論 説

UDC 669.14.018.821-194.57:620.193:621.785

29Cr-4Mo-2Niフェライト系ステンレス鋼の 耐孔食性に及ぼす熱処理条件の影響

藤 倉 正 国*, 市 川 二 朗*

Effect of Heat Treatment on the Pitting Corrosion Resistance of 29Cr-4Mo-2Ni Ferritic Stainless Steel

Masakuni Fujikura and Jiroh Ichikawa

Synopsis

The effect of heat treatment on the pitting corrosion resistance of 29Cr-4Mo-2Ni ferritic stainless steel was investigated. The results as follows.

(1) The optimum heat treatment of 29Cr-4Mo-2Ni steel is heating at 1000°C and water quenching. In case of addition of Nb and Ti, it is heating at 1100°C and water quenching.

(2) In high chromium ferritic stainless steel, carbon and nitrogen are normally controlled less than 300ppm in the total, but in this investigation a favourable pitting corrosion resistance can be obtained by heating at 1000°C and water quenching even if it contains such a high amount as 770ppm.

(3) In case of heating at temperature over 1100°C, there occurs sensitization by the grain boundary precipitation of $Cr_{23}C_6$ and Cr_2N and accordingly, the pitting corrosion resistance gets deteriorated.

(4) In case of heating up to 800~900°C there occurs precipitation of σ phase and due to lack of Cr and Mo in α phase the pitting corrosion resistance gets deteriorated. The degree of deterioration is not influenced by the amount of carbon and nitrogen, but there is a tendency that it gets rather big by the addition of Nb or Ti.

1. 結 言

近年精錬技術の進歩と相まって、不純物を著しく低くすることが可能となり、高純な高クロム含モリブデンフェライト系ステンレス鋼として18Cr-2Mo鋼、26Cr-1Mo鋼、29Cr-4Mo鋼、

29Cr-4Mo-2Ni鋼、30Cr-2Mo鋼などの開発が進められるにいたった。これらの鋼は従来のSUS 304, 316を代表とするオーステナイト系ステンレス鋼に比較して孔食、隙間腐食および応力腐食割れに対する抵抗が著しく強いので各種の用途に実用化の試みがすすめられ、いくつかの成功例が報告されている。

これら高クロムフェライト系ステンレス鋼の熱処理条件は、例えば18Cr-2Mo鋼が通常のフェラ

昭和54年9月19日 受付

*大同特殊鋼㈱研究開発本部中央研究所

Table 1. Chemical compositions of materials used.

(wt %)										
Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Others
BS	0.024	0.35	0.09	0.005	0.013	1.94	28.87	4.00	0.008	—
LC	0.008	0.10	0.08	0.009	0.004	2.00	28.25	3.86	0.009	—
HC	0.054	0.31	0.09	0.017	0.007	1.89	28.85	3.78	0.023	—
NS	0.024	0.28	0.07	0.009	0.013	2.04	28.61	4.02	0.010	Nb 0.37
TS	0.020	0.29	0.07	0.012	0.010	1.97	28.69	4.02	0.010	Ti 0.29
										C+N
										0.032
										0.017
										0.077
										0.030
										0.034

イト系ステンレス鋼とはほぼ同じであるのに対し¹⁾
²⁾ 29Cr-4 Mo 鋼はオーステナイト系ステンレス
 鋼とはほぼ同じ熱処理条件が推奨されている³⁾。し
 かしこれらの熱処理条件の選定理由は必ずしも
 明示されていない。また高クロムフェライト系ス
 テンレス鋼の耐食性に及ぼす熱処理条件の影響を
 調べた報告は少ない³⁾。

本研究は高クロム含モリブデンフェライト系ス
 テンレス鋼の中で最も耐孔食性が良好な29Cr-4
 Mo-2 Ni 鋼について、耐孔食性に及ぼす熱処理条
 件の影響を調べた結果を報告する。

2. 実験方法

供試材は Table 1 に示した5合金で、そのうち
 BS, NS, TS の3合金は50kg 真空誘導炉で、LC
 および HC 合金は10kg プラズマ炉で溶製した。
 Table 1 に各合金の化学成分を示したが、29Cr-4
 Mo-2 Ni を基本とし、C+N量が0.032%の BS
 合金を中心に調査を行った。LC 合金と HC 合金
 はそれぞれ BS 合金に比較して、前者はC+N量
 の低い合金、後者は高い合金である。また NS, TS
 合金はそれぞれ Nb, Ti で安定化した合金であ
 る。

