

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	二相ステンレス鋼の局部腐食に及ぼす材料組織の影響
Title(English)	
著者(和文)	武井隆幸
Author(English)	Takayuki Takei
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11441号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:西方 篤,多田 英司,小林 能直,河村 憲一,小林 寛
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11441号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

二相ステンレス鋼の局部腐食に及ぼす 材料組織の影響

指導教員

西方 篤 教授

多田 英司 准教授

東京工業大学大学院 物質理工学院

武井 隆幸

目次

第1章 序論	1
1.1 ステンレス鋼とその分類	1
1.2 二相ステンレス鋼	4
1.3 二相ステンレス鋼の歴史、分類、諸特性、用途	7
1.4 二相ステンレス鋼の耐局部腐食性	11
1.5 二相ステンレス鋼の耐局部腐食性劣化因子(析出物)	13
1.6 二相ステンレス鋼の耐局部腐食性劣化因子(析出物以外)	18
1.7 二相ステンレス鋼の汎用化に向けた課題	21
1.8 本研究の目的	22
1.9 本論文の構成	23
1.10 第1章引用文献	24
第2章 二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性に及ぼすB偏析の影響	27
2.1 緒言	27
2.2 実験方法	27
2.2.1 供試材	27
2.2.2 粒界腐食試験	28
2.2.3 材料組織観察および形状測定	30
2.2.4 B分布測定	30
2.3 実験結果	31
2.3.1 腐食速度	31
2.3.2 断面および表面形状	33
2.3.3 Bの分布	40
2.4 考察	43
2.4.1 Bの分布と耐粒界腐食性の関係	43
2.5 小括	47
2.6 第2章引用文献	48

第3章 二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性に及ぼす α/γ 相界面近傍成分変動の影響	49
3.1 緒言	49
3.2 実験方法	50
3.2.1 供試材	50
3.2.2 粒界腐食試験	51
3.2.3 材料組織観察と分析	52
3.3 実験結果	52
3.3.1 腐食速度	52
3.3.2 断面および表面形状	54
3.3.3 相比測定	60
3.3.4 界面観察と界面近傍の成分	61
3.4 考察	68
3.4.1 界面移動にともなう界面近傍成分変動の形成	70
3.5 小括	73
3.6 第3章引用文献	75
第4章 二相ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす α/γ 相界面近傍成分変動の影響	76
4.1 緒言	76
4.2 実験方法	77
4.2.1 供試材	77
4.2.2 孔食電位測定	77
4.2.3 自然浸漬試験による孔食の成長挙動	78
4.2.4 脱不動態化 pH 測定	79
4.2.5 α 単相材、 γ 単相材のアノード分極	80
4.3 実験結果	83
4.3.1 孔食電位測定での孔食の発生と成長	83
4.3.2 自然浸漬での孔食の成長	92
4.3.3 脱不動態化 pH 測定による皮膜破壊箇所の推測	94
4.3.4 α 単相材と γ 単相材の電気化学的特性	97
4.4 考察	99
4.4.1 界面近傍に成分変動のある二相ステンレス鋼の孔食の成長挙動	99
4.5 小括	104
4.6 第4章引用文献	105

第5章 二相ステンレス鋼の開発と用途拡大	106
5.1 緒言	106
5.2 耐局部腐食性にすぐれた二相ステンレス鋼板、帯、管の開発・製造	106
5.2.1 耐局部腐食性にすぐれた二相ステンレス鋼の開発	106
5.2.2 耐局部腐食性にすぐれた二相ステンレス鋼板、帯、管の製造	106
5.4 小括	108
 第6章 総括	 109
 Appendix	 112
二相ステンレス鋼の用途拡大のための耐孔食性評価装置	112
A.1 緒言	112
A.2 二相ステンレス鋼溶接部の耐食性評価装置	113
A.3 二相ステンレス鋼溶接部の耐孔食性ラインスキャン	114
A.4 小括	119
Appendix 参考文献	120
 謝辞	 121

