オーステナイト系ステンレス鋼火 SUS304J1HTB のクリープ劣化[†]

久布白 圭司* 塩田 佳紀* 野村 恭兵*

Creep Degradation for Austenitic Stainless steel in KA-SUS304J1HTB

by

Keiji KUBUSHIRO *, Yoshiki SHIODA* and Kyohei NOMURA *

The microstructures of the KA-SUS304J1HTB (ASME code: 2328) were investigated in order to clarify the reason for the onset of accelerating creep. Creep tests were conducted at 873 K for a stress range from 240 MPa to 300 MPa. Creep interrupted tests were also conducted at 873 K for a stress of 240 MPa. Creep deformation of the KA-SUS304J1HTB was divided into the following three regions: transient creep, minimum creep and accelerating creep. The creep life of the KA-SUS304J1HTB consisted mostly of accelerating creep, regardless of the stress conditions. The creep cracks initiated along the grain boundary due to accelerating creep and the number and length of the creep cracks increased in accordance with the creep time. In addition, the results of microstructure observations conducted using the electron channeling contrast image (ECCI) method indicated that dynamic recovery and sub-grain formation around the grain boundaries occurred during the accelerating creep region. On the other hand, dynamic recovery in the grain did not occur under this condition. Increments in the grain orientation spread (GOS) produced by creep were almost the same as those produced by high temperature tensile deformation, although the deformation mode was different. The values calculated using the GOS increased with the strain increasing linearly. However, the large misorientation area calculated by kernel average misorientation (KAM) was only localized near the grain boundaries under the creep condition.

Key words:

Creep damage, KA-SUS304J1HTB, SUPER304H, Creep crack, ECCI method, EBSD

1 緒 言

火 SUS304J1HTB (ASME code 2328) は、高温強度に優れたオーステナイト系ステンレス鋼¹⁾であり、ボイラチューブとして600℃級USCプラントに多数適用されている。この材料の特徴は微細 Cu 相の析出強化により、従来の SUS316HTB, SUS304HTB などのオーステナイト系ステンレス鋼に比べ高い許容応力を示すことである。これまで、従来のオーステナイト系ステンレス鋼のクリープ損傷過程²⁾⁶⁾については多数の報告があり、クリープボイドおよびき裂の発生による損傷、粒界に析出したシグマ相と母相の界面からクリープ破壊が生じることなどが報告されている。

ところで、火力発電ボイラでは長時間使用後に配管の寿命評価などを行うことが多いため、材料のクリープ破壊メカニズムを解明することは非常に重要と考えられる。しかしながら、火 SUS304J1HTB については、組織変化に関する研究⁷⁾⁹⁾、材料強度評価¹⁰⁾、高温腐食など¹¹⁾¹⁴⁾に関する研究は報告されているものの、そのクリープ劣化メカニズムについて言及した研究はほとんどない。そこで本研究では、火 SUS304J1HTB のクリープ特性を明らかにするとともに、その劣化メカニズムを明らかにすること

を目的とした。

2 実験方法

供試材は、火 SUS304J1HTB のチューブ材である。クリープ試験片は、平行部径φ6mm、評点間距離30mmに加工した。試験温度は650℃、応力は300~240MPaの4条件である。粒界き裂の発生が今回の試験範囲で最も顕著であった応力240MPaの試験については、クリープ劣化要因を明らかにするためクリープ中断試験も行った。クリープき裂の観察は、光学顕微鏡を用いた。観察用のサンプルは次のように準備した。まず、破断および中断した試験片を引張応力軸および供試チューブ材径方向平行断面となるよう切出し、表面をエメリー紙にて#2000まで湿式研磨した後、ダイヤモンド研磨およびアルミナ研磨にて鏡面に仕上げた。その後、塩化第二鉄溶液にてエッチングした。クリープひずみ分布については、SEM/EBSD法により得られた方位差により推定した。

EBSD測定には、湿式研磨およびダイヤモンド研磨により表面を鏡面に仕上げた後、酸化物研磨懸濁液OP-Sにて琢磨仕上げたサンプルを用いた。EBSD測定装置には、TSL社製EBSD検出器を用いた。EBSD測定条件は、加速電圧20kV、WD=15mmとし、測定ピッチ1μm、測定範

[†] 原稿受理 平成28年7月12日 Received July 21, 2016 ©2017 The Society of Materials Science, Japan

