

丸山公一*^{東北大学} ^{環境科学専} Kouichi Maruyama

東北大学 大学院環境科学研究科 環境科学専攻 教授

し はじめに

室温における材料強度(降伏応力や引張強さ)は、基本的 に、変形速度(あるいは時間)に依存しない。したがって、 通常速度の引張試験を使って、実使用条件での材料強度を 直接決定できる。

高温では、原子の拡散が十分な速さで進行し、材料強度を 支えている組織(析出物や転位組織など)が劣化する。その 劣化は拡散に律速される時間依存型プロセスである。この強 度劣化(析出物の凝集や転位組織の回復)や拡散に助けられ た転位運動のために、高温では、一定応力下でも時間経過と ともに変形が進行し、ついには材料が破断する。これがク リープ現象であり、クリープは時間依存型のプロセスであ る。時間依存型プロセスであるクリープでは、使用条件下で の材料強度を直接実験で決めようとすれば、数十年に渡る実 験を要し、それは実行不可能である。そこで、短時間の加速 試験に基づいて長時間の挙動を推定する種々の手法が提案さ れてきた1-3)。そして、この推定値に基づいてクリープ条件で の材料強度が決められる。ここでは、長時間クリープ挙動推 定の現状と課題を紹介する。なお、クリープ破断時間が高温 機器の許容応力を決めることが多いので、クリープ破断時間 に絞って話を進める。

2 クリープ破断時間の一般的推定法

長時間挙動を推定する際には、まず、温度あるいは応力を 高めた加速試験を行ない、その結果を定式化する。その代表 例である Orr-Sherby-Dorn 法では、次の式を仮定する。

ここで t_r は破断時間、Aは材料組織の強さに依存する材料 定数、 $f(\sigma)$ は応力 σ の関数、Qは活性化エネルギー、Rは 気体定数、Tは絶対温度、eは自然対数の底である。加速試 験で決めた $Af(\sigma) \geq Q$ の値が、実験した応力と温度範囲外 にも拡張できるなら、 $\sigma \geq T$ の値を(1)式に代入して、長時 間の t_r が推定できる。そのためには、 $Af(\sigma) \geq Q \epsilon_\sigma \geq T$ の 関数として定義しておく必要がある。一般に $Af(\sigma) \geq \log \tau$ 、 次の式が使われる。

$$\log Af(\sigma) = a_0 + \sum_{i=1}^{5} a_i (\log \sigma)^i \quad \dots \dots \dots \dots (3)$$

ここで*ai*は定数である。なお本報に示す図では、上記の高次 多項式の代りに、次の累乗則あるいは指数則のいずれかを使 う。

$$\log Af(\sigma) = a + n\log \sigma \cdots (4)$$

 $\log Af(\sigma) = b + m \sigma \quad \dots \quad (5)$

ここで、*a、n、bとm*は材料定数である。そして、これらの 式で定義される直線をつなげた折れ線で、*t_r-σ*曲線を表現す る。

上記の説明から分かるように、一般には、 $\log t_r \ge \log \sigma \delta$ るいは σ の間には、全応力範囲に渡る直線関係は成立しな い。そのため、高応力での加速試験結果を低応力へ外挿して 長時間挙動を推定する応力加速試験は採用されない。これに 対して、活性化エネルギーQは、温度によって変化しない場 合が多い。この場合には、図1(a)に示す手法で、容易に長

* 鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発研究体(JRCM:(財)金属系材料研究開発センター)。

時間挙動が推定できる。図中の実線と四角記号で示す条件で 実験を行ない、 $t_r \ge \sigma$ および $T \ge 0$ 関係が決定されていると する。高応力 σ_1 での試験から、Qの値を得る。このQを低 応力の $\sigma_2 \approx \sigma_3$ でも使って、低温 T_2 での破断時間(白丸印) を直線外挿で得る。この手順は、図1(b)に示すように、高 い温度 T_1 で測定した t_r の曲線を

$$\Delta \ln t_r = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \dots \qquad (6)$$

だけ長時間へ平行移動し、低温 T_2 の $t_{r-\sigma}$ 曲線(点線)を推定すると考えてもよい。図2に2.25Gr-1Mo 鋼のクリープ破断データの一例を示す⁴⁾。縦軸にはヤング率 Eで割った規格化応力を使っている。(6)式に基づいて、各試験温度の $t_{r-\sigma}$ 曲線を時間軸に平行に動かし、互いに重ね合わせた結果を図2(b)に示す⁵⁾。各試験温度のデータが1つの曲線で表示できることが確認される。このことは、(1)式の Qが温度に依存