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1 ステンレス鋼とその分類

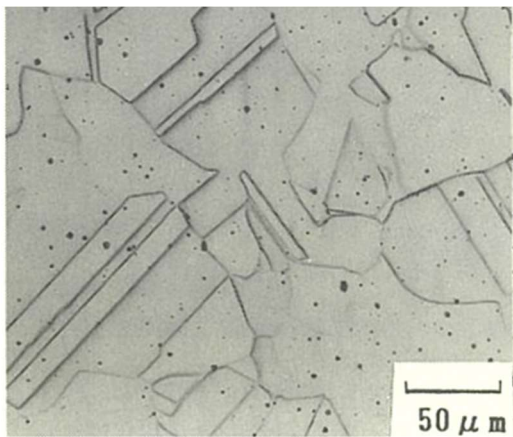
ステンレス鋼は Cr 含有量が 10.5%以上で C 含有量が 1.2%以下の鉄基の合金と定義されている(ISO 規格)。鉄に Cr を添加し合金させて、その含有量が約 11%を超えると清浄な大気中ではほとんどさびなくなる。ステンレス鋼の名づけ親はさびない刃物の発明者であるイギリスの Harry Brearley であり、stainless steel(さび・しみのない鋼)と命名した[1]。

ステンレス鋼が優れた耐食性を示す理由は不動態皮膜にある。ステンレス鋼表面で Cr を主成分とする自己修復性を有する厚さ数 nm の水酸化皮膜(不動態皮膜)を形成することで優れた耐食性を示す。Table1.1 は各種金属の海水中での腐食電位を高い順に並べたものである。電位が高いほうが腐食されにくいという目安になる。ステンレス鋼は活性のときは鉄に近い電位を示すが、表面に不動態皮膜を形成しているときは非常に高い電位を示す。

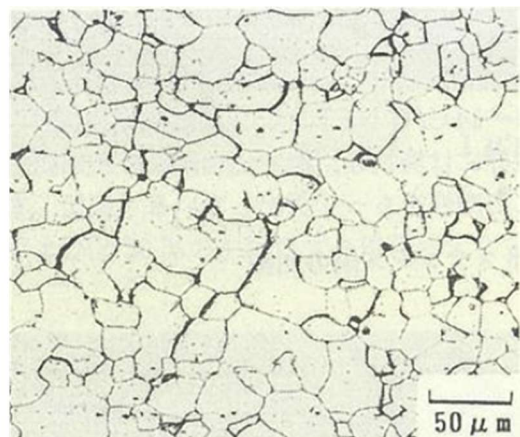
Table 1.1 Corrosion potential of metals

電位	金属
高 ↑	白金、金、黒鉛
	銀
	18Cr-8Niステンレス鋼(不動態)
	ニッケル(不動態)
	キュプロニッケル
	銅
	ニッケル(不動態なし)
	60-40黄銅
	鉛、すず、はんだ
	18Cr-8Niステンレス鋼(不動態なし)
↓ 低	鉄、鋼
	アルミニウム
	亜鉛
	マグネシウム

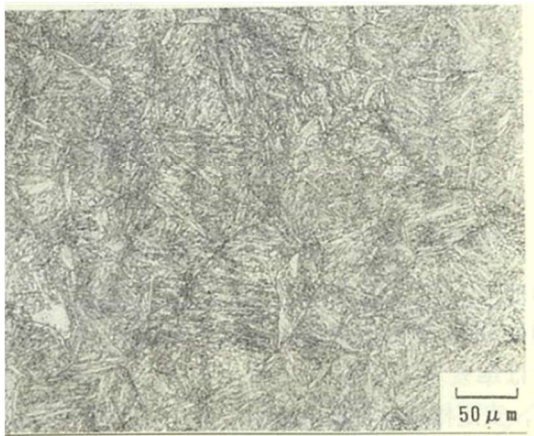
ステンレス鋼は主要成分上からは Fe-Cr 系と Fe-Cr-Ni 系に 2 大別される。また、金属組織からフェライト系、オーステナイト系、マルテンサイト系、二相系(フェライト-オーステナイト系)、に分類される。



