

# 2.25Cr-1Mo鋼の長時間クリープ挙動に及ぼす酸化の影響

遠藤 孝雄\*・石 建中\*<sup>2</sup>・芳須 弘\*<sup>3</sup>・門馬 義雄\*<sup>3</sup>

Effect of Oxidation on the Long-term Creep Behavior of a 2.25Cr-1Mo Steel

Takao ENDO, Jianzhong SHI, Hiroshi YOSHIZU and Yoshio MONMA

**Synopsis :** Using the constitutive equations derived from a strain rate versus creep strain relationship, the extrapolation of creep life from an accelerated creep range to a long-term creep range was made of a 2.25Cr-1Mo steel, and the results were compared with the long-term creep data. It was found that the extrapolated creep life is in good agreement with the long-term creep data below 823K. However, the extrapolated creep life becomes much longer than the measured one above 823K. To explain the discrepancy between them, the effect of oxidation during creep on the life was numerically examined with the aid of the constitutive equations and an empirical equation for the reduction of cross-sectional area given as a function of expose time and temperature. It was made clear that the creep life compensated by the effect of oxidation is well in accordance with the measured one at any temperatures. These results suggest that the effect of oxidation on creep life is much larger than the effect of structural degradation on a long-term creep life.

**Key words :** creep ; creep life ; oxidation ; long-term creep ; omega method ; 2.25Cr-1Mo steel ; imaginary initial strain rate ; strain rate acceleration factor.

## 1. 緒言

高温高圧容器の設計では、一定荷重の下で行なわれた長時間クリープ試験の結果が参考される。しかし、クリープ試験は通常大気中で行なわれる所以低合金フェライト系耐熱鋼の場合には試験片の断面積が酸化で減少し、酸化の影響がない場合に比してクリープ破断寿命が短く測定されている。中代はRobinson則<sup>1)</sup>を仮定し、酸化の影響を含む2.25Cr-1Mo鋼管材の応力-クリープ寿命曲線から酸化の影響がない場合の応力-クリープ寿命曲線を算出している<sup>2)</sup>。しかし、Hart<sup>3)</sup>の結果が示すようにRobinson則が一般に成立するとは限らないので、得られた結果には疑問の余地が残る。

本報では、比較的酸化の影響が小さく、しかも変形中に生じる組織劣化が小さい短時間の加速クリープ試験の結果にΩ法<sup>4-9)</sup>を適用し、クリープ曲線およびクリープ寿命に及ぼす酸化の影響を評価する手法を提案する。また、加速クリープ試験の結果を長時間側(低応力側)に外挿し、それに酸化の影響を考慮した結果と長時間クリープデータとを比較して得られた知見について報告する。

## 2. Ω法の概要

Ω法は1994年にPragerが発表した定荷重クリープ試験の解

析法であるが、基本的な考え方はSandstörm<sup>10)</sup>によって1979年に提案されている。3節ではΩ法を適用して酸化の影響を検討するので、Ω法の概要を以下に述べる。

Fig. 1は2.25Cr-1Mo鋼の加速試験で得られた刻々の歪速度と真歪との関係<sup>8)</sup>である。図から明らかのように、比較的広い歪範囲にわたって歪速度と歪との間に式(1)の関係が成立する。同様の関係式が他の鋼でも報告されている<sup>4-6)</sup>。

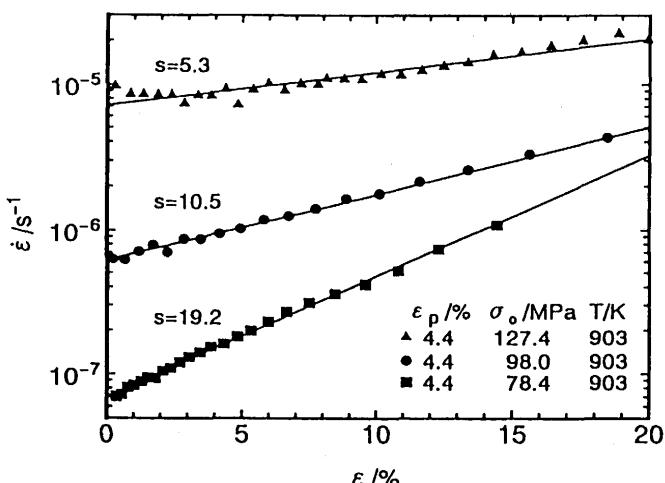


Fig. 1. Relationship between creep rate and true strain at various stresses for specimens pre-creeped up to 4%<sup>8)</sup>.

