

討25 二相系ステンレス鋼における各種析出物とその耐食性への影響評価

日本鋼管㈱中央研究所 ○橋爪修司 千野 淳
酒井潤一 工博 松島 巖

1. 緒 言

優れた耐食性と高い強度を有するフェライト-オーステナイト二相系ステンレス鋼は、石油関連装置や各種塩化物環境などに広く使用されてきた¹⁾。これまでに二相系ステンレス鋼の時効に伴う炭窒化物、R相および σ 相の析出挙動については数多くの報告がある^{2)~6)}。しかし、これら析出物と耐食性の関連については、オーステナイト系ステンレス鋼に比べ十分解明されていない^{7)~10)}。本報では、加熱処理することにより析出を起こさせた二相系ステンレス鋼に、オーステナイト系ステンレス鋼に対して規定された粒界腐食試験法を適用し、腐食挙動に対する析出物の影響を定量的に調べた結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 供試材 ; 4鋼種の二相系ステンレス鋼について検討した。化学成分をTable 1に示す。Steel Dは高純度化した二相系ステンレス鋼である。供試材は1050℃×30分、水冷の溶体化熱処理後、各試験に対応してサンプルを切り出し、600~1000℃×1分~100時間加熱、水冷の熱処理を施し、試験に供した。

2-2 試験 ; Table 2に示す3種類の腐食試験法を用いた。また σ 相およびCr₂Nの定量を一部の供試材について行なった。 σ 相は400倍マイクロ組織写真を画像解析し、その面積率を測定した。Cr₂Nは、電解抽出し、その残査の窒素を測定することにより定量化した。

3. 結果および考察

3-1 析出物

既報^{5), 6)}の通り、時効熱処理した供試材には σ 相、R相、微量の炭素を含むCr₂Nの3種類の析出物が確認されている。Fig. 1に800℃で時効した時のSteel A~Dの σ 相面積率と時効時間の関係を示す。Steel A~Dにおいて、 σ 相が5%析出する時効時間は各々、0.1時間、0.8時間、0.2時間、0.3時間である。Steel Bは最も σ 相の析出開始時間が遅い。これはSteel Bのフェライト量が6.9%で、他の鋼種に比べ多いためである。フェライト量が多いと、 σ 相の主生成元素であるCr、Moがフェライト相に濃化しにくく⁴⁾、フェライト相が σ 相と新オーステナイト相に分解する速度が遅くなると考える。高純度化したSteel Dは、

フェライト量が少ないにも拘らずSteel A、Cに比べ σ 相の析出開始時間は遅い。

650~800℃で時効した時のSteel B~Dの抽出残査(析出物)中の窒素量を、電解に用いた鋼の量で除した値(以後、N as Cr₂N)と時効時間の関係をFig. 2に示す。各鋼種、各時効温度において時効時間の増加と共にCr₂Nの析出量は増加する。Cr₂N析出量はSteel B、C、Dの順に少なくなる。Steel B

Table 1 Chemical Composition (%)

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	T.N	α phase
Steel A	0.019	0.41	1.48	0.018	0.0050	5.8	21.3	2.9	0.15	52
Steel B	0.024	0.45	1.11	0.017	0.0030	4.9	22.8	2.9	0.10	69
Steel C	0.018	0.48	1.01	0.015	0.0011	7.2	24.3	3.0	0.11	56
Steel D	0.008	0.006	tr.	tr.	0.0006	6.9	23.6	3.1	0.14	44

Table 2 Corrosion Test

Test Method	Test Condition	Dimension of test piece	Test Steel
Nitric Acid Test	JIS G0573	20×30×3mm t	A, B, C, D
Ferric Sulfate-Sulfuric Acid Test	JIS G0572	20×30×3mm t	B, C, D
Copper-Copper Sulfate-Sulfuric Acid Test	ASTM A262 Prac. E	5×50×2mm t	B

