

© 1992 ISIJ

 論文
 ////////////////
 ////////////////
 ////////////////

SUS321H の高温クリープにおける破壊様式

 田中 秀雄*・村田 正治*・新谷 紀雄*²

Creep Fracture Modes at High Temperature in SUS321H

Hideo TANAKA, Masaharu MURATA and Norio SHINYA

Synopsis :

Creep fracture modes of the SUS321H steel have metallographically been examined over the periods up to about 15×10^4 h at temperatures between 525 and 900°C in order to draw a creep fracture mechanism map of a SUS321H type steel.

The creep fracture modes have been divided to one transgranular creep fracture at shorter rupture time and three types of intergranular creep fracture; the cracking at the surface of the specimen, the creep cavitation and the cracking at sigma/matrix interface.

The fracture due to proceeding of surface crack was observed in the wide ranges of temperatures and stresses in SUS321H steel. As this fracture mode due to the surface cracking was not observed in other steels, this mode seems to be characteristic this steel. In this steel grain boundary carbides of $M_{23}C_6$ disappears gradually by change of the carbides from $M_{23}C_6$ to TiC within grain during creep. This disappearance of the grain boundary carbides suggests that the acceleration of the grain boundary sliding rate leads to a marked formation of the surface cracking.

The fracture due to the creep cavitation was observed in the temperature range lower than 550°C. In these lower temperatures, the many carbides are still remains at the grain boundaries and the creep cavities occurs at the interface of the grain boundary carbides and austenite matrix.

The fractures due to cracking at the interface of sigma/matrix were observed at longer rupture times, similar to SUS304H and SUS316H steels.

Key words : creep fracture mechanism map; SUS321H steel; long time rupture data; creep damages; grain boundary precipitates.

1. 緒 言

近年、火力発電プラント等の高温機器の老朽化が進み、安全性や経済性の立場から、その劣化診断技術や余寿命予測技術の開発が強く求められている。このような技術開発には、材料が使用される条件下で、どのような損傷を受け、どのような機構により破壊すると想定されるかをまず明らかにすることが必要であろう。

著者らは、主要な高温材料について、高温、高応力条件下の長時間使用により生じる劣化・損傷として、クリープキャビティ及びクラックといった粒界で生じるクリープ損傷因子に着目し、その生成機構や形態変化等の調査、さらには定量的な計測・評価を進めている^{1)~5)}。SUS304H³⁾及び SUS316H⁵⁾については、長時間のクリープ破断試験材の金属学的解析によりクリープ破壊機構領域図を作成し、両鋼のクリープ破壊様式は温度、応力条

件により種々変化すること、また、破壊様式の種類や破壊様式が変化する順序はほぼ同様であることなどを明らかにしている。

Ti 添加の SUS321H は、高温強度に優れており、高温部のボイラー・熱交換器用鋼管として広く用いられているが、強度が高い反面、SUS304H や SUS316H に比べ、破断延性が低いという欠点を有している。このため、外観の変化が小さく、劣化の進行状況を外見から判断することが困難であり、微細な材料内部の変化等を劣化の指標とする必要がある。また、SUS321H は安定な炭化物 TiC により析出強化されており、マトリックスの変形抵抗が大きいこと、またその反面、粒界炭化物がクリープの進行とともに著しく減少すること⁶⁾などにより、SUS304H や SUS316H とはクリープ破壊様式が大きく異なることが予想される。

そこで本報告では、SUS321H について、系統的に得

平成元年 10 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 5 月 23 日受付 (Received May 23, 1991)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

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

られた長時間クリープ破断試験材の金属学的調査を行い、破壊に直接導くクリープ損傷因子を明示したクリープ破壊機構領域図を作成するとともに、各クリープ損傷因子の破壊に至るまでの生成挙動をクリープ中断試験の実施等により調べ、さらに、SUS304H 及び SUS316H との比較により SUS321H の特徴を明確にし、その差を生じさせる要因を検討した。

