

特別講演

□学術功績賞受賞記念

破壊機構変化を配慮した長時間クリープ特性評価

Evaluation of Long-term Creep Properties Taking Account of Fracture Mechanism Change

丸山公一

東北大学 大学院環境科学研究科 教授

Kouichi Maruyama



* 脚注に略歴

1 はじめに

火力発電プラントからのCO₂排出量は、我が国における全排出量の30%を占め、その排出抑制が強く望まれている。火力発電プラントでは、CO₂の排出削減を目的として運転温度の高温化が計られ、最近の超々臨界圧蒸気火力プラントでは、蒸気温度が600℃となっている。このような高温プラントでは、2.25Cr-1Mo鋼に代わって、Mod.9Cr-1Mo鋼 (P91)、9Cr-1.8W-0.4 Mo-VNb鋼 (P92) や11Cr-2W-0.4 Mo-1Cu-VNb鋼 (P122) が、主蒸気配管に使われている。これらの焼戻しマルテンサイト組織を有する先進高Cr鋼は、従来鋼より高強度と考えられている¹⁾。しかし、5万時間に満たない早期に水蒸気漏洩事故が起き、この種の材料の許容引張応力の過大評価が認識されるに至った²⁾。平成16年度に、許容引張応力の見直し作業が行われ、暫定的改訂値が提案されたが²⁾、完璧な提案と言える段階には至っていない。許容応力が適切に評価されていないという事実は、高温材料の信頼性を損ないかねない重大問題である。そこで、長時間クリープ強度が過大評価される原因を検討し、その防止策について議論する。

2 TTP法の問題点

クリープ域の許容応力は、一般に10⁵hクリープ破断応力に基づいて決められる。しかし、10⁵hを超える試験の実施は容易ではなく、短時間試験結果を外挿して長時間強度を評価する。この外挿時に誤差導入の可能性がある。長時間への外挿には、時間—温度パラメータ法 (TTP法) を利用する。その代表例は、Orr-Sherby-Dorn (OSD) 法、Larson-Miller 法と Manson-Haferd 法である³⁾。ここではOSD 法を

例にとって過大評価の原因を検討するが、以下の検討結果は、他の方法にも同様に適用できる。

長時間の破断時間は、図1に示すように、以下の手順で推定する。まず、いくつかの温度 T 、応力 σ で、破断時間 t_r を測定する。この結果を、時間—温度換算パラメータ $P(t_r, T)$ を使って変換し、試験温度に依存しないマスターカーブを得る。OSD法では、次のパラメータを使う。

$$P(t_r, T) = \log t_r - Q \log e / RT = f(\sigma) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 Q は見かけの活性化エネルギー、 e は自然対数の底、 R は気体定数である。 $f(\sigma)$ は応力のみ関数で図1 (b) のマスターカーブを規定する。実測データを最も良く再現するように Q と $f(\sigma)$ を決定すれば、(1)式を使って、任意の (T, σ) での t_r が評価できる。

(1)式の時間—温度換算パラメータは、1つの任意定数 Q しか含まない。言い換えれば、(1)式は、 $\ln t_r$ と $1/T$ の間に直線関係があり、直線の傾き Q/R は不変であることを前提とする。OSD法では、この前提に基づいて図2 (a) に示すように直線外挿し、温度 T_2 、応力 σ_2 や σ_3 での長時間の t_r を推

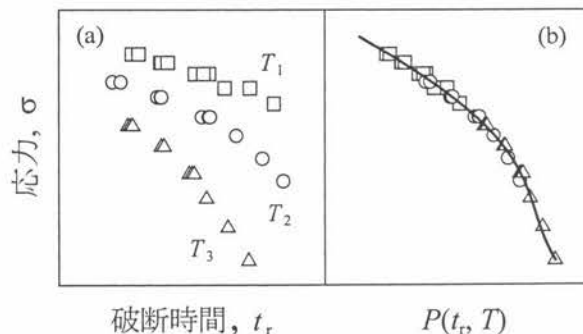


図1 長時間破断時間の推定手順

* 昭和46年3月、東北大工学部金属材料工学科卒業。51年同大学院工学研究科博士課程を修了。直ちに東北大学工学部助手に採用、59年助教授、平成5年教授に昇任。16年環境科学研究科に配置換、現在に至る。この間高温材料科学の研究、教育に従事。

