13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼における 未固溶炭化物の耐すきま腐食性への影響*

中津美智代**, 野村光司**, 中田潮雄***, 辻川茂男†

** 福井県工業技術センター

*** 新日鉄住金ステンレス株式会社 研究センター

† 東京大学名誉教授

Effect of Insoluble Carbide on Crevice Corrosion Resistance for 13Cr Martensitic Stainless Steel*

Michiyo Nakatsu**, Koji Nomura**, Michio Nakata*** and Shigeo Tsujikawa†

** Industrial Technology Center of Fukui Prefecture

*** Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corporation

† Professor Emeritus, The University of Tokyo

As reported before, conventional group of flat heald, heald C, has used to serve for about two years, while a new group of flat heald, heald X, suffered significant localized corrosion earlier in one or two months. In this study, steel C' of chemical composition similar to heald C is heat-treated to reproduce the heald C in terms of metallurgical characteristics (hardness H_v ; amount of insoluble carbide $[MC]$; prior austenite grain size d_p). The characteristics of heald C (484 H_v ; 1.2%; 12 μm) is found to be reproduced by a solution-treatment at 1040°C for 180 s, WQ followed by tempering at 450°C for 20 s, AC. Those of heald X (474 H_v ; 2.0%; 12 μm), lower in hardness and more in insoluble carbide than C, could be reproduced by solution-treatment at 1040°C for around 100 s, shorter time than heald C. The heat treatment condition determined as above is confirmed to corrode the steel C' in 6.8 vol% HNO_3 solution similarly in surface appearance to healds C and X. Their corrosion rates in the same solution vs. soluble Cr content, $[Cr]$ relationship are nearly equal to the corrosion rates vs. $[Cr]$ relationship for relevant solution-treated steels. The repassivation potential for crevice corrosion, $E_{R,CREV}$, in 0.85, 2.8 or 28 mM NaCl solution depends also on $[Cr]$, nearly constant between $[Cr]$ range of 11.5 and 12.8%, and above which becomes more noble with increasing $[Cr]$ up to 13.4%. Then, $[Cr]$ values of 11.5% (heald X) and 12.5% (heald C) make no difference in $E_{R,CREV}$. Real crevice corrosion for heald X was attributed to more noble spontaneous electrode potential, E_{SP} , of heald X than $E_{R,CREV}$ under increased residual chlorine, as reported before.

Key words : 13Cr stainless steel, flat heald, insoluble carbide, heat-treatment, soluble chromium content, crevice corrosion

1. 緒 言

13Cr マルテンサイト (α') 系ステンレス鋼は、高強度・耐摩耗性を有する耐食材料として産業界に広く使用されている。自動織機ウォータージェットルーム（以下、WJLと記す）の部品ヘルドにも、この鋼が使われている。ヘルドには、製織中に付着する糊、油剤、糸屑などとの間にすきま腐食が発生し、この侵食部は、特異な腐食形態を示すことを報告している^{1)~3)}。ヘルドの腐食孔は半球形状で、その底部に 20~30 μm 厚さで、1~3 μm の粒子が網状につながる形で残留していた^{1), 2)}。調査目標としたヘルド X は、新品を WJL に装着後 1~2 カ月の短期間で腐食損傷した事例品と同一ロットに属する。これは、寿命が 2~3 年である通常品のヘルド C に比べて、硬さがやや低く、炭化物量が多く、また、電気化学特性におい

て自然電位 (E_{SP}) の貴化がより高かったが、腐食すきま再不動態化電位 ($E_{R,CREV}$) は同じであった²⁾。

本研究では、通常の製造工程の中にヘルド X のような製品が出現する条件を求める研究の一環として、13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の溶体化処理から焼戻しまでの熱処理工程条件と材料特性との関係を調査した。

2. 実験方法

2.1 試験片

本研究で用いた試験片の化学組成を Table 1 に示す。鋼 X' と鋼 C' は、それぞれの Cr 量と C 量を調整してヘルド X と C に近い組成としたもので、熱延後、880°C で焼鈍し、600°C まで炉冷後空冷、次いで、冷延にて 2 mm² 板材とした。Fe-xCr 鋼は 5 mm² 熱延板であり、これについては、2.4 に後述する。

2.2 溶体化処理と焼戻し熱処理

Fe-Cr-C 系状態図⁴⁾ において、13Cr-0.2C 鋼のオーステナイト (γ) 単相範囲は 1000°C 以上であり、本研究の溶体化処理温度には 1020, 1040 または 1050°C を選んだ。アルミナ製管状炉を用い Ar ガス雰囲気下で加熱した炉内に試験片を装入し、所定時間に達した後、直ちに取出

* 材料と環境 2009 (東京, 2009 年) で発表

** 〒910-0102 福井市川合鷺塚町 61 字北稲田 10 (61-10, Kawai-washizuka-cho, Fukui, 910-0102 Japan)

*** 〒743-8550 光市大字島田 3434 番地 (3434 Shimata, Hikari, 743-8550 Japan)

† 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 (7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan)

Table 1 Chemical compositions in mass% of healds X and C, simulated steels X' and C', and Fe-xCr alloys used in this work.

