オーステナイトステンレス鋼に生成する クリープキャビティの自己修復†

京 野 純 郎* 新 谷 紀 雄*

Self-Healing of Creep Cavities Formed in Austenitic Stainless Steel

by

Junro KYONO* and Norio SHINYA*

In austenitic stainless steels creep cavities nucleate at grain boundaries by long time use at high temperatures. These creep cavities grow along grain boundaries, form grain boundary cracks by linking up each other, and cause premature and low ductility fracture. Therefore long time creep rupture life and ductilities chiefly depend upon the behavior of nucleation and growth of creep cavities. If the growth of creep cavities could be suppressed, creep rupture life and ductilities should be improved remarkably. The present work is intended to propose a self-healing process for the cavitation by utilization of thin filmy precipitation at creep cavity surface and improve the creep rupture properties by the self-healing process. In ordinary austenitic stainless steels, sulfur is contained as impurity and segregates to creep cavity surface because of its high surface activity. It is thought that a stable compound can precipitate at creep cavity surface if the sulfur is completely removed. Therefore in order to remove sulfur completely and precipitate a stable compound at creep cavity surface, a modified 304 stainless steel added with cerium, titanium, boron and nitrogen was laboratory-melted. The modified steel showed high rupture strength and high rupture ductilities, and it was confirmed that boronitride precipitates at creep cavity surface in the steel. It was thought that the boronitride at creep cavity surface suppresses the creep cavity growth and improves creep rupture properties by the self-healing effect on creep cavities.

Key words: Austenitic stainless steel, Creep cavity, Boronitride precipitates, Self-healing

1 緒 言

比較的強度の高い耐熱鋼の長時間クリープによる破壊の多くは、粒界に生成するクリープキャビティの成長による粒界破壊^{1)~3)}である。クリープキャビティにより粒界破壊が生じる温度および応力領域になると、より短時間側の粒内破壊領域の応力-破断時間曲線に比べ、その傾きが大きくなる。そのため、粒界破壊領域の破断寿命は、粒内破壊領域のデータによる単純な外挿値よりも短時間側にシフトし、また、これに伴って破断延性も著しく低下する。^{1)~3)}従って、耐熱鋼の長時間クリープ破断性質はクリープキャビティ生成挙動に大きく影響される。クリープキャビティはクリープ中に粒界の析出物界面等の応力が集中する所に発生し、応力に対して主として垂直方向の粒界に沿って成長し、クリープキャビティ同士が連結して粒界クラックを形成し、遂には寿命の短い低延性の破壊を生じる。このクリープキャビティがクラックを形成する前の段階で修復的な処理を行えば、クリープ破断寿命を延伸させることができると考えられる。そこで著者らは、クリープキャビティの焼結処理による寿命延伸効果を調べた。^{4), 5)}しかし、クリープキャビティ焼結には圧縮ひずみが必要で、使用状態での加熱処理だけでは、小さいクリープキャビティは焼結されてもある程

度成長したクリープキャビティは焼結せず、結局クリープキャビティによる破壊は防止できず、寿命延伸効果はあまり大きくないことが分かった。本研究では、これまで試みられていなかった新しい方法、すなわち、クリープキャビティ表面へ安定な化合物を析出させ、安定な化合物でクリープキャビティ表面を被覆し、クリープキャビティの成長を凍結させる方法を試みた。このことにより、クリープ破断寿命や延性は著しく向上することが期待される。クリープキャビティ表面には通常はSが偏析することが知られている。^{6)~9)}このSを徹底的に除き、Sに代わって偏析し、かつ化合物のBNを析出するBとNを添加した鋼を溶製した。この鋼のクリープ中に生成するクリープキャビティ表面へのBN析出とそのクリープキャビティの成長やクリープ破断性質への影響について調べた。

2 クリープキャビティの自己修復

Stulen ら¹⁰⁾はBとNを含むオーステナイトステンレス鋼を真空中で加熱すると、その表面にBNが析出することをみだし、吉原ら^{11)~14)}は、表面のかなりの部分をBNで被覆することに成功している。クリープキャビティの内空間は低真空状態で、クリープキャビティ表面は清浄に保たれていると考えられる。従って、クリープ

