

討24

二相ステンレス鋼の特性に及ぼす相比と組成の影響

日本冶金工業 技術研究所 ○藤原最仁 佐藤昌男 津田正臣

1. 緒言

高Cr、高Mo含有フェライト・オーステナイト二相ステンレス鋼（SUS329J2L相当）は、優れた強度と耐食性を有するため、近年、化学プラントや油井環境用部材として、板、パイプ、鍛造品、鋳造品など種々の形状で広く使用されている。この二相ステンレス鋼の特性は、両相の比率とそれに伴う各相の特性に支配される。即ち、相比と伴に、相比の変化による各相の合金元素の分配率が変わり、それによって各相の特性が変化する。従って、二相ステンレス鋼は、相比のコントロールが極めて重要であり、製品により適性な相比と組成にコントロールされている。また、溶接部のように、素材と異なる熱履歴を受ける場合は、相比バランスが崩れ、耐食性や靱性などの特性に変化が生じ、場合によっては、特性の大幅な変化となる。

本報では、二相ステンレス鋼の特性を相比ならびに組成の観点から検討した結果を述べる。即ち、耐食性や σ 相析出挙動のように、両相のうちいずれかの相の特性がその材質を決定する現象と、機械的性質のように、両相の特性の複合則に支配される現象について述べ、最後に、溶接部の問題を言及する。

2. 実験方法

供試材の化学成分をTable 1に示した。

これらの鋼を大気誘導炉により10kg鋼塊とし、熱間鍛造により、10mm t板にして1050℃×30分加熱後水冷し、腐食試験および機械試験に供した。そのうち一部を高温加熱処理（1100℃～1300℃×5分、水冷）を施した。また、 σ 相析出実験試料は、造塊後1050×30分水冷後実験に供した。時効熱処理は、800～900℃、1～60分である。溶接実験は、試料を線状に加工し、フィラーメタルとしてTIG肉盛溶接し、溶着金属の耐食性、靱性を調べた。

腐食試験は、孔食試験として10%FeCl₃・6H₂O+1/16N HCl、40℃、4hr浸漬、耐酸試験として、5%H₂SO₄、boil、6hr、および1%HCl、boil、6hr浸漬した。

3. 実験結果

3-1 耐食性

Fig. 1に、22Cr-3Mo-0.1N および24Cr-3Mo-0.1N ベースでNi含有量を変えた1050℃処理材の耐食性と相比の関係を示す。いずれも耐孔食性が最も優れる相比が存在する。

Fig. 2、Fig. 3に、22Cr-3Mo-0.1N-4.6Ni および25Cr-3.2Mo-0.2N-7.7Niの1050℃素材処理後高温加熱処理した材料について耐孔食性と耐酸性に及ぼす相比の影響を示した。耐孔食性は、加熱温度上昇に伴って向上し、

Table 1 Chemical Composition of Test Materials. (wt.%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N
0.01	0.6 ~0.8	0.8	4 ~9	22 ~25	3.0 ~3.5	0.10 ~0.20

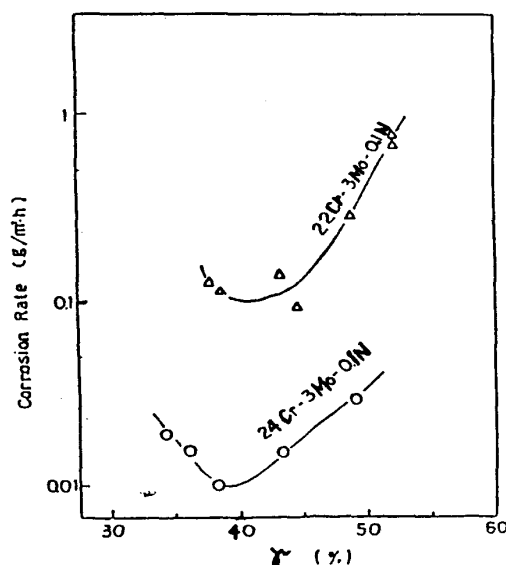


Fig.1 Effects of γ phase ratio on corrosion resistance of the materials heat treated at 1050 C.