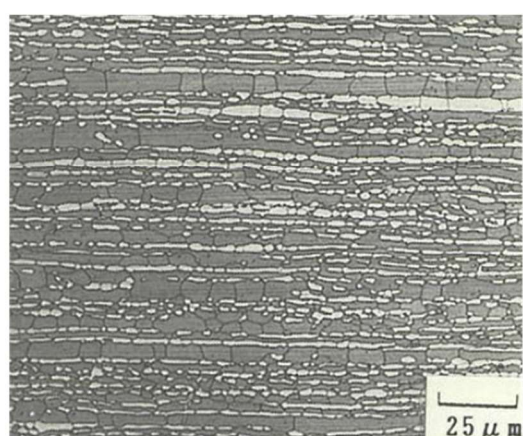
オーステナイト系(SUS304)



フェライト系(SUS444)



マルテンサイト系(SUS440C)



二相系(25Cr-7Ni-3.5Mo-0.1N)

Fig. 1.1 Classification of stainless steels [2]

オーステナイト系ステンレス鋼

オーステナイト(γ)組織を有するステンレス鋼であり、18Cr-8Ni(SUS304)に代表され、ステンレス鋼の中でも最も多量、広範囲に使用されている材料である。加工性、溶接性、耐食性のバランスが良く、そのため世界のステンレス鋼消費の約 60%をオーステナイト系ステンレス鋼が占める。高 Cr 化、Mo 添加、N 添加により、より耐食性を向上させたスーパーオーステナイトステンレス鋼という種類もある。

フェライト系ステンレス鋼

フェライト(α)組織を有するステンレス鋼であり、SUS430 などに代表される。Ni を含まず、比較的安価に製造できる。工業的には Cr が 11~30%まで生産されている。結晶構造は BCC であり伸びが 30%程度であるため、その向上手段として、低 C 化や Ti, Nb を添加する。また、耐食性向上のため、高 Cr 化や Mo 添加が行われる。

マルテンサイト系ステンレス鋼

マルテンサイト組織を有するステンレス鋼である。高温ではオーステナイト組織となっており、急冷中にオーステナイトからマルテンサイトへと変態することで得られる。C 添加量の従い硬く、また、高強度となるため、その特性を生かした用途へ使われる。焼入れままのマルテンサイト組織は硬く脆いため加工が難しく、焼きなましや焼き戻し処理を用いて使用するのが一般的である。

二相系(オーステナイトフェライト系)ステンレス鋼

二相ステンレス鋼は、オーステナイト相(γ 相)とフェライト相(α)の二相からなるステンレス鋼である。通常フェライト相のマトリックスの中にオーステナイト相が島状に混在しており、フェライト系ステンレス鋼とオーステナイト系ステンレス鋼の特性を合わせもつ。すわなち、耐力、引張り

強さなどの機械的特性と、化学成分から推測される耐食性、そして、Ni 含有量が低いことによる経済性を併せ持つことを特徴とするステンレス鋼であり、近年工業用途としての適用の広がりを見せている。次の節でより詳細に記す。

1.2 二相ステンレス鋼

上述のように二相ステンレス鋼は γ 相と α 相からなる。すなわち合金化されている元素は材料内部で均一には分布せず、フェライト安定化元素は α 相に多く存在し、オーステナイト安定化元素は γ 相に多く存在する。具体的には、 α 相には Cr、Mo、W、Si などが濃化し、 γ 相には Ni、N、C、Mn、Cu などが主に濃化する。Table1 に各種二相ステンレス鋼の鋼中合金元素の分配係数を示す [3]。合金元素の分配のされ方は、構成する合金元素の種類と割合、および熱処理温度により決まる。

また、 α/γ 相比も鋼中の合金元素と熱処理温度により熱力学的に決定される。Fig.1.2 は Fe-Cr-Ni の 3 元系状態図の Fe 等濃度断面であるが、例えば 24Cr-6Ni を約 1100°C で平衡させると α/γ 相比はおおよそ 1 となる (Fig.1.2 赤丸)。同温度であってもオーステナイト安定化元素である Ni 含有量を増大させると約 10% で γ 単相となる (Fig.1.2 青丸)。また、24Cr-6Ni を約 1300°C で平衡させると二相だった組織が α 単相となる (Fig.1.2 緑丸)。

Table 1.2 Partition coefficient ($[\alpha]/[\gamma]$) between ferrite and austenite phases for several elements in duplex stainless steels [3]