† 原稿受理 平成 14 年 9 月 25 日 Received Sep. 25, 2002

* 正 会 員 物質・材料研究機構 (NIMS) 材料研究所 〒305-0047 つくば市千現, Materials Eng. Lab., National Inst. for Materials Sci., Sengen, Tsukuba, 305-0047

キャビティ表面にもクリープ試験中に Fig. 1 に示すように BN を析出させることが可能であろう。クリープキャビティは微小で数多く生成するから、B や N の拡散パスは短く、B や N は微量でも効果的に析出すると考えられるから、クリープキャビティ表面を BN で覆うことは容易であろう。

クリープキャビティの成長には、Fig. 2 に示すように、粒界拡散とクリープキャビティ表面の表面拡散とが関与しており、より拡散速度の遅い方が主として成長を律速する。BN の融点は 3000℃ とされ、オーステナイトステンレス鋼が通常使用される温度域では極めて安定であると考えられ、また表面に析出する BN は六方晶の結晶構造 (hBN) を持ち、表面法線方向に C 軸が平行になるように配向性をもって結晶成長する^{15), 16)} ので被覆膜としても安定である。オーステナイトステンレス鋼が通常使用される温度域は 600 ~ 800℃ であるので、BN の表面拡散は極めて遅いと考えられ、クリープキャビティ表面に BN が析出し、被覆することになれば、その成長はほとんど止まると考えられる。

クリープキャビティへの BN の析出は、オーステナイトステンレス鋼の使用温度域で生じるので、使用中にクリープキャビティが次々生成しても、すぐその表面に BN が析出し、キャビティの表面拡散を抑制する。その結果 BN 析出はクリープキャビティの成長を止め、破壊につながる粒界クラックへの進展を防ぐから、クリープキャビティの自己修復効果があると考えられる。

3 実験方法

3.1 供試材

供試材として、Table I に示す 2 鋼種を各 7kg 溶製し、

Fig. 1. Precipitation of BN at creep cavity surface.

Fig. 2. Controlling process for creep cavity growth.

Table I. Chemical compositions of steels used (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	B	N	Ti	Ce
304	0.082	0.49	1.62	0.021	0.009	10.05	19.07	—	0.0072	—	—
304BNTi	0.096	0.50	1.52	0.020	0.002	10.07	19.16	0.070	0.0635	0.33	0.008

20mmφ の丸棒に圧延し、実験に用いた。表中の 304 鋼は、高温用ステンレス鋼の SUS304H と同等であり、比較材として用いた。クリープキャビティ表面への BN 析出を意図した 304BNTi 鋼は、B と N を約 0.07% 添加し、S を除くため、Ce^{17), 18)} を添加し、さらに固溶している S を除くため、Ti^{19)~22)} を約 0.3% 添加している。

固溶処理温度は、結晶粒の大きさが 304 鋼および 304 BNTi 鋼ともほぼ同じ大きさになるように考慮して、304 鋼は 1130℃ で、304BNTi 鋼は 1180℃ で行った。結晶粒径は、304 鋼は Gs : 5.5、304BNTi 鋼は Gs : 5 であった。

3.2 引張試験による模擬クリープキャビティの導入

短時間でクリープキャビティ状のものを得て、その表面への BN 析出の有無を試行的に調べる目的で、室温引張試験により、模擬的なクリープキャビティを生成させた。304BNTi 鋼から採取した引張試験片を通常の方法 (1mm/min) で引張り、試験片にネッキングが生じて荷重が低下した段階で引張試験を停止した。引張歪みは 75%、ネッキング部の最大絞りは 64% であった。引張試験片からネッキング部を中央に含む試料を採取した。ネッキング部には、析出物等を核としたキャビティが生成しており、これを模擬クリープキャビティとして用いた。試料を BN 析出を意図して、750℃ で 120h の加熱を行い、その後オージェ電子分光分析装置 (SAM660) によりキャビティ表面の元素分析を以下のようにして行った。試料を分析装置内で液体窒素温度域まで冷却し、その温度で試料を衝撃破壊させた。破面上に露出した模擬クリープキャビティにビームを当て、オージェスペクトルを得た。

