304 型ステンレス鋼の耐食性におよぼす 熱サイクルの影響 (第 1 報)*

福 留 信 夫**

Effect of Thermal Cycles on Corrosion Resistance in a Type 304 Stainless Steel (Report 1)*

By Nobuo Fukutome**

Abstract

To study the corrosion resistance of weld heat-affected zone in a type 304 stainless steel the author used synthetic specimens given thermal cycles with current heating.

Zero to twenty thermal cycles were given at various peak temperatures. Then the relationship between the corrosion resistance and the behaviour of carbide was investigated on all of the specimens given thermal cycles. The following results were obtained.

(1) In the specimens given thermal cycles at the peak temperatures 650° and 800°C, the susceptibility for corrosion increased with the number of thermal cycles.

(2) In the specimens given thermal cycles at the peak temperatures 650° and 800°C, the corrosion on grain boundaries was observed as a local etching around the carbide particles.

(3) In the observation of carbon extraction replica of the specimens given thermal cycles at the peak temperatures 650° and 800°C, carbide particles were observed, precipitating on grain boundaries as isolated dendritic particles. In the specimens given thermal cycles at the peak temperatures 500°, 1000° and 1200°C no carbide particles were observed.

1. 緒 言

オーステナイトステンレス鋼は耐熱耐食性材料として有用な材料で、その需要は年々増加の傾向をたどっている。しかしながら、Nb や Ti で安定化したものや炭素含有量を 0.03 % 以下におさえた低炭素のものは別として、一般のステンレス鋼では 500°~800°C の温度範囲で加熱されると過飽和の炭素が $M_{23}C_6$ のクロム炭化物として主として粒界に析出し、酸性雰囲気中で急速に粒界腐食を受け、材料の耐食性に著しい悪影響をもたらす。

溶接の場合にも溶接部から少し離れた熱影響部において粒界腐食のために耐食性を著しく低下する領域のあることが知られており、weld decay の原因となるが、これも上記温度範囲で熱サイクルを受けた領域にクロム炭化物が析出するためと考えられている。しかし、溶接熱影響部の粒界腐食は急冷された場合にはあまり顕著でないが比較的徐冷されたとき問題となる。

粒界腐食の機構に関しては1930年頃より多くの研究者によって種々の説が提供されているが¹⁻⁹⁾、要するに粒

界腐食は粒界のクロム炭化物の形態と密接な関係があり、粒界に網目状に板状の炭化物が連続的に析出している状態でもっとも粒界腐食感受性はいちじるしくなると考えられている。そして、炭化物の形態は熱処理温度や時間および粒界の性質などに依存していちじるしく異なっていることが知られている。Mahla¹⁰⁾などは粒界で生成する炭化物は樹枝状の炭化物で、これが粒界から粒内にしだいに幾何学的形状になって成長するといっている。Kinzel⁹⁾やStickler^{4,11)}らは粒界で生成した炭化物は結晶境界で薄い樹枝状になって網目状に成長すると報告している。したがって、粒界の炭化物は析出初期には微細な樹枝状で、それが粒界もしくは粒内に成長していくものと考えられる。

著者は溶接熱影響部での耐食性が急熱急冷の熱サイクルのピーク温度および回数によってどのように影響されるか、またクロム炭化物の形態とどのような関係があるかを調べる目的で溶接熱影響部で起こるような急熱急冷の溶接熱サイクルに近い熱サイクルを再現した試料を用いて実験を行なった。

2. 試料および実験方法

供試材は市販の 304 型ステンレス鋼で、その分析値は

* 原稿受付、昭和38年8月1日(昭和38年度溶接学会春季全国大会において発表)

** 正員 大阪大学産業科学研究所 Member, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Table 1 Chemical composition

C	Si	Mn	Ni	Cr
0.09	0.41	1.11	8.37	18.36

Table 1 に示す。熱サイクルを与えるための試料は厚さ 2 mm, 巾 6 mm, 平行部の長さ 80 mm の引張試験片型に仕上げたのち, 1050°C で 10 min 間溶体化処理した。

