

オーステナイトステンレス鋼のクリープ破断時間の 温度・応力依存性に関する総合的評価

中久喜 英夫*・丸山 公一*²・及川 洪*²・八木 晃一*³

Collective Evaluation of Temperature and Stress Dependence of
Creep Rupture Life in Austenitic Stainless Steels

Hideo NAKAKUKI, Kouichi MARUYAMA, Hiroshi OIKAWA and Koichi YAGI

Synopsis : Temperature and stress dependence of creep rupture life was examined on 24 heats of type 304, 316, 321 and 347 stainless steels. Collective evaluation of the results indicated the existence of three regions, H, M and L, with different activation energy, Q , and stress exponent, n , for rupture life: region H at a shorter rupture life, region L at a longer rupture life, and region M in between the two regions. The values of Q and n decrease with increasing rupture life as expected from creep fracture theories, suggesting that a longer rupture life than the actual value would be predicted erroneously if it is estimated from the short term data taking the high values of Q .

Transgranular and intergranular fracture take place respectively in the regions H and M, and the fracture process in the two regions is controlled by creep deformation. The intergranular fracture in the region L starts from cavities nucleated at sigma-phase/matrix interfaces, and this fracture process is controlled by grain boundary diffusion. The changes in Q and n coincide fairly well with the changes in creep mechanism. This fact points out that the changes in Q and n are inherent to the austenitic stainless steels and the same thing will happen in any materials similar to the four types of stainless steels.

Key words : austenitic stainless steel; creep rupture life; temperature and stress dependence; fracture mechanism; evaluation of long term properties.

1. 緒言

高温用構造材料の許容応力を決めるには使用条件下でのクリープ破断時間が必要である。高温用機器の多くは10万時間を超える長期間使用されるが試験可能な期間は限られており、長時間挙動は短時間試験に基づいて推定しなければならない。そこで、短時間クリープ破断データを定式化し長時間挙動を推定する手段として時間—温度パラメータ法(TTP法)が提案されている。代表的なものにはLarson-Miller法, Orr-Sherby-Dorn法, Manson-Haferd法がある。最初の2つは破断時間の対数と温度の逆数の間に直線関係があること、最後の方法は温度自体との間に直線関係があることを前提としている。しかし実際の材料では、破断時間の温度依存性が変化する可能性がある¹⁾。そしてこの変化は外挿誤差を生じる原因となり²⁾³⁾、長時間側で破断時間の温度依存性が減少する材料では実際より危険側の推定結果となる³⁾。以上のことを考えると、長時間挙動の適切な推定のために、各材料の破断時間の温度依存性を集大成してお

くことが強く望まれる。

破断時間の温度および応力依存性の変化は、クリープ破壊機構の変化に起因すると考えられている¹⁾。したがって、これまでのデータを解析して得られた温度・応力依存性の変化に関する情報を他の材料に演繹可能なものとするには、破壊機構との対応を検討しその変化の一般性を確立しておかなければならない。Fieldsら⁴⁾は、ここで対象とするオーステナイトステンレス鋼について破断時間の応力依存性の変化と破壊機構変化の対応を議論している。彼等は破壊機構を粒内破壊と粒界破壊の2つに大別して取り扱った。しかし実際には後述のように、粒界破壊はさらにいくつかの機構に分類され、粒界破壊機構の変化を考えないと破断時間の温度・応力依存性は十分には理解できない。また彼等は、破断時間の長時間外挿でより重要な問題である温度依存性の変化に対しては注意を払っていない。なお新谷ら⁵⁾は一部のオーステナイトステンレス鋼において破壊機構の変化と温度依存性の変化との対応を既に指摘している。

本研究では金属材料技術研究所クリープデータシートに

平成6年9月13日受付 平成6年12月2日受理 (Received on Sep. 13, 1994; Accepted on Dec. 2, 1994)

* 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-77)