3.3 クリープ破断試験とオージェ電子分光分析

304 および 304BNTi 鋼について、750℃、18 ~ 98MPa の条件でクリープ破断試験を行った。応力、63MPa の条件については、クリープ破断寿命比が約 0.7 および 0.85 の所でクリープ試験を中断し、クリープ中断試験片を得た。試験片から採取した試料について走査電顕によるクリープキャビティ等の観察および低温衝撃破壊させた破面上のクリープキャビティ表面の査型オージェ電子分光分析装置による元素分析等を行った。

4 実験結果

4.1 模擬クリープキャビティ表面の元素分析

304BNTi 鋼のネッキングが生じている引張試験片には、Fig. 3 に示すキャビティが生じていた。このキャビティ

Fig. 3. Cavities formed at neeked part in tensile tested specimen of 304BNTi steel.

は粒内に生じ、大きさは幅が約 $10\mu\text{m}$ 、長さが約 $30\mu\text{m}$ と大きく細長い。粒界上に生成する微小なクリープキャビティとは、やや性格がことなるが、BN が鋼中に多数分布する微小な真空のキャビティ表面へ析出するかどうか等を調べる模擬クリープキャビティとして用いるには問題ないと考えられた。

ネッキング部を含む試料を BN 析出のための加熱処理を行い、オージェ電子分光分析装置内で低温破壊させた破面上には Fig. 4 に示すようにキャビティが露出していた。この露出したキャビティ表面に電子ビームを当て、発生するオージェ電子による元素分析を行った。Fig. 5 がそのスペクトラムである。B と N のシャープなピークがみられる。この B と N のピーク比および形状は、Stulen ら¹⁰⁾や土佐ら¹⁴⁾によって報告された BN のそれらともほぼ一致していることから、キャビティ表面に偏析した B と N は BN を形成しているといえる。

4・2 クリープ破断試験およびクリープキャビティ表面の元素分析

(1) クリープ破断試験結果

供試材 2 鋼種の 750°C におけるクリープ破断試験結果を Fig. 6 に示す。304BNTi 鋼は 304 鋼に比べ、クリープ破断強度がはるかに高い。また長時間側になると 304 鋼の応力-破断時間曲線の傾きが大きくなり、強度の低下が大きくなるのに対し、304BNTi 鋼の傾きは同じで、強度の大きな低下は生じていない。このため、304BNTi 鋼は 304 鋼に比べ、 750°C 、100h 強度が約 1.6 倍増しであったのが、10 万 h 近い長時間になると約 3.2 倍もの高い強度を示す。クリープ破断伸びおよび絞りも同様で、304 鋼の伸びおよび絞りは長時間側で著しく低下するの

Fig. 4. Cavities on fractured surface of tensile tested specimen of 304BNTi steel.

Fig. 5. Auger spectrum obtained from surface of creep cavity in tensile tested specimen of 304BNTi steel.

Fig. 6. Creep rupture properties of 304 and 304BNTi steels.

に対し、304BNTi 鋼の伸びはほとんど変化せず、50% もの高い水準にあり、また絞りも若干減少する程度で、やはり 50% の高い水準にある。通常破断強度を高めると破断伸びおよび絞りは著しく低下するが、304BNTi 鋼は強度を著しく高めたにも係わらず、伸びおよび絞りは増大している。これはクリープ破断性質としては特異な現象といえる。

750°C 、63MPa の条件でクリープ破断した試験片および中断した試験片の縦割り断面の走査電顕写真を Fig. 7 に示す。クリープ破断試験片については、破面から十分離れた一様伸び部分を観察している。2 鋼種ともクリープキャビティが観察されるが、304 鋼では寿命比 (t/tr) が 0.71 の試験時間、238h でクリープキャビティ生成が確認され、 $t/\text{tr} = 0.87$ では大きく成長し、破断試験片には粗大な粒界クラックとなっているのが観察される。304BNTi 鋼では、 $t/\text{tr} = 0.68$ の 8 150h では、ほとんどクリープキャビティは観察されず、 $t/\text{tr} = 0.86$ の 10 200h で観察され始め、破断試験片においても、独立したクリープキャビティに留まっている。304BNTi 鋼の 750°C 、63MPa の試験条件での破断寿命は 11 900h で 304 鋼の破断時間 333h の約 40 倍の寿命があることをさらに考慮すると、304BNTi 鋼のクリープキャビティ生成とクリープキャビティによる破壊は効果的に抑制されているといえる。

