UDC 669.14.018.821-14:620.193.4

二相ステンレス鋳鋼の耐孔食性に及ぼす 金属組織の影響

阿部直弘*, 河野富夫**, 藤倉正国**, 寺井和人*

Effect of Microscopic Structure on the Pitting Corrosion Resistance of a Ferrite-Austenite Stainless Cast Steel

Naohiro Abe, Tomio Kôno, Kunio Fujikura
and Kazuto Terai

Synopsis

The microscopic structural investigation was made to explain about the pitting corrosion resistance of a ferrite-austenite stainless cast steel DCS1. Temperature for solution treatment was from 900 up to 1150°C and sensitization was made between 500 to 1050°C after solution treatment at 1080°C.

The results are as follows:

(1) The corrosion rate of DCS1 decreases when solution treatment temperature increases. But it becomes less than 2 (mg/cm²) in case the temperature is over 1080°C.

(2) When cooling rate is slow, chromium carbide Cr₂₃C₆ and sigma phase precipitate at the ferrite-austenite grain boundaries and in the ferrite grains. These precipitations cause the selective corrosion and in this case the corrosion rate increases largely.

(3) The time-temperature-sensitization curve of DCS1 consists of two C curves with nose temperature at 850°C and 700°C. The high temperature nose results from the precipitation of sigma phase at the ferrite-austenite grain boundary and in the ferrite grain. The lower nose is the sensitization caused by the precipitation of chromium carbide at the ferrite-austenite grain boundaries.

(4) With the cooling rate of water quenched specimen from 1080°C, solution treatment can be done without sensitization up to the thickness of 100mm.

1 緒 言

高クロムフェライト・オーステナイト二相ステンレス鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼に比べ高い強

度を有している¹⁾と同時に、排煙脱硫装置や海水中など塩素イオンを含む環境下において、オーステナイトステンレス鋼に生じ易い応力腐食割れ²⁾や孔食³⁾に対する抵抗の点でとくに優れている。

一方、二相ステンレス鋼の金属組織は、添加元素⁴⁾および熱処理⁵⁾によって大きく変化する。すなわち熱処理によりσ相やクロム炭化物などのフェライト・オーステナイト粒界という異相境界へ優先的に析出す

昭和51年4月15日受付

*大同製鋼㈱築地工場

**大同製鋼㈱研究開発本部中央研究所

Table 1. Chemical composition of specimen.

(wt%)

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N
DCS 1	0.05	0.70	0.70	0.021	0.028	2.29	7.84	23.98	3.12	0.16

る傾向があり、耐食性への影響も大きいと予想される。

本報では、24Cr-8NiにCu, Mo, Nを添加したフェライト・オーステナイト二相ステンレス鋼について σ 相やクロム炭化物の析出挙動を調べその耐孔食性への影響を調査した。

2 供試材および実験方法

2.1 供試材

供試材は、250kg大気誘導炉で溶製後Fig. 1に示すJIS A号供試材 (JIS G-5121) を鋳造し、冷却方法を空冷とする場合にはそのまま、水冷とする場合には20mm角、長さ30mmの試験片を切り出し熱処理した。

Table 1 にその化学成分を示す。

Fig. 1. Specimens figure.

2.2 熱処理

- i) 大気中で900~1150°Cに1hr保持後水冷。
- ii) 大気中で1080°Cに1hr保持後空冷。
- iii) 大気中で1080°Cに1hr保持水冷後、ソルトバス中で500~1050°Cに1~60min保持後水冷。

を行い以下の実験に供した。なお、ソルトバスによる熱処理では、予備実験の結果により昇温時間を2minとし、浸漬してから2min後を始点として各時間保持した。

2.3 実験方法

腐食試験片は、表面仕上げあらさ▽▽▽で、直径18mm、長さ20mmの円筒状試験片を作製し、孔食試験(50gFeCl₃・6H₂O/l・35°C・48hr)を行い腐食減量(mg/cm²)を求めた。

