

SUS347H鋼の長時間クリープ破断特性に及ぼす 粒界析出物の影響

田中 秀雄*・村田 正治*・阿部 富士雄*・八木 晃一*

Effects of Grain Boundary Precipitates on Long-Term Creep Rupture Properties of SUS347H Steel

Hideo TANAKA, Masaharu MURATA, Fujio ABE and Koichi YAGI

Synopsis : Heat-to-heat variation in long-term creep rupture strength and ductility for a SUS347H austenitic stainless steel has been investigated on the basis of microstructure observations. The long-term creep rupture tests up to about 10⁶h were carried out at 600, 650, 700 and 750°C. The microstructural changes during creep were observed for three different heats of the steel after interrupting creep tests at various testing times. M₂₃C₆ and NbC carbides precipitate during the creep tests. The major controlling factor for the creep rupture strength and the ductility was found to be the formation and the propagation of grain boundary cracks, resulting from grain boundary sliding. The size distribution of M₂₃C₆ particles precipitated along grain boundaries strongly depends on the content of boron in the heats with 4 to 27 ppm boron. There is an optimum boron content of 12 ppm to minimize the propagation of grain boundary cracks. It is concluded that the heat-to-heat variation is caused by the difference in the boron content which affects the size distribution of M₂₃C₆ precipitates and hence the formation and the propagation of grain boundary cracks.

Key words : SUS347H steel ; long-term creep rupture properties ; grain boundary cracks ; grain boundary sliding ; grain boundary precipitates ; boron content.

1. 緒言

18-8系オーステナイトステンレス鋼のSUS347H鋼は、本来、粒界腐食あるいは応力腐食割れを抑制することを目的として開発された鋼である。すなわち、Crよりも炭素との親和力の強いNbを炭素濃度に見合う化学量論以上添加することによって、粒界へのCr炭化物の析出を抑制し粒界腐食感受性を低くすることが計られている。微細で安定なNbCの析出により粒界腐食性のみならず高温強度が改善されるため、この鋼はまた耐熱鋼としても広く用いられている。クリープ破断強度は、18-8系オーステナイトステンレス鋼の中で最も高い水準にある。しかしその反面、クリープ破断延性が低いという欠点も有している。

SUS347H鋼については金属材料技術研究所において多数ヒートのクリープ破断試験を実施し、10万時間に及ぶクリープ破断データの取得を行っている²⁾。本鋼のクリープ破断特性は、基本的にはSUS304H、316Hおよび321H鋼に比べてクリープ破断強度が高く、その反面、クリープ破断延性が低いという傾向を示すが、ヒート間ではかなり大きな違いが生じており、クリープ破断強度のみならず破断延性も比較的高いヒートや両者ともに低いヒートなどばらつきがみられる。このようなクリープ破断特性に違いを生じさせる原因、特に破断強度と破断延性がともに高くなる原因を

明らかにできれば、クリープ破断特性の改善につながり、さらには材料開発の指針となる。

著者らはこれまでに、SUS304H、316Hおよび321H鋼のクリープ破断特性は、いずれも粒界析出物の種類や析出形態の違いに起因するクリープ損傷の生成挙動の違いに大きな影響を受けることを明らかにしている³⁻⁶⁾。SUS347H鋼においてもCr炭化物の粒界析出の抑制など、高温クリープ中に粒界の析出形態が複雑に変化すると考えられるため、この変化によるクリープ破断特性への影響が少なからず予想される。

そこで本報告では、SUS347H鋼の長時間クリープ破断特性を明らかにする目的で、クリープ破断特性に大きな違いがみられるヒートを抽出し、クリープ破壊様式、破壊に導くクリープ損傷の生成挙動及び微細組織等を調べ、特に粒界析出物の形態に注目して、ヒート間に違いを生じさせる原因について検討した。

2. 供試材及び実験方法

2・1 供試材

供試材はボイラ・熱交換器用鋼管のSUS347HTB²⁾で、金属材料技術研究所においてクリープデータシートとして9ヒートの長時間クリープ破断試験を実施した中から、クリ

Table 1. Chemical composition in mass percent, solution treatment conditions and grain sizes of three different heats.