定する。この外挿手順は、図2 (b) に示すように、 σ_1 での T_1 と T_2 の破断時間差に基づいて、温度 T_1 で得た t_r - σ 曲線を長時間側へ平行移動すると表現することもできる。したがって、直線外挿の前提が成立しないデータに適用する際には、従来のTTP法は改良の必要がある。

3 過大評価の原因

高温クリープでは、試験条件によって、種々の破壊機構が出現する。一般には、短時間では粒内変形に律速された粒内破壊がおき、長時間側では粒界拡散やキャビティ表面拡散に律速された脆性の粒界破壊が起きる。それぞれの破断時間の温度、応力依存性は次のように表現される。

$$t_r = t_0 \sigma^{-n} \exp(Q/RT) \quad (\text{粒内破壊}) \quad (2)$$

$$t_r = t_0 \sigma^{-n'} \exp(Q'/RT) \quad (\text{粒界破壊}) \quad (3)$$

ここで、 t_0 は材料定数、応力指数 n は3以上の値、 n' は1~3の値、 Q は格子拡散の活性化エネルギー、 Q' は粒界あるいは表面拡散の活性化エネルギーで、 Q の1/2程度の値である。粒内破壊と粒界破壊は互いに独立な機構であり、(2)と(3)式のいずれか早く破壊する機構が、材料の破断時間を決める。その結果、図2 (c) に示すように、長時間側では活性化エネルギー Q の値が低下し、応力指数 n も小さくなる^{3,4)}。このような Q 値の変化が起きると、直線外挿を前提とする従来のTTP法は、長時間の破断時間を過大評価する⁵⁾。ただし、 Q 値の変化がいつ出現するかは、材料によって異なる。オーステナイト鋼⁶⁾では、 10^5 h以内で出現するが、2.25Cr-1Mo鋼の例⁵⁾では、 10^5 h以内での Q 値の変化は確認されていない。

4 実例による検証

11Cr-2W-0.4 Mo-1Cu-VNb (P122) 鋼板材 (SUS410J3) のあるヒートのクリープ破断データを図3 (a) に示す。この

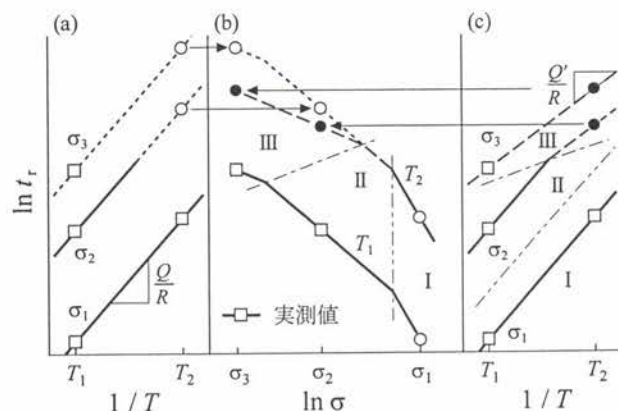


図2 Orr-Sherby-Dorn法による長時間強度の推定手順と過大評価

データは、木村ら⁷⁾が報告したものである。図3 (b) に、 t_r の温度依存性を示す。P122鋼の他のヒートでも同様であるが、全データが同じ活性化エネルギー Q をとるという仮定は成立しない。 Q が大きい短時間領域(領域H)と、小さい長時間領域(領域L)が存在し、その境界を図中に一点鎖線で示す。このような Q が変化するクリープ破断データでは、同じ Q 値を取る領域毎に分けて解析すると長時間挙動が正しく評価できることを、筆者⁸⁾が提案しており、クリープ破断データの領域区分解析(Multi-region Analysis of Creep Rupture Data)と呼ばれている³⁾。ここでも、領域区分解析を適用して、領域HとLを個別にOSD法で解析し、その回帰曲線を図中に実線で示す⁹⁾。実線は、全てのデータを良く再現している。

