

## 大気圧水素雰囲気下での二、三の機関材料の高温強度

—疲労・クリープ相互効果について—

宗像 良幸\* 千田 哲也\*

A Study on the Effect of Hydrogen Environment on the Low-cycle Fatigue and Creep-rupture Strength of Some Engine Materials at Elevated Temperature under the Atmospheric Pressure.

By

Yoshiyuki MUNAKATA and Tetsuya SENDA

### Abstract

In the gaseous hydrogen environment, iron containing alloys or steels often suffer rupture as hydrogen embrittlement or hydrogen attack.

Forecasting the use of hydrogen fuel in future, experimental investigations on the low-cycle fatigue and creep-rupture properties of three kinds of hot parts materials for conventional internal combustion engine have been conducted.

Since the investigations have been aimed primarily at obtaining the fundamental characteristics, the experimental work was carried out under the atmospheric pressure with the materials of diesel engine and gas turbine.

The specimens were made of spheroidal graphite cast iron FCD 45, chromium molybdenum cast steel and higher chromium content cast nickel base superalloy IN 939.

To arrange our knowledge and in reference to the work, this report also attempted to prevent various types of hydrogen embrittlement above all at elevated temperature in Appendix.

Summarizing these studies the following conclusions are obtained:

1. On the creep-rupture strength each material shows no difference between in hydrogen and in air.
2. Life on the strain-controlled low-cycle fatigue of Cr-Mo cast steel is longer in hydrogen gas than in air. On the other hand the life of spheroidal graphite cast iron FCD 45 appears shorter than in air by load controlled test.
3. In hydrogen gas the proposed fatigue life estimation method based on creep-fatigue interaction predicts the life with accuracy as same as in air.
4. The hydrogen pressure level and dwelling period are important variables and will influence the test results. Therefore, prior to practical service of hydrogen fueled engine the fatigue and creep-rupture strength should be further evaluated under the those conditions.

---

\* 機関開発部

原稿受付: 昭和57年10月6日

## 概 要

鉄鋼材料が製鋼時含まれた水素や環境からの侵入による水素によって脆化したり、種々の損傷を生ずることはよく知られている。

水素を船用機関の主燃料とした場合、在来のディーゼル機関やガスタービンの高温部材が水素損傷を蒙るかどうかを調べるため、まず大気圧下の純粋水素ガス中でのクリープ破断試験と高温低サイクル疲労試験を行い、空気中での強度との比較を試みた。

ディーゼル機関燃焼室部材2種、ガスタービン翼材1種について、これまでに得られた限られたデータの範囲内ではあるが、大気中よりも寿命の長くなるものや短くなるもののあることがわかった。この種の損傷において試験時間、雰囲気圧力の及ぼす影響は小さくないので今後長時間、高圧力下の試験を行うことが必要であろう。

なお、付録において水素損傷に関してとくに本研究と関連の深いと思われる事項について、内外の文献を引用しながら若干の解説を行った。

## 目 次

	頁
1. まえがき	
2. 試験概要	
2.1 実機雰囲気と試験雰囲気	
2.2 試験法の基本的な考え方	
2.3 試験片材料と試験片形状、寸法	
2.4 試験装置	
2.4.1 高温低サイクル疲労試験機	
2.4.2 クリープ破断試験機	
2.4.3 水素ガス供給装置	
2.5 試験方法	
2.5.1 高温低サイクル疲労試験	
2.5.2 クリープ破断試験	
3. 試験結果と考察	
3.1 寿命推定式	
3.2 高温低サイクル疲労試験	
3.2.1 球状黒鉛鑄鉄 FCD 45	
3.2.2 CrMo 鑄鋼	
3.2.3 IN 939	
3.3 クリープ破断試験	
3.3.1 球状黒鉛鑄鉄 FCD 45	
3.3.2 CrMo 鑄鋼	

3.3.3 IN 939

4. まとめ	
5. あとがき	
6. 文 献	
付録	

1. 水素損傷概要	
2. 高温下の水素損傷	

### 1. ま え が き

鉄鋼材料に水素が侵入すると脆化したり、種々の損傷を生ずることは古くから広く知られており、後に述べるように現象としてはいくつかのタイプがあるが、一般的には水素脆性と水素侵食と二つに分けられることが多い。

この場合、前者は製鋼中の残留水素や、カソード反応により発生した水素が母材内部に侵入して微少き裂を発生させたり、延性を低下させたりして遅れ破壊を生じさせる現象である。後者は高温高压水素を扱う化学プラントなどで起きることが多く、水素が鋼材中の不安定な炭化物と反応して、脱炭や粒界割れなどを起こし、鋼材を脆化させるといわれるものである。

しかしながら、このような言葉と現象の説明は実際の個々の損傷の模様を必ずしも正確に述べているとは限らず、両者いずれとも決め難いものもあり、厳密な定義は与えにくいというのが現状のようである。これらについては付録でやゝくわしく述べた。

水素による脆化を含む損傷に関する研究はこれまで、そして現在も各分野で精力的に行われているが、燃料を水素とした場合の熱機関高温部材にどのような影響を与えるかについての研究は皆無ではないがこれまでほとんど研究の対象になっていないようである。

当所で昭和50年度から開始された特定研究「船用水素機関実用化のための調査研究」はガスタービン、ディーゼル機関、船用ボイラ等についてこれら在来機関がそのまま水素化できるか否か、あるいは水素を利用するにあたっての技術上の難易度評価を目的として、主として燃焼関係を中心に約4年間研究され、報告が出されている<sup>1)2)3)4)</sup>。これらのうち一部については現在も引き続き研究が行われている。

これらの機関が水素を燃料とする場合、特定の部材は高温下で多かれ少なかれ水素ガスにさらされることが予想されるが、ここで述べるディーゼル機関の燃焼室部材やガスタービンまわりの高温部材、とくに動、静翼の強度あるいは寿命に及ぼす水素雰囲気の影響に

については水素が燃料として未だ実用化されていないこともあって、現在ではこの分野での研究は全くといってよい程ない。

水素をこれらの機関に用いる場合、一般の燃焼状態下ではほとんど問題にならない位濃度は低くなる<sup>1)</sup>ので材料に与える影響は問題視する必要はないと一応考えられるが、特別の場合として例えばガスタービン翼の冷却剤として用いるとき<sup>5)</sup>や、ディーゼル機関の圧縮行程中は高温高圧状態で水素濃度も瞬間的とはいえ高くなっているため、その強度に及ぼす影響も少なくないと考えられる。

このような観点から、筆者らはディーゼル機関の燃焼室部材2種、ガスタービン翼材1種について大気圧下、純粋水素中での高温低サイクル疲労強度、クリープ破断強度など極く基本的な高温強度について調べた。

初めにも述べたように極く限られた条件下での試験結果しか得ていないので、設計資料として直ちに利用できるほどのものではないが、水素中では大気中と異なった挙動も見られるなど、今後材料選択や設計に際して有用な知見が得られたものと思う。

以下試験法概要を述べ、疲労・クリープ相互効果に基づく寿命推定式の提案とこれによるデータ整理の結果を示す。

## 2. 試験概要

### 2.1 実機雰囲気と実験雰囲気

機関材料の高温強度を調べるに当たって材料試験をどのように行うかについては後に項を改めて述べるが、在来機関に関しては特別な場合を除いては大気中で温度のみを高めて行われるのが普通である。ところが水素ガス中の挙動を調べようとする場合、例えば水素侵食を想定するなら当然のことながら圧力の影響は無視できないし、また、さらされている時間も直接影響するであろう。

ここでディーゼル機関の燃焼室内において燃焼前混合気中の水素の量と圧力、部材温度および混合気滞留時間がどれ程になるか調べてみる。

「船用水素機関実用化のための調査研究」の一環として行われた水素、軽油二元燃料ディーゼル機関の研究<sup>2)</sup>では、水冷4サイクル、圧縮比20、6PS/1400rpmのエンジンを用いて水素を混ぜた空気に軽油を噴射させる実験を行って水素化できる限界を調べている。

これによると、体積比でおよそ空気10に対して水素

1の割合が正常運転の限界として得られており（この場合軽油と水素の熱発生量はほぼ1:1）、混合気が燃焼室に入っている時間とそのときの圧力は、クランク角にして $-20^{\circ}$ から $+175^{\circ}$ まで進む間に空気、水素の混合気は大気圧から50atgまで圧縮され、さらにTDCに至る約 $5^{\circ}$ の間に軽油が噴射される。

一般の船用ディーゼル機関では燃焼前の最大圧縮圧力が中速で100atg、低速で70atg程度であるから、水素分圧は例えば全圧100atgに対して水素対空気の体積混合比が0.1なら約9atgとなる。

水素の発火限界が対空気比で4~74%、発火温度が $530^{\circ}\text{C}$ ということ、加えて上述のように高圧下にあることから、実機を完全に模したような試験は現有の材料試験装置では困難である。

また、混合気として圧力の高いものが分圧として低い純粋水素と材料に与える影響が等価か否かについては今の段階ではわからない。

一方、ガスタービンについては、水素を燃料としても燃料供給系を除けば燃焼室や動、静翼に水素が触れることはほとんどないし、仮りに未燃分があったとしてもその量は極く微量である（275PS/53000rpmの実験機で排ガス中の水素量20ppm）。<sup>1)</sup>

しかし提案されている船研式水素冷却再熱ガスタービン<sup>5)</sup>の翼の場合は全く事情が異なり、約 $700^{\circ}\text{C}$ の冷却翼内壁に沿って圧力5~7atg（再熱段数やタービン入口温度によっても異なるが入口温度 $1100^{\circ}\text{C}$ で1~5段再熱のとき）の純粋水素が流れており、とくに動翼は起動停止に伴う高い過渡熱応力に加えて遠心力を受けることから疲労とクリープ損傷を受け易いので、これに与える水素雰囲気の影響が注目される。

今回実験に用いた材料はディーゼル機関燃焼室部材である球状黒鉛铸铁FCD45、CrMo鋳鋼とガスタービン翼材の耐腐食性超合金IN939であるが、この種の材料の水素中での振舞いについてはこれまで全くデータがない。強いていえばNelson線図<sup>6)</sup>でとりあげられているCrMo鋼は実験に用いたCrMo鋳鋼と比較的近い鋼材であるが、前述のディーゼル機関について最も苛酷だと考えられる作動条件を仮りに水素分圧9atg、温度 $500^{\circ}\text{C}$ としても図-32より健全域の範囲であるし、実験室試験条件 $500^{\circ}\text{C}$ 、大気圧下であっても同様である。ただ、このNelson線図は静的圧力下での表面脱炭、内部脱炭についての限界を示しているものであって、負荷の繰返し効果については考慮されていないし、1/2Mo鋼など一部を除いて時間効果も示されていない

ので、機関部材への適用にも限度があるであろう。応力負荷も侵害や脱炭を加速する要因<sup>7)</sup>とされているところから無視できないはずである。

一方、広い意味で水素による損傷というのは圧力と温度には無関係に起こることもあるので、この種の実験を行うに当って大気圧下の実験を現段階で行うことも全く無意味とは考えられないであろう。

ガスタービン翼材についても同様である。

## 2.2. 試験方法の基本的な考え方

実機部材が受ける熱や力の負荷状態はその部材のおかれている場所、雰囲気、運転状態等によって異なるので、材料試験では全体の寿命を左右するであろうところ、すなわち最も苛酷な負荷を蒙る部分について疲労試験やクリープ破断試験を行うことになる。この場合、試験条件をどのように与えるかが問題になるが、実機では試験機で簡単に再現できるような単純な挙動はしないし、また、試験機の性能にも限度があるので通常ある種の仮定とか単純化を行い、さらに加速試験などを行うことになる。

ここで行われている試験は機関の高温部材の低サイクル疲労強度を調べるためのもので、いいかえればその部材が機関の起動停止に何回まで耐えるかを調べることである。

機関の起動停止時に、部材表面と表層下との間の温度差に基づいて弾性限度を越えるほどの熱応力の発生と共に塑性歪を生じ、これの繰返しによって亀裂発生あるいは破損へと至るといのが熱機関部材についての低サイクル疲労損傷の一般的なパターンである。

損傷形式としては他にタービン翼であれば振動による、またディーゼル機関では爆発毎のガス圧によるそれぞれ応力発生があるが、これら高サイクル疲労に属するものはここでは直接考慮の対象に入れていない。

低サイクル疲労試験としては一般に伸び制御、荷重制御の各高温疲労試験や熱疲労試験が行われるが、本研究では以下の理由により熱疲労試験は行っていない。

前述のように材料試験での試験条件はある程度単純化されることは止むを得ないことであるが本質的な点は押さえられていなくてはならない。

例えばタービン翼では起動時と停止時にそれぞれ圧縮と引張りの過渡熱応力が定常運転時の翼の最高温度以下の比較的低い温度で最大値に達することが計算によって得られている。<sup>8)</sup>このような過渡状態での応力が問題となるところでは、一般にしばしば行われるとこ

ろの熱疲労試験での応力-温度状態とかなり異なっていることがわかる。すなわち、普通実験室での熱疲労試験では最低温度で最大引張、最高温度で最大圧縮を生じするようなout of phase型(在来の通常の試験法)か、最低温度で最大圧縮、最高温度で最大引張を生じさせるin phase型(熱負荷に伴う試験片の伸縮を熱歪や熱応力にさせないよう機械的負荷を別に与える)が行われており、いずれも問題となるタービン翼での状態を再現しているとはいえない。従って単純な熱疲労試験を行うことは無意味であるばかりでなく、現象の本質が示されていないと考え、このような場合は温度一定で引張圧縮の負荷を与える通常の高温疲労試験で十分と考えた<sup>9) 10)</sup>。