Heat	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
A	0.05	0.77	1.74	0.025	0.007	12.55	17.89	0.11
B	0.07	0.60	1.71	0.020	0.005	12.00	17.85	0.04
C	0.053	0.63	1.81	0.027	0.011	12.24	17.56	0.15
	Cu	V	Co	Ti	Al	B	N	Nb+Ta
A	0.09	0.033	0.37	0.020	0.004	0.0004	0.016	0.77
B	0.05	0.031	0.29	0.019	0.019	0.0012	0.0284	0.74
C	0.14	0.041	0.30	0.019	0.008	0.0027	0.0222	0.87

Heat	A	B	C
Solution treatment	1200°C, 20min	Unknown	1130°C, 30min
Grain size number	3.1	5.4	5.2

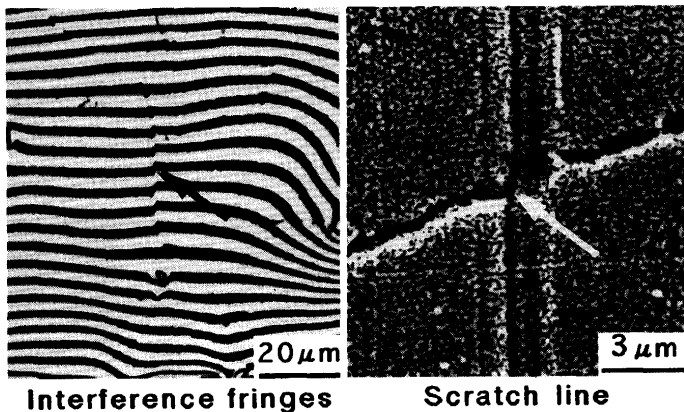


Fig. 1. Displacement of interference fringes and scratch lines caused by grain boundary sliding.

クリープ破断特性の大きく異なる3ヒート、すなわち、破断強度、延性ともに低いヒートA、破断強度、延性ともに高いヒートBおよび破断強度は最も高いが延性の低いヒートCを用いた。ヒートA~Cの化学組成、固溶化熱処理条件およびオーステナイト結晶粒度番号をTable 1に示す。ヒートBの固溶化熱処理条件は不明であるが、結晶粒度から判断してヒートCと同程度の条件で行われたものと推察される。

2.2 実験方法

600, 650, 700および750°Cの4種類の温度で、最長10万時間に及ぶクリープ破断試験により得られた破断試験材の破断部および平行部の顕微鏡および走査電顕観察等を行い、クリープ破壊様式を調べた。また、700°C, 137MPaの条件でクリープ中断試験を実施し、破壊に至るまでのクリープ損傷の生成挙動を調べた。クリープ中の粒界すべり量は、板状試験片を用い、試験片表面を電解研磨した後、1μm粒子のダイヤモンドペーストにより引っ掻ききずを付け、表面酸化を防ぐためAr+H₂雰囲気中でクリープ試験を行い、試験を逐次中断して、Fig. 1に示すように試験片表面の干渉じまおよび引っ掻ききずの粒界でのずれ(矢印)を測定することにより求めた。干渉じまのずれは試験片表面に対して垂直方向の粒界すべりによって生じる。試験は700°C, 137

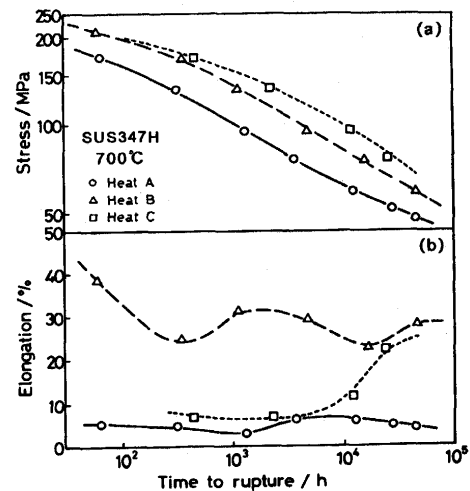


Fig. 2. Relations between (a) stress and time to rupture and (b) elongation and time to rupture at 700°C of three different heats.

