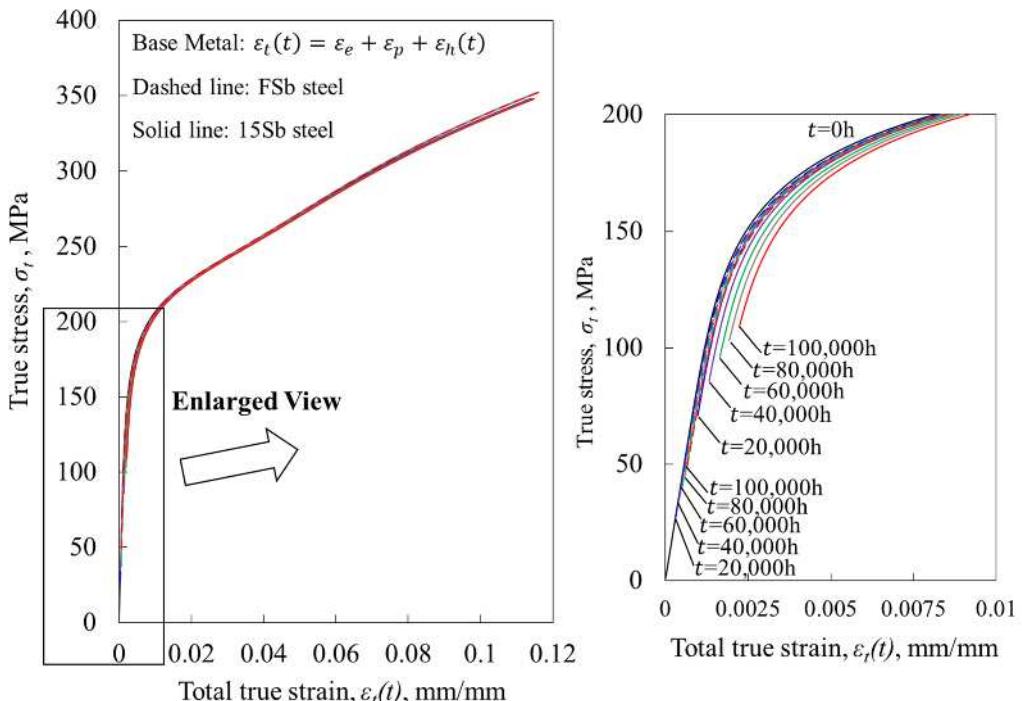


Fig.3.31 Comparison of numerical isochronous S-S curves using the Omega hydrogen attack strain rate model for base metals of FSb and 15Sb steels

Table 3.7 History data of total true strain $\varepsilon_t(t)$ by stress values σ_t in numerical isochronous S-S curves for the welded joint of FSb steel

| σ_t (MPa) | $\varepsilon_t(t)$ at 0 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 2,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 4,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 6,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 8,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 10,000 h (mm/mm) |
|---------------------|---|---|---|---|---|--|
| 100 | 8.0326×10^{-4} | 8.0326×10^{-4} | 8.0326×10^{-4} | 8.0326×10^{-4} | 8.0326×10^{-4} | 8.0326×10^{-4} |
| 150 | 1.2102×10^{-3} | 1.2102×10^{-3} | 1.2102×10^{-3} | 1.2103×10^{-3} | 1.2103×10^{-3} | 1.2104×10^{-3} |
| 197 | 1.7105×10^{-3} | 1.7138×10^{-3} | 1.7180×10^{-3} | 1.7239×10^{-3} | 1.7339×10^{-3} | 1.7748×10^{-3} |
| 205 | 1.8508×10^{-3} | 1.8573×10^{-3} | 1.8664×10^{-3} | 1.8819×10^{-3} | 1.9746×10^{-3} | - |
| 215 | 2.0842×10^{-3} | 2.0990×10^{-3} | 2.1237×10^{-3} | 2.2311×10^{-3} | - | - |
| 232 | 2.7450×10^{-3} | 2.8026×10^{-3} | 3.1988×10^{-3} | - | - | - |
| 250 | 4.2042×10^{-3} | 4.4570×10^{-3} | - | - | - | - |
| 265 | 6.7682×10^{-3} | 8.5175×10^{-3} | - | - | - | - |
| 300 | 2.4027×10^{-2} | - | - | - | - | - |
| 369 | 7.4985×10^{-2} | - | - | - | - | - |

Table 3.8 History data of total true strain $\varepsilon_t(t)$ by stress values σ_t in numerical isochronous S-S curves for the welded joint of 15Sb steel

| σ_t (MPa) | $\varepsilon_t(t)$ at 0 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 2,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 4,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 6,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 8,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 10,000 h (mm/mm) |
|---------------------|---|---|---|---|---|--|
| 50 | 4.0161×10^{-4} | 4.0161×10^{-4} | 4.0161×10^{-4} | 4.0161×10^{-4} | 4.0161×10^{-4} | 4.0161×10^{-4} |
| 100 | 8.0325×10^{-4} | 8.0397×10^{-4} | 8.0473×10^{-4} | 8.0554×10^{-4} | 8.0641×10^{-4} | 8.0734×10^{-4} |
| 139 | 1.1182×10^{-3} | 1.1351×10^{-3} | 1.1568×10^{-3} | 1.1871×10^{-3} | 1.2376×10^{-3} | 1.4328×10^{-3} |
| 148 | 1.1924×10^{-3} | 1.2238×10^{-3} | 1.2678×10^{-3} | 1.3424×10^{-3} | 1.7331×10^{-3} | - |
| 160 | 1.2945×10^{-3} | 1.3628×10^{-3} | 1.4782×10^{-3} | 2.0477×10^{-3} | - | - |
| 170 | 1.3850×10^{-3} | 1.5119×10^{-3} | 1.7947×10^{-3} | - | - | - |
| 180 | 1.4848×10^{-3} | 1.7167×10^{-3} | 3.2129×10^{-3} | - | - | - |
| 200 | 1.7458×10^{-3} | 2.5171×10^{-3} | - | - | - | - |
| 223 | 2.3154×10^{-3} | 9.8861×10^{-3} | - | - | - | - |
| 250 | 4.2035×10^{-3} | - | - | - | - | - |
| 300 | 2.5099×10^{-2} | - | - | - | - | - |
| 364 | 7.2892×10^{-2} | - | - | - | - | - |

Table 3.9 History data of total true strain $\varepsilon_t(t)$ by stress values σ_t in numerical isochronous S-S curves for the base metal of FSb steel

| σ_t (MPa) | $\varepsilon_t(t)$ at 0 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 20,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 40,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 60,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 80,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 100,000 h (mm/mm) |
|---------------------|---|--|--|--|--|---|
| 27 | 3.1036×10^{-4} | 3.2340×10^{-4} | - | - | - | - |
| 35 | 4.0236×10^{-4} | 4.1711×10^{-4} | 4.3204×10^{-4} | - | - | - |
| 40 | 4.5991×10^{-4} | 4.7567×10^{-4} | 4.9163×10^{-4} | 5.0779×10^{-4} | - | - |
| 45 | 5.1754×10^{-4} | 5.3428×10^{-4} | 5.5723×10^{-4} | 5.6840×10^{-4} | 5.8580×10^{-4} | - |
| 49 | 5.6373×10^{-4} | 5.8124×10^{-4} | 5.9897×10^{-4} | 6.1693×10^{-4} | 6.3513×10^{-4} | 6.5357×10^{-4} |
| 100 | 1.2031×10^{-3} | 1.2293×10^{-3} | 1.2560×10^{-3} | 1.2831×10^{-3} | 1.3107×10^{-3} | 1.3387×10^{-3} |
| 150 | 2.4972×10^{-3} | 2.5312×10^{-3} | 2.5658×10^{-3} | 2.6010×10^{-3} | 2.6369×10^{-3} | 2.6736×10^{-3} |
| 200 | 8.2854×10^{-3} | 8.3267×10^{-3} | 8.3688×10^{-3} | 8.4118×10^{-3} | 8.4557×10^{-3} | 8.5006×10^{-3} |
| 250 | 3.4527×10^{-2} | 3.4575×10^{-2} | 3.4624×10^{-2} | 3.4675×10^{-2} | 3.4727×10^{-2} | 3.4780×10^{-2} |
| 300 | 6.9400×10^{-2} | 6.9456×10^{-2} | 6.9512×10^{-2} | 6.9570×10^{-2} | 6.9630×10^{-2} | 6.9691×10^{-2} |
| 352 | 1.1571×10^{-1} | 1.1578×10^{-1} | 1.1584×10^{-1} | 1.1591×10^{-1} | 1.1597×10^{-1} | 1.1604×10^{-1} |

Table 3.10 History data of total true strain $\varepsilon_t(t)$ by stress values σ_t in numerical isochronous S-S curves for the base metal of FSb steel

| σ_t (MPa) | $\varepsilon_t(t)$ at 0 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 20,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 40,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 60,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 80,000 h (mm/mm) | $\varepsilon_t(t)$ at 100,000 h (mm/mm) |
|---------------------|---|--|--|--|--|---|
| 71 | 8.1621×10^{-4} | 9.7904×10^{-4} | - | - | - | - |
| 86 | 1.0001×10^{-3} | 1.1671×10^{-3} | 1.3372×10^{-3} | - | - | - |
| 96 | 1.1330×10^{-3} | 1.3026×10^{-3} | 1.4755×10^{-3} | 1.6520×10^{-3} | - | - |
| 103 | 1.2346×10^{-3} | 1.4059×10^{-3} | 1.5807×10^{-3} | 1.7592×10^{-3} | 1.9414×10^{-3} | - |
| 109 | 1.3297×10^{-3} | 1.5024×10^{-3} | 1.6787×10^{-3} | 1.8589×10^{-3} | 2.0430×10^{-3} | 2.2312×10^{-3} |
| 150 | 2.4394×10^{-3} | 2.6206×10^{-3} | 2.8064×10^{-3} | 2.9968×10^{-3} | 3.1922×10^{-3} | 3.3928×10^{-3} |
| 200 | 8.1469×10^{-3} | 8.3370×10^{-3} | 8.5324×10^{-3} | 8.7335×10^{-3} | 8.9407×10^{-3} | 9.1542×10^{-3} |
| 250 | 3.4717×10^{-2} | 3.4915×10^{-2} | 3.5119×10^{-2} | 3.5329×10^{-2} | 3.5547×10^{-2} | 3.5772×10^{-2} |
| 300 | 7.0228×10^{-2} | 7.0433×10^{-2} | 7.0644×10^{-2} | 7.0863×10^{-2} | 7.1089×10^{-2} | 7.1325×10^{-2} |
| 348 | 1.1377×10^{-1} | 1.1398×10^{-1} | 1.1419×10^{-1} | 1.1442×10^{-1} | 1.1465×10^{-1} | 1.1490×10^{-1} |

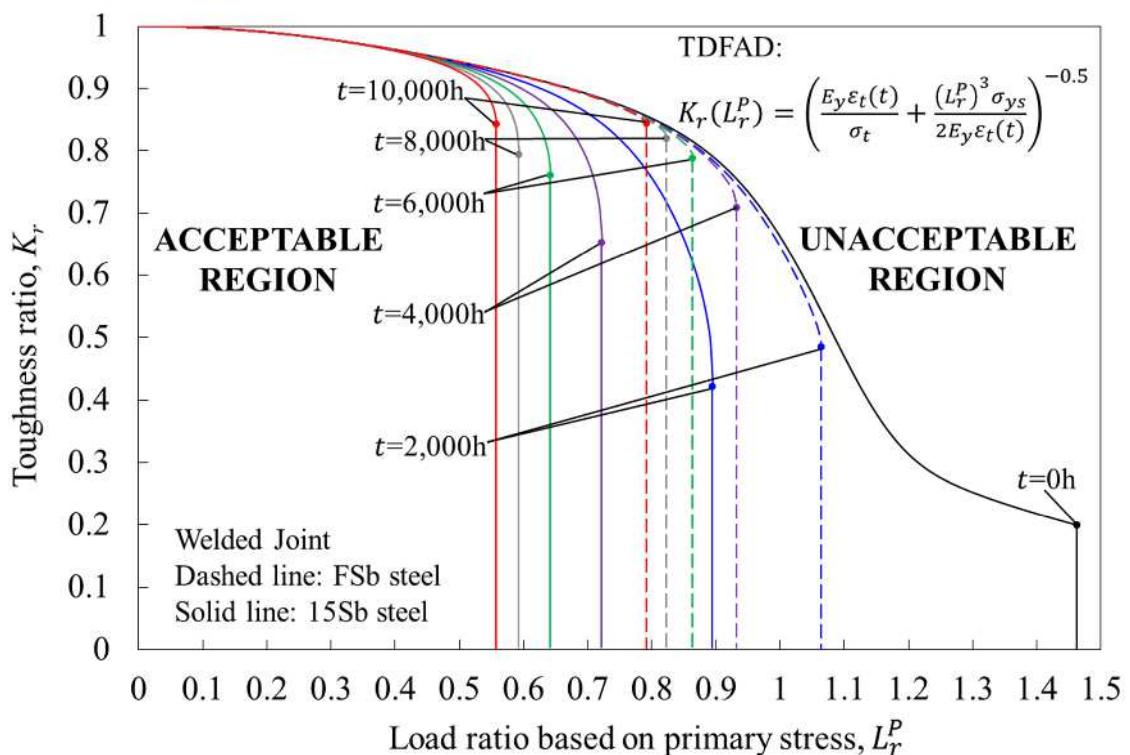


Fig.3.32 Comparison of numerical Time-Dependent Failure Assessment Diagram (TDFAD) for welded joints of FSb and 15Sb steels

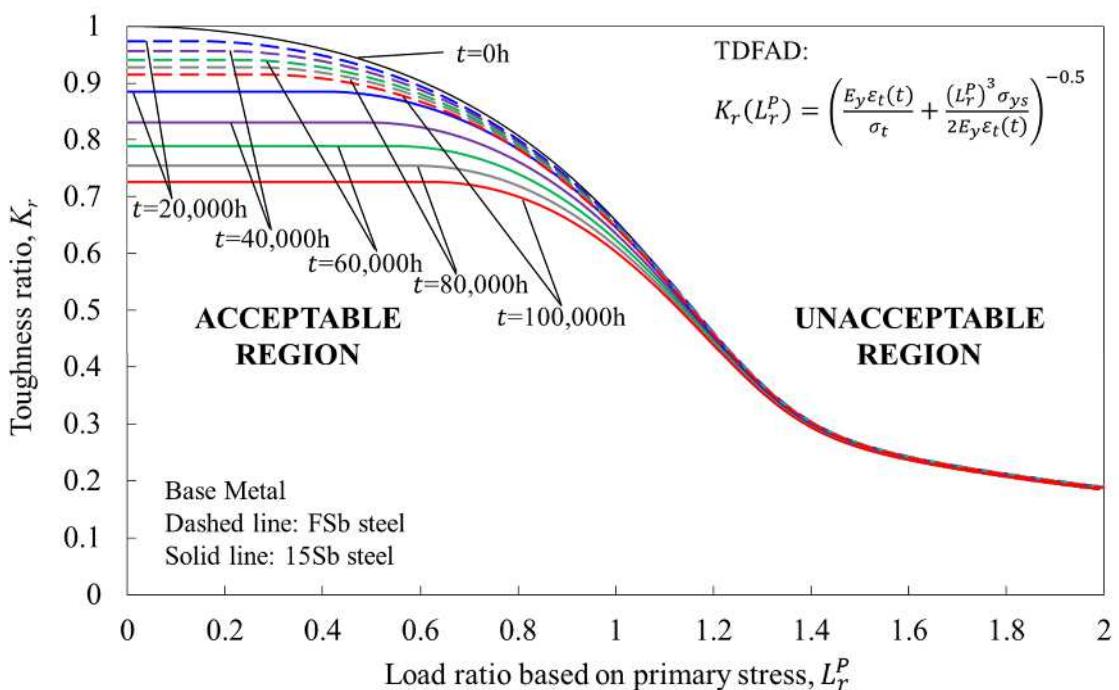


Fig.3.33 Comparison of numerical Time-Dependent Failure Assessment Diagram (TDFAD) for base metals of FSb and 15Sb steels

3.6 結言

水素侵食による微視的組織の損傷過程における引張特性の経時劣化, すなわち①溶接継手板厚方向にわたりベイナイト組織となる HAZ 粗粒域での粒界ミクロクラックの発生と結晶粒界に沿った連結に伴う延性と強度の低下, ②母材におけるフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のポイドの発生とフィッシャーへの成長に伴う延性の低下を, Omega 法で記述される水素侵食ひずみ速度の加速により定量的に予測できることがわかった. 本章で得られた結果を以下に要約する.

- (1) 水素侵食加速試験から得られた①溶接継手板厚方向にわたりベイナイト組織となる HAZ 粗粒域での粒界ミクロクラックの発生と結晶粒界に沿った連結, ②母材におけるフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のポイドの発生とフィッシャーへの成長に伴う一連の水素侵食ひずみの進行に対して, Omega 法の適性が認められた.
- (2) 水素侵食による微視的組織の損傷過程における引張特性の経時劣化は, クリープと同様に Omega 法で記述される水素侵食ひずみ速度の加速により定量的に予測できることを, 数値シミュレーションへの Omega 水素侵食特性の実装により確認した.
- (3) 溶接継手 HAZ における水素侵食の損傷過程では, ベイナイト組織となる HAZ 粗粒域での粒界ミクロクラックの発生と結晶粒界に沿った連結に伴い破断応力と破断ひずみが低下し, 余寿命の低下をもたらすことが TDFAD により示唆された. また, この溶接継手の破断応力と破断ひずみの低下は, 母材の不純物元素 Sb に強く影響を受けることがわかった.
- (4) 母材における水素侵食の損傷過程では, フェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のポイドの発生とフィッシャーへの成長に伴い水素侵食ひずみが進行し, 延性低下をもたらすことが TDFAD により示唆された. また, この水素侵食ひずみの進行は, 母材 1.25Cr-0.5Mo 鋼鋼板の不純物元素 Sb に影響を受けることがわかった.

第4章 高圧容器の供用条件下での水素助長割れ抵抗評価試験

4.1 緒言

第2章と第3章では、長期水素供用下の低圧・中圧容器構造材料の母材と溶接継手を対象に、実験的に再現された微視的組織の損傷の増加に伴う引張特性の経時劣化にOmega法^(4-1,2)を適用し、水素侵食ひずみ速度として有限要素法（FEM：Finite Element Method）シミュレーションへ実装した。すなわち、容器壁中の温度と応力状態をひずみと損傷の累積に関連付けて線形損傷則を計算することで、容器の設計構造と運転条件に応じた余寿命評価へアプローチした。一方、高圧容器（以下、“リアクター”と記述）構造材料である2.25Cr-1Mo-V鋼（F22V鋼：SA-336(M)-F22V）は、従来の研究⁽⁴⁻³⁾ではリアクターシャットダウン時の内在水素助長割れ（IHAC：Internal Hydrogen Assisted Cracking）^(4-4,5)発生抵抗がわからないため、供用適性評価（FFS：Fitness-For-Service）規格⁽⁴⁻⁶⁻⁸⁾の適用において、リアクター運転の全過程における割れ要因を明らかにすることが課題となる。

本章では、リアクター運転におけるスタートアップ、定常運転およびシャットダウンとして分類される各ステージでの水素助長割れ（HAC：Hydrogen assisted Cracking）抵抗を評価するための試験方法とその条件を明らかにすることを目的とする。そこで、リアクター運転の各ステージにおいて生じている壁中のHAC影響因子である温度、応力、拡散性水素濃度の状態を数値解析によってシミュレートすることとした。そして、リアクター運転の各ステージにおけるHAC抵抗を評価するため、壁中のHAC影響因子の状態を模擬付与する試験法とその試験条件を明らかにする。

4.2 リアクター供用中の水素助長割れ要因

4.2.1 リアクター運転の各ステージで壁中に生じる現象のシミュレーション

リアクター運転の各ステージにおける内部流体温度と内圧の時間変化を用いて、供用中に生じているリアクター壁中におけるHAC影響因子である温度、応力、拡散性水素濃度の状態を数値解析によってシミュレートした。

対象とするリアクター^(4-1,2,9-11)の設計仕様、基本設計構造およびスタートアップからシャットダウンまでの内部流体温度と内圧の時間変化を、それぞれ表4.1、図4.1および図4.2に示した。図4.1のリアクターは耐圧部材である内径4740 mm、肉厚228 mmのF22V鋼製鍛造シェルリングで構成されており、その内面の耐食部材には、保証厚さMin.3.0 mmのType309Lと保証厚さMin.3.5 mmのType347の2層盛のオーステナイト系ステンレスオーバーレイ（WOL：Weld overlay）を製作仕様として、7.5 mm厚さのWOLが施されている。図4.2の内部流体温度の時間変化をリアクター内のプロセス流体の温度として、リアクター内面に境界条件を与えた非定常熱伝導解析により壁中の温度分布を求めた後、この温度分布を熱荷重として構造解析を実施することで熱応力分布を求め

た。さらに、この熱応力分布に、図 4.2 の内圧の時間変化を荷重条件としてリアクター内面に与えた構造解析を実施し、運転温度による熱応力（二次応力）と運転圧力による応力（一次応力）の和であるリアクター供用中の肉厚にわたる応力分布を求めた。

リアクター供用中に壁中で生じる水素濃度分布は、Sievert 則により式 (4-1) で与えられるリアクター内表面の水素濃度 C_1 、耐圧部材と耐食部材の境界において式 (4-2) で与えられる F22V 鋼側の水素濃度 C_2 と、式 (4-3) で与えられるステンレス WOL 側の水素濃度 C_3 が、非定常熱伝導解析により得られた温度場に対して拡散するもの⁽⁴⁻¹²⁾としてシミュレートした。図 4-2 の内部流体温度と内圧の時間変化に応じたリアクター内表面、境界 WOL 側 (Interface (WOL)) と F22V 側 (Interface (Base Wall)) の水素濃度の時刻歴応答を図 4-3 に示した。なお、リアクター外表面での水素濃度 C_4 を 0 ppm とし⁽⁴⁻¹²⁾、また、温度 $T, {}^{\circ}\text{C}$ と内圧 P, MPa は図 4-2 の内部流体温度と内圧の時間変化とした。

$$C_1 = K_c(T) \sqrt{(P \times 10^6)} \quad \left(\frac{\text{molH}}{\text{m}^3} \right) \quad \text{式 (4-1)}$$

$$C_2 = \frac{C_1}{\frac{K_c(T)}{K_b(T)} + \frac{D_b(T)L_c}{D_c(T)L_b}} \quad \left(\frac{\text{molH}}{\text{m}^3} \right) \quad \text{式 (4-2)}$$

$$C_3 = C_2 \left(\frac{K_c(T)}{K_b(T)} \right) \quad \left(\frac{\text{molH}}{\text{m}^3} \right) \quad \text{式 (4-3)}$$

ここで、Ahrrenius の定理から、F22V 鋼とステンレス WOL に対する水素溶解度 $K_b(T)$ と $K_c(T)$ 、および水素拡散係数 $D_b(T)$ と $D_c(T)$ は、それぞれ式 (4-4) および式 (4-5) により与えられる。 L_b と L_c は F22V 鋼とステンレス WOL の肉厚、m で、 $L_b = 228 \times 10^{-3} \text{ m}$ 、 $L_c = 7.5 \times 10^{-3} \text{ m}$ 、また、 $1 \text{ molH/m}^3 = 0.128 \text{ wppmH}$ ⁽⁴⁻¹²⁾ である。

$$K(T) = K_0 \exp \left(-\frac{\Delta H}{R(T+273)} \right) \quad \left(\frac{\text{molH}}{\text{m}^3 \text{ Pa}^{0.5}} \right) \quad \text{式 (4-4)}$$

$$D(T) = D_0 \exp \left(-\frac{E_a}{R(T+273)} \right) \quad \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) \quad \text{式 (4-5)}$$

ただし、パラメータ K_0 、 ΔH 、 D_0 および E_a ^(4-13,14) を表 4.2 に示し、理想気体定数 R は $R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ である。また、水素拡散シミュレーションでは、式 (4-6) の熱拡散率 α 、 m^2/s を水素拡散係数 $D(T)$ に置き換えた比熱 C_p ⁽⁴⁻¹⁵⁾ を用いた。

$$C_p = \frac{\lambda}{\rho \times D(T)} \quad \left(\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot {}^{\circ}\text{C}} \right) \quad \text{式 (4-6)}$$

ここで、 λ は熱伝導率、 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、 ρ は密度、 kg/m^3 である。

図 4.1 のリアクター溶接継手において最も高応力分布⁽⁴⁻¹¹⁾ となった内径 6 インチ Quench Nozzle を非定常熱伝導解析、応力解析および水素拡散シミュレーションの対象とした。その基本寸法、構成部材とその材料を図 4.4 に示した。設計構造は、ASME BPVC.VIII.2 における F22V 鋼に対する設計温度 $454 {}^{\circ}\text{C}$ の許容応力値 199.8 MPa を適用して、Part 4, Design by Rule の要求事項を満足している。解析モデルの仕様と境界条件

(非定常熱伝導解析/水素拡散シミュレーション) を図 4-5, それに適用した材料物性値を表 4.3 に示した。リアクター内表面を示す図 4.5 の Boundary1 に、非定常熱伝導解析ではプロセス流体の温度、水素拡散シミュレーションでは水素濃度、構造解析では内圧の時間変化をそれぞれ与えた。

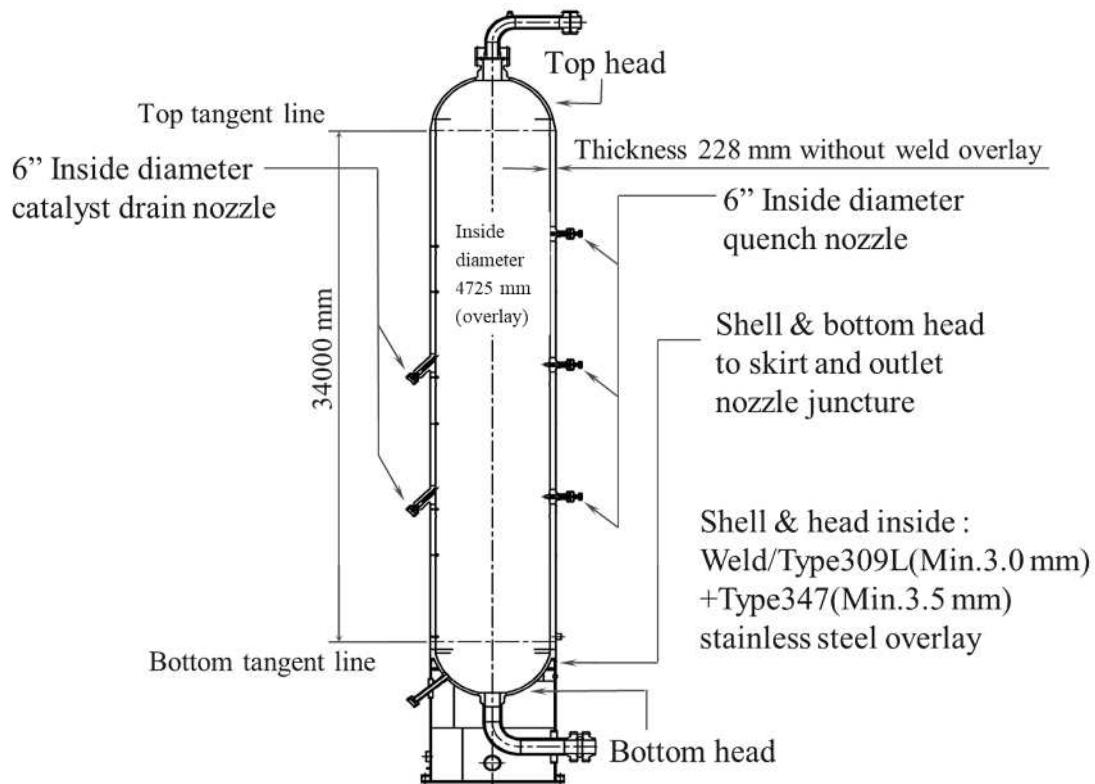


Fig.4.1 Basic design structure of typical 2.25Cr-1Mo-V steel reactor^(4-1,2,9-11)

Table 4.1 Typical design specification of 2.25Cr-1Mo-V steel reactor⁽⁴⁻¹¹⁾

| | |
|------------------------------|---------------|
| Operating Pressure | 17.16 MPa |
| Operating Temperature | 427 °C |
| Design fatigue life | 30 years |
| Design number of cycle | 15 cycles |
| Operating duration per cycle | 2 years/cycle |
| Startup duration | 100 h |
| Steady-state duration | 17363 h |
| Shutdown duration | 57 h |