* 正会員 (株)IHI 基盤技術研究所 〒235-8501 横浜市磯子区新中原町, Research Laboratory, IHI Corporation, Isogo-ku, Yokohama 235-8501

図 200 μm ×400 μm である. 各サンプルの測定視野はそれぞれ 3 視野とし, 切出した平行部断面に対し応力軸と垂直方向を t 方向として 1/4 t , 1/2 t および 3/4 t の位置にて EBSD 測定を行った. EBSD 解析に用いたソフトウェアは, TSL 社製 OIM ver.7 である. 粒内の平均方位差の指標として, $\Delta\text{GOS}_{\text{Ave}}(\text{area})$ を用い, 粒内の方位差分布の評価には, KAM を用いた. それぞれの値の算出方法は, 「電子後方散乱回折 (EBSD) 法による材料評価のための結晶方位差測定標準」に従った¹⁵⁾. 中断材の析出物の観察には SEM 反射電子を用い, 含有元素の重さの違いにより析出物を推定した. また SEM-ECCI (Electron Channeling Contrast Imaging) 法により, サブグレイン組織の観察を実施した. ECCI 法とは, 電子チャネリングのコントラストにより, 材料中の欠陥, サブバウンダリーなどを観察する技術である. ECCI 法の観察条件は, 加速電圧 15kV, WD=3mm である.

3 実験結果および考察

3・1 クリープ試験結果

クリープ前の初期組織を Fig.1 に示す. 平均結晶粒径は約 60 μm であった. 未固溶の炭化物が管長手方向に沿って多数観察された. ビッカース硬さは, 167HV であった.

Fig.1 Initial microstructure of KA-SUS304J1HTB

650 $^{\circ}\text{C}$ におけるクリープ速度-時間曲線およびクリープ速度-クリープ寿命比曲線を Fig.2 および 3 に示す. いずれの応力においても, まず時間とともにクリープ速度が減少する遷移クリープが生じ, 最小クリープ速度を示した後, 加速クリープを示した. 加速クリープの開始は, 寿命の約 0.1 から 0.3 程度で生じ, 寿命の大半が加速クリープであった. 寿命に占める加速クリープの割合は, 低応力ほど小さかった. また, 応力が小さいほど最小クリープ速度は小さかった.

次に加速クリープ域での組織変化を明らかにするため, 650 $^{\circ}\text{C}$, 240MPa にてクリープ中断試験を実施した結果を Fig.4 に示す. 中断時間はそれぞれ 750h および 1103h であり, 全寿命に対し 0.47 および 0.70 である. 以降, 寿命比を用いて記述する. これら中断材についてミクロ組織を観察し, 加速の原因について調査した.

Fig.2 Creep rate - time curves of KA-SUS304J1HTB at 650 $^{\circ}\text{C}$ and the stress range from 300 to 240MPa

Fig.3 Creep rate - life time ratio curves of KA-SUS304J1HTB at 650 $^{\circ}\text{C}$ and the stress range from 300 to 240MPa

Fig.4 Creep rate - time curves of KA-SUS304J1HTB at 650 $^{\circ}\text{C}$, 240MPa

3・2 クリープ中断材のミクロ組織

650 $^{\circ}\text{C}$, 240MPa におけるクリープ中断後および破断後の光学顕微鏡組織を Fig.5 に示す. 光学顕微鏡で観察される範囲において, 寿命比 0.47 の中断材では, 微細なクリープき裂が試験片外表面(a)および試験片内部(b)に発生していた. 最大クリープき裂長さは約 100 μm であり, クリープき裂の数はわずかであった.

寿命比 0.70 の中断材では, 試験片外表面(c)および内部(d)でのクリープき裂長さは増加し, その数も増加していた. クリープ破断材では, 外表面(e)および内部(f)ではクリープき裂の数が著しく増加していた. 寿命比約 0.5 からクリープき裂が発生し, その長さおよび数が増加するこ

とは、これまでのオーステナイト系ステンレス鋼のクリープ損傷形態に関する報告と一致した¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。

Fig.5 Crack development with increasing creep time in KA-SUS304J1HTB at 650°C, 240MPa, (a) Surface of lifetime ratio 0.47 specimen, (b) center of lifetime ratio 0.47 specimen, (c) Surface of lifetime ratio 0.70 specimen, (d) center of lifetime ratio 0.70 specimen, (e) Surface of the ruptured specimen at 10mm away from rupture area, (f) center of the ruptured specimen at 10mm away from rupture area.