* 2 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

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

報告されている各種オーステナイトステンレス鋼(SUS304⁶⁾, SUS316⁷⁾, SUS321⁸⁾, SUS347⁹⁾のクリープ破断データを解析し、破断時間の温度・応力依存性がどのように変化するかを明らかにする。次に破断時間の温度・応力依存性の変化と破壊機構の変化との対応を検討する。オーステナイトステンレス鋼には添加元素が異なる種々の鋼種がある。また同一鋼種でもヒートごとにその高温強度特性が異なる。そこで同じ鋼種においてヒート間でどのような共通性や相違点がみられるか、また異なる鋼種間にはどのような共通性や相違点があるかについても検討する。これらの検討は本研究の結果を類似の他の材料に演繹する際に役立つ。

2. クリープ破断時間の温度・応力依存性

2.1 ヒート間の比較

広い温度・応力範囲にわたる破断時間を1つの式で記述するには複雑な関数が必要であるが、いくつかの領域に区分すればクリープ破断時間を次の単純な式で表現することができる¹⁰⁾。

$$t_r = t_0 (\sigma/E)^{-n} \exp(Q/RT) \dots\dots\dots (1)$$

ここで t_0 は定数、 σ は応力、 E はヤング率、 n は応力指数、 Q は破断時間の活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は絶対

Table 1. Activation energy, Q , and stress exponent, n , for rupture life in the three regions, H, M and L of each material.

	H		M		L	
	Q [kJ/mol]	n	Q [kJ/mol]	n	Q [kJ/mol]	n
SUS304						
ABA	407±21	11.0±0.6	360±18	6.2±0.4	207±6	2.0±0.1
ABC	390±1	9.8±0.0	381±6	8.2±0.1	203±19	2.7±0.3
ABD			377±9	8.6±0.2		
ABE			365±8	7.5±0.1	243±7	3.0±0.2
ABL	512±67	10.3±0.8	372±19	7.2±0.2	222±18	2.8±0.3
ABM	454±39	10.1±0.6	353±17	6.7±0.2	242±34	3.0±0.4
ABN	530±37	12.1±0.1	385±20	5.5±0.4	(144)	(1.9)
SUS316						
AAA	394±4	10.1±0.7	369±4	5.7±0.1		
AAB	423±33	9.4±0.9	373±5	6.1±0.2		
AAC	452±19	12.2±0.5	375±20	3.9±1.0		
AAD	(384)	9.7±0.2	384±12	6.5±0.2	260±6	2.3±0.1
AAE			357±12	7.4±0.2	244±19	2.8±0.4
AAF	441±4	9.7±0.1	389±9	5.8±0.2	283±5	2.1±0.1
AAL	438±3	9.0±0.1	396±11	6.0±0.6		
AAM	463±18	11.5±0.5	393±11	5.1±0.4		
AAN	463±13	9.8±0.3	393±5	5.3±0.2		
SUS321						
ACA	(357)	(17.7)	331±10	5.2±0.2		
ACG			301±13	5.5±0.2	264±17	3.8±0.3
ACH			301±15	5.9±0.3	259±13	4.0±0.2
ACL	(472)	(14.6)	299±12	5.8±0.2	228±24	4.2±0.5
ACM	300±10	13.6±0.4	304±6	5.8±0.1	261±23	4.3±0.5
SUS347						
AEA	372±32	10.3±1.1	393±15	4.8±0.3		
AED	(355)	11.8±3.1	306±10	5.2±0.1	188±7	3.7±0.1
AEE	(336)	12.6±3.3	297±9	5.2±0.1	191±9	3.9±0.1

The values of Q and n in parenthesis are not accurate because of the insufficient number of data.

温度である。ここでは破断時間が式(1)に従うものとして破断データを温度・応力依存性が異なるいくつかの領域に区分した。解析で得られた各領域における活性化エネルギー Q および応力指数 n の値をTable 1に示す。材料の名前を示す記号は原論文^{6)~9)}と共通である。またFig. 1~3に各鋼種の破断時間の応力依存性および温度依存性の代表例を示す。なお解析を行った各材料の化学成分、熱処理および結晶粒度は原論文^{6)~9)}に記載されており、文献11にもまとめてある。

Fig. 1はSUS304の例である。(a)は破断時間の応力依存性を示しており、各破壊様式を示す領域が併記されている。破壊様式については後で検討する。この材料では低応力長時間破断になるにつれて、一点鎖線を境界として応力指数が11, 6, 2と低下している。(b)は破断時間の温度依存性を示しており、破断時間の活性化エネルギーも410, 360, 210kJ/molと長時間破断ほど低下している。このように温度・応力依存性の異なる3つの領域(高応力・短寿命側から順に領域H, M, Lとする)が存在する。なお、低温・低応力