1250℃または1300℃以上で逆に耐孔食性は劣化する。

5%硫酸中での耐食性も塩化第二鉄中の腐食挙動とは同様である。一方、1%HCl中では25Crベースでは、高温加熱によってフェライト相(α相)が多くなると腐食は全く生じない。

腐食試験後の試験片の表面SEM像をPhoto.1~3に示す。孔食試験片の場合オーステナイト相(γ相)の減少とともに腐食度の下がる領域では、Photo.1に示すように、γ相が孔食の起点になり、γ相量が更に減少して腐食量が増大する領域では、α相内が孔食の起点となる。5%硫酸試験の場合、全ての試験片でγ

相が優先的に溶出しており、γ相量の低い領域ではPhoto.3に示すように、γ相の他にα相内に小さな腐食跡が多数見られ、この腐食が腐食度を増大させていると考えらる。

1%HCl試験片で25Crベース合金の場合、γ相量の高い領域での腐食はγ相の優先溶解で、γ相量が減少すると腐食の痕跡はみられなくなる。

耐食性に及ぼす相比依存性については、長田らの報告¹⁾があり、各相の合金元素の分配率が相比に依存することが実測²⁾され、耐孔食性については、耐食性に有効な合金元素の偏析バランスにより最適な相比が存在すると解釈されている。³⁾

著者等も、高温加熱材について、相比の変化に伴うCr、Mo量の分配率の変化をX線マイクロアナライザーにより、またNの分配率の変化をAESにより確かめた。Fig.4に、γ相中のN量の変

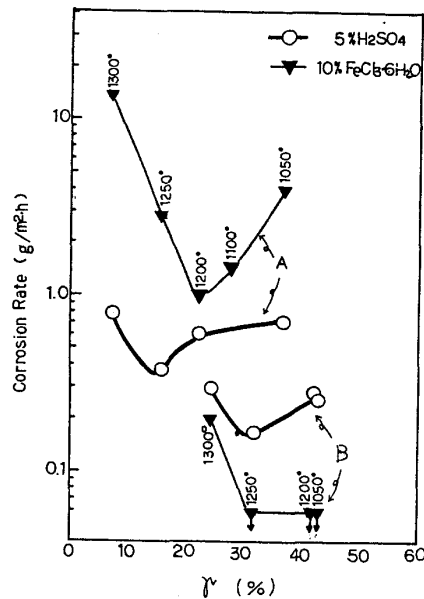


Fig.2 Effects of γ phase ratio on corrosion resistance of high temperature heat treated materials in 10% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 5% H_2SO_4 solutions.
[A: 22Cr-3Mo-4.6Ni-0.12N]
[B: 25Cr-3Mo-7.7Ni-0.20N]

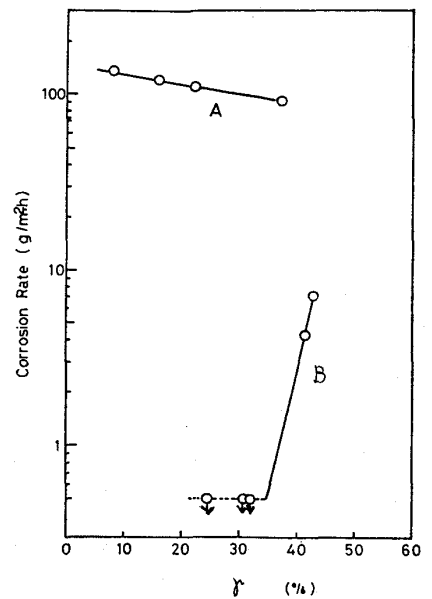


Fig.3 Effects of γ phase ratio on corrosion resistance of high temperature heat treated materials tested in 1% HCl solution.