3・3 クリープ中断時の方位差分布

前項にて加速クリープ域では、クリープき裂が発生し、増加していた。そこで、加速クリープ域においてクリープき裂が発生する要因を検討するため、SEM/EBSD 法の結果より方位差マップを評価した。クリープ中断材の Kernel Average Misorientation (KAM)マップを Fig.6 に示す。併せて、同一サンプルにおいて 650°Cにて 5%の引張中断試験を実施したサンプルの KAM マップ¹⁹⁾も示す。KAM マップは、第 5 近接データにより方位差を計算し、方位差の大小により色分けを実施した。なお、Fig.6 に示す KAM マップの観察位置は、中断材では試験片長手断面の肉厚中央を、破断材では破断部から 10mm 以上離れた局所絞りが発生していない試験片長手断面の肉厚中央部である。方位差は青色が最も小さく、緑、黄、赤の順で大きい。なお、5%引張中断材(d)で確認される黒い点は、研磨時のピットなどによる測定不良領域である。クリープ負荷前(a)では測定視野のほとんどが青色を示し、方位差はほとんどなかった。寿命比 0.47、中断歪み 5.1%にて中断したサンプル(b)では、矢印に示す領域において、結晶粒界近傍の一部で黄緑を示し、結晶粒界近傍で方位差が大きかった。寿命比 0.70、中断歪み 5.9%にて中断したサンプルでは、ひずみの変化は(b)と比べわずか 0.8%にもかかわらず、結晶粒界近傍および粒界 3 重点において矢印にて示すように方位差が大きい領域が増加していた。なお、試験片の厚さ方向による差異は認められなかった。

Fig.6 KAM maps of interrupted and tensile deformed specimen, (a) before creep, (b) lifetime ratio 0.47, (c) lifetime ratio 0.70, (d) tensile strain of 5%

次に引張変形とクリープ変形の KAM マップの違いについて比較する。5%引張中断材(d)は 5.1%にて中断したクリープ中断材(b)とは若干異なり、結晶粒界のみならず粒内においても矢印に示す領域のように方位差が大きい領域が認められた。すなわち、5%引張中断材はクリープ中断材よりも結晶粒内全体にひずみが蓄積したと考えられる。一方、クリープ中断材では、結晶粒界近傍に方位差の大きな領域がより多いことから、クリープひずみは主に粒界近傍に蓄積したと考えられる。よって、粒界におけるクリープき裂の発生は、粒界近傍での高いひずみが要因であると考えられる。5%引張中断材と寿命比 0.47 の中断材の KAM の分布を比較したものを Fig.7 に示す。引張材およびクリープ材ともに、試験片の肉厚中央で取得した EBSD データより算出した KAM 値の分布である。変形モードの違いによらず、方位差の分布はほぼ同じであった。また、クリープ中断材 KAM の平均値は 0.978、5%

引張中断材の平均値は 1.02 とほぼ同じであった。この結果は、負荷モードによらず導入される方位差はほぼ同じであるが、クリープ中断材のほうがより粒界近傍に変形が集中していることを示唆している。そこで、クリープ中断材の結晶粒界近傍のマイクロ組織を詳細に観察するため、SEM/ECCI 法を用いて観察を実施した。

Fig.7 The difference of distributions of KAM value under creep and tensile deformation mode.

寿命比 0.70 のクリープ中断材のクラック近傍の反射電子像を Fig.8(a)に示す。写真中央の粒界に微細なクリープき裂が発生しており、クラック周りおよび粒内には多くのチャネリングコントラストが発生していた。また、き裂が発生していない粒界では、いくつかの炭化物が観察されるとともに、炭化物の周りにサブグレイン組織が観察された。次にき裂近傍を拡大した写真を Fig.8 (b)に示す。結晶粒内の白い微細な粒子は炭窒化物もしくは Cu 相、非常に微細な黒い粒子は Cr 炭化物であると推察される¹⁾。また結晶粒内には、多数の転位が観察された。一方、結晶粒界には、約 100nm 程度の回復サブグレイン組織が形成されていた。また一部転位セルも形成されていた。サブグレインの中には、転位は観察されなかった。以上より、結晶粒内は微細な炭化物および Cu 相により析出強化されているが、粒界近傍では動的回復およびサブグレインの形成が優先的に生じていた。これらの形成が結晶粒界近傍の転位密度を低下させ、結晶粒界近傍においてクリープ変形が優先的に生じたと考えられる。また、KAM マップで示した粒界近傍の方位差は、このサブバウンダリーの形成によるものと考えられる。

Fig.8 Back scatter electron images of lifetime ratio 0.70 specimen .
(a) the creep crack and channeling contrast, (b) precipitates and sub grains feature.