2. 供試材及び実験方法

2.1 供試材

供試材はボイラー管用 SUS321H⁷⁾で、金材技研においてクリープデータシートとして多数ヒートの長時間クリープ破断試験を実施している中から、平均的なクリープ破断強度を示すヒートを用いた。なお、本鋼は SUS304H や SUS316H に比べてヒート間のばらつきはそれほど大きくない。供試材の化学成分を Table 1 に示す。固溶化処理は 1120°C で行われ、結晶粒径はオーステナイト粒度番号で 5.8 である。

2.2 実験方法

525~900°C、最長 15×10^4 h に及ぶクリープ破断試験⁷⁾を実施して得られた破断試験片について、破面及び長手方向の切断面の破断部並びに破断部より約 10 mm 離れた一様伸び部を顕微鏡及び走査電顕により観察し、クリープ破壊様式及びクリープ損傷の生成状況を調べた。なお、クリープ試験片は直径 6 mm、標点距離 30 mm で、

Table 1. Chemical composition of SUS321H used (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.07	0.51	1.68	0.025	0.014	12.4	17.5
Mo	Cu	Ti	Al	B	N	Nb+Ta
0.02	0.04	0.54	0.161	0.0002	0.0113	0.01

管の長手方向と平行して肉厚中心部から採取した。顕微鏡及び走査電顕観察用試料の腐食は、10% 塩酸-エタノール溶液を用い、 $0.2 \text{ A/cm}^2 \times 10 \text{ s}$ の電解腐食により行った。

また、クリープ損傷因子の発生・成長過程及び微細組織変化を調べる目的で、おのおのの破壊様式を示す試験条件にてそれぞれ 4~5 段階のクリープ中断試験を実施した。試験後の微細組織は、5% 過塩素酸-エタノール溶液を用いて電解研磨により作製した薄膜の 150 kV 透過電顕観察により調べ、析出物の同定は抽出残渣の X 線回折及び分析電顕を用いて行った。また、クリープ中の粒界すべりを調べる目的で、板状試験片を用い、試験片表面にダイヤモンドペーストにより引っかききずを付けた後、650°C、177 MPa の条件で Ar + H₂ 雰囲気中のクリープ試験を実施した。粒界すべり量はその引っかき線の粒界でのずれにより求めた。観測には顕微鏡、走査電顕及び干渉顕微鏡を用いた。さらに、SUS321H の比較材として SUS304H を用い、上記と同様の実験を行った。

3. 結果及び考察

3.1 クリープ破断特性

最長 15×10^4 h に及ぶクリープ破断試験により得られた SUS321H の 525~900°C における応力-破断時間曲線を Fig. 1 に、破断伸び及び破断絞りと破断時間との関係を Fig. 2 に示す。応力の低下に伴う破断時間の延長の程度、すなわち応力-破断時間曲線の勾配は、長時間側で、また高温側で若干大きくなるが、SUS304H や SUS316H に比べると直線的である。また、破断伸び及び破断絞りの値は SUS304H や SUS316H に比べかなり小さく、短時間破断においても伸び及び破断絞りとともに 30% を超えるものはほとんどなく、長時間側ではその多くが

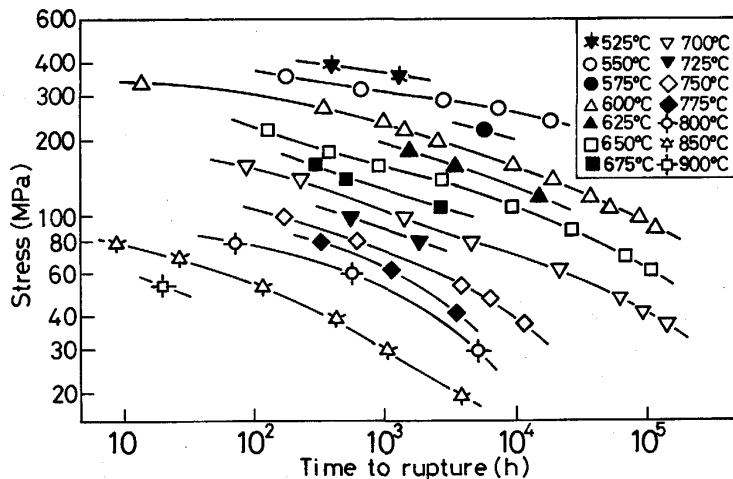


Fig. 1. Stress-rupture curves for SUS 321H.