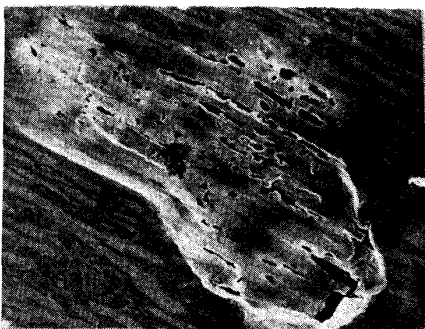


Photo.1 SEM image of pitting corrosion site of sample A (treated at 1050°C)

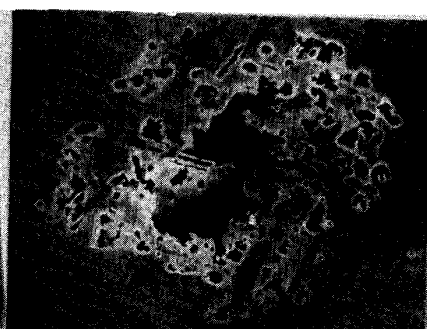


Photo.2 SEM image of pitting corrosion site of sample A (treated at 1300°C)

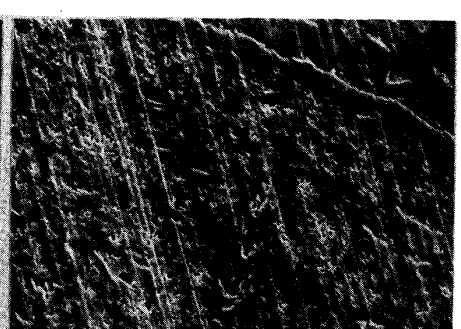


Photo.3 SEM image of the surface of sample A (treated at 1300°C) tested in 5% H_2SO_4 .

化率と相比の関係を示した。

Photo. 4 は、1300℃加熱材のSEM像で、 α 相内に針状の析出物がみられる。この析出物はAESスペクトル (Fig.5) からクロム炭窒化物であることが知られる。この析出物は、Photo. 2、3の腐食跡に対応し、加熱による相比の変化に伴う耐食性の変化は、主として、このクロム炭窒化物の析出に起因する。また、耐酸性にたいしては、基本的にはNは有効でないため、Cr, Moを多量に含有する α 相が多いほど腐食に対する電気化学的条件が有利となり耐酸性が良くなる。この傾向は、特に1% HCl 中で顕著である。

3-2 機械的性質

Fig.6に、0.2%耐力と相比の関係を示す。 r 相量とともに耐力は下がる。Fig.7に、 α 、 r 各相の硬さの相比依存性を示した。 r 相の硬さは、ベース組成でのN含有量および相比に依存し、0.1% Nベースでは、 r 相より α 相の方が硬いが、0.2% Nベースでは、 r 相が減少すると r 相の方が α 相より硬くなる。二相混合組織の強度は、各相の強度に著しい差がない場合は、基本的には複合則に従うことが知られており⁵⁾この複合則と r 相の硬さ変化が、耐力の相比依存性に、主に寄与していると考えられる。

3-3 σ 相析出挙動

Fig.8⁶⁾は、850℃における σ 相の析出速度に及ぼす相比依存性を示す。 r 相量増大に伴い、 σ 相生成元素であるCr, Moの α 相中での濃度が増大し σ 相の析出を早めている。

4. 溶接部の問題点とその対策

溶接部の問題は、as weld 状態で、溶着金属の α 相増に伴う耐局部腐食性と靱性の劣化である。従って、その対策としてはas weld の状態で r 相を充分析出させ、クロム炭窒化物の析出を抑えて、靱性を向上させることである。その方法の1つとして、シールドガス中にN₂を混合させ⁷⁾⁸⁾溶着金属部のN量を増大させる方法があり、TIGアーク溶接の場合10% N₂を混合させることにより溶着部のN量は0.09から0.16%に上昇し、基地に近い特性を有するようになる。また、溶接棒の成分を変えることにより同様の効果がある。Fig.9は、as weld の状態での溶着金属の品質に及ぼす r 相量(計算値)とPitting Index (P.I.) 依存性を示す図である。溶着金属の耐局部腐食性に対しては、炭窒化物の析出を抑えることであり、同一P.I.でも r 相量が多いほど耐食性が良好であり、また、靱性は、 r 相量(計算値)を55%以上にすると、-50℃における吸収エネルギーは20Kg・m/cm²以上となる。

