

中分類 9 材質劣化（冶金的劣化）（Property deterioration）

概要

金属は、使用開始時に最適の特性を示すように調整（熱処理などによって）されて使用されている。常温では、原子の移動が起きないため特性の変化は起きないが、高温では、原子がエネルギー的に安定な状態に移行するために特性の変化が起きる。この変化は使用上不都合なもの（例えば材料強度、延性、耐食性の低下）が多く、長期の使用後に事故の原因となる。この特性低下を冶金的劣化と呼ぶ。

対策

一定期間使用後、上記の検査、評価を実施し、破損の防止を行うことが必要。

中分類	損傷形態	対処方法		
	（モード）	検査	評価	対策
特性劣化	特性劣化	小分類劣化機構ごとに評価		判断基準を設けて、補修、部品の交換、材質変更、回復熱処理実施

1. 説明

主に高温環境での使用によって生じる材料の冶金的変化による劣化現象を示すが、水素脆化は常温で起こる。

2. 損傷機構

冶金的劣化に関する各損傷機構に関しては、各項目で解説されている。「D-00」では、冶金的劣化を、現象的に分類し、特徴を説明する。詳しい説明は各項目で解説されている。

（1） 金属中に水素が拡散侵入すること起因する脆化現象

・水素脆化 ・水素化物脆化 ・水素侵食

水素脆化は、高強度鋼に水素が侵入して、延性を失い脆化する現象である。水素化物脆化は、侵入した水素と特定の金属が化合物（水素化物）を形成し、そのために脆化する現象である。水素侵食は、水素が鋼中に侵入して結晶粒界でセメントライト(炭化物) と反応し、メタンガスの気泡を生成して粒界割れを発生する現象で、水素アタックとも言う。

（2） 金属が使用される雰囲気中の元素との反応により、金属の表面が組織変化し、材料特性が変化する現象

・脱炭 ・浸炭（侵炭）、浸炭酸化・ 窒化

脱炭は金属表面から炭素が抜け強度低下をもたらす現象である。一方、浸炭は雰囲気中から金属表面に炭素が拡散侵入し、金属炭化物を生成し、延性や靱性が低下する。炭素が合金中の耐食性元素と反応し、母材中の有効耐食性元素の濃度が減少すると、浸炭酸化の原因となる。窒化は、雰囲気中から金属表面に窒素が拡散侵入し、金属窒化物を生成する現象である。

（３）金属母材内（バルク）の組織変化、バルク内の析出物の析出に起因する材料特性の変化

- ・ 等温時効脆化 ・キルド鋼の熱間脆化（熱間延性低下）
- ・ シグマ相脆化、カイ相脆化 ・475℃脆化
- ・ガンマプライム（ $\gamma'$ ）相脆化 ・その他の金属組織の変化

等温時効脆化は炭化物の析出形態の変化によって起こる現象である。キルド鋼の熱間脆化（熱間延性低下）は、オーステナイト粒界にフェイルム状のフェライトが析出し、かつ粒界に第二相粒子（AlN、MnS）が析出するために生じる。シグマ相脆化やカイ相脆化は、ステンレス鋼に生じる現象で、それぞれシグマ相、カイ相の析出により靱性が低下する。475℃脆化もステンレス鋼に生じる現象で、475℃近傍の温度により、金属組織が変化するために生じる。ガンマプライム（ $\gamma'$ 相）脆化は、ガンマプライム相の析出に起因する脆化で、黒鉛化、歪時効、焼戻し脆化、軟化（過時効）、炭化物球状化も組織変化に起因する現象である。

（４）中性子照射に起因する材質特性の変化

- ・照射脆化 ・体積膨張（スウェリング）

原子力発電等で発生する中性子の照射による材質特性の変化で、照射脆化は延性－脆性遷移温度が上昇し、室温においても脆性破壊を起こすようになる現象である。体積膨張（スウェリング）は中性子照射によるボイド形成によって生じる現象である。

