超音波顕微鏡によるオーステナイト系ステンレス鋼の 粒界腐食の評価*

大沢基明**, 村木香由***

** 東京電機大学 工学部 精密機械工学科

*** 東京電機大学 大学院 (現: オリンパス光学工業㈱)

Evaluation of Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel by Acoustic Microscope*

Motoaki Osawa** and Kayuri Muraki***

** Tokyo Denki University

*** Graduate student, Tokyo Denki University (Olympus Optical Co. Ltd.)

Experiments were performed to confirm the applicability of acoustic microscopy to evaluate intergranular corrosion of austenitic stainless steel. While cold working slightly increased surface wave velocity, but the effects of surface roughness, solution heat treatment and sensitizing treatment on surface wave velocity were very small. Surface wave velocity on specimens corroded in Strauss solution decreased according to sensitizing time at various sensitizing temperatures. This decrease of surface wave velocity by intergranular corrosion coincided with corrosion depth. From these results, it was concluded that the degree of intergranular corrosion can be evaluated by the measurement of surface wave velocity.

Key words : stainless steel, sensitization, intergranular corrosion, acoustic microscope, surface wave velocity

1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼は機械的性質および耐食性に優れた様々な用途に広く用いられている。このオーステナイト系ステンレス鋼は 823~1073 K の温度範囲に加熱されると粒界腐食を生ずることは良く知られている。この粒界腐食を防止するために粒界腐食の予測^{1),2)}、および評価法が重要である。一般的に、粒界腐食感受性の評価は、JIS に規定されている浸漬試験を中心とした腐食試験や電気化学的評価により行われ、鋭敏化曲線(TTS 曲線)として表される。これらは粒界腐食感受性評価であって、実際に粒界腐食を生じた材料の劣化評価ではない。そのためには非破壊検査を行う必要があり、非破壊試験としては磁粉探傷試験、浸透探傷試験、電磁誘導試験などがある。しかし、これらの試験では表面損傷を検出するが、深さ方向の情報は限られており、粒界腐食に適用した例は少ない。

超音波顕微鏡は物質内部を非破壊かつ高分解能で観察することが可能であり、材料の深さ方向の情報が得られる特長があり、表面損傷の検出に有効である。そこで、オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食を超音波顕微鏡を用いて評価することを試みた。超音波顕微鏡による評価には(1)表面下の粒界腐食画像を表示する方法、(2)材料内部に照射した音波の反射波形を解析する方法、(3)弾性表面波伝搬速度から評価する方法が考えられる。これまでの研究により(1)および(2)による方法には粒界

腐食の検出に限界がある³⁾ことが明らかとなっている。そこで、本研究では弾性表面波伝搬速度から粒界腐食を評価する可能性について検討することを目的とした。

2. 反射型超音波顕微鏡

超音波顕微鏡は、音響レンズからカップラ(液体)を通して材料内部に超音波を入射させ、反射波を解析することにより材料特性評価をするシステムである。Fig. 1 に $V(z)$ 曲線法による音響特性の測定原理を示す。図は、超音波レンズの焦点が試料表面から z だけずれた位置にあるレンズの状態での超音波伝搬経路を示している。音響レンズに取り付けてある圧電トランスデューサを高圧パルスにより励振すると超音波が発生し、この超音波は媒質(水)中におかれた音響レンズで集束され、試料表面上に照射される。このときに音響レンズから広い角度分布を持って照射された超音波が試料に入射すると、試料

Fig. 1 Schematic diagram of acoustic microscopy.

* 材料と環境討論会 (金沢, 1998 年) で発表

***** 〒 101-8457 千代田区神田錦町 2-2 (2-2, Nishiki-cho, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-8457 Japan)

Table 1 Chemical composition of SUS 304 steel (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N
0.043	0.56	1.30	0.032	0.01	8.57	18.18	0.09	0.05	0.050

表面では入射角度により透過，弾性表面波の励起，反射などの現象が生じる．ここで試料に垂直に入射した超音波は表面反射波としてE-O'-Eをたどり，振動子に戻る．レーリーの臨界角 θ_R をもって入射した超音波はモード変換され（この変換された波を弾性表面波またはレーリー波と呼ぶ），試料表層を伝搬し，試料と液体の界面において媒質中に再放射され，A-B-O'-C-Dの経路をたどって振動子に戻る．これら2つの波は時間的にわずかしがずれていないので，重なり合って干渉する．この両者の経路差はデフォーカス量 z によって異なり，出力 V は干渉の影響を受けて周期的に変化する．この周期 Δs から次式により弾性表面波伝搬速度 V_R を求めることができる⁴⁾．

$$V_R = V_w / \sqrt{1 - (1 - V_w \cdot 2f \Delta s)^2}$$

(V_w : 媒質での伝搬速度, f : 周波数)

