

# 表面観察によるオーステナイトステンレス鋼の クリープ損傷組織の評価

田中 秀雄\*・阿部 富士雄\*・八木 晃一\*・杉田 利男\*<sup>2</sup>

Evaluation of Creep-damaged Microstructure in Austenitic Stainless Steels by Surface Observations

Hideo TANAKA, Fujio ABE, Koichi YAGI and Toshio SUGITA

**Synopsis :** The method of surface observation for creep voids was discussed for SUS304H, 316H and 321H austenitic stainless steels, comparing with cross sectional observation. The creep tests were carried out up to about 60000h at 600-750°C. After machining, the surface of the specimen was polished and etched, then the microstructures of the specimen surface were metallographically observed by optical microscope as a function of depth from the surface and compared with those of vertical section (stress direction of specimen). The precipitation free zone of  $\sigma$  phase was observed beneath the specimen surface and its depth was about 60 $\mu$ m after about 20000h at 700°C. The observation of  $\sigma$  phase precipitates along grain boundaries is important to the evaluation of creep damage for austenitic stainless steels, because  $\sigma$  phase has roles to accelerate the nucleation and growth of creep voids. The polishing of specimen surface up to 70  $\mu$ m in depth lead the same microstructure as that at the vertical section of the center part of specimen. For SUS321H steel, the surface cracks were formed at the grain boundaries of specimen surface and propagated into the inner part of specimen. The length of the surface cracks observed after polishing the surface layer was about twice of that observed at vertical section.

**Key words :** austenitic stainless steels ; creep void ;  $\sigma$  phase ; surface crack ; surface observation ; evaluation of creep damage.

## 1. 緒言

火力発電プラントや化学工業プラント等の高温構造物は、高温・高圧にさらされているため、使用材料は、クリープにより損傷を受け、劣化する。クリープ損傷としては、材料が時間の経過とともに徐々に変形していくクリープ変形と、クリープポイドやクラックのような結晶粒界に発生する損傷が挙げられる<sup>1-3)</sup>。オーステナイトステンレス鋼の SUS304H, SUS316H および SUS321H のように10年を超える長期間稼働され続ける高温プラント用材料では、後者の粒界クリープ損傷が材料を劣化させる要因となる。この粒界クリープ損傷には種々の損傷様式があり、SUS304H 鋼および SUS316H 鋼では結晶粒界の粗大化した析出物(金属間化合物 $\sigma$ 相)の界面に発生し、結晶粒界を成長する粒界クリープポイド<sup>1,2)</sup>が、また SUS321H 鋼では粒界クリープポイドとともに、材料表面の結晶粒界に発生し、結晶粒界を材料内部に成長する表面粒界クラック<sup>3)</sup>が、長時間クリープ破壊に導く主要な粒界クリープ損傷となる。

このような粒界クリープ損傷が原因となる長時間の破壊では、クリープ変形をそれ程伴わず破壊に至るため、外見から劣化の進行の程度を判断することが難しく、プラント

等で大事故を招く危険性がある。そのため、材料内部で発生したクリープポイドやクラックを精度よく検出することが重要となる。また、実機プラントでは部材から試料を切り出すことが困難なため、クリープ損傷を非破壊的にその場検出・計測することが要求される。

実機部材の非破壊的なクリープ損傷計測法として、計測部位を直接、研磨・エッチングした後、そこからレプリカをサンプリングして顕微鏡観察し、計測する方法<sup>4)</sup>がある。この方法は、損傷の形態や発生位置等が特定でき、劣化状況を的確に把握できるので、プラントの定期検査時に簡便なクリープ損傷計測手段として通常的に用いられている。ところで、このレプリカ法は表面観察法であるため、材料内部で生じるクリープ損傷の発生やその要因となる析出物の粗大化等の微細組織変化を評価するためには表面と内部の位置による微細組織の対応を明確にしておく必要がある。

本報告では、この点を明確にするため、クリープ変形に伴って生じる結晶粒の変形、粒界クリープポイドとその発生源となる粒界 $\sigma$ 相、表面粒界クラック等の材料内部で生じるクリープ損傷を対象に、結晶粒の変形量の大きな SUS304H 鋼、粒界クリープポイドによる破壊が最も顕著に生じる SUS316H 鋼および表面粒界クラックによる破壊の生じる SUS321H 鋼

平成9年6月30日受付 平成9年12月4日受理 (Received on June 30, 1997; Accepted on Dec. 4, 1997)

\* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Tsukuba 305-0047)

\* 2 東京理科大学工学部 (Faculty of Engineering, Science University of Tokyo)

Table 1. Chemical composition of three kinds of austenitic stainless steels.