		(mass%)										
Materials		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	N
Corroded heald	X	0.25	0.36	0.56	0.016	0.002	0.17	12.87	0.02	0.04	0.11	0.030
Conventional heald	C	0.21	0.52	0.28	0.028	0.002	0.16	13.29	0.01	0.05	0.10	0.017
Simulated steel	X'	0.25	0.44	0.44	0.020	0.002	0.15	12.96	0.02	0.05	0.10	0.030
	C'	0.20	0.53	0.43	0.011	0.006	0.23	13.76	0.02	0.01	0.09	0.014
Fe-xCr	1Cr	0.005	<0.003	0.07	0.0010	0.0002	<0.01	1.01	—	<0.01	<0.01	—
	3Cr	0.006	<0.003	0.05	0.0007	0.0001	<0.01	3.05	—	<0.01	<0.01	—
	5Cr	0.003	<0.003	0.11	0.0003	0.0010	<0.01	5.03	—	<0.01	<0.01	—
	9Cr	0.003	<0.003	0.12	0.0002	0.0003	<0.01	9.03	—	<0.01	<0.01	—
	10Cr	0.000	0.04	0.01	0.002	0.0005	0.01	9.31	0.01	0.01	0.002	0.004

して水冷 (WQ) した。焼戻し熱処理は、大気雰囲気のマッフル炉を用い、450℃または600℃に加熱した炉内に試験片を装入し、所定時間に達した後、炉から取り出して空冷 (AC) した。

2.3 硬さ・炭化物・旧 γ 粒径の測定、分析

硬さは、樹脂中に埋め込んだ試験片の L 断面をビッカース硬さ計を用いて荷重 200 g で測定した。

炭化物量については、試験片を溶媒系電解液 (10% 無水マレイン酸-2% テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール) を用いて、室温、142 mV vs. SHE の定電位で電解溶解して、不溶性の炭化物 (MC) を孔径 0.2 μm のメンブランフィルターで吸引濾過して回収し、その重量を求め、また、SEM 観察と X 線回折に供した。

組織観察のため、試験片に 650℃-10 min の熱処理を施して旧 γ 粒界部に炭化物を析出させた後、樹脂中に埋め込んで鏡面まで研磨した面を HF:HCl:グリセリン (配合比 1:1:2) 混合液⁵⁾ にて、室温-5 s のエッチング後、光学顕微鏡観察をおこない、旧 γ 粒径を測定した。

2.4 ハッカライネン試験

Fe-xCr 鋼、鋼 X' および鋼 C' は、1050℃-1800 s、WQ の溶体化処理後、酸化皮膜を除去するために表面層 0.5 mm 以上を研削・除去した。Fe-xCr 鋼は 15^l×10^w×4^t mm、また、鋼 X' および鋼 C' は 50^l×6^w×1^t mm に切断した。ヘルド X は既報¹⁾⁻³⁾ と同じ腐食事故品と同一ロットのもの、ヘルド C は通常品である。受け入れたヘルドの形状は 300^l×2^w×0.3^t mm で、バフ研磨仕上げされている。ヘルドは、中心部の穴 (メー) を避けて二分し、それぞれを 50^l×2^w×0.3^t mm の試験片とした。

これらの試験片は、試験前に全表面を #800 の SiC で湿式研磨して、純水、アセトンにより洗浄後乾燥した。次に、50 mL の試験溶液中に試験片を浸し、20℃で 56 h 静置した。試験前後の重量変化を試験時間で除することにより平均腐食速度、 CR_H を求めた。また、試験片の L 断面の侵食面を SEM 観察した。上記の試験溶液のハッカライネン液は、6.8 vol% HNO₃ 水溶液であり、これは、 α' 系ステンレス鋼の Cr 欠乏域をとらえる腐食液で、腐

食電位が Cr 欠乏域溶解電位に一致する組成である^{6), 7)}。

2.5 $E_{R,CREV}$ の測定

本測定は、「ステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位測定方法 (JIS G 0592)」に準拠した。電解セルは 1 L のガラス製フラスコ型容器で、試験液 1,000 mL を入れた。対極は白金、照合電極は飽和カロメル電極で、先端にバイコールチップを装着したルギン細管を使用した。試験温度は室温である。試験液は、NaCl 特級試薬と純水で調整した 0.85~28 mM (30~1,000 mg/L) Cl⁻ 水溶液である。試験片は、50^l×6^w×1^t mm と 25^l×6^w×1^t mm の 2 枚を重ね、その両側からテフロン製治具²⁾ を 0.02 kgf・m で締め付けて金属/金属-すきまを形成した。試験片のすきま面積は 3.0 cm² とした。侵食深さ 40 μm 以上を得るため、200 μA の定電流保持時間を 2~6 h とした。測定後、光学顕微鏡下焦点示差法により試験片の侵食深さを測定した。金属/テフロン製治具-すきまに腐食が発生した場合および金属/金属-すきまの侵食深さが 40 μm 未満の場合は測定値に採用しなかった。本文中の電位は、SCE 照合の実測値に 0.242 mV (25℃) を加えて標準水素電極 (SHE) 基準に換算した。