平成9年1月8日受付 平成9年7月11日受理 (Received on Jan. 8, 1997; Accepted on July 11, 1997)

\* 横浜国立大学工学部 (Faculty of Engineering, Yokohama National University, 156 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama 240)

\* 2 横浜国立大学大学院生 (Graduate Student, Yokohama National University)

\* 3 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)



Table 1. Magnitude of constants in the constitutive equations, (1), (4) and (5) for a prestrained 2.25 Cr-1Mo steel.

$A_o$ ( $s^{-1}$ )	$m_o$	$n_o$	$Q_o$ (kJ/mol)	$A_s$	$n_s$	$Q_s$ (kJ/mol)	$m_s$
$1.55 \times 10^{-3}$	10.1	9.72	400	6900	2.2	28.4	0.58

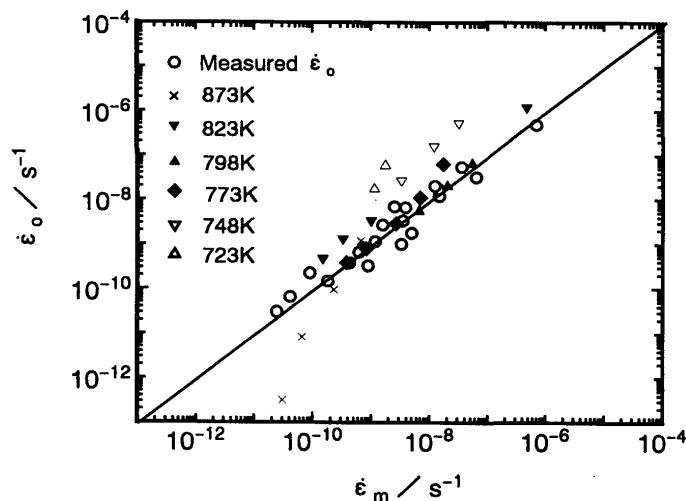


Fig. 2. Relationship between imaginary initial strain rate and minimum creep rate reported by NRIM. The open circles indicate the imaginary initial creep rate determined in the present study of NRIM's creep data. The imaginary creep rates other than the open circles were extrapolated from short-term creep data.

クリープ挙動は処女材の熱処理条件に依存することが知られている<sup>13,14)</sup>、長時間クリープ挙動は熱処理条件に余り左右されない。この事実は2つのことを示している。すなわち、第1は、熱処理条件を選んで短時間クリープ特性を向上させても、長いクリープ変形中に組織が変化して長時間クリープ特性に意味のある差が生じにくいくこと。第2は、短時間クリープ特性が優れた材料を用いて式(4)および式(5)の定数を決定し、その値を用いて長時間クリープ挙動を推定すると、予測寿命が実際よりも長くなることである。上記の観点にたって、以下ではTable 1の値とNIRMの長時間クリープデータを解析して得た値との比較を最初に行う。

Table 1の値を用いて仮想的初期歪速度を計算する際に、式(4)の予歪、 $\epsilon_p$ をゼロとして計算した。Fig. 2は上記の方法で計算した仮想的初期歪速度とNIRMが多項式近似で得た最小クリープ速度との関係である。また、図中にはNIRMのクリープ変形データを解析して得た仮想的初期歪速度も白丸で示してある。Fig. 2から明らかなように、本鋼の仮想的初期歪速度は実質的に最小クリープ速度に等しい。また、873Kの低応力(×印)、温度が743K以下の値(白抜き三角印群)を除けば、Table 1の値を用いて計算した仮想的初期歪速度と長時間クリープ曲線の解析から得た仮想的初