Materials	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Al	N
SUS304H	0.07	0.48	1.59	0.020	0.012	10.7	18.6	0.47	0.17	0.04	0.047	0.032
SUS316H	0.07	0.63	1.73	0.029	0.024	13.2	17.1	2.34	0.13	0.05	0.095	0.028
SUS321H	0.07	0.51	1.68	0.025	0.014	12.4	17.5	0.02	0.04	0.54	0.161	0.011

を用い、クリープ試験の実施によりクリープ損傷を生じさせ、試験片表面と内部の微細組織をそれぞれ観察して、両者の比較を行い、内部で生じたクリープ損傷組織を表面から評価する手法について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 クリープ試験材の作成

供試材には、オーステナイトステンレス鋼のSUS304H、SUS316HおよびSUS321Hの3種のボイラ用鋼管を用いた。これらの鋼の化学成分をTable 1に示す。結晶粒径は、いずれの鋼もオーステナイト粒度番号で5.8~5.9とほぼ同じである。それぞれ、外径51mm、肉厚8.5mmの管の肉厚部から直径6mm、標点間距離30mmの丸棒のクリープ試験片を採取して加工し、Table 2に示す条件下でクリープ試験を行った。クリープ損傷の生成挙動を表面と内部で比較することを目的に、SUS304H鋼はクリープ変形の大きな高応力、短時間試験を、SUS316H鋼は粒界クリープポイドが原因となる破壊条件の600、650、700および750°Cで16000~60000hの試験を、そしてSUS321H鋼は表面粒界クラックによる破壊条件の650°C、177MPaでの中断および破断試験を、それぞれ行った。

### 2.2 微細組織観察

クリープ試験後、試験片の内部と表面、さらには切断方向によって微細組織に違いがあるのかを調べる目的で、Fig. 1に示すように、試験片表面、縦断面および横断面がそれぞれ観察できるように試料を切り出した。試験片表面は切り出したままの表面であり、縦断面は試験片の長手方向、すなわち応力負荷方向の面であり、そして横断面は試験片の円周方向、すなわち応力負荷方向と垂直の面である。これらの切り出した試料は樹脂に埋め込んで、研磨、エッチングし、観察に供した。

研磨は、100~30 $\mu$ m粒子の研磨紙による粗研磨、6 $\mu$ mおよび1 $\mu$ m粒子のダイヤモンドによるバフ研磨、さらに0.05 $\mu$ m粒子のアルミナによるバフ仕上げ研磨を行った。微細組織現出のためのエッチングは、10%塩酸-エタノール溶液による電解法、あるいは硝酸1:塩酸2.5:水2.5の溶液を用いた浸漬法、による化学エッチングを行った。

微細組織の観察は、光学顕微鏡を用い、100~1000倍の倍率で行った。また、一部の試料についてはエネルギー分散

Table 2. Conditions of creep test for three kinds of austenitic stainless steels.

Materials	Temperature (°C)	Stress (MPa)	Time (h)	Life consumption rate, t/tr
SUS304H	650	177	175.5	Ruptured
SUS316H	600	177	16211.6	Ruptured
	650	98	18524.4	Ruptured
	700	37	17112.0	0.9
	750	20	19419.6	Ruptured
	650	53	59828.4	Ruptured
SUS321H	650	177	262.5	0.7
			351.8	0.9
			388.1	Ruptured

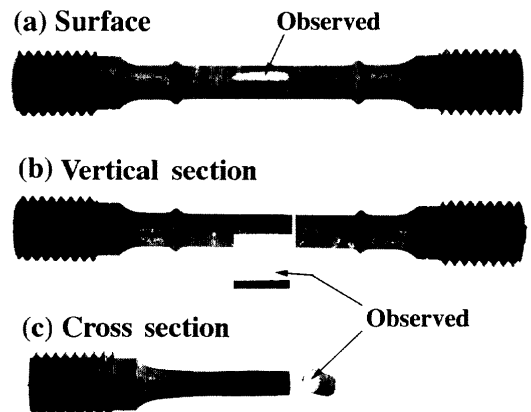


Fig. 1. Observed positions of creep specimens.