(a) (b) (c) σ_3 Ш $\ln t_{\rm r}$ 口 Π T_1 σ σ Q σ 実験テ σ T_1 T_2 σ_2 T_1 T_2 σ_3 σ_1 1 / T1 / Tln σ

図1 破断時間の推定方法と過大評価の模式図

しない一定値であることを立証している。そしてこのような 場合には、長時間の破断時間の推定に、大きな問題はない。

- 3 複雑なクリープ破断データに 対応できる領域区分法

Ni 基合金やオーステナイトステンレス鋼では、クリープ破 壊の様式が、短時間側の延性粒内破壊から、長時間側の脆 性粒界破壊へ遷移する⁶⁾。粒内破壊はクリープ変形に律速さ れ、(1) 式の活性化エネルギーは格子拡散の活性化エネル ギー Q₁に近い値となる。これに対して粒界破壊は、粒界キャ ビティの拡散成長に律速され、破断時間の活性化エネルギー は、粒界拡散 Q_{gb} やキャビティ表面拡散 Q_sの活性化エネル ギーに近い値に低下する。このような破壊機構変化は、図3 に示す lnt_r-1/T 直線の折れ曲りを予測する²⁾。この小さな Q



図3 クリープ破壊機構の変化による活性化エネルギー Qの低下



図2 (a) 2.25Cr-1Mo 鋼のクリープ破断データと (b) 各試験温度のデータを 600℃に換算した結果

値を持つ領域Ⅲ(活性化エネルギー Q)が図1の長時間側に 出現すれば、真の破断時間は図1(c)の黒丸で与えられ、図 1(a)の一般的手法で予測した白丸は、実際の値を過大評価 する。図1(b)でも、Qの値に基づいて平行移動で予測した 点線は、破線上にある領域Ⅲでの真の値(黒丸)と一致しな い。以上から明らかなように、長時間側でQ値が低下するク リープデータに、Q値は試験温度によらず一定と仮定する従 来の長時間挙動推定法を適用すると、長時間の破断時間を過 大評価してしまう。

ところで図1の領域IとIIの間では、応力指数nは異なる が、Qは同一である。この場合には、図1(b)に示した平行 移動で異なる温度のデータを重ね合わすことができる。した がって、n値の変化自体は、破断時間の過大評価の原因とは ならない。このことは図2(b)でも明らかである。

図4にSUS316のクリープ破断データの一例を示す⁷⁾。こ のデータはQ値の異なる3つの領域H、MとLを持ち、一点 鎖線は各領域間の境界である⁸⁾。このようなデータに、Q値 は一定値との仮定に立つ(1)式を適用することを考える。そ のような場合に実測値を再現する回帰曲線を得るには、Q値 が同じ領域毎にデータを区分し、各領域毎に(1)式の Af(σ)とQを決定しなければならない。領域区分法は⁹⁾、こ のような考えに基づいて提案されたものである。図4中の実 線は、領域区分解析で得た回帰曲線で、実測値を正しく記述 している。矢印の長さはQ値の大きさに対応しており、Q値 が異なる3領域の存在が確認できる。また太い破線は、それ より長時間側では、シグマ相を起点とする粒界キャビティの 成長によって粒界破壊することを示す。図から明らかなよう に、領域Lの出現は粒界破壊機構の変化と対応する。破壊機 構の変化とクリープ破断挙動(たとえばQ値やn値)の変化



図4 316鋼のクリープ破断データと領域区分法による回帰曲線(実線)

がよく対応することは、Ashbyの破壊機構領域図⁶⁾でも確認できる。

4.1 非熱的降伏応力

クリープ試験の負荷時に降伏応力以上の応力を負荷する と、瞬間塑性変形が起きる。この瞬間塑性変形は転位組織の 回復をともなわない低温型変形であり、転位下部組織が変化 した後にクリープが始まる^{2,10}。これに対して、瞬間塑性変 形が起きない降伏応力以下では、熱処理したままの組織でク リープが始まる。この負荷時の高速変形の降伏応力をヤング 率で割った値は、変形速度や試験温度に依存せず、非熱的 降伏応力と呼ばれる。非熱的降伏応力は、Ashbyの変形機 構領域図¹¹⁾においても、クリープ領域と転位すべり領域を分 ける重要な境界線(水平線)として示されている。図2の点 線がこの非熱的降伏応力σ_aに対応する。Orr-Sherby-Dorn 法で図2のデータを解析して得た回帰曲線を図中に実線で示 す。σ_a以上の応力での回帰線を外挿した破線は、σ_a以下の 挙動を記述できない。このことは、非熱的降伏応力の上と下 の各領域が、別の振舞いをすることを示す。