熱サイクルを再現する装置としては Nippes¹²⁾ らの考案した電子管制御方式による装置や鈴木¹³⁾らの作成した改良型の装置などが一般によく使用されているが, 著者はごく簡単な装置を用いた。すなわち, 25 KVA のソルトバス用変圧器を用いて通電によって試料を室温から急速に加熱し, あらかじめ指示された時間に達するとマグネット・スイッチが作動して電源を切るようにした時間制御によって熱サイクルを与えた。したがって, 到達温度の誤差をできるだけ少なくするために試料の形状を均一にした。この場合のピーク温度誤差は簡単な装置の割には少なく目標温度の約 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ であった。このような装置を用いてピーク温度として 500°, 650°, 800°, 1000° および 1200°C の 5 種類の温度を選び, それぞれの温度に数秒で通電加熱し, つぎに空冷によって室温まで冷却するような急熱空冷の熱サイクルを与えた。熱サイクルの回数は同じピーク温度に対してそれぞれ 1 回, 5 回および 20 回とした。試料の温度は試料の中心部に 0.3 mm のアルメル・クロメル熱電対を溶接しておき, これを応答時間の迅速な理化学工業製のペン・レコーダーに導いて記録した。装置の系統図を Fig. 1 に示す。Fig. 2 には本装置を用いて得られ熱サイクル曲線を示す。数秒間でピーク温度まで加熱し, ピーク温度に到達後は空冷によって冷却したもので, 800°~500°C の

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus to producing thermal cycle

Fig. 2 Thermal cycle curves at various peak temperatures

温度範囲, いわゆる鋭敏化温度領域での平均の冷却速度はほぼ 10°C/s である。

このような熱サイクルを与えた試料を用いて次のような諸試験を行なった。

- (a) 顕微鏡検査
- (b) 全面腐食試験
- (c) 粒界腐食試験
- (d) 抽出レプリカの電子顕微鏡観察

顕微鏡検査のための試料の腐食は Vilella 試薬で 5 min 間エッチした。

全面腐食試験では沸騰 5 % 硫酸溶液を用いて耐食性の試験を行なった。試料は熱サイクルを与えた試験片の中央部から厚さ 2 mm, 巾 6 mm, 長さ 10 mm 形状のものを採取し, これをエメリー・ペーパーで (0) 番まで研磨後, 電解研磨によって表面を均一にしてから混酸によって活性化処理した。このような処理を行なってから, 300 cc の試験液を入れた 1 l 入りのコンデンサー付きフラスコに 3 個の試験片を同時に浸漬して腐食試験を行なった。試験時間は 7 時間で同一試料について 3 回の試験を行ない, その平均をもってその試料の腐食減量とした。なお 1 回の試験が終わるたびごとにトルエン, アセトン, アルコールの順に洗浄し, デシケーター中で 1 日乾燥してから腐食量を測定した。

粒界腐食試験では Strauss 溶液 (100 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 100 ml H_2SO_4 を水に溶かして 1 l にする) を用いて粒界腐食を行ない, 粒界腐食の様子を顕微鏡的に調べた。すなわち, 熱サイクルを与えた試験片の中央部から採取した試料の一面を鏡面程度に研磨して沸騰溶液に 100 時間浸漬したのち, 研磨面を顕微鏡で観察した。

抽出レプリカはまず Vilella 試薬を用いて研磨面を腐食してからカーボン蒸着し, つぎに 5 % の無水ブロム・アルコール溶液を用いてカーボン膜と基底との間を溶解してカーボン膜を剝離して作成した。剝離したカーボン膜はアルコール, 水で洗浄後, シート・メッシュにのせて乾燥してから日立製 HU-11 型電子顕微鏡で炭化物