3. 実験結果と考察

3.1 ヘルドのすきま腐食侵食形態

Fig. 1-a に、ヘルド X の組織写真を示す。約 10 μm の微細な旧 γ 粒をもつ α' 組織であり、これはヘルド C も同様である。同図-b^{1), 2)}, c に、ヘルド X に発生したすきま腐食孔の侵食断面 (b) と侵食部底面 (c) の SEM 写真を示す。侵食部は 1~3 μm の粒子が網状につながる特異な腐食形態であった。この粒子からは、EDS 分析で Cr と C が検出された。ヘルド X から電解抽出し得られた炭化物の SEM 写真を Fig. 1-d に示す。ヘルド X およびヘルド C の炭化物は両者とも 1~3 μm の粒子状であるが、析出量は腐食事例品であるヘルド X が 2.00% とヘルド C の 1.20% に比べて多かった²⁾。また、抽出された炭化物は、Cr_{15.58}Fe_{7.42}C₆ (= (Cr_{67.7}Fe_{32.3})₂₃C₆) と X 線回折から同定された。M₂₃C₆ 型の炭化クロムであるが、Cr 原子の 32.3%

Fig. 1 Optical micrograph of heald X heat-treated at 650°C for 10 min to show carbide precipitated on prior γ grain boundary (a). SEM images of, cross-section of localized corrosion hole in the corroded heald X (b)^{1), 2)}, bottom of local anode of heald X crevice-corroded under practical use (c), and of similar appearance of heald X corroded in 6.8 vol% HNO₃ solution for 56 h at 20°C (e) and of carbides extracted from heald X (d).

がFe原子に置換されている。ヘルドXのハッカライネン液中に浸せき後の侵食面をFig. 1-eに示す。これは同図-cによく似る腐食形態とみなせる。

Table 2に、ヘルドXと同Cの材料特性(硬さHv;炭化物量[MC];旧 γ 粒径 d_γ)を示す。

3.2 Fe-xCr鋼のハッカライネン液中の腐食速度

Fe-xCr鋼(○), 鋼C'(△)および鋼X'(◇)のハッカライネン試験をおこない、得られた腐食速度と鋼中の固溶Cr量との関係をFig. 2に示す。固溶Cr量が3%で最大腐食速度52 g/(m²h)を示した後、5%Cr以上では固溶Cr量増加に伴い腐食速度が低下した。また同様に、溶体化処理(960°C-1 h, OQ)したFe-xCr鋼($x=7.4\sim14$)の6.2 vol% (5 mass%, ◆), 11 vol% (10 mass%, ◇) HNO₃水溶液中24 h試験から求められた腐食速度⁸⁾を同図に併せて記入した。試験時間が24 hと本研究の56 hと異なるが、試験時間による差は小さいとみなせる。ただし、11 vol% HNO₃水溶液中の腐食速度が、6.2 vol%お

Table 2 Hardness Hv, amount of carbide [MC] and prior γ grain size d_γ for healds X and C.

Healds		Hv	[MC] / mass%	d_γ / μ m
Corroded heald	X	474	2.00	12
Conventional heald	C	484	1.20	12

Fig. 2 Effects of Cr content on corrosion rate in 6.8 vol% HNO₃ solution at 20°C for 56 h for Fe-xCr alloys (○) and simulated steels X' (◇) and C' (△) solution-treated at 1050°C for 30 min, followed by water-quenching. The reported data⁸⁾ on Fe-Cr alloys are determined in 6.2 vol% (◆) and 11 vol% (◇) HNO₃ solutions for 24 h.

よび6.8 vol% HNO₃水溶液に比べて低く、HNO₃濃度低下は腐食速度を増加させている。

3.3 溶体化熱処理における加熱時間の影響

鋼C'を用いて、1020, 1040, 1050°Cの各加熱温度で種々の時間保持後水冷する溶体化熱処理をおこない、加熱時間に対する材料特性(Hv, [MC], d_γ)の変化を調べた結果をFig. 3に示す。組織観察において、試験片に α' 組織が確認された加熱時間は全加熱温度で120 s以上であった。

溶体化温度1020°Cでは、他の温度に比べて硬さの上昇が遅く1800 sで584 Hvに達したが、未固溶の炭化物0.5%が残った。旧 γ 粒径の成長も抑えられ1800 sで37 μ mと小さい。

1040, 1050°Cにおいて、硬さは加熱時間の増加に伴い急上昇し、600 sで584 Hvに達した後ほぼ一定となった。一方、炭化物量は減少して600 sで0.35%付近に達した後も、緩やかに減少を継続した。加熱時間に対する硬さと炭化物析出量との変化が逆相関であることから、加熱時間増加とともに炭化物の固溶化が進行することがわかる。加熱温度の上昇に伴い、硬さおよび旧 γ 粒径の増加速度、また、炭化物量の減少速度が増加した。

ここで、12% Cr鋼の炭化物を完全に固溶させた α' 組織の硬さ(Hv α')は、鋼の炭素含有量C=0.20 [mass%]と次式⁵⁾から求められる。

$$Hv\alpha' = 25 + 1250\sqrt{C} \quad (0.1\% < C < 0.4\%) \quad (1)$$

上式を適用すると、本試験片のHv α' は584 Hvと計算される。1050°C, 1040°Cでの溶体化処理(Fig. 3)では、硬さがこの値に達する600 s以上で炭化物が固溶化することが期待される。旧 γ 粒径は、加熱時間に伴い徐々に成長し、特に炭化物が固溶化する600 s以後の成長が速く、1800 sで50 μ mとなった。本試験片(鋼C')に析出した炭化物の組成は(Cr_{67.7}Fe_{32.3})₂₃C₆であり、ヘルドと同じである。

ここで、Table 2のヘルドCの材料特性をFig. 3に水平破線で記入した。これを見るとヘルドCに近い溶体

Fig. 3 Variation of hardness H_v , prior γ grain size d_γ and amount of carbide $[MC]$ for steel C' with time t , of solution treatment at 1020, 1040 and 1050°C, followed by water quenching, except the deta (*); 1040°C-180 s followed by air cooling (a').