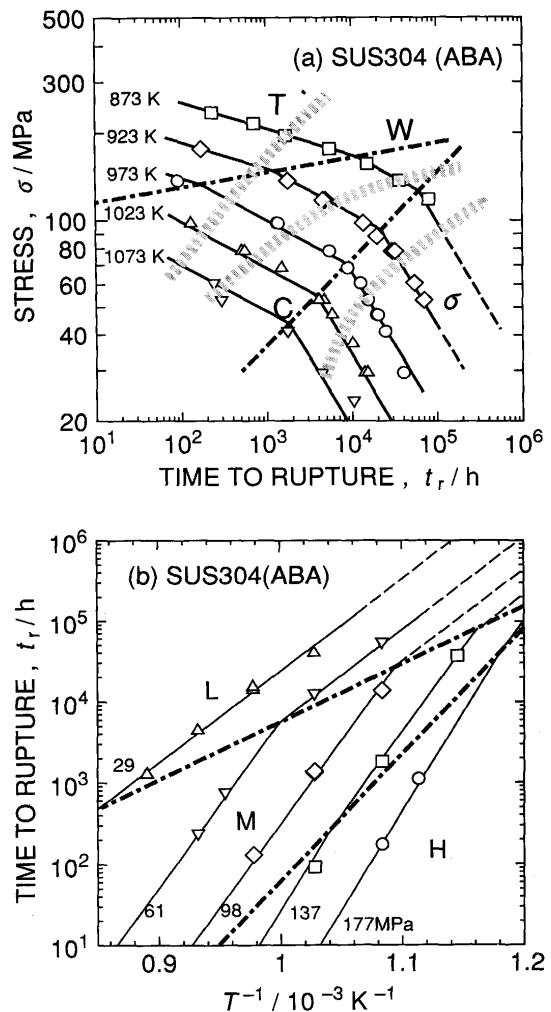


Fig. 1. (a) Stress dependence of rupture life of type 304 steel (Heat ABA) together with its fracture mechanism map, and (b) temperature dependence of rupture life.

の条件では十分なデータが得られておらず、異なる機構で破壊する領域が出現し破断時間の温度・応力依存性が変化する可能性もある。そこでそのような領域では回帰直線を点線で示した。(Fig. 2 および Fig. 3 も同様)

Fig. 2 は SUS316 の結果である。図からわかるようにこの材料でも、SUS304 と同様に破断時間の温度・応力依存性が異なる 3 つの領域 H, M, L が存在している。

SUS321 の代表例を Fig. 3 に示す。この材料でも温度・応力依存性の異なる 3 つの領域 H, M, L が存在する。ただし領域 H と M の活性化エネルギーが SUS304 や SUS316 より小さく、領域 L での応力指数が SUS304 や SUS316 より大きい約 4 となるという特徴を示す。

SUS347 では複雑な挙動を示すものが多く、一部のみの解析を行った。Table 1 に示すようにこの鋼種でも 3 つの領域 H, M, L が出現するようである。

Table 1 から明らかなように、いずれの鋼種およびヒートにおいても、低応力、長時間破断になるにつれて n および Q の値が低下するという共通の特徴が観察される。この結果