(2) クリープキャビティ表面の元素分析

Fig. 8 は、クリープ中断試験片から得た試料をオージェ電子分光分析装置内で破壊させた破面の走査電顕写真を示す。304 鋼では粒界破面が得られ、比較的明瞭で、大きなクリープキャビティが多数みられた。それに対して、304BNTi 鋼では、クリープキャビティが少なく、小さい上に衝撃破断時に大きく変形し、その衝撃破断により生じた破面は、大部分が粒内破壊であることから、クリープキャビティをみつけだすのが容易ではなかった。

Fig. 9 にクリープキャビティ表面から得られたオージェ電子スペクトルの一例を示す。304 鋼ではピーク高さの

Fig. 7. Creep cavities observed in specimens crept at 750°C and 63MPa.

Fig. 8. Creep cavities on fractured surfaces of specimens crept at 750°C and 63MPa for 290h ($t/tr = 0.87$); 304 and for 10 200h ($t/tr = 0.86$); 304BNTi.

高いSのピークがみられ、304BNTi鋼にはSのピークはなく、代わりにBとNのピークがみられた。Fig. 5に示した模擬クリープキャビティのオージェ電子スペクトルに比べるとBとNともピーク高さははるかに低いが、BとNのピーク形状はStulenら¹⁰⁾や土佐ら¹⁴⁾によって報告されたBNのスペクトル形状と類似であり、また模擬クリープキャビティのものと同様であるので、クリープキャビティ表面に偏析したBとNは化合物のBNを形成していると考えられる。模擬クリープキャビティのデータに比べて、BとNのピークが低いのは、クリープキャビティが小さいこと、衝撃破壊時にクリープキャビティが変形してしまったこと、測定に手間取り試料の汚染が進んでしまったことなどが考えられる。Oのピークが高くでているのは汚染の影響であろう。

5 考 察

5・1 模擬クリープキャビティへのBN析出

Stulenら¹⁰⁾はNを0.27%含んだオーステナイトステンレス鋼を真空中で700°C×1hの加熱を行い、表面にBNが析出するのを確認している。吉原および新居ら^{11)~13)}はオーステナイトステンレス鋼へのBNコーティングを目的とし、妨害元素であるSをCe添加により硫化物として固定し、727°Cの真空加熱により、表面を75%以上

Fig. 9. Auger spectra from creep cavities on fractured surface of specimens crept at 750°C and 63MPa of 304 and 304BNTi steels.

覆うBNの析出に成功している。クリープキャビティの内空間は真空に近い状態であるからBおよびNを添加し、Sを除けば外表面と同様にクリープ中にクリープキャビティ表面にBNが析出するはずである。このような考えのもとに、まず、比較的短時間で簡単に得られる室温引張試験片のネッキング部のキャビティ (Fig. 3) を利用して、BN析出の確認を行った。

試料は、CeにさらにTiを加えて、Sの除去をより徹底して行った。クリープキャビティは多数生成し、クリープキャビティ間の相互間隔は短く、クリープキャビティ表面への拡散パスも短い。またSは極めて表面活性が高く、^{11)~13)}Sは容易にクリープキャビティ表面に偏析すると考えられたためである。TiはTiS、Ti₂SおよびTi₄C₂S₂の硫化物を形成し、固溶して表面に偏析するSを固定化する。

模擬クリープキャビティ表面へBN析出させるための処理の750°C×120hは、Stulenら¹⁰⁾の表面析出処理に比べ、温度も保持時間も十分である。引張試験により模

擬クリープキャビティ表面には Fig. 5 に示すように B と N の高いピークが見事に得られており、この B と N のスペクトル形状から偏析した B と N は BN を形成していると考えられた。他の元素の高いピークがみられないことから、このキャビティ表面は BN によりほぼ覆われていると考えられる。従って、クリープキャビティもクリープ試験中にその表面に BN が析出し、BN で被覆されるものと期待される。