がSteel Cより析出量が多いのは、Bの方がフェライト量が多いためである。フェライト量が多いと固溶可能な窒素量は少なくなり、 Cr_2N が析出しやすい。Steel C、Dの差は、フェライト量の差によるものか高純度化によるものか断定できない。

3-2 析出量と耐食性の関係

1) JIS G 0573 (65%硝酸試験)の場合

既報⁹⁾の通り、Steel A~Cにおいて、JIS G 0573試験で $1 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 以上の腐食度を示す感受域は $700^\circ\text{C} \times 0.3$ 時間をノーズとし、低温、長時間側に拡がっている。しかし、Steel Dのノーズは $650^\circ\text{C} \times 1$ 時間にあり、Steel A~Cに比べ感受域は狭い¹⁰⁾。これら感受域の関係をFig. 3に示す。これらの結果とFig. 2のデータから、腐食度と Cr_2N 析出量の関係をまとめ、Fig. 4に示す。Steel BではN as Cr_2N が120 ppmまで腐食度に影響を与えず、それ以後はその増加と共に腐食度も増加する。しかし、Steel CとDでは各々70と20 ppm程度の少量の析出でも腐食度は増加する。これより Cr_2N 析出量と腐食度の関係は鋼種によって異なることが明らかである。

Steel Dの 650°C と 700°C では Cr_2N 析出量がほとんど変わらないにも拘らず、腐食度は 650°C の方が極めて大きい。 Cr_2N 析出量と腐食度の関係は時効時間によっても異なる。これは、 650°C の方が 700°C に比べCrの拡散が遅く、 Cr_2N 析出に伴うCr欠乏層ができ易かったためと考える。

これらの事実は、 Cr_2N 自身が溶解するのでなく、 Cr_2N 析出に伴い生成するCr欠乏層の存在が腐食度増加の起因になっていることを示唆する。Cr欠乏層は Cr_2N 析出量と関係があり、例えばSteel Dでは 700°C で拡散速度が大きい Cr_2N の生成が比較的少ないためCr欠乏層が生じないのに対し、Steel Bでは 700°C で Cr_2N の生成量が多く、Crの拡散速度が大きくてもCr欠乏層が生じると推察できる。

一方、Fig. 4でSteel Cの 700°C 時効材では、約70 ppmの析出でも腐食度が約 $0.1 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ と小さい結果を示すものが2点ある(図中矢印Aの部分)。これら時効材は σ 相も析出している。

Fig. 5にJIS G 0573の腐食度と σ 面積率の関係を、Steel A~Cの 700°C 時効材についてまとめて示す。 σ 相面積率が15%以下では腐食度に影響を与えないものの、それ以上では腐食度が極めて小さくなる。 Cr_2N が析出しても、多量の σ 相が析出する条件下でJIS G 0573の腐食度が

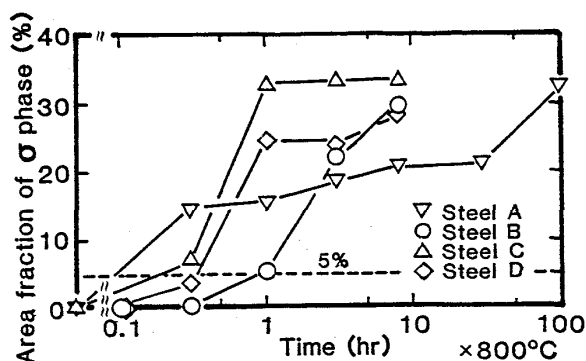


Fig.1 Relationship between area fraction of σ phase and aging time at 800°C (Steel A~D).