腐食試験片の組織観察は、光学顕微鏡および電子顕微鏡(二段レプリカ法)で行い、腐食形態との対比を行った。

析出物の同定は、電解抽出残渣のX線回折(Co. K α , 40kV-80mA)により行った。

フェライト相、オーステナイト相の識別は、Cr, Ni濃度をEPMAで線分析して行った。測定に際しては、あらかじめエッチングし、ミクロピッカースかたさ計の圧こん(荷重50g)で印をつけて走査位置を決め、パフ研磨によりエッチングの影響を除いた後に測定に供した。測定は電子ビーム径約1 μ 、送り速度10 μ /minで行った。

3 実験結果および考察

3.1 耐孔食性に及ぼす溶体化処理温度の影響

Fig. 2 にDCS 1の耐孔食性に及ぼす溶体化処理温度の影響を示す。また、参考のため ASTM-A296, CF-8MとCN-7Mの値を示した。

*Solution treated at 1100°C

**Solution treated at 1130°C

Fig. 2. Effect of solution treatment temperature on pitting corrosion resistance of DCS 1.

a) 900°C×1hr WQ

b) 1000°C×1hr WQ

c) 1080°C×1hr WQ

d) 1150°C×1hr WQ

Photo.1. Optical micrographs of DCS1 solution treated at indicated temperatures (×400, villela).

腐食減量は、溶体化温度の上昇に従って減少し、1080°Cで2 (mg/cm²) 以下となり、1150°Cでもほとんど変化しない。

Photo 1 に900~1150°C溶体化処理材の光顕組織を示す。1080°C、1150°C溶体化処理材では析出物は認められないが、900°C、1000°C溶体化処理材では、フェライト・オーステナイト粒界およびフェライト相と推定される相内に析出物が認められる。

この析出物を同定するため、10%塩酸・メチルアルコール中電流密度10mA/cm²で定電流電解抽出し、抽出残渣をX線回折した。**Fig. 3**に1000°C溶体化処理材の結果を示すが、多量の σ 相とごく少量の Cr_{23}C_6 が認められ窒化物の存在は確認できなかった。また、900°C溶体化処理材も同様であった。この結果より、1080°C以上では σ 相、 Cr_{23}C_6 などの析出物が固溶することに対応して耐孔食性が向上したものと考えられる。

3. 2 耐孔食性に及ぼす溶体化処理後の冷却速度

の影響

Table 2 に1080°Cで1hr溶体化処理後空冷した材料の孔食試験結果を水冷材と比較して示す。ただし、水冷材の熱処理に供した試片肉厚は20mmであるが、空冷材ではA号供試材をそのまま使用しているため、肉厚は約30mmである。表から冷却速度が遅くなると腐食減量が1桁も増加し、耐孔食性が著しく劣化することがわかる。

Table 2. Effect of cooling rate after solution treatment on pitting corrosion resistance of DCS1.

Heat treatment	Corrosion rate
1080°C×1 hr WQ	1.37(mg/cm ²)
1080°C×1 hr AC	17.30(mg/cm ²)

Test condition: 50g FeCl₃·6H₂O/l·35°C·48hr.

Measured values		ASTM values			
		σ		Cr_{23}C_6	
d (Å)	Intensity	d (Å)	I / I ₀	d (Å)	I / I ₀
2.38	W			2.38	50
2.30	W	2.29	70		
2.18	VW			2.17	50
2.14	VS	2.15	100		
2.08	M	2.09	80		
2.05	W			2.05	100
2.04	M	2.04	80		
1.98	S	1.98	100		
1.94	VS	1.94	100		
1.89	M	1.90	100	1.88	50
1.85	W	1.85	60		
1.80	VW			1.80	50
1.77	W	1.77	60	1.77	40

Fig. 3. X-ray diffraction pattern for extracted residue of DCS1 solution treated at 1000°C for 1 hr.

