

討27 ステンレス鋼における不純物元素の粒界偏析の粒界腐食 および粒界応力腐食割れに及ぼす影響

新日本製鐵(株)八幡技研 ○ 阿部征三郎 第二技研 水沼武久
第一技研 小島政雄 中研本部 榊原 健

1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食特性に及ぼす不純物元素の影響を検討した研究としては、1960年代における米国GE社のArmijoらの報告^{1) 2)}が最も注目される。Armijoらは、P、Siの粒界偏析が粒界腐食を促進することを報告しているが、偏析元素の定量分析は行われておらず、新しい粒界成分分析法の開発が待たれていた。一方、不純物元素の粒界偏析が粒界腐食を促進するとすれば、当然それは粒界応力腐食割れも促進することが予想されるが、この分野の報告は、BWRのステンレス鋼配管系における応力腐食割れに関する研究が開始された以降であると考えられる。

フェライト系ステンレス鋼における不純物元素の粒界偏析の腐食特性に対する影響については、本鋼の使用環境が大気中等オーステナイト系ステンレス鋼のそれのごとく苛酷でないこともあり、著者の知る限りでは注目されるような報告は見当たらないように思われる。

本報告は、オーステナイト系ステンレス鋼についてはその多くは既発表^{3) 4)}であるが、Pの粒界偏析が粒界腐食と粒界応力腐食割れに及ぼす影響を検討した結果とともに、フェライト系ステンレス鋼についてはPの粒界偏析が粒界腐食を著しく促進することを観察し、その粒界腐食促進機構についても検討を加えた結果をまとめたものである。

2. 実験方法

オーステナイト系およびフェライト系ステンレス鋼のいずれについても不純物元素の粒界偏析の影響を検討するのに際し、鋼中Cは熱処理中あるいは熱処理後の冷却中において粒界クロム炭化物として析出し、粒界クロム欠乏層を生成し、粒界腐食あるいは粒界応力腐食割れを促進して多くの場合不純物元素の影響の検出を困難にすることから、供試材は主として実験室溶解により極低C鋼を用いた。

供試材の化学成分の代表例をTable 1に示す。

Table 1 Chemical Compositions of Typical Test Alloys [wt%]

Type	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	O	N	Comments
Type 304	<0.002	0.59	1.300	0.0040	<0.003	18.58	11.32	0.0015	0.0024	Extra low P
"	0.002	0.64	1.200	0.0100	0.008	18.25	11.35	0.0087	0.0040	
"	<0.002	0.58	1.170	0.0250	0.012	18.50	11.50	0.0130	0.0040	Commercial level P
Type 430	0.005	0.040	0.067	0.0036	0.0030	17.41	0.031	—	0.0049	Extra low P
"	0.003	0.044	0.106	0.0080	0.0018	16.75	0.039	—	0.0024	
"	0.002	0.032	0.077	0.0160	0.0021	17.30	0.032	—	0.0032	
"	0.002	0.031	0.061	0.0250	0.0021	16.98	0.027	—	0.0030	Commercial level P
"	0.004	0.050	0.080	0.0640	0.0027	16.65	0.020	0.0186	0.0028	
"	0.006	0.052	0.084	0.1700	0.0041	17.80	0.066	—	—	
"	0.006	0.030	0.170	0.8120	<0.001	17.20	0.040	0.0103	0.0017	
"	0.009	0.080	0.210	1.9800	0.0034	15.04	0.030	0.0084	0.0025	G B segreted level P

真空高周波誘導溶解を行った15 kg Ingot は6 mm tに熱間圧延を行った後、粒界腐食試験用として3 t×20 W×30 L mmの試験片を作製するとともに、応力腐食割れ試験用として圧下率70%の1.0 mm tの冷間圧延板から、5 W×20 mm GLのSSRT試験片を加工した。試験片は溶体化熱処理（オーステナイト系；1100℃×30 min WQ，フェライト系；1000℃×10 min WQ）を行った後、各種の不純物粒界偏析処理を施した。

粒界腐食試験は、オーステナイト系についてはJIS沸騰65%硝酸腐食試験法（Huey 試験），フェライト系については80℃の25%硫酸腐食試験法によりそれぞれ行い、応力腐食割れ試験法としては、300℃の酸素飽和高温高压水中でSSRT法（歪速度： $4.17 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ ）を適用した。

