二相ステンレス鋼のシグマ相析出の C 曲線に及ぼす合金元素の影響*

(二相ステンレス鋼のシグマ相析出速度の及ぼす合金元素の影響)

小川 和博**, 小薄 孝裕***

Effects of alloying elements on C-curve of sigma phase precipitation in duplex stainless steel*

(Effects of alloying elements on sigma phase precipitation in duplex stainless steel)

by OGAWA Kazuhiro** and OSUKI Takahiro***

The time-temperature-precipitation (TTP) diagram called as C-curve of sigma phase in duplex stainless steel was investigated to clarify the effect of chemistry and its mechanism. Intermetallic phase such as sigma phase is harmful for mechanical properties of duplex stainless steels. The increasing of alloying elements of chromium and molybdenum effective for improving of corrosion resistance promotes the sigma phase precipitation. It is meaningful to clarify the effect of the alloying elements on the nose temperature and time of TTP curve which indicate the critical heating condition to be free from harmful phase precipitation.

Employing 25%Cr duplex stainless steel containing various level of molybdenum, tungsten and nickel contents, The time-temperature-precipitation (TTP) curve was obtained by microstructure observation test with optical microscope after heated at various temperature. The nose time of C-curve was shifted to shorter and nose temperature was to higher by the increase of molybdenum or nickel. The nose temperature was also shifted to higher by 2% tungsten addition but the nose time was almost same. The TTP curve of each steel tested was also calculated from the physical model of growth rate considering the effect of alloying elements.

Those calculated TTP curves almost fitted the experimental results. The influence mechanism of chemistry on the TTP curve was analyzed by this model.

Key Words: duplex stainless steel, sigma phase, modeling, alloying element, TTP curve, C-curve

1. 緒 言

二相ステンレス鋼は低 Ni にて高い耐食性と強度、靱性を得ることが可能であることから優れたコストパフォーマンスを有する鋼として多くの構造物に使われている。近年、さらに高い耐食性を有する材料のニーズが高まり、スーパー二相ステンレス鋼が開発、実用化されてきた¹⁾。しかしながら二相ステンレス鋼の高耐食化に有用な Cr, Mo 等の合金元素の増加は、金属間化合物（シグマ相）の生成を促進するため、その対策が課題となる。種々の温度での加熱時の析出開始時間、いわゆる析出 C 曲線をモデル化して合金元素の影響を定量的に明らかにすることは、熱間加工や溶接のような加熱過程でのシグマ相の析出を回避要件を把握して適正な施工条件や所与の施工条件に適した材質を選定する上で、有用となる。

最近においても二相ステンレス鋼の析出 C 曲線の研究例²⁻⁹⁾は多くあるが、たとえば、22Cr 系（SUS329J3L 系相当）、25Cr 系（SUS329J4L 系相当）等の特定の化学組成の二相ステンレス鋼を対象として主に温度依存性を定式化した例が多い。これらの結果は、溶接熱サイクル過程等の温度が経時変化する連続加熱冷却過程での析出挙動を予測するためのベースとして有効に活用されている。しかしながら化学組成の異なる合金間での C 曲線の差異を比較した実験結果は多くあっても、合金元素の影響に関して系統的な定量モデル化に関しては必ずしも十分検討されているとは言えない。

C 曲線に及ぼす合金元素の系統的なモデル化にはまずそのベースとなる等温加熱過程でのシグマ相の析出・成長速度の明確化が重要となることから前報¹⁰⁾では、速度論の観点から検討を行ない物理モデルに基づいた成長速度定数の定式化を行った。本報では、その結果を活用し鋼材製造や溶接の際の熱サイクルによるシグマ相析出を検討する際の基盤となる析出 C 曲線のノーズ温度、ノーズ時間に着目して、合金元素の影響を反映した成長速度式から算定される C 曲線と実験により得られる C 曲線の対応を検討することにより前報の速度式を用いた合金元素の影響のモデル化への適用の可否を検討した。