型X線マイクロアナライザー(EDX)による元素分析を行った。

### 2.3 粒界クリープ損傷の定量的計測

粒界クリープ損傷の計測は、クリープポイドの単位面積当たりの生成数および生成面積率、また、表面クラックの長さおよび単位面積当たりの生成数について行った。顕微鏡観察により、クリープポイドは倍率1000倍で30視野について、表面クラックは100倍で30~40個のクラックについて計測した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 クリープにより生じる損傷および微細組織変化

オーステナイトステンレス鋼のクリープ中に生じる主要

な組織変化として、結晶粒の変形、炭化物 $M_{23}C_6$ や金属間化合物 $\sigma$ 相等の粒界および粒内への析出・成長<sup>5,6)</sup>、さらにはクリープポイドの粒界への発生<sup>1-3)</sup>等が挙げられる。これらの中で、結晶粒の変形およびクリープポイドの発生は応力負荷方向に関連している。Fig. 2は、SUS304H鋼のクリープ破断試験片の大きく変形した破断部近くの縦断面と横断面を光学顕微鏡観察した結果である。応力方向に切断した縦断面では引張応力方向に伸ばされた結晶粒がよく現れているが、応力軸に対して垂直方向に切断した横断面では結晶粒の変形が現れておらず、観察から変形の程度を判断することはできない。また、クリープポイドやクラックは、応力軸と垂直方向の粒界に主に発生する。そのため、縦断面で観察するとそれらの分布は把握できるが、横断面では切断する位置によってクリープポイド等の存在の仕方が大きく異なってしまう。したがって、観察面としては縦断面が妥当であるといえる。

なお、クリープポイドや析出物は実際には3次元的に生じているが、縦断面におけるように計測物の分布に偏りがなく一様であるとみなせれば、2次元平面での計測で比較、

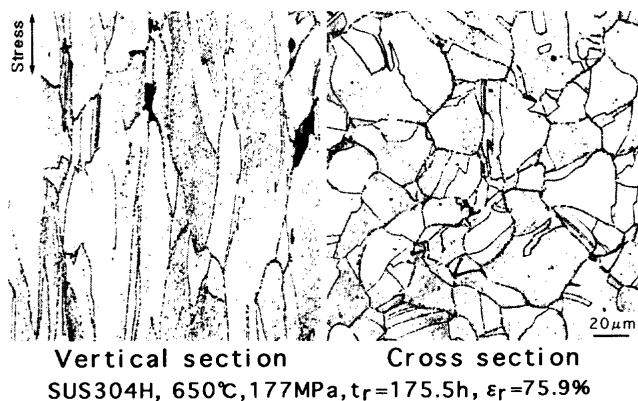


Fig. 2. Microstructures of vertical and cross sections of SUS304H steel specimen crept for 175.5h at 650°C and 177MPa.

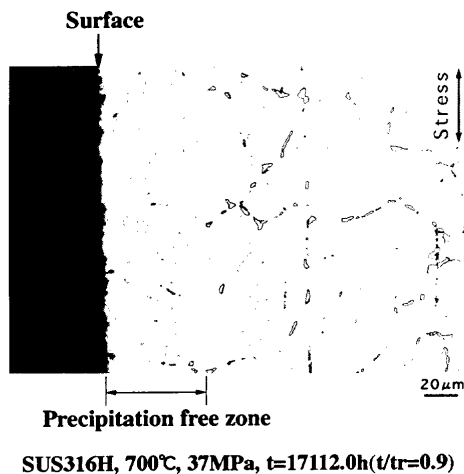


Fig. 3. Microstructure of vertical section of SUS316H steel specimen crept for 17112.0h at 700°C and 37MPa.