3. 実験方法

本研究で用いた SUS 304 の化学成分を Table 1 に示す．SUS 304 を固溶化処理(1373 K, 1.8 ks)，鋭敏化処理(833~1023 K, 0.6~36 ks)後，エメリー研磨およびバフ研磨を施し，鏡面仕上げとした．表面粗さの影響の検討以外はすべてバフ研磨(# 2000)を施している．試験片は板厚 2 mm で 15×15 mm である．粒界侵食測定用の試験片の腐食試験は JIS G 0575 に基づく沸騰硫酸・硫酸銅溶液(Strauss 溶液)腐食試験(液中保持時間: 57.6 ks)である．これを超音波顕微鏡および金属顕微鏡により観察・評価した．超音波顕微鏡は日立建機(株)製 HSAM 210 を用いた．測定における周波数は 150 MHz であり，媒質には水(21°C)を用いた．各試料 20 点以上測定した．

また，表面粗さ，加工変質層，圧延，固溶化温度，鋭敏化温度および鋭敏化時間が弾性表面波伝搬速度に与える影響について検討した．

4. 結果および考察

4.1 誤差要因の検討

粒界腐食を弾性表面波を用いて評価するに際して，まず誤差要因となる可能性のある因子について弾性表面波伝搬速度への影響を検討した．

Fig. 2 は固溶化熱処理を施した SUS 304 鋼の表面加工条件を変え，表面粗さおよび加工変質層の弾性表面波伝搬速度に対する影響について検討した結果である．図中の○は研磨条件を変化させて，表面粗さを変えたものである．●は同じ試料に硫酸・硫酸銅腐食(沸騰液中 16 h 保持)を施すことにより試料表面層を腐食溶解させ，加工層の影響について検討したものである．腐食の有無にかかわらず，加工条件の変化による影響は小さく，加工変質層および表面粗さによる影響は無視できると考えられる．

Fig. 2 Effect of surface polishing on surface wave velocity on SUS 304 steel.

Fig. 3 Effect of cold working on surface wave velocity of SUS 304 steel.

次に，弾性表面波伝搬速度に対する圧延（加工率 50%）の影響について検討した．Fig. 3 にその結果を示す．圧延により伝搬速度の上昇が認められた．圧延方向に平行な面内での表面での残留応力は主に圧縮応力である．この圧縮応力の存在により，弾性表面波の伝搬方向が限定され，伝搬速度が上昇したものと考えられる．圧延材におけるばらつきが大きくなっているが，これは圧延による結晶粒の変化や残留応力の分布の不均一によるものと推定される．

Fig. 4 は固溶化温度と弾性表面波伝搬速度の関係を示したものである．●は市販材を固溶化熱処理したもの，○は加工率 50%で圧延後に固溶化熱処理したものである．非圧延材においては固溶化温度の上昇に伴い，伝搬速度がわずかに上昇する傾向にある．一方，圧延材においては固溶化温度の上昇に伴い，伝搬速度が低下し，これは加工組織が固溶化熱処理により再結晶し，残留応力が除去されたためと考えられる．この結果から 1373 K 以上で完全に残留応力が除去されるものと考えられる．

次に，加工率 50%の圧延材に固溶化熱処理(1373 K, 1.8 ks)を施した後に，各温度で鋭敏化熱処理を施して弾性表面波伝搬速度の測定を行った．Fig. 5 にその鋭敏

Fig. 4 Effect of solution treatment temperature on surface wave velocity on SUS 304 steel.

Fig. 5 Effect of sensitizing temperature on surface wave velocity of SUS 304 steel.

化温度の影響を示す。この鋭敏化条件の変化は粒界へのクロム炭化物の析出挙動に関連し、鋭敏化温度が高いと弾性表面波伝搬速度はわずかに上昇する傾向にある。また、鋭敏化時間の増大に伴い、弾性表面波伝搬速度が増大する傾向がある。しかし、それらの変化量は小さいことから、粒界へのクロム炭化物の析出による弾性表面波伝搬速度への影響は小さい。

以上のように、加工の影響が弾性表面波伝搬速度に影響を与えるが、他の表面粗さ、残留応力、鋭敏化温度などの影響は小さく、通常の固溶化熱処理を施した材料の鋭敏化熱処理過程での弾性表面波伝搬速度の変化は無視できるものと考えられる。

4.2 粒界腐食の評価

粒界腐食試験後の試験片について弾性表面波伝搬速度の測定を行った。Fig. 6に鋭敏化時間と弾性表面波伝搬速度の関係を示す。鋭敏化時間が長くなるにつれ、弾性表面波伝搬速度が低下していることが分かる。特に腐食の激しかった600°C、650°Cにおける伝搬速度の低下は著しいものとなっている。Fig. 7に鋭敏化温度923~1023 K、鋭敏化時間36 ksの粒界腐食試験後の試料断面の金属顕微鏡写真を示す。鋭敏化温度1023 Kでは腐食はほとんど見られないが、923 Kでの腐食は著しいものとなっている。これは従来の研究結果と一致する。弾性表面波は表面形状に沿って伝搬するため、腐食により結晶粒界に腐食溝が生じると弾性表面波の伝搬経

Fig. 6 Effect of sensitizing time on surface wave velocity of SUS 304 steel corroded in Strauss solution.

