B16 水素放出特性変化に基づいた Gr.91 鋼のクリープ余寿命評価

Creep Remaining-Life Prediction of Gr.91 Steel
Based on Change in Hydrogen Desorption Characteristics

○学 山下 勇人 (鹿児島大院) 正 駒崎 慎一 (鹿児島大)
米村 光治 (住友金属) 五十嵐 正晃 (住友金属)

Hayato YAMASHITA, Kagoshima University, Korimoto1-21-40, Kagoshima
Shin-ichi KOMAZAKI, Kagoshima University
Mitsuharu YONEMURA, Sumitomo Metal Industries, Ltd.
Masaaki IGARASHI, Sumitomo Metal Industries, Ltd.

Key Words: Thermal Desorption Spectroscopy, Hydrogen, Creep, Remaining-Life Prediction, High Cr Ferritic Steel

1. 緒 言

火力発電プラントなどの蒸気配管に用いられる高Crフェライト系耐熱鋼の損傷・劣化メカニズムに関する詳細は未だ不明確であり、それを非破壊的に計測・評価する技術も確立されていないのが現状である。

一方、陰極電解法等により材料中へ強制的に添加した水素は、空孔、転位、粒界、析出物、キャビティなどの種々の組織あるいは欠陥にトラップされることが知られている¹⁾。加熱により水素は再度外部へ放出されるが、水素との結合エネルギーあるいは離脱に必要な活性化エネルギーの違いから、水素が放出される温度域も異なるため、理論上それらの分離が可能である²⁾。水素は、水素脆化あるいは遅れ破壊の原因となるが、その性質を逆に利用して、材料内部の複数の組織因子あるいは欠陥に関する情報を取得できれば、その材料工学的意義は極めて大きい。

本研究では、種々の試験条件下で作製したクリープ中断材を用い、クリープの進行(クリープ寿命消費)に伴う水素放出特性の変化、さらには、それらに及ぼすクリープ試験条件の影響を系統的に調査し、水素放出特性変化に基づいたクリープ余寿命評価の可能性について検討した。

2. 供試材および実験方法

供試材として、高Crフェライト系耐熱鋼の代表的鋼種であるGr.91鋼を用いた。温度: 625~700°C, 応力: 40~115MPaでクリープ試験を行い、様々な時間で試験を途中止めし、クリープ破断材に加え、種々の異なる損傷度を有するクリープ中断材を作製した。

クリープ中断材および破断材の平行部より負荷応力軸と平行に $6.0 \times 9.0 \times 0.5t \text{ mm}^3$ の薄板試験片を切り出し、水素昇温脱離分析用試料とした。試験片厚さは水素放出特性に大きく影響するため、板厚は $\pm 0.005 \text{ mm}$ の精度で調整した。試料表面は耐水研磨紙 #2400 仕上げとした。

試料への水素添加は、触媒毒として NH_4SCN を 0.5 mass% 添加した 0.1mol/L NaOH 水溶液中 (液温: 30°C) にて、電流密度: 5 mA/cm², チャージ時間: 4 h の条件下にて陰極電解法によって行った。水素チャージ後アセトンにて脱脂洗浄し、水素吸蔵後の試験片の質量を計測した後、昇温加熱機構付きガスクロマトグラフを用いて水素放出曲線を測定した。なお、水素チャージ終了から分析までの時間は 5 min と統一した。キャリアガスとしてアルゴン ($1.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{min}$) を用い、昇温速度: 100°C/h, 測定温度範囲: 室温~270°C のもと、放出された水素の量を 5 min に一度の間隔でガスクロマトグラフにより計測した。単位

時間当たりの水素放出量を試験片質量で除して水素放出速度を算出し、水素放出曲線を求めた。

3. 結果および考察

3.1 クリープに伴う水素放出曲線の変化

40 MPa/700°C のクリープ損傷材にて計測された水素放出曲線を Fig. 1 に示す。測定はすべてのクリープ損傷材に対して 2 回ずつ行われ、Fig. 1 にはそれら測定結果がすべてプロットされている。同図より、いずれのクリープ損傷材においても測定結果の再現性が良好であるのがわかる。

クリープが進行するとともに、ピーク温度は高温側にシフトし、ピーク高さは高くなっていく。このような水素放出曲線(水素放出特性)の変化は、クリープに伴う水素トラップサイトの増加あるいは水素との結合エネルギーがより高い新たなトラップサイトの形成を示唆している。

3.2 クリープに伴う水素放出量の変化

放出された水素の量を各水素放出曲線より算出した。得られた水素放出量 C_H を Larson-Miller パラメータ (LMP) に対して片対数プロットしたものが、Fig. 2 である。 C_H およびその変化はクリープ試験条件に依存して大きく異なるものの、いずれの場合も LMP の増加とともに単調に増えていく。クリープ破断材で計測された C_H (図中、*印が付いたもの) と LMP の関係 (図中、実線) を求めたところ、次式のようになった。

$$\log C_H = 0.39 \text{LMP} - 13.4 \quad (1)$$

この式はある種の破壊基準であり、 C_H がこれ以下であれば ($\log C_H < 0.39 \text{LMP} - 13.4$) 破断しないが、損傷が蓄積

Fig. 1 Changes in hydrogen evolution curves with creep.

