438 腐食表面層の力学特性評価

Mechanical property evaluation of corroded surface layer

○正 二川 正敏 (原研) 正 涌井 隆 (新潟大院) 川崎 琢磨 (茨城大院)
小貫薫 (原研) 清水三郎 (原研) 山口明久 (千代田化工)

Masatoshi FUTAKAWA, Kaoru ONUKI, Saburo SHIMIZU, Japan Atomic Energy Research Institute
Takashi WAKUI, Niigata University, Takuma KAWASAKI, Ibaraki University
Akihisa YAMAGUTI, Chiyoda Co.

Micro-indentation technique was applied to evaluate the mechanical properties of corroded surface layers of Ni-alloy, 316SS, Ti and Ta, which were immersed into the corrosive gas environment consisting of $\text{HI}+\text{I}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$. It was simulated one of environments in the thermochemical hydrogen production, IS process, developed by JAERI. In particular, the degradation due to the corrosion attack by HI and the hydrogen embrittlement is a key issue from the viewpoint of material integrity in it. The micro-indentation tests using a spherical indenter and the inverse analyses with Kalman filter were performed to quantitatively estimate material constants of corroded surface layer. Ni-alloy exhibits good corrosion resistance and Ta is remarkably influenced by the hydrogen embrittlement.

key words : Corrosion, Embrittlement, Micro-Indentation, Finite Element Method, Inverse Analysis

1. 緒言

核熱利用の一環として日本原子力研究所で開発が進められている熱化学水素製造法 IS プロセス⁽¹⁾は、ヨウ素(I)と硫酸(S)を循環物質として用いることから、腐食性の強い工程で構成される。したがって、腐食環境に耐えうる構造機器及び材料の開発が本プロセスの実用化には不可欠である。今回は水素発生工程であるヨウ化水素分解環境中における腐食試験を実施し、ヨウ素による腐食と水素脆化挙動について微小押込み試験により定量的に評価した。すなわち、計測された押込み荷重-深さ曲線に対して、逆解析を行うことで、材料表面層あるいは耐食被覆層の腐食劣化特性を評価する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、316SS、Ni 基耐食合金 Ni-Alloy (19Cr-19Mo-1.8Ta)、Ti 及び Ta の 4 種類である。試験片形状は $15 \times 25 \times 1 \sim 3 \text{ mm}^3$ の短冊形であり、試験片表面の最終研磨は 600 番エメリー紙である。

2.2 腐食試験

腐食環境はポリヨウ化水素酸溶液 ($\text{HI}:\text{I}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:6$, mol 比) を蒸発させたガスに水素ガスを 20% の割合で混合したガスである。試験時間は 100 時間とした。腐食試験後、寸法・重量測定及び試料表面・断面の顕微鏡観察を行った。

2.3 微小押込み試験

試料表面及び断面に対して、ベルコピッチ圧子及び球圧子を用いた微小押込み試験を行った。球状圧子は頂角 60° の円錐圧子の先端を球状に加工したもので、曲率半径 r は $5.5 \mu\text{m}$ である。最大押込み荷重はいずれの測定面に対しても 98 mN とした。

2.4 材料定数の同定

球状圧子により計測された押込み荷重-深さ曲線 (P - h 曲線) に対して、次に示すようにカルマン・フィルタを用いた逆解析を行い腐食表面層の材料定数の同定を行った。まず、材料構成式を式(1),(2)に示す指数関数型と仮定すれば、同定すべき式中の各材料定数は E : 弾性係数、 σ_y : 降伏応力、 A : 加工硬化係数、及び n : 加工硬化指数となる。

$$\sigma = E\varepsilon \quad \sigma \leq \sigma_y \quad (1)$$

$$\sigma = A(\varepsilon_0 + \varepsilon)^n, \varepsilon_0 = (\sigma_y/A)^{1/n} - (\sigma_y/E) \quad \sigma \geq \sigma_y \quad (2)$$

以下、同定手順を図 1 に示す流れ図に従って概説する。

1. C_0 , R , E_0 及び $I_{\max}$ を入力する。ここで、 C_0 は推定する定数の初期値、 R 及び E_0 は測定値及び推定値の誤差、 $I_{\max}$ は解析の負荷過程における P - h 曲線の分割数 (総ステップ数) である。

2. ステップ I ($I=1, 2, \dots, I_{\max}$) における測定値 Z_I を入力する。

3. FEM 解析により、ステップ I における解析値 Y_I 及び変化率 H_I を算出する。

4. 各値 (C_{I-1} , R , E_{I-1} 及び Z_I) と解析値 (Y_I 及び H_I) に対して、式(3)、(4)に示すカルマン・フィルタにより推定値 C_I を算出する。

$$C_I = C_{I-1} + E_I H_I R^{-1} (Z_I - Y_I) \quad (3)$$

$$E_I = (E_{I-1} + H_I^T R^{-1} H_I)^{-1} \quad (4)$$

再び 3 に戻り、推定された定数 C_I を用いてステップ $I+1$ の解析を行う。この手順を $I_{\max}$ まで繰り返して行い、最終的に C_{fin} を算出する。