*受付日 平成26年12月11日 受理日 平成27年2月12日

**正 員 新日鐵住金株式会社（現、日鉄住金テクノロジー）
Member, Nippon steel and Sumitomo metals corporation
(Nippon steel and Sumikin technology)

***正 員 新日鐵住金株式会社 Member, Nippon steel and
Sumitomo metals corporation

2. 実験方法

25%Cr-7%Ni-3%Mo-2%W-0.3%N 鋼をベース Mo, Ni, W 量の異なる前報¹⁾で示した鋼を供試材とした。供試材を 11x11x60 mm の試験片に機械加工し、高周波誘導加熱法により 800-1000℃ の各一定の温度に所定の時間保持し、N₂ ガス冷却した。得られた試料を鏡面研磨し、シグマ相を光学顕微鏡の視野で判別可能となるように、10% シュウ酸電解 + 10N KOH 電解にて二段エッチングして黒色となったシグマ相を 500 倍の視野にて画像解析することにより析出量を定量評価した。

3. シグマ相析出の C 曲線と合金元素量

Ni, Mo, W 量の異なる供試鋼を用いてシグマ相生成量と加熱温度、加熱時間の関係を実験により C 曲線を求めた。シグマ相の生成量が 0.5% となる加熱温度、加熱時間を C 曲線のクライテリアとした。この場合、光学顕微鏡で母相と明確に識別される金属間化合物には電子顕微鏡レベルで認められた¹⁾準安定相 (カイ相) は認められなかったことから実験で得られた C 曲線はすべてシグマ相のそれとした。結果を Fig. 1 から Fig. 8 にそれぞれ示す。同一 W 量の鋼では Mo 量の増加とともに C 曲線は高温、短時間側にシフトする傾向が認められた。Ni 量の増加に対しては、C 曲線は温度軸の方向には影響を受けず時間軸方向にだけ短時間側に

Fig. 1 TTP diagram of sigma phase precipitation for 25Cr-7Ni-2Mo-2W-0.3N steel

Fig. 3 TTP diagram of sigma phase precipitation for 25Cr-7Ni-4Mo-2W-0.3N steel

Fig. 2 TTP diagram of sigma phase precipitation for 25Cr-7Ni-3Mo-2W-0.3N steel

Fig. 4 TTP diagram of sigma phase precipitation for 25Cr-6Ni-3Mo-2W-0.3N steel

Fig. 5 TTP diagram of sigma phase precipitation for 25Cr-8Ni-3Mo-2W-0.3N steel

Fig. 6 TTP diagram of sigma phase precipitation for 25Cr-7Ni-3Mo-0.3N steel

Fig. 7 TTP diagram of sigma phase precipitation for 25Cr-7Ni-3.5Mo-0.3N steel

Fig. 8 TTP diagram of sigma phase precipitation for 25Cr-7Ni-4Mo-0.3N steel

Fig. 9 Effects of Mo and W on nose temperature and time in C curve of sigma phase precipitation

Fig. 10 Effects of Ni on nose temperature and time in C curve of sigma phase precipitation

Fig. 11 Effects of PREW value of steels on nose time in C curve of sigma phase precipitation

シフトする傾向が認められた。また W 添加鋼の C 曲線は無添加鋼に比べて時間軸方向には差がないが温度軸方向には高温側にシフトしていた。

工業的には C 曲線のノーズの位置が重要となることから、これらの結果から C 曲線のノーズの温度、時間を読み取った。結果を Mo, Ni 量を横軸にとって Fig. 9, Fig. 10 にそれぞれ示す。Fig. 9 から明らかなように Mo 量の増加とともにノーズの温度は高くなり、ノーズの時間は短くなっていた。同じ Mo 量に対し W 添加の有無で比較すると 2% の W の添加によりノーズの温度は高くなっていたが、ノーズの時間には大きな差異は認められなかった。また Fig. 10 から明らかなように Ni 量の増加とともにノーズ温度は変化しなかったが、ノーズ時間は短くなっていた。

工業的にはステンレス鋼の耐孔食性向上とシグマ相析出能低減はトレードオフ関係となることが多い。そこでシグマ相のノーズ温度を耐孔食性指数 $PREW = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 16N$ を横軸にとって整理した結果を Fig. 11 に示す。結果より PREW の値が同じであっても、W

を 2% 添加した鋼ではノーズ温度が長時間側にあることが定量的に示される。この傾向は、既に報告されている同様の鋼種間での析出開始時間に関する比較結果⁵⁾とも定性的に一致している。このことよりシグマ相の析出の抑制と耐食性向上を両立させるには、Mo 単独添加より W との併用が有利であると言える。