非熱的降伏応力は温度に依存しない一定値である。そのた め、図2(b)に示すように、高温のデータを時間軸に平行移 動するという従来の手法で、長時間挙動が評価できる。した がって非熱的降伏応力でのクリープ変形挙動の変化は、縦軸 に弾性定数で割って規格化した応力を使って解析すれば、長 時間挙動を評価する際の障害とはならない。

4.2 破壊機構の変化

ニッケル基合金やオーステナイトステンレス鋼では、破壊 メカニズムの遷移に起因して破断時間の活性化エネルギーが 変化することが知られており^{6,8)}、図4はその一例である。こ の場合には、Q値が同じ領域毎に、破断データを領域区分し て解析・評価すること(領域区分解析)が必要である。図4 で明らかなように、各領域の境界は水平線ではない。した がって、一定応力下でlnt,と1/Tの関係をプロットすると、 図3のような折れ線になる。このことから、破壊機構の変化 は、長時間の破断時間を過大評価する原因となることが確認 される。

4.3 ラスマルテンサイト組織の回復

クリープ破断時間の過大評価に関して、近年問題となって いるのは、先進9~12%クロムフェライト鋼である。主蒸気 管用のこの種材料は、780℃付近で焼戻して使用され、ラス マルテンサイト組織で強化されている。そして、(1) 式のQの 値が600kJ/mol以上(Larson-Miller 定数が30以上)の大き な値をとるのが特徴である。先進高クロムフェライト鋼での 破断時間の温度依存性の模式図を図5に示す。(1) 式の組織 に依存する定数Aが温度上昇とともに減少する場合には、見 かけの活性化エネルギーQaは次のように表現される。

$$Q_a = Q_D - R \frac{T^2}{A} \frac{dA}{dT}$$
 (7)

先進高クロムフェライト鋼では、完全に回復したサブグレイン組織を持つ材料(活性化エネルギー Q_D)に比べて 600℃付近の使用温度では大幅に強化されている。しかし、サブグレイン化が短時間で容易に起きる焼戻し温度付近では、ほとんど強化されない。大きな活性化エネルギー(図中の Q_H)は、(7)式の右辺第2項が大きく、高温になるとラスマルテンサイト組織が急激に劣化することを意味する。

先進高クロムフェライト鋼の焼戻しラスマルテンサイト組 織は、短時間の加熱中には安定に維持されるが、限界の時間 を越えると回復したサブグレイン組織に変る¹²⁾。このような 回復が変形の極初期に完了し、変形中の転位組織が安定化さ れる長時間クリープでは、(7)式の右辺第2項の寄与が減少 し、図5の小さなQ値(QL)に対応する領域が出現する。す なわち、図3と類似のlntr-1/T直線の折れ曲りが予想され る¹²⁰。同時に、破断時間も図5の点Hから点Lへ短くなる。 「Larson-Miller 定数が低下する」という表現であるが、先進 高クロムフェライト鋼でのlntr-1/T直線の傾きの低下は、木 村ら^{13,14)}も報告している。

図6に10.5% Crを含む先進高クロムフェライト鋼 Gr.122 鋼のクリープ破断データの一例を示す¹⁵⁾。このデータには大 きな活性化エネルギー (*Q*_H = 710kJ/mol)の領域 H と小さい



図5 先進高クロムフェライト鋼における組織回復と活性化エネル ギー Qの低下

活性化エネルギー (Q_L = 370kJ/mol)の領域Lがあり、1点 鎖線が両領域の境界である¹⁶⁾。図中の実線は、区分した各領 域毎にOrr-Sherby-Dorn 法で解析して得た回帰曲線であ る^{17,18)}。黒塗データは、最近報告されたもので¹⁵⁾、回帰曲線 を計算する際には使用していない。領域区分解析の結果は、 回帰曲線の決定に使った白抜記号のデータのみならず、黒塗 データもよく再現している。

上述のように、転位組織の回復がQ値低下の原因であると すると、Q値が特定な値を取る必然性はない。図7は、図6 のデータを(6)式に基づいて600℃に換算したものである。Q の値は(a)では710kJ/mol、(b)では370kJ/molとした。領 域Hのデータ(白抜記号)と領域Lのデータ(黒塗記号)が、 それぞれの図で、良く重なり合っている。この結果は、領域 HとLの間でQ値がステップ関数的に変化することを示す。 このことは図6(b)でも確認できる。ステップ関数的なQ値 の変化は、先進高クロムフェライト鋼においても領域区分法 の前提条件が成り立つことを示す。