3・4 SEM/EBSD 法によるクリープひずみ評価

これまでオーステナイト系ステンレス鋼について、SEM/EBSD 法によるクリープひずみおよびクリープ寿命を定量化する手法が多数報告されている²⁰⁾⁻²³⁾。そこで火 SUS304J1HTB についても、同様に方位差パラメータとひずみの関係を検討した。火 SUS304J1HTB について、GOSave(area)とひずみの関係を Fig.9 に示す。クリープ試験材の結果は、破断材および加速域における中断材である。併せて 650℃における高温引張試験の結果¹⁹⁾も示す。クリープ中断材および破断材のひずみにおける GOSave(area)の変化は、引張中断材のひずみにおける GOSave(area)の変化とほぼ一致する。著者ら²³⁾は SUS316 について方位差パラメータとひずみの関係は、遷移クリープ域、定常クリープ域、加速クリープ域によって傾きが異なることを明らかにし、加速クリープ以降では、歪みと方位差の関係は直線関係が成り立たないことを明らかにしている。またこの要因として、結晶粒内の回復の違いによるものと結論付けた。一方、火 SUS304J1HTB において高温引張およびクリープ中断材ともに同様の傾きを示したのは、Fig.8 (b)に示す微細な炭化物および Cu 相の析出強化により粒内の回復が抑制され、粒界近傍のわ

ずかな領域のみで回復が生じ破壊に至ったためであると考えられる。今後、異なるクリープ条件についても、同様の変化が生じるか明らかにする必要があるが、火 SUS304J1HTB のクリープひずみ評価手法として SEM/EBSD 法の方位差パラメータは、期待できるパラメータであるといえる。

Fig.9 The relationship between interrupted strain and $GOS_{ave}(area)$ under creep and tensile deformation mode.

4 結 言

オーステナイト系ステンレス鋼火 SUS304J1HTB について、クリープ特性およびクリープ劣化メカニズムについて検討し、以下の結論を得た。

650°Cにおけるクリープ特性は、遷移クリープ、最小クリープ速度および加速クリープの3つの領域に分けられる。加速クリープは寿命の約0.1から0.3程度で生じ、寿命の大半が加速クリープであった。

光学顕微鏡観察によるミクロおよびクリープき裂の観察の結果、寿命の0.47からクリープき裂が発生し、増加していきことを明らかにした。

EBSD法およびECCI法による結果より、このクリープき裂は、粒内では析出強化により変形が抑制されるが、粒界近傍において優先的に動的回復およびサブグレインが形成されるため生じるためと推察した。

$GOS_{ave}(area)$ とひずみの関係は、加速クリープ域においても、引張試験結果と同様に良い相関関係をもつことを明らかにした。

参 考 文 献

- 1) H. Semba, Y. Sawaragi, K. Ogawa, A. Natori and T. Kan, "Development of "SUPER304H" austenitic stainless steel tubes with high temperature strength for USC boilers", *Materia Japan*, Vol.41, No.2, pp.120-122 (2002).
- 2) M. Sukegawa, M. Shiga, C. Asano, Y. Tobita and S. Kirihaara, "Fundamental study on non-destructive detection of creep damage for 18Cr-Ni(SUS 304) steel", *Journal of Materials Science, Japan*, Vol.34, No.387, pp.1478-1482 (1985).