化処理の加熱時間は 180 s 付近と考えられた。

Fig. 4 は, Fig. 3 の上横軸上に (a)~(d) で示す 1040°C 溶体化処理加熱時間後のハッカライネン試験後の侵食面である。加熱時間 180 s の侵食面 Fig. 4-a は, Fig. 1-b, c に示すヘルドの侵食部と同様の 1~3 μm の粒子が網状につながる特異な腐食形態を示した。加熱時間が長くなるほど, この侵食が浅くなり, 1800 s では侵食がほとんど無くなる。

Fig. 4-a, b, c, d の各試験片から電解抽出された炭化物の SEM 写真を Fig. 5-a, b, c, d に示す。加熱時間の増加に伴い炭化物量が減少することがわかる。加熱時間の増加に伴って鋼中の炭化物の固溶化が進み, 未固溶炭化物の周辺部に形成される Cr 欠乏域も減少するものと考えられた。

1020, 1050°C の溶体化熱処理においても, 180 s でヘルド同様の侵食形態を示し, それ以降では加熱時間経過とともに侵食が浅くなることが確認された。

3.4 溶体化処理における冷却速度の影響

Fig. 3 の $t=180$ s (a) で示す熱処理条件に関して, 加熱後の冷却を WQ から AC に変えて試験片 a' を作製した。この特性値を同図中に * で示す。試験片 a' は, 試験片 a と比べて, 旧 γ 粒径は同じであるが, 硬さは a の 491 Hv から 455 Hv へ低下し, 炭化物量は a の 1.17% から 1.62% へ増加した。

試験片 a, a' のハッカライネン試験後の侵食部断面の SEM 写真を Fig. 6 に示す。Fig. 6-a は約 7 μm の浅い侵食深さであるが, Fig. 6-a' は, 炭化物周辺の著しい溶解

Fig. 4 SEM images of the surface appearance of steel C' after immersing in 6.8 vol% HNO_3 solution for 56 h at 20°C. The specimens are solution treated at 1040°C for 180 s (a), 600 s (b), 1200 s (c) and 1800 s (d), and then quenched into water as shown in Fig. 3. Increasing time of solution-treatment makes penetration less deep.

Fig. 5 SEM images of carbide extracted from steel C' which are solution treated at 1040°C for 180 s (a), 600 s (b), 1200 s (c) and 1800 s (d), and then quenched into water as shown in Fig. 3. Increasing time of solution-treatment makes the amount of carbide decreased.

Fig. 6 SEM images of cross section of steel C' after immersing in 6.8 vol% HNO_3 solution for 56 h at 20°C. The specimens are solution treated at 1040°C for 180 s followed by WQ (a) or AC (a'), as shown in Fig. 3.

が進行して 60 μm 以上の侵食深さである。また, KOH 溶液エッチングによる組織観察から, 試験片 a' の δ フェライト量が, 試験片 a の約 2 倍に増加していた。

部分溶体化処理により炭化物を γ 基地中に分散させた

12%Cr 鋼の恒温変態に伴う γ 分解は、 γ 粒界以外に粒内の $M_{23}C_6$ 型炭化物がフェライトの核生成サイトになる⁹⁾。試験片 a' の鋭敏化は、溶体化加熱後の空冷中、未固溶炭化物上に δ フェライトが形成し、次に、 δ フェライトと γ 相界面への炭化物析出により Cr 欠乏域が生成する¹⁰⁾ ことが推測される。焼入れ性の優れた 13Cr 鋼であっても、未固溶炭化物が 1.0% を大きく超える試験片 a' の場合、空冷によっては鋭敏化を招くことがわかる。

3.5 焼戻し熱処理における加熱時間の影響

13Cr 鋼は焼入れ後、最高の強度と耐食性が得られるが、通常、靱性や寸法安定性を持たせるために焼戻しを施して目的の強度や硬さに調整する¹¹⁾。ヘルドも溶体化熱処理後焼戻しを施している。そこで、鋼 C' を用いて、1040°C-1800 s, WQ の溶体化処理を施して炭化物量を 0.3% 未満にした試験片（以下、完全溶体化鋼と記す）、と同温-180 s, WQ の溶体化処理により約 1.0% の未固溶炭化物が析出した試験片（以下、部分溶体化鋼と記す）、とを作製した。これら試験片に、450°C または 600°C の焼戻し熱処理を施し、加熱時間が、材料特性およびハッカライネン試験の腐食速度、 CR_H に与える影響を検討した。

Fig. 7 に、完全溶体化鋼の加熱時間に対する材料特性 (H_v , [MC]) と腐食速度 (CR_H) の変化を調べた結果を示す。旧 γ 粒径は全条件で溶体化処理直後の 50 μm のままであったので図示は省略したが、この値がヘルド X, C の 12 μm とは大きく異なることからこの熱処理はヘルドのそれには該当しない。