10% を切ってしまう。

3.2 クリープ破壊様式

クリープ破断試験片の破断部の破壊様式及び破断部より離れた平行部に生じているクリープ損傷を顕微鏡及び走査電顕により観察した。クリープ損傷因子として、粒内クリープ破壊へ導くと考えられる応力軸と平行方向への結晶粒の変形のほかに、粒界クリープ破壊へ導いたと考えられる粒界のクリープキャビティーやクラックが認められた。Fig. 3 は、これらのクリープ損傷因子が原因となり生じる破壊様式を応力-破断時間曲線上に明示したクリープ破壊機構領域図である。粒内クリープ破壊は短時間で破断した一部の試料において認められ、これ以外の条件ではいずれも粒界クリープ破壊となる。粒界クリープ破壊は Photo. 1 に示す3種のクリープ損傷因子

の蓄積により生じると考えられた。すなわち、短時間側から長時間側までの広い範囲にわたって生じる、表面クラック (Photo. 1 a) が粒界を伝播して内部へ進展したことによる破壊、550°C 以下の低温側の粒界クリープキャビティー (Photo. 1 b) の成長・合体による破壊、そして、最も長時間側で現出する粗大化した σ 相と γ マトリックスの界面クラック (Photo. 1 c) による破壊である。

なお、表面クラックによる破壊領域の高温側での破断材においては、Photo. 2 に示すように、破断部近傍に再結晶が確認された。そのような場合、破断延性が若干大きくなる試験材も認められたが、表面クラックの生成は著しく、粒界破面が優勢であったため、破壊は表面クラックによるものとした。破断部近傍において再結晶が生じる原因については、SUS321H では高温長時間側で粒界炭化物が減少するため粒界移動が起こりやすくなることと関連していると考えた。しかし再結晶は、本鋼の破壊様式に直接関連しなかったので特に言及しない。

このような SUS321H の破壊様式を SUS304H³⁾及び SUS316H⁵⁾のそれと比較すると、表面クラックによる破壊が SUS304H や SUS316H にはなく、SUS321H に特有の破壊であること、さらに、粒界クリープキャビティーによる破壊は、SUS304H や SUS316H では 750°C 以上の高温側まで広い温度域にわたって生じるのに対して、SUS321H では 550°C 以下の低温側のみに限定されていることなどの違いがみられた。それに対し、 σ 相界面クラックによる破壊は SUS304H 及び SUS316H と同様に、最長時間側の同じような温度・応力領域に生じている。

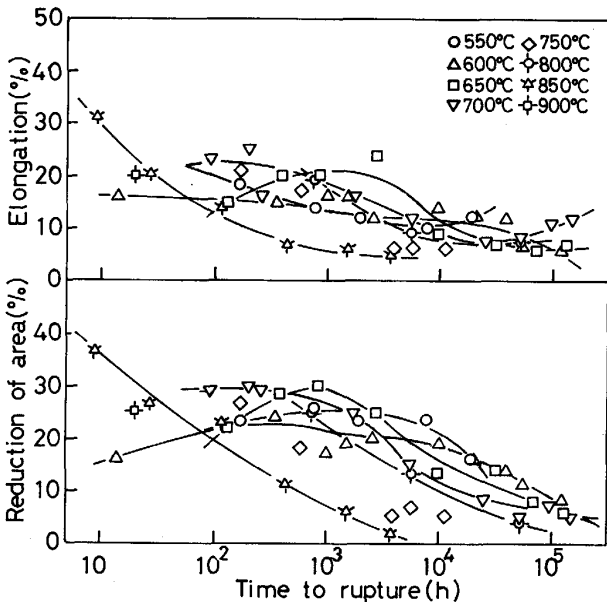


Fig. 2. Elongation and reduction of area at rupture.