各合金は1150℃に加熱してφ20に鍛伸した後、
 800℃から1200℃の各温度で熱処理して耐孔食性
 を調査した。耐孔食性は直径18mm、長さ20mm、
 表面 Rmax 1.6~6.3S 仕上げの試験片を加工し、
 35℃の50g FeCl₃・6H₂O/l 溶液中に48hr 浸漬後
 の腐食減量により調査した。

さらに BS 合金については1200℃×30min 水
 冷後、700℃から1000℃に80hr 保持した試料につ
 いて、EPMA あるいは電解抽出残査のX線回折と
 化学分析を行った。このうち電解抽出は電解液と

して10%アセチルアセトン—メタノール溶液を使
 用し、電流密度20mA/cm²の条件で行った。

各試料の顕微鏡組織は30% NaOH 水溶液によ
 る電解腐食後に観察した。

3. 実験結果およびその検討

3.1 加熱温度および冷却速度の影響

耐孔食性に及ぼす加熱温度および冷却速度の影
 響を調べるため、BS 合金を鍛伸後800~1200℃の
 各温度で30min 加熱後水冷および空冷した試料
 について耐孔食性を調査した。

Fig. 1 はその結果を示したもので加熱温度が
 950~1050℃の範囲では水冷、空冷ともに耐孔食
 性は良好であるが、1100℃以上の高温側、900℃以
 下の低温側ではいずれも耐孔食性が悪い。しかも
 いずれの側でも水冷材よりも空冷材の方が耐孔食
 性が悪い。

高温側および低温側での腐食形態は同一ではな
 く、Photo. 1 に示すように高温側では粒界が選択
 的に腐食され、低温側では孔食形態を示している。

Fig. 1. Relationship between corrosion rate and heat treatment conditions.

Photo. 1. Corroded edges of BS alloy.

高温側での腐食形態はフェライト系ステンレス鋼の鋭敏化現象と類似している。

3.2 顕微鏡組織

Photo. 2 は孔食試験に供した試験片の顕微鏡組織を示したもので、高温側の1200°C加熱では水冷、空冷ともに粒界に連続的に析出物が存在する。しかも空冷材の方が腐食された粒界の幅が広く、フェライト系ステンレス鋼の鋭敏化現象と類似している。

一方低温側の800°C加熱材には多量の析出物が認められる。この析出物は NaOH 水溶液の電解腐食で赤く着色したことから σ 相と推定される。またこの析出相と孔食の関係を知らるために孔食部の顕微鏡組織を観察した。**Photo. 3** は800°C加熱水

冷材の孔食部を示したもので、析出相に接するマトリックスの α 相が優先的に侵されており、析出相は腐食されずに残っている。M.A. Streicherも 29Cr-4 Mo-2 Ni 鋼を816°Cで 100hr 加熱した場合、孔食試験でマトリックスの α 相が選択的に侵されているのを認めている³⁾。つまり析出相自体の耐食性は良好であるが、その析出により近傍の α 相の耐食性が劣化し、耐孔食性が悪くなったものと考えられる。

耐孔食性が良好な1000°C加熱材の組織は**Photo. 2** に示したように、粒界には析出物は認められず粒内に少量の σ 相と思われる相が認められる程度である。

3.3 析出相の同定

Photo. 2. Microstructures of BS alloy after heat treatment.

Photo. 3. Corroded edges of BS alloy. (800°C × 30min. W.Q.)

高温側での粒界への析出物および低温側での σ 相と思われる析出相を固定するため、BS合金の1 200°C × 30min水冷材および1 200°C × 300min水冷後700~1 000°C × 8hr水冷材について電解抽出を行い、その残査のX線回折を行った。Photo. 4は1 200°C加熱水冷材および1 200°C加熱水冷後800°C加熱材の場合の顕微鏡組織を示したもので

ある。

残査のX線回折の例として1 200°C加熱水冷材および1 200°C加熱水冷後800°C加熱材の同定結果をFig. 2に示した。1 200°C加熱水冷材には Cr_{23}C_6 および Cr_2N が認められ、腐食度や腐食形態を考え合わせると高温側での腐食はこれら炭化物、窒化物の粒界析出に起因する鋭敏化現象である。

Photo. 4. Microstructures of specimens for X-ray diffraction (BS alloy).