議論しても構わない<sup>7)</sup>。

### 3・2 長時間クリープ損傷組織の試験片表面からの観察・評価

Fig. 3は、SUS316H鋼の700°C、37MPa、17112.0h(寿命消費率、 $t/tr=0.9$ )でクリープを中断した試験片の応力方向の縦断面の微細組織を光学顕微鏡観察したものである。試験片表面から内部にかけての微細組織を示している。試験片内部では、クリープ中に生じた結晶粒界の析出物とクリープポイドが観察される。それに対して表面近傍では、表面から最大で約60 $\mu$ mの深さまで粒界析出物( $\sigma$ 相)のみられない領域が存在する。また、粒界析出物が生じている表面領域においても、その生成数や大きさは内部に比べてかなり小さい。Fig. 4は、同じ試験片の表面から観察した微細組織を縦断面内部のそれとともに示す。試験片表面は、上記の結果を踏まえ、粗研磨の段階で表面から約70 $\mu$ m削り落とした。試験片表面、内部とも、結晶粒界の析出物 $\sigma$ 相と一部の $\sigma$ 相の界面に発生したクリープポイドが同様に観察され、微細組織に差異はみられない。Fig. 5およびFig. 6は、 $\sigma$ 相およびクリープポイドの生成数と面積率を計測した結果である。 $\sigma$ 相(Fig. 5)、クリープポイド(Fig. 6)とも、生成数には表面、縦断面間ほとんど差がなく、また、面積率は、 $\sigma$ 相が縦断面で、クリープポイドが表面で若干多くなっているが、明確な差ではない。

Fig. 7は、SUS316H鋼クリープ試験片に形成した表面近傍の無析出層の表面からの深さを600、650、700および750°Cについて調べた結果である。クリープ試験時間が各温度間でそれほど差のない(約16000~19000h)試験片と、650°Cの長時間(約60000h)破断試験片について計測した。粒界析出物が生じていない領域は、高温になるほど広がる。また、650°Cの60000h試験片では18500h試験片に比べて無析出層の幅が広くなり、温度とともに時間の効果もみられた。これらの計測はいずれも応力のかかった試験片平行部で行ったものであるが、応力のかかっていない試験片ねじ部(700°C、17000h)においても平行部とほぼ同様の無析出層の幅を示し、

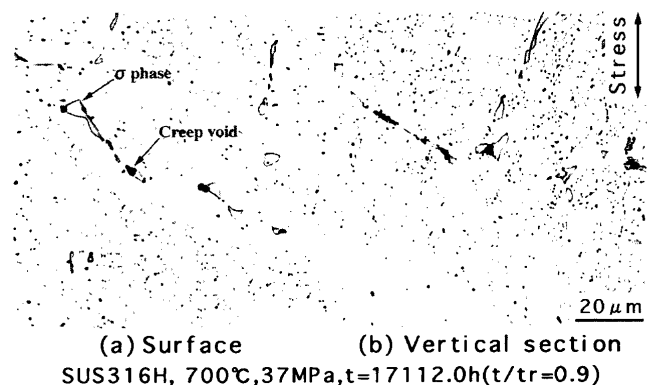


Fig. 4. Microstructures of the surface polished about 70 $\mu$ m and the inside of vertical section of SUS316H steel specimen crept for 17112.0h at 700°C and 37MPa.

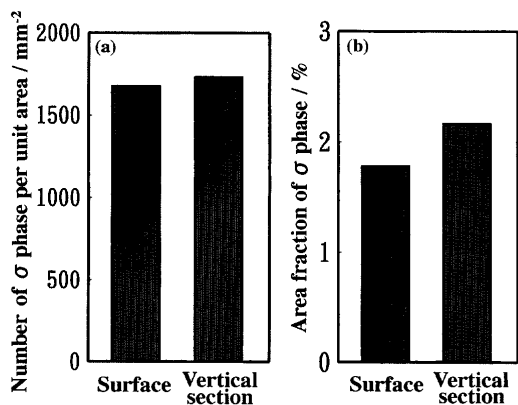


Fig. 5. Number and area fraction of  $\sigma$  phase on the surface and vertical section of SUS316H steel specimen crept for 17112.0h at 700°C and 37MPa.

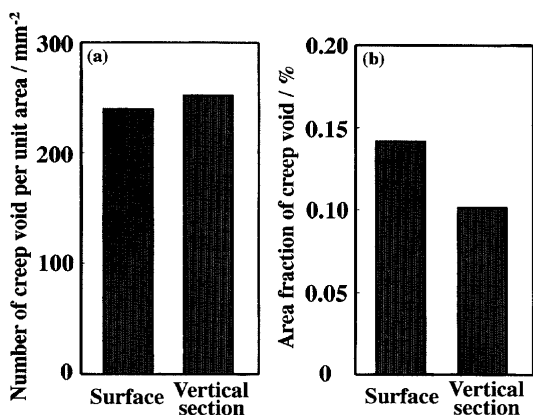


Fig. 6. Number and area fraction of creep void on the surface and vertical section of SUS316H steel specimen crept for 17112.0h at 700°C and 37MPa.