3.3 表面クラックによる破壊

SUS321H の粒界クリープ破壊様式には、表面クラック、粒界キャビティー及び σ 相界面クラックによる破

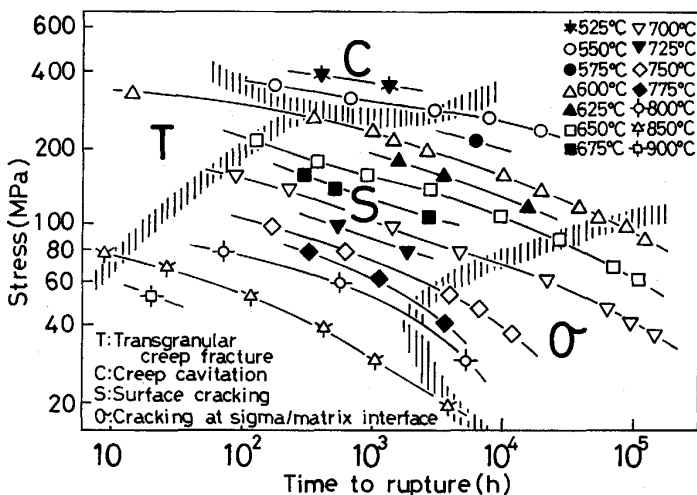


Fig. 3. Creep fracture mechanism map shown on stress-time to rupture diagram.

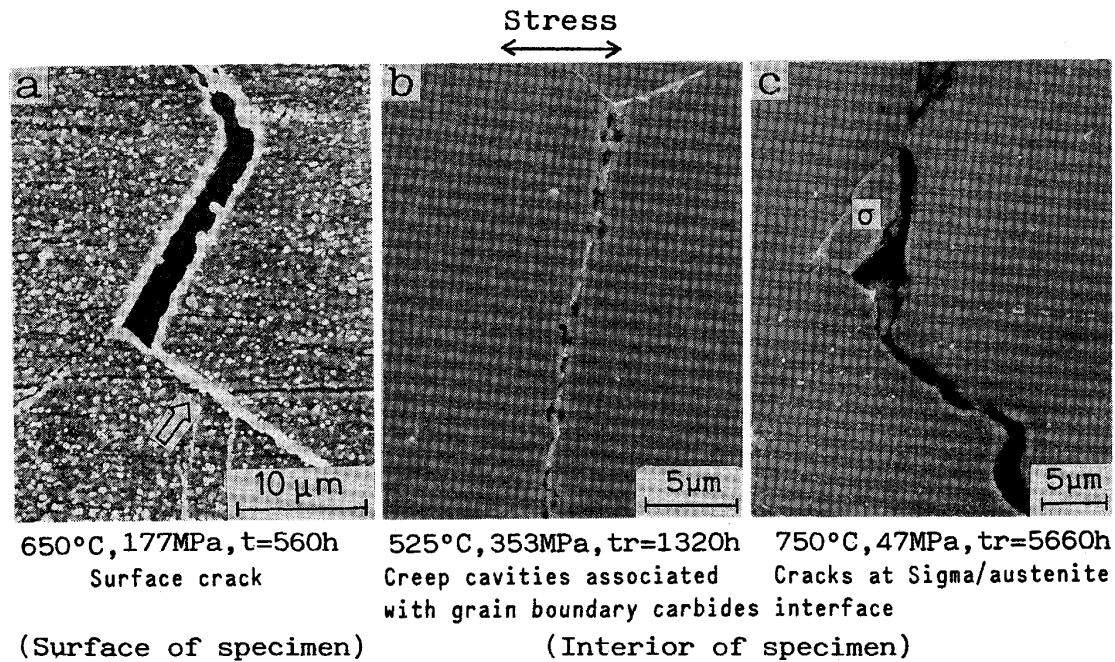
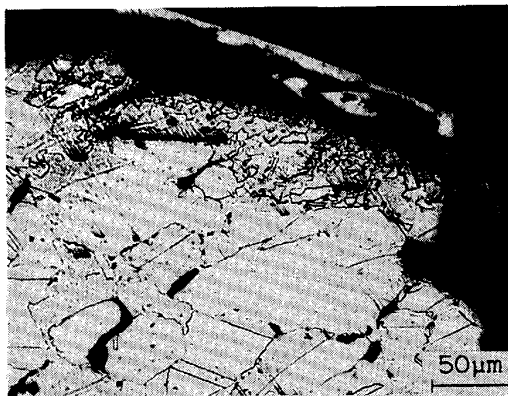


Photo. 1. Typical scanning electron micrographs of cavities and cracks at surface and at grain boundary.