実機の動翼が遭遇するであろう最も苛酷な応力状態というのは火が突然消えた瞬間であり、このとき回転数はほぼ全速であるため、遠心力が引張りの過渡熱応力に重畳することになる。

このような場合は試験機では引張り側に平均応力を生ずるような伸び制御試験を行うことになる。こうして得られた材料試験機による高温疲労試験の結果と高温風洞による熱疲労試験(模型擬似翼に高速の高温ガスと低温ガスを交互にさらして前縁部に亀裂を発生させる)の結果は、応力対寿命の関係が整理したとき良い一致が認められた<sup>8) 10)</sup>。

このように過渡熱応力に関しては上のような試験条件で寿命推定ができたが遠心応力は設計上小さく押えられてはいるものの定常状態では最大であり且つ最高温度にあるため長時間の運転ではクリープ損傷も無視できない場合も考えられる。特に起動停止が繰り返されると、いわゆる疲労・クリープ相互効果による寿命低下も考えられ、このような場合を想定して試験機では最大負荷時に保持時間を与えてクリープ効果を加えた疲労試験も行った。

ディーゼル機関でも過渡熱応力が定常時の熱応力より大きくなるという計算例<sup>11)</sup>もあるが、これまで一般には冷却が十分行われていること、肉厚も熱負荷に対して厚いとはいえないことなどにより問題視されていない。

また、定常熱応力も触火面側の応力は冷却側が引張りに対して圧縮の平均応力が作用しているため一般には軽視されているが、運転中の爆発圧力の重畳、運転停止時の冷却に伴う引張応力への反転などは過給圧の上昇など熱負荷の増大とあいまって無視出来ない状況にある。

材料のクリープ特性、リラクセーション特性は高温下での塑性変形と応力再分布の問題と密接に関係するので疲労強度と同様にディーゼル部材についても調べておく必要があると思われる。

以上ガスタービン部材、ディーゼル部材について材料試験を行う場合の試験条件をどのように与えるべきかについて述べた。

これらの試験は一般に大気中で行われるが低質燃料使用によって生じる腐食性燃焼生成物中とか水素ガス中の試験の場合は雰囲気の効果は応力とは無関係に単に加算的に作用するのではなく、応力の大小あるいは負荷の様式によって相互的に作用することも考えられるので、実機との対応を考える場合先述のように試験時間、雰囲気圧力は無視できないであろう。

### 2.3 試験片材料と試験片形状、寸法

船用大型ディーゼル機関のピストン冠やシリンダカバに用いられている材料は鋳鉄、鋳鋼、鍛鋼材と種々

あり、またガスタービン翼材も温度レベル、用途毎にかなり広い範囲の超合金が用いられている。

ディーゼル部材については当部で過去約10年間扱って来たCrMo鋳鋼と球状黒鉛鋳鉄FCD 45を、またガスタービン翼材については低質燃料の燃焼に耐えることを目的に、米国で開発されたCr含有量の多い精密鑄造合金IN939<sup>1,2)</sup>をそれぞれ試験片材料とした。

IN939は本来腐食性雰囲気(低質油燃焼生成物)下での試験用<sup>50) 51)</sup>に用意されたものであって特に水素冷却翼用として予定したものではない。大気中も含めて腐食性雰囲気、水素ガス中といった各種環境下での一連の高温強度を調べる上で、当面は同じ材料を用いることにしたまでである。

以上3種の材料の化学成分、機械的性質を表-1, 2に示す。

疲労試験、クリープ破断試験の各試験片の形状、寸法を図-1に示す。

表-1 試験片材料の化学成分

	化学成分 (重量%)								
	C	Si	Mn	P	S	Mg	Cr	Mo	Fe
FCD 45	3.81	2.80	0.33	0.018	0.017	0.048			Bal.
CrMo 鋳鋼	0.17	0.41	0.71	0.009	0.008		0.76	0.34	Bal.
IN 939	C	Cr	Co	W	Nb	Ta	Ti	Al	Ni
	0.15	22.5	19.0	2.0	1.0	1.4	3.7	1.9	Bal.

表-2 試験片材料の機械的性質

	試験温度 °C	耐力 (0.2%) MPa		引張強さ MPa	ヤング率 GPa	伸 び %	絞 り %
FCD 45	R.T.	372	225	480	176	4	4
	500			262	137	7	13
CrMo 鋳鋼	R.T.	365	245	544	206	23.5	60.5
	500			368	127	17.0	70.0
IN 939	R.T.	785	695	958	198	3.4	9.0
	700			915	157	3.8	7.0

## 2.4 試験装置

### 2.4.1 高温低サイクル疲労試験機

疲労試験は図-2, 8に示すような当所において設計された容量±5 TONの電気油圧サーボ式引張圧縮型低サイクル疲労試験機を用いて行った。試験片の加熱は直接通電加熱方式を採用している。

試験機本体及び制御装置、加熱、温度制御装置の各要目を表-3に、構成機器の概要を図-3に示す。

雰囲気槽及びガス供給系を含めた試験片保持部の詳

細図を図-4に示す。

### 2.4.2 クリープ破断試験機

クリープ破断試験は、図-5に示す東伸工業 KK製超高温雰囲気及び真空クリープ試験装置 VGCT-10型を用いて行った。試験機本体及び加熱、温度制御装置、真空ポンプの各要目を表-4に示す。

### 2.4.3 水素ガス供給装置

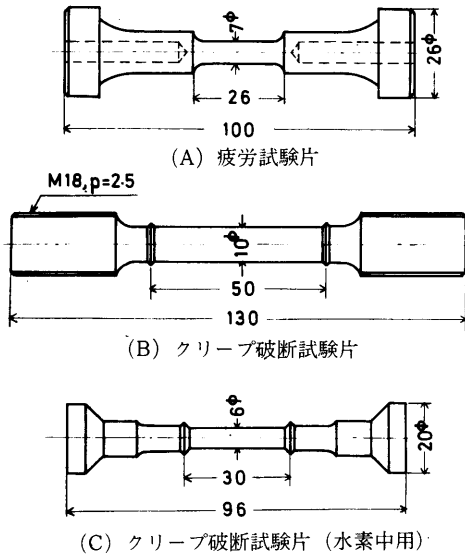


図-1 試験片形状と寸法

表-3 高温低サイクル疲労試験機要目

項目	要目
型式	電気油圧サーボ方式
制御の種類	荷重制御 (ストレンゲージ式ロードセルによる) 変位制御 (差動トランス, 非接触型光学式微小変位計いずれも可能)
最大荷重	振幅±5ton(+:引張, -:圧縮)
最大変位	振幅±2mm, ピストンストロークは±25mm
試験片加熱方式	直接通電加熱(交流:最大5V, 3000A) 0~1200°C
繰返し波形	三角波, 台形波(保持時間を与えたとき)
保持時間	引張, 圧縮最大負荷時0.1sec~ 9.999×10 <sup>5</sup> sec
繰返し昇降速度	1~1000%/sec(ただし100%荷重=5ton, 100%伸び=2mm)
油圧アクチュエータ定格出力	100kg/cm <sup>2</sup> , ストローク50mm

水素ガスは充填圧力150kg/cm<sup>2</sup>の市販のボンベ(充填ガス純度99.9994%, ボンベ内ガス純度99.992%以上)から調整器により0.3~0.5atgに圧力を下げ, 監

(6)

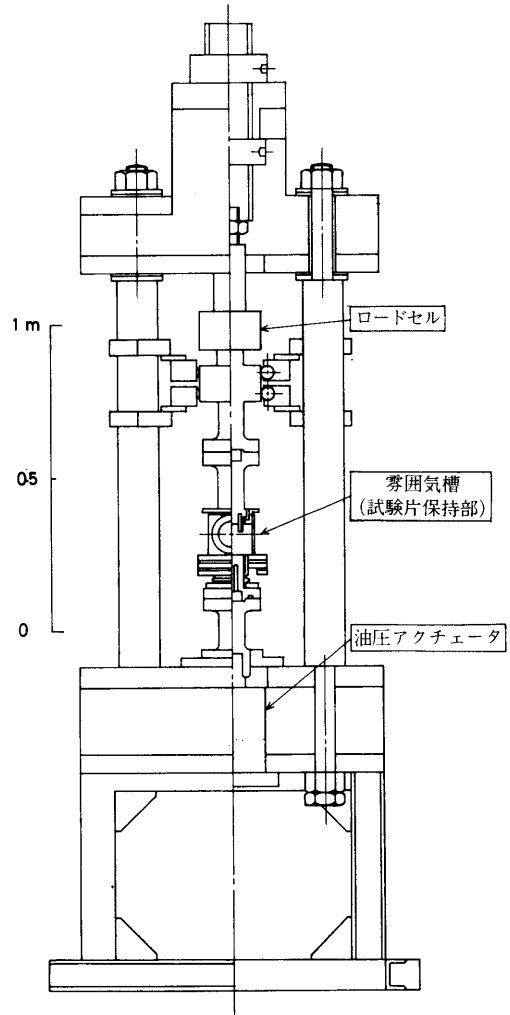


図-2 高温低サイクル疲労試験機概観図

視用流量計(浮子式)を経て直接試験機真空槽に供給し, 試験中毎分約2ℓを流し続けた。

真空槽は, 真空槽としての機能を持たせてあるので, 真空ポンプで一旦空気を除いた後水素を満たすようにしている。

水素雰囲気濃度を調べるためにガスクロマトグラフを用いて残量酸素量を計測し, 17ppmを得た。ガス純度が99.992%であるボンベ内の不純物を全て空気とすればその量は80ppmに相当し, 体積比で約1/5が酸素であるから雰囲気中には常に16ppm(0.0016%)の酸素が含まれていることになり, 測定値と一致する。

## 2.5 試験方法

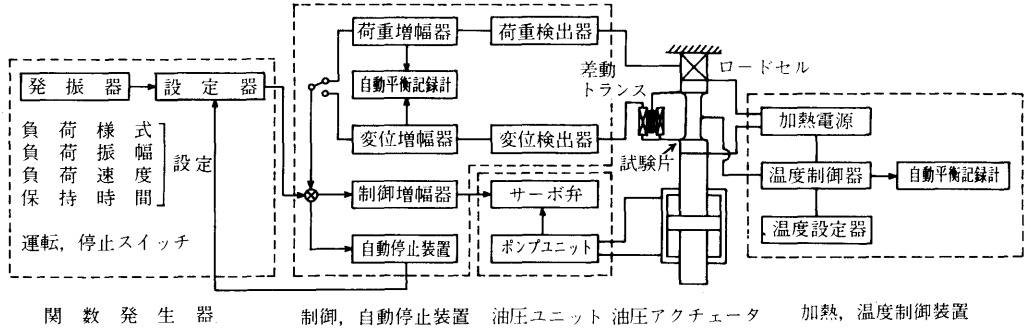


図-3 高低温サイクル疲労試験機構成機器概要図

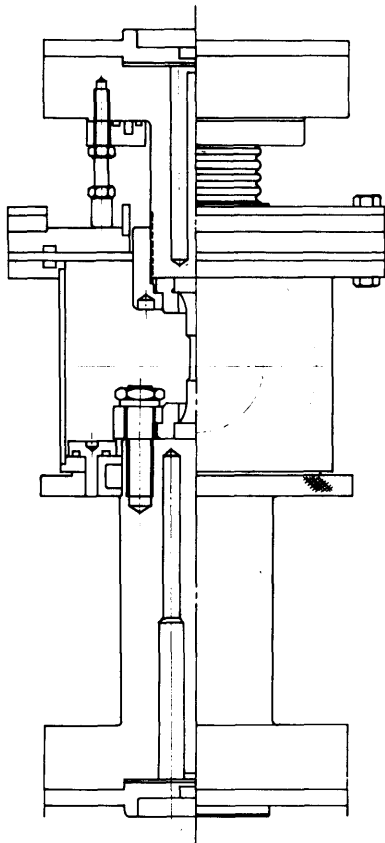


図-4 試験片保持部詳細図

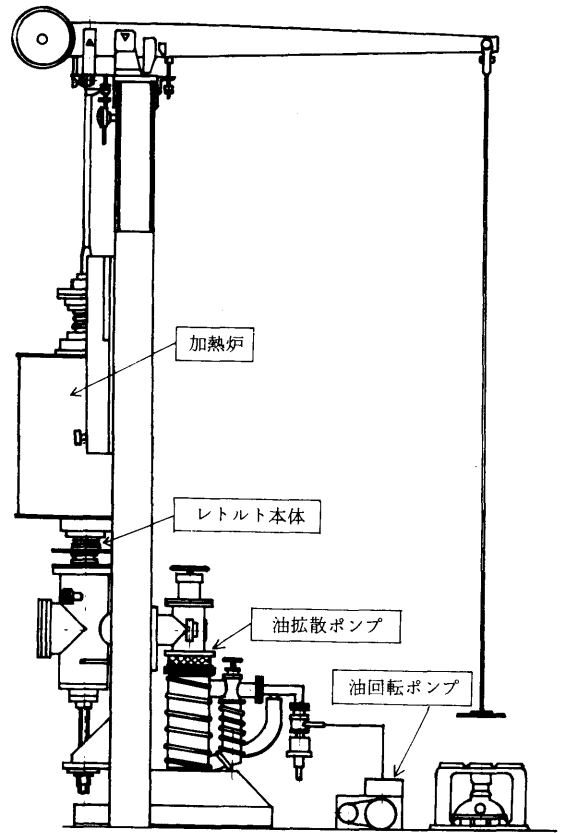


図-5 クリープ破断試験機概観図

2.5.1 高低温サイクル疲労試験

本体に試験片取付後温度制御用として線径0.1 mmのアルメル・クロメル熱電対を試験片表面にパーカッション溶接する。温度記録用としては別に13PR熱電対を中央部に同じく溶着させるようになっているが、試験温度が700℃までであるため、アルメル・クロメ