Fig. 7 Cross section of SUS 304 steel sensitized at various temperatures for 36 ks and corroded in Strauss solution.

路が長くなり、見かけ上で弾性表面波伝搬速度が低下したと思われる。

Fig. 7に示した金属組織において、粒界腐食された部分の平均侵食深さを測定し、弾性表面波伝搬速度と侵食深さの関係を示したのがFig. 8である。侵食深さが小さい部分では、侵食深さが深くなると急速に弾性表面波伝搬速度が低下するが、侵食深さが約50 μm 以上になると傾きが緩やかになっている。これは弾性表面波が表面から約1波長(約30 μm)の深さに集中して伝搬するために、30~50 μm 以内の腐食溝では表面弾性波は腐食溝よりも深い場所を経由して伝播し、伝搬距離の増大が伝搬速度の低下として測定されるが、腐食溝がこれよりも深くなると表面弾性波は腐食溝よりも深い領域を伝搬できず、腐食溝の隙間を伝播することになるために大きな伝搬速度の変化としては測定されないものと考えられる。このように、超音波顕微鏡を用いることにより微小な初期の侵食の検出に有効であることがわかる。

Fig. 8 Relation between corrosion depth and surface wave velocity on SUS 304 steel corroded in Strauss solution.

そこで、弾性表面波伝搬速度をパラメータとして鋭敏化曲線を描いたものをFig. 9に示す。図中には従来から用いられているJISに基づいた鋭敏化曲線⁵⁾を示した。両曲線においてノーズ位置がほぼ一致していることが分かる。また、鋭敏化曲線は伝搬速度4050~4100 m/sの範囲に含まれており、この範囲を目安として非鋭敏化・鋭敏化を判定することが可能であると思われる。

5. 結 言

オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食評価への超音波顕微鏡の適用の可能性を検討するために、弾性表面波伝搬におよぼす材料因子について検討するとともに、粒界腐食を生じた材料における弾性表面波伝搬速度を測定した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 研磨条件の違いによる弾性表面波伝搬速度への影響は小さく、加工変質層、表面粗さによる影響は無視できると考えられる。
- 2) 鋭敏化温度の違いによる弾性表面波伝搬速度への影響は小さく、その影響は無視できると考えられる。
- 3) 冷間圧延により弾性表面波伝搬速度は上昇し、これは圧延による残留応力によるものと思われる。
- 4) 固溶化温度の違いにより弾性表面波伝搬速度に若

Fig. 9 TTS (Time-Temperature-Sensitization) diagram of SUS 304 steel.

干の変化が見られた。これは残留熱応力および粒径の変化に起因するものと思われる。

- 5) 粒界腐食の進行に伴い、弾性表面波伝搬速度の減少が認められ、侵食深さと弾性表面波伝搬速度との間に相関が見られた。
- 6) 弾性表面波伝搬速度により、鋭敏化曲線を描くことができ、破壊検査による鋭敏化曲線と良い一致が見られた。

以上のことより、超音波顕微鏡による粒界腐食の非破壊での定量化は、その前加工を考慮することにより可能であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 大沢基明, 池津福治郎 (M. Osawa and F. Ikezu): 防食技術 [Boshoku Gijutsu (Corros. Eng.)], **34**, 331 (1985).
- 2) 大沢基明, 池津福治郎 (M. Osawa and F. Ikezu): 防食技術 [Boshoku Gijutsu (Corros. Eng.)], **38**, 473 (1989).
- 3) 坂本恵伸, 村木香由, 大沢基明 (Y. Sakamoto, K. Muraki and M. Osawa): 第44回材料と環境討論会講演集 (Proc. 44th Japan Conf. Materials and Environments), p.47 (1997).
- 4) W. Parmon and H.L. Bertoni: *Electron. Letter.*, **15**, 684 (1979).
- 5) 腐食防食協会ステンレス鋼の鋭敏化曲線評価分科会: 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], **39**, 641 (1990).

(Manuscript received January 24, 2000;
in final form July 18, 2000)