MPaの条件で行い、観測には顕微鏡、走査電顕とともに干渉顕微鏡を用いた。

粒界析出物のサイズ分布は透過電顕観察結果を基に解析した。さらに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー(EDX)による析出物の構成元素分析および2次イオン質量分析法(SIMS)によるホウ素等の粒界および粒内分布調査を行った。

3. 結果

3.1 クリープ破断特性

ヒートA~Cの700°Cにおける応力とクリープ破断時間および破断伸びとクリープ破断時間の関係をFig. 2に示す。3ヒートのクリープ破断強度を比較すると、ヒートCが最も破断強度が高く、ヒートBは短時間側ではヒートCとそれほど差はみられないが、長時間側では低くなる。そしてヒートAは最も破断強度が低い。また破断伸びは、中間の破断強度を示すヒートBが最も高く、短時間から長時間破断までわたって20%以上を示している。破断強度の低いヒートAおよび最も高いヒートCではヒートCの長時間を除いて10%以下の小さな破断伸びとなっている。

3.2 クリープ破断特性に及ぼす固溶化熱処理条件、結晶粒径および析出量の影響

クリープ破断特性に影響を及ぼすと考えられる諸因子の中で、ヒート間差が認められる固溶化熱処理条件および結晶粒径と、炭素やNb等の含有量の違いからヒート間差が予想される析出量について、それらのクリープ破断特性への影響を調べた。まず、固溶化熱処理条件およびそれらによって変化する結晶粒径の違いによる影響を調べる目的で、ヒートA~Cについて1200°C, 20minの同一条件で再固溶化熱処理を施し、Table 2に示すように、結晶粒径を粒度番号3.5~4.5にはぼ揃えた後、700°C, 137MPaの条件でクリー

ブ破断試験を行った。結果をFig. 3に示す。固溶化熱処理条件および結晶粒径を揃えたことにより、3ヒート間の破断強度差(破断時間差)は減少するが、依然として大きな破断強度および破断延性の相違が認められる。なお、再固溶化熱処理後のヒート間で結晶粒径に若干差が生じているが、その差とクリープ破断強度や延性との差は対応していない。

さらに、本鋼のクリープ強度を担う主要な因子はNbCおよびM₂₃C₆炭化物の微細析出であることから、NbC等の析出量の違いによるクリープ破断強度への影響が考えられる。そこで、NbC等のクリープ中の析出量を求める手段として、析出にともなう母相の格子定数の変化によって生じる密度変化を測定する方法を用いた。炭素や窒素のような侵入型の固溶元素が炭化物や窒化物として析出することにより母相の結晶格子中から抜け出すと、格子が縮み、そのため密度は増加する⁸⁾。したがって、クリープ試験材の密度変化を試験前に対して測定することにより、クリープ中に生じた析出量が求まる。析出によって生じる密度変化と最小クリープ速度および破断時間との関係をFig. 4に示す。なお、密度は析出の他に転位やクリープポイド等によっても変化するため、密度測定用試料として、クリープ試験片の平行部ではなく、析出のみが生じるねじ部を用いた。最小クリープ速度は密度変化の大きいほど、すなわち析出量が多いほど小さく、両者にはよい相関がみられるが、破断時間につ

Table 2. Grain sizes of heats A to C obtained by re-solution treatment.

Heat	Re-solution treatment conditions	Grain size number
A	1200°C, 20min	3.5
B		4.5
C		4.0

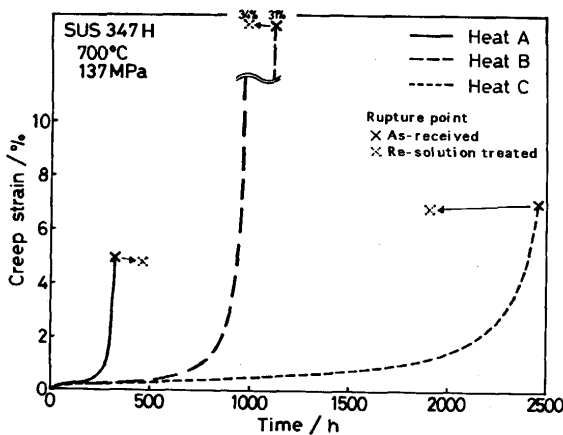


Fig. 3. Creep curves at 700°C, 137MPa. Solid and dotted crosses indicate rupture points of the as-received and re-solution treated specimens of three different heats.