3. 試験結果および考察

3.1 オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食性に及ぼすPの影響

Fig. 1は既報(3)のデータであるが、Huey試験による1100℃×30 min WQ後600℃×24 h WQの鋭敏化熱処理を施した場合におけるType 304の腐食速度に及ぼすC量とP量の影響を検討した結果を示す。1100℃×30 min WQの溶体化熱処理後においては、腐食速度に及ぼすCおよびPのいずれの影響も殆んど検出されないが、600℃×24 h WQの鋭敏化熱処理を施すとC量とともに腐食速度は上昇する。これはCの粒界クロム炭化物としての析出に伴う粒界クロム欠乏層の生成に起因するものであるが、Fig. 1で注目されることは、P量が0.004 wt%の極低P量から0.025 wt%の実用鋼レベルになるとその腐食速度は約1桁上昇することである。0.025 wt%のP添加に伴う約1桁の腐食速度の上昇が粒界腐食に起因することは、Photo. 1に示すごとく、C<0.002 wt%で粒界クロム欠乏層の影響を無視しうる場合においても、Pを0.025 wt%含有すると著しい粒界腐食により結晶粒が脱落している事実からも明白である。かかるP含有量の違いによる粒界腐食性の著しい差異は、Pの粒界偏析によって誘起されるものと考えられる。実際に実用Type 304に600℃×24 h WQの鋭敏化熱処理を施し、AES分析器内で粒界破壊し、得られた粒界破面についてAES分析した結果をFig. 2に示すが、粒界破面上では粒内のその約10倍のPが濃縮していることが観察される。アルゴンスパッタリングにより粒内方向のP量プロファイルを測定した結果、Pは約100 Åのスパッタリングで粒内の平均値に減少することから、Pは粒界表

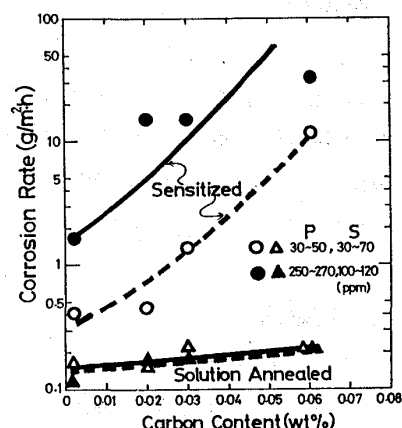
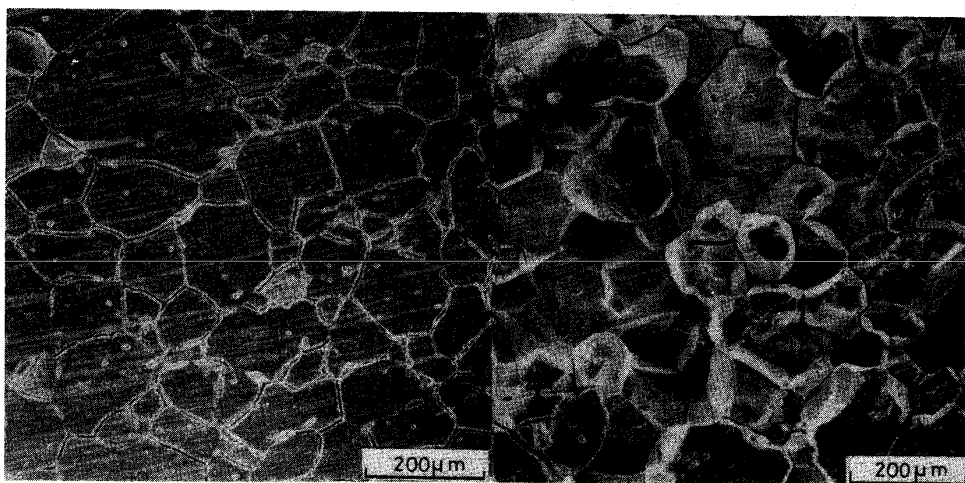


Fig. 1 Effect of C, P and Heat Treatment on Corrosion Rate of Type 304 in Huey Test

面を形成している。アルゴンスパッタリングにより粒内方向のP量プロファイルを測定した結果、Pは約100 Åのスパッタリングで粒内の平均値に減少することから、Pは粒界表



(a) C<0.002wt%, P: 0.0040wt%

(b) C<0.002wt%, P: 0.025wt%

Photo. 1 Surface Morphology of Sensitized Type 304 after Huey Test

面の極く近傍に偏析しているものと考えられる。

AES分析により溶体化熱処理材の粒界破面のP量の測定を試みたが、溶体化熱処理材ではその粒界破面を得ることができず、Pの分析に失敗した。溶体化熱処理材の粒界破面の分析が行われるまでは、Fig. 1あるいはPhoto. 1に示したPによる粒界腐食の促進作用が、本当にその粒界偏析によるものであると結論することはできないが、Pの粒界偏析に起因する可能性はきわめて高いと言えることができる。