4. 析出 C 曲線のモデル化

析出 C 曲線は、一般的には等温加熱条件下での加熱温度、加熱時間に対する析出量の等量線である。従って、温度と時間の関数として定量化された析出成長速度式から C 曲線を求めることができる。

前報¹⁰⁾での検討結果から対象とする鋼ではシグマ相は初期段階（析出率 < 0.2 ）においては、核生成頻度を一定とした球体成長近似のモデルが適用でき、時間 t に対して析出率 X が次式に従って成長する。

$$X = 1 - \exp(-Kt^m) \quad (m=5/2) \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{ここで } K = A_{\infty}(T_{eq}/\Delta T)^2 D_{eff}^{5/2} \exp[-5/2 \Delta G_h/RT] \quad \dots\dots\dots(2)$$

$\Delta G_h = a(T_{eq}/\Delta T)^2$ であり T_{eq} , D_{eff} は前報に a , A_{∞} は下記にそれぞれ示す通りである。

$$a = 32\pi/15V^2 N \cdot \sigma^3 / (C_p \Delta H)^2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$A_{\infty} = (16\sqrt{2} \cdot \pi^2 / 15V \cdot Co N x \omega_0^{1/2} \sigma^2 / (C_p \Delta H)^2 / r_a^4) \quad \dots\dots\dots(4)$$

ここで N : 核となる律速原子の数 V : モル体積 D_{eff} : 拡散定数 r_a : 格子定数 C_p : 生成相中の律速原子の濃度 Co : 鋼中の律速原子の濃度 ω_0 : 過飽和度 σ : 界面エネルギー ΔH : 変態エンタルピー T_{eq} : 固溶限界温度 ΔT : 過冷度 ($=T_{eq} - T$)

Fig. 12 Comparison of C-curve calculated by physical model and experimental results for 25%Cr-7%Ni-4%Mo-0.3%N

Fig. 13 Comparison of C-curve calculated by physical model and experimental results for 25%Cr-7%Ni-3%Mo-2%W-0.3%N

Table 1 Values used for calculation of growth rate constant

Chemistry	0%W	2%W	
	7%Ni	6%Ni	7%Ni
Do(m²/s)	2.4×10^{-4}	2.23×10^{-4}	2.23×10^{-4}
Q(kJ/mol)	239	242	242
a(J/mol)	250	170	200
A_{00}	4.0×10^{29}	1.5×10^{28}	4.2×10^{28}

Fig. 14 Comparison of measured and calculated value of nose temperature and nose time of C curve of sigma phase precipitation

各加熱温度での析出率 X_0 となるまでの加熱時間 t_c は次式で示され、その温度依存性を示す曲線がC曲線となる。

$$t_c = [A_{00}/(-\ln(1-X_0))]^{2/5} (T_{eq}/\Delta T)^{4/5} / D_{eff} \cdot \exp[\Delta G_h/RT] \cdots (5)$$

25%Cr-7%Ni-4%Mo-0.3%N 鋼および 25%Cr-7%Ni-3%Mo-2%W-0.3%N 鋼を対象に、式 (5) を用いて計算したシグマ相の析出量が0.5%となるC曲線の例をFig. 12, Fig. 13にそれぞれに示す。図中のプロットは前述の実験結果であるが、熱力学的な考察を行う観点から縦軸には絶対温度の逆数を

とって結果を整理した。ただし、前述のC曲線と方向を同じにするため縦軸は上下を入れ替えて上側が高温側となるように設定している。a, A_{00} は前報において成長速度定数Kの実験値との良好な対応が確認されたTable 1に示す値を、また固溶限界温度 T_{eq} に関しては前報¹⁰⁾と同じ値を用いた。計算結果は実験結果と良好に対応していたことから、C曲線の支配要因の解析に式 (5) を用いることが可能であると言える。

C曲線のノーズはtの最小値およびそれを与える温度であることから式 (5) の温度に対する導関数が、

$$\partial t / \partial T = 0 \quad \dots\dots\dots(6)$$

を満たす温度 T_n および時間 t_n の値である。式 (5) (6) によって得られた C 曲線のノーズの温度、時間の計算値と先に示した実験値の対比を Fig. 14 に示す。計算値は実験値と良好に対応することから、式 (5) において定数 a , A_{∞} , T_{eq} が決まれば、その導関数から C 曲線のノーズの温度、時間が算定可能であることが確認された。