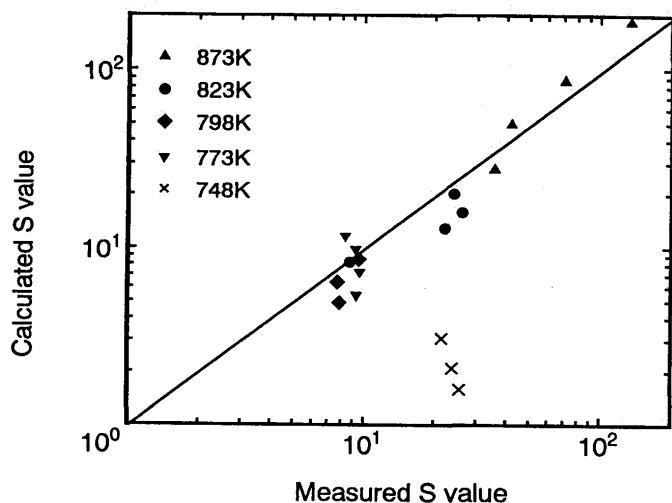


Fig. 3. Comparison of measured and calculated  $S$  values at various temperatures. Measurements were carried out on NRIM's data and the calculated values were obtained from the extrapolation of short-term creep data.

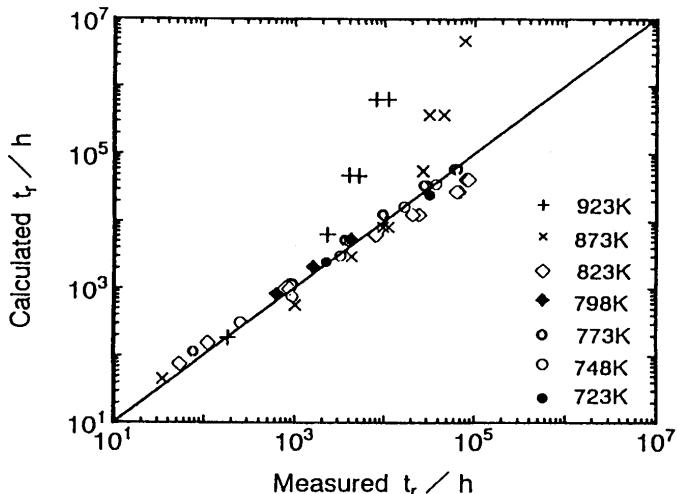


Fig. 4. Comparison of measured and calculated creep lives at various temperatures. Calculation was conducted on the basis of an equation,  $t_r = 1/\dot{\epsilon}_o S$ .

期歪速度との一致は良い。

Fig. 3はTable 1の値を用いて計算したS値とNIRMのクリープデータを解析して得たS値との比較である。Table 1の値と式(5)からS値を計算する場合には、予歪( $\epsilon_p$ )の値をゼロとして計算した。Fig. 3からわかるように、748Kの場合を除けば、Table 1の値を用いて歪速度加速因子を予測できることがわかる。

Fig. 4はTable 1に示す値を用い、式(3)、(4)および(5)から計算したクリープ寿命( $t_c$ )と実測値( $t_m$ )の比較である。Fig. 4から、高温長時間のデータを除き、両者が良く一致することがわかる。

Fig. 5は前記の式(3)から計算した値と実測値との比を応力の関数として示したものである。Fig. 5から、応力が低い

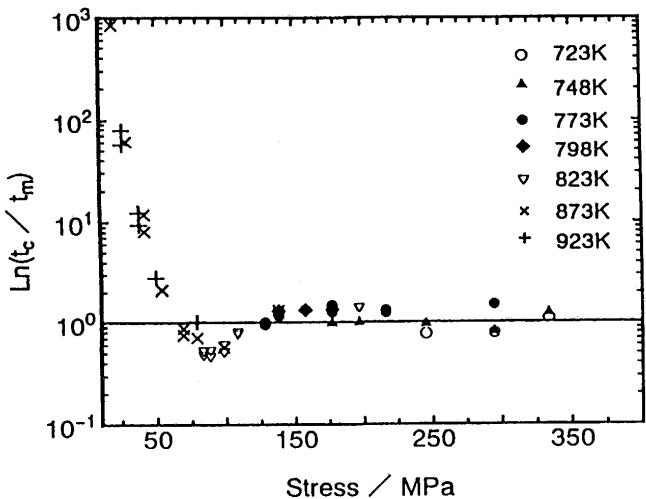


Fig. 5. Ratio of calculated creep life to measured one as a function of initial stress at various temperatures.