GRADE	T°	Cr	Ni	Mo	N	Si	Cu	Mn	W	P
AF 22	1000	1.20	.54	1.65	-	-	-	-	-	-
*UR 35 N	960	1.19	.61	1.65	-	1.16	.68	.89	-	2.38
*UR 35N3Cu	975	1.2	.60	1.7	-	1.19	.66	.87	-	-
*UR45N	980	1.1	.61	1.66	-	1.16	.67	.86	-	2.31
SAF 2205	980	1.2	.58	1.72	.2 ^o	-	-	-	-	-
DP3 (SEM)	1020	1.1	.74	1.49	-	1.19	-	1.01	2	-
*UR52N	1040	1.15	.65	1.6	-	1.19	.69	.87	-	2.9
*UR52N ⁺	1060	1.11	.66	1.49	-	1.15	.71	-	-	-
SAF 2507	1060	1.13	.70	1.3	.125 ^{oo}	-	-	-	-	-
*SAF 2507	1060	1.12	.60	1.58	-	1.19	-	.95	-	-
*ZERON 100	1080	1.16	.65	1.57	-	1.10	.73	.94	-	-
*X (Table III)	1040	1.12	.61	1.58	-	1.18	-	.86	-	-
*Y (Table III)	1040	1.17	.62	1.61	-	1.21	.60	.82	-	-
*Z (Table III)	1040	1.17	.61	1.66	-	1.21	.63	.88	-	-