図6 Gr.122 鋼のクリープ破断データと領域区分法による回帰曲線 (実線)



領域区分法は、クリープ破断データを解析し、データを正 しく記述する点では、成功をおさめている。しかし、短時間 側の高いQ値の領域で得たデータは、長時間側の低いQ値 の領域での挙動を評価する際に、何の役にもたたない。これ に対して、短時間から長時間に渡る全てのデータを1つの構 成式で記述し、短時間のデータも活用して長時間挙動を評価 する試みが、以前からなされてきた。領域区分法では各領域 が個別の応力一温度一破断時間挙動をすると考えるのに対し て、後者は長時間で起きるのと同じ現象が短時間での応力ー 温度一破断時間曲線にもある程度反映されているとの前提に 立つ。破断時間の定式化および長時間への外挿には、破断時 間trを応力 σと温度Tの関数として表現する式が必要である。 応力の関数については、2章で(3)~(5)式に関連して述べ たように、自由度が十分に高い関数が用意されており、長時 間挙動推定の障害となる問題はない。これに対して温度依存 性を表示する関数は、以下に紹介するように、限定されたも



図7 図6の各試験温度のデータを600℃に換算した結果。(a) Q = 710kJ/mol、(b) Q = 370kJ/mol

のしか存在しない。British Standards Institutionのガイド ブックを例にとると、そこには次の構成式しか紹介されてい ない¹⁹⁾。

 $\ln t_r = p(\sigma) + c/T$ (Orr-Sherby-Dorn) (8)

 $\ln t_r = d + p(\sigma) / T$ (Larson-Miller) (9)

 $\ln t_r = d + p(\sigma) / (T - T_0)$ (単純化 Mendekson-Roberts-Manson) ………(10)

 $\ln t_r = d + g \ln \sigma + (h + j \sigma) / T + k \ln T$ (Soviet Model 1)(11)

 $\ln t_r = d + (g/T) \ln \sigma + (h + j \sigma) / T + k \ln T$ (Soviet Model 2)(12)

 $\ln t_r = d + g \ln \sigma + l \sigma + q \sigma^2 + rT + c/T$ (Minimum Commitment)(13)

 $lnt_r = d + p(\sigma) (T - T_0)$ (Manson-Hafferd)(14)

ここで $p(\sigma)$ は応力の関数、c、d、g、h、j、k、l、q、rは定数である。これらの式は、(1) 式のQに関して、次の温度依存性を想定している。

 $Q = cR \quad \dots \qquad (15)$

$$Q = \frac{p(\sigma) R}{(1 - T_0/T)^2} \quad \dots \qquad (17)$$

$$Q = (h + j \sigma - kT) R \cdots (18)$$

$$Q = (g \ln \sigma + h + j \sigma - kT) R \quad \dots \qquad (19)$$

$$Q = (c - rT^2) R \quad \dots \qquad (20)$$

$$Q = - p(\sigma) T^2 R \cdots (21)$$

これらの式は、Qが一定値((15)と(16)式)、Tの1次式 ((18)と(19)式)あるいは2次式((20)と(21)式)である場 合しか想定していない。これらの破断時間の構成式が、図6 (b)に示した lnt_r-1/T 直線の折れ曲りを再現するのに十分で あるか否かは、検証の必要がある。

図8に、図6と同じクリープ破断データを示す。この図で は、(8) 式のOrr-Sherby-Dorn (OSD 法) (Qは一定値) と (14) 式のManson-Hafferd (M-H法) (QはTの2次式) をデー タの定式化に使った。ここでも、白抜記号のデータのみを 使って回帰曲線を決定し、回帰曲線を点線 (OSD 法) と実線 (M-H 法) で示す。細い破線は、図6で説明した領域区分法 による回帰曲線である。なおここでは、単一のOSD 定数 (c) あるいは一組の M-H 定数 ($d \ge T_0$) を使って全てのデータが 記述できるものと仮定し、領域区分法は採用していない。

lnt,と1/Tの間に直線関係を想定する(8)式は、図8の点 線が示すように、黒塗記号のデータをうまく予測することが できない。(14)式では、lnt,と1/Tの間に上に凸の曲線を想 定することができ、その線の傾きは応力によって変化するこ とが許される。しかし、クリープ破断データの温度依存性の ステップ関数的変化を記述するのに十分なほどの自由度はな く、この方法による実線も、黒塗記号のデータは予測できな い。以上から明らかなように、全データをまとめて定式化 し、短時間データも活用して長時間挙動を評価する試みは、 現時点では成功をおさめていない。