いては必ずしも析出量と対応しておらず、ヒートCはヒートBより析出量が少ないにもかかわらず破断時間が長くなっている。NbC等の析出は、粒内強度を高めクリープ抵抗は大きくするものの、破断強度には直接反映していない。

以上のことより、固溶化熱処理条件、結晶粒径および析出量の違いは、いずれも、クリープ破断特性に影響は与えるものの、ヒート間に大きな差を生じさせている主原因ではないと推論される。

3.3 クリープ破壊様式

クリープ破断試験片の破断部近傍および破断部より離れた一様伸びを示す平行部の観察等により、クリープ破壊様式を調べた。Fig. 5は3ヒートの中で中間の破断強度を示すヒートBについて、破壊様式を応力-破断時間曲線上に示した図である。破壊様式は、高応力・短時間側の粒内クリープ破壊と低応力・長時間側の表面粒界クラックが原因となる粒界クリープ破壊に分けられる。さらに、長時間側における表面粒界クラックによる破壊様式では、粒界σ相界面のクリープポイドも顕著にみられ、表面からのクラックと内

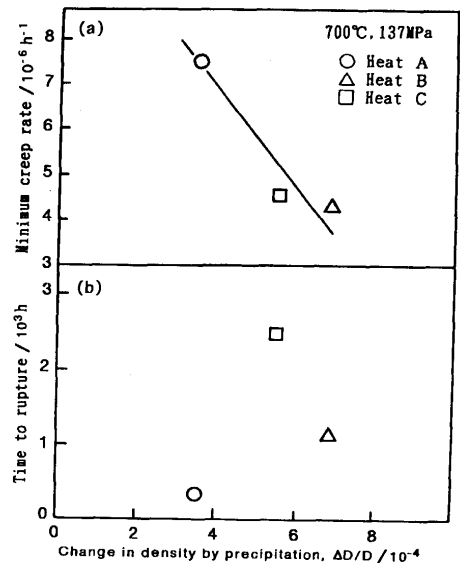


Fig. 4. (a) Minimum creep rate versus change in density by precipitation, $\Delta D/D$, and (b) time to rupture versus the change in density, $\Delta D/D$.

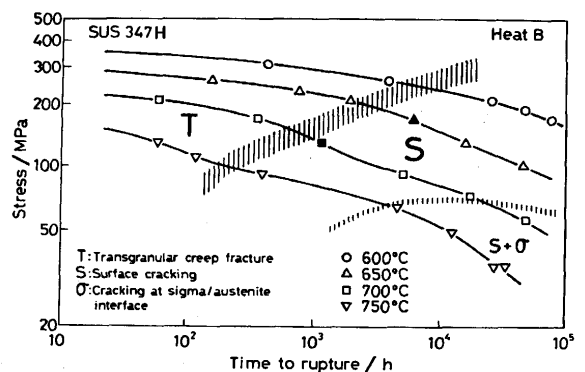


Fig. 5. Creep fracture mode map for Heat B.

部の粒界 σ 相界面から成長したクラックとが混合しているものと考えられる。なお、ヒートAおよびCでは破壊様式はヒートBと同様であったが、表面粒界クラックによる破壊がヒートBに比べてかなり短時間側で生じている。

3・4 表面粒界クラックの生成および粒界すべり

本鋼の長時間側の主要なクリープ破壊は表面粒界クラックが原因となる破壊であった。表面粒界クラックはSUS321H鋼においても生成が著しく、同鋼の主要な破壊様式⁶⁾となっている。本鋼はSUS321H鋼よりもさらに表面粒界クラックの生成が著しく、より長時間側までこのタイプの破壊となっていた。Fig. 6は、本鋼ヒートA~Cについて、表面粒界クラックによる破壊となる700°C、137MPaにおけるクリープ中断および破断試験材にみられた表面粒界クラックの最大長さの測定結果をクリープ曲線とともに示したものである。また、Fig. 7に中間の破断強度を示すヒートBの中断試験材にみられた典型的な表面粒界クラックの光顕による金属組織を示す。表面粒界クラックの長さ変化はクリープ曲線とよく対応しており、破断寿命が長いヒートほど表面粒界クラックの成長が遅くなっている。