o : [N] = .05 in α and [N] = .25 in γ

oo : [N] = .06 in α and [N] = .48 in γ

* : CLI/CRMC results

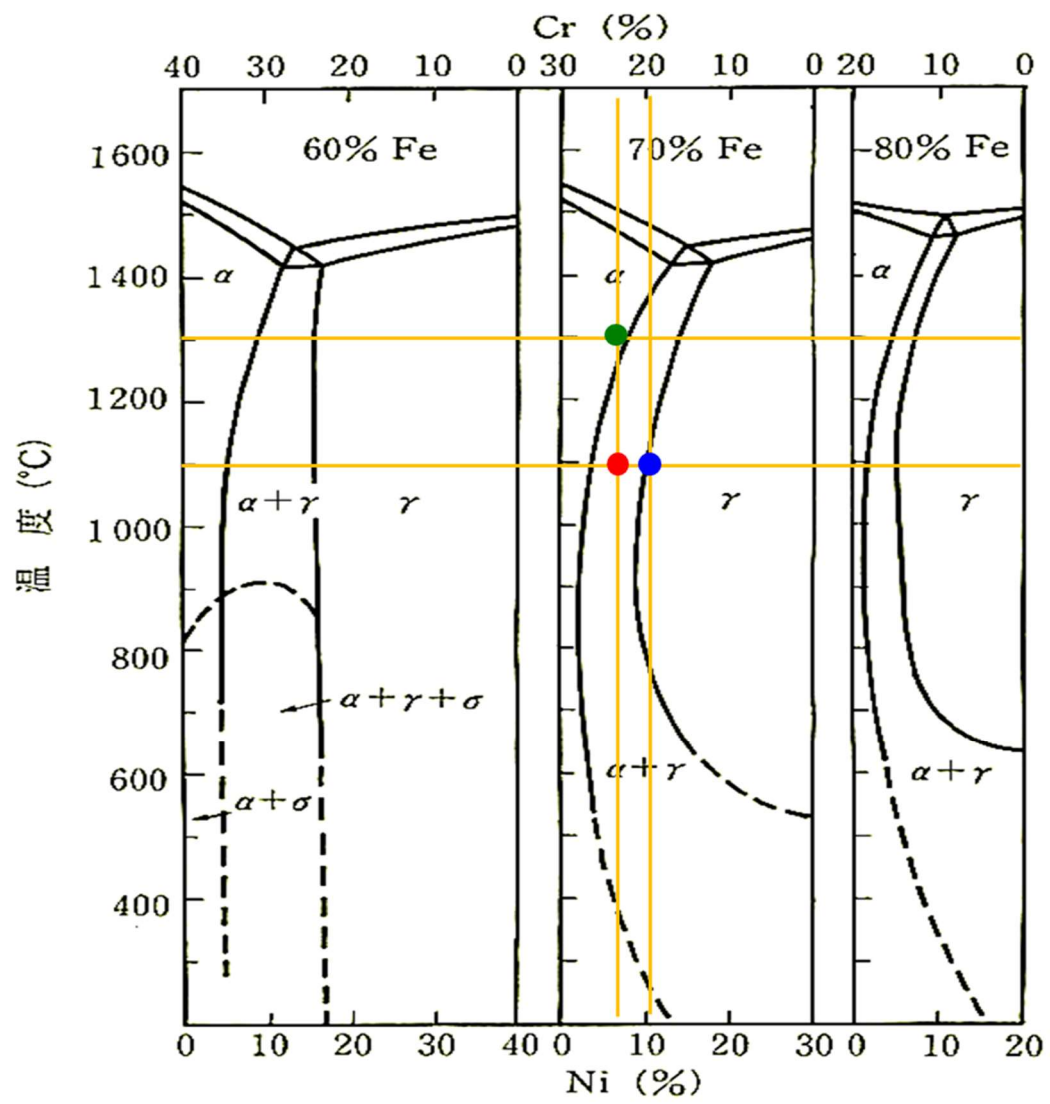


Fig. 1.2 Cr – Ni - 60, 70, and 80%Fe phase diagram [2]

1.3 二相ステンレス鋼の歴史、分類、諸特性、用途

1.3.1 二相ステンレス鋼の歴史

二相ステンレス鋼は 1930 年代に鑄造材として使われ始めた。オーステナイト系ステンレス鋼鑄物中に少量のフェライト相が含まれると鑄造性などが改善されたことが開発の発端である。日本においては、1960 年代に耐海水性ステンレス鋼として適用が検討されはじめた。1972 年には第1世代と呼ばれる SUS329J1(25Cr-4.5Ni-2Mo)が JIS に規格化され、耐酸性、耐孔食性、耐応力腐食割れ性が汎用オーステナイト系ステンレス鋼よりも優れていることからその用途が拡大していった。しかし、これらの鋼種を構造物に適用する場合、溶接部の耐食性が低下するという問題があった。

そこで、N 量を 0.15%以上とし、かつ C 量が 0.03%以下となるように成分設計を施し溶接部耐食性を改善した二相ステンレス鋼 SUS329J2L(現在は SUS329J3L、SUS329J4L に改訂された)が開発された(第二世代)。これらの二相ステンレス鋼は広く用いられているため汎用二相ステンレス鋼と呼ばれる。

1990 年代になると、更なる高耐食を目指し、スーパー二相ステンレス鋼が開発された(第三世代)。高耐食化には Cr,Mo,N の添加が有効であり、耐孔食性を示す指数である PRE(耐孔食性指数、Pitting Resistance Equivalent。PRE= Cr + 3.3Mo + 16N (wt.%))が 40 以上の鋼種のことをスーパー二相ステンレス鋼と呼ぶ。

現在は用途により二相ステンレス鋼のグレードがさらに細分化されている。省資源型として Ni や Mo を低減させたリーン二相ステンレス鋼が開発され、一方でスーパー二相ステンレス鋼よりさらに耐食性を向上させるためハイパー二相ステンレス鋼が開発されている。

1.3.2 二相ステンレス鋼の分類

二相ステンレス鋼は耐孔食性を示す指数である PRE (耐孔食性指数、Pitting Resistance Equivalent。 $PRE = Cr + 3.3Mo + 16N$ (wt.%)) や、PRE に W を加えた PREW ($PRE = Cr + 3.3(Mo + W) + 16N$) を大まかな指標として4つのグループに分けることができる。Table1.3 に JIS に規定される二相ステンレス鋼の成分範囲の一例を示す。

リーン二相ステンレス鋼

省資源のため Ni、Mo などの合金成分の含有量を抑えつつ SUS304 や SUS316 などのオーステナイト系ステンレス鋼と同等の耐食性を持たせることを目標とした鋼種である。代表鋼種として SUS821L1、SUS323L がある。