図8 Gr.122鋼のクリープ破断データと従来法による回帰曲線

6 おわりに

短時間の加速クリープ試験で得たデータを使って長時間の 挙動を予測する様々な試みがなされてきた。その基本となる 考え方は、高温での加速試験で決定した破断時間の温度依 存性に基づいて長時間の挙動を推定するものである。した がって、使用する構成式が実測データの温度依存性を正しく 記述できるか否かが、長時間挙動推定の成否を左右する。

多くの構成式は基本的に、破断時間の対数 (lnt_r) と温度の 逆数 (1/T) の間に直線関係を想定する。この前提が成り立 つ低合金フェライト鋼では、長時間の破断時間を予測するの に問題はない。これに対して、オーステナイト鋼やニッケル 基合金では破壊機構の変化のために、ラスマルテンサイト組 織で強化された先進高クロムフェライト鋼ではラス組織の劣 化のために、lnt_r-1/T 直線の傾きがある所より長時間側で低 くなる。Orr-Sherby-Dorn 法や Larson-Miller 法などの従 来法をこれらの場合にそのまま適用すると、長時間の破断時 間を過大評価してしまう。lnt_r-1/T 曲線の傾きの連続的変化 を許す構成式は提案されているが、lnt_r-1/T 曲線の傾きのス テップ関数的変化を定式化するのに十分なものではない。そ してこれらの構成式でも、長時間挙動を過大評価する。

lnt_r-1/T直線の傾きが同じ領域毎にデータを区分して回帰 曲線を得る領域区分法は、実測データの記述という点では成 功をおさめている。ただしこの方法の考えを受入れるなら、 使用条件と同じ破壊あるいは変形挙動を示す範囲内に加速試 験条件が限定され、データ収集に長時間の試験が必要になる 場合が多い。クリープ破断時間の推定には未解決のいくつか の問題があり、それらの解決には、破断時間の温度依存性に 注目した検討が必要である。

この解説は、(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」の成果であることを記して、謝意を表しま す。

参考文献

- R. Viswanathan : Damage Mechanisms and Life Assessment of High Temperature Components, ASM International, Metal Park, (1989)
- 2) 丸山公一,中島英治:高温強度の材料科学,内田老鶴 圃,東京,(1997)
- K. Maruyama : Creep-resistant Steels, ed. by F. Abe, T. Kern and R. Viswanathan, Woodhead Publishing, Cambridge, (2008), 350.
- 4) NRIM Creep Data Sheet, No.3B, 物質・材料研究機

構, つくば, (1986)

- 5) 丸山公一:鉄と鋼, 79 (1993), 219.
- M. F. Ashby, C. Gandhi and D. M. R. Taplin : Acta Metall., 27 (1979), 699.
- 7) NRIM Creep Data Sheet, No.6A, 物質・材料研究機構, つくば, (1978)
- 8) 中久喜英夫,丸山公一,及川洪,八木晃一:鉄と鋼,81 (1995),220.
- 9) 丸山公一,馬場栄治,横川賢二,九島秀昭,八木晃一: 鉄と鋼,80 (1994),336.
- K. Maruyama : Creep-resistant Steels, ed. by F. Abe, T. Kern and R. Viswanathan, Woodhead Publishing, Cambridge, (2008), 265.
- H. J. Frost and M. F. Ashby : Deformation Mechanism Maps, Pergmon Press, Oxford, (1982)
- 丸山公一, H. Ghassemi Armaki, 吉見享祐, 吉澤満, 五十嵐正晃: 材料とプロセス, 21 (2008), 1077.

- 13) K. Kimura, K. Sawada, K. Kubo and H. Kushima : ASME-PVP, 476 (2004), 11.
- 14) K. Kimura, H. Kushima, K. Sawada and Y. Tada : Proc. Creep 8, ASME, New York, (2007), Paper No.26406.
- NIMS Creep Data Sheet, No. 51,物質・材料研究機構,つくば,(2006)
- 16) K. Maruyama and K. Yoshimi : Proc. Creep 8, ASME, New York, (2007), Paper No.26150.
- 17) 丸山公一:ふぇらむ, 10 (2005), 669.
- K. Maruyama and K. Yoshimi : Trans. ASME, J. Press. Vess. Technol., 129 (2007), 449.
- BS PD-6605, Guidance on Methodology for the Assessment of Stress-Rupture Data, British Standards Institution, (1998)

(2008年9月16日受付)