- 3) L. B. Niu, A. Katsuta, M. Kobayashi and H. Takaku, "Initiation and growth behavior of creep voids in an austenitic steel with high ductility under multi-axial stresses", *ISIJ International*, Vol.43, No.2, pp. 251-255 (2003).
- 4) NRIM/Metallographic Atlas/No.M-1/1999.
- 5) H. Tanaka, M. Murata, F. Abe and K. Yagi, "Effects of grain boundary precipitates on long-term creep rupture properties of SUS347H steel", *Tetu-to-Hagane*, Vol.83, No.1, pp.72-77 (1997).
- 6) H. Tanaka, M. Murata, F. Abe and K. Yagi and T. Sugita, "Evaluation of creep-damaged microstructure in austenitic stainless steels by surface observations", *Tetu-to-Hagane*, Vol.84, No.4, pp.61-66 (1998).
- 7) C. Y. Chi, H. Y. Yu, J. X. Dong, W. Q. Liu, S. C. Cheng, Z. D. Liu and X. S. Xie, "The precipitation strengthening behavior of Cu-rich phase in Nb contained advanced Fe-Cr-Ni type austenitic heat resistant steel for USC power plant application", *Chinese Materials Research Society*, Vol.22, No.3, pp.175-185 (2012).
- 8) S. P. Tan, Z. H. Wang, S. C. Cheng, Z. D. Liu, J. C. Han and W. T. Fu, "Effect of Cu content on aging precipitation behaviors of Cu-rich phase in Fe-Cr-Ni alloy", *Journal of Iron and Steel Research International*, Vol.17, No.5, pp.63-68 (2010).
- 9) D. B. Park, S. M. Hong, K. H. Lee, M. Y. Huh, J. Y. Suh, S. C. Lee and W. S. Jung, "High-temperature creep behavior and microstructural evolution of an 18Cr-9Ni-3Cu-Nb-VN austenitic stainless steel", *Materials Characterization*, Vol.93, pp.52-61 (2014).
- 10) K. Kubushiro, K. Nomura, S. Takahashi and T. Tanoue, "Effect of initial plastic strain on stress relaxation behavior in austenitic steels", *Proceedings of the 12th Inter. Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and structures* (2012).
- 11) P. Viklund, A. Hjornhede, P. Henderson, A. Stalenheim and R. Pettersson, "Corrosion of superheater materials in a waste-to-energy plant", *Fuel Processing Technology*, Vol.105, pp.106-112 (2013).
- 12) I. T. Hong and C. H. Koo, "Antibacterial properties, corrosion resistance and mechanical properties of Cu-modified SUS 304 stainless steel", *Material Science and Engineering A*, Vol.393, pp.213-222 (2005).
- 13) R. Viswanathan, J. Sarver and J. M. Tanzosh, "Boiler materials for ultra-supercritical coal power plants-steamside oxidation", *ASM International*, Vol.15, No.2, pp.255-274 (2006).
- 14) B. Prabha, P. Sundaramoorthy, S. Suresh, S. Manimozhi and B. Ravishankar, "Studies on stress corrosion cracking of super 304H austenitic stainless steel" *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol.18, pp.1294-1299 (2009).
- 15) "Standard for misorientation analysis by electron backscatter diffraction (EBSD) for material characterization" *The Society of Materials Science, Japan*, (2016)
- 16) N. Shinya, J. Kyono, H. Tanaka, M. Murata and S. Yokoi, "Creep rupture properties and creep fracture

- mechanism maps for type 304 stainless steel” Tetu-to-Hagane, Vol.69, No.4, pp.1668-1675 (1983).
- 17) N. Shinya, H. Tanaka, M. Murata, M. Kaise and S. Yokoi, “Creep fracture mechanism maps based on creep rupture tests up to about 100000 h for type 316 stainless steel”, Tetu-to-Hagane, Vol.71, No.1, pp.114-120 (1983).
- 18) H. Tanaka, N. Shinya and M. Murata, “Creep fracture modes at high temperature in SUS321H”, Tetu-to-Hagane, Vol.78, No.1, pp.90-96 (1992).
- 19) K. Nomura, K. Kubushiro, Y. Sakakibara, S. Takahashi and H. Yoshizawa, “Effect of grain size on plastic strain analysis by EBSD for austenitic stainless steels with tensile strain at 650°C”, Journal of the Society of Materials Science Japan, Vol.61, pp.371-376 (2012).
- 20) C. Fukuoka, K. Morishima, H. Yoshizawa and K. Mino, “Misorientation development in grains of tensile strained and crept 2.25%Cr-1%Mo steel”, Scripta Materialia, Vol.46, pp.61-66 (2002).
- 21) R. Yoda, T. Yokomaku and N. Tsuji, “Plastic deformation and creep damage evaluations of type 316 austenitic stainless steels by EBSD”, Materials Characterization, Vol.61, pp.913-932 (2010).
- 22) K. Fujiyama, Y. Mizuguchi, Y. Taniguchi and H. Kimachi, “EBSD analysis of creep damage process in SUS304HTB steel”, Journal of Materials Science, Japan, Vol.62, No.5, pp.305-310 (2013).
- 23) K. Kubushiro, Y. Sakakibara and T. Ohtani, “Creep strain analysis of austenitic stainless steel by SEM/EBSD”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.64, No.2, pp.106-112 (2015).