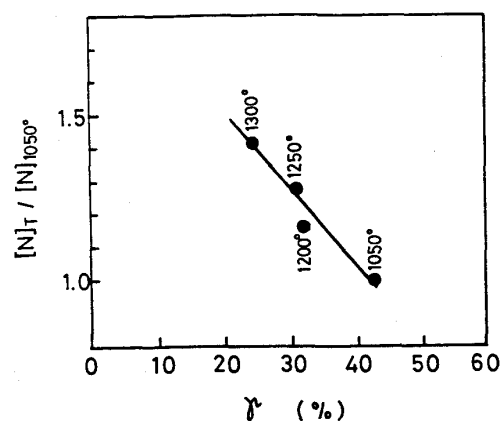


Fig.4 Dependence of r phase ratio on N content in r phase of sample D (treated at 1050~1300°C).



Photo.4 SEM image of high temperature heat treated sample A (1300°C) etched by the method of SPEED⁴⁾.

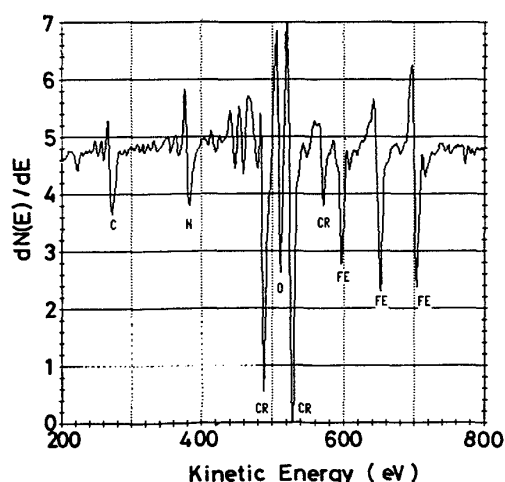


Fig.5 Auger electron spectra of the needle shaped precipitate in phase.

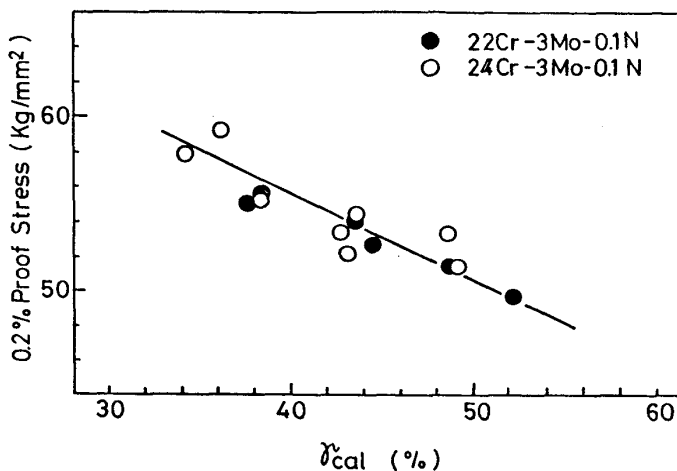


Fig.6 Dependence of γ phase ratio on 0.2% proof stress.

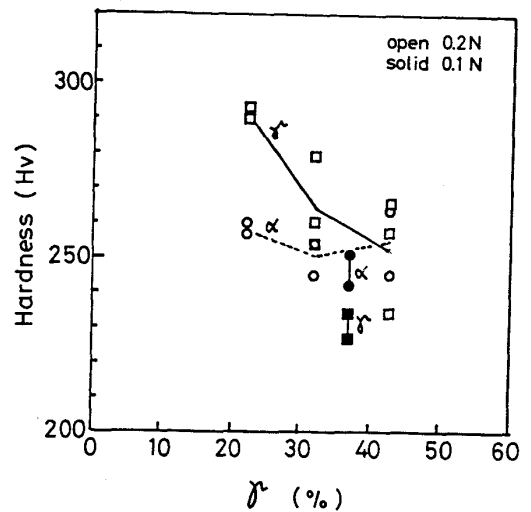


Fig.7 Dependence of γ phase ratio on the hardness of each phases.