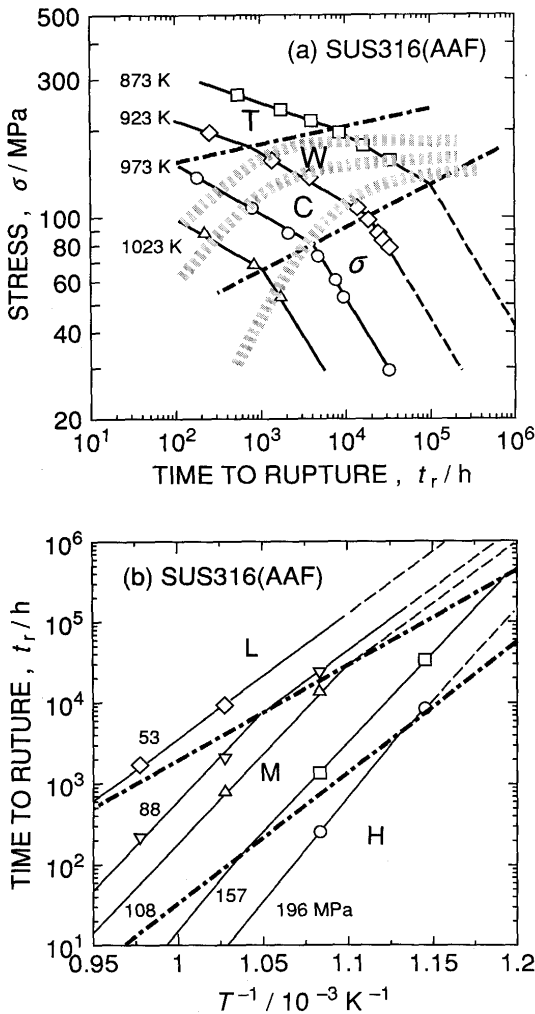


Fig. 2. (a) Stress dependence of rupture life of type 316 steel (Heat AAF) together with its fracture mechanism map, and (b) temperature dependence of rupture life.

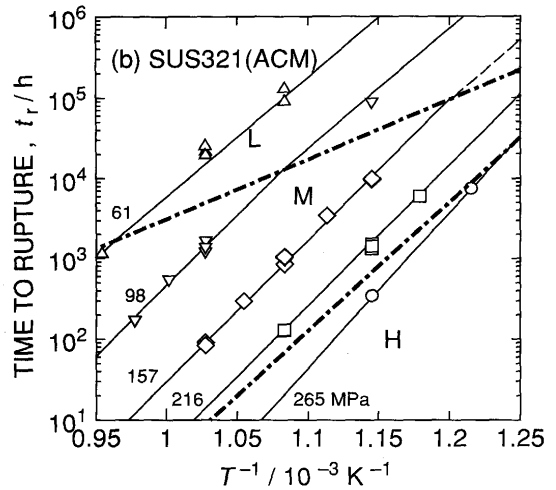
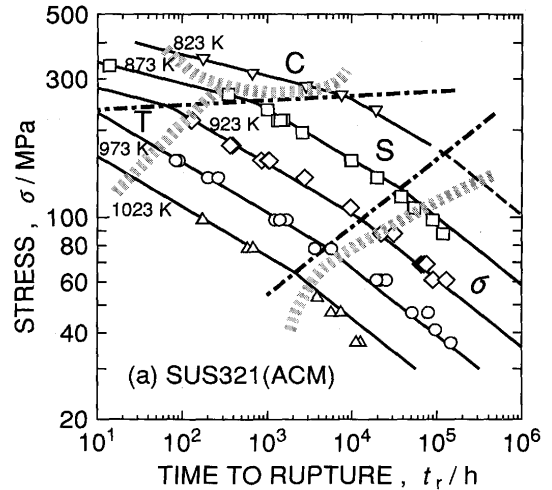


Fig. 3. (a) Stress dependence of rupture life of type 321 steel (Heat ACM) together with its fracture mechanism map, and (b) temperature dependence of rupture life.

は、この種のオーステナイトステンレス鋼では長時間の破断時間が実際より危険側に推定される可能性があることを示唆する。一部のヒートでは領域 H あるいは L が観察されないこともあるが、十分広範囲のデータがあれば 3 領域がすべて出現するものと考えられる。各領域の n および Q の値はヒートによって多少の違いはあるが Table 2 のようにまとめることができる。

Table 2. Summary of activation energy, Q , and stress exponent, n , in the three regions of each type of austenitic stainless steels.