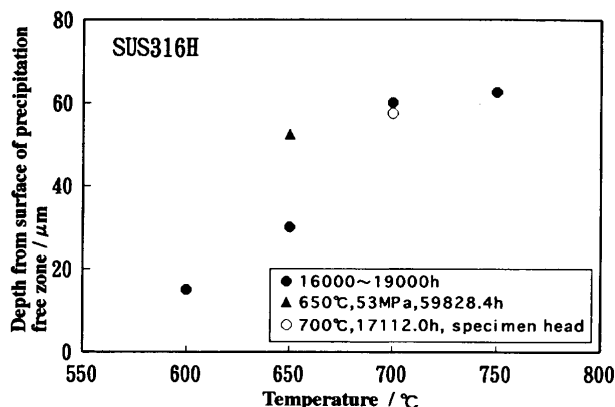


Fig. 7. Correlation between depth from surface of precipitation free zone and test temperature of SUS316H steel specimens.

応力の影響はみられなかった。Fig. 8は、Fig. 7の横軸を温度・時間パラメータ(Larson-Millerパラメータ)で整理し直したものである。この図より、通常、650°C以下で用いられるオーステナイトステンレス鋼では、長時間(10万時間)使用部品においても、表面から60 $\mu\text{m}$ 程度研削すれば、材料内

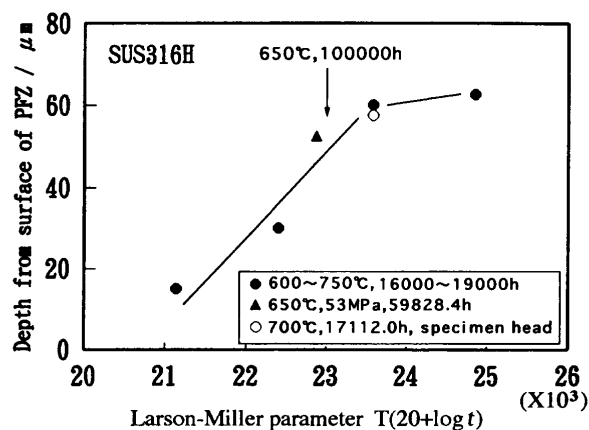


Fig. 8. Correlation between depth from surface of precipitation free zone and Larson-Miller parameter of SUS316H steel specimens.

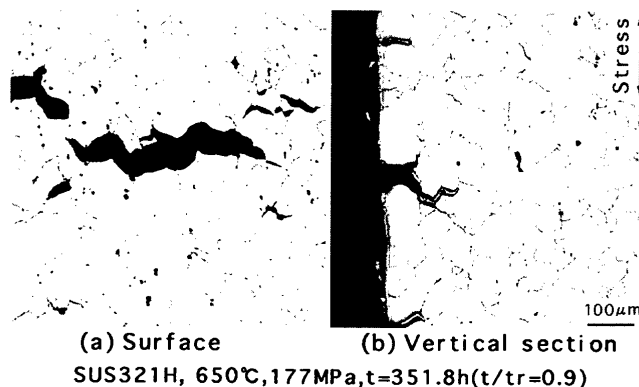


Fig. 9. Cracks observed on the surface and vertical section of SUS321H steel specimen crept for 351.8h at 650°C and 177MPa.

部で生じているクリープ損傷組織を表面から同様に観察できることが推察される。

なお、表面近傍に $\sigma$ 相等の無析出層が生じる原因として、 $\sigma$ 相の構成元素であるクロムが表面近傍ではクロム酸化物の形成により内部に比べて減少することが考えられる。クロム量は、EDXによる元素分析の結果、平均で内部が17.8%、表面近傍が15.1%となっており、表面近傍は内部に比べて15%程度減少している。また、 $\sigma$ 相析出の抑制効果として働く窒素が大气中より侵入することも原因の一つとして考えられる。