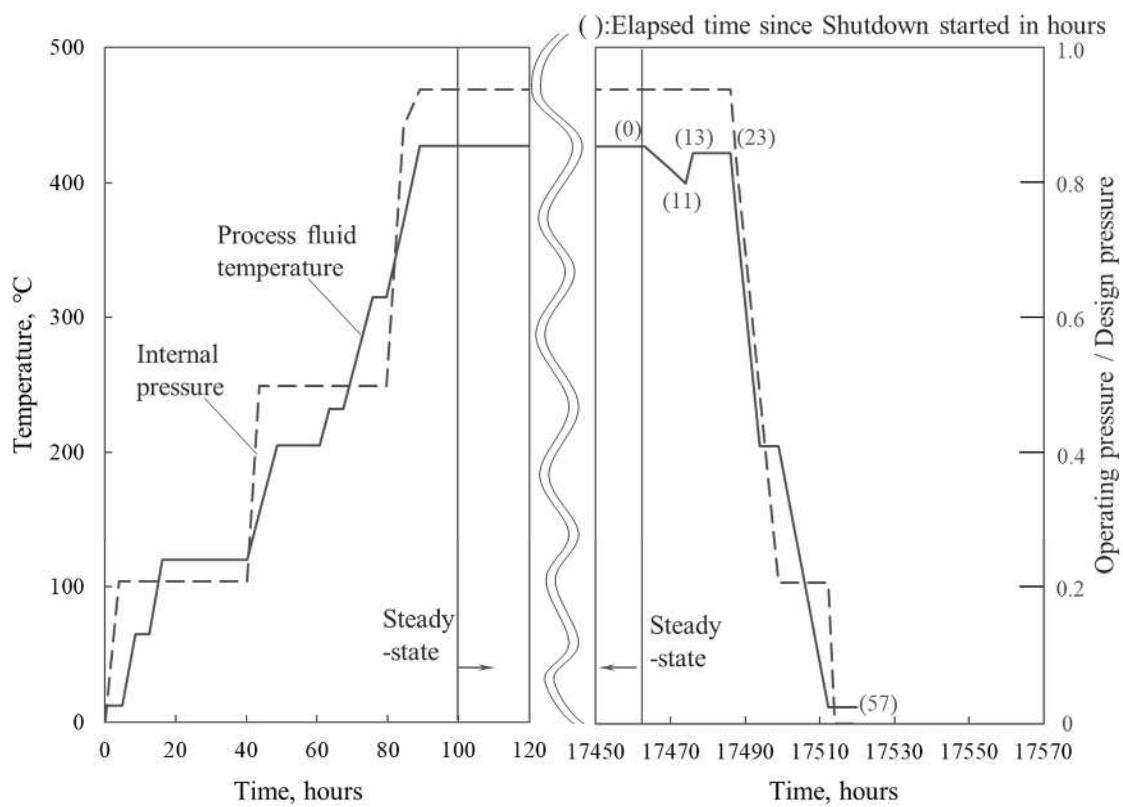


Fig.4.2 Process fluid temperature and internal pressure versus time from startup to shutdown for typical 2.25Cr-1Mo-V steel reactor⁽⁴⁻¹¹⁾

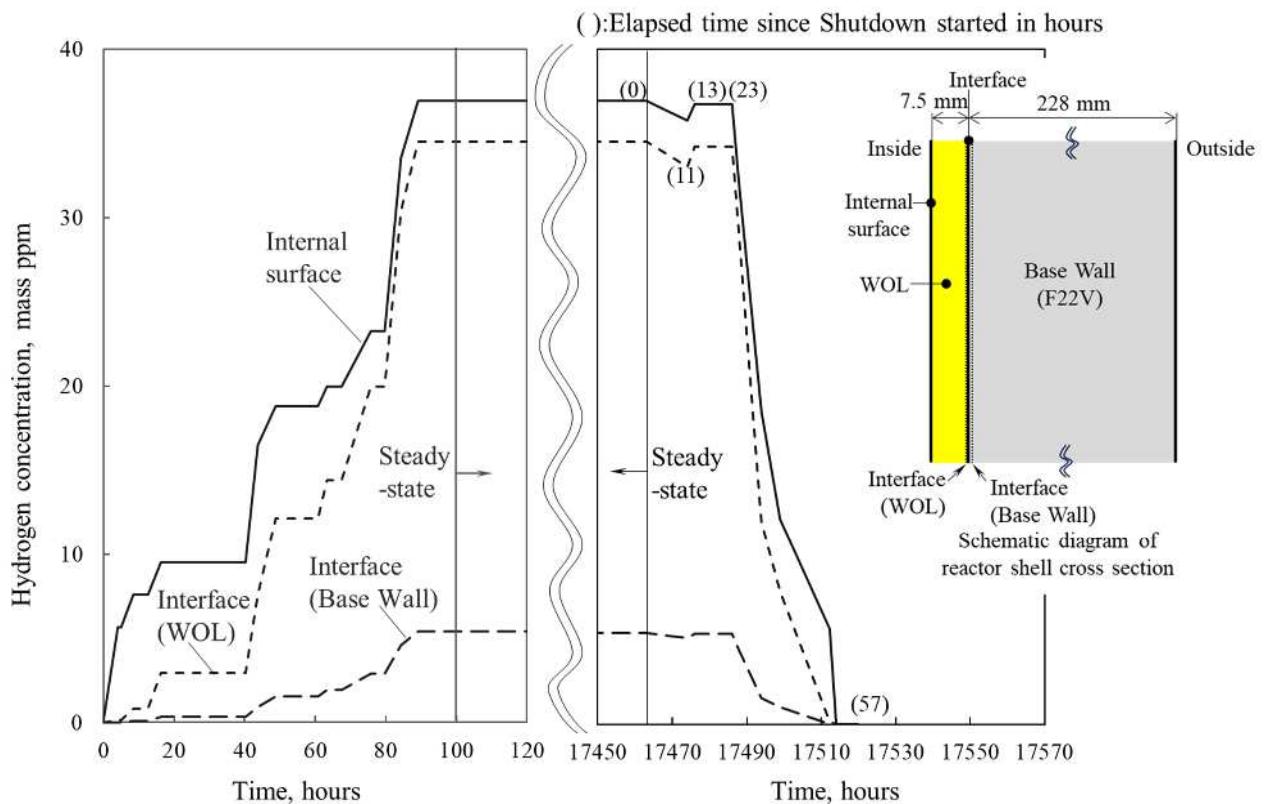


Fig.4.3 Hydrogen concentration on the internal surface and at the interface between WOL and base metal versus time from startup to shutdown for typical 2.25Cr-1Mo-V steel reactor

Table 4.2 Parameters for calculation of hydrogen solubility, $K(T)$ and hydrogen diffusion coefficient, $D(T)$ ^(4-13,14)

| | Inside stainless WOL | 2.25Cr-1Mo-V steel |
|--|-----------------------|-----------------------|
| D_0 [m ² /s] | 7.69×10^{-7} | 8.00×10^{-8} |
| E_a [J/mol] | 53300 | 24975 |
| K_0 [m ² /(m ³ ·Pa ^{0.5})] | 0.151 | 0.036 |
| ΔH [J/mol] | 4500 | 6943 |

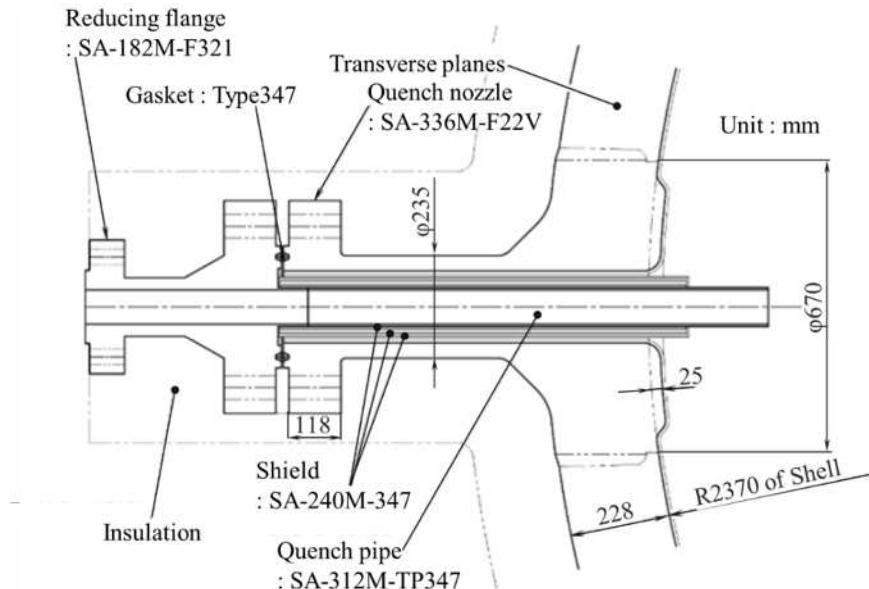


Fig.4.4 Basic dimensions, constituent members and materials of 6" Internal Diameter quench nozzle to be analyzed

Specifications of transient heat transfer analysis & hydrogen diffusion simulation
Computer Program : ANSYS Version 18.2
Element type : 3-D 8-Node Brick Thermal (solid70)
Element numbers : 159,496
Node numbers : 188,202

Specification of transient structural analysis
Computer Program : ANSYS Version 18.2
Element type : 3-D 8-Node Brick Structural (solid185)
Element numbers : 91,219
Node numbers : 100,449
Insulation (191 mm) Film coefficient between process fluid and metal surface = 1136 W/(m²·K)

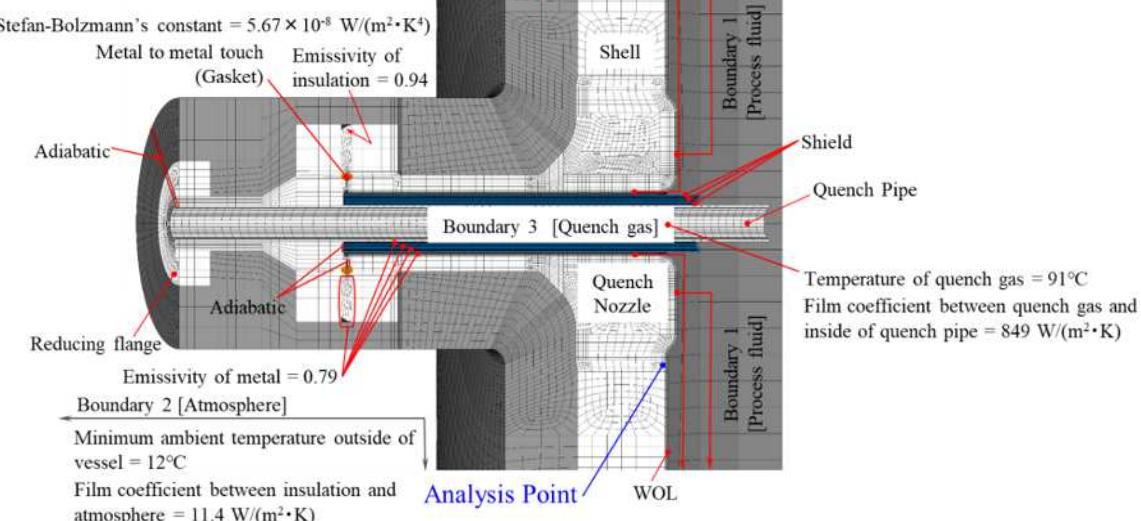


Fig.4.5 Analysis model specifications and boundary conditions of 6" Inside Diameter quench nozzle (Transient heat transfer analysis/Hydrogen diffusion simulation)

Table 4.3 Material properties applied to the analysis

| Materials | Shell 6”I.D. Quench Nozzle : SA-336M-F22V | WOL : Type309L+Type347 | Quench pipe :SA-312M-TP347 Reducing flange :SA-182M-F321 Shield :SA-240M-347 | Insulation |
|---|---|---|---|---|
| Modulus of elasticity [$\times 10^3$ MPa] | Table TM-1, Group D* | Table TM-1, Group G* | — | — |
| Thermal expansion [$\times 10^{-6}$ /°C] | Table TE-1, Group 1* | Table TE-1, Group 3* for Type347 and Group 4* for Type309L | — | — |
| Thermal conductivity [W/(m·°C)] | Table TCD, Group D* | Table TCD, Group K* | 0.061 at 204 °C | 1.170 at 93 °C 1.255 at 205 °C 1.340 at 316 °C 1.423 at 425 °C |
| Specific heat [kJ/(kg·°C)] | Table PRD* | Table PRD* | 220 | — |
| Density [kg/m ³] | | | | |
| Poisson's ratio | | | | |

Notes)

* : ASME BPVC.II.D.M-2021

4.2.2 リアクター供用条件下での壁中の水素助長割れ影響因子の状態

高温、高水素濃度および高応力となったノズル溶接継手の内面ステンレス WOL 直下の F22V 鋼を評価点 ((図 4.5 中の Analysis Point) として選定し、構造解析、非定常熱伝導解析および水素拡散解析で得られた評価点での周方向の応力成分、温度と水素濃度の履歴を図 4.6 にそれぞれ紫色の実線、黒色の実線と破線で示した。これらのシミュレーション結果を基に、リアクター運転の各ステージにおいて HAC に影響を及ぼし得る現象（影響因子の状態）を以下に整理した。

- ① スタートアップ期間 (100 h) : 内部流体温度の 12 °C から 425 °C への昇温および内圧の 0 MPa から 17.13 MPa への昇圧により、リアクター壁中の周方向応力は 0 MPa から 187 MPa へ上昇した。また、この期間にリアクターへの水素ガスの供給が開始するため、壁中の水素濃度は 0 mass ppm から 5.20 mass ppm へ上昇した。
- ② 定常運転期間 (17363 h) : 内部流体温度は 427 °C、内圧は 17.13 MPa に保持され、また、リアクターへの水素ガスの供給も維持されるため、壁中の温度は 425 °C、周方向応力は 187 MPa で一定となり、また、水素濃度も 5.20 mass ppm と一定となつた。
- ③ シャットダウン期間 (57 h) : リアクターへの水素ガスの供給は休止するが、シャットダウン開始後 23 h まではリアクター壁中が高温域 (400 °C~425 °C) にあり、高い濃度の水素を含有した状態 (4.89 mass ppm~5.20 mass ppm)，すなわち、壁中に水素がチャージされた状態⁽⁴⁻⁵⁾で、シャットダウン開始後 11 時間経過中に応力

上昇を示しながら最大値 194 MPa に達し、その後 2 時間は減少するが、再び 10 時間応力上昇が持続した。ただし、この期間における内圧を 17.16 MPa に保持した状態（一次応力が一定）の応力上昇は、内面ステンレス WOL とその外側の耐圧部材である F22V 鋼の熱膨張率の差異や降温速度に関連する内外面側の温度差により WOL 直下の F22V 鋼に顕在化する熱応力（二次応力）に起因するものである。なお、シャットダウン開始後 23 h から 31 h までの 420°C から 217°C までの降温過程では、壁中の水素濃度は 5.14 mass ppm から 1.52 mass ppm へと大きく低下しており、シャットダウンにおける脱水素（Dehydrogenation）の効果が認められた。

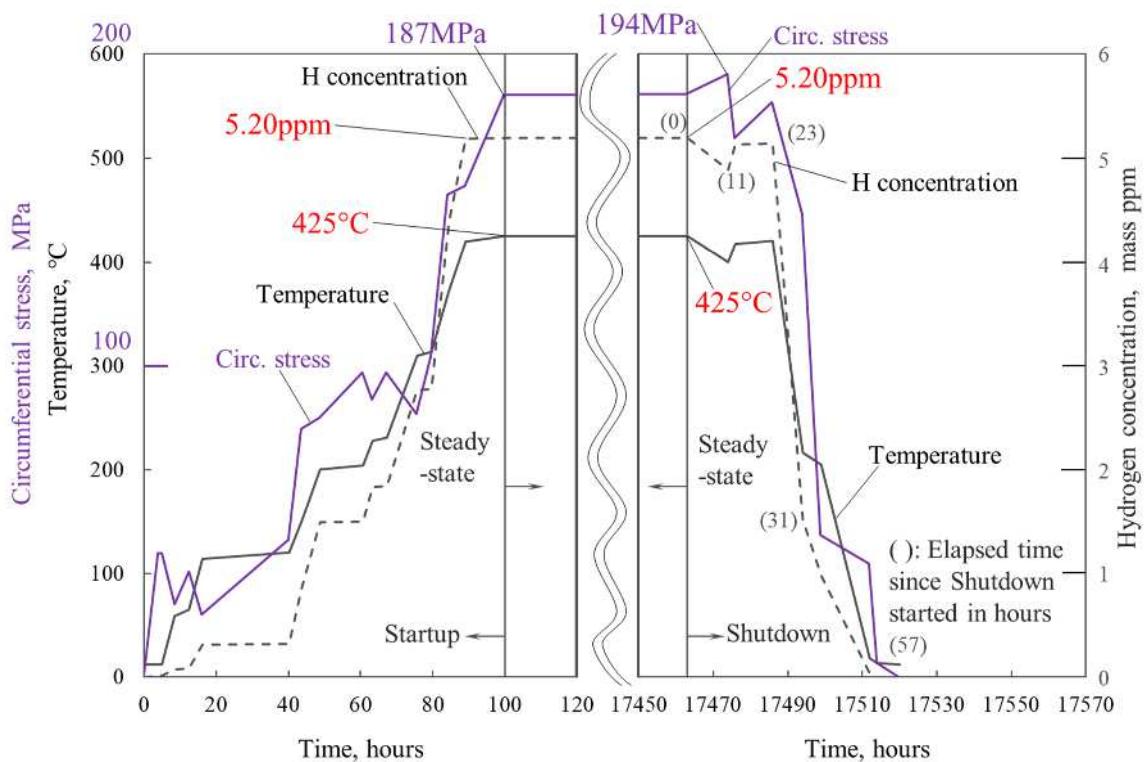


Fig.4.6 Circumferential stress component, temperature and hydrogen concentration at the analysis point versus time from startup to shutdown for typical 2.25Cr-1Mo-V steel

4.3 リアクター供用条件下での水素助長割れ抵抗評価試験方法

4.3.1 リアクター供用条件下での壁中の水素助長割れ影響因子の状態を模擬付与する試験環境の検討

4.2 節で抽出したリアクター供用中の HAC 影響因子の状態を模擬付与して割れ抵抗を評価するためには、高温（425 °C）での高圧水素環境下での試験が必要となる。しかし、そのような環境下での HAC 抵抗評価試験（1T-C(T)試験片を用いた破壊靶性試験）は荷重制御装置や測定機器の高温高圧水素への耐久性の観点から困難であることから、まず、高温（425 °C）での評価結果と同等あるいは保守的な試験を実施するための試験環境の検討を行った。

一般に、材料の原子状水素の溶解度は、高温では高くなるが、室温では非常に低くなる。そのため、材料をオートクレーブ内で高温高圧水素に曝せば材料には水素がチャージされるが、これを大気中で室温まで冷却すれば、過飽和になった原子状水素は拡散により材料から放出される⁽⁴⁻⁵⁾。したがって、事前に 1T-C(T)試験片をオートクレーブ内で高温高圧水素に暴露して水素チャージしても、大気中で試験を実施する場合には試験片から水素が散逸する問題がある。そこで、リアクター一定常運転時の高温（425 °C）での壁中の水素濃度（5.20 mass ppm）を試験片に確保した状態で、大気中で試験を実施するための水素チャージ条件を検討した。

後述する実機リアクターシェル周溶接継手を模擬した溶接試験板の板厚中央部より採取した 1T-C(T)試験片を、オートクレーブ内（水素ガス純度 99.99999 %）で水素圧力と時間を 25 MPa と 48 h とし、温度をそれぞれ 375 °C, 450 °C, 500 °C に場合分けして水素チャージした後、室温大気中で最長 9 h 放置した際の 1T-C(T)試験片からの水素の散逸をそれぞれ測定した。水素チャージ後および室温大気中に放置後 3 h, 6 h, 9 h の 1T-C(T)試験片の内在水素濃度を、試験片断面から約 5 mm × 5 mm × 5 mm のサイコロ状の試料を採取し、不活性ガス融解法と熱伝導度法の組合せにより測定した。図 4.7 には、水素チャージ後の室温大気中での放置における 1T-C(T)試験片の内在水素濃度の測定値と時間の関係を示した。その結果、いずれの水素チャージ温度においても、チャージ後に室温大気中に 9 h 放置後も、リアクター一定常運転時の高温（425 °C）での壁中の水素濃度の最大値 5.20 mass ppm を十分に上回る水素が残存することが推察される。また、図 4.8 には、450 °C で水素チャージした試料を、より高温の 150 °C の大気中に放置した際の放置時間と内在水素濃度の関係を調査した結果を示した。これらの結果から、オートクレーブ中で 450 °C - 25 MPa - 48 h の条件で水素チャージしておけば、その後、室温および 150 °C の大気中に放置しても、5h 程度であれば、リアクター一定常運転時の高温（425 °C）でのリアクター壁中の水素濃度の最大値 5.20 mass ppm を上回る水素が残存することがわかった。

なお、著者等は、リアクター一定常運転時の長時間（17363 h）高温（425 °C）一定荷重（内圧 17.16 MPa）保持中に想定される累積クリープひずみは極微小であることを確認

しており⁽⁴⁻⁵⁾、リアクター一定常運転時の HAC 抵抗にクリープひずみの影響を考慮する必要性は極めて低いと考えられる。

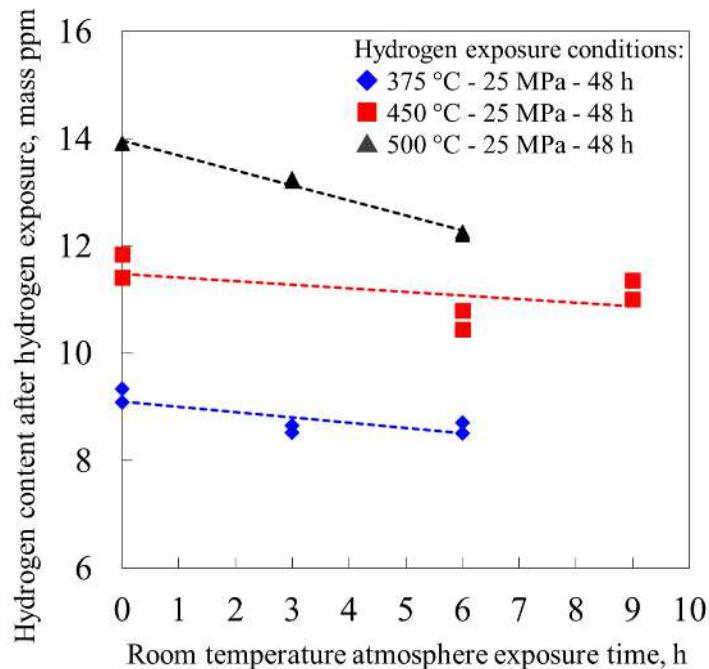


Fig.4.7 Relationship between hydrogen content in 1T-C(T) specimen and room temperature atmosphere exposure time depending on hydrogen exposure temperature

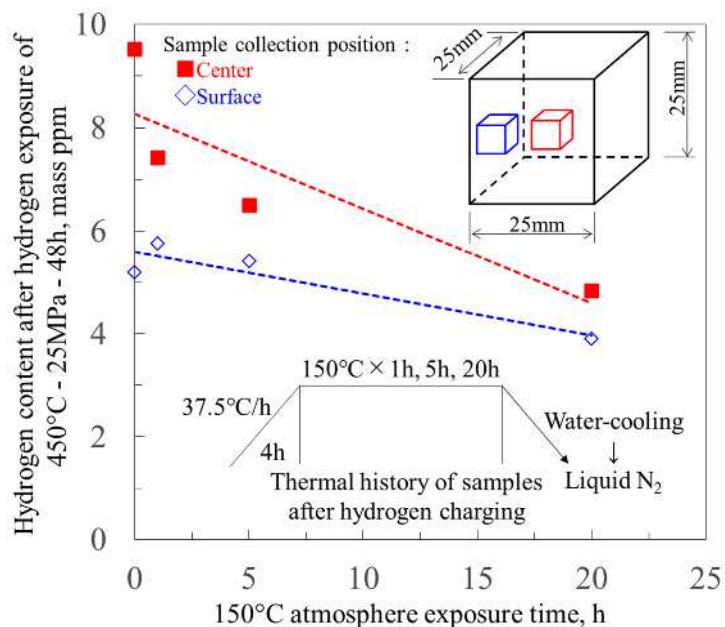


Fig.4.8 Relationship between hydrogen content after hydrogen exposure of 450 °C - 25 MPa - 48 h and 150 °C atmosphere exposure time depending on sampling position for hydrogen content measurement

4.3.2 リアクター供用条件下での水素助長割れ抵抗評価試験法

HAC は、水素環境助長割れ（HEAC : Hydrogen Environment Assisted Cracking）と内部水素助長割れ（IHAC : Internal Hydrogen Assisted Cracking）の 2 種類に分類できるとされている⁽⁴⁻⁴⁾。HEAC では、材料を水素ガスに曝す場合に亀裂先端から材料に侵入する水素が問題となり、一方、IHAC は、材料に水素が内在するときに起こるとされている⁽⁴⁻⁵⁾。そこで、4.2.2 節で整理したリアクター供用条件下での壁中の HAC 影響因子の状態と、4.3.1 節の予備検討結果に基づき、リアクター運転の各ステージでの HAC 抵抗を評価するための試験として表 4.4 のように整理した。

(1) リアクタースタートアップ条件下での HEAC 抵抗評価試験

リアクターへの水素の供給が開始するスタートアップ時の壁中では、水素圧力により応力が上昇するとともに、室温から高温（425 °C）への昇温により水素がチャージされる。そのため、室温からの昇温を伴う漸増荷重条件下の HEAC とそれに重畳する高温（425 °C）でのリアクター壁中の水素濃度（5.20 mass ppm）による IHAC が HAC 要因となることがわかった。そこで、事前に水素チャージしていない 1T-C(T)試験片に、試験温度を室温と 150 °C として、リアクター設計圧力と同等の 20 MPa 水素中オートクレーブ内（水素ガス純度 99.99999 %）で漸増荷重を与えたライジングロード試験（HEAC 抵抗評価試験）を実施することとした。またその際、リアクター壁中に内在した水素が重畳するか否かを検討するため、オートクレーブ内（水素ガス純度 99.99999 %）での事前の水素チャージにより、高温（425 °C）でのリアクター壁中の水素濃度（5.20 mass ppm）を模擬付与した 1T-C(T)試験片を用いた HEAC 抵抗評価試験を実施する必要がある。ただし、HEAC 発生限界は、ライジングロード・デビエーション法⁽⁴⁻¹⁶⁾を適用し、水素の無い 1T-C(T)試験片の大気中ライジングロード試験（参照（Reference）試験）で得られる荷重-変位曲線から逸脱を開始する点（DP : Deviation Point）として定義する。この DP での荷重を用いて算出した ASTM E 1820 による K 値を HEAC 発生の下限界応力拡大係数 K_{IH} とする。

(2) リアクター一定常運転条件下での HEAC 抵抗評価試験

リアクター一定常運転時の壁中では、スタートアップ後の長期間高水素圧力保持による一定の高応力が負荷するとともに、高温（425 °C）により高水素濃度（5.20 mass ppm）の状態になっている。そのため、スタートアップ時に発生した HEAC の水素環境と荷重の保持、それに重畳する高温（425 °C）でのリアクター壁中の高水素濃度（5.20 mass ppm）による IHAC が HAC 要因となることがわかった。そこで、事前の水素チャージにより、高温（425 °C）でのリアクター壁中の水素濃度（5.20 mass ppm）を模擬付与した 1T-C(T)試験片を用いて、室温での HEAC 抵抗評価試験により DP まで荷重を漸増させた後、その水素環境および荷重にて最大 10 日間保持するホールディングロード試験を実施することとした。その際には、ホールディングロード・フラクトグラフィ法⁽⁴⁻¹⁷⁾を適用し、試験後の破面 SEM 像を基に荷重保持期間中

に進展したと考えられる亀裂長さを測定して、HEAC 発生後の進展を確認する必要がある。

(3) リアクターシャットダウン条件下での IHAC 抵抗評価試験

リアクターへの水素の供給が休止するシャットダウンの壁中では、高濃度の水素がチャージされた状態で応力が上昇する。そのため、HAC 要因としてリアクター壁中に高温 (425 °C) での水素濃度 (5.20 mass ppm) がチャージされた状態での室温への降温を伴う漸増荷重条件下的 IHAC が HAC 要因となることがわかった。そこで、オートクレーブ内 (水素ガス純度 99.99999 %) での事前の水素チャージにより、高温 (425 °C) でのリアクター壁中の水素濃度 (5.20 mass ppm) を模擬付与した 1T-C(T)試験片に大気中で漸増荷重を与えるライジングロード試験 (IHAC 抵抗評価試験) を実施することとした。その際には、リアクター壁中の原子状水素の拡散挙動はシャットダウン中の降温過程に関連するので、IHAC 発生に及ぼす温度の影響を評価するため、試験は室温と 150 °C で実施する必要がある。ただし、IHAC 発生の下限界応力拡大係数 K_{IH} は、(1)と同様に、それぞれ室温と 150 °C での参考試験との比較から決定される DP での荷重を用いて算出した ASTM E 1820 による K 値とする。

なお、ライジングロード試験 (応力拡大係数の増加速度 $\dot{K} > 0$) では、一般に、 \dot{K} が小さい程、計測される K_{IH} の値は小さくなるが^(4,3)、本研究でのライジングロード試験では、試験装置の都合上、クロスヘッドスピードを装置の下限界である 0.01 mm/min とし、応力拡大係数の増加速度を $\dot{K} = 1.3 \times 10^{-2} \text{ MPa}^{\sqrt{m}}/\text{s}$ で実施することとした。

Table 4.4 Relationship between HAC Factor in each operating stage of reactor and resistance test methods for hydrogen assisted crack initiation

| HAC Factor in each operating stage of reactor | | | | | Resistance test methods for hydrogen assisted crack initiation | | |
|--|---------------------|---|----------------------|-------------------|--|---|---------------|
| Simulation results of temperature, stress and diffusible hydrogen distribution in the reactor wall under service | | | | | Specimen | Rising or Holding load test conditions | |
| Operating stage | Temp. | Hydrogen pressure (Rising circ. stress) | Diffusible hydrogen | Factor | Hydrogen Pre-charge | Load & Environment | Temp. |
| Startup | 12°C ↓ 425°C* | 0MPa (0MPa) ↓ 17.13MPa (187MPa) | 0ppm ↓ 5.20ppm | HEAC | None | Rising Load under 20MPa H ₂ Gas | R.T. |
| | | IHAC + HEAC | | 450°C ×25MPa ×48h | 150°C | | |
| | 425°C* | 17.13MPa (187MPa) | 5.20ppm | IHAC + HEAC | 450°C ×25MPa ×48h | Holding Load under 20MPa H ₂ Gas | R.T. |
| | 425°C* ↓ 12°C | 0MPa** (187MPa) ↓ 0MPa** (194MPa) | 5.20ppm ↓ 0ppm | IHAC | 450°C ×25MPa ×48h | Rising Load under Air | 150°C R.T. |
| Notes) | | | | | | | |

* : There is no need to consider the possibility that creep may interact with the hydrogen assisted cracking (HAC) in the temperature range where the reactor is in service.