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of extracted residues of BS alloy.

Fig. 3. Phase diagram of Fe-Cr-Mo ternary alloy at 815°C

う。

一方、1200°C加熱水冷後800°C加熱材にはCr₂₃C₆、Cr₂Nの他にσ相が確認された。800°C付近でのFe-Cr-Mo系状態図はFig. 3に示すように⁵⁾、29Cr-4 Mo-2 Niの組成ではσ+αの2相であり本実験結果と一致する。なおM.A. Streicher³⁾は29Cr-4 Mo-2 Ni鋼を816°Cで100hr加熱することによりχ相およびσ相の析出を認めているが、本実験ではχ相は認められなかった。

1200°C加熱水冷後700~1000°Cの各温度に8hr保持した試料の残査の同定結果はTable 2に

示した。σ相は800°Cおよび900°Cのみで析出し、700°C、1000°Cでは析出しなかった。Fig. 4はさらに1200°C加熱水冷後700~1000°Cの各温度で0.5~3hr加熱した試料について組織的にσ相を判別し、その析出曲線を描いたものである。

なお、Fig. 4によれば800°C×30minではσ相は析出しないが、孔食試験に供した試料は1200°Cの溶体化処理を行っておらず、熱間加工後直接800°C×30minの処理を行った場合にはσ相は容易に析出する。また1000°Cでは8hr加熱でもσ

Table 2. Identification of extracted residues.

Reheating temperature (°C)	Amount of residue (wt%)	Identification by X-ray diffraction
1 000	0.8	Cr_{23}C_6 , Cr_2N
900	10.2	Cr_{23}C_6 , Cr_2N , σ
800	8.2	Cr_{23}C_6 , Cr_2N , σ
700	1.2	Cr_{23}C_6 , Cr_2N

Heat treatment: Reheat 30min at each temperature and water cooled after 1 200°C solution.

Fig. 4. Time-temperature-precipitation curve with respect to σ phase of BS alloy.

相は析出せず、孔食試験に供した1 000°C×30min加熱材に認められた粒内の σ 相は熱間加工後に存在した σ 相が未溶解で残留したものである。

3.4 σ 相の量と耐孔食性

800~900°C加熱では σ 相が析出し、その近傍の α 相の耐食性が劣化して耐孔食性が悪くなっていると考えられることから孔食試験に供した試料について σ 相の量を測定し、耐孔食性との関係を調査した。 σ 相の量はポイントカウンティング法により測定した。

Fig. 5 は熱処理温度および冷却方法と σ 相の量の関係を示したもので、熱処理温度が低いほど多量の σ 相が析出している。900°C付近では空冷材よりも水冷材の方が σ 相の量がやや多い傾向を示しているが、冷却中に σ 相が再固溶するとは考えにくいのでこの差は試料間のばらつきと判断

Fig. 5. Relationship between amount of σ phase and heat treatment conditions. Fig. 6. Relationship between corrosion rate and amount of σ phase.

される。

Fig. 6 は σ 相の量と腐食減量の関係を示したもので、 σ 相が多いほど耐食性が悪いことを示している。 σ 相が10%程度の試料は900°C付近で加熱したものであるが、この場合水冷材と空冷材で σ 相の析出量がほぼ同じであるにもかかわらず、空冷材の方が耐食性が悪くなっている。加熱温度が800°Cになり σ 相の量が15%ほどになると空冷材と水冷材の腐食度の差はなくなる。

3.5 σ 相の化学成分

次に σ 相およびマトリックスの σ 相の成分をEPMAにより調査した。

1 200°C × 30min. W.Q.
→ 900°C × 8hr. W.Q.

Photo. 5. Microstructure of specimen for EPMA line analysis. (BS alloy).