Fig.1 Flow of the inverse analysis

3. 実験結果及び考察

3.1 腐食速度及び腐食形態

腐食減量から算出した腐食速度は、316SS では $0.619\text{g/mm}^2\text{h}$ であったが、その他の試料では非常に小さい値を示した。また、試料断面の観察により 316SS の試料表面には平均 $1.7 (\pm 0.5) \mu\text{m}$ の腐食層があり、Ti では粒内に水素化合物が生じていることが分かった。一方、Ni-Alloy 及び Ta は、腐食による重量測定及び断面観察ではほとんど変化は認められなかった。

3.2 力学特性

図 2 にベルコピッチ圧子により計測された各試料の代表的な腐食前・後の P/h - h 曲線を示す。なお、 P/h - h 曲線の負荷過程の傾きは硬度に比例する。また、腐食前の全試料において P/h - h 曲線の負荷過程で約 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 以下の押込み深さの領域で内部に比べて硬化する傾向が認められる。これは、試験片加工時に加工硬化層が表層に形成したためと考えられる。

腐食による P/h - h 曲線の変化は、3 つ Type に分類できる。すなわち、Type 1 は Ti や Ni-Alloy のように腐食前後で曲線に変化が認められない場合、Type 2 は 316SS のように負荷初期に腐食による硬度 (傾き) の低下を示す場合、一方 Type 3 は Ta のように硬度が増加する場合である。Type 1 は腐食に伴う材料表層部の力学特性がほとんど変化しなかったことを示す。Type 2 は表層に母材より硬度の低い腐食層あるいはスケールが存在すると思われる。そこで、傾きが変化する押込み深さを d と定義し、 d と変化層厚さ T の関係 ($d/T=0.1 \sim 0.3^{(2)}$) より変化層厚さを推定した。316SS の d の平均値は約 $0.3 \mu\text{m}$ であるから、厚さ T は約 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ となる。この値は試料断面の写真から測定された腐食層厚さとほぼ一致した。Type 3 は、腐食環境中に含まれる水素による脆化が顕著となった例と考えられる。そこで、Ta 試料断面における見かけの硬度の変化を測定した。図 3 の見かけの硬度 H は腐食試験前の $H_0 (=1.12\text{GPa})$ で無次元化した。試料表面から 0.2mm 以内では試料表面に近づくに従って、硬度は増加した。さらに、試料断面に対して球状圧子を用いた微小押込み試験を行い、2.4 節で示した同定手順に従って材料定数を求めた。図 4 に試料表面からの距離に対する各材料定数の変化を示す。なお、腐食前の各材料定数 ($E=192\text{GPa}$, $\sigma_y=195\text{MPa}$, $A=827\text{MPa}$, $n=0.486$) で無次元化した。E 及び A は測定位置によらずほぼ一定であるが、 σ_y は表面に近いほど増加し、 n は逆に減少する傾向がある。また、Ta の水素脆化の影響を受けた表層部の材料構成式を用いて、FEM による単軸引張の仮想実験を行った結果を図 5 に示す。腐食前に比べて腐食後は最大引張強度が増加するが、均一伸びは減少し、その傾向は試料表面に近づくほど顕著である。水素濃度との相関など詳細は会場にて報告する。

4. 結言

4 種類の金属材料 (316SS, Ni-Alloy, Ti 及び Ta) に対して、IS プロセスのヨウ化水素分解環境を想定した条件下で腐食試験を行った結果、316SS は腐食層を形成し、Ti は粒内に水素化合物を生成した。Ni-Alloy は腐食層及び水素脆化は確認されず、良好な耐食性を示すことを確認した。さらに、微小押し込み試験と逆解析による力学特性評価から、Ta はその表層において水素脆化を示し、最大引張強度の増加及び均一伸びの著しい減少を示すことが分かった。

参考文献

- (1) K.Onuki, H.Nakajima, I. Ioka, M.Futakawa and S.Shimizu, JAERI-Review, 94-006(1994)
- (2) M. Futakawa, T. Wakui, I. Ioka and M. Eto, Jour. the Euro. Ceram. Soc. 20(2000) 1135-1143.

Fig. 2 Typical load-depth curves

Fig. 3 Hardness distribution in cross-section of Ta

Fig.4 Evaluated material constants of embrittled Ta

Fig. 5 Nominal stress-strain curves of embrittled Ta