（５）耐食性に関する劣化

鋭敏化：鋭敏化はオーステナイト系ステンレス鋼が 550～850℃の範囲に曝されたときに、粒界にクロム炭化物が析出し、粒界近傍にクロム欠乏層ができ耐食性が低下する現象である。鋭敏化されたステンレス鋼は粒界に沿って腐食（粒界腐食）や粒応力腐食割れ（粒界型応力腐食割れ）を生じることがある。フェライト系ステンレス鋼も鋭敏化する。

液体金属脆化：融点の低い金属と接すると、特定の金属の組み合わせで、割れを生じる。応力が負荷されている場合に生じ、多くの場合、粒界割れを生じる。

### ３．小分類

小分類には以下がある。

小分類	概要
-----	----

水素脆化	高強度鋼は水素原子進入による延性の低下（脆化）で脆性割れを引き起こす。鋼中への水素の混入は製作加工時、溶接時および水環境、腐食環境、ガス環境中での運転中に生じる。
水素脆化（チタン）	チタンは、水素を溶解度以上に吸収すると、水素化物を形成し脆化する。室温付近では、水素の固溶量が小さく水素化物を生成しやすいが、水素の拡散速度は遅く、また金属表面に生成した水素化物層が水素の内方への拡散の障壁となる。したがって、室温では、激しい水素侵入は抑制される。しかし、温度が上がると、水素の固溶量が増え、また拡散速度も大きくなるので、水素の侵入は顕著となる。80℃以上が水素侵入の目安の温度で、実際の水素吸収事例はいずれも80℃以上の温度で発生している。
水素化物脆化	チタンは、水素を溶解度以上に吸収すると、水素化物を形成し脆化する。室温付近では、水素の固溶量が小さく水素化物を生成しやすいが、水素の拡散速度は遅く、また金属表面に生成した水素化物層が水素の内方への拡散の障壁となる。したがって、室温では、激しい水素侵入は抑制される。しかし、温度が上がると、水素の固溶量が増え、また拡散速度も大きくなるので、水素の侵入は顕著となる。80℃以上が水素侵入の目安の温度で、実際の水素吸収事例はいずれも80℃以上の温度で発生している。
脱炭	炭素鋼、低合金鋼の表面が脱炭し、強度低下（軟化）をもたらす現象。一般に高温酸素雰囲気、高温高圧水、高温高圧水素雰囲気等で生じる。高温高圧水や高温高圧水素中で生じる場合は、水素侵食を伴うことがある。
浸炭（侵炭）	高温のCO/CO <sub>2</sub> または炭化水素雰囲気で金属表面層に炭素が侵入し、金属炭化物を生成することにより延性、靱性が低下する現象である。侵入した炭素が金属と反応することによって金属炭化物を生成した結果として、割れを誘起する場合がある。 ステンレス鋼では、浸炭によりクロム炭化物を析出するため、炭化物の近傍はCr欠乏層となり異常酸化を誘起する場合がある。
窒化	金属表面層に窒化物を生成することにより延性、靱性が低下する現象であり、窒化腐食とも言う。高温のアンモニアガスを取り扱うプラントでは、表面で解離した窒素が内部に侵入して固溶し、または窒化物を形成する。また、合金成分のCr、Alなどが優先的に窒化物を形成することにより、耐熱性が低下する。窒化物は脆く、温度変化により窒化がさらに促進され、著しい減肉を生じる場合がある。窒化時に生成される水素が内部へ侵入し、炭化物と反