Fig. 2 C_H plotted as a function of Larson-Miller parameter.

し C_H がこのラインに達すると ($\log C_H \geq 0.39 \text{ LMP} - 13.4$) 破断することを意味している。

3.3 キャビティ成長則に基づいたパラメータの導出

本研究では、水素放出特性 (C_H) の変化がキャビティの発生・成長挙動を反映しているものと仮定し、 C_H を整理するための新たなパラメータの導出を検討した。

キャビティの成長則は律速課程に応じて異なるが、いずれの場合もキャビティの直径はその発生成長メカニズムに応じて $t^a \sigma^b T^c$ (ここで、 t : 時間、 σ : 応力、 T : 温度) に比例することが知られている³⁾。つまり、キャビティ発生・成長挙動を反映している C_H も $t^a \sigma^b T^c$ で整理されると予想される。また、応力と破断時間 (t_r) の間には、Norton 則が成り立つため、 $t^a \sigma^b T^c$ を t/t_r を使って $(t/t_r)^a \sigma^b T^c$ と書き直すことができる。ただし、 $B = b - an$ である。厳密には t_r の温度依存性も反映させるべきではあるが、本研究では、 $(t/t_r)^a \sigma^b T^c$ を用いて C_H を良好に整理できるような a , B , c の各値を求めてみた。その結果、 $a=2$, $B=-0.5$, $c=-2$, すなわち “ $(t/t_r)^2 \sigma^{-0.5} T^{-2}$ ” というパラメータを用いれば、 C_H を上手く整理できることがわかった。本パラメータ (以降、 Y_H パラメータとする) に対して C_H をプロットしたものが Fig. 3 であり、両者の関係を求めたところ、次のような近似式で表わすことができた。

$$C_H = 760Y_H^2 + 48.0Y_H + 0.9 \quad (2)$$

3.4 C_H による余寿命評価

$\log C_H$ と LMP の関係は応力低下に伴い高 LMP 側へほぼ平行にシフトしているのが、Fig. 2 よりわかる。その応力依存性を詳細に調べた結果、 “ $\text{LMP}/(-0.0377\sigma + 38.836)$ ” というパラメータを用いれば、応力にあまり依存することなく C_H を良好に整理できることがわかった。これは、温度が分かれば、この関係より対象部位の負荷応力が推定可能であることを意味している。そこで、 C_H と $\text{LMP}/(-0.0377\sigma + 38.836)$ の関係をマスターカーブとして用い、クリープ損傷材の負荷応力を予測してみた。その結果、Factor of 1.2 の精度で負荷応力を予測することができた。

温度が既知であるとして、予測した応力を用い式(2)をマスターカーブとしてクリープ損傷材の余寿命評価を行った。その結果が Fig. 4 である。横軸が実際の寿命比、縦軸が予測した寿命比である。90~115 MPa といった高応力データ (□, ◇, △, ○) の推定精度はあまり良くないものの、40~75 MPa の低応力データ (■, ◆, ▲, ●) はその多くが Factor of 1.2 の精度で予測できており、高応力データに比べ予測精度が優れているのがわかる。また、20% といった低寿命比時でも予測が可能である。

Fig. 3 C_H plotted as a function of Y_H parameter.

Fig. 4 Comparison with observed t/t_r and predicted one.

4 結 言

- (1) クリープ試験条件に大きく依存するものの、水素放出量 C_H はクリープ損傷度 (寿命比) の増加とともに増える。その増加は、応力が低下するほど顕著となる。
- (2) クリープ破断材の C_H と Larson-Miller パラメータ (LMP) の間には、 “ $\log C_H = 0.39 \text{ LMP} - 13.4$ ” という関係がある。
- (3) キャビティ成長則に基づき新たに導出した Y_H パラメータ ($(t/t_r)^2 \sigma^{-0.5} T^{-2}$) を用いると、クリープ試験条件に依らず、 C_H を良好に整理することができる。両者の関係は、 “ $C_H = 760Y_H^2 + 48.0Y_H + 0.9$ ” となり、本関係をマスターカーブとして用いることにより、余寿命評価あるいは強度予測が可能である。
- (4) 低応力データに対する予測精度の方が、高応力データに比べ優れている。

文 献

- 1) M. Nagumo, “State of Hydrogen in Materials II”, Zairyo-to-Kankyo, Vol. 54, No.6, pp. 251-261 (2005).
- 2) M. Nagumo, “State of Hydrogen in Materials III”, Zairyo-to-Kankyo, Vol. 54, No.7, pp. 306-316 (2005).
- 3) 丸山公一, 中島英治, “高温強度の材料科学”, 内田老鶴園, (1997).

謝 辞

本研究は、(財) 金属系材料研究開発センター (JRCM) が新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) からの業務委託により実施する「鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発」の研究成果であることを記し、謝意を表する。