450°C 焼戻し, Fig. 7 a), において、硬さは溶体化処理後の値 584 H_v が 20 s 以降低下し、120 s 以降で 460 H_v の一定値を示した。炭化物量は硬さとは逆に、加熱時間とともに増加して 120 s 以降で約 1.3% の一定値となった。焼戻し後の試験片から抽出された炭化物の組成はいずれも $(Cr_{67.7}Fe_{32.3})_{23}C_6$ であった。腐食速度 CR_H は、溶体化直後の 0.05 $g/(m^2h)$ が、120 s 付近より低下して約 0.02 $g/(m^2h)$ となった。

600°C 焼戻し, Fig. 7 b), において、硬さは溶体化処理後の 584 H_v から低下し約 460 H_v を維持する第 1 段と 300~600 s から再び低下する第 2 段とに大別される。炭化物量は、溶体化処理後の 0.22% が増加し、30 s 以降約 1.2% になる第 1 段と、再び増加して 2.5% になる第 2 段に分れる。抽出された炭化物の組成は、780 s 未満では $(Cr_{67.7}Fe_{32.3})_{23}C_6$ であったが、780 s 以降で Cr_7C_3 が含まれていた。

腐食速度は第 1 段で、0.05 $g/(m^2h)$ から低下し、第 2 段では、2.5 $g/(m^2h)$ に達する鋭敏化域を経て回復する。図中に (S, s) で示す 780 s 時点でのハッカライネン試験後の侵食状況を Fig. 9 に後示する。焼戻し温度 600°C は 13Cr 鋼 (α' 系) の鋭敏化温度¹²⁾ であり、著しく大きい腐食速度を示した加熱時間域 370~780 s では、鋭敏化により鋼中に Cr 欠乏域が形成されたのであろう。

13Cr 鋼 (α' 系) の鋭敏化は、炭化物析出量のみでなく、炭化物の形態・分布状態にも依存することが報告¹³⁾⁻¹⁵⁾ されている。本試験の 13Cr 鋼 (α' 系) も、最大腐食速度を示す 370~780 s の加熱時間域は炭化物量の増加速度が特

Fig. 7 Effects of tempering time, t , at 450°C (a) and 600°C (b) on hardness (Δ), amount of carbide, [MC], ($\bullet$, $\odot$) and corrosion rate, CR_H , ($\square$) in 6.8 vol% HNO_3 solution for steel C' solution-treated at 1040°C for 1800 s. $d_\gamma = 12 \mu m$ is kept through the tempering time. SEM images of surface and cross section at a time of 780 s in (b) is shown in Figs. 9-S and 9-s.

に大きく、この時間域経過後に Cr_7C_3 が出現している。

Fig. 8 に、部分溶体化鋼の加熱時間に対する材料特性 (H_v , [MC]) と腐食速度 (CR_H) の変化を示す。旧 γ 粒径は、全ての焼戻し条件で溶体化処理後と同じ 12 μm であったので図示を省略した。

450°C 焼戻し, Fig. 8 a), において、硬さは溶体化熱処理後の 510 H_v から低下して 120 s 以降で約 450 H_v の一定値を示した。炭化物量は硬さとは逆に時間とともに徐々に増加し、120 s 以降で約 2.0% を維持した。全ての焼戻し試験片から抽出された炭化物は、X 線回折より $(Cr_{67.7}Fe_{32.3})_{23}C_6$ と同定され、未固溶炭化物と同じ組成であった。しかし、SEM 観察において、未固溶炭化物が 1~3 μm の球状形であるのに対して、焼戻し熱処理で生成した炭化物は微細な繊維状であった。

部分溶体化鋼の腐食速度は、溶体化処理直後の 0.11 $g/(m^2h)$ から単調に低下して、0.03~0.04 $g/(m^2h)$ となった。Table 2 に示したヘルド C の材料特性値相当の焼戻し条件は、同図中に (C, c) で示したように、450°C で加熱時間 20 s 付近であり、ハッカライネン試験後の侵食状況を Fig. 9 に後示する。

600°C 焼戻し, Fig. 8 b), において、硬さは溶体化処理後の 510 H_v から低下して 30~400 s で約 420 H_v を維持する第 1 段と 300 s 以後さらに低下する第 2 段とからなる。炭化物量は溶体化処理後の 1.00% から単調に増加し、第 2 段ではさらに増加して 3.0% 以上となった。析出し

た炭化物は、1800 s 未満では $(\text{Cr}_{67.7}\text{Fe}_{32.3})_{23}\text{C}_6$ であったが、完全溶体化鋼と同様に、1800 s 以降では Cr_7C_3 が含まれていた。

腐食速度は、溶体化処理後の $0.11 \text{ g}/(\text{m}^2\text{h})$ から低下する第 1 段の後、硬さおよび炭化物量が変化する直前の 300 s 付近より急上昇し、 $2.0 \text{ g}/(\text{m}^2\text{h})$ 以上の鋭敏化を経て回復する。