図中の破線は、全データが同じ Q 値を取ると仮定して、全データを一括解析した従来法(単領域解析)の回帰曲線である。この解析では、長時間側に Q 値の小さい領域Lが存在することを認識できていない。その結果、直線外挿で長時間挙動を予測すると、実線に比べて過大評価になってしまう。実測値と破線のずれは、図3 (a) の625℃の結果でも明らかで

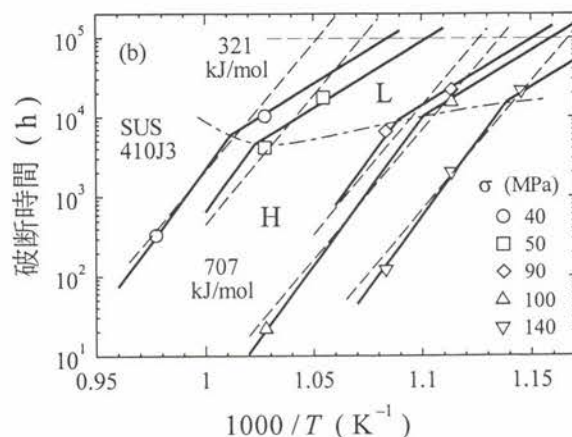
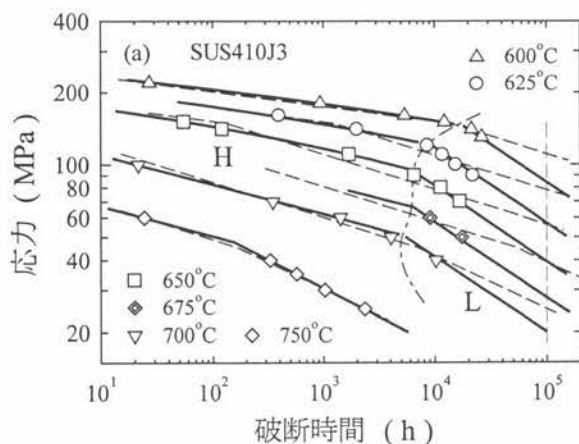


図3 SUS410J3鋼の破断時間の(a) 応力依存性と(b) 温度依存性 実線は領域区分法、破線は従来の単領域解析の結果。

ある。破線を長時間へ外挿していく方向は、 10^4 h付近の実測値の並びから予想される外挿すべき方向と、明らかに異なっている。

以上から、破壊機構変化からの予想と同様に、活性化エネルギー Q が小さい領域の出現を、P122鋼でも確認することができる。そして、このデータを従来の単領域解析に付すと、長時間の t_r を過大評価することになる。

5 Q 値減少の原因

図4 (a) に、11Cr-2W-0.3Mo-CuVNb鋼のクリープ破断データ¹⁰⁾を示す。この材料でも、短時間側で大きな Q 値(領域H)、長時間側で小さな Q 値(領域L)の2領域が出現する。短時間側の特性(大きな Q 値)に基づいて予測した破線に比べて、点線に沿って並ぶ実測値は、早期に破断している。同じ材料の90 MPaでのクリープ曲線を図4 (b) ^{10, 11)}に示す。1つは650℃の実測値で、図4 (a) の黒四角の点に対応し、粒界で脆性破断している。他は700℃の結果で、図4 (a) の黒丸に対応し、延性破断している。ただし700℃の曲線は、次

式を使って、700℃の実測時間 $t_{r,700}$ を650℃の相当時間 t に換算してある。

$$t = t_{r,700} (t_{r,650} / t_{r,700}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで $t_{r,650}$ と $t_{r,700}$ は、図4 (a) のA点とB点の破断時間である。したがって、図示した700℃のクリープ曲線は、この材料が650℃でも延性破断する場合に予想される仮想曲線(A点の破断時間に対応)である。これに比べて、実測曲線は早期からクリープが加速され、小さな伸びで粒界脆性破断する。この結果は、3節で述べたのと同様に、延性(粒内破断)→脆性(粒界破断)遷移が、この材料の長時間側で見られる早期破断の原因であり、この早期破断が Q 値の低下をもたらしていることを示す。

材料開発の観点から見れば、早期破断の防止は、長時間強度向上に大きく貢献する。長時間側ではLaves相析出物が起点となってキャビティが生成され、脆化な粒界破断となる^{10, 12)}。早期破断の防止には、キャビティ生成の抑制が必要である。