の形状や析出挙動などを調べた。

3. 実験結果

(a) 顕微鏡組織

Photo. 1 は 1050°C で 10 min 間溶体化処理した試料と溶体化処理後種々のピーク温度で熱サイクルを与えた試料の顕微鏡組織を示す。この顕微鏡組織からは溶体化処理した試料と熱サイクルを与えた試料とで特に顕著な差異は認められず、急熱急冷の熱サイクルによってクロム炭化物の析出が起こっているかどうか明りようでない。ただピーク温度 1200°C で熱サイクルを与えた試料では非常に短い加熱冷却時間にもかかわらず、熱サイクルの回数が増すにしたがって徐々に結晶粒の成長が起こり、20回の熱サイクルではかなり粗大化していることがわかる。

(b) 全面腐食試験結果

腐食試験結果は Fig. 3 に示す。ピーク温度 500°, 1000° および 1200°C で熱サイクルを与えた試料では腐食減量は溶体化処理した試料とほとんど同じで急熱急冷の熱サイクルによって耐食性は低下しないことがわか

る。またピーク温度 1200°C で熱サイクルを与えた試料では Photo. 1 の顕微鏡写真からわかるように熱サイクルの回数が増すにしたがって結晶粒の成長が起こり、オーステナイト粒がかなり粗大化していたけれども耐食性にはほとんど影響されない。ピーク温度 650° および 800°C で熱サイクルを与えた試料では熱サイクルの回数の増加とともに腐食減量はしだいに大きくなり、急熱急冷の熱サイクルによって耐食性が低下する傾向を示し、腐食感受性は著しくなった。

(c) 粒界腐食試験結果

粒界腐食の様子を Photo. 2 に示す。溶体化処理したもの、ピーク温度 500°, 1000° および 1200°C で熱サイクルを与えた試料では粒界腐食はまったく起こらなかった。これに反して、650° および 800°C で熱サイクルを与えた試料では熱サイクルの回数が少ないときは粒界腐食は起こらなかったが、20回の熱サイクルを与えた試料では粒界にそって不連続的にわずかに腐食されていることが観察される。このことから粒界にそって不連続的にクロム炭化物が析出しているものと考えられる。このことは次の抽出レプリカの観察によって確認された。

(d) 抽出レプリカの電子顕微鏡観察

抽出レプリカ法によって炭化物を抽出し、炭化物の形態や析出の様子を電子顕微鏡で観察した結果を Photo. 3 ~6 に示す。

Photo. 3 は 1050°C で 10 min 間溶体化処理した試料の粒界の部分で析出物は存在しなくて、球状の介在物だけがみられる。

Photo. 4 はピーク温度 650°C で熱サイクルを与えた

Solution treatment at 1050° for 10 min.

Peak temperature, 500°C

Peak temperature, 650°C

Peak temperature, 800°C

Peak temperature, 1000°C

Peak temperature, 1200°C

Photo. 1 Microstructures of specimens given thermal cycles of 20 cycles at various peak temperatures. ($\times 150$) $\times \frac{1}{2}$

Fig. 3 Relationship between number of cycles and corrosion loss of specimens given various thermal cycles, tested in a boiling 5% H_2SO_4 solution

Solution treatment at
1050°C for 10 min

Peak temperature 500°C

Peak temperature 650°C

Peak temperature 800°C

Peak temperature 1000°C

Peak temperature 1200°C

Photo. 2 Microstructures after intergranular corrosion of specimens given 20 cycles at various peak temperatures 100 hr exposure to Strauss solution ($\times 210$) $\times \frac{1}{2}$

Photo. 3 Electron micrograph of solution treated specimen at 1050°C for 10 min. No carbide particles were observed Carbon extraction replica

ときの組織である。5回の熱サイクルを与えた試料(a)では粒界に非常に多くの微細な析出物が観察される。この析出物の制限視野電子回折では微細な析出物が集まっているため、複雑な回折像が現われて解析できなかったが、 $M_{23}C_6$ の炭化物が析出しているものと考えられる。このような微細な析出物は粒界に連続的に観察されたの

(a) 5 cycles. Fine carbide particles precipitated on grain boundaries

(b) 20 cycles. Fine carbide particles and dendritic carbide particles

Photo. 4 Electron micrographs of specimens given various thermal cycles at peak temperature 650°C. Carbon extraction replica

