オーステナイト系ステンレス鋼における粒界腐食の 鋭敏化現象に及ぼす結晶粒径の影響*

秋 山 哲 也** 寺 崎 敏 夫**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 8 (1988), pp. 792-796

Grain Size Effect on Sensitization of Austenitic Stainless Steel

Tetsuya Akiyama** and Toshio Terasaki**

The effects of grain size and temperature of solution heat treatment on the sensitization of austenitic stainless steel were investigated by normalizing the grain size effect, the measurement of the incubation period in the sensitization and the comparison of the behavior of the sensitization following the heat treatment at 1113 K for 700 s (or 2000 s) for two different grain size materials.

To measure the incubation periods, the electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR) test and the 10% oxalic acid etch test were used.

The behavior of the sensitization following the heat treatment at 1113 K for 700 s (or 2000 s) was measured by the EPR test.

The higher temperature of the solution heat treatment, the longer was incubation period. When the reactivation ratio was normalized, the behavior of the sensitization following the heat treatment at 1113 K for 700 s was the same, even if the grain size and the temperature of the solution heat treatment were different.

(Received April 14, 1988)

Keywords: sensitization, grain size, temperature of solution heat treatment, type 304 stainless steels, electrochemical potentiokinetic reactivation test, 10% oxalic acid etch test

I. 緒 言

著者らは前報⁽¹⁾において、オーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化現象を電気化学的再活性化法(EPR法)を用いて再活性化率で評価した場合に現れる潜伏期間は、鋭敏化域が結晶粒界に増加して行く過程であることを明らかにした。さらにこの過程を数学モデルに置き換えることで、鋭敏化現象ならびに低温鋭敏化現象を表現できるモデルを提案し、673 Kでの低温鋭敏化現象の寿命予測を行うことが出来ることを示した。

現実の鋭敏化現象は、熱処理条件が同じでも材料の結晶粒径、塑性変形、化学成分等により種々変化する現象とされている⁽²⁾。一方、鋭敏化に及ぼす上記個々の因子の影響についてはそれぞれ多くの研究報告が成されている⁽²⁾⁻⁽¹¹⁾が、これらの影響を数学的モデルに置き換えて検討した報告は無いようである。

著者らは、低温鋭敏化による鋭敏化度の増加がある限界

値に達するまでの寿命を非破壊的に推定する方法を研究中である。もしも前報において報告したモデルの基本的な考え方が、結晶粒径、塑性変形量、化学成分が異なる場合にも、適用できるならば、低温鋭敏化現象の寿命予測の方法を数学モデルを用いて検討することが出来る。本報では、鋭敏化現象に及ぼす結晶粒径の影響を取り上げ、モデルの具備すべき条件に付いて検討する。

結晶粒径が異なる場合の再活性化率の補正式は既に提案されている⁽³⁾⁽⁴⁾。しかし、同一材料を用いて結晶粒径を変化させた試験片に同一熱処理を施しEPR試験を行った時、この補正式を用いても実験結果はうまく整理されていない⁽²⁾ようである。これは、補正式が結晶粒径の大きさに注目した幾何学的な補正であって、冶金的な補正は成されていない事が原因の1つと考えられる。実験的に結晶粒径を変化させる場合には溶体化熱処理温度を変化させる方法がよく採られるため、例えば不純物元素の粒界偏析の状態等冶金学的因子が変化する⁽¹²⁾。不純物の粒界偏析は鋭敏化に影響を与えるとされており⁽¹³⁾、またCr炭化物の析出現象

** 九州工業大学材料工学科(Department of Materials, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

* 鋭敏化および低温鋭敏化予測モデルの適用性の検討(第1報)

にも影響を与えると考えられる⁽¹⁴⁾。そこで本研究ではまず、出来るだけ溶体化熱処理温度の違いの影響を無くしかつ結晶粒径を変化させた試験片を作成して、結晶粒径の補正式に付いて検討した。次に溶体化熱処理温度の違いによる冶金的な影響を、数学的モデルで表現する際どの様に取り扱ったら良いかまた前報において報告した数学モデル⁽¹⁾の考え方を根本的に変更しなくてはならないのかどうかを検討した。

II. 実験方法

1. 供試材料

供試材料として、化学成分を Table 1 に示す SUS304 鋼を用いた。試験片はすべて 10 mm×50 mm×4 mm の短冊状で、1373 K で 1800 s の溶体化熱処理を施した後、後述する熱処理を行った。

Table 1 Chemical compositions (mass%) of material used.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.05	0.52	0.84	0.028	0.005	8.71	18.41

2. 熱処理条件

(1) 結晶粒の粗大化

熱処理には高周波加熱装置を用い、熱処理後はすべて水焼入れした。結晶粒を変化させるために、1573 K-300 s と 1373 K-300 s の 2 種類の熱処理条件を用いた。