Photo. 2に1080°Cで1 hr 溶体化処理後、水冷および空冷した腐食試片の光顕組織を示す。水冷材では、粒内、粒界とも析出物は認められない。また腐食が片方の相あるいは粒界で優先的に進行している様子も認められない。一方、空冷材では片方の相全面に析出物が認められ、腐食は、フェライト・オーステナイト粒界と析出物の存在する相で優先的に進行している。

二相ステンレス鋼では両相間の平衡偏析により、フ

ェライト相のCr濃度はオーステナイト相のそれに比べて高く、オーステナイト相のNi濃度はフェライト相のそれに比べて高いことが予想されるので⁶⁾、析出物の存在する相がフェライト相かあるいはオーステナイト相のいずれであるかを調べるため、両相のCr, Ni濃度をEPMA線分析で測定した。**Fig. 4**にその結果を示す。走査区間は**Photo. 3**のミクロビッカースかたさ計の圧こん→で印をつけたA, B間である。図から

a) 1080°C×1 hr WQ

b) 1080°C×1 hr AC

Photo.2. Optical micrographs of DCS1 after corrosion test ($\times 100$, villela).

Fig.4. EPMA line analysis for Cr and Ni concentration in DCS1 air cooled after solution treatment at 1080°C for 1 hr.

明らかなように、析出物の存在する相は、Cr濃度が高くNi濃度が低いことから、フェライト相であるこ

Photo.3. Optical micrographs of DCS1 air cooled after solution treatment at 1080°C for 1 hr ($\times 400$, villela).

とがわかった。

Photo. 4 に1080°Cで1 hr溶体化処理後、水冷および空冷した材料の電顕組織を示す。水冷材では、粒内、粒界とも析出物はほとんど認められない。一方、空冷材では、フェライト・オーステナイト粒界に最大2 μ の粒状析出物が、またフェライト相内に最大0.1 μ の粒状析出物が認められるが、オーステナイト相内には認められない。

Fig. 5 にこれらの析出物を同定するため、1000°C溶体化処理材の場合と同様の条件で電解抽出しX線回折した結果を示す。母相であるフェライト相、オース

Measured values		ASTM values							
		Cr ₂₃ C ₆		σ		α		γ	
d(A)	Intensity	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀
2.38	W	2.38	50						
2.18	W	2.17	50						
2.14	VW			2.15	100				
2.09	M			2.09	80			2.08	100
2.05	S	2.05	100						
2.03	V S			2.04	80	2.02	100		
1.98	VW			1.98	100				
1.94	VW			1.94	100				
1.88	W	1.88	50	1.90	100				
1.85	VW			1.85	60				
1.80	W	1.80	50					1.80	50
1.78	VW	1.77	40	1.77	60				
1.69	VW	1.68	20						
1.63	VW	1.62	20						
1.61	VW	1.61	30						
1.44	M					1.43	30		

Fig.5. X-ray diffraction pattern for extracted residue of DCS1 air cooled after solution treatment at 1080°C for 1 hr.

テナイト相の回折線を除けば、Cr₂₃C₆とσ相の回折線が認められ、量的にはCr₂₃C₆が大部分でσ相はごく少量である。

以上の腐食形態および金属組織の観察結果から、空冷材の耐孔食性が劣化するの、フェライト・オーステナイト粒界とフェライト粒内にCr₂₃C₆とσ相が析出し、その部分が優先的に腐食され易くなったためであると考えられる。さらに、Cr₂₃C₆とσ相の析出により耐孔食性が劣化する原因としては、ステンレス鋼の粒界腐食の原因と考えられているCr欠乏層^{7) 8)}が、

Cr₂₃C₆とσ相の近傍に生じるためと考えられる。

3. 3 耐孔食性に及ぼす再熱処理の影響

Fig. 6 に本鋼で求めた耐孔食性についての鋭敏化曲線を示す。また、肉厚が100mmの供試材について中心部の1100°Cからの冷却曲線と、P. Jolly ら⁵⁾が、21Cr-7.5Ni-2.5Mo-1.5Cu 鋼について求めたσ相の析出開始曲線を図中に併せて示す。

鋭敏化曲線は、850°C近辺と700°C近辺に2つのnoseを持つC曲線であり、とくに高温側のnoseでは2 minの保持で腐食減量が(20mg/cm²)以上となり、その鋭

a) 1080°C×1hr WQ

b) 1080°C×1hr AC

Photo. 4. Electron micrographs of DCS1 solution treated at indicated conditions (×3,000).

Fig. 6. Time-temperature-sensitization diagram of DCS1 for pitting corrosion.