Fig. 9-S, s は、Fig. 7 b) において、最大腐食速度を示した試験片（完全溶体化鋼、 600°C -780 s 焼戻し）のハッカライネン試験後の侵食部表面 (S) と断面 (s) の SEM 写真である。深さ約 $26 \mu\text{m}$ の侵食は、旧 γ 粒界およびマルテンサイト境界に沿って進行している。次に、Fig. 8 a) でヘルド C 相当の熱処理条件と考えられた試験片（部分溶体化鋼、 450°C -20 s 焼戻し）のハッカライネン試験後の侵食部の表面 (C) と断面 (c) を Fig. 9-C, c に示す。1~3 μm の粒子状の炭化クロムが網状につながる形状で溶け残って見えるが、侵食深さは約 $7 \mu\text{m}$ と浅い。この侵食形態 (C) は Fig. 1-c, 1-e に似ており、Fig. 9-S, s とは異なる。

3.6 ヘルド製造時の熱処理条件の推定

ヘルドの材料特性 (H_v , $[\text{MC}]$, d_γ) を Table 2 に示した。このうち、ヘルド C の特性 ($484 H_v$, $[\text{MC}]=1.2\%$, $d_\gamma=12 \mu\text{m}$) を満たす熱処理条件を求めると、Fig. 3 から 1040°C -180 s, WQ で、Fig. 8 a) から 1040°C -180 s, WQ $\rightarrow$ 450°C -20 s, AC の熱処理条件を得る。

ヘルド X の特性 ($474 H_v$, $[\text{MC}]=2.0\%$, $d_\gamma=12 \mu\text{m}$) は、ヘルド C より H_v がやや低く、 $[\text{MC}]$ が 2 倍近く多い。このような特性は、Fig. 3 において容易に推測できる。すなわち、 1040°C において上記 180 s より短時間間で硬さは $t=0 \text{ s}$ の約 300 H_v から $t=120 \text{ s}$ の約 450 H_v , $t=180 \text{ s}$ の約 500 H_v へと急増し、 $[\text{MC}]$ は $t=0 \text{ s}$ の 3.60%, $t=120 \text{ s}$ の 1.55% と急減する。したがって、ヘルド X の特性をみたす熱処理条件は 1040°C -約 100 s, WQ $\rightarrow$ 450°C -20 s, AC の付近にあり、製造条件の小さな変動によって出現すると思われる。

以上の推定を補完するために実施した腐食形態・腐食速度の SEM 観察・測定結果を Table 3 にまとめた。ヘルドの実機使用時のすきま侵食部表面を観察した Fig. 1-c は同ヘルドをハッカライネン液中に浸せきした侵食面 Fig. 1-e とよく似ている。これはさらに、鋼 C' に 1040°C -180 s, WQ と 1040°C -180 s, WQ $\rightarrow$ 450°C -20 s, AC の熱処理を施してハッカライネン液に浸せきした侵食面、それぞれ Fig. 4-a, Fig. 9-C にも似ている。ただし、ヘルド X の実機使用時のすきま侵食部断面 (Fig. 1-b) 相当の激しい侵食は鋼 C' の 1040°C -180 s, WQ $\rightarrow$ 450°C -20 s, AC の侵食部断面 Fig. 9-c には見られなかった。実機の侵食に主に関わる Cl^- がハッカライネン液には含まれないためと推測される。

ハッカライネン液中の腐食速度と固溶 Cr 量, $[\text{Cr}]$, との関係は後に Fig. 10 にまとめるが、鋼 C' の製造条件として推定した熱処理条件材の腐食速度 $0.11, 0.10 \text{ g}/(\text{m}^2\text{h})$ より大きい腐食速度がヘルド X と C に見られるのは、未固溶炭化物の増加が固溶 Cr の減少をおこしているためであろう。

Fig. 8 Effects of tempering time, t , at 450°C (a) and 600°C (b) on hardness (Δ), amount of carbide, $[\text{MC}]$, ($\bullet$, $\circ$) and corrosion rate, CR_H , ($\square$) in 6.8 vol% HNO_3 solution for steel C' solution-treated at 1040°C for 180 s. $d_\gamma=12 \mu\text{m}$ is kept through the tempering time. $H_v=484 H_v$, $[\text{MC}]=1.2\%$ of heald C are reproduced for steel C' by the treatment of 450°C -20 s, AC (a).

Fig. 9 SEM images of surface (S, C) and cross section (s, c) after immersing in 6.8 vol% HNO_3 solution for 56 h at 20°C of steel C'. The specimen (S, s) was heat-treated as 1040°C -1800 s, WQ $\rightarrow$ 600°C -780 s, AC (Fig. 7 b)). The other specimens (C, c) was treated as 1040°C -180 s, WQ $\rightarrow$ 450°C -20 s, AC (Fig. 8 a)).

3.7 部分溶体化鋼の耐食性

部分溶体化鋼では、未固溶炭化物周辺部の Cr 欠乏域で局部的侵食がおこる。また、炭化物として析出した分、鋼中の固溶 Cr 量が低下する。これらの材料因子が鋼の耐食性に与える影響を調べるために、鋼 C' と鋼 X' の部

Table 3 Reproduction of corrosion form under practical use and determination of corrosion rate against soluble Cr content, [Cr], in Hakkarainen solution.