775°C, 61MPa, tr=1150h

Photo. 2. Typical optical micrograph of recrystallization in fractured surface area.

壊の3種がある。本節では、これらの破壊様式が現出する機構を SUS304H の結果と比較して明らかにする。

まず、Fig. 4 は表面クラックによる破壊が生じた 650°C, 157 MPa におけるクリープ曲線をクリープ中断試験材の引張方向への切断面の光顕による観察結果と併せて示したものである。表面クラックはほぼ第3次クリープの開始点あたりから生成し始め、クリープひずみの増加に伴い粒界を伝播して内部へと進展し、破壊に至っている。このような表面クラックは SUS321H だけでなく SUS304H や SUS316H においても生じていたが、SUS304H や SUS316H では表面クラックが粒界

を通じて内部へ進展することや、それが原因となって破壊に至ることはない。Fig. 5 に、中断試験材の観察視野中にみられた表面クラックの最大長さとクリープひずみとの関係を SUS321H 及び SUS304H について示す。SUS304H においてはクリープひずみにほぼ比例してクラック長さは増加していたが、破断材においてもクラックの最大長さは 200 μm 以下であった。それに対し、SUS321H の表面クラックは早期に発生し、また、成長は非常に速く、SUS304H の 10 分の 1 以下のクリープひずみで同じ表面クラック長さに達する。そして破断材では、破断伸びは SUS304H の約 4 分の 1 の 20% 程度であるが、表面クラック長さは 3 倍の 600 μm を超えている。このように SUS321H においては表面クラックの生成が容易なため、この鋼において表面クラックによる破壊が生じたと考えられる。

表面クラックの発生には粒界すべりが必要であり、くさび形クラックと同じ機構で生成することを著者らは既に明らかにしている⁸⁾。そこで、クリープ中の粒界すべり量を測定した。粒界すべり量は、試験片表面に付けた引っかけきずの粒界での変位 (Photo. 1 a の矢印) により求めた。Fig. 6 は SUS321H 及び SUS304H についての粒界すべり量とクリープひずみとの関係を示したものである。粒界すべり量は SUS321H と SUS304H とでは大きく異なり、同じクリープひずみに対して SUS321H の方がはるかに大きい。そのため、SUS321H

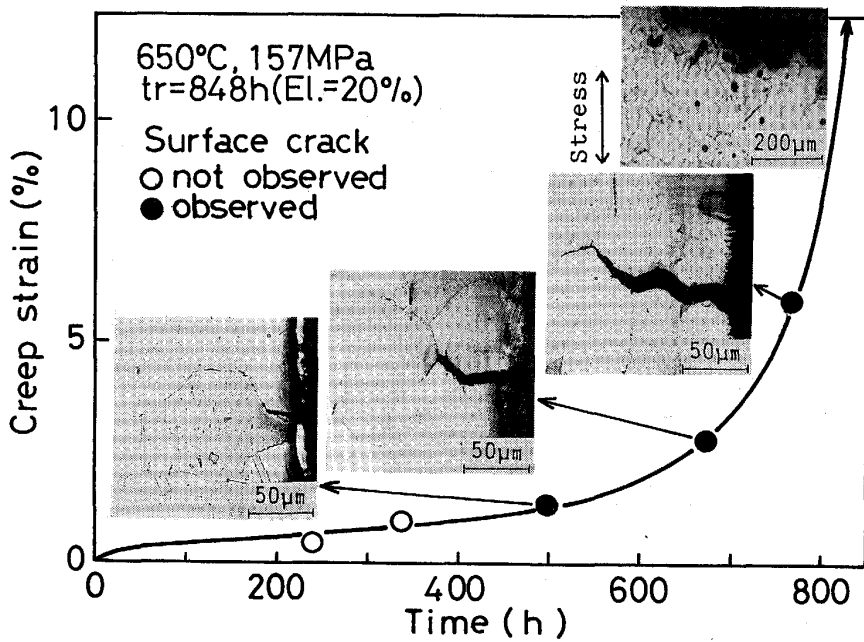


Fig. 4. Creep curve and formation of surface crack.