	H	M	L
SUS304	$Q > 400 \text{ kJ/mol}$ $n = 10 \sim 12$	$Q = 350 \sim 380 \text{ kJ/mol}$ $n = 6 \sim 8$	$Q = 200 \sim 240 \text{ kJ/mol}$ $n \leq 3$
SUS316	$Q = 390 \sim 460 \text{ kJ/mol}$ $n = 9 \sim 12$	$Q = 360 \sim 390 \text{ kJ/mol}$ $n = 5 \sim 7$	$Q = 240 \sim 280 \text{ kJ/mol}$ $n < 3$
SUS321	$Q = 300 \sim 350 \text{ kJ/mol}$ $n > 10$	$Q \approx 300 \text{ kJ/mol}$ $n = 5 \sim 6$	$Q = 230 \sim 260 \text{ kJ/mol}$ $n \approx 4$
SUS347	$Q = 340 \sim 370 \text{ kJ/mol}$ $n = 10 \sim 12$	$Q \approx 300 \text{ kJ/mol}$ $n \approx 5$	$Q \approx 200 \text{ kJ/mol}$ $n \approx 4$

2・2 各鋼種間の比較

Table 2 に示したように、すべての鋼種で破断時間の温度・応力依存性が異なる 3 つの領域が存在する。そして、 Q および n の値は低応力・長時間破断ほど低下する。また領域 H は $n > 10$ 、領域 M は $n = 5 \sim 8$ 、領域 L は Q が格子拡散の活性化エネルギー $300 \text{ kJ/mol}^{12)}$ より小さいという点でも共通している。この結果は、組成の異なる他のオーステナイトステンレス鋼も同様の挙動を示す可能性が高いことを示唆する。

しかし詳細に見ると鋼種によって定量的な違いもある。領域 M における Q は、SUS304, SUS316 では $350 \sim 400 \text{ kJ/mol}$ 、SUS321, SUS347 では約 300 kJ/mol となる。領域 L の n は、SUS304 と SUS316 では $2 \sim 3$ 、SUS321 と SUS347 では約 4 である。以上のことからわかるように、SUS304 および SUS316 と SUS321 および SUS347 はそれぞれ区別する必要が生ずる可能性もある。

2・3 破壊機構に関する考察

各破壊機構でどのような破断時間の温度・応力依存性が予想されるかは理論的にはほぼ確立されている¹³⁾。破断時間の温度・応力依存性に基づいて 3 つの領域 H, M, L での破壊機構を考えてみよう。

クリープ破壊は 2 つに大別され、高応力短時間破断では粒内破壊、低応力長時間破断では粒界破壊する。粒内破壊は粒内変形に律速される¹⁴⁾。転位クリープで変形している時には、破断時間の活性化エネルギー Q は格子拡散の活性化エネルギー Q_0 に等しく、応力指数 n は 3 以上の値となる。粒界破壊には粒内変形律速の場合と拡散律速の場合があり、低応力長時間破断になるにつれてこの順で出現する¹⁴⁾。粒内変形に律速された粒界破壊では n および Q の値は粒内破壊と同様の値となる¹⁵⁾。これに対して拡散律速の粒界破壊では、 n は 3 あるいはそれ以下、 Q は Q_0 より小さな値となる¹⁶⁾¹⁷⁾。そして粒界拡散律速の典型的な粒界破壊では $n = 1$ で Q は粒界拡散の活性化エネルギー Q_{GB} ($\approx 200 \text{ kJ/mol}$)¹⁸⁾ に等しくなると考えられる¹⁷⁾。実際の材料でも、低応力長時間破断になると応力指数 n および活性化エネルギー Q の値は小さくなり、領域 L では $Q < Q_0$ で、SUS304 と SUS316 では $n < 3$ となっている。これらの結果はクリープ破壊理論からの予測と定性的に一致している。

実用オーステナイトステンレス鋼中には析出物が存在し、それらは材料の変形抵抗に寄与する。この析出物が高温ほど容易に凝集するため、みかけ上 Q の値は Q_0 より大きくなる¹⁹⁾。また、高応力になると、べき乗則から指数則に変化し応力指数が上昇することもよく知られた事実である。これらのことを考えると、 Q が格子自己拡散の活性化エネルギー 300 kJ/mol より大きく n が 3 より大きい領域 H と M は、粒内破壊あるいは粒内変形に律速された粒界破壊と考えられる。ただし、これら 2 つのいずれの破壊機構かの区別は Q と n の値のみでは結論できない。

Q の値が Q_0 より小さい、あるいは n が 3 より小さくなる

ことは転位クリープ変形に律速された破壊では予想できない。領域 L では Q は格子自己拡散の活性化エネルギーに比べ明らかに小さく、粒界拡散の活性化エネルギー 200 kJ/mol に近い。 n も 1 より大きいものの SUS304, SUS316 では 3 より小さな値となる。これらのことから領域 L では拡散に律速された粒界破壊をしていると考えられる。次章では、破壊様式の観察結果に基づいて各領域での破壊機構をさらに詳細に検討する。