場合は両者の差が大きく、低応力では100倍程度の差が生じることがわかる。変形や破断の機構は一般に応力や温度の影響を受けるので、Fig. 5 に見られる誤差の応力依存性が変形機構の変化で生じたと見ることもできるが、Fig. 5 を良く見ると計算で求めたクリープ寿命が実測のクリープ寿命よりも著しく大きいのは、いずれも温度が高い場合であることがわかる。それゆえ、次節では変形中の酸化を考慮した解析を行う。

## 6. 酸化の影響を考慮したクリープ挙動の解析

加速クリープ試験は試験時間が短いので酸化の影響が小さく、変形中の組織変化も小さいと考えられる。実際、加速試験では比較的広い歪域にわたって式(1)が成立するが、高温低応力(長時間クリープ)の低歪域では、歪速度の対数と真歪との関係が上に凸になる場合がある。

Fig. 6 は式(1)の関係が酸化の影響で上に凸になる理由を模式的に示したものである。ここでは、酸化の影響がない場合は式(1)が成立すると仮定する。そのとき、初期応力が異なる場合、式(1)の関係はFig. 6 の直線群で表される。これに対し、大気圧のクリープ試験では、酸化減肉で名義応力が時間とともに増加するので、 $\dot{\varepsilon}_0$ は増加し、S値は減少する。その結果、観測される歪速度は、 $0 \rightarrow 1' \rightarrow 1 \rightarrow 2' \rightarrow 2$ のような経過をたどり、歪速度の対数と真歪との関係は上に凸になると考えられる。

Fig. 7 は3節で述べた方法で得た歪速度と真歪との関係で、計算に必要な定数はTable 1の値を用いた。図中の白丸印は実測値、黒丸印は計算値である。図から酸化の影響を考慮すると歪速度の対数と真歪の関係が直線ではなく上に凸となり、高温低応力で観察される様相を首尾良く表すことがわかる。

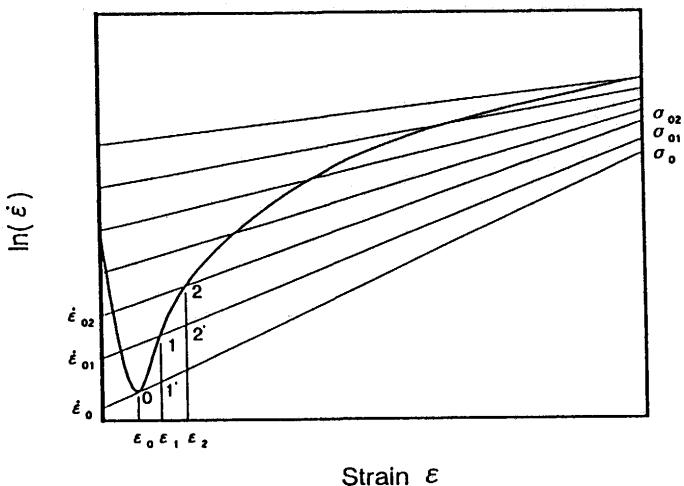


Fig. 6. Schematic representation of logarithm of strain rate as a function of true strain for a specimen exposed under a severe oxidation condition.

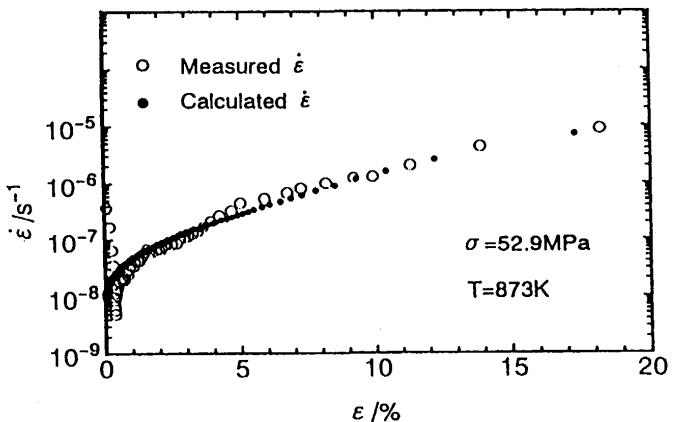


Fig. 7. Comparison of measured and calculated strain rates as a function of strain tested at 52.9 MPa and 873K.