(2) 鋭敏化熱処理

鋭敏化熱処理には、比較的早く鋭敏化が生ずる温度として 973 K を選び、熱処理時間には、120 s, 300 s, 700 s, 1000 s, 1800 s の 5 条件を用いた。

(3) 再溶体化熱処理

単に、鋭敏化現象に及ぼす結晶粒径の影響を調べる場合には、2.(1)で述べた方法で結晶粒径を変化させ、続いて 2.(2)で述べた鋭敏化熱処理を行った。一方、2.(1)の条件で結晶粒径を変化させた試料では溶体化熱処理温度が異なるため、粒界の不純物元素の偏析の状態が異なる⁽¹²⁾ことが考えられ、結晶粒径の大きさの幾何学的影響のみを調べる実験には適さないと思われる。そこで、2.(1)の条件で作成した試料の粒径はほとんど変化させずに、溶体化熱処理温度の影響を小さくする目的で、結晶粒径を変化させる為の 2.(1)の熱処理に続いて再び 1373 K で 300 s の溶体化熱処理を行った。以後この熱処理を、再溶体化熱処理と呼ぶ。

(4) 潜伏期間の除去

前報におけるモデルは、潜伏期間がないと見なせる条件での鋭敏化現象の実験結果を基に、潜伏期間に関する修正を行って構築されている。従って鋭敏化に及ぼす結晶粒径の影響として鋭敏化の潜伏期間に影響するのかそれとも潜

伏期間が無いと見なせる場合にも大きく影響するのは、前報におけるモデルの基本的な考え方が結晶粒径の異なる場合にも適用できるかどうかを決める重要な問題である。これを調べるためには、潜伏期間を除去した試験片における鋭敏化現象を調べる事が出来れば良い。前報⁽¹⁾において著者らは 1113 K で 700 s の熱処理を行うことで、潜伏期間がほとんど終了したにもかかわらずほとんど鋭敏化していない試験片を得ることが出来た。本研究においては、前報よりも溶体化熱処理温度が高い場合があるため、潜伏期間が長くなることが予想される。そこで 1573 K-300 s 熱処理材に付いて、1113 K で種々の時間の熱処理を行った予備実験の結果、2000 s の熱処理時間で前報と同じ条件すなわち鋭敏化の潜伏期間を過ぎかつほとんど鋭敏化していない状態を作ることの出来ることが分かった。そこで潜伏期間を除去するために、結晶粒径を粗大化させた試料に付いては 1113 K で 2000 s の熱処理を行うことにした。結晶粒径の小さい試料に付いては、前報と同じ 1113 K-700 s の熱処理を行った。

3. EPR 試験および 10% しゅう酸エッチ試験

鋭敏化度の測定には、すべて EPR 法を用い、再活性化率で定量的に評価した。また、結晶粒径の測定および粒界腐食率の測定には 10% しゅう酸エッチ試験を用いた。試験方法は、前報⁽¹⁾と同じである。

III. 実験結果および考察

1. 1373 K 溶体化熱処理材と 1573 K 溶体化熱処理材の鋭敏化現象

Fig.1(a), (b)に、1373 K 溶体化熱処理材と 1573 K 溶体化熱処理材を 973 K で 1800 s 鋭敏化熱処理した場合の 10% しゅう酸エッチ試験結果を示す。ほとんどの粒界が黒く腐食されており、粒界全体が鋭敏化域に成っていることが分かる。また、この様な写真 20 枚から測定した結晶粒径 l_g は、それぞれ 48 μm と 121 μm であった。

Fig.2 に、1573 K 溶体化熱処理材と 1373 K 溶体化熱処理材を 973 K で t 秒鋭敏化熱処理した場合の再活性化率 Ra の変化を示す。●印は細粒材(1373 K 溶体化熱処理材)で、○印は粗粒材(1573 K 溶体化熱処理材)である。粒径の違いによる補正は行っていない。図より細粒材の方が、同じ鋭敏化熱処理条件において高い鋭敏化度を示すことが分かる。この結果については、Clarke ら⁽³⁾、鬼村ら⁽⁴⁾および梶山ら⁽¹⁵⁾が述べている方法に従って粒径の補正を行った結果が Fig.3 である。図では、梶山らの方法を用い、結晶粒径を粗粒材のそれにそろえた場合の再活性化率で示してある。結晶粒径の補正式は、図中に示す通りである。長時間側では良く似た再活性化率となっているが、短時間側では細粒材の方が粒径の補正を行っても高い値を示している。短時間側に大きい差が認められることより、この差

Fig.1 Results of the 10% oxalic acid etch test.

Fig.2 Effect of the temperature of solution heat treatment on the reactivation ratio Ra .