3. 破壊機構領域図との対応

破断した試験片の破断部近傍および破面から離れた一様伸びを示す部分の顕微鏡および走査電顕観察に基づいて、各鋼種の破壊様式が報告されている^{5)20)~23)}。Fig. 1 ~ 3 には各破壊様式を示す領域が応力-破断時間曲線上に示されている。太い点線は各領域の境界を示している。

SUS304⁵⁾²⁰⁾ (Fig. 1 (a)) と SUS316²¹⁾ (Fig. 2 (a)) では粒内クリープ破壊 (以下 T 型の破壊と呼ぶ) と粒界クリープ破壊とに大別でき、粒界クリープ破壊はさらに粒界三重重点に生じたくさび型のき裂によるもの (以下 W 型の破壊と呼ぶ)、粒界炭化物と母相との界面に生じたクリープキャピタリの成長合体によるもの (以下 C 型の破壊と呼ぶ)、粒界 σ 相と母相との界面に生じ粒界に沿って成長したき裂によるもの (以下 σ 型の破壊と呼ぶ) の 3 種類に分類できる。破壊様式は高応力短時間破断から低応力長時間破断になるに伴い T 型、W 型、C 型、 σ 型と変化する。この結果は Fields ら⁴⁾ の報告と定性的に一致している。ただし、粒界破壊の領域がさらに細分化されている。なお、Al の含有量が多いヒートでは少ないものより粒界破壊の領域が短時間側に広がることが報告されている²⁰⁾²¹⁾。

SUS321 の破壊様式 (Fig. 3 (a)) は SUS304 や SUS316 とは大きく異なる²²⁾。T 型の破壊は短時間で破断した一部の試験のみで認められ、これ以外の条件ではいずれも粒界クリープ破壊である。SUS304 や SUS316 ではみられなかった、表面クラックが粒界を伝播して内部へ進展したことによる破壊 (以下 S 型の破壊と呼ぶ) が短時間側から長時間側までの広い範囲にわたって生じている。C 型の破壊は SUS304 や SUS316 では 1023 K 以上の高温側まで観察されるのに対して、SUS321 では 823 K 以下の低温側のみ限定されている。また σ 型の破壊は SUS304 や SUS316 と同様に長時間側でみられる。

SUS347 の破壊様式は短時間側から T 型、S 型、 σ 型の順に出現する。SUS321 の破壊機構領域図に類似しているが、T 型の領域がやや広く C 型の破壊様式は観察されていない²³⁾。

Fields ら⁴⁾ の SUS304 および SUS316 の解析では、破断時間の温度・応力依存性の詳細な検討がされているわけではないが、粒内破壊と粒界破壊の境界で破断時間の応力依存性が変化すると考えられている。他の材料に関する Ashby の破

壊機構領域図¹⁾でも同様の考えに基づいて作図がされている。Fig. 1～3に示した結果では、領域HとMとの境界がこれにほぼ対応している。ただしこの境界では応力依存性は大幅に変化するが温度依存性の変化はあまり大きくない。

領域Mには、C型、W型、S型等の粒界破壊する領域が対応している。Qおよびnの値(2・3参照)からするとこれらの粒界破壊は粒内変形に律速されていることがわかる。ただしW型からC型の粒界破壊へ変化してもQおよびnの値は変わらない。また、SUS304とSUS316では領域MでW型やC型の粒界破壊が観察されるが、SUS321やSUS347ではS型の粒界破壊が観察される。

破断時間の温度・応力依存性が最も顕著に変化するの領域MとLとの境界である。新谷ら⁹⁾がSUS304で既に指摘しているが、他の材料でも領域Lは σ 型粒界破壊する領域と対応している。したがって、 σ 型の粒界破壊が領域Lの出現の原因と考えられる。そして2・3から明らかなように、この領域のみで拡散律速の粒界破壊が起きる。