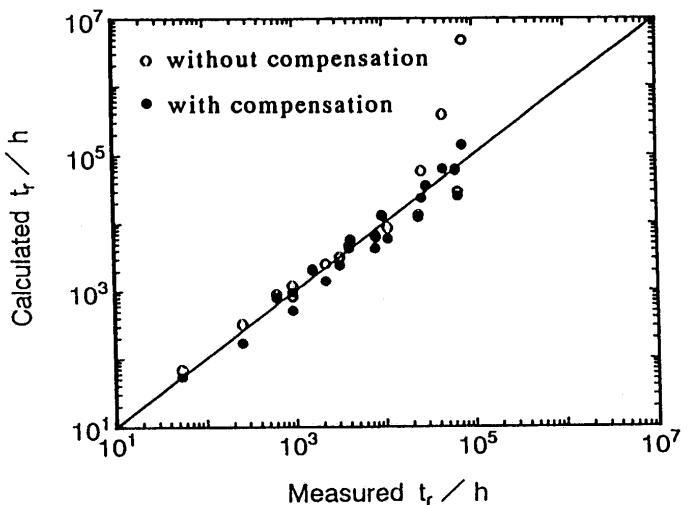


Fig. 8. Comparison of oxidation compensated creep life and measured one.

酸化雰囲気におけるクリープ寿命は、式(12)の $\varepsilon_c$ が破断歪に到達する時間として算出できる。ここでは、加速試験のクリープ破断歪の平均値、0.43を用いた。

Fig. 8は3節の方法で得た計算破断時間と実測値との比較で、図中の白丸は酸化の補正を施さない場合、黒丸は酸化の影響を補正した場合のクリープ寿命である。図から酸化の影響を補正すると高温低応力でも計算値が実測値とよい一致を示す。この事実は、酸化の影響がなければ加速クリープの構成方程式が低応力でも適用できること、高温低応力でクリープ寿命が短くなるのは組織劣化の影響よりも変形中の酸化の影響が大きいことを意味している。

## 7. 検討

### 7.1 無酸化クリープ強度

これまでに示したように、高温低応力の長時間クリープデータは酸化の影響を強く受けている。一方、火力発電プラント等では安全のために操業温度が比較的低く設定されているので酸化の影響が小さい場合も多い。従って、酸化の影響がないクリープ強度(以下無酸化クリープ強度と呼ぶ)の実態を把握することが重要である。以下ではこの問題について検討する。

Fig. 8から酸化の影響が小さい短時間側では、計算クリープ寿命が実測値に良く一致すること、酸化を考慮すれば、全ての条件で計算寿命が実測値と一致することがわかる。これら事実は、加速クリープ条件で得た構成方程式が無酸化クリープ強度に対応することを示している。

上記のことを示唆する他の傍証をFig. 9に示す。図において、下向きに曲がっている細い線はNRIMの試験データを回帰して得た酸化の影響を含むマスターカーブ(以降では酸化曲線と呼ぶ)である。中代<sup>2)</sup>は線形損傷則を仮定し、酸化の影響を含む破断曲線を繰り返して補正した。図の太線は20回の補正を繰り返した結果で、以後は補正曲線と呼ぶ。

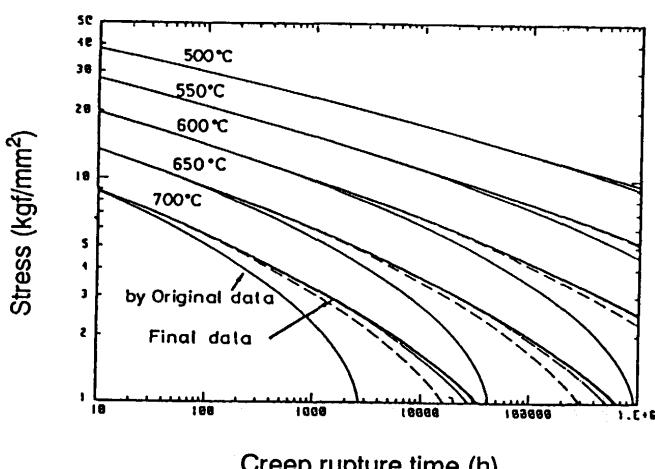


Fig. 9. Stress-rupture life relationships of STBA24 showing the oxidation effects during creep<sup>2)</sup>.