Fig.3 Effect of the temperature of solution heat treatment on the normalized reactivation ratio.

の第1の原因は、粒界に発生する炭化物の発生速度の違いにあると考えられる。炭化物の発生速度の違いは、しゅう酸エッチ試験結果から知ることが出来る⁽¹⁾。そこで、熱処理時間が120sの試料について行った。しゅう酸エッチ試験

結果を Fig.1(c), (d)に示す。図では、粒界の溝状腐食の領域を比較し易いように、(c), (d)の粒径がほぼ等しく見える様に倍率を変えてある。図より細粒材(c)の方が粗粒材(d)より、多くの粒界が溝状腐食と成っていることが

分かる．以上の事から，粒径の補正を行ってもうまく説明できない理由は潜伏期間に原因のあることが分かる．

2. 鋭敏化現象に及ぼす再溶体化熱処理の影響

Fig.3 において，潜伏期間に差が生じた原因は，結晶粒径を変化させるために用いた溶体化熱処理温度の違いによると考えられる．そこで，結晶粒径を変化させた試料に再度 1373 K で 300 s の熱処理（再溶体化熱処理）を施した試験片に対して，鋭敏化熱処理を行い EPR 試験をした結果を Fig.4 に示す．図では，結晶粒径を粗粒材の粒径に補正してある．□印は粗粒材に再溶体化処理を行った場合の結果で，再溶体化処理を行っていない粗粒材○印よりも短時間側で鋭敏化度が増加している．一方●印は先の細粒材の結果であるが，再溶体化熱処理した粗粒材は，ほとんど●印と同じ値を示している．これは，再溶体化処理により粗粒材の冶金因子が細粒材の状態に近付いたものと考えられる．従って，最後の溶体化処理温度が同じであれば，結晶粒径の大きさのみ注目した従来の粒径補正式が適用で

Fig.4 Effect of the heat treatment, 1373 K-300 s, on the normalized reactivation ratio.

Fig.5 Results of y^* with the 10% oxalic acid etch test and comparison of y^* with experimental data and calculated values.

きる事が分かる．Fig.5 に，粗粒材と粗粒材に再溶体化熱処理を施した場合の，973 K における熱処理時間と，粒界腐食率 y^* の関係を示す．再溶体化熱処理材の方が，早期に y^* が 1 に近付いていることが分かる．以上の事から，溶体化熱処理温度が高いほど潜伏期間が長くなること，従来の粒径の補正式は溶体化熱処理温度の影響が無い場合には適用できることが明らかとなった．

3. 潜伏期間を除去した試験片における鋭敏化現象に及ぼす結晶粒径の影響

Fig.6 に，結晶粒径を粗大化させた後 1113 K-2000 s の熱処理を行って潜伏期間を除去した試験片○印，細粒材に 1113 K-700 s の熱処理を行って潜伏期間を除去した試験片□印に鋭敏化熱処理を行った場合の EPR 試験結果を示す．図では，粗粒材の粒径に補正してある．△印は粗粒材に 1373 K の再溶体化熱処理を行った後に 1113 K-2000 s の熱処理で潜伏期間を除去した場合の結果である．どの条件の場合もほぼ原点を通る 1 本の直線として整理されている．このことから，溶体化熱処理温度を変化させ結晶粒径を変えた場合も，再溶体化熱処理を行った場合も，潜伏期間がないと見せる場合の鋭敏化現象は，結晶粒径の幾何学的な補正のみで整理できることが分かる．また●印は，前報において行った 1423 K 溶体化材に 1113 K-700 s の熱処理を行った場合の結果である．本研究の実験結果は前報に用いた実験結果よりも若干大きい傾きを示しているが，比較的良く一致している．このことから，前報において求めた Ra_0 値⁽¹⁾は結晶粒径の大きさのみを考慮した補正を行えば，結晶粒径の異なる場合にも使うことができることが分かる．

Fig.6 Relationship between Ra and $\sqrt{t}$.

4. 数学モデルの検討

Ⅲ.1. において，結晶粒径の異なる試験片の鋭敏化現象は潜伏期間が異なることまたこの現象はモデルにおける核発生速度の変化に対応していることが分かった．Ⅲ.2. に

において、溶体化熱処理温度の影響がない場合には従来の補正式で結晶粒径の異なる場合の鋭敏化現象を整理できることが分かった。Ⅲ.3.において、結晶粒径の違いおよび溶体化処理温度の違いによる冶金因子の差異は潜伏期間にのみ影響し、潜伏期間が無いと見なせる場合の鋭敏化現象には影響しないことが明らかとなった。また前報⁽¹⁾において求めた Ra_0 値は、結晶粒径の大きさのみを考慮した補正を行えば、結晶粒径の異なる場合にも使えることが分かった。従って、前報のモデルを、結晶粒径が異なる場合にも適用できるようにするためには、炭化物の発生速度と溶体化処理温度の関係をモデルに組み込み、幾何学的な結晶粒径の補正を行えば良いことになる。