以上のことから明らかなように破壊様式の変化と破断時間の温度・応力依存性の変化は密接に関係しており、温度・応力依存性の変化は破壊機構に起因する本質的なものである。そして同様の破壊機構変化が起きる材料ではすべて同様の温度・応力依存性の変化が予想される。ところで、詳細は文献11に譲るが、変形挙動の変化が破断時間の応力依存性を変化させることもある。破断時間の温度・応力依存性に関するここで得られた結果を他に応用する際にはこの点にも注意する必要がある。

4. 結論

オーステナイトステンレス鋼の破断時間の温度・応力依存性について検討した結果、次の結論を得た。

1) すべてのオーステナイト鋼において、鋼種あるいはヒートによらず、破断時間の活性化エネルギーQおよび応力指数nの異なる3つの領域H、M、Lが存在する。高応力短時間破断側の領域Hは $n > 10$ 、中間の領域Mは $n = 5 \sim 8$ 、低応力長時間破断側の領域LはQが格子拡散の活性化エネルギーより小さいという共通した特徴を示す。

2) 低応力長時間破断になるほどQとnの値が小さくなり、クリープ破壊理論の予測と定性的に一致する挙動が確認された。このことは短時間試験から長時間挙動を推定する際

に危険側の予測結果となる可能性が高いことを示唆する。

3) ただし、Qとnの値にはSUS304およびSUS316のグループと、SUS321およびSUS347のグループで違いが見られる。

4) 領域Hでは粒内破壊、領域Mでは粒内変形律速の粒界破壊、領域Lでは σ 相界面での粒界拡散律速の粒界破壊がそれぞれ支配的な傾向にある。このことから破断時間の温度および応力依存性の変化する原因は破壊機構の変化であると結論される。

5) ただし領域Mでの粒界破壊形態は、SUS304とSUS316では粒界三重点でのくさび型き裂あるいは炭化物界面でのキャビティの成長合体であり、SUS321とSUS347では表面き裂の粒界に沿った伝播となる。

文 献

- 1) M.F.Ashby, C.Gandhi and D.M.R.Taplin: Acta Metall., **27** (1979), p.699
- 2) S.S.Manson: Time-Temperature Parameters for Creep-Rupture Analysis, (1968), p.1 [ASM]
- 3) 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), p.336
- 4) R.J.Fields, T.Weerasooriya and M.F.Ashby: Metal. Trans., **11A** (1980), p.333
- 5) 新谷紀雄, 京野純郎, 田中秀雄, 村田正治, 横井 信: 鉄と鋼, **69** (1983), p.1668
- 6) 金属材料技術研究所クリープデータシート, No.4B (1986)
- 7) 金属材料技術研究所クリープデータシート, No.6A (1978)
- 8) 金属材料技術研究所クリープデータシート, No.5B (1987)
- 9) 金属材料技術研究所クリープデータシート, No.28A (1983)
- 10) 丸山公一: 鉄と鋼, **79** (1993), p.219
- 11) 中久喜英夫, 丸山公一, 及川 洪, 八木晃一: 学振123委研究報告, **35** (1994), p.125
- 12) B.Million, J.Ruzickova and J.Vrestal: Mater. Sci. Eng., **72** (1985), p.85
- 13) J.Cadek: Creep in Metallic Materials, Elsevier, Amsterdam, (1988), p.271
- 14) A.C.F.Cooks and M.F.Ashby: Prog. Mater. Sci., **27** (1982), p.189
- 15) W.Beere and M.V.Speight: Metal Sci., **12** (1978), p.172
- 16) T.J.Chuang, K.I.Kagawa, J.R.Rice and L.B.Sills: Acta Metall., **27** (1979), p.265
- 17) W.D.Nix, K.S.Yu and J.S.Wang: Metall. Trans., **14A** (1983), p.563
- 18) W.Assassa and P.Guiraldeng: Met. Sci., **12** (1987), p.123
- 19) 丸山公一: 日本金属学会会報, **33** (1994), p.601
- 20) 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 新谷紀雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p.2009
- 21) 新谷紀雄, 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 横井 信: 鉄と鋼, **71** (1985), p.114
- 22) 田中秀雄, 村田正治, 新谷紀雄: 鉄と鋼, **78** (1992), p.934
- 23) 田中秀雄, 村田正治, 八木晃一, 田中千秋: 学振123委研究報告, **33** (1992), p.313