5. 考 察

工業的に意義が大きいシグマ相析出 C 曲線のノーズの時間と温度に及ぼす合金元素の影響機構について考察する。

析出 C 曲線の温度、時間に対する位置関係の概略は以下の通り解釈できる。C 曲線の高温側はシグマ相の固溶限界温度 T_{eq} で抑えられていることから、 T_{eq} が高い鋼ほど C 曲線は高温側に広がる傾向をもつ。一方、過冷度 ΔT が大きくなる低温側では核生成の障壁自由エネルギー ΔG_h が小さくなり、式 (5) における $\exp[\Delta G_h/RT]$ の項が 1 に近くなる結果、拡散が律速となり、C 曲線の低温長時間側は、 t_c が $1/T$ に対して直線関係となって Fig. 12 および Fig. 13 の図中に破線で示した式 (7)

$$\log t_c = \log(1/D_{eff}) + \text{const} = 0.434Q_{eff}/R \cdot 1/T + \text{const} \quad \dots\dots(7)$$

Q_{eff} : 律速原子の拡散の活性化エネルギー, const : この直線の切片に関する定数

に収斂することになる。

C 曲線のノーズ時間と密接に関係する時間軸側の位置関係は式 (4) に示した成長速度定数 K の係数 A_{∞} によって大きく支配される。前報¹⁰⁾で示したように K の値は、律速となる元素の拡散速度、固溶限界温度、界面エネルギー、変態エンタルピーが大きく影響しているものと理解される。合金元素が固溶限界温度を高めると、同じ温度に対しては過冷度 ΔT を増大させる。その結果として、式 (5) において ΔT の増大が $\exp[\Delta G_h/RT]$ の項の値を減少させることから、析出時間 t_c を短時間化させることになるものと理解できる。式 (3) において t_c は A_{∞} の -2/5 乗に比例することから大きいほどノーズ時間は短くなる。界面エネルギーは小さいほど A_{∞} が大きくなってノーズ時間が短くなる方向に作用し、変態エンタルピーは大きいほど A_{∞} が小さくなってノーズ時間が長くなる方向に作用する。

実験結果では Mo 量の増加によってノーズ温度は高温側にノーズ時間は短時間側にシフトしていた。C 曲線のモデル化式である式 (5) を参照すると A_{∞} , a の値は Table 1 に示すように Ni, W の量が同じであれば Mo 量が増加しても同じ値となっていたことから Mo が C 曲線のノーズ時間を短

時間化させた主要因は固溶限界温度 T_{eq} を上昇させたことであると理解される。

同じ Mo 量に対し W 添加の有無で比較すると 2% の W の添加によりノーズの温度は高くなったが、ノーズの時間には大きな差異は認められなかった。W も Mo と同様、固溶限界温度を高めることでノーズ温度を高くしノーズ時間を短くする方向に作用するが、同時に拡散と核生成の面からはノーズ時間を長くする方向に作用して相殺するためノーズ時間への影響がほとんどなかったものと考察される。拡散に関しては律速原子が Cr ではなく W となることで式 (5) における D_{eff} の値を小さくすることがノーズを長時間側にシフトさせることに作用する。また核生成に関しては核生成相を準安定相とすることも遅延側に作用するものと理解される。準安定相の構成元素の供給源である W は鋼中の濃度が 2% と小さいため、25% を含有する Cr を供給源とする安定相よりも構成元素の濃度の関数である A_{∞} の値が Table 1 に示すように 1 桁小さくなるためであると考えられる。ただし、W は界面エネルギーの低い¹⁾準安定相で核生成させるため Table 1 に示すように a の値を低減して核生成のエネルギー障壁 (ΔG_h) を低下させる。そのため a の値の影響の大きい高温側では、核生成の遅延効果は小さくなり、W が固溶限界温度を高める効果の方が顕在化してノーズ温度を高めたものと考えられる。