5. まとめ

二相ステンレス鋼の特性を相比と組成の観点から検討した結果を次にまとめる。

- (1) 耐食性は、主に、 α 又は γ 相いずれかの特性に支配されるが、腐食現象によってその支配因子は異なる。即ち、局部腐食の場合は、 γ 相の耐食性又は、炭窒化物の析出に支配されるが、耐酸性は、 α 相の量が耐食性を支配する傾向がある。特に、1% HCl 中でその傾向が顕著である。
- (2) σ 相析出は、 α 相へのCr, Moの濃化度が支配因子である。
- (3) 強度の相比依存性は、基本的には、複合則が成り立つが、相比変化で α 相の強度変化は小さいが γ 相の強度変化が大きく、これも強度の相比依存性に大きく寄与していると考えられる。
- (4) 溶接部の問題は、主に、溶着金属の α 相増による耐食性と靱性の劣化であるが、対策の基本は、as weld 状態で炭窒化物が析出しないように、 γ 相量を高くすることである。具体的方法としては、溶接時の N_2 ガスシール、あるいは溶接棒の γ 相量増大などがある。

参考文献

- 1) 長田ほか：鉄と鋼 67(1981)S1238
- 2) 金子ほか：日本金属学会誌48(1984)534
- 3) R.NEMOTO et al:Stainless Steel '84.149
- 4) 黒澤ほか：日本金属学会誌 44(1980)677
- 5) 田村ほか：鉄と鋼 59(1973)454
- 6) 佐藤ほか：鉄と鋼 72(1986)5605
- 7) 佐藤ほか：第62回腐食防食シンポジウム資料P.64(1985)
- 8) 中尾ほか：溶接学会講演概要集 第28集(1981)38
- 9) 原田憲二：防食技術26(1977)721

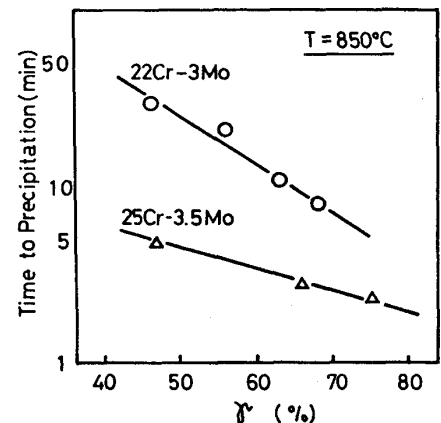


Fig.8 Dependence of γ phase ratio on precipitation behavior.

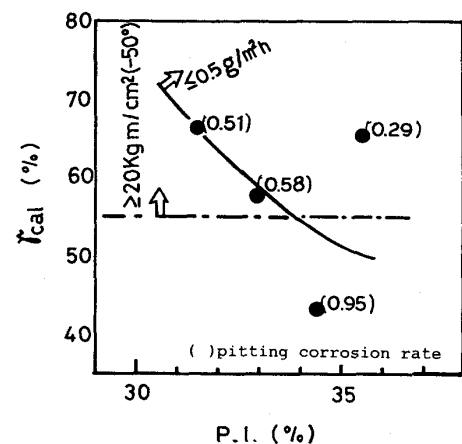


Fig.9 Dependence of γ phase ratio and P.I. on the properties of weldment (as weld).

$$\gamma_{cal} = 151.9C - 6.1Si - 2.8Mn - 5.7Cr + 6.5Ni - 3.8Mo + 209.3N + 129.8(\%)$$

$$P.I. = Cr + 2Mo + 25N(\%)$$