ここで注目すべきことは酸化曲線が大きく曲がっているのに対して、補正曲線はほぼ平行な線群になっていることである。高温低応力のクリープ試験では変形中に組織が劣化するので補正曲線がどの程度真の無酸化曲線に近いか明らかではないが、Fig. 9は無酸化曲線群が平行な直線群になることを示唆している。

中代が計算した補正曲線と加速クリープ試験結果との比較は次の方法で行うことができる。すなわち、式(4)と(5)を式(3)に代入すると、次式が得られる。

$$t_r = (\sigma)^{n_s - n_o} (1/A_o A_s) \exp\{(Q_o - Q_s)/RT\} \quad \dots \dots \dots (13)$$

この式において、 $n_o$ 、 $n_s$ 、 $A_o$ 、 $A_s$ 、 $Q_o$ および $Q_s$ は組織の変化がなければ一定の値である<sup>15,16)</sup>。従って、組織の変化がなく、しかも酸化の影響がなければ、温度の異なるクリープ破断曲線群は平行な直線群となる。

以上のことから、式(3)から計算した破断時間は、クリープ変形中に組織の変化がない場合の無酸化クリープ強度に対応すると考えてよいであろう。また、組織が劣化した使用材に前記の方法を適用する場合は劣化材の $n_s$ および $A_s$ 値<sup>15,16)</sup>を用いる必要がある。

### 7.2 計算破断時間に及ぼす破断歪の影響

6節においては、 $\varepsilon = 0.43$ (以降は計算破断歪と呼び $\varepsilon_c$ で表す)に対応する時間を計算破断時間とした。しかし、NRIMのクリープデータシートによれば、高温低応力の破断歪(以降では $\varepsilon_r$ で表す)は破断時間が長くなると小さくなる傾向を示している。ここでは、実際の破断歪と計算破断歪の相違によって計算破断時間にどの程度の誤差が生じるかを検討する。

式(2)から、実際の破断時間( $t_r$ )および計算破断時間( $t_{rc}$ )はそれぞれ以下のように表される。

$$t_r = [1 - \exp(-S\varepsilon_r)]/\dot{\varepsilon}_o S \quad \dots \dots \dots (14)$$

$$t_{rc} = [1 - \exp(-S(\varepsilon_{rc} - \varepsilon_r))]/[\exp(S\varepsilon_r) - 1] \quad \dots \dots \dots (15)$$

ここで、計算破断時間の相対誤差( $\delta t_{rc}$ )を式(16)で定義すると、式(14)および式(15)を用いて $\delta t_{rc}$ は式(17)のように表される。

$$\delta t_{rc} = (t_{rc} - t_r)/t_r \quad \dots \dots \dots (16)$$

$$\delta t_{rc} = [1 - \exp\{-S(\varepsilon_{rc} - \varepsilon_r)\}]/[\exp(S\varepsilon_r) - 1] < 1/[\exp(S\varepsilon_r) - 1] \quad \dots \dots \dots (17)$$

長時間クリープ試験は応力または温度が低いので $S$ 値は一般に大きい。ここでは、 $S > 20$ および $\varepsilon_r > 0.2$ という保守的な値を代入して相対誤差を評価すると相対誤差が2%程度であることがわかった。また、NRIMのデータを用いて実際に計算したところ、実破断歪と計算破断歪との間に20%の差があっても相対誤差は2%程度に過ぎないことを確認した。これらのことから、6節の計算手法で無酸化クリープ強度に関するデータから酸化の影響を含むクリープ破断寿