6 $\sigma_{0.2}/2$ を境界とするデータ選択

領域区分析では、まず、領域間の境界を決定する必要がある。しかし、この領域区分を正しく行うには、十分な長時間データが必要である。木村ら¹³⁾は、クリープ試験温度での引張試験で得た0.2%耐力の1/2の値 $\sigma_{0.2}/2$ を境界とし、それより低応力のデータのみを使って長時間挙動を評価することを提案している。この提案では、解析に使うデータを、十分な長時間データが無くても簡便に選ぶことができ、魅力的である。しかしこの提案は、物理的根拠が示されておらず、実験値を用いた検証が十分にはなされていない。ここでは、 $\sigma_{0.2}/2$ をデータ選択基準とすることの検証を行ってみる。図5に、 $\sigma_{0.2}/2$ の位置を二点鎖線で示す。0.2%耐力は、増山

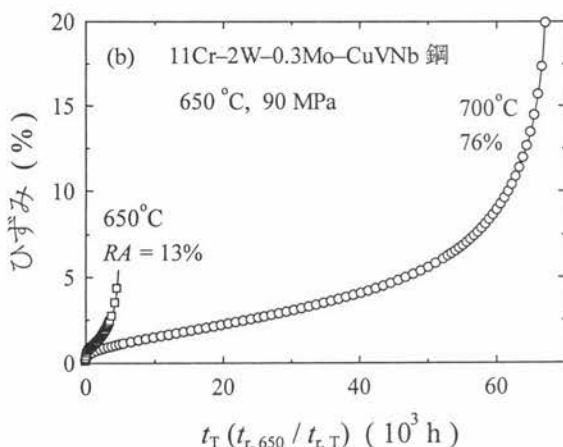
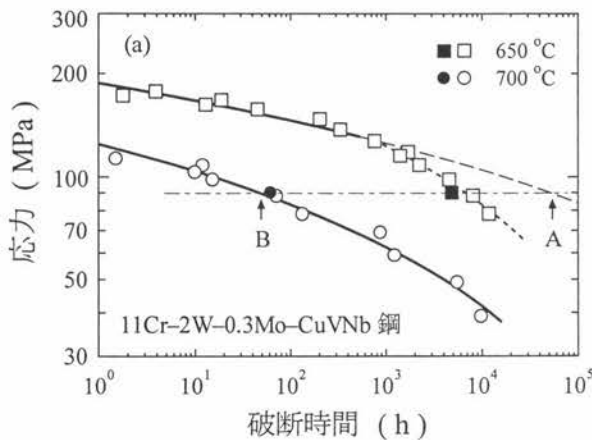


図4 11Cr-2W-0.3Mo-CuVNb鋼の(a) 応力-破断時間曲線と(b) 650℃および700℃、90MPaでのクリープ曲線

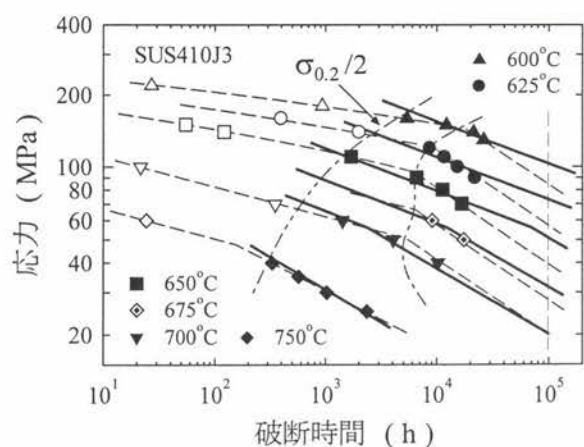


図5 $\sigma_{0.2}/2$ より低応力のデータ(黒塗記号)を使った単領域解析の回帰曲線(実線)