### 3・3 表面クラックの表面観察による評価

オーステナイトステンレス鋼の長時間クリープ破壊は、粒界 $\sigma$ 相界面に生じたクリープポイドが原因の粒界破壊となる<sup>1-3,8)</sup>。そのため、使用材料の余寿命予測等を行うにはこのようなクリープポイドを正確に評価することが重要となる。しかし、SUS321HおよびSUS347H鋼の場合、比較的短時間のクリープ破壊領域では、広い範囲で表面クラックが原因となる破壊が生じ、これらの材料の主要なクリープ破壊様式となる<sup>3,8)</sup>。そこで、表面クラックを表面観察により評価する方法を検討した。Fig. 9は、SUS321H鋼の650°C、

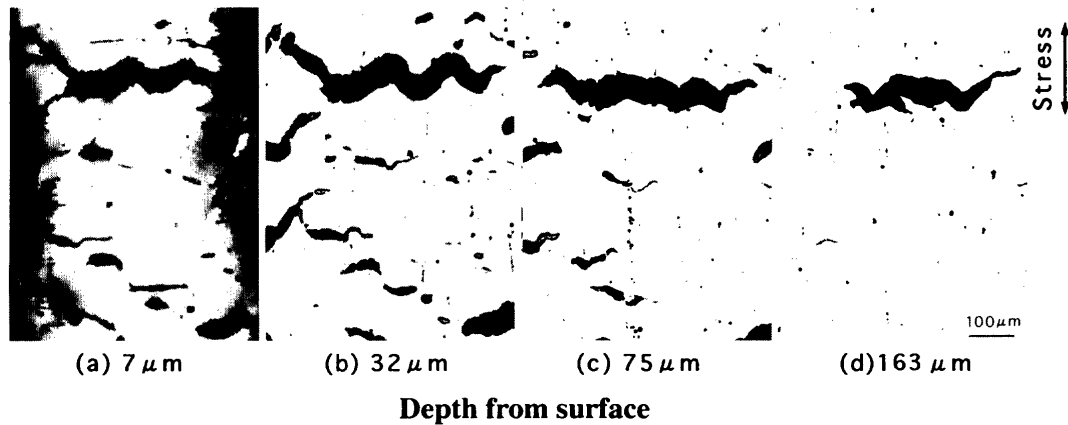


Fig. 10. Change in morphology of surface cracks with depth from the surface of SUS321H steel specimen crept for 351.8h at 650°C and 177MPa.

177MPa, 351.8h ( $t/tr=0.9$ ) クリープ試験後の試験片の表面と縦断面の微細組織を光学顕微鏡により観察した結果である。表面は約20 $\mu\text{m}$ 研磨して酸化膜を完全に除去している。SUS321H鋼ではSUS304HやSUS316H鋼にみられない、表面から結晶粒界を通して内部に成長した粗大なクラック (Fig. 9 b) が生じる。このような表面クラックは、粒界すべりによって発生すると考えられている<sup>9)</sup>。SUS304HやSUS316H鋼では粒界に多数の炭化物 $M_{23}C_6$ が析出しているのに対し、SUS321H鋼では安定な炭化物TiCが粒内に析出することにより、粒界の $M_{23}C_6$ が減少してしまうために、粒界すべりが容易となり、表面クラックが発生しやすくなると考えられる<sup>9)</sup>。Fig. 9 aは、このような表面クラックを表面から観察したものであるが、表面から観察するクラックは縦断面からのもの (Fig. 9 b) に比べ、長さが長いものが多くみられた。Fig.10は表面から研磨を進め、表面クラックの深さ方向の形態変化を調べた結果である。表面クラックは、試験片表面から7 $\mu\text{m}$ 研磨し、ほぼ酸化膜のみを取り除いた最表面 (Fig.10a) に対し、そこから25 $\mu\text{m}$  (表面からは32 $\mu\text{m}$ ) 研磨した面では、クラックの生成数が増加している (Fig.10b)。さらに内部に入ると、小さなクラックは見えなくなり生成数は減少するが、粗大なクラックはそれ程変化せず、表面から163 $\mu\text{m}$ 内部においても300 $\mu\text{m}$ を超える長さのクラックが観察される。Fig.11は、表面からの深さと表面クラックの平均長さおよび単位面積当たりの生成数との関係を示している。表面からみたクラックの平均長さは、最表面 (約200 $\mu\text{m}$ ) から内部に入るにしたがって緩やかに減少していく。表面クラックの平均長さは、深さが163 $\mu\text{m}$ に至っても約150 $\mu\text{m}$ となり、縦断面で計測した表面クラックの平均長さ (101 $\mu\text{m}$ ) に比べてかなり大きい。一方、表面クラックの生成数は、表面からの深さが約50 $\mu\text{m}$ に達するまでは内部に入るにしたがって増加していき、深さ50 $\mu\text{m}$ を超えると減少していく。表面クラックの生成数は、最表面よりも表面から少し内部に入ったところが多い。これは、材料製作時に導入された表面加工硬化層がクリープ試験中に再結晶し、その内側に表