敏化速度は非常に速い。

Photo. 5 に 1000°C×5 min, 800°C×2 min, 700°C×20min にそれぞれ再加熱した腐食試片の光顕組織を示す。3 試料ともフェライト・オーステナイト粒界とフェライト相内に析出物が認められる。なお、析出物の存在する相の同定は溶体化処理後冷材の場合と同様の方法で行った。800°C再加熱材では、フェライト・オーステナイト粒界の析出物は 2 種類あるようであり、大きさも 3 条件の中では最も大きい。

腐食は、3 試料とも析出物が存在するフェライト・オーステナイト粒界とフェライト相で優先的に進行しており、析出物の生成が耐孔食性を劣化せしめている

a) 1080°C×1hr WQ
→1000°C×5min WQ b) 1080°C×1hr WQ
→800°C×2min WQ c) 1080°C×1hr WQ
→700°C×20min WQ

Photo. 5. Optical micrographs of DCS1 reheated at indicated conditions (×400).

ようである。

Photo. 6 に光顕組織を観察した腐食試片の電顕組織を示す。1000°C再加熱材では、フェライト・オーステナイト粒界に、(a)に示すような最大0.7 μ の粒状析出物と、(b)に示すような最大30 μ の塊状析出物が、またフェライト相内に最大0.2 μ の粒状析出物が認め

られるが、オーステナイト相内には認められない。なお、(a)に示すように、粒状析出物の存在しているフェライト・オーステナイト粒界では、粒界がフェライト側に移動し、オーステナイト相が増加している様子が認められる。

800°C再加熱材では、フェライト・オーステナイト

a) 1080°C×1hr WQ → 1000°C×5min WQ

b) 1080°C×1hr WQ → 1000°C×5min WQ

c) 1080°C×1hr WQ → 800°C×2min WQ

d) 1080°C×1hr WQ → 800°C×2min WQ

e) 1080°C×1hr WQ → 700°C×20min WQ

f) 1080°C×1hr WQ → 700°C×20min WQ
(×10000)

Photo. 6. Electron micrographs of DCS1 reheated at indicated conditions (×3000).

粒界に、(c)に示すような粒界からフェライト相内へ棒状に成長した析出物と、(d)に示すような凝集した塊状析出物が、またフェライト相内に最大 0.2μ の粒状析出物が認められるが、オーステナイト相内には認められない。

700°C再加熱材では、フェライト・オーステナイト粒界に、(e)に示すような最大 0.7μ の粒状析出物と、

(f)の拡大写真に示すように最大幅 0.1μ のフィルム状析出物が、またフェライト相内に最大 0.2μ の粒状析出物が認められるが、オーステナイト相内には認められない。

Fig. 7 にこれらの析出物を同定するため、800°C再加熱材について1000°C溶体化処理材の場合と同様の方法で、電解抽出残渣をX線回折した結果を示す。不

Measured values		ASTM values			
		σ		Cr ₂₃ C ₆	
d (A)	Intensity	d (A)	I / I ₀	d (A)	I / I ₀
2.38	W			2.38	50
2.30	W	2.29	70		
2.18	VW			2.17	50
2.14	VS	2.15	100		
2.10	W				
2.08	M	2.09	80		
2.05	W			2.05	100
2.04	M	2.04	80		
1.97	S	1.98	100		
1.94	VS	1.94	100		
1.89	M	1.90	100	1.88	50
1.85	W	1.85	60		
1.80	W			1.80	50
1.76	W	1.77	60	1.77	40

Fig. 7. X-ray diffraction pattern for extracted residue of DCS1 reheated at 800°C for 2min.