** : The supply of hydrogen gas to reactor is stopped during shutdown.

4.4 結言

高压容器として F22V 鋼鍛造製リアクターを対象に、そのスタートアップ、定常運転およびシャットダウンにおいて生じている壁中の HAC 影響因子である温度、応力、拡散性水素濃度の状態を数値解析によってシミュレートした。そして、リアクター運転の各ステージにおける HAC 抵抗を評価するため、壁中の HAC 影響因子の状態を模擬付与する試験法とその試験条件を検討した。本章で得られた結果を以下に要約する。

- (1) リアクターへの水素の供給が開始するスタートアップ時の壁中では、水素圧力により応力が上昇するとともに、室温から高温 (425 °C) への昇温により水素がチャージされるため、室温からの昇温を伴う漸増荷重条件下の HEAC とそれに重畳する高温 (425 °C) でのリアクター壁中の水素濃度 (5.20 mass ppm) による IHAC を模擬付与する試験が必要なことがわかった。
- (2) リアクター定常運転時の壁中では、スタートアップ後の長期間高水素圧力保持によ

る一定の高応力が負荷するとともに、高温（425 °C）により高水素濃度（5.20 mass ppm）の状態になっているため、スタートアップ時に発生した HEAC の水素環境と荷重の保持、それに重畠する高温（425 °C）でのリアクター壁中の水素濃度（5.20 mass ppm）による IHAC を模擬付与する試験が必要なことがわかった。

- (3) リアクターへの水素の供給が休止するシャットダウンの壁中では、高濃度の水素がチャージされた状態で応力が上昇するため、リアクター壁中に高温（425 °C）での水素濃度（5.20 mass ppm）がチャージされた状態での室温への降温を伴う漸増荷重条件下の IHAC を模擬付与する試験が必要なことがわかった。

第 5 章 高圧容器構造材料の溶接部の高温高圧水素供用中の水素助長割れ抵抗に及ぼす韌性の影響

5.1 緒言

第 4 章では、高圧容器（以下、“リアクター”と記述）として 2.25Cr-1Mo-V 鋼（F22V 鋼 : SA-336(M)-F22V）鍛造製リアクターを対象に、供用中の水素助長割れ（HAC : Hydrogen Assisted Cracking）抵抗を評価するための試験方法とその条件を明らかにした。これらの HAC 抵抗評価試験法を実機の供用適性評価に適用するには、リアクター溶接継手における供用中の HAC 発生抵抗に及ぼす製作段階での溶接金属の韌性の影響が課題となる。

本章では、リアクター製作段階での溶接金属のシャルピー衝撃特性の相違が、溶接継手の供用中の HAC 発生抵抗とその後の擬劈開亀裂進展速度、および水素脆性による安定亀裂進展から急速破壊への移行の可能性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。そこで、実機を模擬した 2 種類の韌性の異なる溶接試験板に対し、第 4 章で提案した試験手法に基づき供用条件下での水素助長割れ抵抗の評価試験を実施した。

5.2 リアクター製作段階でのシャルピー衝撃特性の模擬

5.2.1 実機リアクターシェル周溶接継手を模擬した溶接試験板の製作

リアクターの設計構造を構成するシェル、ヘッド、ノズルおよびフランジなどの耐圧部材の薄肉化設計⁽⁵⁻¹⁾を目的として、これらの母材には高強度 Cr-Mo 鋼が広く用いられている。一般的に、Cr-Mo 鋼母材の高強度化に伴い、その溶接継手の硬さは上昇する傾向にある。そのため、従来の 2.25Cr-1Mo 鋼（F22 鋼 : SA-336(M)-F22）よりも高い設計応力⁽⁵⁻¹⁾を採用できる F22V 鋼製リアクターの溶接継手設計では、予熱温度や溶接後熱処理（PWHT : Post Weld Heat Treatment）温度を F22 鋼よりも高めに設定し、低温割れ防止や再熱割れ防止（焼戻し過程でのバナジウム炭化物の析出による二次硬化の回避）とともに溶接熱影響部（HAZ : Heat Affected Zone）の硬さ低減を図っている⁽⁵⁻²⁾。したがって、F22V 鋼製リアクター製作における溶接施工では、F22 鋼と大きく変わることはないが、焼戻しパラメータの十分な検討、再熱割れや低温割れなどを考慮した熱管理がより重要なとなっている。

実機シェル周溶接継手には、狭開先形状且つ鍛造シェル余内部でのリップにより、高効率なタンデムサブマージ溶接を採用している⁽⁵⁻²⁾。本研究の溶接試験板（図 5.1）は、実機シェルと同じ調質条件、肉厚および開先形状とした、肉厚 250 mm および開先幅 27 mm の母材を用いて、実機リアクター製作時と同一の溶接施工条件（表 5.1）にて製作した⁽⁵⁻³⁾。ここで、リアクター製作仕様範囲内にて PWHT 温度を 705 °C と 680 °C（保持時間はいずれも 8 h）に変化させることで、溶接試験板にシャルピー衝撃特性が異なる溶接金属を模擬することとした。溶接試験板の板厚中心部の溶接金属の材料組成、お

より同位置から採取した丸棒引張試験片により取得した 2 種類の溶接金属の機械的特性をそれぞれ表 5.2 および表 5.3 に示す。PWHT 温度が 680 °C の溶接金属が 705 °C の溶接金属よりもやや高強度となっていることが確認された。

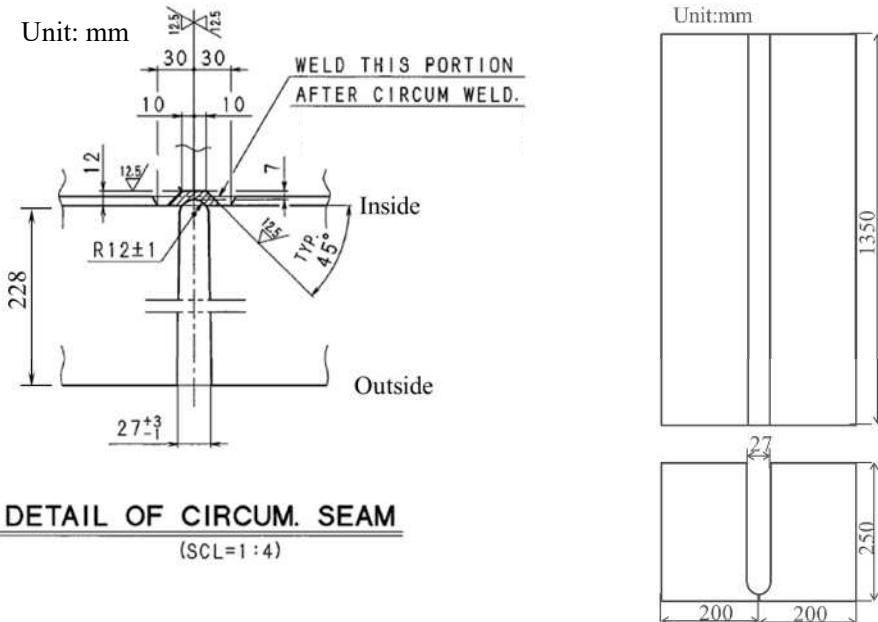


Fig.5.1 Reproduction of groove configuration of typical 2.25Cr-1Mo-V steel reactor shell ring girth weld joint (Left Fig.) on welding test plate (Right Fig.)

Table 5.1 Welding conditions for welding test plate⁽⁵⁻³⁾

| Specified welding conditions | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Welding process | Submerged Arc Welding (SAW) (Tandem) |
| Welding | US-521H (dia. 4.0 mm) |
| Flux | PF-500 |
| Current & Polar | AC |
| Amperage | 500-600 A |
| Voltage | 27-34 V |
| Speed | 600-700 mm/min |
| Position | Flat |
| Preheat | Min.177 °C |
| Interpass temperature | Max.250 °C |
| Dehydrogenation Heat Treatment (DHT) | 350 °C ± 50 °C for 2 hours |
| Post Weld Heat Treatment (PWHT) | 705 °C for 8 hours |

Table 5.2 Chemical composition in 1/2 thickness of 2.25Cr-1Mo-V steel welding test plate (mass%)⁽⁵⁻³⁾

| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Cu | Mo | V | Al |
|------------|-------|------------|------------|--------|--------|--------|--------|-------|----------|------|--------|
| Spec. | 0.05 | 0.05 | 0.50 | <0.010 | <0.010 | <0.20 | 2.00 | <0.15 | 0.90 | 0.20 | <0.010 |
| | - | - | - | | | | - | | - | - | |
| Weld metal | 0.09 | 0.13 | 1.07 | 0.004 | 0.0022 | 0.07 | 2.39 | 0.09 | 1.05 | 0.35 | 0.005 |
| | Nb | N (ppm) | O (ppm) | Ti | Sn | Sb | As | X-bar | J-factor | | |
| Spec. | 0.010 | - | - | <0.030 | <0.005 | <0.004 | <0.010 | <15 | - | | |
| | - | 0.040 | - | - | - | - | - | - | - | | |
| Weld metal | 0.013 | 85 | 348 | <0.005 | <0.003 | 0.0007 | 0.003 | 9 | 84 | | |

Notes)

* : X-bar = (10P+5Sb+4Sn+As)/100, ppm

** : J-factor = (Si+Mn)(P+Sn) × 10⁴, mass%

Table 5.3 Tensile test results of weld metal (GL. 30 mm, Dia 6.0 mm)⁽⁵⁻³⁾

| | 0.2% Yield stress [MPa] | Tensile strength [MPa] | Elongation [%] | Reduction of area [%] |
|--------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------|--------------------------|
| PWHT specification | 415-620 | 585-760 | >18 | >45 |
| 705 °C for 8 h | 600 | 701 | 22.8 | 71.9 |
| 680 °C for 8 h | 688 | 775 | 18.1 | 68.1 |

5.2.2 シャルピー衝撃特性

製作された両溶接試験板における溶接金属のシャルピー衝撃試験を実施した⁽⁵⁻³⁾。得られたシャルピー衝撃吸収エネルギーと延性破面率の温度依存性を図 5.2 に示す。

−29 °C におけるシャルピー衝撃吸収エネルギー (CVN : Charpy V-notch Impact Energy) は、 PWHT 温度を 705 °C とした場合には Ave.135.8 J / Min.125.5 J, また, 680 °C とした場合には Ave.74.7 J / Min.59.7 J である。いずれの場合であってもリアクター製作時の要求値 Ave.55 J / Min.48 J 以上⁽⁵⁻⁴⁾を満足している。また、破面遷移温度 (FATT : Fracture Appearance Transition Temperature) は、 PWHT 温度 705 °C および 680 °C でそれぞれ −42 °C および −16 °C である。このように、 PWHT 温度を変化させることで、 FATT にして約 25 °C 異なる 2 種類の溶接継手を準備した。

一方、多層溶接金属部の位置による韌性の違いを把握するため、シャルピー衝撃試験片のノッチ位置を溶接金属幅 W の W/2 とした場合および W/4 とした場合の 20 °C での試験結果を、図 5.2 に中実、中空としてそれぞれプロットして比較した⁽⁵⁻³⁾。 PWHT 温度 705 °C の溶接継手では W/2 で Ave.167.4 J / Min.166.1 J および延性破面率は 100%, W/4 で Ave.160.3 J / Min.154.2 J および延性破面率の平均値は 90% であり、位置によって韌性に大きな違いはない。一方、 PWHT 温度 680 °C の溶接継手では W/2 で Ave.119.6 J / Min.108.8 J および延性破面率の平均値は 85%, W/4 で Ave.107.9 J / Min.87.5 J および延性破面率の平均値は 68% であり、 W/4 の韌性は W/2 に比べて低い。

後述する水素助長割れ抵抗評価試験に用いる標準の破壊韌性試験片である 1T-C(T) 試験片は、溶接試験板の板厚中央部より採取することとし (図 5.3)⁽⁵⁻³⁾、図 5.4 に示すように、 705 °C で 8 h の PWHT を施した溶接継手の W/2 位置に予亀裂を導入した試験片を高韌性材、また、 680 °C で 8 h の PWHT を施した溶接継手の W/4 位置に予亀裂を導入した試験片を低韌性材とした。

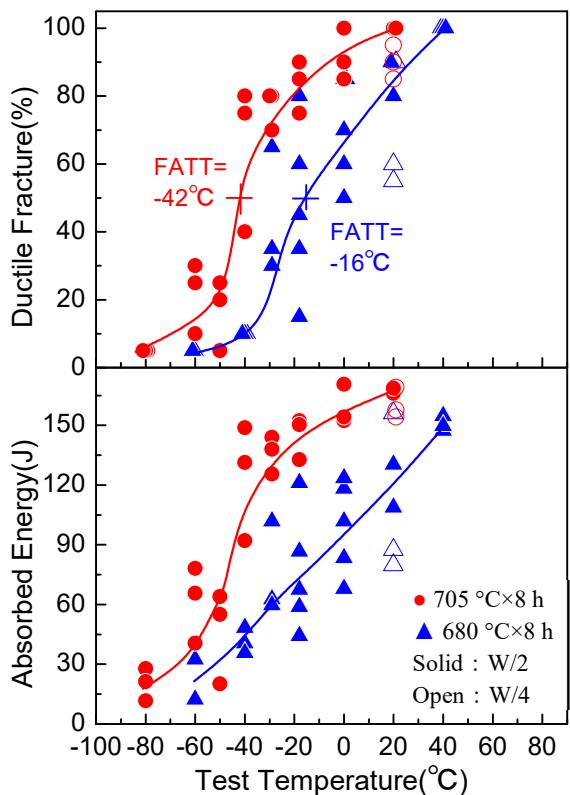


Fig.5.2 Temperature dependence of Charpy absorbed energy and ductile fracture of weld metals in weld test plates with PWHT temperature changed to 705 °C and 680 °C (holding time was 8 h for both) within the reactor fabricating specification (2 mm V notch)⁽⁵⁻³⁾

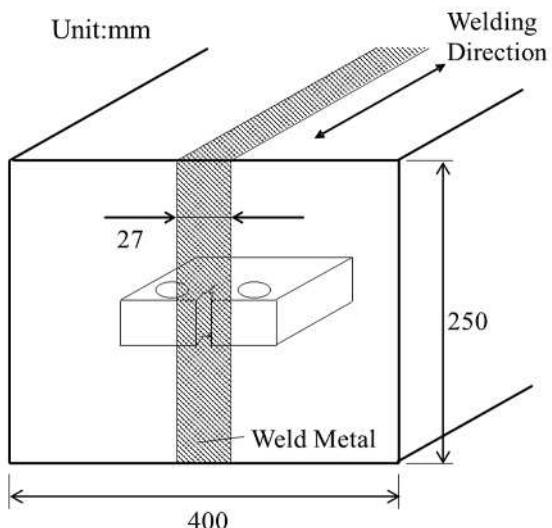


Fig.5.3 Schematic illustration of specimen location⁽⁵⁻³⁾

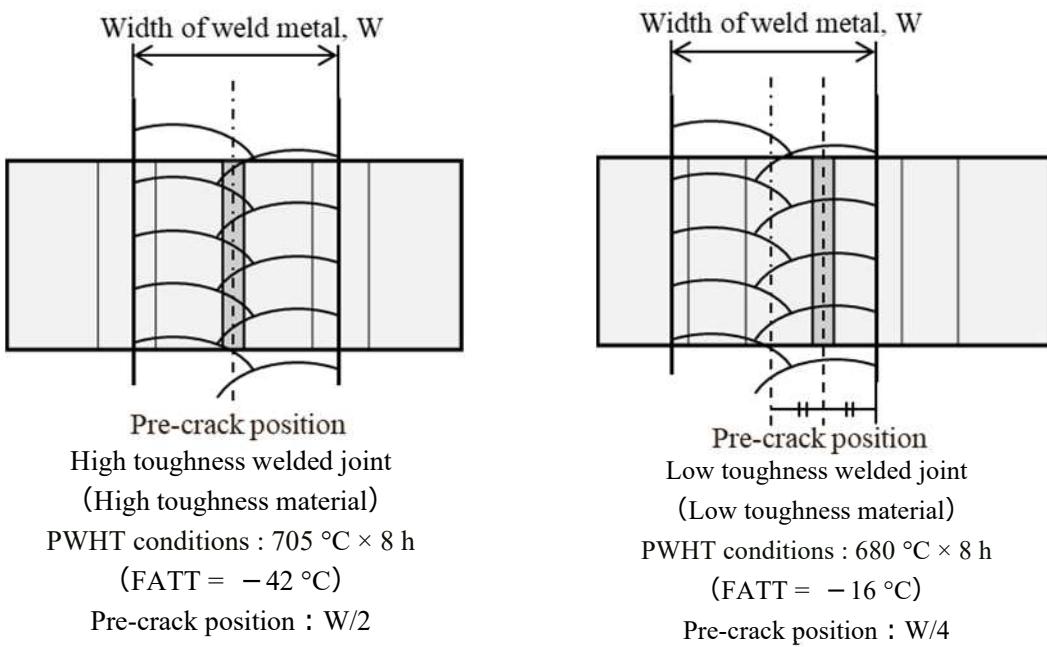


Fig.5.4 Schematic illustrations of High toughness welded joint (High toughness material) and Low toughness welded joint (Low toughness material)

5.3 リアクター溶接継手の供用中の水素助長割れ発生抵抗

5.3.1 スタートアップ条件下での水素環境助長割れ発生抵抗

リアクタースタートアップ条件下での水素環境助長割れ（HEAC : Heat Environment Assisted Cracking）^(5-5,6)発生（Initiation）の下限界応力拡大係数 K_{IH} の温度依存性を、事前に水素チャージしていない 1T-C(T)試験片を用いて室温と 150 °C での 20 MPa 水素中ライジングロード試験により検討した。図 5.5 には高靱性試験片、図 5.6 には低靱性試験片の、試験温度を室温とした場合と 150 °C とした場合の 20 MPa 水素中での荷重-クロスヘッド変位曲線と、同一試験温度および同一荷重での参考（Reference）試験の荷重線変位との差をあわせて示した。また、本結果より計測された HEAC 発生限界荷重と K_{IH} を同図に示した。その結果、高靱性材の K_{IH} は、温度の高い 150 °C では 105.7 MPa√m、室温では 88.94 MPa√m と計測され、試験温度が高いほど K_{IH} の値は高くなる傾向が認められた。一方、低靱性材の K_{IH} は、温度の高い 150 °C では 110.1 MPa√m、室温では 67.87 MPa√m と計測され、試験温度が高いほど K_{IH} の値は高くなり、150 °C では高靱性材と同等の K_{IH} 値まで上昇する傾向が認められた。しかし、室温での K_{IH} の値は高靱性材と比較して 21.07 MPa√m 程低下しており、さらに荷重-クロスヘッド変位曲線では 5 % 非線形が生じる前に急速破壊を示し、この荷重漸増時に急速破壊を示した荷重から算定した K 値を水素中の破壊靱性値 K_{IC-H} と定義し、106.7 MPa√m と計測された。

図 5.7（室温）と図 5.8（150 °C）には、事前に水素チャージしていない 1T-C(T)試験片に対して、試験後に強制破断した破面を SEM で観察した結果を高靱性材と低靱性材で比較して示した。高靱性材のストレッチゾーン近傍の破面（初期の亀裂進展領域）では室温と 150 °C でやや異なっており、室温ではストレッチゾーン先端の僅かな範囲に擬劈開破面を呈しているのが認められるのに対し、より高温の 150 °C ではほぼ完全にディンプル破面を呈している。一方、室温での荷重漸増時に破壊に至った低靱性材では、高靱性材と比較してストレッチゾーンは小さく、またほぼ全面に擬劈開破面を呈しており、HAC 発生抵抗のみならずその後の進展抵抗も低下したことで 5 % 非線形が生じる前に急速破壊に至ったことが示唆された。それに対して、より高温の 150 °C では高靱性材と同様にほぼ完全にディンプル破面を呈している。このように、高・低靱性材のいずれにおいても室温から 150 °C への試験温度の上昇に伴い、破面は擬劈開破面からディンプル破面へ変化し、 K_{IH} の値は高くなる傾向が破面からも認められた。すなわち、HEAC 発生の下限界応力拡大係数 K_{IH} には靱性との関連があることが示唆された。

次に、リアクタースタートアップ条件下での HEAC に内在水素助長割れ（IHAC : Internal Hydrogen Assisted Cracking）^(5-5,6)が室温で重畠するか否か検討するため、事前に水素チャージした 1T-C(T)試験片を用いた室温での 20 MPa 水素中ライジングロード試験の結果と比較した。図 5.9 には高靱性試験片、図 5.10 には低靱性試験片の、事前に水素チャージしていない場合とした場合の室温での 20 MPa 水素中での荷重-クロスヘッド変位曲線と、同一荷重での参考試験の荷重線変位との差をあわせて示した。また、本

結果より計測された HEAC 発生限界荷重と K_{IH} を同図に示した。その結果、高靱性材の K_{IH} は、事前に水素チャージしていない場合では $88.94 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、事前に水素チャージした場合では $90.55 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ となり、試験片への事前の水素チャージ有り無しにより K_{IH} の値にほとんど差異がなかった。一方、低靱性材の K_{IH} は、事前に水素チャージしていない場合では $67.87 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、事前に水素チャージした場合では $86.19 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ となつた。さらに図 5.10 に示されるように、試験片への事前の水素チャージ有り無しにかかわらず、いずれも荷重-変位曲線では 5 % 非線形が生じる前に急速破壊を示しており、これらの荷重漸増時に急速破壊を示した荷重から算定した K 値 (K_{IC-H} の値) は、事前に水素チャージしていない場合では $102.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、事前に水素チャージした場合では $106.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ となつた。したがって、事前に水素チャージしていない試験片で得られた K_{IH} と K_{IC-H} の値は、事前に水素チャージした試験片で得られた値を下回ることが確認された。ただし、事前に水素チャージした 1T-C(T) 試験片の試験後の破面の残留水素濃度の分析値は、高靱性材では 11.8 mass ppm (図 5.9)、低靱性材ではおよび 9.60 mass ppm (図 5.10) であり、高温 (425 °C) でのリアクター壁中の水素濃度 (5.20 mass ppm) と同等以上の水素原子を鋼中に内在した状態で HEAC 抵抗評価試験が実施されたものと考えられる。ここに、これらの残留水素濃度は、第 3 章の予備検討と同様の試料形状、サイズおよび測定法にて、HEAC 抵抗評価試験後の試験片の破面から採取した試料で測定した値である。

図 5.11 には、事前に水素チャージした場合の試験片の破断後の疲労予亀裂前方の破面の様子を SEM で観察した結果を、高靱性材と低靱性材で比較して示した。試験片への事前の水素チャージ有り無しにかかわらず、いずれもストレッチゾーンの前方に擬劈開破面が観察され、20 MPa 水素中での荷重漸増による亀裂進展経路での水素脆性の影響が認められている。しかし、荷重漸増時に破壊に至らなかった高靱性材では、ディンプル破面が混在化し水素脆性への抵抗性が認められる。一方、荷重漸増時に急速破壊に至った低靱性材では、試験片への事前の水素チャージ有り無しにかかわらずストレッチゾーンは高靱性材と比較して小さく、またほぼ全面に擬劈開破面を呈しており、HAC 発生抵抗のみならずその後の進展抵抗も低下したことで 5 % 非線形が生じる前に急速破壊に至ったことが示唆される。したがって、リアクター製作段階での靱性の高低はスタートアップ時の HEAC 発生やその後の進展挙動に大きく影響を及ぼすことがわかった。

図 5.12 には、リアクタースタートアップ条件下の室温での HEAC 試験中において、試験片を事前に水素チャージしていない場合 ((a) 図) と水素チャージした場合 ((b) 図) の割れ発生に及ぼす水素の影響を模式的に比較して示した。高靱性材では試験片への事前の水素チャージによらず K_{IH} の値にほとんど差異が無かつたこと、また低靱性材では、事前に水素チャージしていない試験片で得られた K_{IH} の値が事前に水素チャージした試験片で得られた値を下回っていたことから、いずれの場合においても水素原子の吸着が活性化された新生面 (ストレッチゾーン) からの侵入水素が局所的に非常に高い水素濃

度をもたらしたことが支配的となり、内在水素 (IH) が重畠する前に HEAC が発生した⁽⁵⁻⁶⁾ものと考えられる。ここで、水素環境 (HE) では亀裂先端からの転位の発生⁽⁵⁻⁷⁾が容易になって、亀裂進展が活性化⁽⁵⁻⁸⁾することが報告されている。一方、バナジウム炭化物 (VC) は IH のトラップサイトであるが水素脆化をむしろ抑制して⁽⁵⁻⁹⁾割れ生成サイトにはならない⁽⁵⁻¹⁰⁾ため、IH が VC にトラップした状態では転位の運動速度が低下し、新生面の生成を抑制していると推察される。その結果、試験片を事前に水素チャージした場合 (IH+HE) と HE の場合で HAC の抵抗値 (K_{IH} と K_{IC-H} の値) が同等、もしくは IH+HE の場合のほうが HE の場合よりも K_{IH} と K_{IC-H} の値が高くなつたと考えられる。

さらに、リアクタースタートアップ条件下での HEAC に IHAC が 150 °C で重畠するか否か検討するため、事前に水素チャージした 1T-C(T) 試験片を用いた 150 °C での 20 MPa 水素中ライジングロード試験の結果と比較した。図 5.13 には高韌性試験片、図 5.14 には低韌性試験片の、事前に水素チャージしていない場合と水素チャージした場合の 150 °C での 20 MPa 水素中での荷重-クロスヘッド変位曲線と、同一荷重での参照試験の荷重線変位との差をあわせて示した。また、本結果より計測された HEAC 発生限界荷重と K_{IH} を同図に示した。その結果、高韌性材の K_{IH} は、事前に水素チャージしていない場合では 105.7 MPa \sqrt{m} 、事前に水素チャージした場合では 111.2 MPa \sqrt{m} となり、試験片への事前の水素チャージ有り無しにより K_{IH} の値にほとんど差異がなかった。一方、低韌性材の K_{IH} は、事前に水素チャージしていない場合では 110.1 MPa \sqrt{m} 、事前に水素チャージした場合では 104.6 MPa \sqrt{m} となった。したがって、試験片への事前の水素チャージによらず、また高・低韌性材によらず、150 °C での K_{IH} の値はほとんど差異がないことがわかつた。またこれらは、室温で得られた K_{IH} の値よりも高いことがわかつた。よって、試験温度が 150 °C の場合においても室温の場合と同様に、事前に水素チャージした試験片の内在水素が、ストレッチゾーンにおいて外部から侵入した水素と重畠する前に、HEAC が発生したものと考えられる。ただし、事前に水素チャージした 1T-C(T) 試験片の試験後の破面の残留水素濃度の分析値は、高韌性材では 6.82 mass ppm (図 5.13)、低韌性材ではおよび 10.5 mass ppm (図 5.14) であり、高温 (425 °C) でのリアクター壁中の水素濃度 (5.20 mass ppm) と同等以上の水素原子を鋼中に内在した状態で HEAC 抵抗評価試験が実施されたものと考えられる。なお、これらの残留水素濃度は前述と同様の要領で測定した値である。

図 5.15 には、事前に水素チャージした 1T-C(T) 試験片に対して、試験後に強制破断した破面を SEM で観察した結果を、高韌性材と低韌性材で比較して示した。試験片への事前の水素チャージによらず、また高・低韌性材によらず、ストレッチゾーン前方の亀裂面は同等のディンプル破面を呈しており、150 °C では HEAC 抵抗に及ぼす 20 MPa 水素中での漸増荷重の影響が同等となることがわかつた。

以上の結果から、リアクタースタートアップ条件下での HEAC 発生の下限界応力拡大係数 K_{IH} の値は、試験温度が高いほど高くなる傾向があり、また、試験片への事前の