表面粒界クラックは内部の粒界三重点に生じるくさび形クラックと同様、粒界すべりがその生成原因と考えられる⁷⁾。そこで、試料表面の粒界すべりを観測し、表面粒界クラック

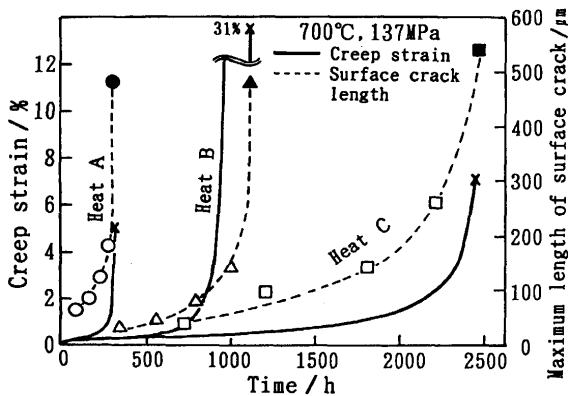


Fig. 6. Creep curves and change in maximum length of surface crack with testing time at 700°C, 137MPa for three different heats.

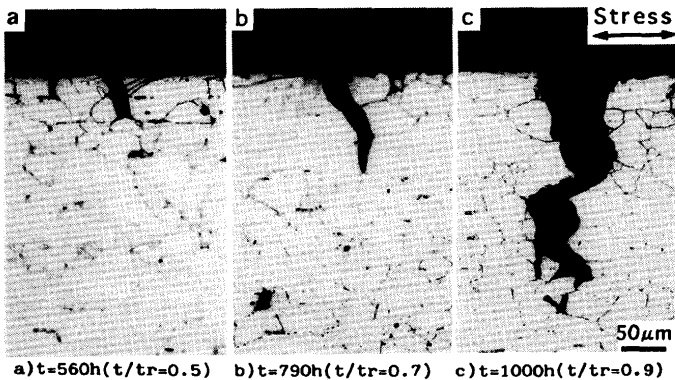


Fig. 7. Typical surface cracks observed in specimens interrupted at 700°C, 137MPa of Heat B.

クの生成挙動との関係を調べた。Fig. 8はヒートA~Cについて粒界すべり量を測定した結果である。測定は1試料につき50種類以上の異なる粒界に対して行った。粒界すべり量は、破断寿命が短く表面粒界クラックの生成の著しいヒートほど大きくなっている。なお、粒界クラックの生成が表面に集中するのは、表面に位置する結晶粒は内部の結晶粒に比べて隣接する結晶粒による拘束が小さいため、粒界すべりが生じやすいことによると考えられる。

3・5 粒界析出物の分布形態

本鋼の主要な析出物は、炭化物のNbC、 $M_{23}C_6$ および金属間化合物の σ 相である。これらは粒内および粒界に析出するが、粒内析出物の多くはNbCであり、粒界析出物の多くは $M_{23}C_6$ である。また試験時間が長くなると σ 相が粒界に析出する。Fig. 9は、700°C、137MPaにおけるクリープ中断試験材にみられた粒界析出物の粒径分布をヒートA~Cについて測定した結果を示す。図の縦軸は、粒界の単位長さ当たりの析出物の数を示し、横軸は析出物の粒界方向の長さを示す。測定は透過電顕にて5000倍で写真撮影した粒界を含む20視野について行った。Fig. 10は、ヒートA~Cの寿命比 t/tr が0.9における典型的な粒界析出物の形態を示す。粒界析出物の形態はヒート間で大きく異なり、ヒートAではごく短時間中断材においても析出物の分布密度は小さいが、ヒートB、さらにはヒートCでは1 μ m以下の小さな析出物が長時間まで多数存在している。著者らは同系鋼のSUS321H鋼について調べ、700°Cでは粒界に最初 $M_{23}C_6$ が析出するが、その後TiCが析出することにより粒界 $M_{23}C_6$ は数百時間でほとんど消失してしまうことを確認している⁶⁾。しかし本鋼の場合粒界 $M_{23}C_6$ の析出分布密度は、ヒートAではSUS321H鋼と同様に短時間で著しく減少するが、ヒートBおよびCでは試験時間が経過してもほとんど減少しない。