Pの粒界偏析が平衡偏析により進行すると考えると、その偏析挙動はPの鋼中固溶度との関係で考察する必要がある。オーステナイト系ステンレス鋼中のPの固溶度を測定した報告は少ないが、金子ら⁵⁾は800℃におけるPの固溶度は0.02～0.05 wt%であると報告している。Fig. 3は溶体化熱処理後600℃で鋭敏化を行い、さらに800℃×24hWQの熱処理を施した場合におけるHuey試験による腐食速度のC量とP量依存性を検討した結果を示す。800℃における長時間加熱に伴い粒界クロム欠乏層はCrの粒内からの拡散により回復するためCの影響が見られなくなることは予想されることであるが、Pの悪影響も著しく低減している。これらの実験事実は800℃におけるPの固溶度の上昇(金子らによれば0.02～0.05 wt%)による粒界偏析P量の減少によると説明することができるが、後述するフェライト系ステンレス鋼におけるPの粒界偏析挙動と比較すると800℃における長時間加熱に伴う粒界クロム炭化物の形態変化によりPの粒界における存在形態の変化に起因する可能性も考慮する必要があるように思われる。

3.2 フェライト系ステンレス鋼の粒界腐食性に及ぼすPの影響

NiやCuを含有しないType 430(～17wt% Cr)は硫酸溶液中で活性溶解しやすいことは良く知られている。硫酸中における金属の溶解はアノード反応($M \rightarrow M^{n+} + ne$)とカソード反応($2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$)の両反応により進行する。0.025 wt%程度のPを含有するType 430は熱処理によ

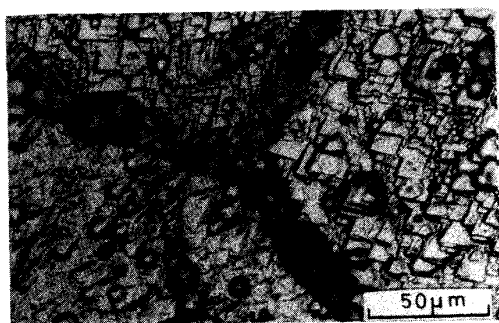


Photo. 2 Surface Morphology of Fe-17wt%Cr-0.025wt%P Alloy Corroded in 25% H_2SO_4 at 80°C for 90 sec

ってPhoto. 2に示すごとく、80℃の25%硫酸溶液中でわずか90 secの腐食により著しい粒界腐食をおこす。かかる粒界腐食を発生する試料の粒界破面をMICRO-AESにより分析した結果をFig. 4に示すが粒界表面では3.2 wt%と粒内の100倍以上のPの偏析が検出され

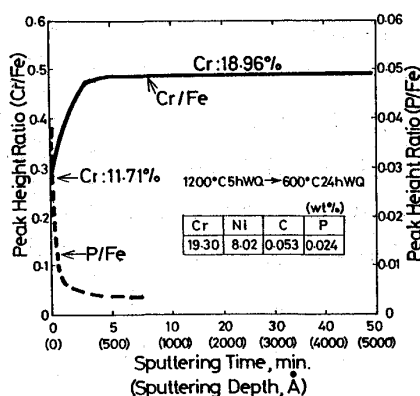


Fig. 2 P and Cr Concentration Profiles from G. B. Surface of Sensitized Type 304

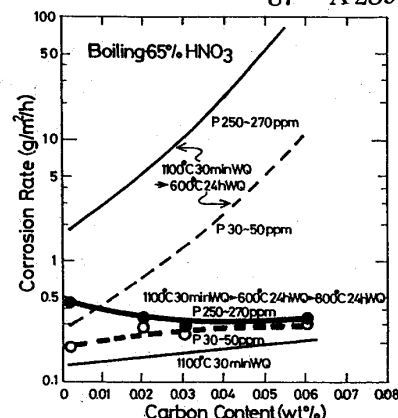


Fig. 3 Effect of C and P Contents and Heat Treatment on Corrosion Rate of Type 304 in Huey Test