水素チャージによりほとんど差異は生じないことがわかった。

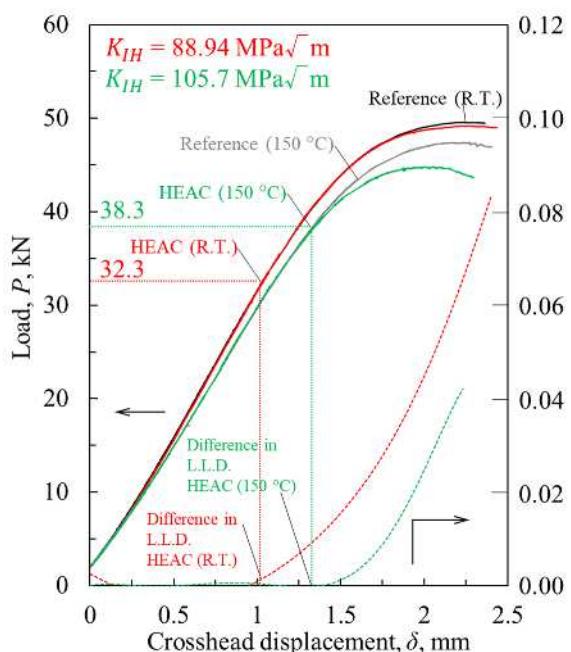


Fig.5.5 Comparison of results of HEAC resistance test at R.T. and 150 °C under startup conditions with non-hydrogen pre-charged specimen
(High toughness welded joint)

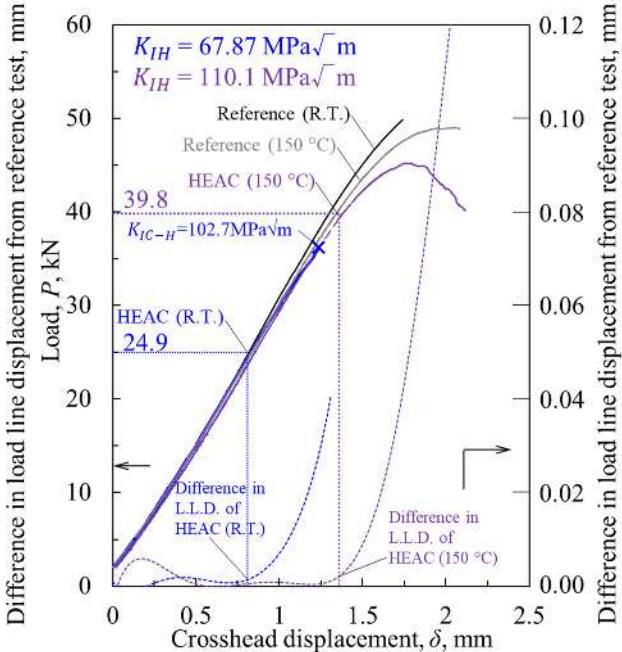


Fig.5.6 Comparison of results of HEAC resistance test at R.T. and 150 °C under startup conditions with non-hydrogen pre-charged specimen
(Low toughness welded joint)

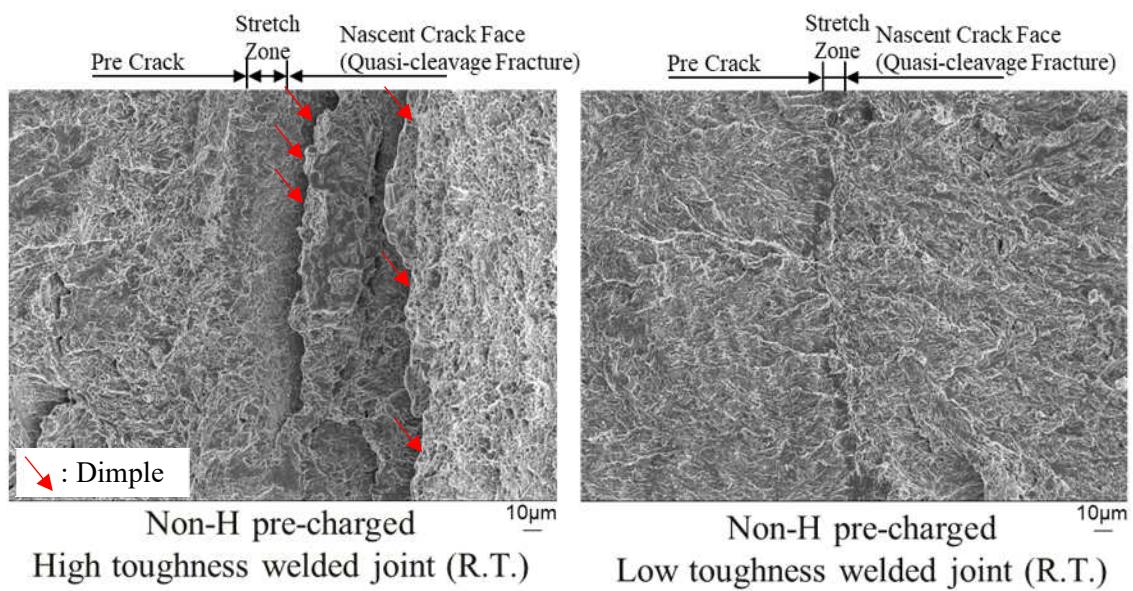


Fig.5.7 Comparison of SEM image of crack initiation mode after HEAC resistance test at R.T. under startup conditions with non-hydrogen pre-charged specimen for high and low toughness welded joint

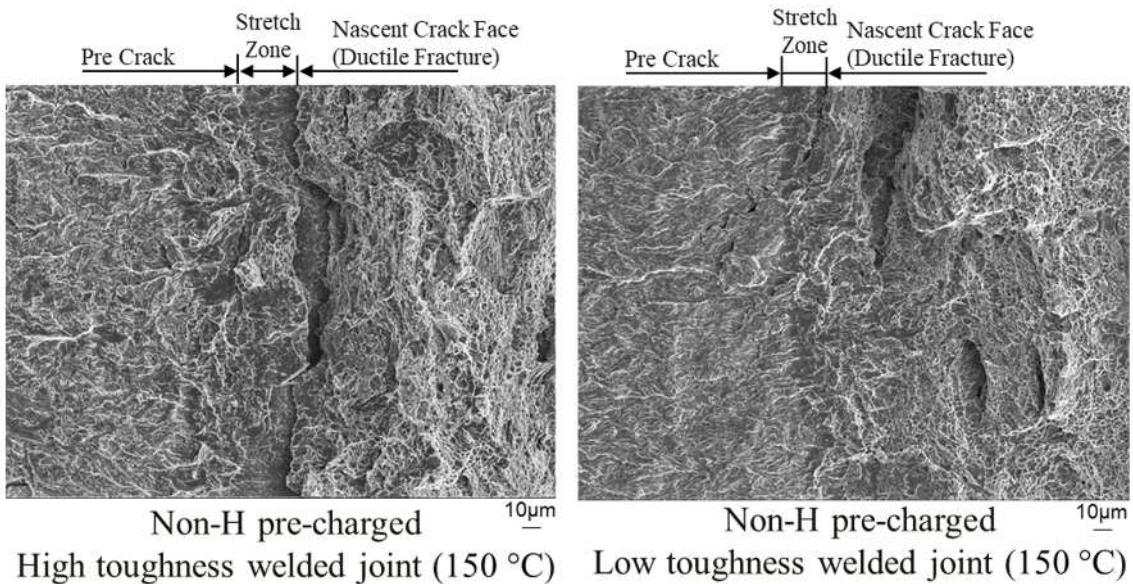


Fig.5.8 Comparison of SEM image of crack initiation mode after HEAC resistance test at 150 °C under startup conditions with non-hydrogen pre-charged specimen for high and low toughness welded joint

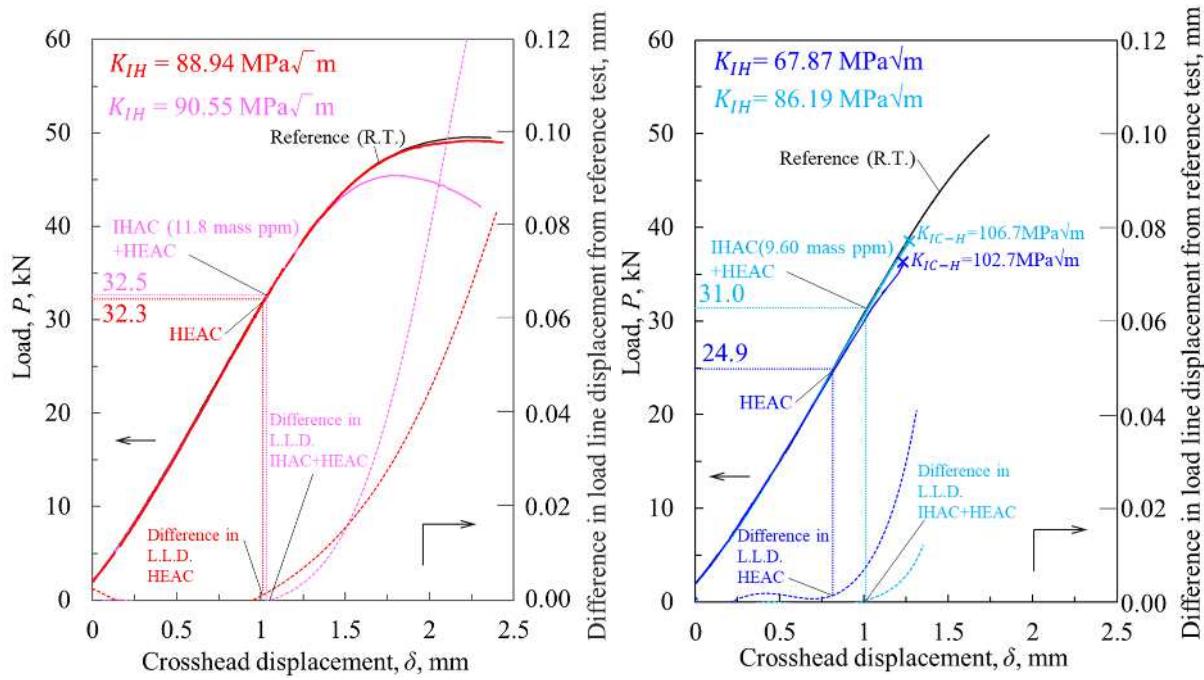


Fig.5.9 Comparison of results of HEAC resistance test at R.T. under startup conditions with hydrogen and non-hydrogen pre-charged specimen (High toughness welded joint)

Fig.5.10 Comparison of results of HEAC resistance test at R.T. under startup conditions with hydrogen and non-hydrogen pre-charged specimen (Low toughness welded joint)

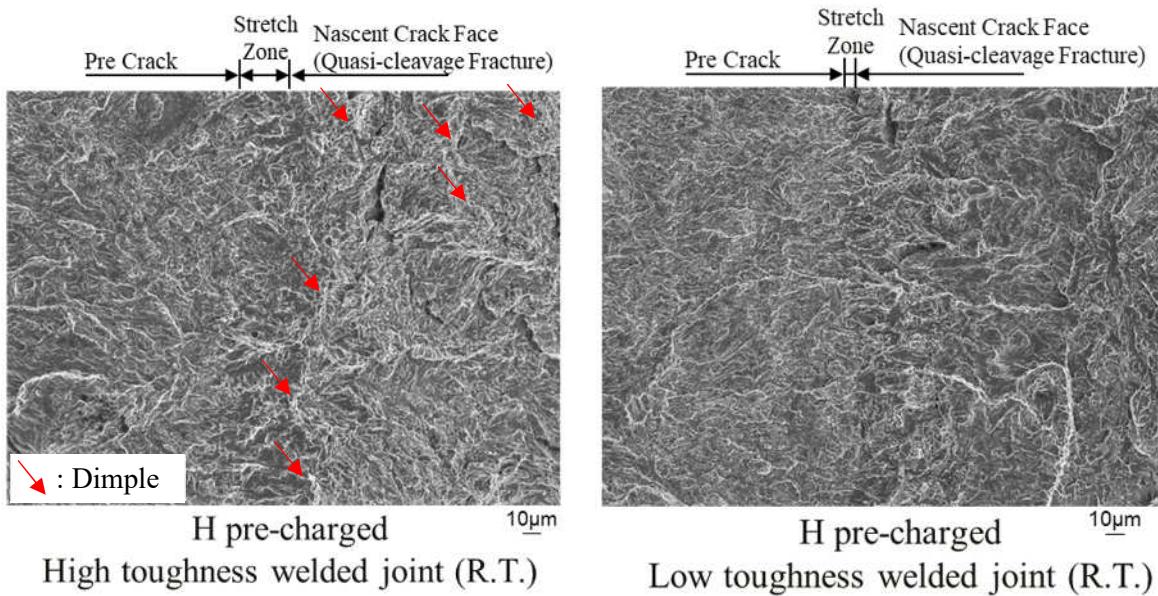
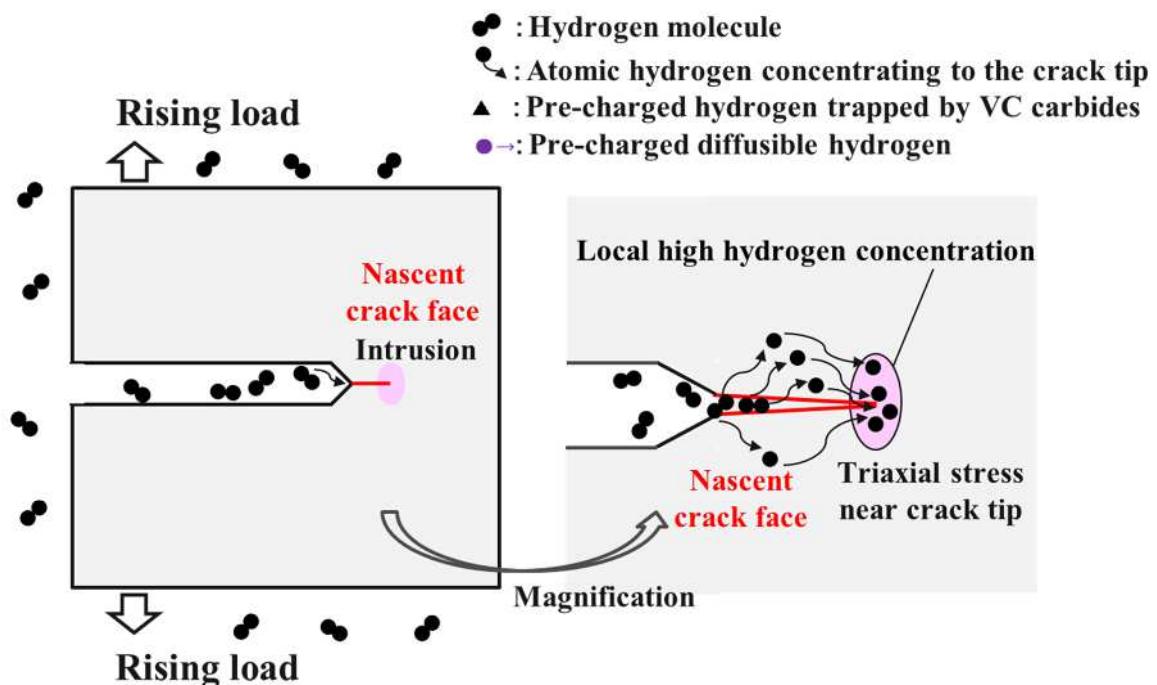
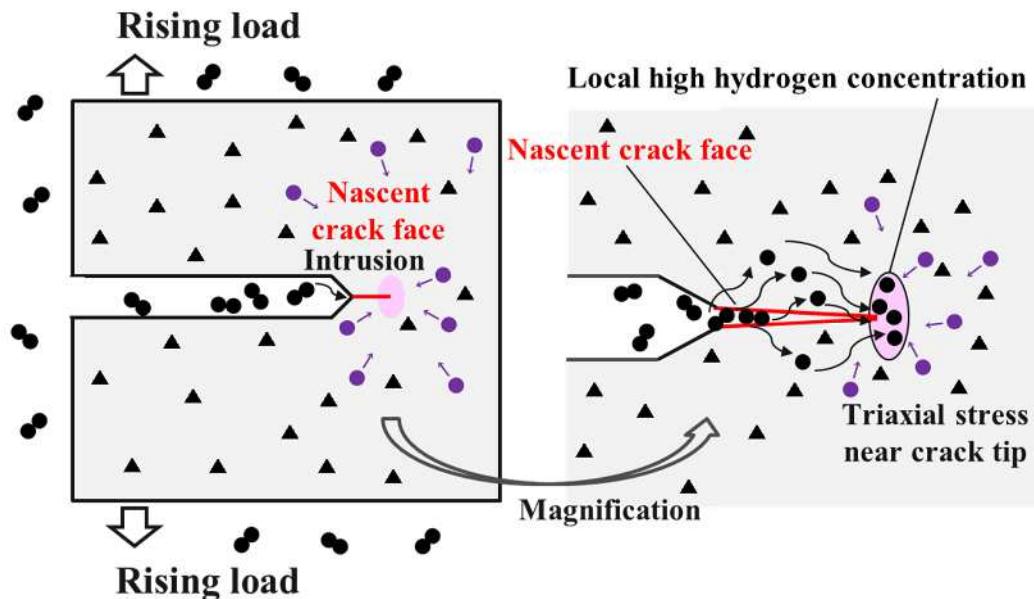


Fig.5.11 Comparison of SEM image of crack initiation mode after HEAC resistance test at R.T. under startup conditions with hydrogen pre-charged specimen for high and low toughness welded joint



(a) Non-hydrogen pre-charged specimen



(b) Hydrogen pre-charged specimen

Fig.5.12 Comparison of schematic diagrams of crack initiation during HEAC resistance test at R.T. under startup conditions with non-hydrogen and hydrogen pre-charged

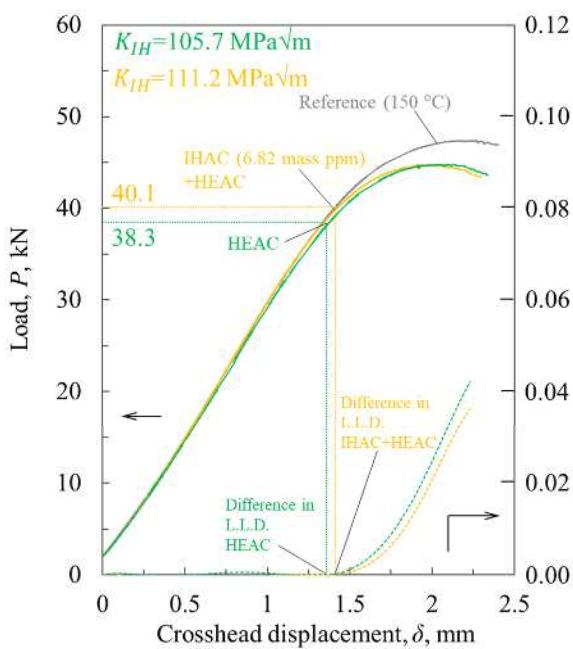


Fig.5.13 Comparison of results of HEAC resistance test at 150 °C under startup conditions with hydrogen and non-hydrogen pre-charged specimen
(High toughness welded joint)

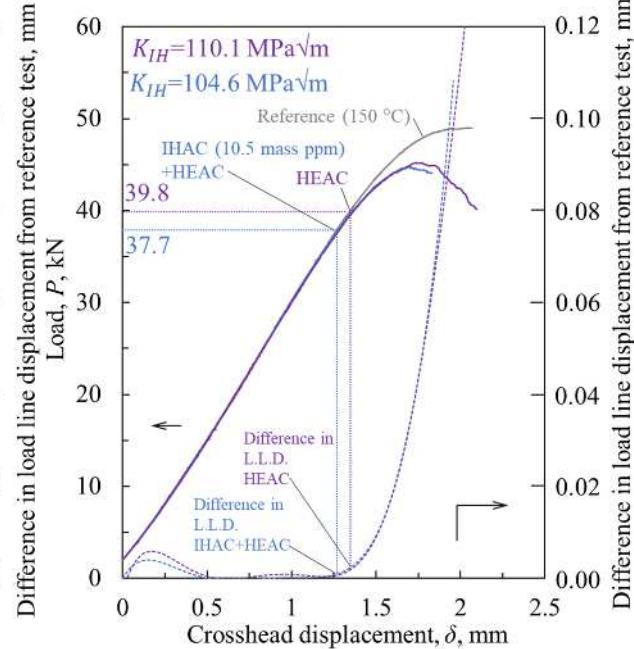


Fig.5.14 Comparison of results of HEAC resistance test at 150 °C under startup conditions with hydrogen and non-hydrogen pre-charged specimen
(Low toughness welded joint)

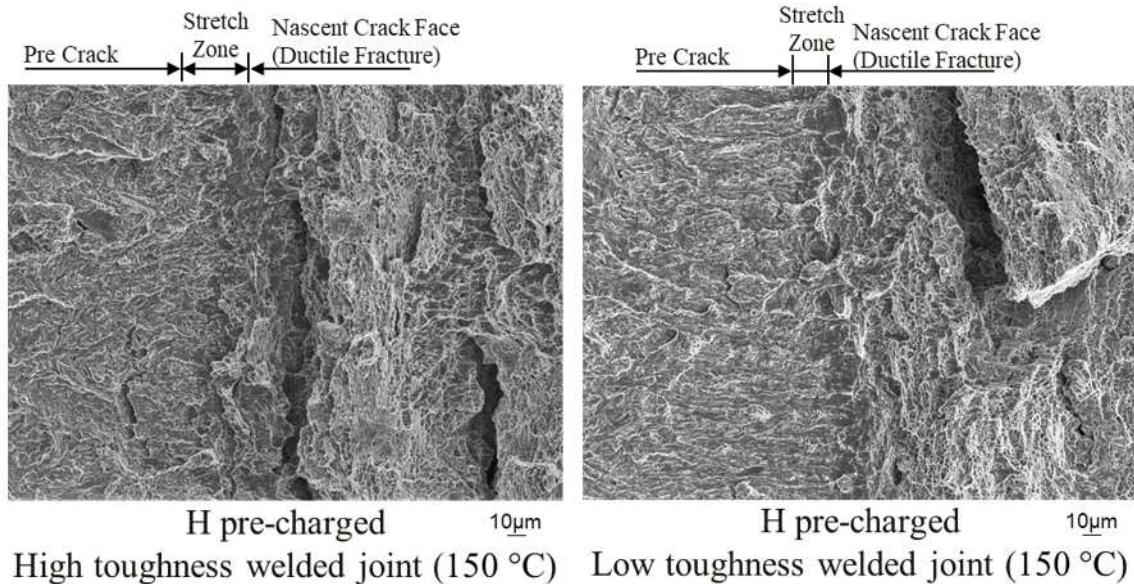


Fig.5.15 Comparison of SEM image of crack initiation mode after HEAC resistance test at 150 °C under startup conditions with hydrogen pre-charged specimen for high and low toughness welded joint

5.3.2 定常運転条件下での水素環境助長割れ発生抵抗

リアクター定常運転において、スタートアップ時に発生した HEAC が、長期間高水素圧力保持による一定の高応力と高温（425 °C）での壁中の水素濃度（5.20 mass ppm）に起因して進展するか否か検討した。事前に水素チャージした 1T-C(T)試験片を用いて室温での 20 MPa 水素中ライジングロード試験により HEAC 発生限界まで荷重を漸増させた後、その水素環境および荷重を保持するホールディングロード試験での K_{IH} に着目した。HEAC 発生限界までの荷重漸増と保持に対する荷重-荷重線変位曲線を図 5.16 に、荷重漸増後の 10 日間の荷重保持に対する荷重線変位の履歴を図 5.17 に示した。リアクタースタートアップ条件下での HEAC 抵抗評価試験で得られたデビエーションポイント (DP: Deviation Point) での荷重 P_{DP} まで漸増荷重を与えた後、10 日間にわたる保持荷重条件下で HEAC 発生後の進展が認められ (K_{IH} の値として、高靱性材に対して 90.44 MPa \sqrt{m} 、低靱性材に対して 82.28 MPa \sqrt{m})、 K_{IH} がスタートアップ条件下と同等になることが確認された (K_{IH} の値として、高靱性材に対して 90.55 MPa \sqrt{m} 、低靱性材に対して 86.19 MPa \sqrt{m})。その結果、リアクター定常運転条件下での HAC 発生抵抗はスタートアップ条件下でのそれと同等に評価できることがわかった。ここに、リアクタ一定常運転条件下での HEAC 抵抗評価試験において、リアクタ一定常運転時の長時間（17363 h）高温（425 °C）一定荷重（内圧 17.16 MPa）保持によるクリープが HAC 要因に重畠する可能性は考慮する必要はない⁽⁵⁻¹¹⁾。また、スタートアップ条件下での HEAC 抵抗評価試験で計測された K_{IH} 値は、試験温度が高いほど高くなる傾向が得られており、保持荷重条件下での HAC 抵抗を保守的に評価するため、試験温度を室温とした。加えて、高温（425 °C）でのリアクター壁中の水素濃度（5.20 mass ppm）と同等あるいは保守的な試験を実施するため、事前にオートクレーブ内（水素ガス純度 99.99999 %）でリアクター設計条件と同等の高温（450 °C）高圧（25 MPa）水素に 48 時間暴露し水素チャージした 1T-C(T)試験片を用いた。

次に、試験後の破面 SEM 像を基に荷重保持期間中に進展した擬劈開亀裂長さ a を測定した結果、荷重線変位増分 $\Delta\delta$ との相関が得られた（図 5.18）。そこで、荷重保持中の擬劈開亀裂進展における応力拡大係数 K の変化は亀裂長さ増分 Δa に依存することに着目し、図 5.18 の亀裂長さ増分 Δa と荷重線変位増分 $\Delta\delta$ の相関を基に荷重線変位 δ の履歴に対応した亀裂長さ a とその K 値の時刻歴応答を時間微分することにより、数値的に亀裂進展速度 da/dt と応力拡大係数の増加速度 \dot{K} 値を求めた。この亀裂進展速度 da/dt と応力拡大係数 K の関係にパリス則を適用し、それに与える応力拡大係数の増加速度 \dot{K} 値の影響を考慮して整理した⁽⁵⁻¹²⁾（図 5.19）。その結果、高靱性材に関して式 (5-1)、低靱性材に関して式 (5-2) として亀裂進展速度が表せ、亀裂進展速度は安定亀裂進展であっても靱性の高低に依存し、高靱性材では遅いことがわかった。図 5.20 には、事前に水素チャージした試験片を用いたホールディングロード試験中における HEAC 発生後の進展挙動を模式的に示した。新生面に水素環境から水素が侵入し亀裂先端近傍に非常に高

い水素濃度をもたらした結果⁽⁵⁻⁶⁾, 割れ(さらなる新生面)が生じた場合には、まずそこから水素が放出し、亀裂先端近傍の水素濃度は直ちに減少するものと考えられる。この現象(①亀裂先端近傍の水素濃度上昇→②さらなる新生面の発生→③発生直後の新生面からの水素の放出)における③から①までの期間が微視的なHEAC発生後の進展に対する潜伏期間と考えられ、それは図5.17における荷重線変位が横ばいとなる期間から推察される。

$$\frac{da}{dt} \Big|_{RT} = CK^n = 1.367 \times 10^{-300} \dot{K}^{-43.53} K^{(22.74 \log \dot{K} + 151.3)} \text{ (m/s)}$$

for $2.224 \times 10^{-7} \leq \dot{K} \leq 5.224 \times 10^{-7}$ (MPa $\sqrt{\text{m}}$ /s) 式(5-1)

$$\frac{da}{dt} \Big|_{RT} = CK^n = 2.855 \times 10^{238} \dot{K}^{44.01} K^{(-22.29 \log \dot{K} - 125.2)} \text{ (m/s)}$$

for $5.0 \times 10^{-8} \leq \dot{K} \leq 2.4 \times 10^{-6}$ (MPa $\sqrt{\text{m}}$ /s) 式(5-2)

ここで、図5.19より、 da/dt がプラトーに漸近する \dot{K} 値を、高靱性材では式(5-1)の適用範囲の下限、低靱性材では式(5-2)の適用範囲の上限とした。よって、高靱性材では \dot{K} 値が低い、すなわち水素環境の影響を強く受ける条件下⁽⁵⁻¹²⁾であっても、一定で最も低速となる擬劈開亀裂進展挙動が示された。一方、低靱性材では \dot{K} 値が高い、すなわち水素環境の影響を強く受けない条件下⁽⁵⁻¹²⁾であれば一定で中速の da/dt となるが、水素環境の影響を強く受ける(\dot{K} 値が低い)条件下であれば、 da/dt が K 値に依存する高速な擬劈開亀裂進展挙動となることが示された。

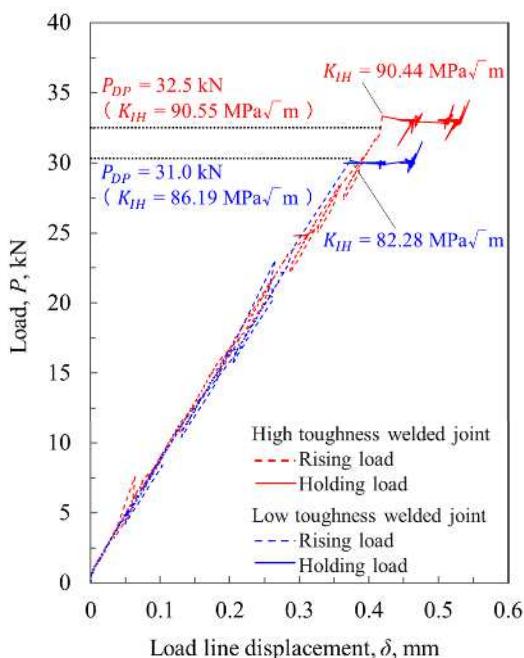


Fig.5.16 Comparison of results of HEAC resistance test under steady-state operating conditions with high and low toughness welded joint