		Corrosion form				CR in Hakkarainen soln.	[Cr]
		practical use		Hakkarainen soln.		g/(m ² h)	mass%
		surface	cross section	surface	cross section		
Corroded heald	X	Fig. 1-c		Fig. 1-e		0.28	11.62
Conventional heald	C					0.21	12.54
Steel C' 1040°C-180 s, WQ (Fig. 3)				Fig. 4-a		0.11	13.14
Steel C' 1040°C-180 s, WQ→ 450°C-20 s, AC (Fig. 8 a))				Fig. 9-C Fig. 9-c		0.10	12.87

分溶体化鋼を用いて、これらのハッカライネン試験と $E_{R,CREV}$ 測定をおこなった。

Table 4 に、各試験片に施した熱処理条件と炭化物量 [MC] (mass%) および固溶 Cr 量 [Cr] を示す。[Cr] (mass%) は (2) 式から算出した。

[Cr] (mass%)

$$= Cr_{(0)} - \{ [MC] \times 15.58 \times M_{(Cr)} / M_{(MC)} \} \quad (2)$$

ここで、[MC] は炭化物 ($Cr_{15.58}Fe_{7.42}C_6$) の析出量 (mass%)、 $Cr_{(0)}$ は鋼の Cr 含有量 (mass%)、 $M_{(Cr)}$ は Cr の原子量、そして $M_{(MC)}$ は MC の分子量である。試験片は、溶体化処理の加熱温度および時間を変えることで未固溶炭化物の析出量を変化させて [Cr] を 11.8~13.4% に調整した。溶体化熱処理に続いて、450°C-20s 焼戻しを施したが、一部、600°C-780s 焼戻し (以下、鋭敏化鋼と記す) を施した。

Table 4 に示す試験片 (No. 1~8) についてハッカライネン試験をおこない、得られた腐食速度と固溶 Cr 量との関係 (○, ●) を Fig. 10 に示す。図中の右下がりの直線 (—) は、Fig. 2 で得られた溶体化 Fe-xCr 鋼の回帰線である。試験片の腐食速度は、[Cr] の増加に伴い緩やかに低下し、Fe-xCr 鋼の回帰線上にプロットされた。ヘルド X (▲, [Cr]=11.5%) およびヘルド C (△, [Cr]=12.5%) のデータ点も Fe-xCr 鋼の回帰線に沿うとみなせる。しかし、鋭敏化鋼 (No. 5) のそれは、上方に大きく外れた。

Table 4 に示す試験片 8 種から No. 5 を除いた 7 種について、0.85 mM、2.8 mM および 28 mM Cl⁻ 水溶液中の $E_{R,CREV}$ と [Cr] との関係を図 11 にまとめた。それぞれの Cl⁻ 水溶液において、 $E_{R,CREV}$ は、13.4% [Cr] の完全溶体化鋼 (No. 1) で最も高く、以下、[Cr] の低下に伴い徐々に低下し、12.8~11.8% の [Cr] 域ではほぼ一定値を示した。ヘルド X と同 C の $E_{R,CREV}$ がほぼ等しい²⁾ のは、両者の [Cr] が 12.8% より低い $E_{R,CREV}$ 一定域にあることにより裏付けられる。

未固溶炭化物の存在は鋼中の固溶 Cr 量を下げる要因であり、基本的に鋼の耐すきま腐食性を低下させる。

Table 4 Heat treatments for steels C' and X' with resulted [MC] and [Cr] values.

Steel	No.	Solution treatment ^{*1)}	tempering ^{*2)}	[MC] / mass%	[Cr] / mass%
C'	1	1040 °C-1800 s	450 °C-20 s	0.52	13.44
	2	1040 °C-180 s		1.42	12.87
	3	1020 °C-180 s		1.60	12.76
	4	1020 °C-120 s		2.22	12.37
	5	1040 °C-1800 s	600 °C-780 s	2.38	12.27
X'	6	1040 °C-180 s	450 °C-20 s	1.33	12.13
	7	1020 °C-180 s		1.81	11.84
	8	1000 °C-180 s		1.92	11.76

*1) followed by water quenching

*2) followed by air cooling

Fig. 10 Effect of soluble Cr content, [Cr], for steels X' (●), C' (○) and healds X (▲), C (△) on corrosion rate in 6.8 vol% HNO₃ solution for 56 h at 20°C. The specimens of 13Cr steels are heat-treated, as shown in Table 4. The straight line (—) is the corrosion rate for solution-treated Fe-xCr alloys shown in Fig. 2.

4. 結 論

ヘルド製造の熱処理条件が材料因子に与える影響を明らかにするために、13Cr 鋼 (α') の溶体化処理から焼戻しまでの熱処理工程条件における硬さ・旧 γ 粒径・炭化

Fig. 11 Effect of soluble Cr content, $[Cr]$, on $E_{R,CREV}$ in 0.85, 2.8 and 28 mM Cl^- solutions for the specimens heat-treated as shown in Table 4.