ル熱電対1本を中央に付け、制御用、記録用として併用した。

試験片加熱は直接通電加熱方式を採用しているため、中央部を最高に両端で低くなる山型の温度分布を示す。通電開始後試験片保持部に熱が奪われると同時に、対流伝熱により室温と平衡するまで試験片を含めた保持

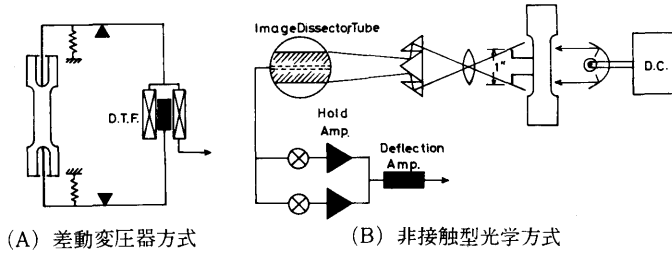


図-6 伸び量検出方式

表-4 真空，雰囲気クリープ破断試験機要目

項目	要目
型式	縦型単テコ荷重式
最大負荷容量	1000kg
レバー比	1 : 10
荷重精度	±0.5%
試験片寸法	平行部6mm, GL30mm 全長96mm
伸び測定器	ダイヤルゲージによるプルロッド変位測定 差動トランスによる標点間変位測定
加熱装置	縦型管状電気炉(カンタル1回路, 単相100V, 5Kw)
真空ポンプ	常用 1050°C, 最高 1100°C 油回転ポンプ(3相200V, 500W 雰囲気槽内到達真空度 $1 \times 10^{-3}$ torr.) 油拡散ポンプ(単相200V, 500W 雰囲気槽内到達真空度 $5 \times 10^{-5}$ torr.)

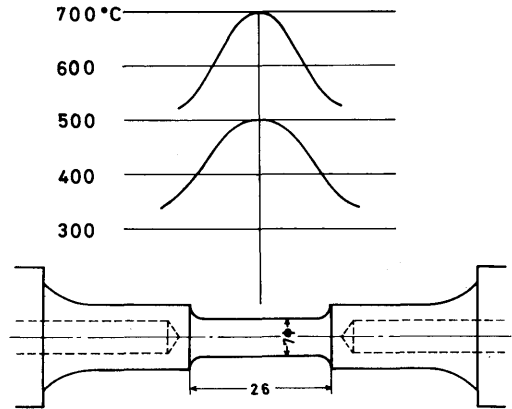


図-7 疲労試験片温度分布

系全体は熱膨脹を生じて伸び続けてゆく。このとき差動トランスによる伸び量検出方法は図-6(A)のようになっているので、熱の出入りがバランスするまでの状況は直接記録紙上で観察することができる。

この間試験機は「荷重制御」としておくことによって熱膨脹による伸びは圧縮力に転化されることなくアクチュエータの移動に吸収され常に無負荷の状態にしておくことができる。

静定後の試験片軸方向の温度分布を図-7に示す。中央部6~10mmはほぼ分布も平坦であり、破断点もほぼこの間にあり、実験上特に問題になるようなことはなかった。また、熱電対を溶着させると多少のキズはまめかれないが、このキズが亀裂の起点になるようなことはなかった。

なお、温度分布は放射温度計により計測した。

試験片に加わる応力はロードセルの出力を試験片断面積で割れば容易に求めることができるが、伸び量は前述のように温度分布があり、且つ伸び計の伸び検出

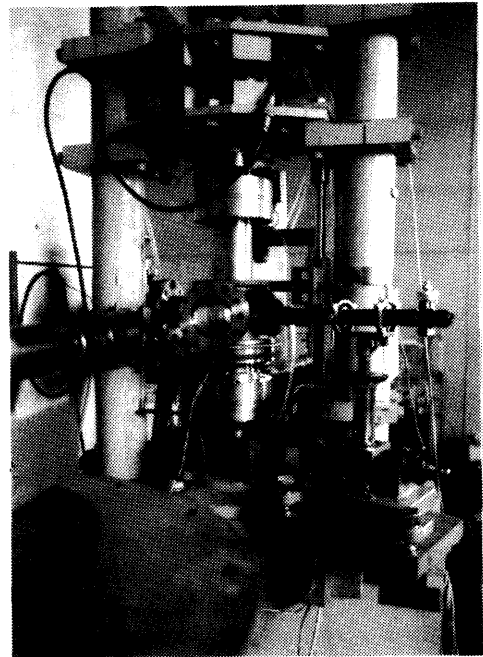


図-8 疲労試験機試験片保持部



端の位置（標点距離）が長いので伸び計の出力が直ちに試験片中央部の伸びということにはならない。

前述のように試験片保持系の温度が静定した後は伸び制御の場合制御量としての伸び量例えば差動トランスの動きの上、下限値を制御器の関数発生器に与えておけばその設定値に対応した伸び（歪）が試験片中央部に与えられることになる。

このとき試験片中央で実際に生じた伸びは上述のように制御量として与えた伸びではないので、改めて何らかの方法で検出する必要がある。ここでは図-8のような測微望遠鏡により、試験片中央部約6mmへだたった上、下標点間の移動距離を読み取ることにより歪を求めた。

上、下の各標点は別に設けたものではなく、表面上にあるミクロン級の小さなキズや模様的一端など判別し易いものを適当に選んでいる。

伸び制御試験では試験中、伸びあるいは歪は一定のはずであるが読み取り誤差もあって測定の度毎に僅かながら異なることもある。このためデータ整理に際しては平均値を用いている。

伸び制御の場合伸び検出は当初図-6の差動トランス方式を採用したが伸び検出棒を試験片中央部の孔から外に引き出すために構造上気密性を保ちにくく、水素雰囲気中での試験を行うに際し試験片保持部の改造を行って図-4の現用のものとした。このため図-6(B)に示す非接触型電子光学式測定システム（オプトロン）を採用した。

この方式ではターゲット（後方からの直流光をささぎって明暗の境目を作る。交流光の振動は明暗の変動となるので不都合）を標点距離をおいてパーカッション溶着し、信号はガラス窓を通して雰囲気槽の外側でとらえるようになっているので、気密を保持する面では全く問題はない。図-8の左方に受光部が見える。

また、標点距離を短かく出来るので制御量即歪量とすることも出来る程度可能であるが、温度分布がほぼ均一な試験片中央部に上、下ターゲットを寄せ過ぎるとターゲット取付けに伴うキズが破断の起点になる恐れがあることから限度もある。

本方式の一つの欠点は、負荷が大きくなるとターゲットが大きく移動するので、ターゲット周辺の明るさのバランスがくずれることである。ただし、このことは光源を明るさ均一な面光源に近づけることによって解決できるものであるが、現試験機の窓の大きさ等により現状のままでは問題がある。

今一つの問題点は、長時間連続（10～20日間）使用の場合光源として直流で点灯されるハロゲンガス封入の白熱タングステン電球（15V, 55W）が時間の経過と共に劣化（タングステン蒸発で管内壁が黒くなる）し、明るさが低下することである。

以上の各欠点は光源の選択と試験機の一部改造で解決できる見込みのものであるので本方式の致命的欠陥とは考えられないが、今回の一連の試験をすすめる上で一部の伸び制御試験については後に差動トランス方式も採用した。これは前に述べた検出棒を試験片内部に挿入するものではなくチェック付近が検出端になっている。このため標点距離が長くなり伸び制御の精度上問題もありそうであったが、前述のように室温が大きく変化しない限り試験片保持系の温度分布は変わらないので、一旦静定後は制御に乱れを生ずることはなかった。このことは記録紙上でシフトのない事で確認できた。

#### 繰返し破断寿命 $N_f$ の定め方

伸び制御試験では温度や負荷の大小によって程度の差はあるものの、材料の種類によって試験開始後の数サイクルは加工硬化や加工軟化の性質が著しく現われる。しかし繰返しと共に荷重振幅は徐々に落ちつき、その後はば一定のままで経過するが、亀裂の進展と共に荷重を支える断面積が減少することによって振幅は減少し、最後に破断する。

この模様を図で表わすと図-9のようになる。ここで破断寿命は定常時の引張側応力の3/4に達したときの繰返数とした<sup>13)</sup>。ただし、負荷が大きく比較的短寿命のものでは静定部がないことがあるので、この場合は実際の破断までの繰返数の1/2における引張側応

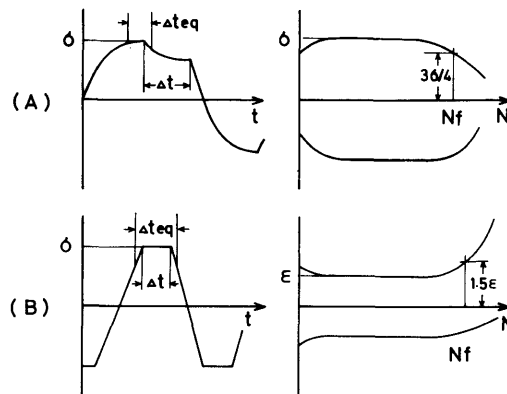


図-9 応力波形と破断寿命の定め方

力を基準とし、この応力の3/4に達したときの繰返数を破断寿命とした。

一方、荷重制御試験では負荷が小さく長寿命の場合は伸びが小さく、一般に採用されているような<sup>13)</sup>引張側伸びが定常値の1.5倍になったところの繰返数をもって寿命とすることは実際の破断もそれから間もなくのところまで起こることから問題ない。しかし伸び量が大きく、とくに引張最大負荷時に保持時間を与えるような場合は繰返しの度毎に大きく伸びることがあり、材料や負荷レベル、雰囲気(後述)によって破断までの様相が異なるので、荷重制御試験では、原則として実際に破断したときの繰返数をもって寿命とした。

### 2.5.2 クリープ破断試験

試験片は図-1に示されている(B)、(C)の2種を用いている。(B)は従前から大気中の試験に用いて来たもので、試験機も容量3 tonの在来型のものである。

(C)は雰囲気用試験機のためのもので水素中での試験は全てこの試験片を用いている。

なお、(C)による大気中の試験も行ったが球状黒鉛鉄鉄FCD 45、CrMo 鑄鋼いずれも(B)による試験と結果に全く差はなかった。超合金IN 939については(B)による試験は行ってない。

### 水素ガス中の熱電対の劣化

熱電対は高温下の水素ガス中で劣化するといわれている<sup>14)</sup>。

疲労試験の場合は線径0.1 mmのアルメル・クロメル線が試験片に直接溶着され、高温となるのは先端の極く短い部分であり、仮りに劣化したとしても、試験の度毎に試験片表面と接触した高温部は切り捨てられるので、劣化部分が残ることはほとんどないと考えられる。

一方、クリープ試験では線径0.5 mmの13PRを用いており、約20 cmの長さは高温部分にある。このため水素雰囲気中での劣化がどの程度のものであるかをあらかじめ調べておく必要がある。

一般に13 PR 線を大気中で用いる限り900~1000°C以下ではほとんど劣化は認められないが、1200°Cでは1万時間で0.1 mV程度(約10°C)低下するといわれている<sup>15) 16)</sup>。

これは素線成分が不均質化して、出力に誤差を生じるため、白金-ロジウム脚のロジウムが蒸発し、白金脚の白金と結合し、素線の組成が均質でなくなるた

(10)

めその部分に温度差があると局部的に熱起電力を発生し、全体の熱起電力が低下するためである。

図-10<sup>15)</sup>は高温で使用したときの熱起電力の変化を示したものである。

1000°C程度では8000時間使用してもその変化はJIS<sup>17)</sup>の誤差範囲内(1000°Cで $\pm 0.033$  mV)であるが、

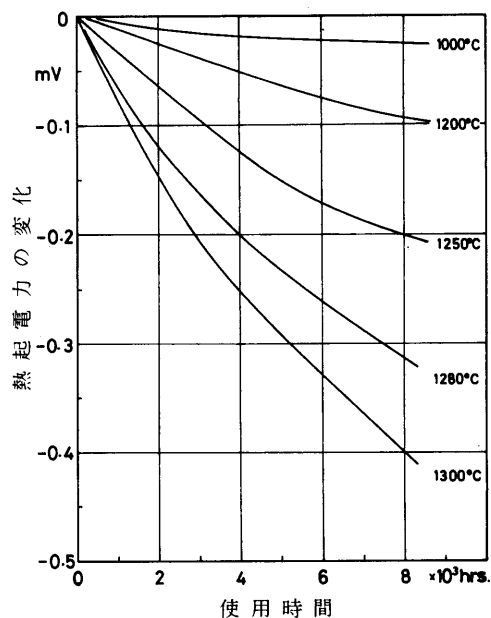


図-10 加熱温度に対する13PR 熱電対熱起電力の経時変化<sup>15)</sup>

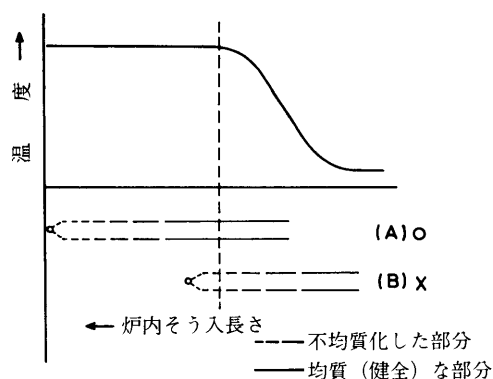


図-11 不均質化部分の長さとの挿入長さの関係

1300°Cではかなり劣化する。

筆者らが水素ガス中850°Cでのクリープ破断試験に2230時間使用(600°C以下で1350時間)した13 PR 熱

電対2組を銀の溶融点 (961.93°C) で検定した結果、図-12に示すように最大約0.17mVの出力低下が認められた。

このような出力低下は不均質な部分に発生する局部熱起電力によるものであるから、この部分に温度差がなければ起電力の低下はないはずである。

そこで内部の温度がほぼ均一であるような大型の電気炉を用いて熱電対の挿入長さによる起電力の変化を調べた。このとき比較のため正常な熱電対と一緒に先端をくくって炉に入れた。