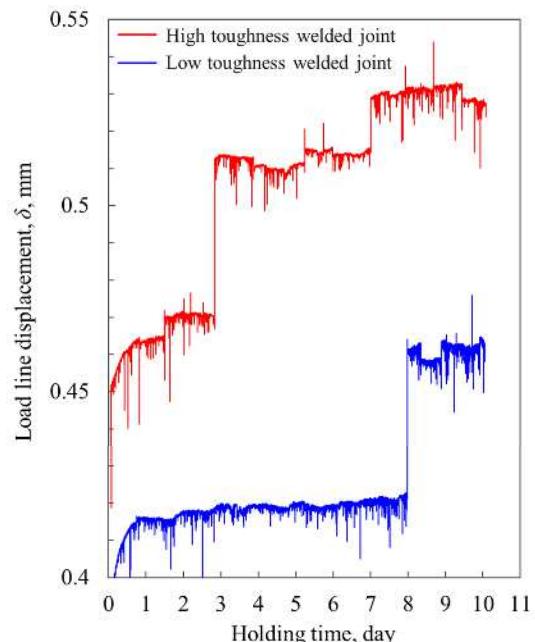


Fig.5.17 Comparison of load line displacement history during holding load test at the deviation point in HEAC resistance test under steady-state operating conditions with high and low toughness welded joint

- Example ① : $\Delta\delta = 134 \mu\text{m}$, $\Delta\alpha_{\text{ave}} = 101 \mu\text{m}$, $\Delta\alpha_{\text{max}} = 228 \mu\text{m}$
- ◇ Example ② : $\Delta\delta = 25.1 \mu\text{m}$, $\Delta\alpha_{\text{ave}} = 37.0 \mu\text{m}$, $\Delta\alpha_{\text{max}} = 48.3 \mu\text{m}$
- △ Example ③ : $\Delta\delta = 10.2 \mu\text{m}$, $\Delta\alpha_{\text{ave}} = 23.2 \mu\text{m}$, $\Delta\alpha_{\text{max}} = 69.0 \mu\text{m}$
- Example ④ : $\Delta\delta = 80.0 \mu\text{m}$, $\Delta\alpha_{\text{ave}} = 140 \mu\text{m}$, $\Delta\alpha_{\text{max}} = 238 \mu\text{m}$
- △ Example ⑤ : $\Delta\delta = 39.0 \mu\text{m}$, $\Delta\alpha_{\text{ave}} = 34.5 \mu\text{m}$, $\Delta\alpha_{\text{max}} = 60.0 \mu\text{m}$

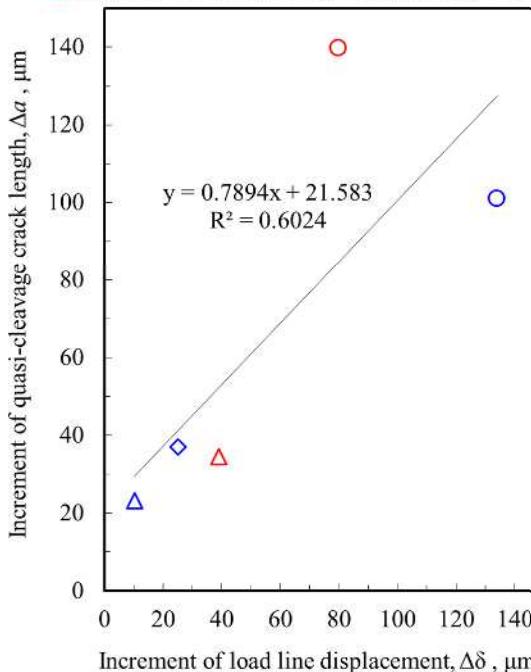


Fig.5.18 Correlation between increments of crack length and load line displacement during holding load test at the deviation point in HEAC resistance test under steady-state operating conditions

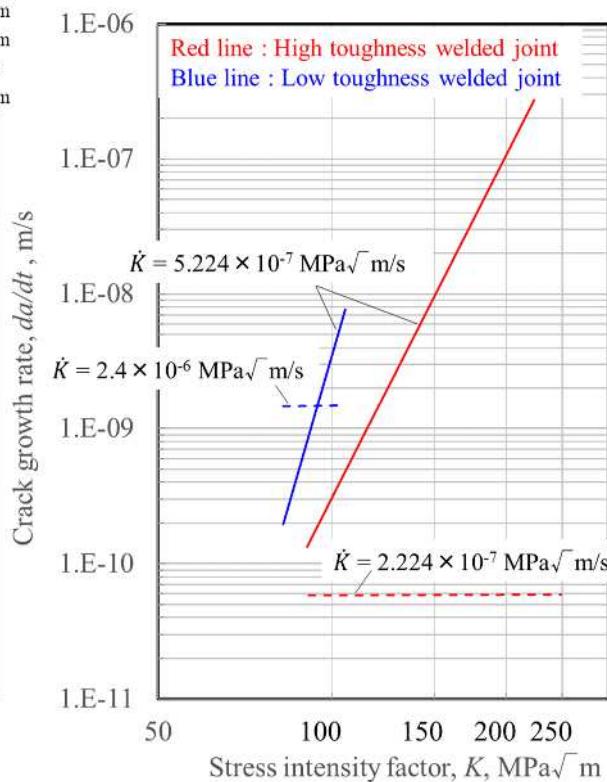


Fig.5.19 Comparison of quasi-cleavage crack growth rate models for high and low toughness welded joint

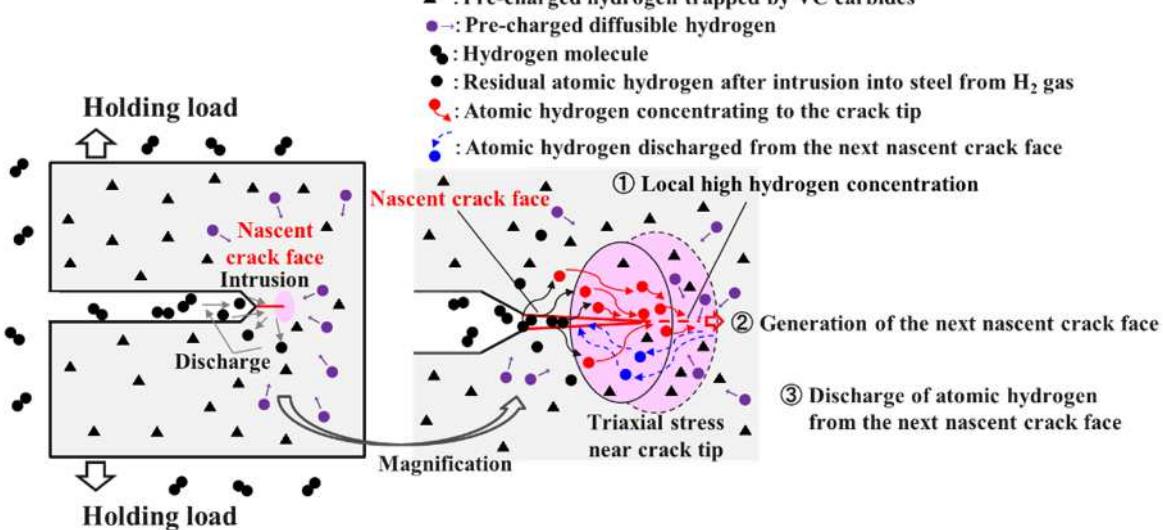


Fig.5.20 Schematic diagram of crack growth during HEAC test at R.T. under holding load with hydrogen pre-charged specimen

5.3.3 シャットダウン条件下での内在水素助長割れ発生抵抗

リアクターシャットダウン条件下での IHAC 発生の温度依存性を、事前に水素チャージした 1T-C(T)試験片を用いて、試験温度を室温と 150 °C とした大気中でのライジングロード試験により検討した。図 5.21 には事前に水素チャージした高韌性試験片、図 5.22 には事前に水素チャージした低韌性試験片の、大気中における 150 °C と室温での荷重-クロスヘッド変位曲線と、同一試験温度および同一荷重での参考試験の荷重線変位との差をあわせて示した。また、本結果より評価された IHAC 発生限界荷重と K_{IH} 、および試験後の破面における残留水素の分析値を同図にそれぞれ示した。その結果、高・低韌性試験片のいずれにおいても室温では IHAC 発生限界 (DP) は認められず、温度の高い 150 °C でのみ K_{IH} が計測され、高韌性材において 111.3 MPa \sqrt{m} 、低韌性材において 117.3 MPa \sqrt{m} であった。また、試験片の残留水素濃度はそれぞれ 6.66 mass ppm (図 5.21)、7.05 mass ppm (図 5.22) と分析され、高・低韌性材で試験片に同等の水素原子を内在した状態で K_{IH} の値に差異がほとんど生じていない。すなわち、リアクター製段階での韌性の高低は 150 °C でのシャットダウン時の IHAC 抵抗に影響を及ぼさないことがわかった。なお、室温での IHAC 試験後の高・低韌性試験片の試験片の残留水素濃度はそれぞれ 12.1 mass ppm (図 5.21)、9.77 mass ppm (図 5.22) と分析されており、いずれの場合においてもリアクターシャットダウン開始時の高温 (425 °C) での壁中の水素濃度 (5.20 mass ppm) を試験片に内在した状態で試験を実施できていることを確認している。ここに、これらの残留水素濃度は、スタートアップ条件下での HEAC 抵抗評価試験と同一の要領で、IHAC 抵抗評価試験後に強制破断した 1T-C(T)試験片の破面から試料を採取し、測定した値である。

図 5.23 には試験温度が 150 °C の場合の試験片、図 5.24 には試験温度が室温の場合の試験片を強制破断した後の疲労予亀裂前方の破面の様子を SEM 観察した結果を、高・低韌性試験片により比較して示した。いずれの場合においてもストレッチゾーン近傍の破面は高・低韌性材で差異はなく、ディンプル破面を呈することがわかった。図 5.25 には、150 °C での IHAC 抵抗評価試験中における割れ発生の模式図を示した。鋼中に既存の拡散性水素は、室温ではバナジウム炭化物とマトリックスの界面にトラップしていたが^(5-2,13)、より高温の 150 °C では再び拡散することで亀裂先端近傍に集積し、IHAC が発生したと推察される。

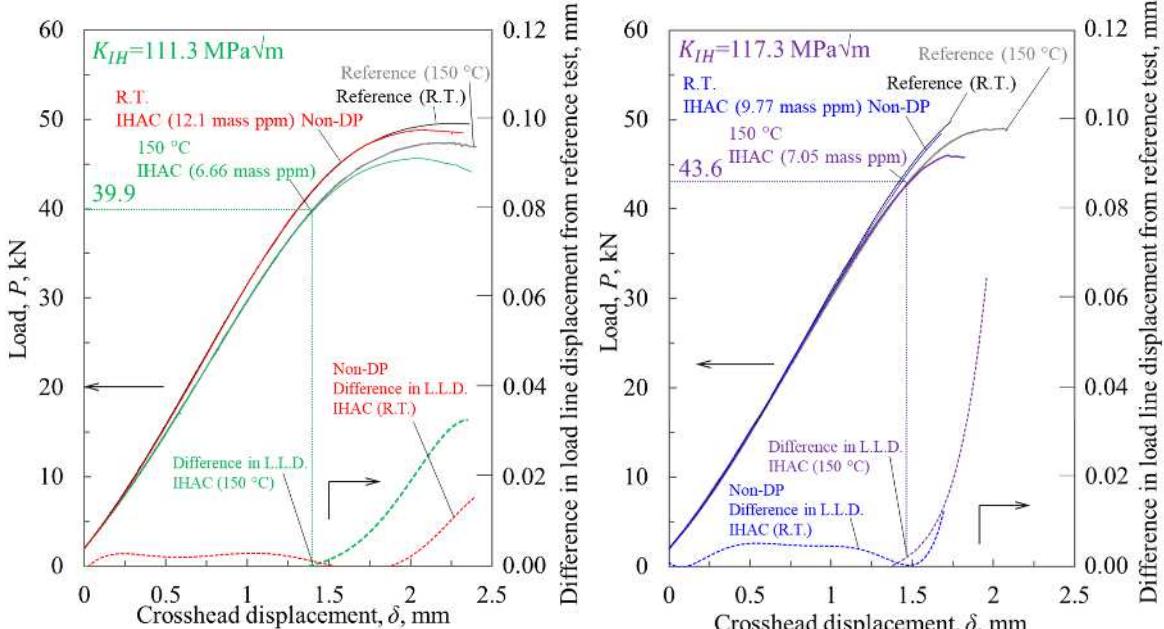


Fig.5.21 Comparison of results of IHAC resistance test at R.T. and 150 °C under shutdown conditions with hydrogen pre-charged specimen
(High toughness welded joint)

Fig.5.22 Comparison of results of IHAC resistance test at R.T. and 150 °C under shutdown conditions with hydrogen pre-charged specimen
(Low toughness welded joint)

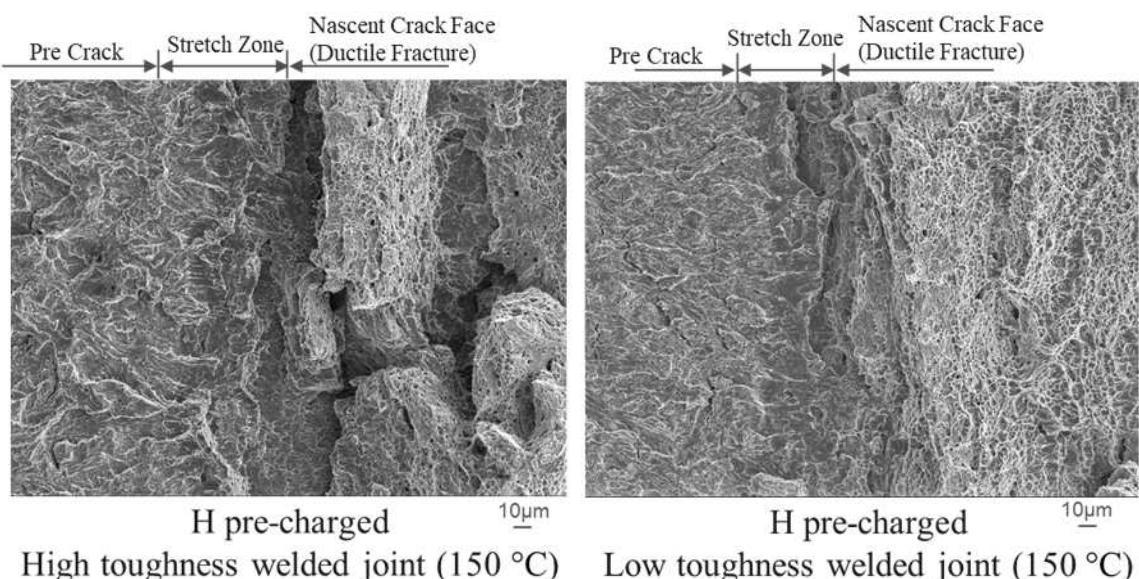


Fig.5.23 Comparison of SEM image of crack initiation mode after IHAC resistance test at 150 °C under shutdown conditions with hydrogen pre-charged specimen for high and low toughness welded joint

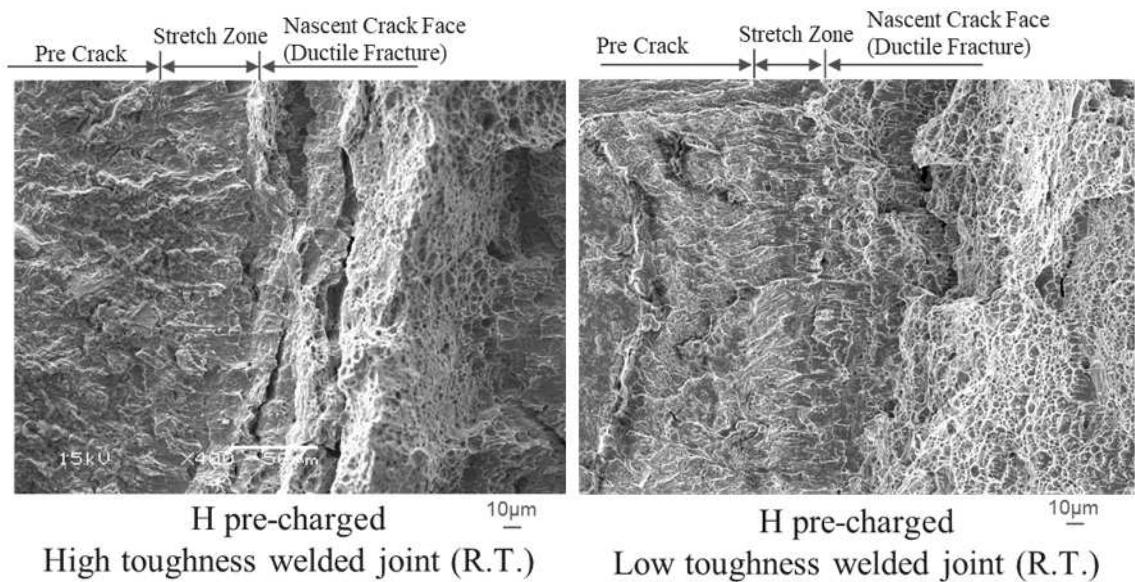


Fig.5.24 Comparison of SEM image of crack initiation mode after IHAC resistance test at R.T. under shutdown conditions with hydrogen pre-charged specimen for high and low toughness welded joint

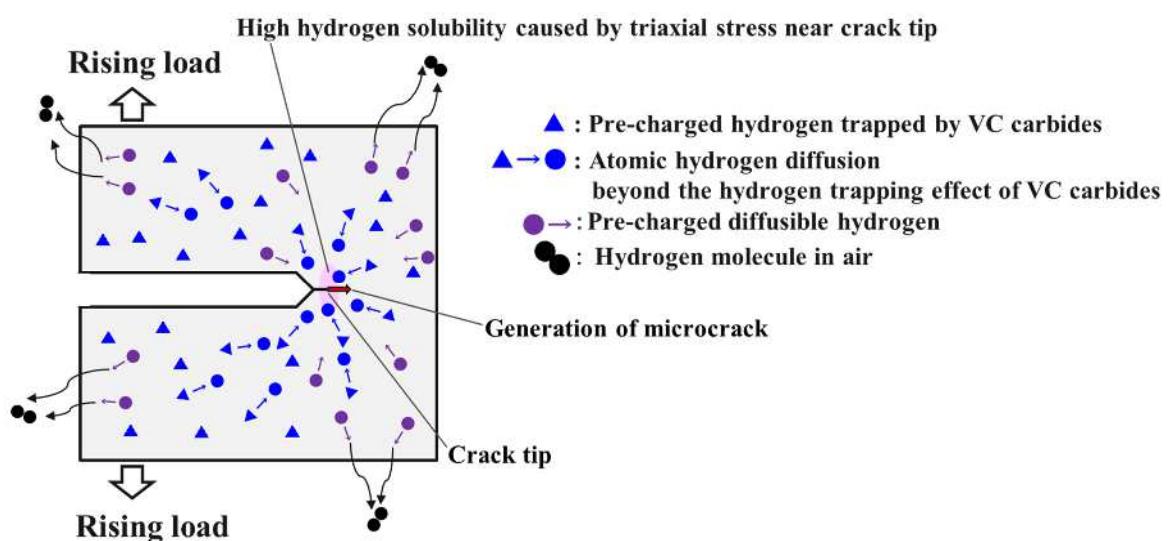


Fig.5.25 Schematic diagram of crack initiation during IHAC resistance test at 150 °C under shutdown conditions

5.3.4 リアクターの最低加圧温度の設定のための水素助長割れ抵抗評価試験

リアクター運転の各ステージでの HAC 抵抗評価試験法と結果を表 5.4 にまとめて示した。リアクター一定常運転条件下での HEAC 抵抗評価試験では HEAC 発生限界までの荷重漸増と保持による HAC 発生と進展が認められ、その K_{IH} 値はスタートアップ条件下での HEAC 抵抗評価試験で計測された K_{IH} 値と同等になることが確認された。加えて、リアクターシャットダウン条件下での IHAC 抵抗評価試験では室温で K_{IH} 値は測定されず、また、150 °C で計測された K_{IH} 値は、スタートアップ条件下での HEAC 抵抗評価試験で計測された 150 °C での K_{IH} 値と同等以上であった。したがって、リアクター供用中の HAC の発生の可能性 ($K_I \geq K_{IH}$)、すなわち、それを防止するための最低加圧温度 (MPT : Minimum Pressurization Temperature)⁽⁵⁻¹⁴⁾を、スタートアップ条件下での HEAC 抵抗評価試験により評価できることがわかった。

Table 5.4 Results of hydrogen assisted crack resistance test for HAC Factor in each operating stage of reactor

| Hydrogen assisted crack resistance test methods and results | | | | | | | | | |
|---|-------------|---------------------|---|-------|--|------------------------------|---|------------------------------|--|
| HAC Factor in Operating stage | | Specimen | Rising or Holding load test conditions | | Hydrogen assisted crack initiation | | Crack growth rate shows rapid increase or fast fracture | | |
| Operating stage | Factor | Hydrogen Pre-charge | Load & Environment | Temp. | K_{IH} [MPa \sqrt{m}] (mass ppm)* | | K_{IC-H} [MPa \sqrt{m}] (mass ppm)* | | |
| | | | | | High toughness (FATT = -42°C) | Low toughness (FATT = -16°C) | High toughness (FATT = -42°C) | | |
| Startup | HEAC | None | Rising Load under 20MPa H ₂ Gas | R.T. | 88.94 93.69 | 67.87 70.95 | None None | 102.7 84.86 | |
| | | | | | 105.7 | 110.1 114.3 | None | None None | |
| | IHAC + HEAC | 450°C ×25MPa ×48h | | R.T. | 90.55 (11.8) 92.10 (9.93) | 82.07 (9.67) 86.19 (9.60) | None (11.8) None (9.93) | 105.1 (9.67) 106.7 (9.60) | |
| | | | | | 111.2 (6.82) | 104.6 (10.5) 107.0 (6.82) | None (6.82) | None (10.5) None (6.82) | |
| Steady -State | IHAC + HEAC | 450°C ×25MPa ×48h | Holding Load under 20MPa H ₂ Gas | R.T. | 90.44 (-) 91.14 (-) | 82.28 (-) 83.09 (-) | None (-) None (-) | None (-) None (-) | |
| Shutdown | IHAC | 450°C ×25MPa ×48h | Rising Load under Air | 150°C | 111.3 (6.66) None (8.69) | 117.3 (7.05) 129.7 (8.26) | None (6.66) None (8.69) | None (7.05) None (8.26) | |
| | | | | R.T. | None (12.1) None (10.1) | None (9.04) None (9.77) | None (12.1) None (10.1) | None (9.04) None (9.77) | |

Notes)

* : Residual hydrogen content on the fractured surface of hydrogen pre-charged specimen after rising load test

5.3.5 リアクター製作段階でのシャルピー衝撃特性と供用中の水素助長割れ発生抵抗の関係

リアクター製作段階でのシャルピー衝撃特性と供用中の HAC 発生抵抗の関係を検討するため、図 5.26 には、HAC 抵抗評価試験温度から高・低靱性材の FATT を減じた温度である Excess temperature⁽⁵⁻¹⁵⁾に対して、 K_{IH} をプロットしたグラフを示した。Excess temperature の低温域では、Excess temperature が高くなるほど K_{IH} が高くなる傾向が見受けられ、靱性の影響として整理される。一方、高温域では、Excess temperature によらず K_{IH} はほぼ一定となった。これは、高・低靱性材とともに 150 °C ではシャルピー遷移曲線の上部棚域にあるためと考えられる。なお、同図の IHAC+HEAC は、事前に水素チャージした 1T-C(T) 試験片を用いた HEAC 抵抗評価試験を表している。

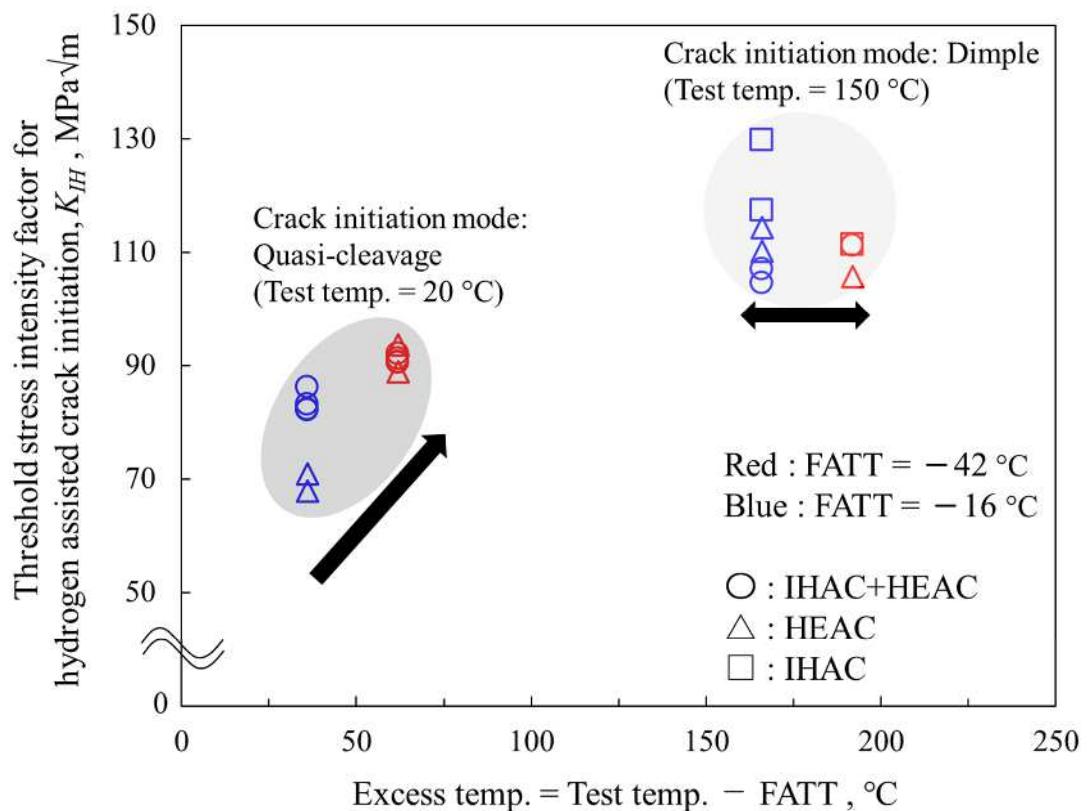


Fig.5.26 Relationship between threshold stress intensity factor for hydrogen assisted crack initiation K_{IH} and fracture appearance transition temperature FATT in Charpy impact test

5.4 結言

高圧容器として F22V 鋼鍛造製リアクターを対象に、製作段階での溶接金属のシャルピー衝撃特性の相違が、溶接継手の供用中の HAC 発生抵抗とその後の擬劈開亀裂進展速度、水素脆性による安定亀裂進展から急速破壊への移行の可能性に及ぼす影響を評価するため、実機を模擬した 2 種類の韌性の異なる溶接試験板を用いた供用条件下での水素助長割れ抵抗評価試験を実施した。本章で得られた結果を以下に要約する。

- (1) 室温でのリアクタースタートアップ条件下の HEAC 発生抵抗は、製作段階での韌性の高低に強く影響を受けることがわかった。さらに、高・低韌性材のいずれにおいても、20 MPa 水素圧力下での荷重漸増による亀裂進展経路に擬劈開破面が観察されたが、低韌性材ではストレッチゾーンは小さく、またほぼ全面に擬劈開破面を呈しており、HEAC 発生抵抗のみならずその後の進展抵抗も低下したこと、荷重-変位曲線に 5 % 非線形が生じる前に急速破壊に至ったことが示唆される。
- (2) 試験片への事前の水素チャージにより、室温でのリアクタースタートアップ条件下の HEAC 発生抵抗に差異はほとんど生じておらず、水素原子の吸着が活性化された新生面（ストレッチゾーン）からの侵入水素が局所的に非常に高い水素濃度をもたらしたことが支配的となり、内在水素が重畠する前に HEAC が発生したものと考えられる。
- (3) 150 °C でのリアクタースタートアップ条件下の HEAC 発生抵抗は、試験片への事前の水素チャージによらず、また高・低韌性材によらず、ストレッチゾーン前方の亀裂面は同等のディンプル破面を呈しており、150 °C では HEAC 抵抗に及ぼす 20 MPa 水素中での漸増荷重すなわち水素脆性の影響が同等となることがわかった。
- (4) リアクター一定常運転条件下の HEAC 抵抗評価試験では、高・低韌性材のいずれも保持日数の経過に伴って断続的に変位が増加し、荷重保持期間中に亀裂が進展していくことが示唆された。試験後の破面 SEM 像を基に荷重保持期間中に進展した擬劈開亀裂長さを測定し荷重線変位増分との関係を求めた結果、この擬劈開亀裂進展挙動を応力拡大係数 K と亀裂進展速度 da/dt の関係として整理することができ、亀裂進展速度は安定亀裂進展であっても韌性の高低に依存し、高韌性材では遅いことがわかった。
- (5) 150 °C でのリアクターシャットダウン条件下の IHAC 発生抵抗は、製作段階での韌性の高低に影響を受けないことがわかった。高・低韌性材とともに 150 °C ではシャルピー遷移曲線において完全に延性破壊となる上部棚領域となり、韌性レベルはほぼ同じであると予測される。そのため、結果として試験片に高温（425 °C）でのリアクター壁中の水素濃度（5.20 mass ppm）と同等以上の含有量の水素が内在した状態でディンプル破面を呈した IHAC 発生に対して、 K_{IH} 値は高・低韌性材の間でほぼ等しくなったことが示唆された。
- (6) スタートアップ条件下の HEAC 抵抗評価試験で計測された水素助長割れ発生の下