数式的モデルに用いるべき核発生速度 I を求めるために、前報で導出した粒界腐食率 y^* の理論式⁽¹⁾

$$y^* = 1 - \exp \left(-2W_P I \int_0^t r_{pi} dt_i \right)$$

ただし W_P : しゅう酸エッチ試験におけるピットの直径

I : 単位時間、結晶粒単位表面積当りの核発生数

r_{pi} : 時刻 t_i ($0 \leq t_i \leq t$) に発生した炭化物の時刻 t における半径

t : 熱処理時間

を Fig.5 に当てはめ、 y^* の変化を比較的うまく整理できる核発生速度を求めたところ、1373 K 溶体化材では $I/B_H^2 = 1.6 \times 10^8$, 1573 K 溶体化材では $I/B_H^2 = 0.6 \times 10^8$ と成った。ただし B_H は、化学組成と熱処理温度によって決まる定数である⁽¹⁾。この時の y^* の計算値を Fig.5 に実線と破線で示す。

Fig.7 に、Fig.5 で求めた核発生速度を用いて計算した場合の、973 K における熱処理時間と再活性化率の関係を実験結果と比較して示す。プロット点が実験値で曲線が計算値である。溶体化熱処理温度を変えて結晶粒径を変化させた場合も、再溶体化処理を施して潜伏期間を変化させた場合も計算値は実験値と比較的良好一致している。

Fig.7 Comparison of Ra with the experimental data and the calculated values.

以上の事から、結晶粒径並びに溶体化処理温度が変化した場合にも、前報で提案した鋭敏化の数学モデルが適用できることが分かる。

IV. 結 論

出来るだけ溶体化熱処理温度の違いの影響を無くしかつ結晶粒径を変化させた試験片を用いて、結晶粒径の補正式に付いて検討した。次に溶体化処理温度の違いによる冶金的影響を、モデル上どの様に取り扱ったら良いかを検討した結果、次の結論を得た。

(1) 溶体化熱処理温度を変化させて結晶粒径を変えた試験片では、潜伏期間が異なる。

(2) 結晶粒径の異なる試験片に対し再溶体化熱処理を行い、溶体化熱処理温度の影響をなくすと、従来の粒径の補正式で結晶粒径の異なる場合の鋭敏化現象を整理することができた。

(3) 結晶粒径の違いおよび溶体化処理温度の違いによる冶金的因子の差異は潜伏期間にのみ影響し、潜伏期間が無いと見なせる場合の鋭敏化現象は結晶粒径の大きさのみを考慮した幾何学的補正を行えば良い。

(4) モデルを用いて、計算値と実験値の比較を行った結果、計算値は実験値と良く一致した。従って本研究に用いた鋭敏化の数学モデルの考え方は、結晶粒径並びに溶体化処理温度が変化した場合も適用できることが分かった。

本研究を遂行するに当たり、供試材料を提供頂いた月島機械(株)高橋善則氏、実験に協力された植田加寿子工学士に深く感謝致します。

文 献

- (1) 秋山哲也, 寺崎俊夫: 日本金属学会誌, 52(1988), 327.
- (2) R.Pascali, A.Benvenuti and D.Wenger: Corrosion Nace, 40(1984), 21.
- (3) W.L.Clarke, R.L.Cowan and H.L.Walker: ASTM STP, 99(1978), 656.
- (4) 鬼村吉郎, 岡孝司, 宝来 学, 野口 繁: 三菱重工技報, 18(1981), 527.
- (5) C.S.Tedmon, JR., D.A.Vermilyea and D.E.Broecker: Corrosion Nace, 27(1971), 104.
- (6) 内田 仁, 小寺澤啓司, 高島田孝之: 材料, 36(1987), 610.
- (7) 近崎充夫, 添野 浩: 鉄と鋼, 64(1978), 1363.
- (8) F.P.Vaccaro, R.F.Hehemann and A.R.Troiano: Corrosion Nace, 38(1982), 549.
- (9) 梅村文夫, 寺島久恵, 中川幸也, 川本輝明: 防食技術, 36(1987), 351.
- (10) J.M.Silcock: Corrosion Nace, 38(1982), 144.
- (11) 栗林孝宗, 岡林久喜: 日本金属学会誌, 46(1982), 626.
- (12) A.Joshi and D.F.Stein: Corrosion Nace, 28(1972), 321.
- (13) H.D.Solomon: Corrosion, 40(1984), 51.
- (14) J.パーク: 金属相変態速度論入門, 共立出版, (1971).
- (15) 梶山正孝, 金子 智, 梅村文夫: 防食技術, 34(1985), 685.