図-11の(B)に示すように炉に入れる長さを短かく(約5cm)すると、約670°Cの測定で正常な熱電対との起電力の差が0.2mV(約17°C)あるのに対し、(A)のよう

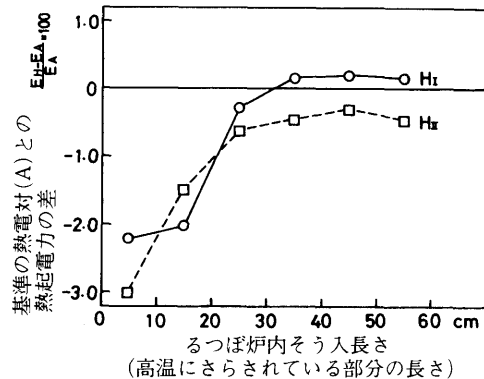


図-12 挿入長さと指示温度の関係

表-5 水素に触れた熱電対の熱起電力検定

(単位: mV)

13PR 熱電対	るつぼ炉内そう入長さ (cm)						クリープ炉 レットルト内(cm) そう入長さ		定点法(°C/mV)						
									沸騰水		Zn		Ag		
	5	15	25	35	45	55	30	10	100°C		419.58°C		961.93°C		
A	6.37	6.59	6.50	6.44	6.41	6.40	3.72	7.43	3.52	99.5	0.65	419.5	3.60	962	9.96
H <sub>I</sub>	6.23	6.46	6.48	6.45	6.43	6.41	3.69	7.40	3.46	98	0.63	412	3.52	948	9.79
H <sub>II</sub>	6.18	6.49	6.46	6.41	6.39	6.37	3.70	7.42	3.49	99	0.64	413	3.53	956	9.88

に挿入長さを長く(約55cm)して不均質になっていると思われる部分をほとんど炉の中に入れると、その差は0.03mV(2~3°C)程度となった。

このように挿入長さによって指示温度に差を生じたのは、クリープ破断試験機のレットルトの中で熱電対の高温に曝される部分は先端の20~30cm程度であり、それ以外は水素中であっても温度はかなり低くなっているためと考えられる。そこで先端を約20cm切断して残りの素線で新しく温接点を作り、銀の溶融点で再び検定したところ誤差は2°C以内でJISの誤差範囲内となった。

表-5及び図-12は挿入長さと指示温度の関係を示したものである。

なお、クリープ試験機の電気炉中心付近にレットルトの壁をへだてて温度調節用の熱電対が取り付けられており、記録計にもこの温度が記録されているので、室温一定の場合水素による劣化あるいは素線が試験片からはずれた時などは、レットルト内の温度が変らないにもかかわらず指示温度が低下したり、レットルト壁に接触して高い値を示すなどするのが観測される。

### 3. 試験結果と考察

水素中での疲労試験はディーゼル機燃焼室部材CrMo鑄鋼、球状黒鉛鑄鉄FCD45の2種とガスタービン翼材IN939計3種について行った。

先に述べたようにディーゼル部材に関しては実機のおかれている応力歪場を想定して歪に関して圧縮片振り、保持時間を与える場合も圧縮側のみという伸び制御疲労試験を基本に考えるが、ここでは後に述べる疲労・クリープ相互効果が破損におよぼす影響を調べるため、第一段階の試験としてクリープ破断強度との関係が付け易い荷重制御で引張、圧縮の最大負荷時に保持時間を与えた試験を主として行ない、一部伸び制御試験も行った。

ガスタービン翼材については引張圧縮完全両振りの伸び制御試験(保持時間0.1s)とディーゼル部材と同様に保持時間を与えた完全両振りの荷重制御試験を行った。

なお、試験開始に当っては引張側に向けて負荷した。

#### 3.1 寿命推定式

熱機関の高温部材の損傷を支配するメカニズムとして最も代表的なものは疲労とクリープである。これらはそれぞれが単独か、あるいは両者が互いに重みを持って相互に作用しながら部材を破損に導くとされている。

疲労、クリープいずれが支配的な役割を果すかは、部材のおかれている場所の温度、拘束条件、力のかかり方、雰囲気などによって決まる。

一般に疲労損傷  $\phi_f$  とクリープ損傷  $\phi_c$  が重ね合わさったときの損傷  $\phi$  は次のように表わされる。

$$\phi = \phi_f + \phi_c \quad (1)$$

高温での低サイクル疲労において各サイクル毎のクリープ損傷量を  $\int_c \frac{dt}{t_r}$  とするならば、破断までの全クリープ損傷量  $\phi_c$  は

$$\phi_c = \sum_c^{N_f} \int_c \frac{dt}{t_r} \quad (2)$$

となる。ここで  $t_r$  は1サイクルの間刻々変化する各応力  $\sigma$  それぞれに対する静的クリープ破断時間であり、 $t$  は時間である。 $N_f$  は実験によって得られた破断までの繰返数である。

疲労試験では荷重制御の場合応力波形は台形となり、伸び制御の場合は応力が時間と共に減少するリラクゼーションを伴っており、これを図に示すと図-9のようになる。

この図の中で  $\Delta t$  は最大負荷時の保持時間、 $\Delta teq$  は等価保持時間をそれぞれ表わしている。

$\Delta teq$  は線型クリープ損傷則に基づいて次のように定義される。

破断までの全サイクルを通じての引張側応力の代表

値  $\sigma$  に対する静的破断時間を  $t_R$  とすれば、 $\Delta teq$  は次のようになる。

$$\left[ \frac{1}{N_f} \sum_c^{N_f} \int_c \frac{dt}{t_r} \right] \times t_R = \Delta teq \quad (3)$$

あるいは  $\Delta teq$  は応力に関して完全矩形波のサイクルでの保持時間に相当するから、線型クリープ損傷側によりクリープ繰返数  $N_c$  は  $\Delta teq$  を用いて次のように定義できる。

$$\frac{t_R}{\Delta teq} = N_c \quad (4)$$

(2), (3), (4) から  $\phi_c$  は次のようになる。

$$\phi_c = \sum_c^{N_f} \int_c \frac{dt}{t_r} = \frac{\Delta teq \times N_f}{t_R} = \frac{N_f}{N_c} \quad (5)$$

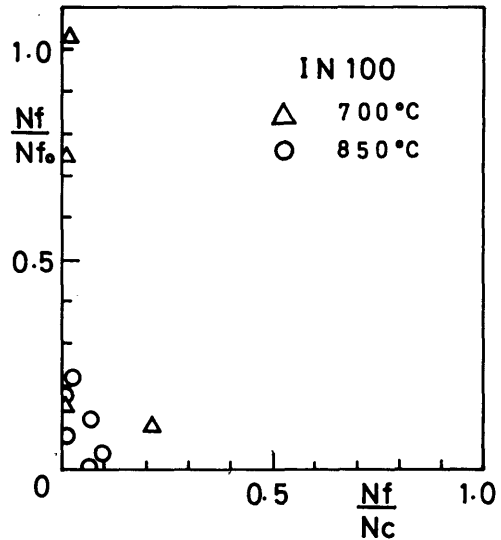


図-13 IN 100の疲労損傷とクリープ損傷の関係

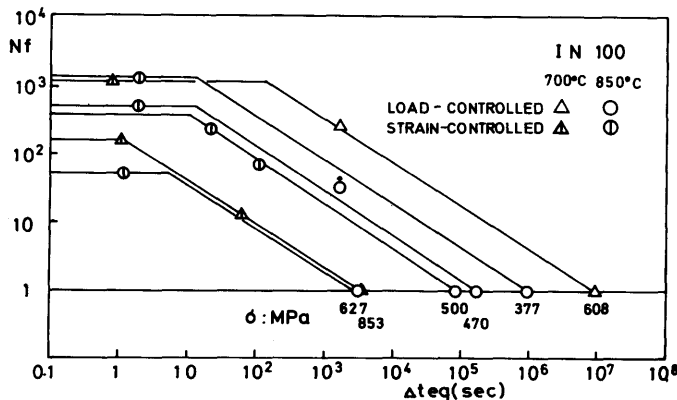


図-14 IN 100の任意の保持時間に対する疲労寿命推定線図

一方、疲労損傷  $\phi_f$  は

$$\phi_f = \frac{N_f}{N_{f0}} \quad (6)$$

と表わされ、(1)は次のように書き改められる。

$$\phi = \phi_f + \phi_c = \frac{N_f}{N_{f0}} + \frac{N_f}{N_c} \quad (1)'$$

ここで  $N_{f0}$  はクリーブ効果のない疲労のみによる破断繰返数であるが、クリーブが問題となるような高温域 ( $\frac{T_m}{2} \text{ } ^\circ\text{K}$  以上,  $T_m$ : 融点), 特に低サイクル疲労の場合はクリーブ効果なしとすることは無理があり, 実際にも決め難い。

ただしこのことは定義として現象の本質とは直接関係なく定めることも可能である。しかし仮りに定まったとしても保持時間が長い程  $N_f$  は小さくなるので, 一般に  $N_f/N_{f0}$  は小さくなる。また  $N_f/N_c$  も小さくなることが多く, 例えば IN100 の場合図-13<sup>9)</sup> 18) 19) のような表示をすると原点に近いところに実験点が集中し, 全実験点については双曲線型の分布をするので定性的にはともかく, 応力, 温度, 保持時間と寿命の関係が正確に読みとれない。

このような理由から(3)のような等価保持時間  $\Delta t_{eq}$  を定義し, 縦軸に  $N_f$ , 横軸に  $\Delta t_{eq}(\text{sec})$  をそれぞれ対数目盛上にとれば図-13のデータは図-14のように表わせる。

$N_f=1$  の横軸上の各点は応力毎の静的クリーブ破断時間  $t_R$  を秒単位で示したものであり, 図の傾斜した直線は  $t_R$  点 ( $N_f=1$ ) を起点として実験点を結んだものである。

この図では応力, 温度と伸び制御, 荷重制御の別に関係なく  $\Delta t_{eq}$  の小さい部分を除いて同じ勾配の直線で表わすことができ, 温度に関係なく(ここでは  $700 \sim 850^\circ\text{C}$  の範囲) 任意の応力と保持時間に対する寿命を簡単に求めることができる。

この傾斜した直線は勾配を  $\alpha$  (ただし  $\alpha > 0$ ) とすると

$$N_f = A[\Delta t_{eq}]^{-\alpha} \quad (7)$$

と表わせ,  $N_f=1$  のとき  $\Delta t_{eq}=t_R$  とすれば  $A=t_R^\alpha$  であるから次のように書き換えることができる。

$$N_f = [t_R/\Delta t_{eq}]^\alpha \quad (8)$$

図-14に見られるように保持時間が短かく, 且つ応力が小さくなると保持時間に関係なく, 水平の線で寿命が表わされるが, この部分ではクリーブ効果が少ないことを意味しているものと考えられる。従って温度

とも関係して個々の材料によって水平である部分の長さは異なるものと思われ, 後に示すように球状黒鉛鑄鉄 FCD 45 では IN 100, IN 939 に比べてかなり短かくなっている。

$\Delta t_{eq}$  は 1 サイクル中の引張側のみについてクリーブ損傷量から求められるもので, 応力一定なら保持された時間がそのまま  $\Delta t_{eq}$  になり, 保持中変化するものであれば 1 サイクル分についてクリーブ損傷量を積分し, 代表応力の破断時間から(3)式を用いて求めることができる。

この計算は一般の試験片を用いた疲労試験では簡単であるが実機については 1 サイクル中の運転時間内の応力値が把握されなくてはならない。

この線図を最初に求めようとするときは設計値か, あるいは設計上限値など一, 二の代表応力を選び, これについて任意の保持時間を与えた疲労試験を数点得ることができれば, 別に行なわれるクリーブ破断試験と一般に行なわれている伸び制御低サイクル高温疲労試験などのデータを用いて水平部分, 傾斜部分の寿命線を決定することができる。

## 3.2 高温低サイクル疲労試験

### 3.2.1 球状黒鉛鑄鉄 FCD 45

大気中での伸び制御試験はこれまで多くのデータを得ているが, 水素中では未だない。3.1 で述べた寿命推定式を用いてデータ整理をするため, ここでは最大負荷時に保持時間のある荷重制御試験を最初に行うことにした。