限界応力拡大係数 K_{IH} の値は最も低く、リアクター供用中の水素助長割れ発生の可能性($K_I \geq K_{IH}$)、すなわち、それを防止するためのリアクターの最低加圧温度(MPT)を、スタートアップ条件下の HEAC 抵抗評価試験により安全側に評価できることがわかった。

第6章 実機を想定した長期供用中の水素損傷を考慮した余寿命評価

6.1 緒言

第2章と第3章では、長期水素供用下の低圧・中圧容器構造材料の母材と溶接継手を対象に、実験的に再現された微視的組織の損傷の増加に伴う引張特性の経時劣化を水素侵食ひずみ速度として有限要素法（FEM: Finite Element Method）シミュレーションへ実装した。実機の余寿命評価においては、水素侵食の損傷とひずみの進行に及ぼす疲労の影響が課題となる。

第4章と第5章では、高圧容器として2.25Cr-1Mo-V鋼鍛造製リアクターを対象に、製作段階での溶接金属のシャルピー衝撃特性の相違が、溶接継手の供用中の水素助長割れ発生抵抗とその後の擬劈開亀裂進展速度、水素脆性による安定亀裂進展から急速破壊への移行の可能性に及ぼす影響を明らかにした。実機の余寿命評価においては、使用温度域での脆性破壊の回避が課題となる。

本章では、まず、1.25Cr-0.5Mo鋼製リアクターを対象として、母材1.25Cr-0.5Mo鋼板の不純物元素の含有量により生じる水素侵食寿命の差異を明らかにすることを目的とする。そこで、1990年代模擬鋼板製リアクターと1960年代模擬鋼板製リアクターを想定し、FEMシミュレーションにより定常運転と繰返し運転における水素侵食の余寿命評価を実施した。次に、2.25Cr-1Mo-V鋼鍛造製リアクターを対象として、製作段階での溶接金属のシャルピー衝撃特性の相違により生じる溶接継手の供用中の限界亀裂寸法の差異を明らかにすることを目的とする。そこで、水素助長割れ抵抗評価試験から得られた2種類の韌性の異なる破壊力学特性を、実機リアクターの供用条件を想定した亀裂進展解析へ適用した。その結果、リアクター溶接継手の韌性の相違により、室温での水素昇圧過程における水素環境助長割れ発生に対する限界亀裂寸法、繰返し運転中の水素環境助長割れ発生から不安定破壊もしくは急速破壊に至るまでの安定亀裂進展期間すなわち余寿命に対する限界亀裂寸法に差異が生じることがわかった。

6.2 低圧・中圧容器における水素侵食損傷の余寿命評価

6.2.1 長期定常運転と繰返し運転における水素侵食の損傷とひずみのシミュレーション

シミュレーションを実施するにあたり、第2章で構築した手法を用いて母材1.25Cr-0.5Mo鋼板の不純物元素Sb⁽⁶⁻¹⁾の含有量により、低クリープ脆化係数（CEF: Creep Embrittlement Factor）⁽⁶⁻²⁾とした1990年代模擬鋼板製リアクターと、高CEFとした1960年代模擬鋼板製リアクターを評価対象とした。それぞれのリアクターに対して、長期定常運転と繰返し運転において割れとして損傷が顕在化する部位と供用期間を解析するため、第3章で構築したサブルーチン（図3.23）には、1990年代模擬鋼板製リアクターの母材と溶接継手として、FSb材の母材（表3.6）と溶接継手（表3.3）の初期水素侵食ひずみ速度水素 $\dot{\varepsilon}_{h0}$ のカーブフィッティングパラメータ $A_0 \sim A_4$ と水素侵食ひずみ速度加

速因子 Ω のカーブフィッティングパラメータ $B_0 \sim B_4$ をそれぞれ入力し、Omega^(6-3,4)水素侵食特性を与えた。一方、1960年代模擬鋼板製リアクターの母材と溶接継手には、前述と同じ要領で15Sb材のOmega水素侵食特性を与えた。

対象とするリアクターの設計仕様、解析モデルと適用した材料物性値、スタートアップからシャットダウンまでの内部流体温度と内圧の時間変化を、それぞれ表6.1、図6.1と表6.2、図6.2に示した。図6.2の内部流体温度の時間変化をリアクター内のプロセス流体の温度として、リアクター内面に境界条件を与えた非定常熱伝導解析により壁中の温度分布を求めた後、この温度分布を熱荷重として構造解析を実施することで熱応力分布を求めた。さらに、この熱応力分布に、図6.2の内圧の時間変化を荷重条件としてリアクター内面に与えた構造解析を実施し、運転温度による熱応力（二次応力）と運転圧力による応力（一次応力）の和であるリアクター供用中の肉厚にわたる応力分布を求めた。このリアクター壁中の温度場と応力場をサブルーチン（図3.23）へ受け渡すことで、水素侵食の損傷 $D_h(t)$ とひずみ $\varepsilon_h(t)$ の累積を計算した。長期定常運転においては、内部流体温度を設計温度427°C、内圧を設計圧力10.93 MPaとして、最大30年(262800 h)保持した。繰返し運転においては、1サイクル当たりの運転期間を1年(8760 h)、運転温度を設計温度427°C、運転圧力を設計圧力10.93 MPaとして、最大30回繰り返した。

Table 6.1 Typical design specification of 1.25Cr-0.5M steel reactor

| | |
|------------------------------|---------------|
| Design Pressure | 10.93 MPa |
| Design Temperature | 427 °C |
| Operating Pressure | 10.93 MPa |
| Operating Temperature | 427 °C |
| Operating duration per cycle | 1 years/cycle |
| Startup duration | 100 h |
| Steady-state duration | 17363 h |
| Shutdown duration | 57 h |

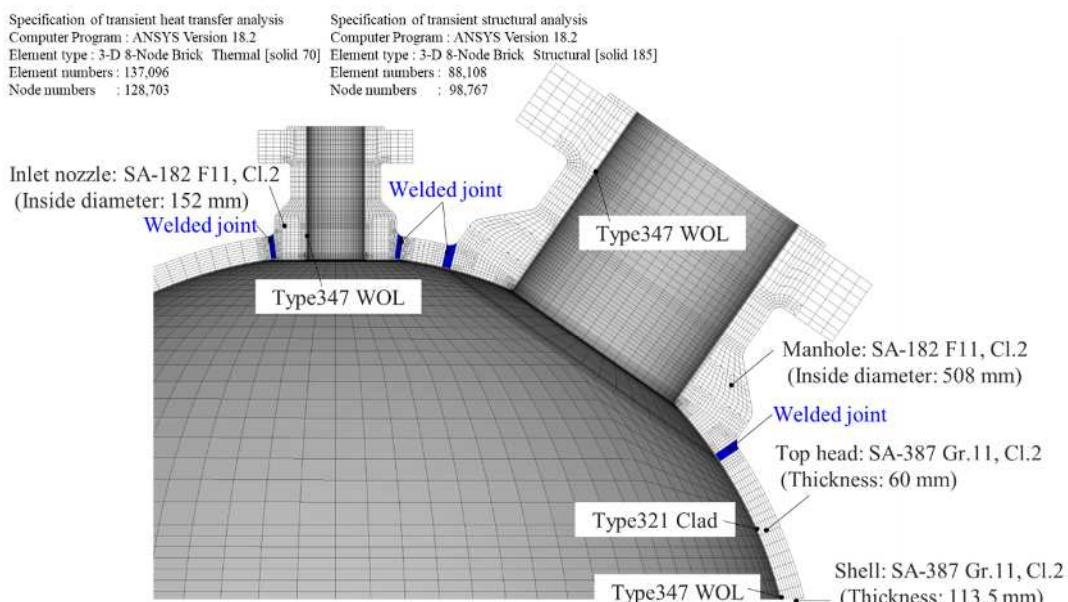


Fig.6.1 Analysis model and specification of 1.25Cr-0.5Mo steel reactor under consideration
122

Table 6.2 Material properties applied to the analysis

| | | |
|---|--|-------------------------------|
| Materials | Shell, Top head : SA-387 Gr.11, Cl.2 Manhole, Inlet nozzle : SA-182 F11, Cl.2 | WOL: Type347 Clad: Type321 |
| Tensile strength [MPa] | Table U* | |
| Yield strength [MPa] | Table Y-1* | |
| Modulus of elasticity [$\times 10^3$ MPa] | Table TM-1, Group C* | Table TM-1, Group G* |
| Thermal expansion [$\times 10^{-6}$ /°C] | Table TE-1, Group 1* | Table TE-1, Group 3* |
| Thermal conductivity [W/(m·°C)] | Table TCD, Group C* | Table TCD, Group K* |
| Specific heat [kJ/(kg·°C)] | | |
| Density [kg/m ³] | Table PRD* | |
| Poisson's ratio | | |

Notes)

* : ASME BPVC.II.D.M-2021

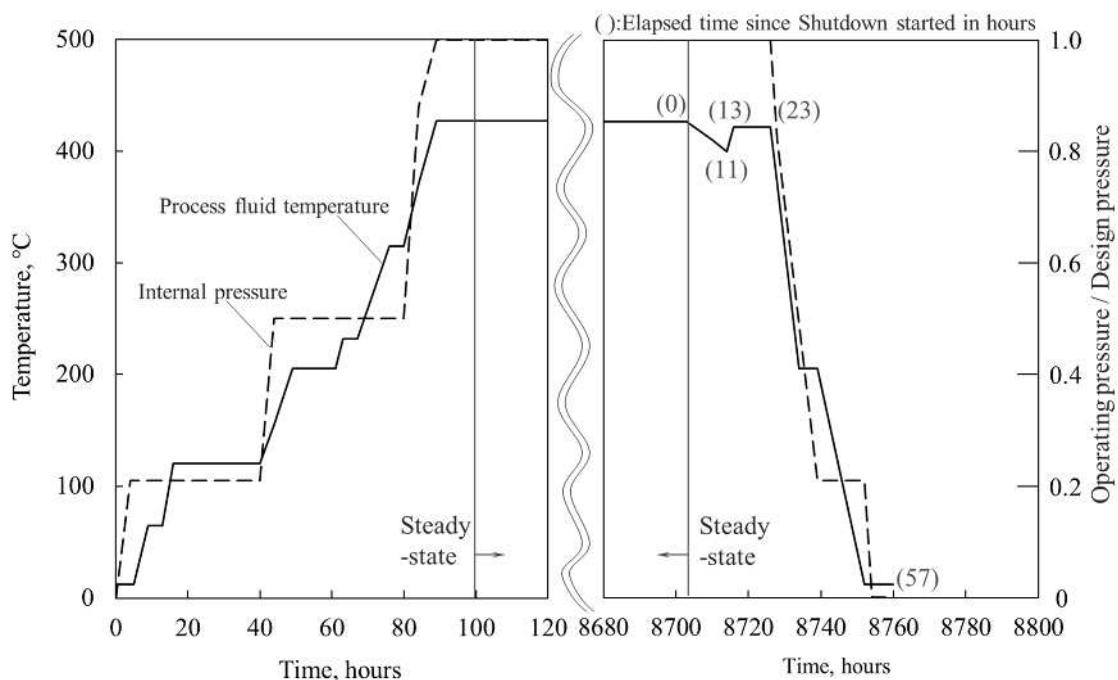


Fig.6.2 Process fluid temperature and internal pressure versus time from startup to shutdown for 1.25Cr-0.5Mo steel reactor under consideration

6.2.2 水素侵食の損傷とひずみの累積に及ぼす疲労の影響

1990 年代模擬鋼板 (FSb 材) 製リアクターのトップヘッドにおいて累積する水素侵食の損傷 $D_h(t)$ とひずみ $\varepsilon_h(t)$ を、30 年間の定常運転と 30 年間に 30 回の繰返し運転で比較検証した。図 6.3 には水素侵食損傷 $D_h(t)$ 、図 6.4 には水素侵食ひずみ $\varepsilon_h(t)$ の分布を示した。いずれの運転においても水素侵食損傷 $D_h(t)$ は、インレットノズル溶接継手の熱影響部 (HAZ : Heat Affected Zone) に相当するポイントで最大値を示し、それに隣接するヘッド鋼板で母材における最大値を示した。また、インレットとマンホールの両ノズル溶接継手に隣接するヘッド鋼板において高水素侵食ひずみ $\varepsilon_h(t)$ 分布となるのが確認された。図 6.5 と図 6.6 には、図 6.3 において溶接継手と母材で水素侵食損傷 $D_h(t)$ が最大値となったポイントでの、30 年間の定常運転と 30 年間に 30 回の繰返し運転における水素侵食損傷 $D_h(t)$ と水素侵食ひずみ $\varepsilon_h(t)$ の履歴をそれぞれ示した。その結果、実機リアクターにおける水素侵食の余寿命は、ひずみよりも損傷、すなわち、ベイナイト組織となる HAZ 粗粒域の粒界ミクロクラックの結晶粒界に沿った連結が支配的となることで溶接継手 HAZ の割れとして顕在化し、またそれは繰返し運転すなわち疲労の影響をほとんど受けずに進行することがわかった。

1960 年代模擬鋼板 (15Sb 材) 製リアクターのトップヘッドにおいて累積する水素侵食の損傷 $D_h(t)$ とひずみ $\varepsilon_h(t)$ を、5 年間の定常運転と 5 年間に 5 回の繰返し運転で比較検証した。ここに、両シミュレーションにおいて水素侵食損傷値が 5 年で 0.99 に達したため計算を打ち切った。図 6.7 には水素侵食損傷 $D_h(t)$ 、図 6.8 には水素侵食ひずみ $\varepsilon_h(t)$ の分布を示した。いずれの運転においても水素侵食損傷 $D_h(t)$ は、1990 年代模擬鋼板 (FSb 材) と同じポイントで最大値を示し、それに隣接するヘッド鋼板で母材における最大値を示した。また、水素侵食ひずみ $\varepsilon_h(t)$ はマンホールノズル溶接継手の外側のポイントで最大値を示した。図 6.9 と図 6.10 には、図 6.7 において溶接継手と母材で水素侵食損傷 $D_h(t)$ が最大値となったポイントでの、5 年間の定常運転と 5 年間に 5 回の繰返し運転における水素侵食損傷 $D_h(t)$ と水素侵食ひずみ $\varepsilon_h(t)$ の履歴をそれぞれ示した。その結果、定常運転と繰返し運転によらず、15Sb 材のリアクターは FSb 材のリアクターよりも、ノズル溶接継手における水素侵食の損傷進行すなわちベイナイト組織となる HAZ 粗粒域の粒界ミクロクラックの結晶粒界に沿った連結が著しく速いことがわかった。そのため、1960 年代に製作されたリアクターでは、溶接継手 HAZ における水素侵食の損傷進行すなわち余寿命がクリープ損傷の場合と同様に⁽⁶⁻¹⁾、母材の不純物元素 Sb の影響を強く受けていることが推察される。

以上の解析結果から、母材 1.25Cr-0.5Mo 鋼鋼板の不純物元素 Sb の含有量から 1960 年代に製造された材料のリアクターでは、5 年程度で定常運転と繰返し運転によらず溶接継手 HAZ の水素侵食割れとして顕在化するのが示唆された。一方、1990 年代に製造された材料のリアクターでは、30 年間の運転で溶接継手 HAZ での水素侵食損傷すなわち寿命消費率が約 80 % と解析されており、本余寿命評価法が長期水素供用下の低圧・

中圧容器における水素侵食の損傷進行に対して、溶接補修や部分更新の要否判定および時期を予測するための有効な手法になると考えられる。

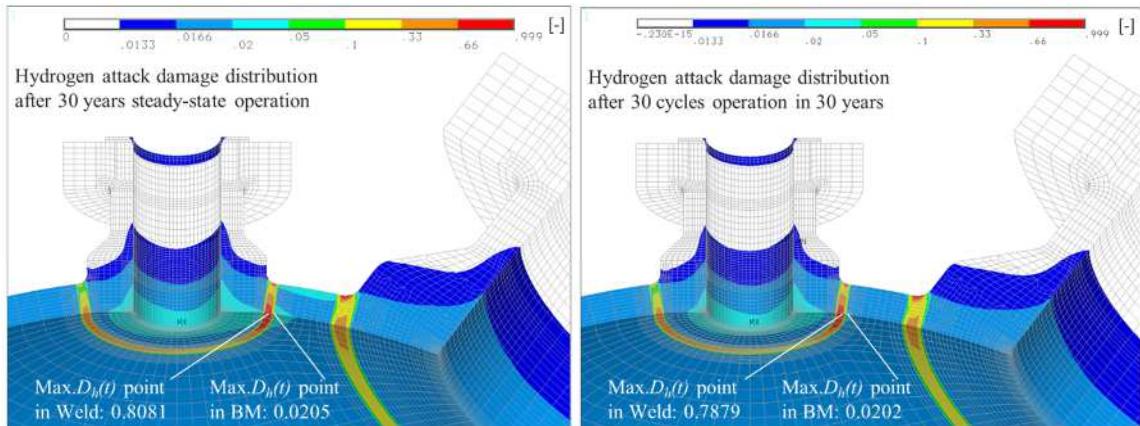


Fig.6.3 Comparison of hydrogen attack damage distributions in FSb steel reactor top head between steady-state (Left Fig.) and cyclic (Right Fig.) operation in 30 years

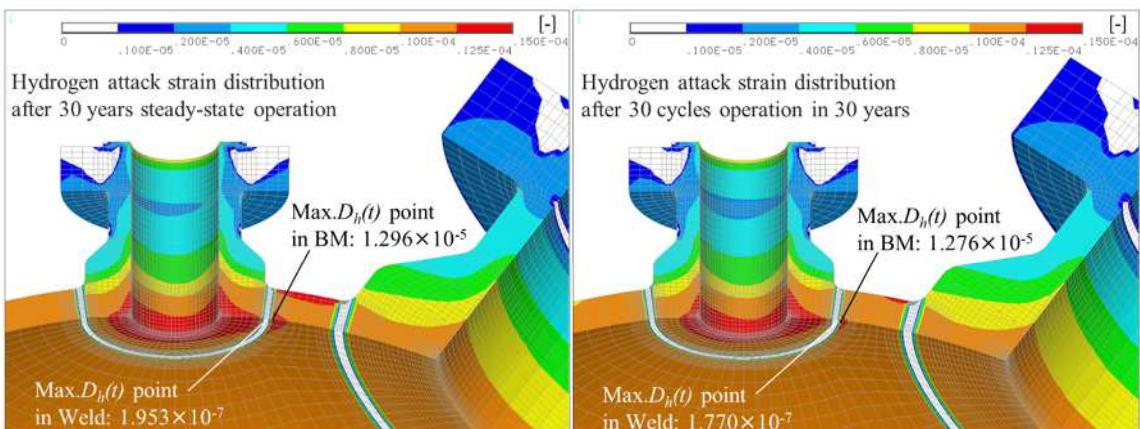


Fig.6.4 Comparison of hydrogen attack strain distributions in FSb steel reactor top head between steady-state (Left Fig.) and cyclic (Right Fig.) operation in 30 years

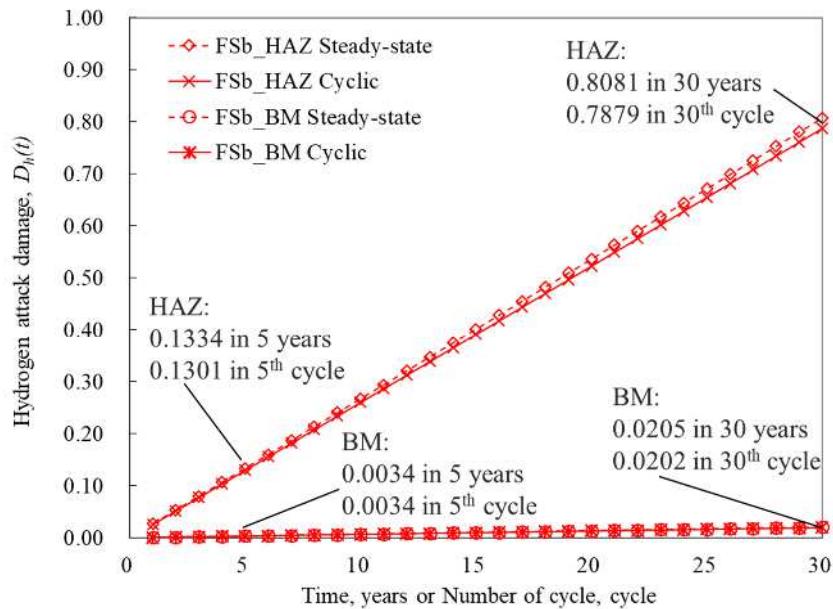


Fig.6.5 Comparison of hydrogen attack damage histories at the maximum damage point in FSb steel reactor top head between steady-state and cyclic operation in 30 years

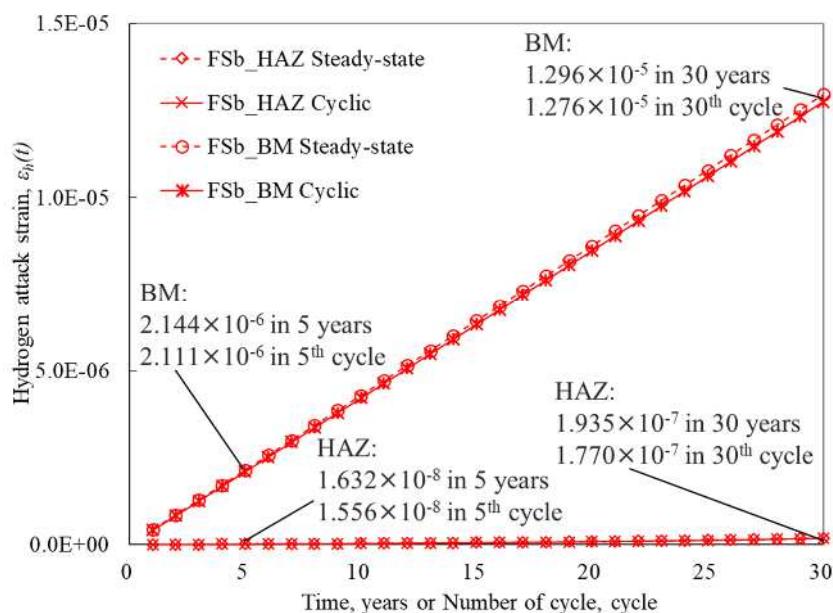


Fig.6.6 Comparison of hydrogen attack strain histories at the maximum damage point in FSb steel reactor top head between steady-state and cyclic operation in 30 years

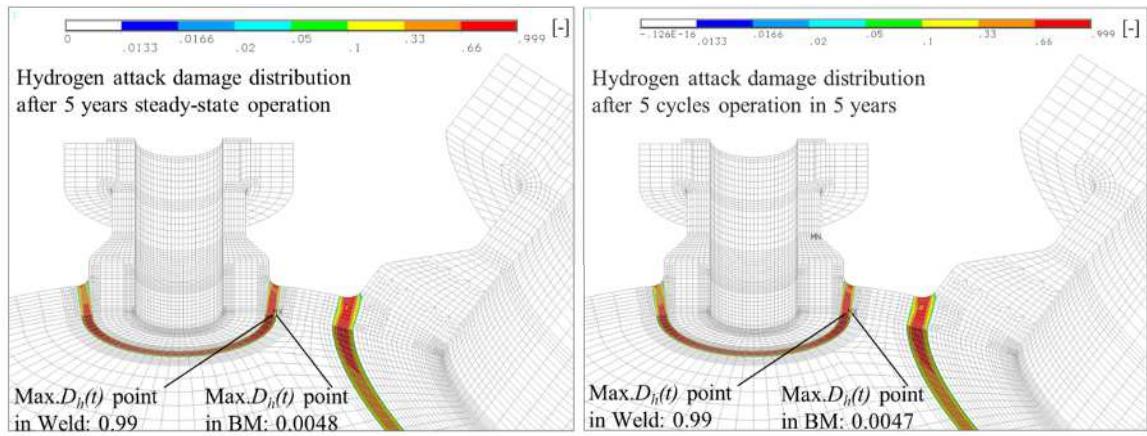


Fig.6.7 Comparison of hydrogen attack damage distributions in 15Sb steel reactor top head between steady-state (Left Fig.) and cyclic (Right Fig.) operation in 5 years

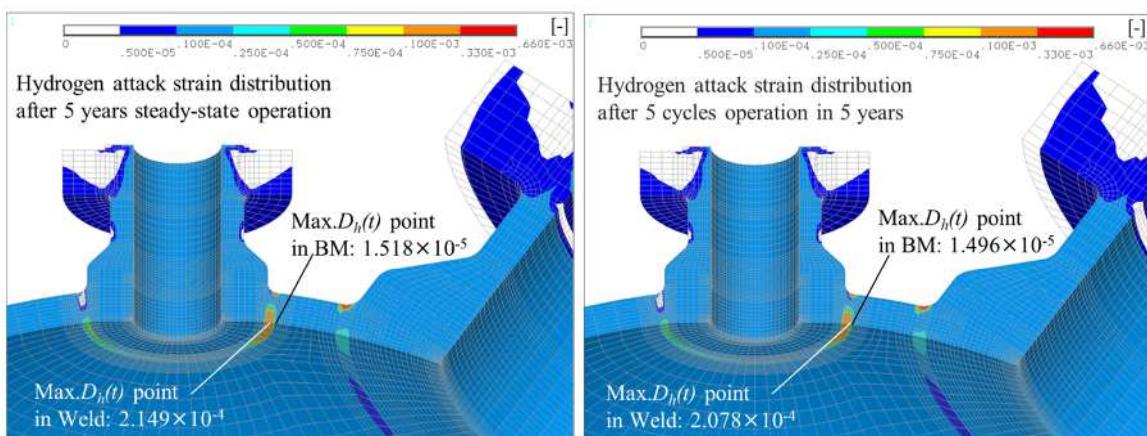


Fig.6.8 Comparison of hydrogen attack strain distributions in 15Sb steel reactor top head between steady-state (Left Fig.) and cyclic (Right Fig.) operation in 5 years

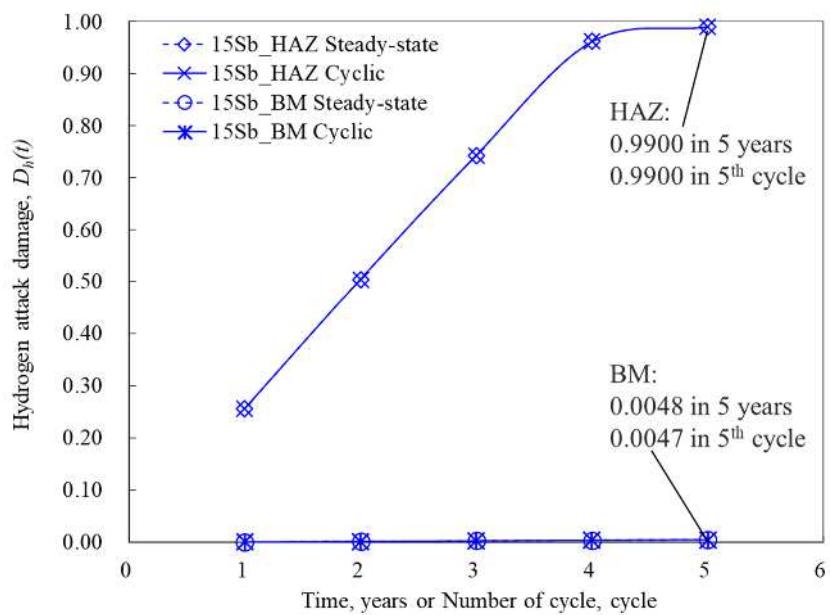


Fig.6.9 Comparison of hydrogen attack damage histories at the maximum damage point in 15Sb steel reactor top head between steady-state and cyclic operation in 5 years

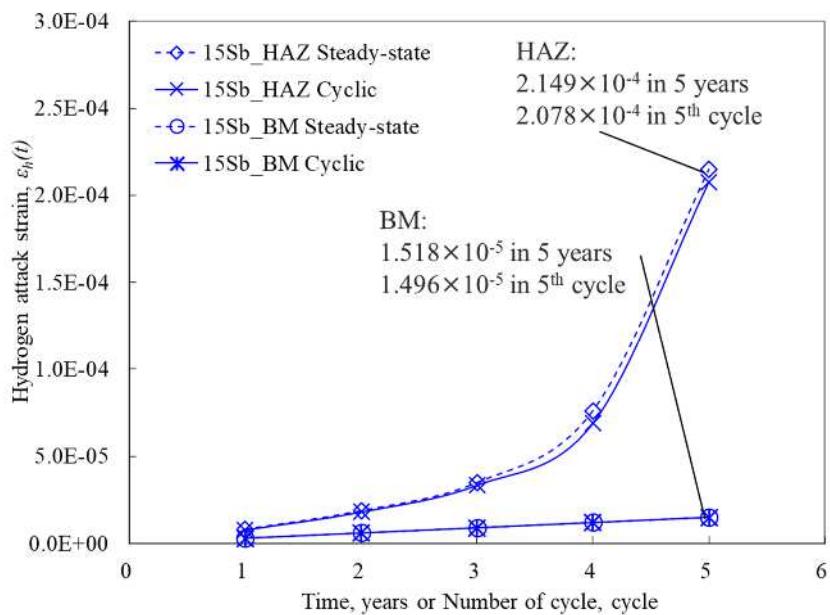


Fig.6.10 Comparison of hydrogen attack strain histories at the maximum damage point in 15Sb steel reactor top head between steady-state and cyclic operation in 5 years