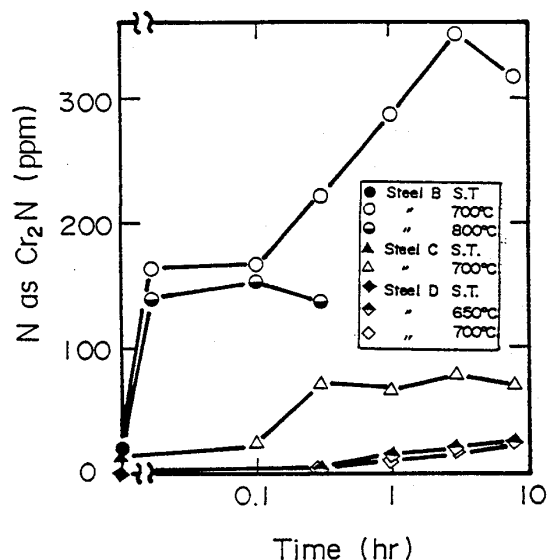


Fig.2 Relationship between N as Cr_2N and aging time at $650\sim 800^\circ\text{C}$ (Steel B~D).

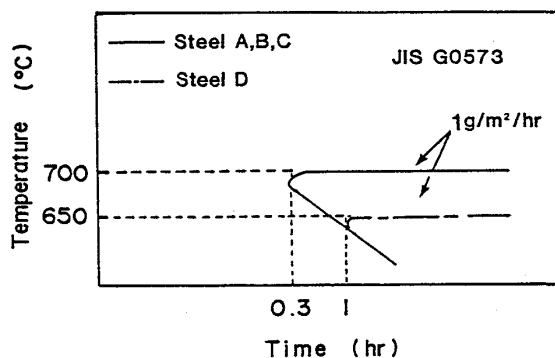


Fig.3 JIS G0573 test results.

小さくなる理由は明らかでない。

2) JIS G0572 (硫酸・硫酸第二鉄試験) の場合

JIS G0572の腐食感受性を示す領域は、基本的にJIS G0573のそれと同様である⁹⁾。これら腐食度とFig. 2のデータから、腐食度と Cr_2N 析出量の関係をまとめ、Fig. 6に示す。Steel BではN as Cr_2N が160 ppm まで腐食度に影響を与えず、それ以後はその増加と共に腐食度も増加する。しかしG0573と同様にSteel CとDでは、各々70と20 ppm 程度の少量の析出でも腐食度は増加し、Steel Dの650℃時効材の腐食度の方が、700℃のそれに比べ大きい。Fig. 6の実線の傾きはFig. 4のそれに比べ小さく、JIS G0573の方がG0572に比べ Cr_2N 析出を容易に検出することがわかる。

これらの結果より、JIS G0572はG0573に比べ検出能力は劣るものの、腐食度が増加する原因はG0573と同様に、 Cr_2N 自身の溶解でなく、 Cr_2N 析出に伴い生成するCr 欠乏層の存在であると考える。

Steel Cの多量に σ 相が析出した700℃時効材において、腐食度は Cr_2N 析出量と良い相関を持つ。この結果はJIS G0573の結果と異なり、JIS G0572が σ 相析出の影響を受けないことを示している。

3) ASTM A262 Prac. E (硫酸・硫酸銅試験) の場合

σ 相またはR相が析出した時効材では、ASTM A262 Prac. Eの曲げだけでなく、ブランク曲げにおいても割れが生じた⁹⁾。Fig. 7にSteel BのASTM A262 Prac. Eの割れ深さと σ 相面積率の関係を示す。約2%以上の σ 相が析出すると割れが生じる。 Cr_2N の析出は本試験に影響を与えない。これらから、

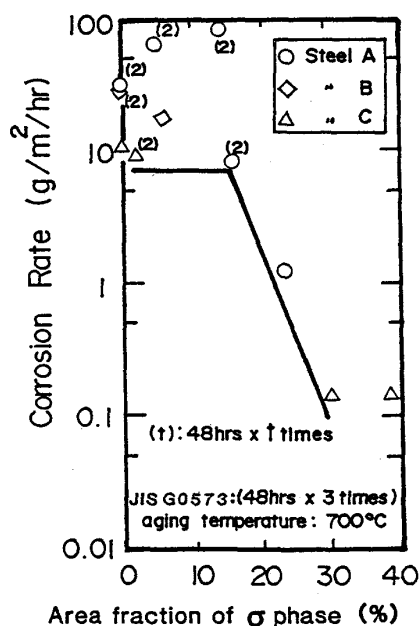


Fig. 5 Relationship between corrosion rate in JIS G0573 and area fraction of σ phase (aged at 700°C, Steel A~C).