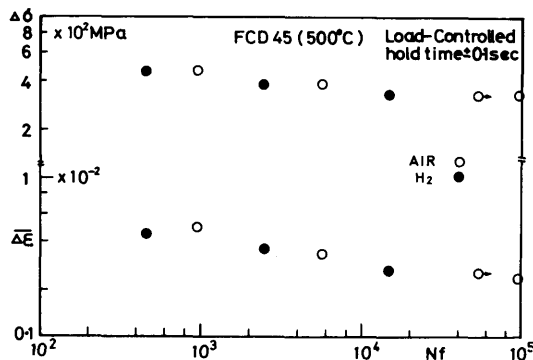


図-15 FCD 45 の荷重制御疲労強度

保持時間のない(実際は引張側圧縮側の最大負荷時に各 0.1 秒を与えている)  $500^\circ\text{C}$  での荷重制御試験の結果を図-15に示す。

この図において縦軸の  $\Delta\sigma$  は定荷重試験のため試験

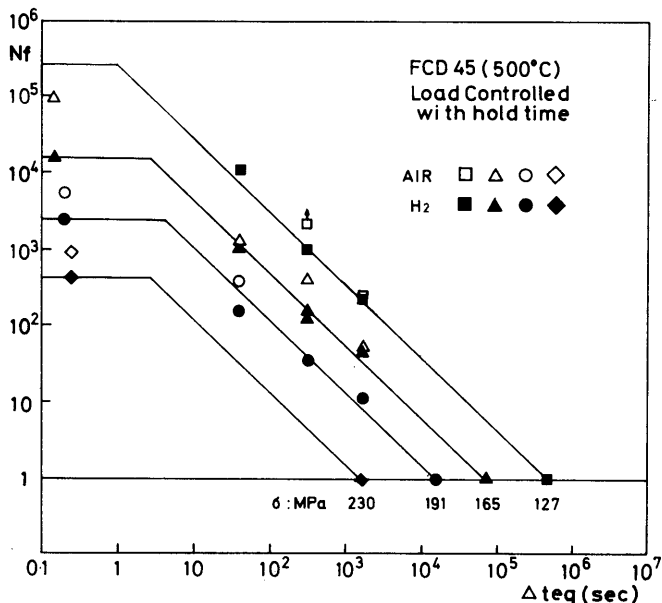


図-16 FCD 45の任意時間に対する疲労寿命推定線図

中応力は変わらないが（厳密には時間経過と共に断面積が変わり応力は終始一定ということにはならないが便宜上このように表現する）歪範囲  $\Delta \epsilon$  は通常繰返しと共に変化するので、データ整理上ここでは静定期の値や比較的短寿命の場合は中央値をもって  $\Delta \epsilon$  とした。

これに対して伸び制御の場合は歪範囲は一定であるが、応力範囲は繰返しと共に変化するので静定期あるいは中央値をもって  $\Delta \sigma$  とする（図-9 参照）。

図-15から水素中では大気中へ比べ寿命低下のあることがわかる。

荷重制御でしかも引張、圧縮両側に保持時間を同じ量与えることの意味は前述のようにディーゼル部材の場合実機作動状態と直接対応するものではないが、現在各種材料、雰囲気下での保持時間の効果を総合的に調べつつあることから以下の試験を行ったものである。

結果を図-16に示す。

この図から見られるように寿命推定式(8)に対して実験点はよく一致しており、この推定法はこの種の負荷条件下で有効な方法と考えられる。

水素中の点と比べて大気中では勾配がやや立っており、この図の意味するところからすれば疲労・クリープ相互効果は水素中よりも保持の影響が大きいということになる。すなわちこの図で  $\alpha=1$  なら(4)式から線型クリープ損傷則が成り立ち、傾斜がゆるく ( $\alpha < 1$ ) なるほど保持効果は小さく、 $\alpha > 1$  であれば保持によ

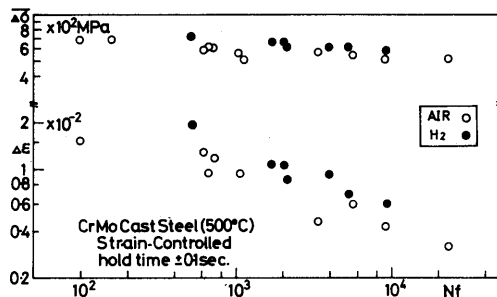


図-17 CrMo 鑄鋼の伸び制御疲労強度

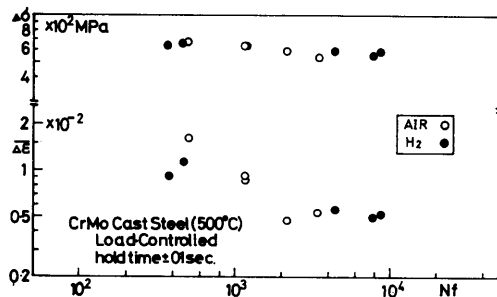


図-18 CrMo 鑄鋼の荷重制御疲労強度

る寿命低下の割合が大きくなることを示す。

また、保持時間の長いところで大気中、水素中に差が無く、短くなると共に差が大きくなるのは後に示すクリープ破断強度は大気中、水素中で違いのないこと一致するように思われる。

水平部分に関しては、図-14のIN 100でも見られるように保持時間の短いところでは保持効果が無いものと考えられる。

この一定のままである等価保持時間は材料や温度によって違うようで、これまでのデータでは1~100秒程度となっている。

### 3.2.2 CrMo 鋳鋼

この材料については500°Cでの伸び制御、荷重制御共保持時間なし(0.1秒保持)のものについてのみ試験を行っている。

図-17に伸び制御試験の結果を示す。図から明らかなように若干のばらつきはあるものの $\Delta\epsilon$ 、 $\overline{\Delta\sigma}$ いずれで整理しても大気中に比べ明らかに長寿命である。

図-18は荷重制御試験の結果であり、この図に関する限り負荷の小さいところでは大気中よりは長寿命、負荷の大きいところでは大気中より短寿命に見える。

ここで特徴的なことは図-19のように試験片が繰返しと共に徐々に伸び、中央部直径が細くなってゆくことである。この現象は負荷が大きい程顕著に現われ、例えば $N_f'=58$ の場合7φから4.3φとなった( $N_f'$ は図-12の定義による)。ところが負荷条件は全く同じであっても大気中では逆に繰返しと共に樽状にふくら

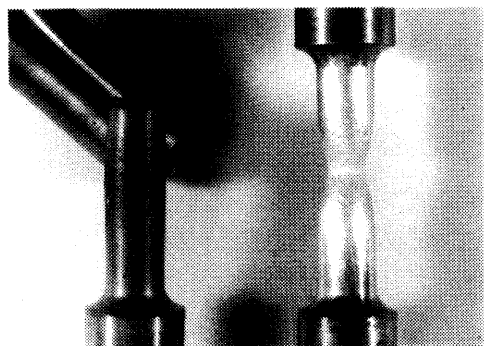


図-19 CrMo 鋳鋼の大気中、水素中での荷重制御疲労試験後の破損試験片

んでゆくことである。

水素中の挙動は一見したところ軟化現象と思われたので、脱炭を疑ってX線マイクロアナライザによる炭素分の定量分析を行ったが判明しなかった。

西野<sup>21)</sup>によると軟鋼の薄い板について陰極電解法による水素チャージによって厚さ0.4mm以上については応力増加が認められたが、厚さ0.2mm以下では

軟化(引張応力減少)が認められたと述べ、このような軟化現象の原因として過剰に導入された固溶水素が分子状に析出し、それによって可動転位が連続的に発生したための効果であろうと述べている。

試験片の大きさが直径7mmで引張圧縮の繰返し疲労試験を行っている筆者らの場合は上と事情が全く異なるが、考え方の一つの手掛りにはなる。

また、材料軟化の例として大気中での高温低サイクル疲労における1Cr-1Mo-1/4V鋼の1000°Fでの挙動を調べたものがある<sup>22)</sup>。

これによると繰返し歪 $\Delta\epsilon$ が大きくなる程軟化が大になり、このような繰返し軟化は室温でも起こり、それは一般に転位の移動、減少によると考えられている。高温では析出などの冶金的組織変化が加わり、その変化は静的負荷の場合より繰返下で促進されるというものである。

ただ、荷重制御試験で軟化とみえた現象を伸び制御試験の結果に関連させて見るとき必ずしも上に述べたような単純な繰返し軟化現象とも異なるようである。

すなわち伸び制御試験の結果は $\Delta\epsilon$ 、 $\overline{\Delta\sigma}$ いずれで整理しても大気中より長寿命であり、このことは水素中で仮りに軟化が生じていれば同じ歪範囲に対して応力範囲は小さくなるはずであるが、逆に大きくなっている。

ところでMansonらは多くの材料について0.2%耐力と引張強度の比を用いて

$$\begin{aligned} \sigma_u/\sigma_e 0.2\% > 1.4 & \quad \text{繰返し歪硬化} \\ < 1.2 & \quad \text{繰返し歪軟化} \end{aligned}$$

と簡単な判別法を示している<sup>23)</sup>。

例えばCrMo鋳鋼では $\sigma_u/\sigma_e 0.2\% = 1.48 > 1.4$ (500°C)となり硬化材であることを示している。この

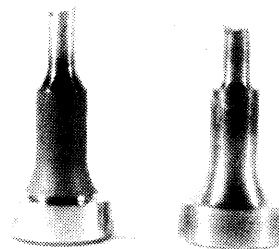


図-20 FCD 45, IN 939の水素中での荷重制御疲労試験後の破損試験片





パラメータを用いて整理された結果が比較的短時間で  
のデータによっていただけに、長時間への外挿には大  
気中の場合よりさらに問題があろう。

図-26, 27, 28は最少クリープ歪速度  $\dot{\epsilon}_{min}$ , [ $h^{-1}$ ]  
と破断時間  $t_r$ [h]の関係を、図-29, 30, 31は破断時

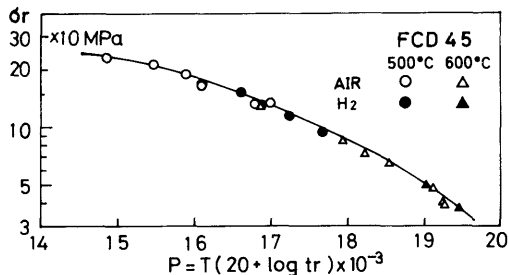


図-23 FCD 45のクリープ破断強度

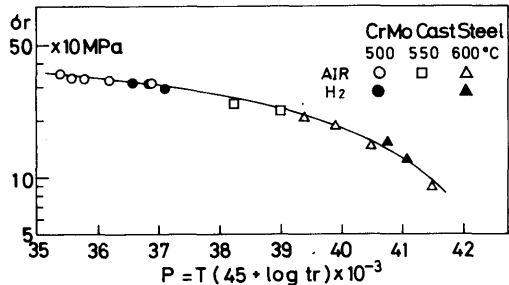


図-24 CrMo 鋳鋼のクリープ破断強度

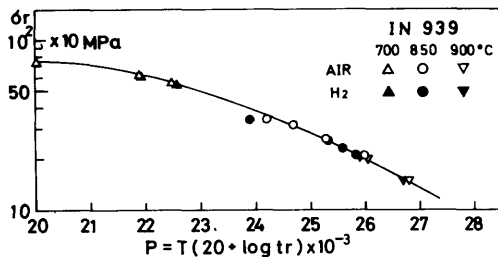


図-25 IN 939のクリープ破断強度

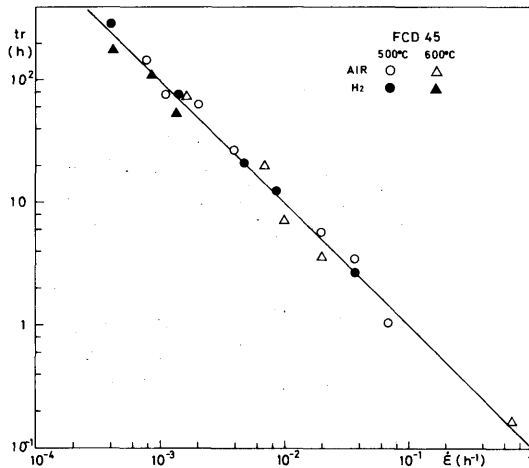


図-26 FCD 45の最少クリープ歪速度と破断  
時間の関係

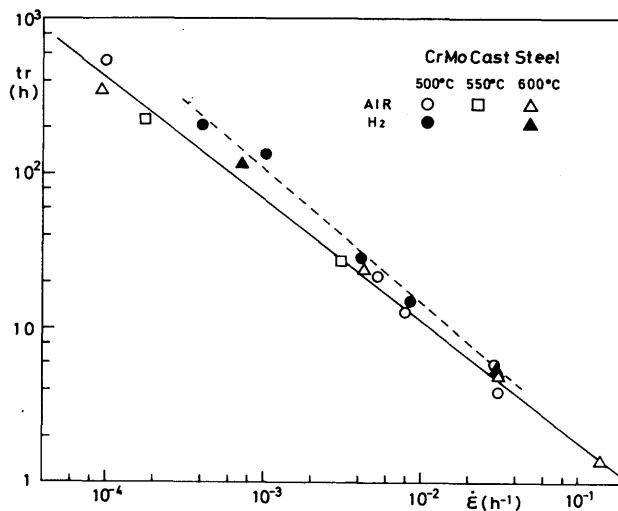


図-27 CrMo 鋳鋼の最少クリープ歪速度と破断時間の関係

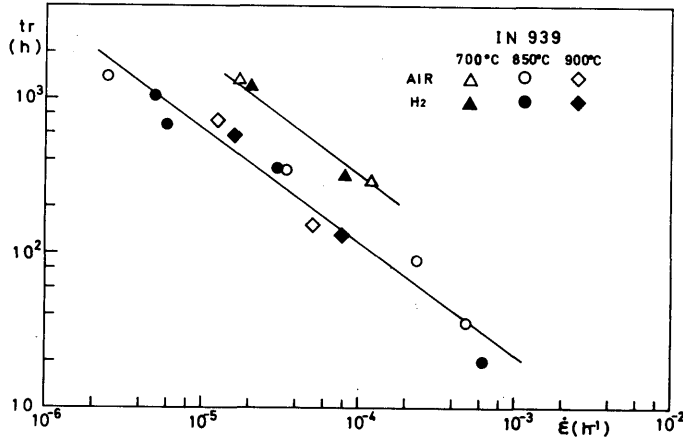


図-28 IN 939の最小クリープ歪速度と破断時間の関係

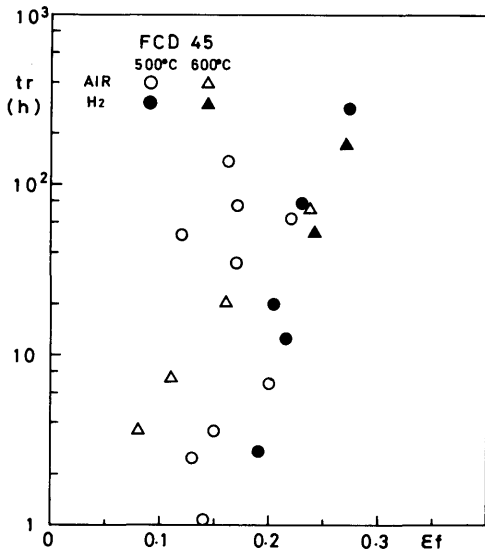


図-29 FCD 45のクリープ破断歪と破断時間の関係  
伸び歪  $\epsilon_f$  と  $t_r$  の関係を各材料についてそれぞれ示したものである。