粒界 $M_{23}C_6$ はCr、Feおよび炭素が主成分である。しかし、ヒートAにみられた比較的大きな炭化物とヒートBおよびCにみられた非常に小さな炭化物とは若干成分が異なっている。EDXによる分析の結果、ヒートBおよびCの1 μ m以

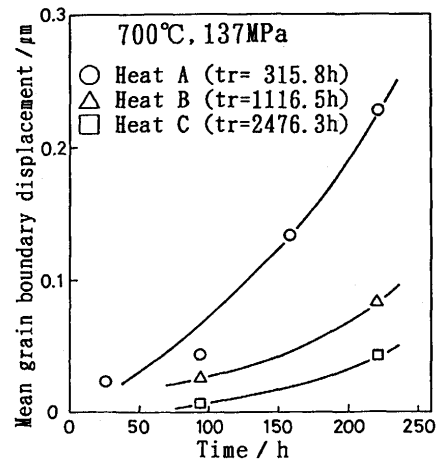


Fig. 8. Change in grain boundary displacement for three different heats.

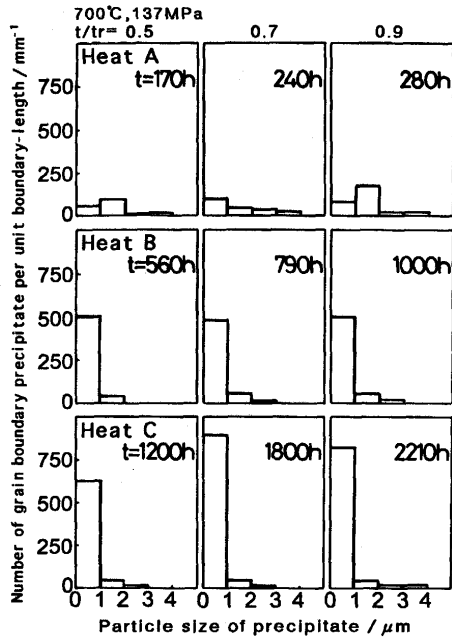


Fig. 9. Relations between the particle size and the number per unit boundary-length of grain boundary precipitate.

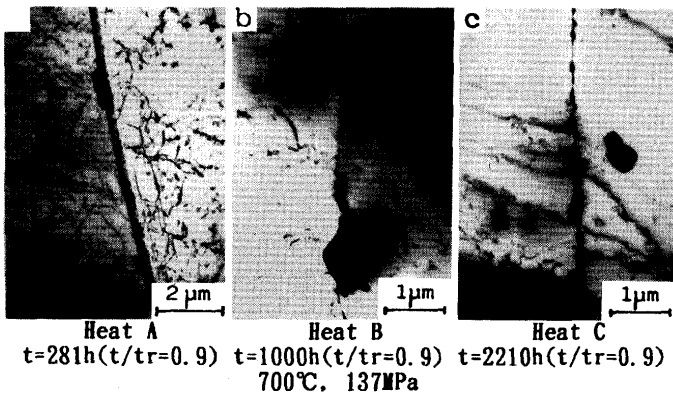


Fig. 10. Typical transmission electron micrographs of grain boundary precipitates.

下の小さな炭化物からCr, Fe, 炭素の他にホウ素が検出された。

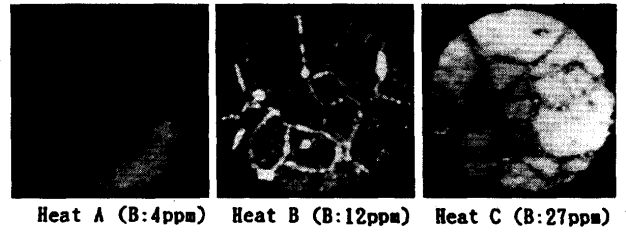
Fig.11は, SIMSによりホウ素の状態分析を行った結果を示す。Fig.11(a)は面分析結果であり, Fig.11(b)は線分析結果である。ホウ素含有量が4 ppmのヒートAではホウ素の偏析は認められなかったが, ホウ素を12ppm含有するヒートBでは粒界にホウ素が濃縮している。また, 27ppmのホウ素を含有するヒートCでは, 粒界および粒内においてホウ素が存在しているが, 粒界のホウ素濃度が粒内よりもやや低くなっている。