5・2 クリープキャビティ表面への BN 析出

比較のため用いた 304 鋼のクリープキャビティには、Fig. 9 に示すように S が偏析していた。S のクリープキャビティへの偏析はクリープキャビティの表面エネルギーを約 1/2 にし、²³⁾クリープキャビティの核生成を容易にする。^{24), 25)}Ce と Ti 添加により S を除き、B と N を加えた 304BNTi 鋼では、S の偏析はみられず、B と N のピークがみられた (Fig. 9)。ただし、クリープキャビティが小さいことや衝撃破壊時の変形や汚染などの影響で模擬クリープキャビティに比べて B と N のピークが低く、O や C などのピークがみられる。容易に粒界破面が得られるなどの条件がよければ、模擬クリープキャビティで得られたのと同様なシャープな B と N のピークが得られると考えられる。そうであるならば、304BNTi 鋼のクリープキャビティの表面は BN で覆われ、クリープキャビティの成長が凍結されていることが結果として期待される。クリープキャビティの成長は Fig. 2 に示したように、粒界拡散とクリープキャビティ表面の表面拡散とが係わり、大雑把に言えば、遅い方の拡散速度がクリープキャビティの成長速度を律速するといえる。

BN の表面拡散速度のデータはないが、BN の融点が 3000℃で S の融点が 112.8℃であることを考えると、BN が析出しているクリープキャビティ表面の拡散速度は、S が偏析している表面に比べ、桁違いに遅いことは確かであろう。表面拡散速度が粒界拡散速度より遅くなると、クリープキャビティの形状は扁平したレンズ状になり、逆の場合は厚みのあるレンズ状や球状になる^{26), 27)}と考えられている。しかし、304BNTi 鋼に観察された破断時の影響を受けていないクリープ中断試験片中のクリープキャビティ (Fig. 7) は、粒界に沿って長く伸びた扁平したレンズ状やクラック状でなく、クリープキャビティ発生時の粒界上の析出物界面に沿った形状や円状あるいは球状である。このことはクリープキャビティ表面に形成した BN がクリープキャビティ表面の表面拡散を効果的に抑制し、その結果クリープキャビティの成長や成長に伴う形状変化を抑えていると考えられる。このクリープキャビティ成長の凍結効果が、304BNTi 鋼の粒界破壊を防ぎ、粒内破壊による高いクリープ破断延性と長時間のクリープ破断寿命をもたらしているのであろう。

5・3 BN 析出によるクリープ破断特性の向上

Fig. 10 は 304BNTi 鋼のクリープ破断強度、破断伸びおよび絞りりと高温用オーステナイトステンレス鋼である SUS304HTB²⁸⁾鋼および SUS321HTB²⁹⁾鋼のクリープ破断データとを比較して示したものである。2 鋼種のクリープ

Fig. 10. Comparison of 304BNTi steel and conventional 18-8 based austenitic stainless steels for high temperature use on creep rupture properties.

破断データのプロットは、物質・材料研究機構のクリープデータシートから求めた。304BNTi 鋼は SUS304HTB 鋼および SUS321HTB 鋼よりもクリープ破断強度が高く、特に長時間側での強度が一層高くなっている。破断伸び、絞りの長時間側での大きさは格段と大きく、極端に高い。304BNTi 鋼は長時間側での高い破断強度と高い破断延性を併せもっている優れた耐熱材料といえる。この特性はクリープキャビティの成長が凍結され、粒界破壊が阻止され、第 2 期および第 3 期クリープ域が長い粒内破壊となったことによる。クリープキャビティ表面への BN の析出はクリープ域での使用中に生じ、クリープキャビティが発生すれば、必然的に生じる現象であり、この効果は一種の自己修復効果といえる。

6 結 言

オーステナイトステンレス鋼の真空加熱により、表面に安定な化合物を析出することが知られている。この知見をクリープキャビティ表面への析出に応用し、オーステナイトステンレス鋼のクリープ破断特性の向上をもたらす試みを行い、次のような結果が得られた。

(1) クリープキャビティ表面に高温で安定な化合物である BN を析出させることが可能であること、またこの BN の析出はクリープキャビティの成長を凍結する効果があることを予測し、そのメカニズムを示した。

(2) クリープキャビティ表面への BN 析出の妨害元素である S を除くため、硫化物形成元素である Ce と Ti を添加し、さらに B と N を添加したクリープキャビティ表面 BN 析出型 304BNTi 鋼を提案し、溶製した。

(3) 引張試験により 304BNTi 鋼中に模擬クリープキャビティを生成させ、その後 750℃ × 120h 加熱により、模擬クリープキャビティ表面に BN が析出し、キャビティ表面を覆うことを確認した。

(4) クリープ試験により 304BNTi 鋼中に生成したクリープキャビティ表面には BN が析出しており、この BN 析出がクリープキャビティの成長を凍結していると考えられた。

(5) 304BNTi 鋼のクリープ破断データは, SUS304 HTB および SUS321HTB と比べ, クリープ破断強度およびクリープ破断延性とも格段に高く, 極めて優れた耐熱鋼であることを確認した.