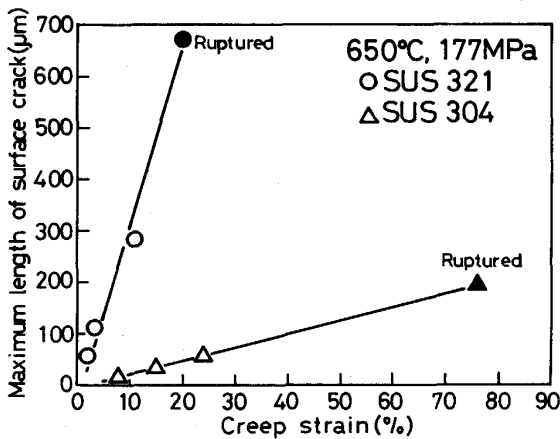


Fig. 5. Change in length of surface crack with creep strain of SUS321H and SUS304H.

では表面クラックが生じやすいのであろう。この SUS321H において粒界すべりが生じやすい原因は、粒界炭化物が少なくなることと関連していると考えられる。すなわち、SUS321H は安定な炭化物 TiC の粒内析出が活発に起こるため、それに伴って粒界に析出した炭化物 $M_{23}C_6$ の数が減少する (Photo. 3)。その結果、粒界析出物による粒界すべり抑制効果が減少し、粒界すべりが容易となり、表面クラックが生成しやすくなったと考えられる。さらには、粒界炭化物が少なくなるため、それを核としたクリープキャビティーの生成も少なく、競合関係となるクリープキャビティーによる破壊が抑制されることも、広範囲に表面クラックによる破壊が生じる一因であると考えられる。

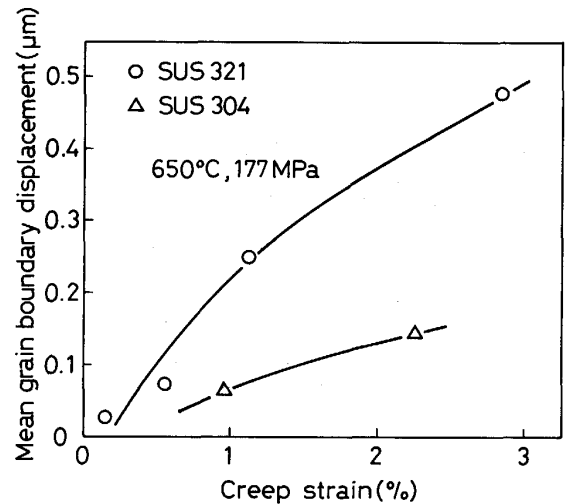


Fig. 6. Change in grain boundary sliding with creep strain of SUS321H and SUS304H.