物量の材料特性変化および耐食性との関係を調査した結果、以下のことがわかった。

(1) ヘルド C は、溶体化処理時間が例えば 1040℃で約 180 s、これに 450℃で 20 s という焼戻しを加えて製造されるようである。ヘルド X は、ヘルド C に比べて炭化物量が約 2 倍と多く、硬さも低い事実から、溶体化温度処理中の加熱時間 (上記では 180 s) がより短い条件下に出現しやすいと推定できる。

(2) 実機にて発生したすきま腐食の侵食形態、及び (1) で述べた 1040℃-180 s, WQ → 450℃-20 s, AC の熱処理品の侵食状況は、ハッカライネン試験においてよく似た侵食形態として再現できる。

(3) 溶体化処理した 0~14%Cr 鋼のハッカライネン試験での腐食速度は鋼中 Cr 濃度の関数として表される。この関数関係には、ヘルド X と同 C、およびこれらに似せた 450℃短時間焼戻し鋼も近似的に従う。しかし、

600℃焼戻しの鋭敏化鋼は大きく離れる。すなわち、ヘルド X、同 C が受ける侵食は溶体化鋼に近いものであり、600℃焼戻しのように大きく鋭敏化したものと異なる。

(4) $E_{R,CREV}$ も固溶 Cr 濃度 $[Cr]$ の関数であるが、 $[Cr]$ が 12.8% 以下では一定、12.8~13.4% 間で大きく貴化する。ヘルド X と同 C との $E_{R,CREV}$ が同じであるのは、両者の $[Cr]$ が同じ 12.8% 未満域にあるからである。

参考文献

- 1) M. Nakatsu, E. Saji, K. Nomura, S. Yonezawa and M. Takashima, Proc. 52nd Jpn. Conf. Materials and Environments, p.267, JSCE (2005).
- 2) M. Nakatsu, M. Takashima and S. Tsujikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**, 495 (2006).
- 3) M. Nakatsu, K. Nomura, Y. Fukaya and T. Shinohara, *Zairyo-to-Kankyo*, **56**, 309 (2007).
- 4) "Sutenresu-kou Binran (Stainless Steel Handbook)", p.98, Nikkann-Kogyo Shinbunsha (2003).
- 5) T. Tsuchiyama, S. Takaki and S. Nakamura, *Tetsu-to-Hagane*, **80**, 68 (1994).
- 6) T. Hakkarainen, Eurocor'77, 6th, European congress on metallic corrosion, 279, (1977).
- 7) T. Ozaki and Y. Ishikawa, *J. Jpn. Inst. Met.*, **52**, 1276 (1988).
- 8) J. E. Truman, *British Corrosion J.*, **11**, 92 (1976).
- 9) H. Inaba, Y. Mikami, Y. Ono, T. Tsuchiyama and S. Takaki, *Tetsu-to-Hagane*, **87**, 613 (2001).
- 10) K. Takano, M. Sakakibara, T. Matsui and S. Takaki, *Tetsu-to-Hagane*, **86**, 123 (2000).
- 11) M. Hasegawa, "Sutenresu-ko Binran (Stainless Steel Handbook)", p.497, Nikkann-Kogyo Shinbunsha (2003).
- 12) "Corrosion Engineer's Handbook (Jpn.)", p.396, JSCE, Nikkann-Kogyo Shinbunsha (1986).
- 13) H. Sugawara, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **25**, 671 (1976).
- 14) A. Baumel, *Arch. Eisen.*, **34**, 135 (1963).
- 15) V. P. Gupta and P. R. Dhar, *J. Iron Steel Inst.*, **201**, 213 (1963).

(Manuscript received December 28, 2010;
in final form May 26, 2011)

要 旨

通常品のヘルド C は 2 年程度使用されるが、新品のヘルド X が 1, 2 カ月間の早期に局部腐食を発生したことを以前報告した。本研究では、ヘルド C と同じ化学組成の鋼 C' に、ヘルド C の再現のために、冶金学的特性 (硬さ Hv; 未固溶炭化物量 $[MC]$; 旧 γ 粒径 d_γ) を考慮して熱処理を施した。ヘルド C の特性 (484 Hv; 1.2%; 12 μ m) は、1040℃-180 s 水冷の溶体化処理後、450℃-20 s 空冷の焼戻しにおいて再現された。ヘルド C よりも低い硬さで未固溶炭化物の多いヘルド X の特性 (474 Hv; 2.0%; 12 μ m) は、1040℃-100 s 付近の溶体化処理によって再現され、ヘルド C よりも短い時間と推測された。上記の熱処理条件は、6.8 vol% HNO_3 溶液中の鋼 C' の侵食がヘルド C および X の表面形状に類似することから確認された。同溶液中のそれらの腐食速度と固溶 Cr 量 $[Cr]$ との関係は、関連する溶体化処理鋼の腐食速度とその $[Cr]$ との関係に一致する。0.85, 2.8 または 28 mM NaCl 水溶液中のすきま腐食再不動電位 $E_{R,CREV}$ は、11.5~12.8% の $[Cr]$ 範囲において一定であり、それ以上では、13.4% $[Cr]$ まで $[Cr]$ の増加にともない貴化する。よって、11.5% (ヘルド X) および 12.5% (ヘルド C) $[Cr]$ における $E_{R,CREV}$ は同じである。前報のとおり、実機で発生したヘルド X のすきま腐食は、残留塩素の増加により定常自然電位 E_{SP} が $E_{R,CREV}$ を超えたことに帰する。

キーワード 13Cr ステンレス鋼, ヘルド, 未固溶炭化クロム, 熱処理, 固溶クロム量, すきま腐食