	<p>応してメタンを生成するので、窒化はしばしば水素侵食を伴う。窒化層の厚さは断面の元素分析と硬さ分布で調べることが出来る。</p>
液体金属脆化	<p>液体金属脆化は溶融金属が特別な合金と接触するときに亀裂を発生する現象である。割れは非常に突然起こり、脆性挙動を示す。</p>
黒鉛化	<p>427～593℃で長期運転している炭素鋼・0.5Mo 鋼の結晶構造が変化し、強度・靱性・クリープ抵抗が低下する。これらの温度で鋼中の炭化物が不安定になり、分解し黒鉛ノジュールとなる。これを黒鉛化と言う。</p>
等温時効脆化	<p>低合金鋼が 400℃を超えて長時間使用された場合、機械的性質、特に延性、靱性の低下を示す現象である。</p>
硫化物脆化	<p>鋼材の硫化物腐食によって発生した水素の吸収の結果としての脆化</p>
鋭敏化	<p>ステンレス鋼が 550～850℃の範囲に曝されたときに、粒界にクロム炭化物が析出し、粒界近傍にクロム欠乏層ができ耐食性が低下する。これを鋭敏化と呼ぶ。鋭敏化されたステンレス鋼は粒界に沿って応力腐食割れ（粒界型応力腐食割れ）を生じることがある。この割れを「鋭敏化割れ」と呼ぶこともある。</p>
シグマ相脆化	<p>高温にステンレス鋼を曝すことにより、シグマ相と呼ばれる組織を形成し、常温における延性、靱性が低下する。</p>
ガンマプライム（ $\gamma'$ 相）脆化	<p>高合金鋼および Ni 合金はガンマプライム相による析出強化で高温強度を持たせるが、準安定相であるため、高温で長時間使用すると<math>\epsilon</math>相と呼ばれる板状粗大な相が析出し脆化する。</p>
歪時効	<p>高合金鋼および Ni 合金はガンマプライム相による析出強化で高温強度を持たせるが、準安定相であるため、高温で長時間使用すると<math>\epsilon</math>相と呼ばれる板状粗大な相が析出し脆化する。</p>
焼戻し脆化	<p>中間温度域で時効と変形の相乗効果により、炭素鋼や C-0.5Mo 鋼の硬さと強度が上昇し、延性および靱性が低下する現象である。1980 年以前に製造された炭素鋼および 0.5Mo 鋼に限られる現象である。</p>
シグマ相とカイ相脆化	<p>440～760℃の範囲に曝された鋼の結晶構造が変化し、炭素鋼の炭素相が不安定になり、平板状の形から楕円形の塊に変形するか、低合金鋼中で小さいものから分散し、最終的に大きな炭</p>

	素の塊になる。軟化によって、強度・クリープ抵抗が減少する。
炭化物球状化	ステンレス鋼や耐熱鋼が高温に曝されると、シグマ相（ $\sigma$ ）とともにカイ相（ $\chi$ ）が析出される。 $\sigma$ 相と $\chi$ 相はいずれもきわめてぜい弱な金属間化合物であり、これらの相の析出により材料の靱性が低下する。
照射脆化	炭素鋼と低合金鋼で層状パーライト組織中に含まれる板状炭化物が徐々に分解する。球状化は 850～1400°F（440～760℃）で起こり、1025°F（552℃）を超えると活発になる。強度低下（軟化）が生ずる。
体積膨張（スウェリング）	高エネルギーの中性子あるいは荷電粒子の照射を受けることによってボイドが形成され体積が膨張（スウェリング）する現象。
再熱われ（SR 割れ）	溶接後熱処理（PWHT）中あるいは高温使用中の応力緩和によって起こる割れである。厚肉部材で起こりやすい。
クラッド剥離	クラッド鋼が高温高圧水素環境で使用される場合、運転中に吸蔵された水素が、停止冷却時に粗大炭化物周辺に補足されて分子化し、母材との境界部でクラッド、オーバレイを剥離させる現象。
クラッド下割れ	低合金鋼にステンレス鋼を肉盛り溶接する場合に、ステンレスクラッドの母材（低合金鋼）側に発生する割れをアンダークラッド・クラッキング（UCC）、あるいはクラッド下割れとよんでいる。日本国内の原子炉圧力容器で発見された UCC はクラッド表面にほぼ直角に存在し、一般に溶接方向の 45～90°にわたり発生するという特徴があった。被覆下割れと呼ぶ場合もある。
475℃脆化	焼戻し脆化は低合金鋼が 343～593℃の温度域で長時間曝されているときに起こる組織の変化に伴い靱性が低下することである。この変化はシャルピー衝撃試験により計測される延性脆性遷移温度上でシフトする。靱性の低下が運転温度において明確には把握できないが、焼戻し脆化した装置は運転開始から終了までの間、脆性破壊の感受性がある。
軟化（過時効）	Cr 量 12%以上 のフェライト系、マルテンサイト系および二相ステンレス鋼の 316～540℃での長時間加熱により起こる。金属組織の変化により、強度（硬さ）上昇と靱性低下が生ずる。