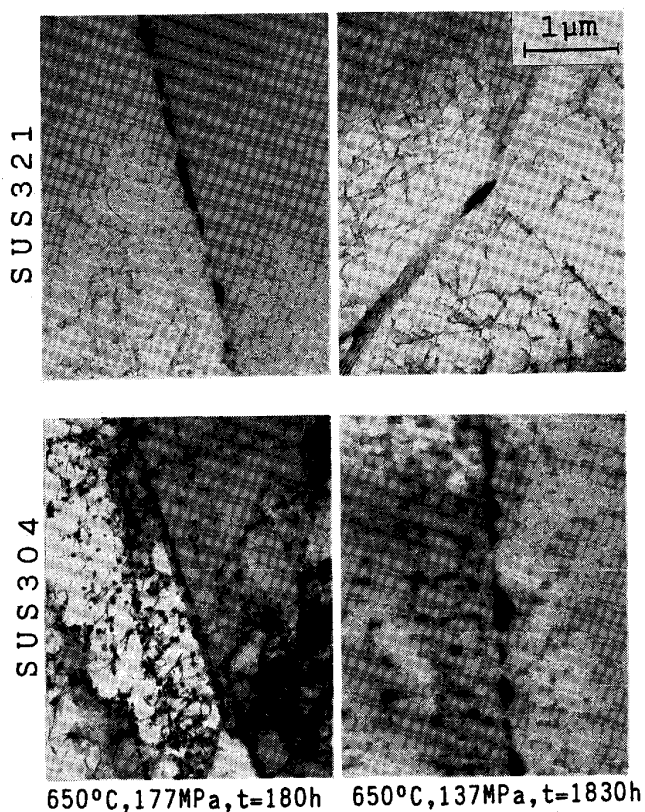
3・4 クリープキャビティーによる破壊

粒界炭化物の界面に生成したクリープキャビティーによる破壊は、SUS321H では SUS304H や SUS316H のような 600°C 以上の温度域では生じず、550°C 以下のごく低温側だけに限定されている。SUS321H においては 550°C を超える高温側では粒界炭化物の数が少ないために、粒界すべりが SUS304H や SUS316H ほどには抑制されず、表面クラックが生じやすくなり、表面クラックによる破壊が支配的となった。それに対して、550°C 以下の低温側では、析出反応が遅くなることにより、粒界炭化物がかなり長時間側まで数多く存在している (Photo. 4) ため、粒界すべりが生じにくく、表面ク

ラックの生成が抑制され、一方で多数のクリープキャビテーターが生成し、それらの成長・合体による破壊になったものと考えられる。なお、クリープキャビテーターの核生成にも粒界すべりが関与している⁹⁾¹⁰⁾と考えられるが、表面クラックの形成に要するような大きな粒界すべりは必要としないのであろう。

3.5 σ 相界面クラックによる破壊

より低応力長時間破断になると、表面クラックは依然

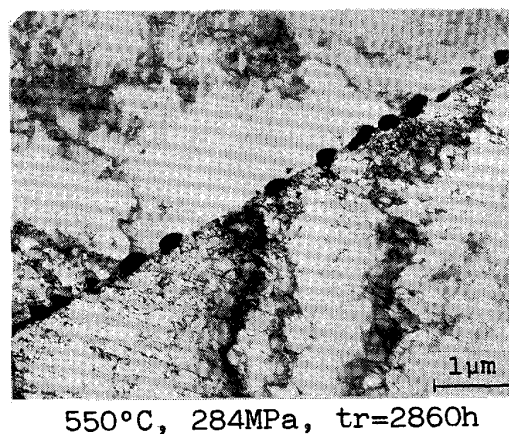


650°C, 177MPa, t=180h 650°C, 137MPa, t=1830h

Photo. 3. Typical transmission electron micrographs of $M_{23}C_6$ carbides on grain boundary in SUS321H and SUS304H.

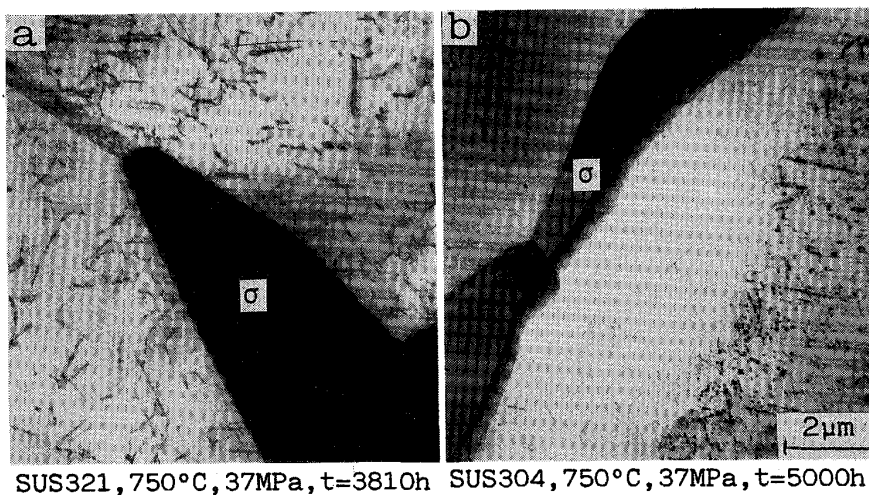
として多数生成しているものの、それにも増して粗大化した粒界 σ 相とマトリックスとの界面でのクラックの生成が顕著となり、このタイプの破壊へ移行する。SUS321H は TiC の粒内析出により粒界の $M_{23}C_6$ が激減する (Photo. 3) ことを述べた。この過程で、 $M_{23}C_6$ の炭素はより親和力の強い Ti と結合し、一方、残された Cr リッチな M (金属) 成分は σ 相の核となる¹¹⁾ことが考えられる。SUS321H はこのことにより、SUS304H や SUS316H に比べて σ 相の析出開始が早く、かつ析出数が多いと考えられる。また、SUS304H や SUS316H では粒界 σ 相の成長に伴って σ 相近傍の炭化物 $M_{23}C_6$ が σ 相に溶解込み減少し、幅の広い PFZ (無析出帯) が形成する (Photo. 5 b) のに対して、SUS321H では σ 相近傍の炭化物のほとんどが TiC であり、Ti は σ 相の構成元素でないため、PFZ の形成は認められない (Photo. 5 a)。