6.3 高圧容器における水素助長割れの余寿命評価

6.3.1 製作時における溶接金属のシャルピー衝撃特性の相違による溶接継手の供用中の水素助長割れに対する亀裂進展解析

2.25Cr-1Mo-V 鋼鍛造製リアクター溶接継手の韌性の相違により生じる、室温での水素昇圧過程における水素環境助長割れ（HEAC : Hydrogen Environment Assisted Cracking）^(6-8,9)発生に対する限界亀裂寸法の差異と、リアクターの繰返し運転における HEAC 発生から不安定破壊もしくは急速破壊に至るまでの安定亀裂進展期間すなわち余寿命に対する限界亀裂寸法の差異を解析する。そこで、4.3 節に示したリアクター供用条件下での水素助長割れ（HAC : hydrogen Assisted Cracking）抵抗評価試験法を適用して得られた 2 種類の韌性の異なる破壊力学特性を、実機リアクターの供用条件を想定した亀裂進展解析⁽⁶⁻⁵⁻⁷⁾へ適用することとした。なお、この 2 種類の韌性の異なる破壊力学特性は、5.2 節に示した実機 2.25Cr-1Mo-V 鋼鍛造製リアクターシェル周溶接継手を模擬した溶接試験板から採取した高韌性材と低韌性材の破壊韌性試験片を用いて計測されている。表 5.3 に示すリアクター供用条件下での HAC 抵抗評価試験結果の要約より、供用中の HAC 発生 ($K_I \geq K_{IH}$) と急速破壊 ($K_I \geq K_{IC-H}$) の可能性は、高韌性溶接継手に対して図 5.9、低韌性溶接継手に対して図 5.10 に示すスタートアップ条件下での HEAC 抵抗評価試験（試験温度：室温）で得られた K_{IH} 値と K_{IC-H} 値を用いて保守的に評価できることがわかった。また、HEAC 発生後のリアクターの繰返し運転で進展する深さ方向と長さ方向の増分（ Δa と Δl ）は、図 5.19 に示す定常運転条件下の HEAC 抵抗評価試験で得られた擬瞬間亀裂進展速度モデル $da/dt|_{RT}$ により保守的に算出⁽⁶⁻⁵⁻⁷⁾できることがわかった。ここに、室温での亀裂進展速度モデル $da/dt|_{RT}$ は、実験的に温度の逆数 $1/T$ に対して線形の温度依存性を示す⁽⁶⁻¹⁰⁾ため、高韌性材に対して式 (5-1)、低韌性材に対して式 (5-2) を式 (6-1) へ代入することで、リアクター一定常運転時の温度 ($T = 425^{\circ}\text{C}$) での亀裂進展速度 $da/dt|_{T^{\circ}\text{C}}$ を計算した。

$$\frac{da}{dt} \Big|_{T^{\circ}\text{C}} = \frac{da}{dt} \Big|_{RT} \times \frac{293}{T+273} \quad \text{式 (6-1)}$$

図 4.1 のリアクター^(6-3,4,11-13)溶接継手において最も高応力分布となった 6”I.D. クエンチノズル溶接継手を評価対象として、初期想定亀裂として亀裂長さ a_0 を亀裂深さ a_0 の 6 倍⁽⁶⁻⁵⁾とした内面側軸方向半楕円亀裂モデル⁽⁶⁻⁵⁾を設定した（図 6-11）。

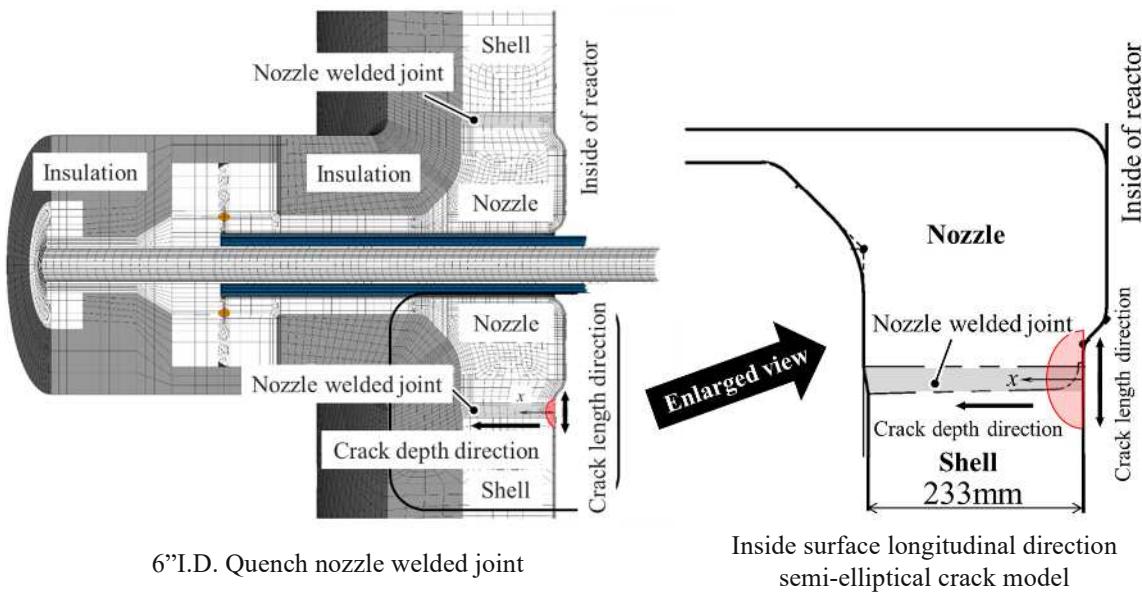


Fig.6.11 Overview of initial assumed crack

6.3.2 室温でのリアクター水素昇圧過程における水素環境助長割れ発生に対する限界亀裂

リアクタースタートアップ条件下の HEAC 抵抗評価試験で得られた K_{IH} 値は、高靱性溶接継手に対して図 5.9 より $88.94 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、低靱性溶接継手に対して図 5.10 より $67.87 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であった。これらの K_{IH} 値を適用して室温でのリアクター水素昇圧過程に対する限界亀裂寸法、すなわち応力拡大係数 K_I が $K_I \geq K_{IH}$ となる亀裂寸法を解析した。ただし、この K_I の計算⁽⁶⁻⁵⁾には、保守的な評価となるように、運転圧力による応力と運転温度による熱応力を一次応力、溶接残留応力⁽⁶⁻⁵⁾を二次応力とした。図 6.12 には、リアクター供用条件下での内圧と内部流体温度の時間変化に対する高・低靱性溶接継手の K_I の履歴を示した。定常運転開始直前に K_I が K_{IH} に達する亀裂寸法を解析し、高靱性溶接継手では亀裂深さ a_0 と長さ l_0 は 25 mm と 150 mm、低靱性溶接継手では a_0 と l_0 は 18 mm と 108 mm と求められた。その結果、室温でのリアクター水素昇圧過程において高・低靱性溶接継手の HEAC 発生を防止するための限界亀裂寸法は、これらの亀裂寸法であると評価される。言い換えると、リアクター該当溶接継手における非破壊検査の欠陥検出能が、これらの限界亀裂寸法を下回ることを前提条件として、最低加圧温度 (MPT : Minimum Pressurization Pressure)⁽⁶⁻¹⁴⁾ は K_{IH} の試験温度である 20 °C と判定される。

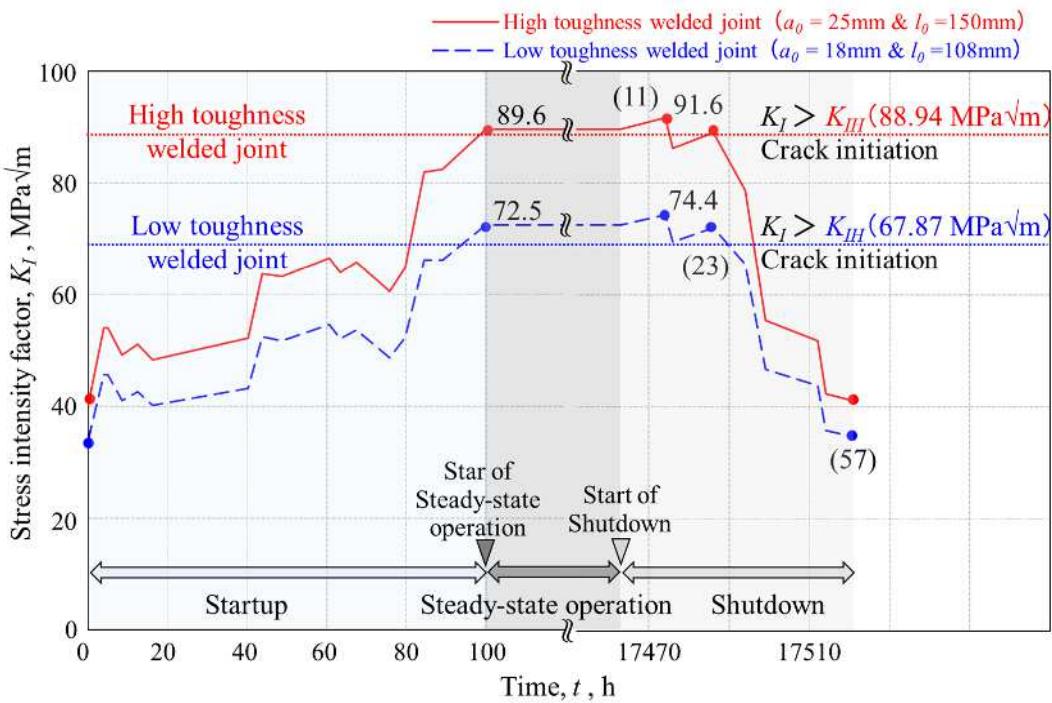


Fig.6.12 Assessment results of the critical crack size for hydrogen assisted crack initiation at R.T. during hydrogen pressurization process based on K_{IH}

6.3.3 リアクター溶接継手における水素環境助長割れ発生後の余寿命に対する限界亀裂

リアクター高・低靱性溶接継手における HEAC 発生後の定常運転とその前後での K_I の値が $K_I \geq K_{IH}$ となる期間の進展量 (Δa と Δl) の計算には、定常運転条件下的 HEAC 抵抗評価試験で得られた図 5.19 の擬劈開亀裂進展速度モデルを適用し、その期間の温度 $T, ^\circ\text{C}$ での亀裂進展速度 $da/dt|_{T^\circ\text{C}}$ (式 (6-1)) を用いた。図 5.9 よりスタートアップ条件下的 HEAC 抵抗評価試験で荷重漸増時に破壊に至らなかつた高靱性溶接継手においては、大気中の除荷コンプライアンス法⁽⁶⁻¹⁵⁾で求まる J 積分から換算した K_{IC} 値である

$283 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ を亀裂進展解析⁽⁶⁻⁵⁻⁷⁾に適用して、HEAC 発生後の不安定破壊に対する限界亀裂深さ、それに至るまでの安定亀裂進展期間、すなわち余寿命を解析した。一方、図 5.10 よりスタートアップ条件下の HEAC 抵抗評価試験で荷重漸増時に急速破壊に至つた低靱性溶接継手においては、 $K_{IC-H} = 102.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ を用いて同様に解析した。

図 6.13 には、高・低靱性溶接継手において HEAC 発生時の亀裂深さ a_0 を初期想定亀裂深さとして、リアクターの繰返し運転に伴い進展した亀裂深さ a に対する応力拡大係数 K_I の分布に、 K_{IC} と K_{IC-H} をそれぞれ示し、高靱性溶接継手においては $K_I \geq K_{IC}$ となる限界亀裂深さ a_c 、低靱性溶接継手においては $K_I \geq K_{IC-H}$ となる a_c を示した。その結果、高靱性溶接継手は 9 回目の運転サイクルで K_I が K_{IC} に達しているため、この亀裂深さが不安定破壊に対する限界亀裂深さと判定され、その a_c とそれに対応する限界亀裂長さ l_c は 212 mm と 843 mm と求められた。一方、低靱性溶接継手は 6 回目の運転サイクルで K_I

が K_{IC-H} に達しているため、この亀裂深さが急速破壊に対する限界亀裂深さと判定され、その a_c と l_c は 56.4 mm と 108 mm (長手方向には進展せず) と求められた。図 6.14 には、図 6.13 の亀裂進展解析結果の亀裂進展線図において、HEAC 発生に対する限界亀裂深さ a_0 、高靱性溶接継手の不安定破壊と低靱性溶接継手の急速破壊に対する限界亀裂深さ a_c をそれぞれ示した。その結果、高靱性溶接継手において HEAC 発生から不安定破壊に至るまでの安定亀裂進展期間、すなわち余寿命は 8 サイクル (=16 年)、低靱性溶接継手において HEAC 発生から急速破壊に至るまでの安定亀裂進展期間、すなわち余寿命は 5 サイクル (=10 年) と求められた。高靱性溶接継手と低靱性溶接継手のいずれにおいても限界亀裂寸法に至る最終運転サイクルでは亀裂の成長が顕在化(前の運転サイクルの亀裂深さの約 2 倍に成長)するので、余寿命期間内(=最終運転サイクルの前の運転サイクルまで)での割れの除去を含む溶接補修もしくは更新の実施が妥当といえる。

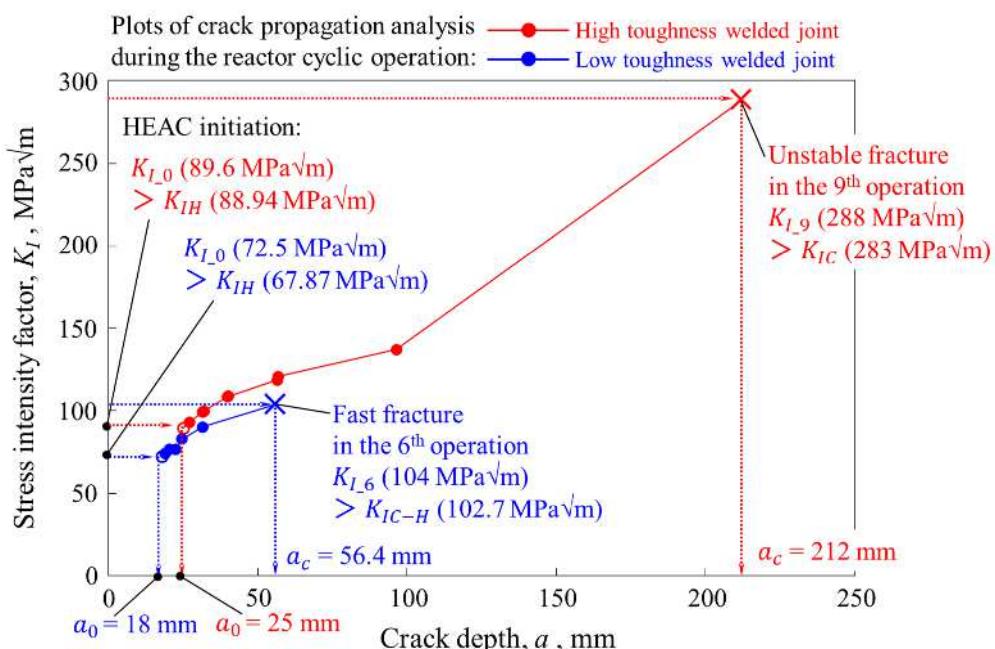


Fig.6.13 Assessment results of the critical crack size for unstable fracture based on K_{IC} and for fast fracture based on K_{IC-H}

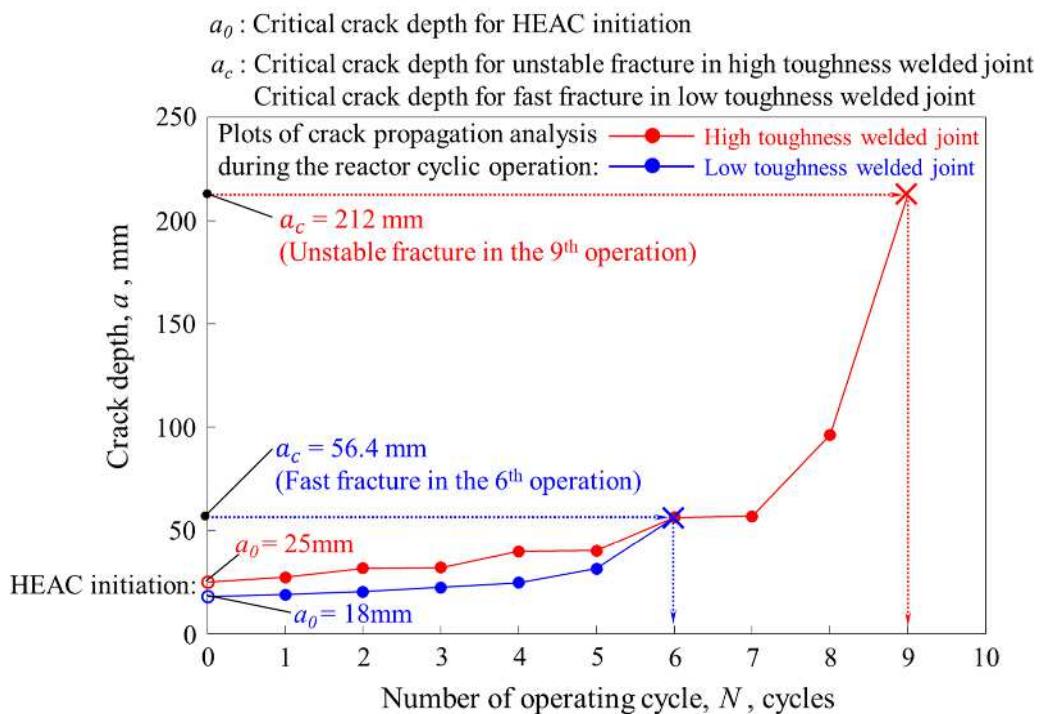


Fig.6.14 Remaining life assessment results of unstable fracture with K_{IC} and fast fracture with K_{IC-H} after HEAC initiation

6.3.4 リアクターの高韌性溶接継手と低韌性溶接継手の余寿命評価結果

リアクターの高韌性溶接継手と低韌性溶接継手の余寿命評価結果の要約を表 6.3 に示す。リアクター製作仕様範囲内の 2 つの異なる溶接後熱処理 (PWHT : Post Weld Heat Treatment) 条件を溶接試験板にそれぞれ与え、いずれも製作における -29°C でのシャルピー衝撃吸収エネルギー (CVN : Charpy V-notch Impact Energy) の要求値⁽⁶⁻¹⁶⁾を満足した。しかし、製作段階における溶接金属のシャルピー衝撃特性の相違により、溶接継手において供用中の HEAC 発生やその後の安定亀裂進展期間に対する限界亀裂寸法が大きく異なる結果となった。リアクターの設計製作規格⁽⁶⁻¹²⁾では、シャルピー衝撃試験において CVN が Ave.55 J / Min.48 J 以上を確保する最も低温側の試験温度を最低設計金属温度 (MDMT : Minimum Design Metal Temperature) とし、MDMT 以上の温度域での供用であれば脆性破壊を避けられることが保証されている。しかしながら、本結果が示すように、リアクターの設計製作において MDMT を -29°C とする規定^(6-12,16)では、室温でのリアクター水素昇圧過程において HEAC が発生した後、繰返し運転において安定亀裂進展から急速破壊へ移行する可能性を評価できないことが示唆された。

Table 6.3 Comparison of resistance for hydrogen environment assisted cracking in welded joints with high and low toughness of weld metal

| Material properties / Critical crack size | High toughness welded joint (PWHT : 705 °C × 8 h) | Low toughness welded joint (PWHT : 680 °C × 8 h) |
|--|--|--|
| CVN requirements vs. results | Ave.136 J ≥ 55 J & Min.126 J ≥ 48 J (-29 °C) | Ave.75 J ≥ 55 J & Min.60 J ≥ 48 J (-29 °C) |
| FATT | -42 °C | -16 °C |
| K_{IC} at 20 °C | 283 MPa√m | - |
| K_{IH} at 20 °C | 88.94 MPa√m | 67.87 MPa√m |
| K_{IC-H} at 20 °C | None (Non-fracture under 20 MPa H ₂ gas) | 102.7 MPa√m (Fast fracture under 20 MPa H ₂ gas) |
| HEAC initiation in the hydrogen pressurization process at 20 °C | $a_0 = 25$ mm & $l_0 = 150$ mm | $a_0 = 18$ mm & $l_0 = 108$ mm |
| Unstable or Fast fracture in the reactor cyclic operation | $a_c = 212$ mm & $l_c = 843$ mm (Unstable fracture) | $a_c = 56.4$ mm & $l_c = 108$ mm (Fast fracture) |
| Remaining life from HEAC initiation to unstable or fast fracture | 8 cycles (= 16 years) | 5 cycles (= 10 years) |

6.4 結言

低圧・中圧容器である 1.25Cr-0.5Mo 鋼製リアクターを対象として、母材 1.25Cr-0.5Mo 鋼鋼板の不純物元素 Sb の含有量により 1990 年代模擬鋼板製リアクターと 1960 年代模擬鋼板製リアクターを想定し、FEM シミュレーションにより定常運転と繰返し運転における水素侵食の余寿命評価を実施した。得られた結果を以下に要約する。

- (1) 実機における水素侵食の余寿命は、ひずみよりも損傷、すなわち、ベイナイト組織となる HAZ 粗粒域の粒界ミクロクラックの結晶粒界に沿った連結が支配的となることで溶接継手 HAZ の割れとして顕在化し、またそれは繰返し運転すなわち疲労の影響をほとんど受けずに進行することがわかった。
- (2) 15Sb 材（1960 年代模擬鋼板）のリアクターは FSb 材（1990 年代模擬鋼板）のリアクターよりも、定常運転と繰返し運転によらず、ノズル溶接継手における水素侵食の損傷進行すなわちベイナイト組織となる HAZ 粗粒域の粒界ミクロクラックの結晶粒界に沿った連結が著しく速いことがわかった。そのため、1960 年代に製作されたリアクターでは、溶接継手 HAZ における水素侵食の損傷進行がクリープ損傷の場合と同様に、母材の不純物元素 Sb の影響を強く受けていることが推察される。
- (3) FSb 材（1990 年代模擬鋼板）のリアクターでは、30 年間の運転でノズル溶接継手 HAZ での水素侵食損傷すなわち寿命消費率が約 80 %と解析されており、本余寿命評価法が長期水素供用下の低圧・中圧容器における水素侵食の損傷進行に対して、溶接補修や部分更新の要否判定および時期を予測するための有効な手法になると考えられる。

また、高圧容器である 2.25Cr-1Mo-V 鋼鍛造製リアクターを対象として、製作仕様範囲内にて PWHT 温度を 705 °C と 680 °C（保持時間はいずれも 8 h）に変更した際の製作段階における溶接金属のシャルピー衝撃特性の相違が、リアクター溶接継手における供用中の HEAC 発生と擬劈開亀裂進展期間に及ぼす影響を破壊力学的に評価した。得られた結果を以下に要約する。

- (4) 要求値を満足した製作段階での溶接金属のシャルピー衝撃特性の相違により、リアクター溶接継手における室温での水素昇圧過程時の HEAC 発生に対する限界亀裂寸法と HEAC 発生後の繰返し運転中の安定亀裂進展期間に対する限界亀裂寸法にそれぞれ差異が生じる可能性が示唆された。
- (5) 現状の圧力容器設計製作規格において脆性破壊の回避を保証するための MDMT の規定のみでは、水素環境で使用される圧力容器の潜在的な水素脆性問題を保守的には評価できないことを示しており、長期供用中の水素脆性を考慮した寿命設計および余寿命評価に供するための HAC 抵抗評価試験法の規定が必要と考えられる。

第7章 結論

本研究では、石油精製用圧力容器において、まず低圧・中圧容器における水素侵食損傷の供用適性評価の課題を解決するため、1.25Cr-0.5Mo 鋼製リアクターを対象として、水素侵食による微視的組織の損傷に伴う引張特性の経時劣化を明確にしながら、溶接補修や部分更新の要否判定および時期を予測するための余寿命評価法を確立することを目的とした。さらに、高圧容器に対しては 2.25Cr-1Mo-V 鋼鍛造製リアクターを対象とし、供用中に生じているリアクター壁中の温度、応力、および拡散性水素濃度の解析を行うことで水素助長割れ要因を明確にし、供用条件下での水素助長割れ抵抗の評価試験法を確立することを目的とした。本手法を適用して得られた抵抗値を用いることで、リアクター製作時の溶接金属の韌性が、供用中の水素助長割れ発生抵抗とその後の亀裂進展速度、ならびに急速破壊への移行の可能性に及ぼす影響について明らかにした。以上の結果を踏まえ、低圧・中圧および高圧の石油精製用圧力容器の設計製作指針および供用適性評価指針へ反映させるための破壊力学を用いた寿命設計および余寿命解析に供する試験法の提案を行うことを最終目的とした。得られた知見を以下に総括する。

第1章では、石油精製用圧力容器において、低圧・中圧、および高圧にて長期供用下の余寿命評価を行うまでの課題を整理した。低圧・中圧容器では、供用中の水素侵食の発生時期や損傷の進行過程を予測する手法を確立する必要性が示された。また、高圧容器では、供用条件下での水素助長割れ抵抗を評価する試験法の確立が必要で、それに基づいた余寿命評価手法を構築する必要性が示された。

第2章では、低圧・中圧容器用 1.25Cr-0.5Mo 鋼板を用いた母材と溶接継手の水素侵食加速試験を実施し、水素侵食による微視的組織の損傷過程における引張特性の経時劣化について検討した。本章で得られた知見を以下に要約する。

- (1) 延性低下をもたらした母材の水素侵食は、フェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間にボイドが連結したフィッシャー型の損傷として現れ、不純物元素 Sb の含有量に影響を受けた。また、この損傷の時間依存性は、ミクロ組織の SEM 像から測定した 1 つのパーライトまたはパーライトコロニーの面積に対するボイドやフィッシャーの面積の比率である損傷面積率により確認された。
- (2) 母材のフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のボイドの発生とフィッシャーへの連結といった水素侵食の進行過程では、析出炭化物の Fe_3C 型から $M_{23}C_6$ 型への経時変化との相関が認められた。この $M_{23}C_6$ 型炭化物は整合性が悪いため炭化物/マトリックス界面の空隙状欠陥にメタンが発生しやすいことからも、水素侵食の損傷進行の要因になったと推察される。
- (3) 延性と引張強度の低下をもたらした溶接継手の水素侵食は、板厚方向にわたりベイ

ナイト組織となる熱影響部 (HAZ : Heat Affected Zone) 粗粒域の粒界ミクロクラック型の損傷として現れ、母材の不純物元素 Sb の含有量に影響を受けた。また、この損傷の時間依存性は、ミクロ組織の SEM 像から測定した粒界ミクロクラック長さにより確認された。ただし、溶着金属部ではフィッシャー型と粒界ミクロクラック型のいずれの損傷も認められなかった。

(4) ASME BPVC Sec.VIII, Div.1 や Div.2 に相当する低圧・中圧容器の設計応力レベルにおいて水素侵食の損傷進行に伴う引張特性の劣化を評価するための水素侵食加速試験では、応力を負荷する条件と負荷しない条件のいずれにおいても微視的組織の損傷は同等に増加することが確認された。

(5) 水素侵食加速試験で再現された母材におけるフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間でのフィッシャーへの成長、HAZ にわたるベイナイト粗粒域での結晶粒界に沿ったミクロクラックの連結に応力依存性はほぼないことからも、これらの微視的組織の損傷の増加は、生成したメタンガスの内圧に起因するものと推察される。

第 3 章では、水素侵食による微視的組織の損傷過程における引張特性の経時劣化、すなわち①溶接継手板厚方向にわたりベイナイト組織となる HAZ 粗粒域での粒界ミクロクラックの発生と結晶粒界に沿った連結に伴う延性と強度の低下、②母材におけるフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のボイドの発生とフィッシャーへの成長に伴う延性の低下を、Omega 法で記述される水素侵食ひずみ速度の加速により定量的に予測できることがわかった。本章で得られた知見を以下に要約する。

(1) 水素侵食加速試験から得られた①溶接継手板厚方向にわたりベイナイト組織となる HAZ 粗粒域での粒界ミクロクラックの発生と結晶粒界に沿った連結、②母材におけるフェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のボイドの発生とフィッシャーへの成長に伴う一連の水素侵食ひずみの進行に対して、Omega 法の適性が認められた。

(2) 水素侵食による微視的組織の損傷過程における引張特性の経時劣化は、クリープと同様に Omega 法で記述される水素侵食ひずみ速度の加速により定量的に予測できることを、数値シミュレーションへの Omega 水素侵食特性の実装により確認した。

(3) 溶接継手 HAZ における水素侵食の損傷過程では、ベイナイト組織となる HAZ 粗粒域での粒界ミクロクラックの発生と結晶粒界に沿った連結に伴い破断応力と破断ひずみが低下し、余寿命の低下をもたらすことが時間依存破壊評価線図 (TDFAD : Tine Dependent Fracture Assessment Diagram) により示唆された。また、この溶接継手の破断応力と破断ひずみの低下は、母材の不純物元素 Sb に強く影響を受けることがわかった。

(4) 母材における水素侵食の損傷過程では、フェライト/パーライト境界またはパーライトコロニー間のボイドの発生とフィッシャーへの成長に伴い水素侵食ひずみが進行し、延性低下をもたらすことが TDFAD により示唆された。また、この水素侵食ひずみの進行