ではなくて、粒界のごく一部に不連続的に析出していた。20回の熱サイクルを与えた試料(b)では多数の微細な析出物と大きく成長した樹枝状の析出物の2種類の異なった形状のものが存在していた。制限視野電子回折の結果、樹枝状の析出物は $M_{23}C_6$ の炭化物であった。微細な析出物の方は解析できなかったが、これもクロムの炭化物と考えられる。このような炭化物は粒界およびその近傍に不連続的に析出していたが、5回の熱サイクルを与えた試料より析出の位置は多くなっていた。

(a) 1 cycle Fine carbide particles

(b) 5 cycles Fine dendritic carbide particles

(c) 20 cycles Dendritic carbides estimated as $M_{23}C_6$

Photo. 5 Electron micrographs and electron diffraction pattern of specimens given thermal cycles at peak temperature 800°C. Carbon extraction replica

Photo. 5 はピーク温度 800°C で熱サイクルを与えた試料の組織である。1 回の熱サイクルを与えた試料(a)では粒界に多数の微細な析出物がみられ、角ばった薄い形状をしている。このような微細な析出物は粒界のごく限られた部分にのみ観察された。5 回の熱サイクルを与えた試料(b)では粒界およびその近傍に 2 μm ぐらいの樹枝状の析出物が多数観察される。電子回折では $M_{23}C_6$ の炭化物であった。20 回の熱サイクルを与えた試料(c)では粒界にかなり成長した樹枝状の析出物が見られる。これらの析出物の一つについて制限視野電子回折した結

(a) Peak temperature 500°C

(b) Peak temperature 1000°C

(c) Peak temperature, 1200°C

Photo. 6 Electron micrographs of specimens given 20 cycles at various peak temperature No carbide particles were observed. Carbon extraction replica

果が写真の下段に示した回折像で、これは[100]方向から入射したときの $M_{23}C_6$ 炭化物の回折像を示す。

Photo. 6 はピーク温度 500°, 1000° および 1200°C で20回の熱サイクルを与えたときの粒界の部分を示す。いずれの場合にも析出物は観察されず、介在物が見られるだけで溶体化処理したままの Photo. 3 の試料とほとんど類似している。

4. 考 察

急熱急冷の溶接熱影響部の熱サイクルに近い熱サイクルを与えた場合のピーク温度および回数と耐食性との関係、また炭化物と耐食性との関係について調べた。

ピーク温度 650° および 800°C で熱サイクルを与えた場合、はじめ微細なクロム炭化物の析出が粒界およびその近傍で起こり、熱サイクルの回数が増すにしたがって炭化物は大きな樹枝状に成長し、析出の位置も顕著になり、沸騰 5%硫酸溶液での全面腐食試験では耐食性は急速に低下した。しかしながら、析出した樹枝状の炭化物は粒界にそって連続的につながって網目状になっているのではなくて、粒界の一部分に孤立して存在していた。粒界腐食試験では20回の熱サイクルを与えた試料で粒界にそって不連続的に粒界腐食が起こっていたが、これは粒界に析出しているクロム炭化物の周囲が腐食されたものと考えられる。しかし、抽出レプリカではもっと熱サイクル回数の少ないときにも炭化物が観察されたが、粒界腐食試験では全然腐食は起こらず炭化物が小さく、かつ少ない析出初期段階では炭化物周囲のクロム濃度もまだそれほど低下せずクロム欠乏域が存在しないためと考えられる。ピーク温度 650° と 800°C での炭化物の挙動にはとくに顕著な差異は認められなかった。ただピーク温度 800°C で熱サイクルを与えた試料ではわずか1回の熱サイクルで無数の微細な炭化物が粒界の一部で析出していることが観察された。この 800°C で熱サイクルを与えたときの 500°~800°C 範囲、いわゆる鋭敏化温度領域での加熱冷却時間は約 35 sec でかなり迅速に析出の起こることがわかる。ピーク温度 650°C で1回の熱サイクルを与えた試料では炭化物は観察されなかった。けれども、Mahla¹⁰⁾ らは 304 型ステンレス鋼について鋭敏化温度領域で短時間加熱したときの炭化物について調べ、わずか数秒の加熱で微細な炭化物が生成することを観察しているので、おそらくこの試料でも電子顕微鏡では観察されないような微細な炭化物が存在しているものと考えられる。