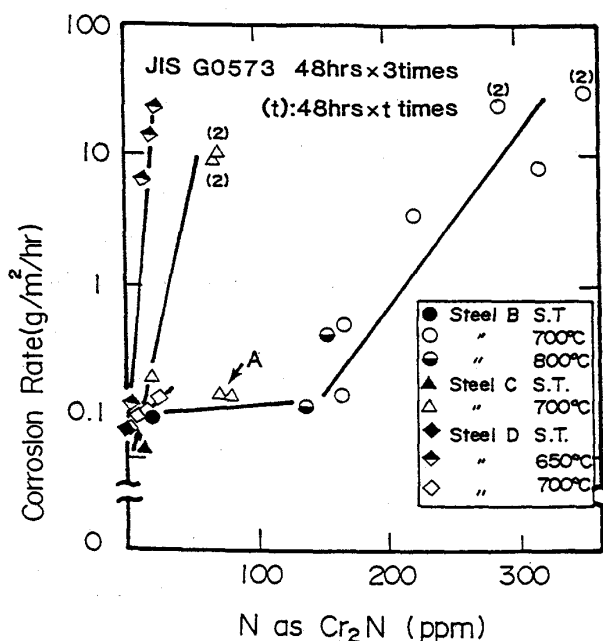


Fig. 4 Relationship between corrosion rate in JIS G0573 and N as Cr_2N (aged at 650~800°C, Steel B~D).

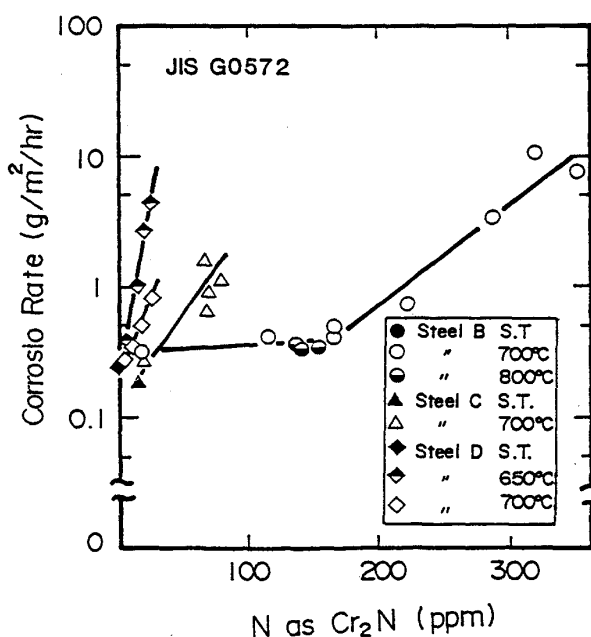


Fig. 6 Relation between corrosion rate in JIS G0572 and N as Cr_2N (aged at 650~800°C, Steel B~D).

ASTM A262 Prac. Eは二相系ステンレス鋼の腐食試験として適当でない。

4. まとめ

加熱処理することにより Cr_2N 、 σ 相、R相の析出した二相系ステンレス鋼に、オーステナイト系ステンレス鋼に対して規定されたJIS G0573, G0572, ASTM A262 Prac. Eの粒界腐食試験法を適用し、腐食挙動に対する析出物の影響を定量的に調べた結果をTable 3にまとめる。