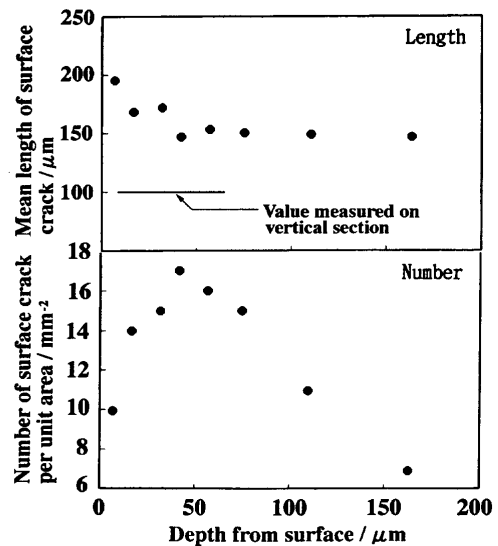


Fig. 11. Change in mean length and number of surface crack with depth from the surface of SUS321H steel specimen crept for 351.8h at 650°C and 177MPa.

面クラックが発生しやすくなる<sup>10)</sup>ことと関連していると考えられる。しかし、再結晶する領域は表面からわずか10 $\mu\text{m}$ 程度であるため、表面から約50 $\mu\text{m}$ までに及んで生成数が増加するのは、他にも原因があると考えられる。SUS321H鋼 650°C, 177MPa, 351.8h ( $t/tr=0.9$ ) クリープ試験片の最表面 (表面から7 $\mu\text{m}$ ) で計測した表面クラックの平均長さ (196 $\mu\text{m}$ ) は、縦断面で計測した値 (101 $\mu\text{m}$ ) のほぼ2倍であった。同様に、同一の温度、応力条件で262.5h ( $t/tr=0.7$ ) および388.1h (破断) 試験した試験片についても、最表面と縦断面とで表面クラック長さを計測した。結果をFig.12に併せて示す。 $t/tr$ が0.7の試験片では、最表面のクラックの平均長さが108 $\mu\text{m}$ 、縦断面からが56 $\mu\text{m}$ となり、 $t/tr$ が0.9の試験片と同様、最表面からの値は縦断面のほぼ2倍となった。しかし、破断試験片では、最表面 (246 $\mu\text{m}$ ) は縦断面 (182 $\mu\text{m}$ ) の1.4倍であった。この破断試験片については、表面からの観察において、計測可能範囲 (550 $\mu\text{m}$ ) を大きく超えるクラ

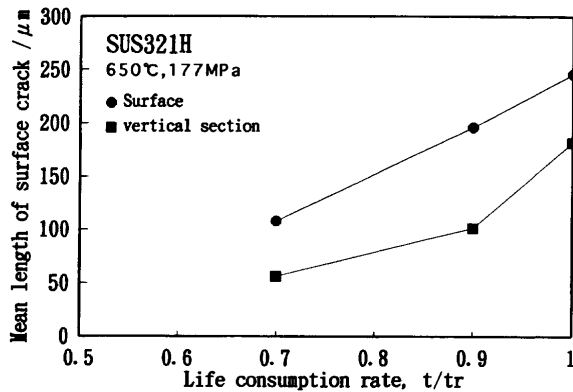


Fig. 12. Mean length of surface crack measured on the surface and vertical section of SUS321H steel specimens crept for 262.5, 351.8 and 388.1h at 650°C and 177MPa.