は、母材 1.25Cr-0.5Mo 鋼鋼板の不純物元素 Sb に影響を受けることがわかった。

第 4 章では、高圧容器として 2.25Cr-1Mo-V 鋼 (F22V 鋼 : SA-336(M)-F22V) 鍛造製リアクターを対象に、そのスタートアップ、定常運転およびシャットダウンにおいて生じている壁中の水素助長割れ (HAC : Hydrogen Assisted Cracking) 影響因子である温度、応力、拡散性水素濃度の状態を数値解析によってシミュレートした。そして、リアクター運転の各ステージにおける HAC 抵抗を評価するため、壁中の HAC 影響因子の状態を模擬付与する試験法とその試験条件を検討した。本章で得られた知見を以下に要約する。

(1) リアクターへの水素の供給が開始するスタートアップ時の壁中では、水素圧力により応力が上昇するとともに、室温から高温 (425 °C) への昇温により水素がチャージされるため、室温からの昇温を伴う漸増荷重条件下の水素環境助長割れ (HEAC : Hydrogen Environment Assisted Cracking) とそれに重畳する高温 (425 °C) でのリアクター壁中の水素濃度 (5.20 mass ppm) による内在水素助長割れ (IHAC : Internal Hydrogen Assisted Cracking) を模擬付与する試験が必要なことがわかった。

(2) リアクター一定常運転時の壁中では、スタートアップ後の長期間高水素圧力保持による一定の高応力が負荷するとともに、高温 (425 °C) により高水素濃度 (5.20 mass ppm) の状態になっているため、スタートアップ時に発生した HEAC の保持荷重条件下の進展とそれに重畳する高温 (425 °C) でのリアクター壁中の水素濃度 (5.20 mass ppm) による IHAC を模擬付与する試験が必要なことがわかった。

(3) リアクターへの水素の供給が休止するシャットダウンの壁中では、高濃度の水素がチャージされた状態で応力が上昇するため、リアクター壁中に高温 (425 °C) での水素濃度 (5.20 mass ppm) がチャージされた状態での室温への降温を伴う漸増荷重条件下の IHAC を模擬付与する試験が必要なことがわかった。

第 5 章では、高圧容器として F22V 鋼鍛造製リアクターを対象に、製作段階での溶接金属のシャルピー衝撃特性の相違が、溶接継手の供用中の HAC 発生抵抗とその後の擬劈開亀裂進展速度、水素脆性による安定亀裂進展から急速破壊への移行の可能性に及ぼす影響を評価するため、実機を模擬した 2 種類の韌性の異なる溶接試験板を用いた供用条件下での水素助長割れ抵抗評価試験を実施した。本章で得られた知見を以下に要約する。

(1) 室温でのリアクタースタートアップ条件下の HEAC 発生抵抗は、製作段階での韌性の高低に強く影響を受けることがわかった。さらに、高・低韌性材のいずれにおいても、20 MPa 水素圧力下での荷重漸増による亀裂進展経路に擬劈開破面が観察されたが、低韌性材ではストレッチゾーンは小さく、またほぼ全面に擬劈開破面を呈しており、HEAC 発生抵抗のみならずその後の進展抵抗も低下したことで、荷重-変位曲線に 5 %

非線形が生じる前に急速破壊に至ったことが示唆される。

- (2) 試験片への事前の水素チャージにより、室温でのリアクタースタートアップ条件下的 HEAC 発生抵抗に差異はほとんど生じておらず、水素原子の吸着が活性化された新生面（ストレッチゾーン）からの侵入水素が局所的に非常に高い水素濃度をもたらしたことが支配的となり、内在水素が重畳する前に HEAC が発生したものと考えられる。
- (3) 150 °C でのリアクタースタートアップ条件下的 HEAC 発生抵抗は、試験片への事前の水素チャージによらず、また高・低靱性材によらず、ストレッチゾーン前方の亀裂面は同等のディンプル破面を呈しており、150 °C では HEAC 抵抗に及ぼす 20 MPa 水素中の漸増荷重すなわち水素脆性の影響が同等となることがわかった。
- (4) リアクター一定常運転条件下の HEAC 抵抗評価試験では、高・低靱性材のいずれも保持日数の経過に伴って断続的に変位が増加し、荷重保持期間中に亀裂が進展していることが示唆された。試験後の破面 SEM 像を基に荷重保持期間中に進展した擬劈開亀裂長さを測定し荷重線変位増分との関係を求めた結果、この擬劈開亀裂進展挙動を応力拡大係数 K と亀裂進展速度 da/dt の関係として整理することができ、亀裂進展速度は安定亀裂進展であっても靱性の高低に依存し、高靱性材では遅いことがわかった。
- (5) 150 °C でのリアクターシャットダウン条件下の IHAC 発生抵抗は、製作段階での靱性の高低に影響を受けないことがわかった。高・低靱性材ともに 150 °C ではシャルピー遷移曲線において完全に延性破壊となる上部棚領域となり、靱性レベルはほぼ同じであると予測される。そのため、結果として試験片に高温 (425 °C) でのリアクター壁中の水素濃度 (5.20 mass ppm) と同等以上の含有量の水素が内在した状態でディンプル破面を呈した IHAC 発生に対して、 K_{IH} 値は高・低靱性材の間でほぼ等しくなったことが示唆された。
- (6) スタートアップ条件下の HEAC 抵抗評価試験で計測された水素助長割れ発生の下限界応力拡大係数 K_{IH} の値は最も低く、リアクター供用中の水素助長割れ発生の可能性 ($K_I \geq K_{IH}$)、すなわち、それを防止するためのリアクターの最低加圧温度 (MPT) を、スタートアップ条件下の HEAC 抵抗評価試験により安全側に評価できることがわかった。

第 6 章では、まず低圧・中圧容器である 1.25Cr-0.5Mo 鋼製リアクターを対象として、母材 1.25Cr-0.5Mo 鋼鋼板の不純物元素 Sb の含有量により 1990 年代模擬鋼板製リアクターと 1960 年代模擬鋼板製リアクターを想定し、有限要素法 (FEM : Finite Element Method) シミュレーションにより定常運転と繰返し運転における水素侵食の余寿命評価を実施した。得られた知見を以下に要約する。

- (1) 実機における水素侵食の余寿命は、ひずみよりも損傷、すなわち、ベイナイト組織となる HAZ 粗粒域の粒界ミクロクラックの結晶粒界に沿った連結が支配的となることで溶接継手 HAZ の割れとして顕在化し、またそれは繰返し運転すなわち疲労の影響を

ほとんど受けずに進行することがわかった。

(2) 15Sb 材（1960 年代模擬鋼板）のリアクターは FSb 材（1990 年代模擬鋼板）のリアクターよりも、定常運転と繰返し運転によらず、ノズル溶接継手における水素侵食の損傷進行すなわちベイナイト組織となる HAZ 粗粒域の粒界ミクロクラックの結晶粒界に沿った連結が著しく速いことがわかった。そのため、1960 年代に製作されたリアクターでは、溶接継手 HAZ における水素侵食の損傷進行がクリープ損傷の場合と同様に、母材の不純物元素 Sb の影響を強く受けていることが推察される。

(3) FSb 材（1990 年代模擬鋼板）のリアクターでは、30 年間の運転でノズル溶接継手 HAZ での水素侵食損傷すなわち寿命消費率が約 80 % と解析されており、本余寿命評価法が長期水素供用下の低圧・中圧容器における水素侵食の損傷進行に対して、溶接補修や部分更新の要否判定および時期を予測するための有効な手法になると考えられる。

また、高圧容器である 2.25Cr-1Mo-V 鋼鍛造製リアクターを対象として、製作仕様範囲内にて溶接後熱処理（PWHT : Post Weld Heat Treatment）温度を 705 °C と 680 °C（保持時間はいずれも 8 h）に変更した際の製作段階における溶接金属のシャルピー衝撃特性の相違が、リアクター溶接継手における供用中の HEAC 発生とその後の擬劈開亀裂進展期間に対する限界亀裂寸法に及ぼす影響を破壊力学的に評価した。得られた知見を以下に要約する。

(4) 要求値を満足した製作段階での溶接金属のシャルピー衝撃特性の相違により、リアクター溶接継手における室温での水素昇圧過程時の HEAC 発生に対する限界亀裂寸法と HEAC 発生後の繰返し運転中の安定亀裂進展期間に対する限界亀裂寸法にそれぞれ差異が生じる可能性が示唆された。

(5) 現状の圧力容器設計製作規格において脆性破壊の回避を保証するための最低設計金属温度（MDMT : Minimum Design Metal Temperature）の規定のみでは、水素環境で使用される圧力容器の潜在的な水素脆性問題を保守的には評価できないことを示しており、長期供用中の水素脆性を考慮した寿命設計および余寿命評価に供するための HAC 抵抗評価試験法の規定が必要と考えられる。

参考文献

第1章

- (1-1) 茅野, “長期供用下の石油精製圧力容器の脆化現象と補修溶接性に関する研究”, 博士論文, 大阪大学 (2005)
- (1-2) 第15回 PVTシンポジウム準備委員会編, “経時損傷ハンドブック 石油精製用高温高圧容器の損傷評価技術と維持管理”(1997)
- (1-3) API RP 941 Eight Edition, “Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants” (2016)
- (1-4) 石塚, 千葉, 鉄と鋼, Vol.56, (1970), pp.93
- (1-5) 木村, 石黒, 田原, 川野, “C-0.5Mo鋼の水素侵食抵抗性におよぼす金属組織の影響”, 鉄と鋼, Vol.80, No.12 (1994)
- (1-6) T. Ishiguro, K. Kimura, T. Hatakeyama, T. Tahara and K. Kawano, Proc. of Second International Conference on Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel and Pipeline Service, Vienna, Austria, Oct. 19-21 (1994), 366
- (1-7) K. Kimura, T. Ishiguro, K. Kawano, K. Hattori, H. Yamamoto, H. Okada and K. Sakamoto, Structural Integrity, NDE, Risk and Materials Performance for Petroleum, Process and Power, Ed. By M. Prager, ASME PVP-336 (1996), 213
- (1-8) G. R. Prescott, Proceedings of Second International Conference on Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel and Pipeline Service, Vienna, Austria, Oct. 19-21, (1994) pp.301
- (1-9) R. Chiba, K. Ohnishi, K. Ishii and K. Maeda, “Effect of Heat Treatment on the Resistance of C-0.5Mo Steel Base Metal and Its Welds to Hydrogen Attack”, Proceedings of Refining Department, Vol.64, API, Washington, D.C. (1985), pp.57
- (1-10) A. J. Bagdasarian, E. L. Bereczi, T. Ishiguro, K. Kimura, and T. Tahara, “Material Degradation and Hydrogen Assisted Crack Growth of Old Generation Hydrocracking Reactor Vessel Made of 2 1/4Cr-1Mo Steel”, Corrosion 93, NACE, Houston, TX (1993), Paper No.629
- (1-11) 茅野, 新田, 芳賀, 藤田, “最近の石油精製圧力容器用高強度Cr-Mo鋼の諸性質と製造技術”, 日本製鋼所技報 No.56 (2005), pp.66–75
- (1-12) API 579-1/ASME FFS-1 (2021)
- (1-13) 社団法人日本高圧力技術協会, HPIS Z 101-1 “圧力機器のき裂状欠陥評価方法—第1段階評価”(2008)
- (1-14) 社団法人日本高圧力技術協会, HPIS Z 101-2 “圧力機器のき裂状欠陥評価方法—第2段階評価”(2011)
- (1-15) R. P. Gangloff, “Hydrogen-Assisted Cracking in High-Strength Alloys”, Comprehensive

Structural Integrity, Volume 6: Environmentally Assisted Fracture, Elsevier, Oxford, 2003

- (1-16) T. L. Anderson, 破壊力学 基礎と応用 第3版 (2008), pp.544—546
- (1-17) ASTM E1820-11, “Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness”, Annual book of ASTM standards (2011)
- (1-18) W. G. Clark Jr. and L. D. Landes, “An Evaluation of Rising Load K_{ISCC} Testing”, ASTM STP60 (1976), pp.108—127
- (1-19) API RP 934-A Third Edition, “Materials and Fabrication of 2 1/4Cr-1Mo, 2 1/4Cr-1Mo-1/4V, 3Cr-1Mo, and 3Cr-1Mo-1/4V Steel Heavy Wall Pressure Vessels for High-Temperature, High-Pressure Hydrogen Service” (2019)
- (1-20) Y. Wada, R. Kayano, T. Hasegawa and H. Inoue, “Hydrogen Embrittlement Testing of Aging Pressure Vessel Steels Using Large Thickness Specimen”, Proceeding ICPVT-10, July 7-10, 2003, Vienna, Austria (2003), pp.543—552
- (1-21) Y. Honma and R. Kayano, “Study of Embrittlement of the 2.25Cr-1Mo-V Steel Weld Metal by Hydrogen Charge and High Pressure Hydrogen Gas Environment”, Procedia Engineering Vol.130 (2015), pp.571—582
- (1-22) 木村, 石黒, 茅野, 服部, 川野, 山本 “0.5Mo 鋼機器の水素侵食実体調査と金属組織要因の抽出”, 鉄と鋼, Vol.85, No.10 (1999)
- (1-23) Y. Wada, K. Kimura, Y. Tanaka, T. Ishiguro, Y. Takagi and T. Sakurai: CAMP-ISIJ, 9 (1996), 558
- (1-24) Collection and Arrangement of High Temperature and Pressure Hydrogen Damage Data, ed. By Subcommittee on Corrosion and Corrosion-Resistance, Jpn. Soc. Mater. Sci., Kyoto, (1980)
- (1-25) M. Prager, “Development of the MPC Omega Method for Life Assessment in the Creep Range”, Journal of Pressure Vessel Technology, Transactions of the ASME, Vol.117 (1995), pp.95—103
- (1-26) M. Prager, “Omega Method—an Engineering Approach to Life Assessment”, Journal of Pressure Vessel Technology, Transactions of the ASME, Vol.122, No.3 (2000), pp.273—280
- (1-27) 安富, 荒島, 嶋木, 茅野, “最近の大型石油精製用圧力容器製造実績と ASME Sect. VIII, Div.2 2007Ed.への対応”, 日本製鋼所技報 No.62 (2011), pp.42—51
- (1-28) R. P. Gangloff and T. L. Anderson, “The Effects of Hydrogen for Establishing a Minimum Pressurization Temperature (MPT) for Heavy Wall Steel Reactor Vessels, American Petroleum Institute” (2017)

第 2 章

- (2-1) 第 15 回 PVT シンポジウム準備委員会編, “経時損傷ハンドブック 石油精製用高温高压容器の損傷評価技術と維持管理”(1997)
- (2-2) D. J. Gooch et al., Material Science, Vol.11, No.11 (1977), pp.545
- (2-3) 橋本, 乙黒, 斎藤, 武田, 菊竹, “低合金鋼のクリープ脆化におよぼす微量元素と水素雰囲気の影響”, 鉄と鋼 第 72 年 (1986) 第 15 号, pp.117
- (2-4) ASME BPVC.II.A-2021 (2021)
- (2-5) ASME BPVC.VIII.1-2021 (2021)
- (2-6) Collection and Arrangement of High Temperature and Pressure Hydrogen Damage Data, ed. By Subcommittee on Corrosion and Corrosion-Resistance, Jpn. Soc. Mater. Sci., Kyoto, (1980)
- (2-7) Sundararajan G. and P. G. Shewmon : Metall. Trans. 11A (1980) pp.509
- (2-8) Hydrogen attack limit of C-1/2Mo Steel, ed. By Subcommittee of Hydrogen Embrittlement, Materials Division, The Japan Pressure Vessel Research Council, ISIJ, Tokyo, (1987)
- (2-9) API RP 941 Eight Edition, “Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants” (2016)
- (2-10) API 579-1/ASME FFS-1 (2021)
- (2-11) 木村, 石黒, 茅野, 服部, 川野, 山本 “0.5Mo 鋼機器の水素侵食実体調査と金属組織要因の抽出”, 鉄と鋼, Vol.85, No.10 (1999)
- (2-12) ASME BPVC.VIII.2-2021 (2021)

第 3 章

- (3-1) M.Prager, “Development of the MPC Omega Method for Life Assessment in the Creep Range”, Journal of Pressure Vessel Technology, Transactions of the ASME, 117, (1995), pp.95-103
- (3-2) M.Prager, “Omega Method-an Engineering Approach to Life Assessment”, Journal of Pressure Vessel Technology, Transactions of the ASME, 122(3), (2000), pp.273-280
- (3-3) API579-1/ASME FFS-1, 2021, The American Society of Mechanical Engineers / American Petroleum Institute (2021)
- (3-4) 木村, 石黒, 茅野, 服部, 川野, 山本 “0.5Mo 鋼機器の水素侵食実体調査と金属組織要因の抽出”, 鉄と鋼, Vol.85, No.10 (1999)
- (3-5) 第 15 回 PVT シンポジウム準備委員会編, 経時損傷ハンドブック 「石油精製用高温高压容器の損傷評価技術と維持管理」(1997)
- (3-6) D. J. Gooch et al., Material Science, Vol.11, No.11 (1977), pp.545
- (3-7) 橋本, 乙黒, 斎藤, 武田, 菊竹, “低合金鋼のクリープ脆化におよぼす微量元素と水

素雰囲気の影響”, 鉄と鋼 第 72 年 (1986) 第 15 号, pp.117

第 4 章

- (4-1) M. Prager, “Development of the MPC Omega Method for Life Assessment in the Creep Range”, Journal of Pressure Vessel Technology, Transactions of the ASME, Vol.117 (1995), pp.95—103
- (4-2) M. Prager, “Omega Method—an Engineering Approach to Life Assessment”, Journal of Pressure Vessel Technology, Transactions of the ASME, Vol.122, No.3 (2000), pp.273—280
- (4-3) Y. Wada, R. Kayano, T. Hasegawa and H. Inoue, “Hydrogen Embrittlement Testing of Aging Pressure Vessel Steels Using Large Thickness Specimen”, Proceeding ICPVT-10, July 7-10, 2003, Vienna, Austria (2003), pp.543—552
- (4-4) R. P. Gangloff, “Hydrogen-Assisted Cracking in High-Strength Alloys”, Comprehensive Structural Integrity, Volume 6: Environmentally Assisted Fracture, Elsevier, Oxford, 2003
- (4-5) T. L. Anderson, 破壊力学 基礎と応用 第 3 版 (2008), pp.544—546
- (4-6) API 579-1/ASME FFS-1 (2021)
- (4-7) 社団法人日本高圧力技術協会, HPIS Z 101-1 “圧力機器のき裂状欠陥評価方法—第 1 段階評価” (2008)
- (4-8) 社団法人日本高圧力技術協会, HPIS Z 101-2 “圧力機器のき裂状欠陥評価方法—第 2 段階評価” (2011)
- (4-9) ASME BPVC.VIII.2-2007 (2007)
- (4-10) Case 2605 of ASME BPVC.CC.BPV-2007 (2007)
- (4-11) 安富, 荒島, 嶋木, 茅野, 最近の大型石油精製用圧力容器製造実績と ASME Sect. VIII, Div.2 2007Ed.への対応, 日本製鋼所技報 No.62 (2011), pp.42—51
- (4-12) R. P. Gangloff, and T. L. Anderson, “The Effects of Hydrogen for Establishing a Minimum Pressurization Temperature (MPT) for Heavy Wall Steel Reactor Vessels”, American Petroleum Institute (2017)
- (4-13) R. W. J. Koers, “Hydrogen Assisted Crack Growth in the Wall of Pressure Vessels Made of Conventional and V-modified Steels, 2nd Creusot-Loire Industrie Workshop in Burgundy”, France, 22 October (1998)
- (4-14) S. Pillot, S. Corre, L. Coudreuse, C. Chauvy, A. Gingell and P. Toussant, “Comparison of Hydrogen Solubility and Diffusivity in 2.25Cr-1Mo and 2.25Cr-1Mo-V Steels”, Corrosion 2019, NACE International, Houston, TX, Paper 01291 (2012)
- (4-15) ASME BPVC.II.D.M-2021 (2021)

第 5 章

- (5-1) ASME BPVC.VIII.2-2007 (2007)
- (5-2) 茅野, 新田, 芳賀, 藤田, “最近の石油精製圧力容器用高強度 Cr-Mo 鋼の諸性質と
製造技術”, 日本製鋼所技報 No.56 (2005), pp.66–75
- (5-3) Y. Honma and R. Kayano, “Study of Embrittlement of the 2.25Cr-1Mo-V Steel Weld Metal
by Hydrogen Charge and High Pressure Hydrogen Gas Environment”, Procedia Engineering
Vol.130 (2015), 571–582
- (5-4) API RP 934-A Third Edition, “Materials and Fabrication of 2 1/4Cr-1Mo, 2 1/4Cr-1Mo-
1/4V, 3Cr-1Mo, and 3Cr-1Mo-1/4V Steel Heavy Wall Pressure Vessels for High-
Temperature, High-Pressure Hydrogen Service” (2019)
- (5-5) R. P. Gangloff, “Hydrogen-Assisted Cracking in High-Strength Alloys”, Comprehensive
Structural Integrity, Volume 6: Environmentally Assisted Fracture, Elsevier, Oxford, 2003
- (5-6) T. L. Anderson, 破壊力学 基礎と応用 第 3 版 (2008), pp.544–546
- (5-7) M. Nagumo, *Zairyou-to-Kankyo*, Vol.56, Issue 8, pp.132 (2007)
- (5-8) T. Tabata and H. K. Birnbaum, *Scr. Metall.*, 18, 231 (1984)
- (5-9) M. Nagumo, T. Tamaki and T. Sugawara, in “Hydrogen Effects on Materials Behavior and
Corrosion Deformation Interactions”, Eds. N. R. Moody, A. W. Thompson, R. E. Ricker, C.
W. Was and K. H. Jones, pp.99–1008, TMS, Warrendale PA, (2003)
- (5-10) M. Nagumo, *Zairyou-to-Kankyo*, Vol.56, Issue 8, pp.343–352 (2007)
- (5-11) 安富, 荒島, 嶋木, 茅野, “最近の大型石油精製用圧力容器製造実績と ASME Sect.
VIII, Div.2 2007Ed.への対応”, 日本製鋼所技報 No.62 (2011), pp.42–51
- (5-12) Y. Wada, R. Kayano, T. Hasegawa and H. Inoue, “Hydrogen Embrittlement Testing of
Aging Pressure Vessel Steels Using Large Thickness Specimen”, Proceeding ICPVT-10, July
7-10, 2003, Vienna, Austria (2003), 543–552
- (5-13) T. Ishiguro, Y. Tanaka, T. Iwadate and K. Ohnishi, “A Study of Hydrogen Embrittlement
Susceptibility of Advanced Hydrogenation Pressure Vessel Steels”, MPC Interaction of Steel
with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel Service (1989), 215
- (5-14) R. P. Gangloff and T. L. Anderson, “The Effects of Hydrogen for Establishing a Minimum
Pressurization Temperature (MPT) for Heavy Wall Steel Reactor Vessels”, American
Petroleum Institute (2017)
- (5-15) T. Iwadate, “Pressurization Temperature of Pressure Vessels Made of Cr-Mo steels”, PVP-
Vol.288, Service Experience and Reliability Improvement: Nuclear, Fossil, and
Petrochemical Plants, ASME 1994 (1994), 155–163

第 6 章

- (6-1) 橋本, 乙黒, 斎藤, 武田, 菊竹, “低合金鋼のクリープ脆化におよぼす微量元素と水

- 素雰囲気の影響”, 鉄と鋼 第72年(1986)第15号, pp.117
- (6-2) D. J. Gooch et al., Material Science, Vol.11, No.11 (1977), pp.545
- (6-3) M. Prager, “Development of the MPC Omega Method for Life Assessment in the Creep Range”, Journal of Pressure Vessel Technology, Transactions of the ASME, 117, (1995), pp.95-103
- (6-4) M. Prager, “Omega Method—an Engineering Approach to Life Assessment”, Journal of Pressure Vessel Technology, Transactions of the ASME, 122(3), (2000), pp.273-280
- (6-5) API 579-1/ASME FFS-1 (2021)
- (6-6) 社団法人日本高圧力技術協会, HPIS Z 101-1 “圧力機器のき裂状欠陥評価方法—第1段階評価”(2008)
- (6-7) 社団法人日本高圧力技術協会, HPIS Z 101-2 “圧力機器のき裂状欠陥評価方法—第2段階評価”(2011)
- (6-8) R. P. Gangloff, “Hydrogen-Assisted Cracking in High-Strength Alloys”, Comprehensive Structural Integrity, Volume 6: Environmentally Assisted Fracture, Elsevier, Oxford, 2003
- (6-9) T. L. Anderson, 破壊力学 基礎と応用 第3版 (2008), pp.544—546
- (6-10) Y. Wada, R. Kayano, T. Hasegawa and H. Inoue, “Hydrogen Embrittlement Testing of Aging Pressure Vessel Steels Using Large Thickness Specimen”, Proceeding ICPVT-10, July 7-10, 2003, Vienna, Austria (2003), pp.543—552
- (6-11) 安富, 荒島, 嶋木, 茅野, “最近の大型石油精製用圧力容器製造実績と ASME Sect. VIII, Div.2 2007Ed.への対応”, 日本製鋼所技報 No.62 (2011), pp.42—51
- (6-12) ASME BPVC.VIII.2-2007 (2007)
- (6-13) Case 2605 of ASME BPVC.CC.BPV-2007 (2007)
- (6-14) R. P. Gangloff, and T. L. Anderson, “The Effects of Hydrogen for Establishing a Minimum Pressurization Temperature (MPT) for Heavy Wall Steel Reactor Vessels”, American Petroleum Institute (2017)
- (6-15) ASTM E1820-11, “Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness”, Annual book of ASTM standards (2011)
- (6-16) API RP 934-A Third Edition, “Materials and Fabrication of 2 1/4Cr-1Mo, 2 1/4Cr-1Mo-1/4V, 3Cr-1Mo, and 3Cr-1Mo-1/4V Steel Heavy Wall Pressure Vessels for High-Temperature, High-Pressure Hydrogen Service” (2019)

本研究に関する業績一覧

研究論文

- (1) 安富章忠, 本間祐太, 大畠充, “2.25Cr-1Mo-V 鋼石油精製圧力容器の供用中の水素助長割れ抵抗評価試験”, 日本機械学会論文集(材料力学, 機械材料, 材料加工), Vol.91, No.941 (2025), DOI: 10.1299/transjsme.24-00207
- (2) 安富章忠, 大畠充, “2.25Cr-1Mo-V 鋼溶接部の高温高圧水素供用中の水素助長割れ抵抗に及ぼす靱性の影響”, 日本機械学会論文集(材料力学, 機械材料, 材料加工), Vol.90, No.938 (2024), DOI: 10.1299/transjsme.24-00179
- (3) 安富章忠, 本間祐太, 大畠充, “石油精製圧力容器用 2.25Cr-1Mo-V 鋼の長期供用中の水素脆性を考慮した余寿命評価”, 溶接学会論文集 43 卷 1 号 (2025), DOI: 10.2207/qjjws.43.000

国際会議論文

- (1) Akitada Yasutomi, Setuo Sannomiya, Yuji Shimaki, “SERVICEABILITY ASSESSMENT FOR SAFE OPERATION OF HYDROPROCESSING REACTOR BY FFS (HPIS Z101-2 Level 2 ASSESSMENT)”, 14th International Conference on Pressure Vessel Technology, Proceedings of ICPVT-14, September 23-26, 2015, Shanghai, China
- (2) Takayasu Tahara, Akitada Yasutomi, Kentaro Sakata, Mikihiro Sakata, “REMEDIATION OF FLAWS IN STAINLESS STEEL CLADDING ON HYDROPROCESSING REACTORS”, Proceedings of the ASME 2017 Pressure Vessels and Piping Conference, PVP2017, July 16-20, 2017, Waikoloa, Hawaii, United States; PVP17-65642
- (3) Les Antalffy, Akidata Yasutom, Takayasu Tahara, Anil Rajguru, Barry Millet, “REACTOR DAMAGE CATEGORIZATION AND DAMAGE REPAIR”, Proceedings of the ASME 2017 Pressure Vessels and Piping Conference, PVP2017, July 16-20, 2017, Waikoloa, Hawaii, United States; PVP2017-65461

謝辞

本研究は、大阪大学大学院工学研究科博士課程において、大阪大学大学院教授 大畠充博士の御指導と御教授を賜つて遂行し得たものであり、心から感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、大阪大学大学院教授 平田弘征博士、三上欣希博士ならびに大阪大学大学院准教授 岡野成威博士には副査をお引き受け頂き、有益な御助言と御討論をいただき、心より感謝申し上げます。

本研究の遂行の機会を与えていただくとともに、終始御高配を賜つた（株）日本製鋼所 イノベーションマネジメント本部 マテリアル技術研究所 研究所長 高澤孝一博士、材料開発グループ グループマネージャー 橋邦彦博士に感謝の意を表します。

さらに材料面、実験遂行面で多大な御協力をいただきました日本製鋼所 M&E（株）室蘭製作所 機器製造部 生産技術グループ グループマネージャー 本間祐太博士、（株）日本製鋼所 イノベーションマネジメント本部 マテリアル技術研究所 材料開発グループ 池田亮技術員、佐々木元技術員をはじめ、材料開発グループの方々には感謝の意を表します。

本研究は以上の方々を初め、数多くの方々の御指導、御教授を得ることにより成されたものであります。本論文を終えるにあたり、これらの方々に対し、ここに厚くお礼申し上げます。

最後に本論文の作成に際し、数多くの激励と御協力をいただくとともに精神的な支えとなってくれた父 安富康賀氏、母 安富照子氏および妻 安富昌子氏に心より感謝いたします。