Ni 量の増加にともないノーズ温度は変化しなかったが、ノーズ時間は短くなっていた。オーステナイト系ステンレス鋼では Ni 量の増加がシグマ相の生成を抑えることはよく知られている。しかし二相ステンレス鋼では、オーステナイト系ステンレス鋼とは逆に Ni の添加によりシグマ相析出開始時間が早くなることが報告されている¹¹⁻¹³⁾。オーステナイト相安定化元素である Ni はフェライト相の熱力学的な不安定度を増大させる。このことはシグマ相への変態エンタルピーの低下を意味しており、Ni 量の増加は Table 1 に示すように a の値を増大させて核生成のエネルギー障壁 (ΔG_h) を増大させることになる。Ni 量増加にともなう固溶限界温度の高温化がもたらす高温側での析出促進効果をこの核生成のエネルギー障壁 (ΔG_h) 増大化が抑制し、結果としてノーズ温度への影響が小さくなったものと理解される。しかしながら、ノーズ時間に関しては Ni は変態エンタルピーを低下させて Table 1 に示すように A_{∞} の値を増大させる方向に作用するため短時間側にシフトさせたものと考えられる。

式 (5) に示した C 曲線の式は本来は、シグマ相の析出量 (体積比) ではなく、平衡状態への到達率の等量線である。各温度でのシグマ相の平衡析出量に差異が小さい場合には両者は概ね同一となる。しかしながら、平衡温度に近い高温側では乖離が大きくなることに留意する必要がある。また、前報でも述べたように式 (2) に示した成長速度定数 K は、過飽和度の温度依存性がないものとしているため高温側での乖離の可能性がある。従って、本研究で得られた C 曲線のモデル化式は平衡温度に近い高温側では実験結果と

の乖離を容認したものとなっている。モデル化式の高精度化には、式(5)への平衡析出量 X_0 および過飽和度 ω への温度依存性の折り込みが課題となるが、工業的に活用度の大きいC曲線のノーズの温度、時間の解釈には今回のモデル化式にて十分、適用可能と考えられる。

6. 結 言

25Cr-Ni-Mo-W-0.3N 系二相ステンレス鋼のシグマ相析出のC曲線のモデル化および化学組成の影響を定量的に検討し以下の結論が得られた。

- (1) Mo, Ni は固溶限界温度を高めその結果として、C曲線のノーズを顕著に短時間化させる。
- (2) 2%のWの添加はノーズを高温側に移行させるが、ノーズ時間への影響は小さい
- (3) 析出C曲線は成長速度定数の温度依存式から解析的に求まる式によるモデル化が可能であり、C曲線のノーズ温度付近では実験結果と良好に対応することが確認された。
- (4) 2%のWの添加がノーズ時間に及ぼす影響が小さい理由については、準安定相を経由したシグマ相析出モデルにより説明が可能である。

参 考 文 献

- 1) K. Ogawa, H. Okamoto, M. Igarashi et al: Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 14 (1996), 368 (in Japanese)
- 2) P. FERRO and F. BONOLLO: Metallurgical and materials transactions A, 43A (2012), 1109
- 3) X. Li, A. P. Miodownik and N. Saunders: Materials Science and Technology, 18 (2002), 861 2304, 22Cr, 25Cr, zeron100
- 4) J. O. Nilsson, P. Kangas, T. Karlsson and A. Wilson: Metallurgical and materials transactions A, 31A (2000), 35
- 5) K Nishimoto, K Saida, O Katsuyama: Welding in the World, 50 (2006), 3/4, 13
- 6) J. O. Nilsson, T. Huhtala, P. Jonsson, L. Karlsson, A. Wilson: Metallurgical and Materials Transactions A, 27 (1996), 2196
- 7) S. Hertzman, T. Huhtala, L. Karlsson, J. O. Nilsson, M. Nilsson, et al: Materials Science and Technology, 13 (1997), 604
- 8) K. Kondo, M. Ueda, K. Ogawa, H. Okamoto and M. Igarashi: Proc. Innovation Stainless Steel, Florence, 1993, 2191
- 9) Y. S. Ahn and J. P. Kang: Materials Science and Technology, 16 (2000), 382
- 10) 2) K. Ogawa, T. Osuki: Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 33 (2015), 55 (in Japanese)
- 11) Y. Mehara, Y. Ohmori, J. Murayama et al: Metal Science, 17 (1983), 541
- 12) Y. Komizo, K. Ogawa, and S. Azuma: Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 8 (1990), 242 (in Japanese)
- 13) K. Ogawa, M. Miura and Y. Komizo: Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 9 (1991), 269 (in Japanese)