命を精度良く算出できることがわかる。

本稿で展開した解析手法は、いわゆる歪硬化説(Strain hardening theory)<sup>17,18)</sup>に基づく解析手法と似ているが以下の点で異なっている。すなわち、歪硬化説では、定応力クリープの歪速度が温度、応力および歪のみで表わされると仮定し、定応力クリープ試験で決定した固体状態方程式を基にして計算を進める。これに対して、ここで展開した解析手法では、定荷重のクリープ構成方程式を基にしている。一般に、応力が増加する場合に歪硬化説を適用すると、計算によるクリープ寿命は実測のクリープ寿命よりも長くなるとされている<sup>18)</sup>。この理由は明確ではないが、仮定した固体状態方程式が応力変化の際に生じる組織変化の影響を完全に記述し得ないためであることは明白である。これに対し、定荷重クリープの構成方程式を適用した本稿の場合は、荷重が徐々に増加する際に生じる組織変化の影響がS値を通して考慮されていることを指摘する必要があるであろう。

## 8. 結論

加速クリープの構成方程式を基にしてクリープ挙動に及ぼす酸化の影響を検討し以下の結論を得た。

(1) 加速クリープ試験の構成方程式を基にして、クリープ寿命およびクリープ曲線に及ぼす酸化の影響を定量化する手法を提案した。

(2) 823K以下では、加速クリープ域の結果を長時間側に外挿して得たクリープ寿命は実測値と良く一致する。

(3) 823K以上では、加速クリープ域から外挿したクリープ寿命は実測値よりも著しく長くなるが、酸化の影響を補正すると、計算値は実測値と良い一致を示す。この事実は、クリープ寿命に及ぼす酸化の影響が変形中に生じる組織の劣化の影響よりも著しく大きいことを示している。

(4) 加速クリープ試験域では、歪速度の対数と真歪との間に直線関係が成立するが、高温低応力域ではこの関係が上に凸な曲線になる場合がある。この理由が酸化の影響であることを明らかにした。

(5) 酸化雰囲気の計算クリープ寿命に及ぼす破断歪の影響は小さく、クリープ寿命の誤差は高々2%以下である。

終わりに当たり、本研究費の一部が平成8年度文部省科学研究費、基盤研究(C)および鉄鋼研究振興資金(日本鉄鋼協会)の研究助成金によって賄われたことを記録して深甚の謝意を表します。

## 文 献

- 1) E.L.Robinson, Trans. ASME, **160** (1938), 253.
- 2) 中代雅士: 東京工業大学博士論文, (1993), 11.
- 3) R.V. Hart: Met. Technol., **13** (1976), 1.
- 4) M.Prager: J.Pressure Vessel Technol., Trans.ASME, **117** (1995), 95.
- 5) M.Prager: Proc.of ICSMA-10, ed. by H.Oikawa *et al.*, JIM, Sendai, (1994), 571.
- 6) M.Prager and F.Masuyama: Proc.of ICSMA-10, ed. by H. Oikawa *et al.*, JIM, Sendai, (1994), 575.
- 7) T.Endo and J.Shi: Proc.of ICSMA-10 ed. by H.Oikawa *et al.*, JIM, Sendai, (1994), 665.
- 8) 石 建中, 遠藤孝雄: 鉄と鋼, **80** (1994), 61.
- 9) J.Shi and T.Endo: Scr. Metall. Mater., **32** (1995), 1159.
- 10) R. Sandst  rm and A. Hander: ICM 3, Cambridge, London, **2** (1979), 275.
- 11) 金子隆一, 本郷宏通, 長島伸夫, 門馬義雄, 田中千秋: 材料とプロセス, **1** (1988), 900.
- 12) Creep Data Sheet No.38, NIRM, Tsukuba, (1986).
- 13) 行俊照夫, 西田和彦: 鉄と鋼, **59** (1973), 1113.
- 14) 行俊照夫, 西田和彦: 材料, **21** (1973), 204.
- 15) 石 建中, 戴 国政, 遠藤孝雄: 鉄と鋼, **81** (1995), 839.
- 16) T. Endo and J. Shi: Materials Aging and Component Life Extension, ed. by V.Bicego, A. Nitta and R.Viswanathan, EMAS, West Midlands, vol.1, (1995), 429.
- 17) 平 修二, 大谷隆一: 材料の高温強度論, オーム社, 東京, (1980), 111.
- 18) R.K.Penny and D.L.Marriott: Design for creep, McGraw-Hill, Book Co., London (1971), 12.