本研究におけるオージェ電子分光分析装置による実験および得られたデータの解析にご指導, ご協力下さいました物質・材料研究機構の吉原一紘博士, 土佐正弘博士, ならびに吉武道子博士に深く感謝致します.

参 考 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**, 1668 (1983).
- 2) 新谷紀雄, 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 横井 信, 鉄と鋼, **71**, 114 (1985).
- 3) 新谷紀雄, 日本金属学会報, **26**, 801 (1987).
- 4) 村田正治, 田中秀雄, 新谷紀雄, 堀内 良, 材料, **39**, 489 (1990).
- 5) 京野純郎, 新谷紀雄, 九島秀昭, 堀内 良, 鉄と鋼, **79**, 604 (1993).
- 6) U. Franzoni, H. Goretzki and S. Surlese, Scr. Metall, **15**, 743 (1981).
- 7) C. L. White, R. A. Padgett and R. W. Swindeman, Scr. Metall., **15**, 777 (1981).
- 8) R. W. Swindeman, V. K. Sikka and R. L. Klueh, Metall. Trans. A, **14A**, 581 (1983).
- 9) C. L. White, J. H. Schneibel and R. A. Radgett, Metall. Trans. A, **14A**, 595 (1983).
- 10) R. H. Stulen and R. Bastasz, J. Vac. Sci. Technol., **16**, 940 (1979).
- 11) K. Yoshihara, M. Tosa and K. Nii, J. Vac. Sci. Technol. A, **3**, 1804 (1985).
- 12) K. Nii and K. Yoshihara, J. Mater. Eng., **9**, 41 (1987).
- 13) 土佐正弘, 板倉明子, 吉原一紘, 日本金属学会会報, **32**, 775 (1993).
- 14) 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, **33**, 520 (1990).
- 15) 藤田大介, 田中彰博, 本間禎一, 真空, **29**, 360 (1986).
- 16) 藤田大介, 潘 俊徳, 本間禎一, 高頭竜雄, 雀部 実, 真空, **32**, 131 (1989).
- 17) 船越督己, 田中智夫, 上田修三, 石川正明, 腰塚典明, 小林邦彦, 鉄と鋼, **63**, 303 (1977).
- 18) F. Cosandey, D. Li, F. Sczerzenie and J. K. Tien, Metall. Trans. A, **14A**, 611 (1983).
- 19) E. E. Bloom, J. M. Leitnaker and J. O. Stiegler, Nucl. Techno., **31**, 232 (1976).
- 20) W. J. Liu, S. Yue and J. J. Jonas, Metall. Trans. A, **20A**, 1907 (1989).
- 21) M. Prikryl, Y. P. Lin and S. V. Subramanian, Scr. Metall., **24**, 375 (1990).
- 22) M. Hua, C. I. Garcia and A. J. DeArdo, Scr. Metall., **28**, 973 (1993).
- 23) M. P. Seah, Surf. Sci., **53**, 168 (1975).
- 24) M. H. Yoo and H. Trainkaus, Metall. Trans. A, **14A**, 547 (1983).
- 25) W. D. Nix, K. S. Yu and J. S. Wang, Metall. Trans. A, **14A**, 563 (1983).
- 26) R. Raj and M. F. Ashby, Acta Met., **23**, 653 (1975).
- 27) 堀内 良, 大塚正久, 日本金属学会会報, **22**, 293 (1983).
- 28) NRIM CREEP DATA SHEET No.4B, 18Cr-8Ni (tube), (1986).
- 29) NRIM CREEP DATA SHEET No.5B, 18Cr-10Ni-Ti (tube), (1987).