EPMA に供した試料は BS 合金を 1 200°C × 30 min 加熱水冷後 900°C × 8hr 加熱水冷の熱処理を行ったもので、その顕微鏡組織を Photo. 5 に示す。EPMA の線分析は Photo. 5 に示される位置で線分析を行った。

EPMA の結果は Fig. 7 に示されるように σ 相の Cr 量 28%, Mo 量は 2.3% であるのに対し、 σ 相の Cr 量は 32%, Mo 量は 5.5% と Cr および Mo の σ 相が富化している。これに対し Ni 量, C 量には変化はなかった。 σ 相がマトリックスの α 相に比べ、Cr, Mo 量が多いということは α 相が優先的に腐食される原因と考えられる。

さらに析出温度による σ 相の化学成分の変化を調べるため BS 合金を 1 100°C × 30min 加熱水冷後、750~900°C の各温度で 8 hr 加熱水冷し、その電解抽出残渣の Cr, Mo 量を化学分析により調査した。

その結果は Fig. 8 に示したように析出温度が低くなるほど Mo 量が著しく多くなり、750°C では 11% にもなる。一方、Cr 量は逆にやや少なくなっている。Fig. 1 に示したように析出温度が低いほど腐食度が劣化するのは σ 相の析出量が多くなることと共に、 σ 相中の Mo 量が多くなることと寄与していると考えられる。

3.6 耐孔食性に及ぼす合金元素の影響

BS 合金において熱処理条件により耐孔食性が著しく変化することを認めたが、C+N 量あるいは安定化元素によりその変化がどう異なるかを、LC, HC, NS, TS 合金を用いて調査した。

Fig. 7. EPMA line analysis of σ phase in BS alloy.

Fig. 8. Relationship between the composition of σ phase and its precipitation temperature.

Fig. 9. Relationship between corrosion rate and heat treatment conditions.

各合金は BS 合金と同様に800~1200°Cで 30 min 加熱後空冷あるいは水冷の処理を施して耐孔食性を調べた。その結果は Fig. 9 に示す。いずれの合金も1000°Cで良好な耐孔食性を示す。但し C+N量の多い HC 合金では1000°C加熱水冷では耐孔食性は良好であるが空冷では悪い。高温側での耐粒界腐食性の劣化はC+N量により大きく変化し、C+N量が低く、冷却速度が速いほど劣化は小さい。また NbあるいはTiによる安定化は有効であり、TiよりもNbの方がその効果は大きい。低温側での σ 相による耐孔食性の劣化はC+N量には影響されず、また安定化元素を添加した場合はむしろ耐孔食性の劣化は大きくなる傾向を示している。

4. ま と め

29Cr-4Mo-2Ni フェライト系ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす熱処理条件の影響について調査した結果、次の点が明らかになった。

(1) 29Cr-4Mo-2Ni 鋼の耐孔食性に対する最適熱処理条件は1000°C加熱後水冷処理である。Nb, Ti を添加した場合には、1100°C加熱後水冷処理である。

(2) 高クロムフェライト系ステンレス鋼は通常 C, Nを合計 300ppm 以下の極低量に抑えるが、29Cr-4Mo-2Ni鋼の場合にはC+N量が770ppmと高い場合でも、1000°C加熱後水冷処理により良好な耐孔食性が得られる。

(3) 1100°C以上の温度で加熱すると Cr_{23}C_6 , Cr_2N の析出により鋭敏化現象が起り、耐孔食性は劣化する。鋭敏化はC+N量の低減あるいはNb, Ti の添加により低減される。

(4) 800~900°Cの温度に加熱した場合には σ 相の析出を起し、 α 相のCr, Moの欠乏により耐孔食性が劣化する。劣化の程度はC+N量には影響を受けないが、Nb, Ti の添加ではむしろ大きくなる傾向を示す。

(文 献)

- 1) 小野山, 辻, 竹村: 鉄と鋼, 63 (1977) 5, 641
- 2) G. B. Coulter and G. Aggen: Corrosion, '74, Paper No. 42
- 3) M. A. Streicher: Corrosion, 30 (1974) 4, 115
- 4) M. A. Streicher: Corrosion, 30 (1974) 3, 77
- 5) J. G. McMullin, S. F. Reter and D. G. Ebeling: Trans. ASM, 46 (1954) 3, 799