の報告値¹⁴⁾を使った。この境界は、図3に示した Q 値変化の境界(一点鎖線)より短時間側に位置する。 $\sigma_{0.2}/2$ より低応力側のデータ(黒塗記号)のみを使って従来法(単領域解析)で得た回帰曲線を、図5に実線で示す⁹⁾。この解析では、図3の領域Lのデータ11点に、10点のデータを加えて解析することになる。回帰曲線とデータ点の一致は、全データを使った単領域解析よりは向上するが、まだ十分とはいえない。図3(a)の破線と同様に、図5の実線を長時間へ外挿する方向と、データ点の並ぶ方向との不一致も残っている。

2 許容応力の試算

上記の3つの解析結果の比較を、実線(領域区分解析)、破線(全データを使った単領域解析)と点線($\sigma < \sigma_{0.2}/2$ のデータを使った単領域解析)で、図6⁹⁾に示す。領域区分解析は、実測値との一致が最も良く、最も低い 10^5 hクリープ破断応力を予測する。単領域解析は逆に、実測値との一致が最も悪く、最大の 10^5 h破断応力となる。 $\sigma_{0.2}/2$ より低応力のデータのみを使った解析は、両者の中間の結果となる。そして、図5に示した程度の境界のずれでも、正しく領域区分した解析より20 MPaも大きい 10^5 h破断応力を与える。得られた 10^5 h破断応力をまとめて表1⁹⁾に示す。なお、領域区分解析による評価値も、あくまでも推定値でしかない。しかし、実測データを正しく再現できない単領域解析の結果が、正しい長時間挙動を評価できないことは言を俟つまでもない。

ASME Codeでは、次の値の最小値を、クリープ域での許容応力とする。

- a) 10^5 hクリープ破断応力の平均値の2/3
- b) 10^5 hクリープ破断応力の最小値の80%
- c) 10^3 hに 10^{-4} のひずみを生ずる応力

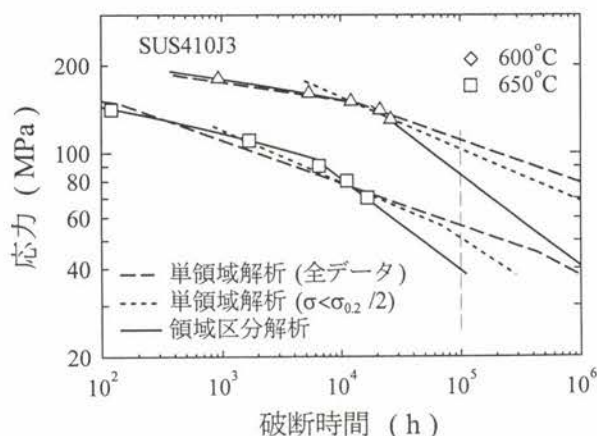


図6 領域区分解析と単領域解析(全データと $\sigma < \sigma_{0.2}/2$ のデータを使用)の外挿値の比較

一般には、a)の応力が許容応力となる。そこで、表1に、 10^5 h破断応力を1.5で割った値を示した。従来の単領域解析でも、許容応力は74 MPaと評価され、ASME Code記載の値より低い。その原因の1つは、現在のCode値を得た以前の解析に比べて、ここで使ったデータの方が、長時間データの占める割合が多いことにある。領域区分解析は、更に低い許容応力56 MPaを与える。これに対して、 $\sigma_{0.2}/2$ より低応力のデータに基づく評価では、許容応力は69 MPaとなる。9点の短時間データを除いて解析したにもかかわらず、まだ、全データを使った単領域解析の結果に近い許容応力である。

ASME Codeの2001年版では、 10^5 hクリープ破断応力に対する安全率に関して、従来の1.5に代わって、 $F_{average}$ という概念を導入した。実質的には、上記3応力に次の応力を加えた4応力の最小値が許容応力となる¹⁵⁾。

- d) 応力-破断時間曲線の 10^5 hでの傾きに基づいて直線外挿した 10^6 hクリープ破断応力

表1には、 10^6 hクリープ破断応力の直線外挿値も示してある。全データを使った単領域解析では、 10^6 h破断応力より、 10^5 h破断応力を1.5で割った値が低く、2001年版に従っても許容応力は74 MPaのままである。これに対して、領域区分解析では、 10^6 hクリープ破断応力が最も低く、2001年版では許容応力が41 MPaに変わる。このようにP122鋼では、どのデータ解析手法や許容応力の定義を採用するかによって、許容応力の評価値が大幅に変化する。したがって、どの手法と定義を採用するかは早急な決断が必要である。なお、上記の各値は、長時間挙動を評価する各方法の特徴を明らかにするための試算で、正式な許容応力を評価したものではない。