3. 3. 1 球状黒鉛鑄鉄 FCD45

破断応力  $\sigma_r$  と  $t_r$ ,  $\dot{\epsilon}_{min}$  と  $t_r$  いずれの関係も温度 (500~600°C の範囲) とは無関係に大気中と同じ線上に各点がある。ただし  $\epsilon_f$  と  $t_r$  の関係からは僅かながら水素中の方が大気中よりも最終破断伸びが大きくなっている。

3. 3. 2 CrMo 鑄鋼

図-27の  $\dot{\epsilon}_{min}$  と  $t_r$  の関係は大気中と水素中で別の傾向を示すようである。温度に無関係であることは FCD 45 の場合と変わらないが、同じ  $t_r$  に対して水素中では  $\dot{\epsilon}_{min}$  が大きく、長寿命になるほど大気中における値との比が増大する傾向にある。

荷重制御疲労試験のとき水素中で異常に伸びてゆくことについてはすでに述べたが、図-30の  $\epsilon_f$ ,  $t_r$  の関係からも同じ  $t_r$  (同温同荷重) に対して最終破断伸びが大気中にくらべて大きいことがわかる。特に短寿命の場合その傾向が大きいことも疲労試験の場合の特性と一致する。

このように CrMo 鑄鋼は水素中で最少クリープ歪速度  $\dot{\epsilon}_{min}$  が大気中より大きく、また伸び量も大きくなっているが破断寿命は大気中と同じということは水素中の挙動として興味がある。

様々な拘束条件のもとにある高温部材の挙動、特に大変形に関する解析に当ってはこれらの現象は大きな意味を持つものと考えられる。

3. 3. 3 IN 939

図-28の  $\dot{\epsilon}_{min}$ ,  $t_r$  の関係で 700°C, 850°C および 900°C における大気中、水素中との差は無いが温度に関しては前の FCD 45, CrMo 鑄鋼にくらべて大きな差がある。すなわちこの材料に関しては 700°C はクリープがほとんど問題にならない領域であるが、前二者

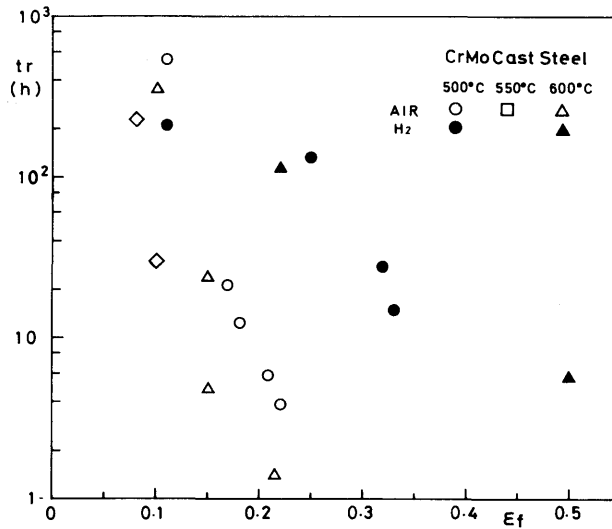


図-30 CrMo 鑄鋼のクリープ破断歪と破断時間の関係

で500~600°Cというのは使用温度としてはかなり高い方でありクリープ効果を完全に蒙る領域であるということである。

図-28で同じ  $t_r$  に対して温度の低い700°Cでの  $\dot{\epsilon}_{min}$  が大きい、破断伸び  $\epsilon_f$  は図-31からわかるように水素中では大気中よりもやや小さくなるものの850°Cとはほぼ同レベルである。一方、900°Cでは大気中で  $\epsilon_f$  は700, 850°Cにおけるよりも大きくなっており、水素中では減少して850°Cの場合と同程度になる。

図-31で各点がかかなりばらついているのは伸びの絶対量が小さいことによる測定誤差の現われと思われる。

図-29, 30, 31においてFCD 45とIN 939は右上り、CrMo鑄鋼は右下りの傾向で実験点が連なっているが  $t_r$  が長くなるにつれいずれの場合も  $\epsilon_f$  はほぼ一定値に近づくものと思われる。

#### 4. ま と め

水素ガスを主燃料とした船用機関の燃焼室部材は多かれ少なかれ水素雰囲気さらされることになり、これに伴って材料に与える水素固有の損傷が問題になるものと思われる。

鉄鋼に生ずる水素脆性に関する研究はすでに100年の歴史があるといわれており、高温高压下の化学プラントなどに見られる水素侵食についても古くから多く

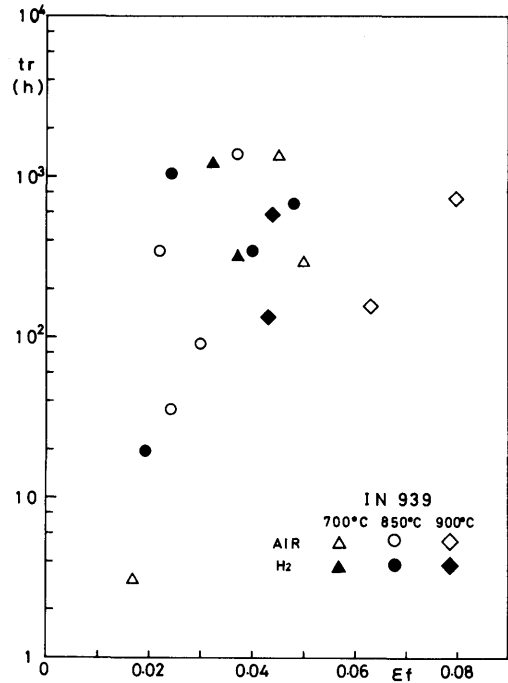


図-31 IN 939のクリープ破断歪と破断時間の関係

の研究がなされて来ている。ここでのべた水素脆性、水素侵食などは水素が原因の損傷の代表的なものであるが、これらの言葉と現象とは必ずしも厳密な対応が

あるわけではなく、材質、環境によって多種多様な現象が見られ、現在各方面で研究が行われている。

しかしながら機関部材に関しては水素ガスがこれまで直接関係するような状況になかったことから、材料強度、疲労寿命等について研究された例はほとんどない。

広い意味で原動機全体を見ても、宇宙ロケットや高温ガス炉に用いられる超合金材について二、三の例を見るだけで、在来の内燃機関に関しての研究は内外にこれまでなく、ほぼ皆無といってよいであろう。

すでに水素は来るべき時代の燃料として製造法、貯蔵法などが各方面で研究され始めているところであり、材料に関しても在来機関ないしは在来の材料のままで水素化が可能か否かを調べておくことは今の時期必要なことと考えられる。

ただ、水素雰囲気といっても機関の種類や型式によって濃度、圧力、部材温度がそれぞれ異なり、従って材料に与える影響も種々様々であると考えられるので、本来なら個々の機関について状況に応じた材料試験も行われるべきであるが、この種の問題に関しては全く初めての試みでもあることから、ここでは従来大気中で行って来た材料と実験手法をそのまま用いて雰囲気のみを工業用純粋水素として、低サイクル疲労試験とクリープ破断試験を行った。

純粋水素を用いた理由は水素冷却ガスタービン翼の場合を除いては一般性がないが、まず単純に大気中との比較を行ってみるということ、実験のやり易さということからである。また、大気圧下で行ったこと理由は水素損傷は必ずしも高圧下で発生するとは限らないことから初段階の実験として全く無意味ではなからうということ、何より実験設備を持っていないことによる。

材料入手、電力事情などの影響を受け、これまでのところ限られた量の試験結果しか得ていないが、これらの範囲内で大よそ以下のような結果を得た。

- (1) CrMo 鋳鋼の伸び制御疲労強度は大気中と比べて著しく寿命が長くなる。
- (2) CrMo 鋳鋼の荷重制御疲労試験では著しい伸び現象が見られる一方、全く同じ負荷条件の大気中では繰返しと共に樽状にふくらみ破損の様子が全く異なっている。

これについては不活性ガスのアルゴン中で全く同じ負荷条件で試験したところ水素中よりも著しい伸びを生じ、水素固有の現象でないことを確認

した。

- (3) 荷重制御による球状黒鉛鋳鉄 FCD 45 の疲労強度は水素中では大気中よりも低下し、その差は保持時間が短くなる程大きくなる。
- (4) IN 939 の保持時間のない伸び制御疲労強度は応力範囲  $\Delta\sigma$  と破断繰返し数  $N_f$  の関係では水素中の方が大気中よりもやや長寿命に見えるが歪範囲  $\Delta\varepsilon$  と  $N_f$  の関係からは差は見い出せない。
- (5) クリープ破断強度は 3 種の材料とも大気中との差はない。
- (6) 引張、圧縮の最大負荷時に保持時間を与えたときのような疲労・クリープ相互効果が問題になる場合の疲労寿命を求めるための寿命推定法を提案した。

- (7) 提案の寿命推定式(8)式は、ここで行なった実験の範囲内では大気中、水素雰囲気中いずれの場合も精度良く適用できることがわかった。

行った実験はいずれも完全両振りのものであり、平均応力が引張側や圧縮側にある場合や、不規則波形の場合については未だ実験していないが、文献データを用いて整理したところでは十分満足すべき結果<sup>18) 20)</sup>を得ており、本推定法は種々の負荷条件下で幅広く利用できるものとする。

## 5. あとがき

雰囲気が強度や破損寿命に与える影響は材料が雰囲気にさらされている時間と圧力の効果が少なくないと考えられるが、ここで行なった試験は圧力は大気圧下で、疲労試験で最高 250 時間、クリープ破断試験で 1214 時間程度の試験時間である。

水素を扱う装置材料の選定基準として、水素侵食に対しては Nelson 線図が広く用いられているが、扱われている材種は CrMo 鋼、1/2Mo 鋼など同系の材料数種と炭素鋼のみであって、温度、圧力(水素分圧)あるいは時間が損傷に直接関係することに一部触れてはいるものの、動的負荷、特に疲労などとの関係については何も述べていない。

熱機関高温部材の破損寿命に最も大きな影響を与えられている低サイクル疲労強度を水素中について調べる場合、雰囲気圧力とさらされている時間は無視できないと思われるので、今後この種の研究をすすめるに当たって特別の考慮が払われなくてはならないと考える。

クリープ破断試験の結果を整理して、最少クリープ

歪速度および破断歪それぞれと破断時間との関係を示したが、これらについては疲労、クリープ相互効果に基ずく寿命推定法との関連で考察することにし、別に機会を改めて報告したい。