以上、SUS321H では粒界 σ 相の析出開始時期が早く、



550°C, 284MPa, tr=2860h

Photo. 4. Typical transmission electron micrograph of $M_{23}C_6$ carbides on grain boundary in SUS321H after creep test at 550°C.



SUS321, 750°C, 37MPa, t=3810h SUS304, 750°C, 37MPa, t=5000h

Photo. 5. Typical transmission electron micrographs showing difference in the feature of precipitation free zone around σ phases on grain boundary between SUS321H and SUS304H.

かつ数が多いこと、さらには σ 相の周囲にPFZが形成しないため、PFZの形成するSUS304HやSUS316Hに比べてその界面での応力集中が緩和されにくいことなどにより、長時間側では σ 相界面クラックの生成がより著しくなる。このような σ 相界面クラックの著しい生成により、表面クラックから σ 相界面クラックによる破壊へと移行するものと考えられた。

4. 結 言

SUS321Hについて、525~900°C、最長 15×10^4 hにわたるクリープ破断試験を実施し、その金属学的解析によりクリープ破壊機構領域図を作成した。さらに、破壊原因となるクリープキャビティーやクラックの生成挙動をクリープ中断試験の実施等により調べ、以下のような知見が得られた。

1) SUS321Hのクリープ破壊様式は粒内クリープ破壊と粒界クリープ破壊に分けられ、さらに粒界クリープ破壊は3種のクリープ損傷因子、すなわち、表面クラック、クリープキャビティー及び σ 相界面クラックが原因となる破壊に分けられる。

2) 表面クラックによる破壊は、SUS304HやSUS316HにはみられないSUS321H特有の破壊であるが、この破壊は破壊機構領域図の広い範囲を占める。

3) 表面クラックは粒界すべりがその生成原因であると考えられるが、SUS321Hでは粒内でのTiC析出により粒界 $M_{23}C_6$ の析出数が少なくなるため、粒界すべり量がSUS304HやSUS316Hに比べ大きく、表面クラックが容易に生じたものと考えた。

4) クリープキャビティーによる破壊は高温側では生

じず、550°C以下の低温側のみにみられた。これは、低温側では粒界炭化物が多数残存しており、これらがクリープキャビティーの生成起点となるためと考えられた。

5) 表面クラック生成の著しいSUS321Hにおいても長時間側では粒界 σ 相界面クラックの生成が顕著となるため、SUS304HやSUS316Hと同様、 σ 相界面クラックによる破壊となる。SUS321Hでは粒界 σ 相の析出開始が早く、また、 σ 相の周囲にPFZが形成されないため、SUS304HやSUS316Hより σ 相界面クラックが短時間側で生じるようになる。

文 献

- 1) 新谷紀雄, 京野純郎, 九島秀昭, 横井 信: 材料, **33** (1984), p. 441
- 2) 京野純郎, 新谷紀雄, 九島秀昭: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 972
- 3) 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
- 4) 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 新谷紀雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 2009
- 5) 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. 14
- 6) 田中秀雄, 新谷紀雄, 貝瀬正次, 村田正治: 鉄と鋼, **69** (1983), S608
- 7) 金属材料技術研究所: NIRM Creep Data Sheet No. 5B (1987)
- 8) 岸本 哲, 新谷紀雄, 田中秀雄: 材料, **37** (1988), p. 289
- 9) R. C. GIFFKINS: Acta Metall., **4** (1956), p. 98
- 10) C. W. CHEN and E. S. MACHLIN: Acta Metall., **4** (1956), p. 655
- 11) B. WEISS and R. STICKLER: Metall. Trans., **3** (1972), p. 851