いっぽう、ピーク温度 500°, 1000° および 1200°C で熱サイクルを与えた場合、いずれの場合にも電子顕微鏡で炭化物の存在は観察されず、粒界腐食の様子は観察さ

れなかった。また、沸騰 5%硫酸試験でも腐食減量は溶体化処理したものとはほとんど変わらず耐食性は低下しなかった。このことから、ピーク温度 1000° および 1200°C で熱サイクルを与えた場合、冷却途上で電子顕微鏡では観察されないような非常にこまかい炭化物が生成するものと考えられるが、このような微細な炭化物は溶体化温度に加熱されると急速に溶解するので、つぎの熱サイクルの加熱途上で再溶解されるものと考えられる。このために、熱サイクルを繰り返し与えても炭化物の成長が起こらず、クロム炭化物の存在が認められないものと思われる。これに反して、650° および 800°C で熱サイクルを与えた試料では炭化物の析出範囲内で加熱冷却を行なったために、熱サイクルの回数が増すにしたがって炭化物は成長し、さらに新しい炭化物の核も発生してかなり大きな樹枝状の炭化物が粒界のいたるところに存在するようになるものと思われる。ピーク温度 500°C で熱サイクルを与えた試料では加熱温度が低く炭化物の析出には相当の時間を要し、またたとえ析出しても成長が遅いために20回の熱サイクルを与えても全然炭化物が認められないものと考えられる。

さらに Strauss 溶液で粒界腐食を調べた結果ではピーク温度 650° および 800°C で20回の熱サイクルを与えた試料で不連続的にわずかの腐食の起こったことが観察されたが、粒界にそって一面に腐食が起こっていないことから粒界内部に腐食が進行してゆくことは考えられないが、さらに熱サイクルの回数をふやすか、もっと冷却速度を遅くすると粒界にそって網目状に析出が起こることも予想され、完全に粒界が侵食される可能性も考えられる。

ところで、実際の溶接熱影響部について考えてみると、とくに厚板溶接のように多層盛溶接する場合には溶接熱影響部では急熱急冷の熱サイクルを繰り返し受けることになるから、熱影響部では多数のクロム炭化物の析出および成長が起こることが考えられる。また実際の溶接熱影響部の場合には単なる再現熱サイクルと異なって加熱冷却中に拘束応力を受け、塑性変形や残留応力を生じているはずである。一般に負荷応力を受けている状態では、いわゆる stress-induced precipitation によって析出が促進され、かつ析出位置も一層多く誘起されると考えられている。したがって、実際の溶接熱影響部ではこの stress-induced precipitation のため析出は早められ、析出の位置も顕著になり、同じ加熱冷却時間でも再現熱サイクルの場合に析出した炭化物よりもいっそう多数の炭化物が析出することが予想されるので、耐食性に一層大きな影響をおよぼすものと考えられる。しかし、このことに関しては実際の溶接熱影響部の炭化物の析出

挙動について検討してみる必要がある。

5. 結 論

種々のピーク温度について熱サイクルを与えた場合の熱サイクルのピーク温度および回数が耐食性にいかなる影響を与えるか、また析出した炭化物と耐食性との関係について実験を行なった結果、次のようなことがわかった。