1) Cr_2N の析出はフェライト量が多いほどはよい。 Cr_2N 析出量がJIS G0573とG0572の腐食度を与える影響の程度は、鋼種、時効時間により異なる。 Cr_2N 自身が溶解するのでなく、 Cr_2N 析出に伴い生成するCr欠乏層が腐食度に影響を与えと考える。ASTM A262 Prac. Eには影響を与えない。

2) σ 相の析出はフェライト量が多いほど遅い。 σ 相析出は基本的にJIS G0573とG0572に影響を与えない。しかし、 Cr_2N が析出していても多量に σ 相が析出する条件下では、G0573の腐食度を極めて小さくする。2%以上の σ 相またはR相が析出

すると、ASTM A262 Prac. Eの曲げだけでなく、ブランク曲げにおいても割れが生じる。

3) JIS G0572では、G0573に比べ Cr_2N の析出に対する腐食度の増加の程度は小さいものの、 σ 相析出の影響を受けない。これより、 Cr_2N の析出に伴うCr欠乏層を検出する試験としてG0572が最も良い。また、ASTM A262 Prac. Eは二相系ステンレス鋼の腐食試験として適当でない。

4) JIS G0573, G0572はCr欠乏層を検出すると考えられるので、Steel Bの様にフェライト量がやや多く、 Cr_2N が析出し易い材料でもフェライト相中のCr拡散が早いとCr欠乏層が生成しにくく、G0573, G0572の腐食感受性を示す領域はSteel A, Cでほとんど変わらない。相比だけの問題で析出の傾向は変化しても腐食感受性を示す領域は変化せず、この領域を縮小するためにはSteel Dの様な高純度化が有効であると考ええる。

5. 参考文献

- 1) 酒井潤一：第11回コロージョンセミナー資料p33, 腐食防食協会(1984)
- 2) H.D.Solomon et al; ASTM STP 672(1972)p420
- 3) 前原泰裕他；鉄と鋼, vol. 3(1981)p577
- 4) Y.Maehara et al; Metal Science, vol.17(1983)p541
- 5) 佐藤馨他；第95回日本金属学会講演概要(1984)p230
- 6) 佐藤馨他；第97回日本金属学会講演概要(1985)p260
- 7) 原田憲二；防食技術, vol.26(1977)p721
- 8) 本田正春他；腐食防食協会'83春期学術講演大会予稿集(1983)A-304
- 9) 橋爪修司他；第32回腐食防食討論会予稿集(1985)B-213
- 10) 橋爪修司他；鉄と鋼71(1985)S1320

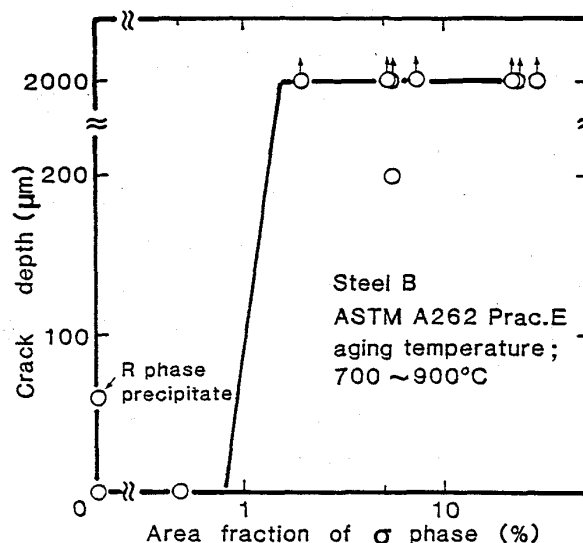


Fig.7 Relationship between crack depth in ASTM A262 Prac. E and area fraction of σ phase (aged at 700~900°C, Steel B).

Table 3 Results

Precipitate Test condition	Cr_2N	σ phase	R phase	Remarks
JIS G0573	Sensitive			σ phase (more than 15%) reduces corrosion rate
JIS G0572	Sensitive			
ASTM A262 Prac. E		Blank specimen fails	Blank specimen fails	Not applicable for duplex stainless steel