最後にこの研究を実施することに深い理解を示され、また、多くの貴重な助言をいただいた当所機関開発部、機関性能部の水素機関研究グループの方々に厚く御礼申し上げます。

## 6. 文 献

- 1) 野村, 池田ほか: 小型ガスタービンの水素運転性能試験, 船舶技術研究所報告 第18巻第2号 (1981-3)
- 2) 塩出ほか: 水素軽油二元燃料ディーゼル機関の研究, 船舶技術研究所報告 第18巻第2号(1981-3)
- 3) 玉木, 横村, 徳田, 長内: 舶用水素燃焼ボイラの研究, 船舶技術研究所報告 第18巻第2号(1981-3)
- 4) 熊谷, 比気: 液体水素輸送船の補機に関する研究, 船舶技術研究所報告 第19巻第2号(1982-3)
- 5) 菅, 森下, 平岡: 翼列内水素燃焼ガスタービンの研究, 日本ガスタービン学会第5回定期講演会論文集 (1977-9)
- 6) 日本材料学会腐食防食部門委員会編: 設計・保全技術者のための高温高圧水素侵害事例の収集と整理 (1980-11)
- 7) 門間, 須藤, 竹村: 炭素鋼の水素侵食に及ぼす引張応力の影響, 日本金属学会誌 31 [11] 1967
- 8) 森下ほか: 高, 低温気流による精鑄翼の熱疲労実験, 船研第15回研究発表会講演概要 (1970-5)
- 9) 宗像ほか: Ni基鑄造合金の熱疲労, 高温疲労試験, 船研第17回研究発表会講演概要 (1971-5)
- 10) T. Morishita et al: Thermal Fatigue of INCO 713C and IN 100 Gas Turbine Blades. International Gas Turbine Conference, Tokyo (May 1971)
- 11) R. Munro, W. J. Griffliths: The Application of Predictive Techniques in the Design and Development of Medium Speed Diesel Engine Piston. CIMAC (1979) D 46.
- 12) International Nickel Limited: Summary of Experimental Data, INCO IN 939 (Dec. 1974)
- 13) 日本材料学会高温強度部門委員会報告: 金属材料の熱疲労試験方法案 (改訂第2版), 「材料」第24巻第258号 (1975)
- 14) 四竈ほか: 高温還元ガス中材料試験法の問題点とその対策, 鉄と鋼 (1980-3)
- 15) 小栗ほか: トンネル型焼成炉におけるPR13%熱電対の高温劣化について, 電気試験所彙報 Vol 24 No. 4 (1960-1)
- 16) 小栗ほか: 温度計測と熱電対の劣化について, 電気検定所技報 Vol.5 No.1 (1969-9)
- 17) 日本工業規格 Z8710, 5. (1980)
- 18) 宗像, 千田: 疲労・クリープ相互効果に基く二, 三の機関材料の寿命推定, 機械学会第59期全国大会講演論文集 No. 810-11 (1981-10)
- 19) J. Lemaitre, J. L. Chaboche: A non-Linear Model of Creep-Fatigue Damage Cumulation and Interaction. ONERA (France) TP. No. 1394, (1974)
- 20) 宗像, 千田: 疲労・クリープ相互効果に基く二, 三の機関材料の寿命推定(第2報), 機械学会第60期全国大会講演論文集, No. 820-12 (1982-10)
- 21) 西野洋一: 電解水素チャージによる鉄鋼の異常軟化現象, 日本金属学会春期大会講演集 (1978-4)
- 22) E. Krempl, C. D. Walker: ASTM STP 459 (1969) 75
- 23) K. J. Miller: Cyclic Behaviour of Materials. J. of Strain Analysis. Vol. 5 No.3 (1970)
- 24) 舶用ディーゼル機関の燃焼室壁部材の強度設計法に関する研究, 日本造船研究協会第136研究部会報告 第83号 (1976-7)
- 25) M. Smialowski: Hydrogen in Steel. Pergamon Press, (1962)
- 26) C. Bosch: Chem. Fabrik. 6 (1933)
- 27) 松山晋作: 鋼の水素ぜい性, 熱処理 Vol. 15 No. 2 (1975-4)
- 28) 渡辺, 大西ほか: 第20回材料強度と破壊国内総合シンポジウム論文集 (1975-4)
- 29) 下川義雄: 鋼の水素脆化現象, 鉄と鋼 第57年 (1971) 第12号
- 30) 谷村, 角南, 中沢: 高温高圧の水素による鋼の侵食, 日本鋼管技報 No. 44 (1968)
- 31) 長谷川, 野村: 高温高圧水素による304ステンレス鋼の脆化について, 鉄と鋼 第59年 (1973) 第14号
- 32) 飯野牧夫: 水素ふくれと割れ, 防食技術 Vol. 27 No. 8 (1978)
- 33) 大谷南海男, 沢本章: 水素吸収による炭素鋼の変形と脆化, 日本金属学会春期大会講演集(1978-4)

- 34) 長谷川, 野村: 高温高圧水素環境における鋼の脆化と炭化物, 第21回腐食防食討論会講演集(1974-9)
- 35) ASTM: STP 543 (Hydrogen Embrittlement Testing) (1974)
- 36) G. A. Nelson: Hydrogenation Plant Steels. Proc. API 29M (III), 163 (1949)
- 37) American Petroleum Inst. Publication 2nd. Ed. (1977)
- 38) 高瀬啓雄: 1Cr-1/2Mn鋼再現溶接熱影響部の水素侵食に及ぼすAlの影響, 鉄と鋼 67(5) s-645 (1981)
- 39) J. A. Harris Jr., M. C. Van Wanderham NASA CR 119884 (P & WA FR-4566)
- 40) 長谷川, 大沢ほか: Ni基耐熱合金の水素損傷, 鉄と鋼 第65年 (1979) 第8号
- 41) Hugh R. Gray: Embrittlement of Nickel-, Cobalt- and Iron-Base Superalloys by Exposure to Hydrogen. NASA TND-7805 (Jan. 1975)
- 42) V. Frick, G. R. Janser, J. A. Brown: Space Shuttle Materials. Society of Aero Space Materials and Process Engineers Vol.3 (1971)
- 43) 近藤達男: 原子炉高温化に伴う耐熱材料の問題, 日本金属学会会報 Vol.13, No. 2 (1974)
- 44) 日本原子力研究所: 多目的高温ガス炉研究開発の現状 (1980)
- 45) 吉田, 田辺, 平野, 四竈, 岸本ほか: 原子炉製鉄用耐熱合金のヘリウム, 還元ガス中の高温強度, 鉄と鋼 第67年(1981) 第5号, 566, 569, 570.
- 46) 雑賀, 北川: 高温ヘリウム熱交換器の強度設計上の問題点, 日本材料強度学会誌 Vol.14 No.3 (1979)
- 47) 野村茂雄: 高温高圧水素によるオーステナイト・ステンレス鋼の損傷に関する研究(学位論文)(1977-9)
- 48) 長谷川, 野村ほか: オーステナイト・ステンレス鋼の高温高圧下における応力水素割れについて, 日本鉄鋼協会第92回講演会 (1976-10)
- 49) J. K. Stanley: Trans. ASM. 44 (1952)
- 50) 宗像, 千田: Ni基超合金の高温強度におよぼす二, 三の雰囲気の影響, 第9回ガスタービン学会定期講演会論文集 (1981-6)
- 51) 宗像, 千田: Ni基超合金の高温疲労強度におよぼす腐食性雰囲気の影響(第二報), 第39回船研研究発表会講演集 (1982-5)

## 付 録

### 1. 水素損傷概要

水素損傷とは水素が金属の中で原子状あるいは分子状に存在することによって脆化あるいは損傷を生ずるもので, 多くの場合脆化を伴うことから広く水素脆性と呼ばれている。

水素脆性についての最も古い記録は1873年, 酸に浸漬した鉄の脆化(酸洗い脆性)についてであるといわれ, 1908年にはアンモニア合成器に発生した水素脆性(侵食)についての報告がある<sup>25) 26) 27)</sup>。

比較的新しい例では宇宙ロケットエンジンの部材のNi基超合金の脆化などがある。

この間約百年鉄鋼と鉄を中心とする各種合金, 鉄系でない超合金などについても, 課せられる高負荷と使用用途のひろがりから各方面で水素が原因と思われる損傷や破壊が問題になり, これに対する研究も各分野でなされ報告の数も膨大な量に上っている。しかしながら一方で不明の部分も少なくなく, とくに水素脆性はなぜ起こるかという極めて基本的な部分に関しても諸説あるほどで今のところ有力な説はあるものの定説はないようである。

言葉の定義や現象の説明についても研究者やそれぞれの研究分野, 対象とする機器材料ごとに色々に述べられている。

例えば一般に水素脆化といわれるものを水素脆性と水素侵食に分け, 現象の説明として前者は鋼中に水素が残留しているときのみ脆性が現われ, 常温付近で延性が著しく低下するが, 材料強度に目立った変化は起こらないものをいい, 後者は高温高圧水素に曝された場合に起きるもので鋼中に侵入した水素が不安定な炭化物と反応して炭化水素例えばメタンガスを生成して脱炭と同時に粒界割れを発生, このとき強度, 延性共に低下するというものである<sup>28)</sup>。

遅れ破壊は降伏点より低い応力で脆化現象が起こり, しかもその発生時間が数時間から数ヶ月にわたるものと一般的には説明されている<sup>29)</sup>が, 水素脆性と同義語として用いられることも多い。すなわち, この場合は製鋼時に含まれた水素や腐食により発生した水素に起因すると推定される破壊である。

腐食の例では水にぬれた高張力ボルトのねじ部に生ずる亀裂発生, 破壊がこれにあたる。

溶接部に生じたり, 鋼中にあらかじめ含まれている水素が原因の損傷には, 銀点と呼ばれるものや鍛造時

冷却のとき変態に際して水素固溶度の減少や水素の拡散速度の減少による過剰水素の析出による高圧発生や変態応力の発生などにより微小亀裂を生ずる白点などというものがある。

水素侵食は水素侵害あるいは水素アタックとも呼ばれるもので、高温高圧水素下の鋼中でメタンガスを発生し、粒界あるいは介在物周辺に蓄積されるうち内圧によって亀裂を発生し破壊に至るとされているが<sup>30)</sup>、脱炭もメタン反応も認められないのに304ステンズ鋼のように脆化を起こすものもあつたりして、高温高圧中であっても、可逆的な水素脆性を示し、一般に大気圧常温下の現象として説明されている水素脆性（破損前であれば水素を除去すると延性が回復）と同じように扱った方がよいとしたものもある<sup>31)</sup>。

損傷形態として外見上これまでのものとやや異なった「ふくれ」Hydrogen Blisteringといわれるものもある。

これは天然ガス輸送パイプラインにおいてガス中に含まれる硫化水素が原因となつたり、酸洗い処理においても見られるというもので、硬い鋼では局所的な応力集中を塑性変形によって充分緩和できない結果として比較的低い水素含有量で脆性破壊を起こすが、軟かい鋼では局所的な応力レベルが材料の脆性破壊応力に到達できないために鋼中への多量の水素の侵入が許される。この結果、非金属介在物と地鉄の界面に水素ガスが析出し高い圧力を伴ってふくれるというものである<sup>32)</sup>。

ところが、炭素含有量の少ない程水素吸収によって欠陥を生じ水素吸蔵量も増加し、力を加えれば炭素量の少ない程良く延びるということもある。従つて水素吸収後室温で水素を放出したときの伸びは炭素の多いほど回復が大きく、少ないほど回復は小さいといわれている。これは上に述べたように吸収によって欠陥を生じたためであるとされている<sup>33)</sup>。

また、一般には鉄鋼材料は固溶水素の導入によって硬化し、その変形応力は増加するが水素チャージの手段として陰極電解法を採用したとき引張試験に際して変形応力の減少、すなわち軟化が認められたということがあつた<sup>21)</sup>。

ただしこれはAl, Crなど置換型合金元素を含む材料では観測されていないし、一定の板厚（0.2mm）以上では硬化するといわれる。ここで軟化の理由として過剰に導入された固溶水素が分子状に析出し、それにより可動転位が連続的に発生したための効果として

いる。

筆者らの水素中の疲労試験で大気中では認められない一種の軟化現象を観察しているが、これについては前に述べた。

以上のように水素損傷あるいは水素脆化と広く包括的な言葉で表わされるものの中にも様々の現象があり、また同じ材料であっても熱処理条件、雰囲気、負荷条件、寸法が異なれば異なった挙動を示すということがあつた。

このようなことから、最初に述べた水素脆性と水素侵食の現象の定義に関しても次のような提案がある。

高温高圧水素環境下の損傷は一般には水素侵食とされているが、トラップ水素（異相界面への水素の集積挙動）の作用の違いに注目して窒化物、硫化物、酸化物への集積が化学反応により、かつ非可逆なものを水素侵食、物理的吸着反応で可逆的なものを水素脆性と呼ぶというものである<sup>34)</sup>。この場合、両者の脆化挙動はいずれも炭化物の分布、形態と密接に関係しているとしている。前者では例えばF.C金属で水素が分子化し、脱炭と同時にメタンによる粒界面での内圧発生があり粒界亀裂を発生し、このとき粒界炭化物の分布密度が増大するほど初期にアタックされ易くなる。

後者の例では18-8ステンレス鋼で粒界へのクロム炭化物析出の程度によって脆性が異なり、脱水素により延性は回復するが粒界炭化物は後の破壊モードに影響を与えるようなものを残しているとのべている。

このようにトラップ水素の反応が可逆的か非可逆的かによって分ける方法や、次のように

- (イ) 内部可逆水素脆性 Internal Reversible Hydrogen Embrittlement (IHE)
- (ロ) 水素環境脆性 Hydrogen Environment Embrittlement (HEE)
- (ハ) 水素反応脆性 Hydrogen Reaction Embrittlement (HRE)

と3種に分ける方法も提案されている<sup>35)</sup>。しかし、これらも全ての現象を完全に分け得るということではなく、いずれとも決め難いものが観測されるという条件が付いている。

(イ)のIHEはこれまでslow strain rate脆性とか遅れ破壊ともいわれているもので、水素発生源は鉄鋼の融解時、熱処理行程中、浸漬時、応力腐食過程中等である。

発生した水素は金属格子の中に拡散してゆくが微視的クラックが未だ発生していないときなら作用してい

る応力を除いたり室温で時効させることによって材料は延性を回復するなど完全に可逆的な挙動を示す。

(ロ)の HEE は地上に設置された水素貯蔵タンクに生じた破損から問題になり始めたといわれ、圧力は350~700 kg/cm<sup>2</sup> の範囲にあり、高圧水素脆性とも呼ばれるものである。これが IHE と同じものかどうかについては多くの意見がある。