ックがあり、これらについてはそのまま550 $\mu\text{m}$ 長さとしたため過小評価となっており、また、破断試験片であるため観察位置による違いも考えられ、正確な値とはいえない。

このような表面クラックの最表面からの計測値は、 $t/tr$ が0.9以下の範囲では縦断面からの場合のほぼ2倍(破断試験片では1.4倍以上)となった。このような違いが生じる原因として、3・2節のSUS316H鋼の場合にみられた無析出層や本節のSUS321H鋼に生じる再結晶などの表面近傍の不均一な組織の影響が考えられる。しかし、ここで用いたSUS321H鋼はSUS316H鋼に比べてかなり短時間の試験材であるため表面近傍の無析出層はみられず、また再結晶層も表面から10 $\mu\text{m}$ 深さ程度までしか形成しておらず、不均一組織だけの影響とは考えにくい。表面クラックは、表面を起点に応力軸と垂直方向の結晶粒界を成長していくが、試験片の横断面からみると、表面の一点を円の中心とした半円状に成長していくと考えると説明することができる。そのように考えると、表面クラック長さは、表面からみて円の直径分、縦断面からみて半径分となり、結果のような計測値が得られることになる。しかし、試験片の横断面の観察において、一部で半円状のクラックが確認されたが、ほとんどは種々異なった形状を呈しており、また、表面と内部の応力や拘束状態の違いによる影響等も考えられ、明確にはできなかった。理由は明確ではないが、実験的には多くの条件で1:2という結果が得られた。

表面クラックが原因となる破壊では、表面クラックはクリープひずみがある程度大きくなる寿命の約5割で発生し、クリープひずみの増加に伴って結晶粒界を内部に成長していく。このような表面クラックを表面からの観察により評価する場合、酸化膜のみを除去する研磨を行い最表面で観察すれば、計測値は縦断面からの計測値の約2倍となるため検出が容易となり、また、Fig.12に示したように、表面クラックの平均長さは寿命比 $t/tr$ とよく関連した変化を示して

おり、定量的な評価が可能であるといえる。

なお、筆者らは表面観察を行う場合に必要な金属組織現出のためのエッチングには、熟練を必要とする化学エッチングに代わり、簡便で再現性のよいマイクロスパッタリングによる方法が、非破壊的な表面観察法として適していることを明らかにしている<sup>11)</sup>。

## 4. 結言

材料中に生じるクリープ損傷組織を非破壊的に観察・評価することを目的として、材料表面からの観察による評価法について検討した。得られた結果をまとめると以下のごとくである。

(1)クリープ損傷組織を観察する場合、応力方向の面を観察する必要がある。それにより、結晶粒の変形程度やクリープポイドの生成挙動を明確に把握することができる。

(2)材料の長時間クリープ破壊に導くクリープポイドやその発生源となる $\sigma$ 相等の析出物は、650°C、10万時間程度までの試験材では表面を60 $\mu\text{m}$ 程度研磨すれば、応力方向の面(引張試験片の縦断面)の内部と同様に観察・計測できることがわかった。

(3)表面から粒界を通して内部に成長した表面クラックは、表面からの観察と縦断面の観察とでは形態が異なってみえるが、酸化膜のみを研削した最表面を観察すれば、 $t/tr$ が0.9までの範囲内でクラック長さは縦断面のほぼ2倍に計測されることがわかった。

(4)長時間使用によって材料内部に生じるクリープ損傷組織を表面からの観察で定量的に評価できる方法を見出した。この方法は、レプリカ法を用いた高温構造材料の非破壊的な余寿命予測法として役立つと思われる。

## 文 献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 田中秀雄, 村田正治, 新谷紀雄: 鉄と鋼, **78** (1992), 934.
- 4) 耐熱鋼の高温クリープおよびクリープ疲労損傷材のレプリカ法による非破壊的損傷量/寿命評価, 日本鉄鋼協会 特定基礎研究会 構造材料の信頼性評価技術部会高温強度WG編, (1991).
- 5) D.G.Morris and D.R.Harries: Met. Sci., **12** (1978), 542.
- 6) Jan Barcik: Metall. Trans. A, **14A** (1983), 635.
- 7) R.T.DeHoff and F.N.Rhines: Materials Science and Engineering Series, Quantitative Microscopy, (1968).
- 8) 田中秀雄, 村田正治, 阿部富士雄, 八木晃一: 鉄と鋼, **83** (1997), 72.
- 9) 岸本 哲, 新谷紀雄, 田中秀雄: 材料, **37** (1988), 289.
- 10) 田中秀雄, 久島秀昭, 村田正治, 新谷紀雄: ショットピーニング技術, (1992), 50.
- 11) 田中秀雄, 西川英一, 阿部富士雄, 八木晃一, 杉田利男: 鉄と鋼, **83** (1997), 263.