明回折線が1本存在するが、多量の σ 相と少量の Cr_{23}C_6 が認められる。1000°C再加熱材でもほぼ同様であったが、700°C再加熱材では、 σ 相と Cr_{23}C_6 が存在することには変りないが、 Cr_{23}C_6 の方が多く σ 相はごく少量であった。

このX線回折の結果から、(a)、(c)中のフェライト・オーステナイト粒界の析出物は、フェライト相から逆変態して生じたAggregate (オーステナイト+炭化物)中の Cr_{23}C_6 と考えられ⁹⁾、(b)、(d)中の大きな析出物は σ 相と考えられる⁵⁾。また、700°C再加熱材中のフィルム状の析出物は Cr_{23}C_6 と考えられる¹⁰⁾。

Fig. 6中にP. Jollyら⁵⁾が、21Cr-7.5Mi-2.5Mo-1.5Cu鋼について求めた σ 相の析出開始曲線を破線で示すが、本研究で求めた腐食減量20 (mg/cm²)以上の鋭敏化曲線と非常に良く一致する。この結果は、急激な耐食性の劣化に σ 相が大きく関与していることを示していると考えられる。

以上の結果から、850°Cの再加熱処理によって耐孔食性が急激に劣化するの、フェライト・オーステナイト粒界とフェライト中に σ 相が析出し、これらの位置が腐食され易くなることが主因と考えられる。また、→700°Cの長時間保持による耐食性の劣化は図中一点鎖線に示すような Cr_{23}C_6 の析出に起因するものと考えられる。

4 総 括

二相ステンレス鋼 DCS 1について、900~1150°Cで溶体化処理した状態および、1080°Cで溶体化処理後に500~1050°Cで再加熱処理した状態で孔食試験を行い、腐食挙動と金属組織とを対比検討した結果つぎの見解が得られた。

- (1) DCS 1の腐食減量は、1080°C以上で溶体化処理後水冷すると、 σ 相および Cr_{23}C_6 が固溶し2 (mg/cm²)以下となる。
- (2) 溶体化処理後の冷却速度を遅くすると、 Cr_{23}C_6 と σ 相がフェライト・オーステナイト粒界とフェライト相内に析出し、これらの位置が優先的に腐食され易くなり、耐孔食性が劣化する。
- (3) DCS 1の鋭敏化曲線は850°Cおよび700°C近辺にnoseを持つ2つのC曲線からなり、高温側のnoseでは2 minの保持で腐食減量が20 (mg/cm²)以上となる。その原因はフェライト・オーステナイト粒界およびフェライト相内に σ 相が析出することに起因し低温のnoseではフェライト・オーステナイト粒界にクロム炭化物 Cr_{23}C_6 が析出することに起因する。

- (4) 肉厚100mmの試料を1100°Cから水冷した場合の冷却曲線から、高温側のnoseで腐食減量2 (mg/cm²) C曲線を通過する時間は30 sec以下と極めて短時間であり、低温側のnoseには全く抵触せずこの寸法までは水冷により鋭敏化を受けることなく溶体化処理が可能である。

5 結 言

σ 相の析出やクロム炭化物の析出でなぜ耐孔食性が劣化するのかについては本論文では十分な検討ができなかったが今後化学組成の影響を含めて今後はさらに検討する予定である。

本研究の遂行にあたり何かとご指導ご鞭撻をたまわった当社研究開発本部藤原部長および築地工場北村工場長、研究開発本部研究第一部加藤部長、第二部足立部長はじめ実験遂行に尽力いただいた諸氏に感謝の意を表します。

(文 献)

- 1) 田村, 友田, 山岡, 金谷, 小沢, 赤尾: 鉄と鋼, **59** (1973), 454
- 2) 鈴木, 長谷川, 渡辺: 日本金属学会誌, **32**(1968) 1171
- 3) 長谷川編: ステンレス鋼便覧, P 423
- 4) L. Colombier & J. Hochmann: Stainless and Heat-Resisting Steels, 1965, P 105
- 5) P. Jolly & J. Hochmann: MÉMOIRES SCIENTIFIQUES REV. MÉTALLURG., LXX, N°2, 1973
- 6) T. P. Hoar & K. W. Browen: Trans. ASM, **45** (1953), 443
- 7) A. Bäuml, H. E. Buhler, H. J. Schüller, P. Schwaab, W. Schwenk, H. Ternes & H. Zitter: Corr. Sci., **4** (1964), 89
- 8) A. P. Bond: Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 2127
- 9) H. F. Merrik, H. W. Hayden & R. C. Gibson: Met. Trans., **4** (1973), 827
- 10) 藤倉, 阿部: 電気製鋼, **45** (1974), 73