4. 考察

4・1 粒界炭化物の分布形態に及ぼすホウ素の影響

粒界すべりの生じやすさに関する因子としては, 表面

(a) Mapping image



(b) Line analyses

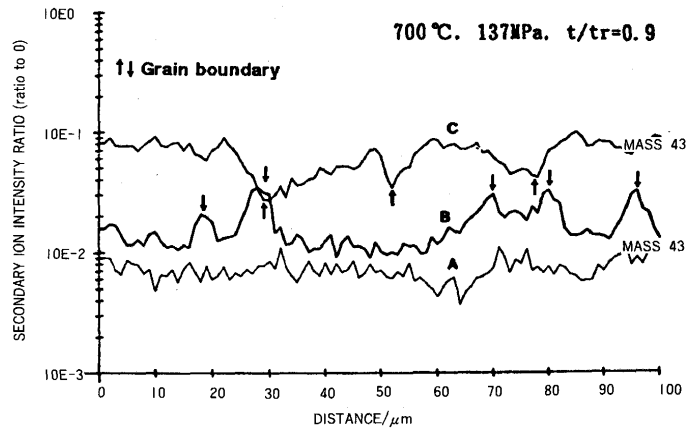


Fig. 11. Mapping images and line analyses of boron by SIMS for three different heats.

であることの他にクリープひずみ, 結晶粒径, 粒界析出物の分布密度等が考えられる。そこで, 最小クリープ速度, 結晶粒径および粒界析出物の分布密度と粒界すべりとの関係を調べた。その結果, 最小クリープ速度および結晶粒径と粒界すべり量との間に明瞭な相関がみられなかった。一方, Fig.12に示すように, 粒界析出物の分布密度が大きくなると粒界すべり量は減少する。このことより, 粒界すべりには粒界析出物の分布密度が大きな影響を及ぼす因子であると考えられる。

いずれのヒートにおいても主要な粒界析出物はM₂₃C₆炭化物であった。しかし, 同炭化物の析出分布密度はヒート間で大きく異なっている。ヒートAではほとんどの粒界析出物が粗大化し分布密度が小さくなっているのに対し, ヒートBおよびCでは粒界析出物は非常に微細であり分布密度が大きくなっている (Fig. 9および10)。また, これらの微細な粒界析出物にはホウ素が含まれている。このことから, 粒界析出物の分布密度のヒート間差はホウ素含有量の違いに起因するものと推察される。ホウ素を含む炭化物が微細に数多く析出するのは, M₂₃C₆の炭素の一部をホウ素が置換することにより, 母相とのミスフィットが減少し界面エネルギーが小さくなり, 成長が抑制される⁹⁾ためであると考えられる。Fig.13は, ホウ素含有量と粒界析出物の粒界方向の平均長さの経時変化から求めた成長速度との関係を示す。図から知られるように, ホウ素含有量が増加すると粒界析出物の成長速度は小さくなる。

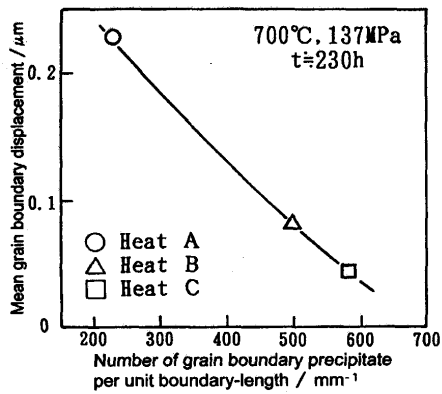


Fig. 12. Correlation between the number per unit boundary-length of grain boundary precipitate and the grain boundary displacement.

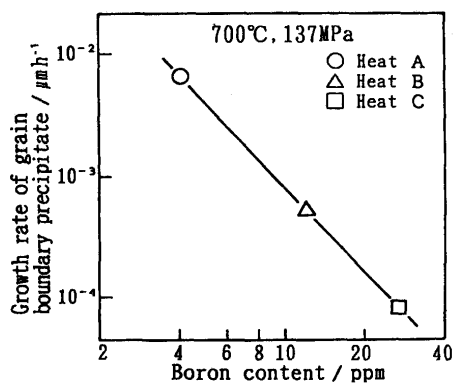


Fig. 13. Correlation between boron content and growth rate of grain boundary precipitate.