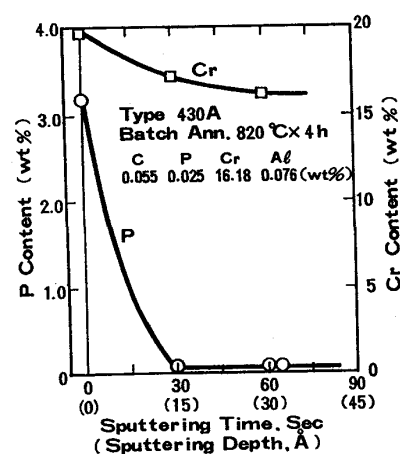


Fig. 4 P and Cr Concentration Profiles of Batch Annealed Type 430

た。Fig. 5 はP量を0.003~1.98 wt%と大巾に変化したType 430の溶体化熱処理(1000℃×10 min WQ)材の硫酸中における全面腐食速度のP量依存性を示すが、P量とともにその腐食速度は顕著な増大を示す。3.2 wt%ものPの粒界偏析部は粒内の腐食溶解速度の2倍以上の速度で溶解するためPhoto. 2のような著しい粒界腐食溝を発生すると説明される。この場合、Pの腐食溶解促進機構は、アノードおよびカソード分極特性あるいは腐食電位の測定結果から、Pはカソード反応すなわち水素イオンの還元反応を促進することにより金属の溶解速度を増大せしめると理解される。

Pの粒界偏析が平衡偏析により進行すると仮定して硫酸中における粒界腐食性からPの鋼中固溶度を逆に推定すると、Fig. 6 から900℃加熱に伴う粒界腐食の発生が最も顕著であり、900℃におけるPの鋼中固溶度は0.008 wt%以下と考えられる。この場合1000℃加熱では粒界腐食は全く発生せず、900℃と1000℃とにおける加熱で粒界腐食性は完全に可逆的である。

金子ら⁵⁾によれば、Fe-17wt%Cr鋼の900℃におけるPの鋼中固溶度は0.1 wt%はあると報告されており、本研究の粒界腐食性から推定したそれと10倍以上の差異を示している。今後、粒界破面の分析が益々重要になってくると思われる。

3.3 オーステナイト系ステンレス鋼の粒界応力腐食割れ性に及ぼすPの影響

Table 1に示したType 304の極低C鋼を1100℃×30 min WQ後600℃×24 h WQの鋭敏化熱処理を施した場合、300℃の酸素飽和高温高圧純水中で歪速度 $4.17 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ でSSRT試験を行うと実用鋼レベルのP含有鋼(0.025 wt% P)においては明らかな粒界応力腐食割れが検出された。これに対して極低P鋼(0.0040 wt% P)ではかかる粒界応力腐食割れは全く検出されないことから、粒界腐食の場合と同様にPの粒界偏析は粒界応力腐食割れ感受性も高めるものと考えられる。

4. おわりに

ステンレス鋼において不純物元素の粒界偏析が粒界腐食あるいは粒界応力腐食割れに悪影響を有することは古くより指摘されているが、本報告ではPの粒界偏析に限って述べたがその偏析機構を討論する上で鋼中P固溶度についても再検討を加える必要があるように感ずる。討論の一助になれば幸いである。

参考文献 1) J. S. Armijo ; Corrosion 24, 24(1968)

2) K. J. Aust et al ; Trans. A S M 61, 270(1968)

3) H. Okada et al ; Proc. 7th Int. Congr. on Met. Corr. 887(1978)

4) S. Abe et al ; Metal Progr. 116, 60(1979)

5) 金子秀夫ら ; 日本金属学会誌 29, 166, (1965)

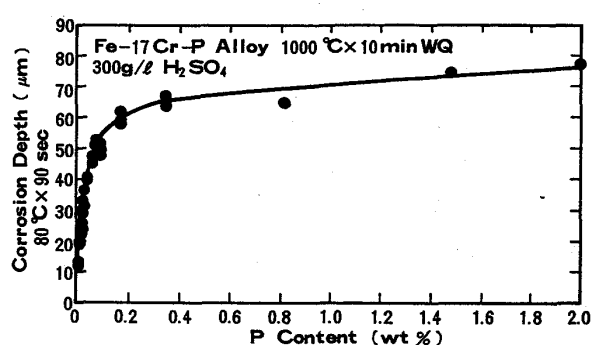


Fig. 5 Dependence of Corrosion Rate of Type 430 on P Content in 25% H_2SO_4 at 80°C for 90 sec

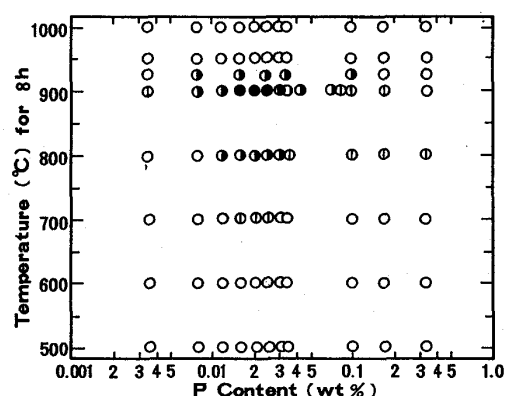


Fig. 6 Dependence of IGC of Type 430 on P Content and Temperature after SHT at 1000°C