- (1) 顕微鏡検査ではいずれの試料においても炭化物の析出が起こっているかどうか明りようでなかった。ただピーク温度 1200°C で熱サイクルを与えた試料では熱サイクルの回数が増すにしたがって徐々に結晶粒の成長が起こり、20回の熱サイクルではかなり粗大化していることが認められた。
- (2) 沸騰 5% 硫酸溶液で全面腐食試験した結果、ピーク温度 500°, 1000° および 1200°C で熱サイクルを与えた試料では腐食減量は溶体化処理した試料とほとんど同じで熱サイクルを与えても耐食性に影響を与えなかった。ピーク温度 650° および 800°C の炭化物析出領域で熱サイクルを与えた試料では熱サイクルの回数が増すとともに腐食減量は増加し、耐食性が低下する傾向を示した。
- (3) Strauss 溶液を用いて粒界腐食の様子を顕微鏡的に調べた結果、溶体化処理した試料およびピーク温度 500°, 1000° および 1200°C で熱サイクルを与えた試料ではまったく粒界の腐食は起こらなかった。ピーク温度 650° および 800°C で熱サイクルを与えた試料では熱サイクルの回数の多いものでは粒界にそって不連続的な腐食がわずかに認められたが、回数の低いものでは粒界の腐食はまったく観察されなかった。
- (4) 抽出レプリカ法によって抽出した析出物を電子顕微鏡で観察した結果、溶体化処理した試料およびピーク温度 500°, 1000° および 1200°C で熱サイクルを与えた試料では炭化物の存在は明らかでなかった。ピーク温度 650° および 800°C で熱サイクルを与えた試料では粒界およびその近傍に樹枝状の析出物が孤立

して不連続的に観察され、電子回折の結果、 $M_{23}C_6$ の炭化物であることがわかった。この樹枝状の炭化物は熱サイクルの回数が増すにしたがって徐々に成長した。

最後に本研究を行なうにあたり、終始有益なる御指導をいただいた大阪大学産業科学研究所、茨木正雄教授に厚く謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) B. Strauss, H. Schottky and J. Hinnueber, "Die Carbi-dausscheidung beim Gluehen von nichtrostenden, unmagnetischen Cr-Ni Stahl", Z. Anorg. Allg. chem., Vol. 188 (1930), 309-324.
- 2) E.C. Bain, R.H. Aborn and J.J.B. Rutherford, "The Nature and Prevention of Intergranular Corrosion in Austenitic Stainless steels", Trans. ASM, Vol. 21 (1933), 481-509.
- 3) E.C. Bain, "Trends in Metallurgical Research in the United States", J. Iron & Steel Inst., Vol. 181 (1955), 193-212.
- 4) R. Stickler and Vinckier, "Morphology of Grain-Boundary Carbides and Its Influence on Intergranular Corrosion of 304 Stainless Steel", Trans. ASM, Vol. 54 (1961), 362-380.
- 5) S. Alm and R. Kiessling, "Chromium Depletion Around Grain-Boundary Precipitates in Austenitic Stainless Steel", J. Inst. Metals, Vol. 91 (1963), 190.
- 6) N.V. Stefanides, Trans. ASM, Vol. 19 (1931), 742-746, (Discussion).
- 7) P. Schaftmeister, "Korngrenzenkorrosion und Gefuegeaetzungen bei Stahl mit 18%Cr und 8%Ni", Arch. Eisenhuettenwesn, Vol. 10 (1937), 405-413.
- 8) R. Buehl, H. Hollomon and J. Wulff, "Magnetic Analyses of Transformation in a Cold-Worked 18-8 Alloy", Trans. AIME, Vol. 140 (1940), 368-386.
- 9) A.B. Kinzel, "Chromium Carbide in Stainless Steel", Trans. AIME, Vol. 194 (1952), 469-488.
- 10) E. Mahla and N. Nielsen, "Carbide Precipitation in Type 304 Stainless Steel", Trans. ASM, Vol. 43 (1951), 290-322.
- 11) R. Stickler and A. Vinckier, "Precipitation of Chromium Carbide on Grain Boundaries in a 302 Austenitic Stainless Steel" Trans. AIME, Vol. 224 (1962), 1021-1024.
- 12) E. F. Nippes and W.F. Savage, "Development of Specimen Simulating Weld Heat Affected Zones", W.J., Vol. 28 (1949), 534 s-546 s.
- 13) 鈴木春義他, "溶接熱サイクル再現装置による鋼の熱影響部の冶金的研究(第1報)" 溶誌, Vol. 26 (1957), 68-76.