4・2 クリープ破断強度および破断延性のヒート間差

クリープ破断強度および破断延性は、Fig. 2 および 6 から知られるように、ヒート間に大きな差が認められる。この原因をこれまでに得られた実験結果から考察してみる。まず、ヒートAでは粒界炭化物の凝集・粗大化が速く析出分布密度が短時間において減少するため、粒界すべりが容易となり表面粒界クラックが著しく生成してクリープ破断寿命および破断延性がともに小さくなるものと考えられる。一方、粒界へのホウ素の濃縮が認められたヒートBはホウ素の効果により粒界炭化物の成長が抑制され高い析出分布密度が長時間側まで保たれるため、粒界すべりが生じにくく破断の原因である表面粒界クラックの成長速度が小さいために破断寿命、特に破断延性が大きくなったものと考えられる。また、ホウ素含有量が多く粒界および粒内の両方でホウ素の濃縮がみられたヒートCでは、粒界においては炭化物の成長が抑制され表面粒界クラックは生じにくくなり、粒内においてもホウ素の同様の効果^{10,11)}により粒内強度が高く変形が抑えられるため、破断寿命が長くなるものの臨界の表面粒界クラック長さ (Fig. 6 より約500μm) に到達するまでのひずみの蓄積が小さく破断延性が低くなったものと推論

される。

5. 結言

SUS347H鋼について、10万時間に及ぶクリープ破断試験材および中断試験材の微細組織観察等を行い、以下の結論が得られた。

(1) 本鋼のクリープ破断特性はヒート間で大きな違いを示すが、長時間のクリープ破壊はいずれも表面から入った粒界クラックが原因となり生じている。また、クリープ破断特性のヒート間差は表面粒界クラックの発生および成長速度の差に起因している。

(2) 表面粒界クラックの生成の顕著なヒートほど大きな粒界すべり量を示す。このことから、粒界すべりが表面粒界クラックの生成原因と考えられる。

(3) 粒界すべりの起こりやすさは粒界析出物の分布密度に依存し、粒界析出物が密に分布するほど、粒界すべりが抑制される。

(4) 粒界析出物は主としてM₂₃C₆炭化物であるが、その分布密度はホウ素含有量に依存して大きく変化する。微細な粒界炭化物にはホウ素が含まれている。ホウ素含有量の多いヒートほど炭化物が微細となり析出分布密度が大きくなることから、ホウ素が炭化物の成長を抑制するものと考えられる。

(5) 適量(12ppm)のホウ素の添加は、粒界炭化物の成長を抑制し分布密度を増加させ粒界すべりを生じにくくし表面粒界クラックの成長速度を遅くすることにより、クリープ破断強度および延性を向上させるものと考えられる。しかし、ホウ素添加量が過多(27ppm)になると、表面粒界クラックの成長速度が遅くなるばかりでなく粒内の炭化物の成長も抑制されるため、粒内強度が高くなり破断強度は増大するものの、相対的に粒界強度が低くなり破断延性は小さくなるものと推論される。

文 献

- 1) ステンレス鋼便覧第3版, ステンレス協会編, (1995), 593.
- 2) 金属材料技術研究所: クリープデータシートNo.28A (1983).
- 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), 1668.
- 4) 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 新谷紀雄: 鉄と鋼, **74** (1988), 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), 114.
- 6) 田中秀雄, 村田正治, 新谷紀雄: 鉄と鋼, **78** (1992), 934.
- 7) 岸本 哲, 新谷紀雄, 田中秀雄: 材料, **37** (1988), 289.
- 8) J.Wadsworth, S.R.Keown and J.H.Woodhead: Met. Sci., **10** (1976), 105.
- 9) T.M.Williams, D.E.Harries and J.Furnival: JISI, **201** (1972), 351.
- 10) 荒木 敏, 榎原瑞夫, 三村裕幸, 乙黒靖男: 耐熱金属材料第123委員会研究報告, **26** (1985), 153.
- 11) 篠田隆之, 田中良平, 石井友之, 耳野 亨, 木下和久: 鉄と鋼, **56** (1970), 75.