(ハ)の HRE では水素原子はマトリックスと反応あるいはハイドライドの形をとって合金元素と化学反応するなどし、脆化は時効処理によっても非可逆である。製鋼過程や溶接時にみられる flaking とか fish eye 銀点や炭素と反応してメタン気泡を作ることなどがこれに含まれる。また、酸素と水素が銅の中で H<sub>2</sub>O を作る反応をして水ぶくれを起こし、ポーラス状金属を作るのもこれに含めている。

以上言葉の定義とそこに代表される現象の特徴的な事柄を大ざかみに述べてきた。

これまで述べてきた文献例のほとんどは水素損傷即

脆性を調べるのが中心で、引張強さあるいは伸び量、断面減少率を試験するために雰囲気にさらした後これを取り出し、室温で手早く試験を行うというのが普通のものであり、疲労やクリープについての報告例は多くない。

以下では内燃機関の燃焼室部材を念頭においてより具体的に周辺の問題に触れてみる。

## 2. 高温下の水素損傷

アンモニア合成、メタノール合成など化学プラントの機器に用いられる炭素鋼が水素侵食(水素アタック)を受けるか否かの範囲を水素分圧と温度の2因子で整理した線図を1949年に Nelson が提案し<sup>6)</sup>、その後各種の CrMo 鋼数種と 1/2Mo 鋼が加えられるなどの改訂<sup>37)</sup>が行なわれて来た。

我国でも水素侵害(侵食と同義)事例の収集と整理がこの Nelson 線図を用いて行われ、1980年に資料集が発行されている<sup>6)</sup>。

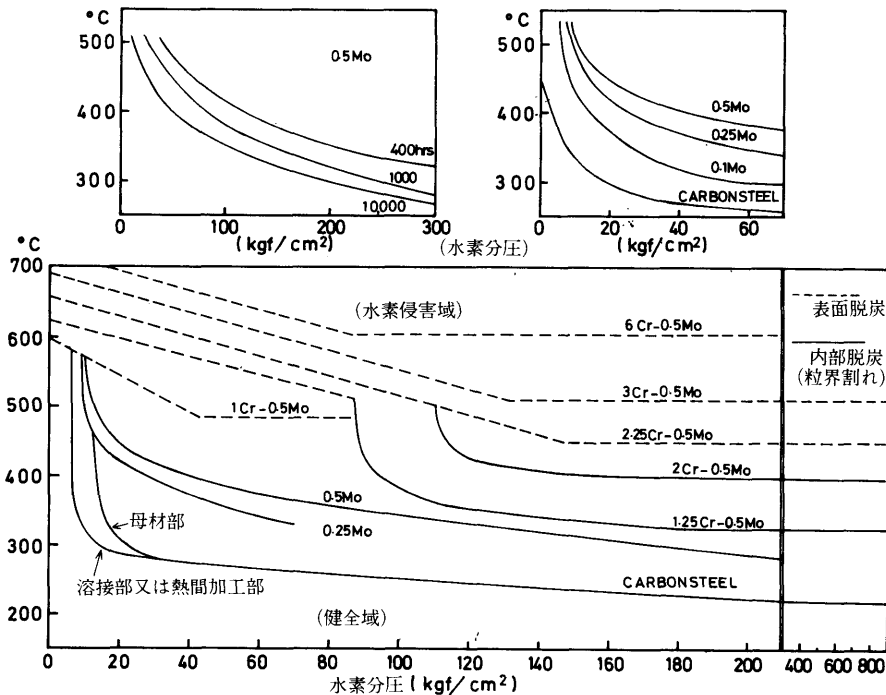


図-32 NELSON 線図<sup>6)</sup>

図-32では表面脱炭と内部脱炭(粒界割れ)とを区別しながら炭素鋼、1/2Mo鋼、CrMo鋼6種等9種について水素分圧0~800kg/cm<sup>2</sup>、温度200~700°Cの

範囲で健全域を示している。各種鋼材のうち1/2Mo鋼については簡単ながら時間寿命も記されている。

なお、この Nelson 線図は主成分の差でそれぞれの



限界線図が画かれているが、主成分の微量な変化、不純物、組織の違いによって特性が異なることも指適されており<sup>6)</sup>、また例えば溶接熱影響部でAl等と関連して脆化限界温度が異なるとの報告もある<sup>38)</sup>。

超合金の水素損傷については、水素を燃料とする宇宙ロケットエンジンの燃料ポンプまわりに超合金が使用されることから、NASAで<sup>35) 39)</sup>、また我国も含めて高温ガス炉の水素還元プロセス、核融合炉などに関連していくつかの例があるが、そのほとんどは所定の雰囲気中に一定時間さらした後室温下ですばやく或いは表面にCdメッキを施した後引張試験を行って断面減少率や伸びを測定し、脆化の程度を調べるといものである。

このようにして行なわれた実験例に溶体化処理をしたINCONEL 600とHastelloy Xを $450^{\circ}\text{C}$ 、 $10\sim 300\text{ atm}$ 下で20時間オートクレーブ中で水素にさらした後 $20^{\circ}\text{C}$ 大気圧下で $0.5\text{ mm/min}$ の引張速度で引張試験をして脆化の程度を調べたものがある<sup>40)</sup>。

これによるとINCONEL 660は可逆的脆化を示すがHastelloy Xは脆性を示さない。ただし切欠きを付けると脆性を示すようで、これは応力集中は水素脆化感受性を助長するためだと説明している。また、これらの材料はNi量の増加と共に脆化感受性は顕著になり、損傷感受性も大きくなると述べている。

また、NASAの例<sup>41)</sup>ではNi基、Co基、Fe基超合金7種を温度 $430\sim 980^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $0.1\text{ MN/m}^2$ の水素ガスに最大1000時間までさらした後室温下で引張試験を行っている。

例えば冷間加工されたINCO 718を $650^{\circ}\text{C}$ 、1000時間水素にさらすとひどく脆化されたが同じ素材でも熱処理されたものはそれ程でもなかったと述べている。ここで扱われた全ての材料について、程度の差はあるが歪速度の大きいときより小さいときが脆化の程度はきびしく、また水素にさらした後の高温でのガス抜き処理は水素の消失と延性回復をもたらすとも述べている。

以上二つの例はいずれも室温での引張試験で脆性を調べたものであるが、疲労強度やクリープ破断強度については先にあげた文献<sup>35, 39</sup>に次のような報告がある。

水素を燃料とするロケットエンジンも初期のうち水素に関して特別大きな問題も起こらなかったのであるが、これは作動圧が低かったことと作動条件に合わせて抑制剤が用いられたためであり、さらに材料選択においてたまたま幸運であったとされている。しかしその後要求性能が高くなり作動圧力の上昇は機械的性質の劣化の程度も除々に大きくなり強度の高い且つ軽量の材料を要求するようになった。

ここではINCONEL 718と二、三の超合金の水素中とヘリウム中の各種強度を比較しているが例えば応力集中係数 $K_t=8$ のINCONEL 718の切欠試験片を圧力 $35\text{ MN/m}^2$ の水素とヘリウムにそれぞれさらした後Cdメッキを施し、材料中の水素濃度分布を均一にするため高温で保持後室温及び $680^{\circ}\text{C}$ での各種試験が行われ図-33、34<sup>35) 39) 42)</sup>のような結果を得ている。このうち高サイクル、低サイクルの各疲労強度についてみると、応力、試験温度によってそれぞれ傾向が異なる

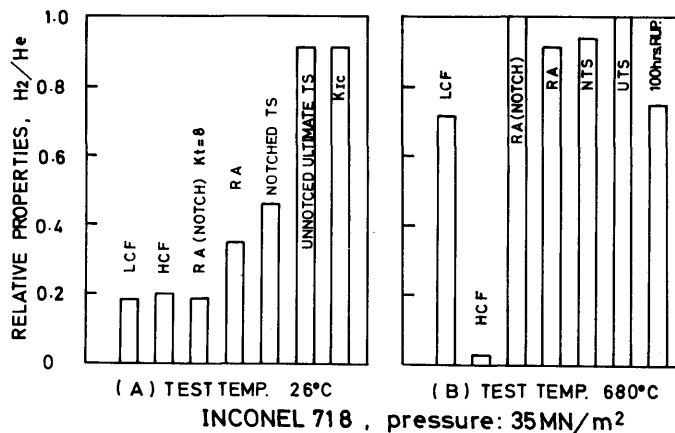


図-33 INCONEL 718 (焼なまし温度 $1038^{\circ}\text{C}$ )  
の水素中、ヘリウム中の高温強度<sup>39)</sup>

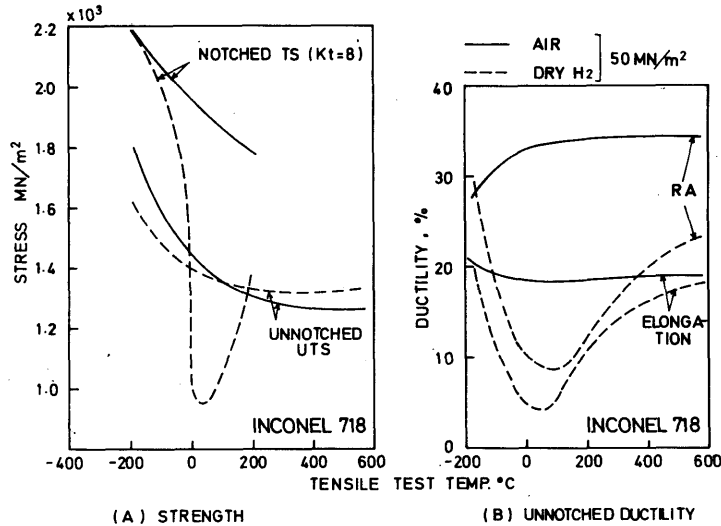


図-34 INCONEL 718 (焼なまし温度 950°C)  
の水素中、大気中の引張強度<sup>42)</sup>

るがいずれにしても水素中で寿命が低下していることがわかる。関連事項として、ここで扱われているヘリウム中の各種試験のうちとくに水素の挙動と関係する一、二の事柄についてふれてみたい。

ヘリウム冷却高温ガス炉は1950年代から欧米で開発され始め、我国でも多目的高温ガス炉開発研究と関連してヘリウム中、還元ガス中での材料試験が行なわれて来ている<sup>43) 44) 45)</sup>。

発電用ヘリウムタービンの温度レベルは825~925°C (炉心、構造材の金属温度は750~1000°C)、石炭のガス化、還元ガス製造用としては880~1100°Cの範囲が考えられており、ヘリウム中の微量不純物による腐食、内部酸化、脱炭、2次系における水素透過が問題である。とくにヘリウム中のクリープと疲労は現在材料開発の中で最も重要とされている<sup>43)</sup>。なお、還元ガスの構成は水素80%、CO15%、CO<sub>2</sub> 5%程度である。

文献46)によればINCONEL 617について1000°C下での疲労、クリープ破断試験を行っている。ヘリウムの純度(不純物許容濃度はH<sub>2</sub>O < 0.65 vpm, H<sub>2</sub> < 2.5 vpm等)<sup>44)</sup>によってかなりの差がある。すなわち高純度になると脱炭効果がなくなるということもあるが、クリープでは大気中と比べて脱炭によると考えられる寿命低下が起り、一方低サイクル疲労では大幅に寿命が増加している。これの原因について特に明確にはされていないが、高真空時のそれと似た効果も考えられると述べている。

水素中のクリープに関しては次のような報告もある。従来面心立方格子構造のオーステナイト金属は体心立方格子構造のものに比べ水素の拡散係数の低さと固溶水素の平衡溶解度が高いということなどから水素損傷を受け難いとされていたが、近年負荷の増大と用途の広がりと共にオーステナイト・ステンレス鋼などにも脆化が見られるようになり、多くの研究がされている。

例えば304ステンレス鋼(650°C, 100時間鋭敏化処理材:炭化物を粒界に析出させる)に水素中で25 kg/mm<sup>2</sup>の引張応力を与えて温度と圧力をかけて120時間の間に破断を生ずるか否かを調べているが、それによると400 atm, 400°Cおよび7 atm, 500°Cで共に破断するという結果があり、この場合クリープ現象の寄与を指摘している<sup>47) 48)</sup>。このように比較的低い圧力でしかも短時間での破損は、たとえ特殊の処理を施した材料とはいえ興味深い。

一般に水素侵食といわれるものがメタンガスCH<sub>4</sub>の発生と関係付けられるが、一方で炭素を全く含まない純鉄を水素中で加熱しても同様に脆化するという報告もある<sup>49) 28)</sup>。すなわち鉄中に侵入した水素が粒界などで分子化して、その内圧により亀裂を発生せしめると述べ、このような脆化機構も考えられるとしている。

また、メタン反応を起こさない安定な炭化物(M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型)を含む304ステンレス鋼でも脆化を示すということから、たとえ高温高圧下(M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物の脱炭は600°C, 800 atgでも観察されないといわれている)で

あっても、この場合は先の定義によるいわゆる「水素侵食」ではなく「水素脆性」に該当するとのべ、このような現象を次のように説明している<sup>31)</sup>。すなわち粒界破壊型の脆性破面は粒界に析出した炭化物と水素に関係しており、炭化物が水素の trap site としての役割を果たしている。trapされた水素は他の不純物元素と同様に粒界の凝集力を弱め、亀裂拡大の仕事量を減少させる作用がある。このため炭化物の分布、析出形態に依存した水素脆化特性の変化は遅れ破壊も含めた水素脆化一般に共通した問題である。このようにヘリウム中の脱炭、水素中でのCH<sub>4</sub>発生、炭素を含まない鉄の水素中での脆化など水素、炭素による脆化あるいは破損へのかかわり方は種々であり、単純にある種の現象をもって全てを説明することのできないことがわかる。