8 おわりに

P122 (11Cr-2W-0.4 Mo-1Cu-VNb) 鋼を始めとする焼戻しマルテンサイト組織の先進高Crフェライト鋼では、 10^5 h程度の時間範囲で、見かけの活性化エネルギー Q の小さい領

表1 10^5 hと 10^6 hのクリープ破断応力と 10^5 h破断応力 σ_r を安全率1.5で割った値

	10^5 h 破断応力 σ_r (MPa)	$\sigma_r/1.5$ (MPa)	10^6 h 破断応力 直線外挿値(MPa)
単領域解析 (全データ)	111	74	79
単領域解析 ($\sigma < \sigma_{0.2}/2$)	103	69	68
領域区分解析	84	56	41

域が出現する。しかし、従来の時間—温度換算パラメータに基づく手法は、この Q 値の変化に対応できず、長時間クリープ強度を過大評価してしまう。したがって、長時間強度を正しく評価するには、 Q 値の変化に対応できる領域区分解析が不可欠である。0.2%耐力の1/2を基準として長時間挙動解析に使うデータを選ぶ試みもあるが、現状では適切な評価結果を与えてくれない。 Q 値の変化の有無や、それが出現する場所に関して、類似の材料は類似の挙動を示す。 Q 値の変化等の情報をデータベース化しておくことは、現在使用中の材料の余寿命評価や、今後開発する材料の適切な特性評価に有用である。その意味で、物質・材料研究機構をはじめとする、各機関、企業での長時間クリープデータの蓄積は、高く評価すべきである。

ところで、今回の見直し作業で提案されたP122鋼の600℃の許容引張応力は、 $\sigma_{0.2}/2$ より低応力のデータを使って得た結果を基礎とした値(68 MPa)である²⁾。この値は、現行の許容引張応力85 MPaより正しい値に近づいているが、上記の検討からすると、真の値とは異なっている可能性が高い。高温材料の信頼性を確保するには、許容応力の見直し作業を更に続け、より適切な値を提案する必要があるだろう。

参考文献

- 1) 五十嵐正晃：まてりあ, 42 (2003), 266.
- 2) 高クロム鋼の長時間クリープ強度低下に関する技術基準適合性調査報告書, 発電設備技術検査協会, (2005)
- 3) 丸山公一, 中島英治：高温強度の材料科学—クリープ理論と実用材料への適用, 内田老鶴圃, (1997)
- 4) 丸山公一：金属便覧(改訂版6版), 日本金属学会編, 丸善, (2000), 348.
- 5) 丸山公一, 馬場栄次, 横川賢二, 九島秀昭, 八木晃一：鉄と鋼, 80 (1994), 336.
- 6) 中久喜英夫, 丸山公一, 及川 洪, 八木晃一：鉄と鋼, 81 (1995), 220.
- 7) 木村一弘：「安全率・許容応力の合理的設定」に関する調査(その4)報告書, 日本鉄鋼協会, (2005), 74.
- 8) 丸山公一：鉄と鋼, 79 (1993), 219.
- 9) K. Maruyama : to be published.
- 10) K. Maruyama and J.S. Lee : Creep and Fracture in High Temperature Components — Design and Life Assessment Issue, London, September 12-14, 2005, in press.
- 11) K. Maruyama, K. Sawada and J. Koike : ISIJ Int., 41 (2001), 641.
- 12) 佐藤誠, 竹田正明, 小池淳一, 丸山公一：材料とプロセス, 14 (2001), 513.
- 13) 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄：材料, 52 (2003), 57.
- 14) F. Masuyama : New Steels for Advanced Plant up to 620℃, Edited by E. Metcalfe, EPRI, Palo Alto, (1995), 98.
- 15) F. Masuyama : Creep and Fracture in High Temperature Components — Design and Life Assessment Issue, London, September 12-14, 2005, in press.

(2005年5月25日受付)