22Cr 系スタンダード二相ステンレス鋼

代表鋼種は SUS329J3L である。

25Cr 系スタンダード二相ステンレス鋼

代表鋼種は SUS329J4L である。

スーパー二相ステンレス鋼

PRE が 40 以上に二相ステンレス鋼を指し、JIS では SUS327L1 が該当する。

Table 1.3 Classification and chemical composition of duplex stainless steels

種類	JIS鋼種名	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu
リ ー ン	SUS821L1	≦0.030	≦0.75	2.00-4.00	20.50-21.50	1.50-2.50	≦0.60	0.15-0.20	0.50-1.50
	SUS323L	≦0.030	≦1.00	≦2.50	21.50-24.50	3.00-5.50	0.05-0.60	0.05-0.20	0.05-0.60
22Cr系	SUS329J3L	≦0.030	≦1.00	≦2.00	21.00-24.00	4.50-6.50	2.50-3.50	0.08-0.20	-
25Cr系	SUS329J4L	≦0.030	≦1.00	≦1.50	24.00-26.00	5.50-7.50	2.50-3.50	0.08-0.30	-
ス ー パ ー	SUS327L1	≦0.030	≦0.80	≦1.20	24.00-26.00	6.00-8.00	3.00-5.00	0.24-0.32	≦0.50

1.3.3 二相ステンレス鋼の諸特性

二相ステンレス鋼は SUS304, SUS316L などの汎用オーステナイト系ステンレス鋼と比べて Cr や Mo 含有量が多く、また、N を含む。その化学成分や材料組織に従い、諸特性が決まる。

機械的強度

二相ステンレス鋼は α 相と γ 相の混合組織で結晶粒が小さく、常温付近の強度が他のステンレス鋼を比較して高い。例えば、SUS329J4L と SUS304 を比較すると、SUS329J4L は耐力で約 2 倍、引張り強さで約 1.4 倍高い。

ぜい化の感受性

二相ステンレス鋼は汎用のオーステナイト系ステンレス鋼と比較するとぜい化の感受性が大きい。300～550℃は 475 ぜい化の温度範囲であり、300℃以上の使用には適さない。

また、600℃以上では窒化物や σ 相の析出によりぜい化する。析出物が耐食性に与える影響は後述する。

1.3.3 二相ステンレス鋼の用途

二相ステンレス鋼はCrが用ステンレス鋼に比べて多く添加されているので、孔食、すき間腐食、応力腐食割れ、粒界腐食などに対する耐食性が優れている。さらには、高強度であるため、強度も必要とされる環境に適用される。近年、リーン二相ステンレス鋼からハイパー二相ステンレス鋼まで、グレードごとの二相ステンレス鋼の種類も増加しており、その使用環境はますます拡大している。

Table 1.4 Application of duplex stainless steels[4]

分野	用途	分野	用途
化学プラント	塩化物	石油精製	油井管
	希硫酸		水注入ポンプ
	燐酸		天然ガスパイプライン
	硝酸	製紙	漂白ライン
	蟻酸	土木	トンネル
	酢酸		橋梁
	尿素		河川内施設
	各種ケミカルタンカー	建築	屋根
	アスファルト運搬タンカー		鉄骨
インフラ ユーティリティー	海水復水器	食品	食塩水タンク
	海水配管		塩水タンク
	海水淡水化	公害防止	排煙脱硫装置
	貯水槽		ゴミ焼却装置

1.4 二相ステンレス鋼の耐局部腐食性

二相ステンレス鋼は Cr および Mo が汎用のオーステナイト系ステンレス鋼、フェライト系ステンレス鋼と比べて多く添加されており、また N も含有しているため、耐局部腐食性が高い。例えば、耐孔食性は ASTM に規格化されている塩化第二鉄＋塩酸溶液への浸漬試験などで評価され、汎用オーステナイトステンレス鋼より溶液を高温化させても孔食が生じない。また、試験片に応力を負荷した応力腐食割れ (SCC: Stress corrosion cracking) 試験においても優れた割れ耐性がある [5]。

Table 1.5 Pitting corrosion resistance of austenitic and duplex stainless steels

鋼種	ASTM G48 Method C 試験での試験温度					
	5℃	10℃	15℃	45℃	50℃	55℃
SUS304	孔食なし	孔食あり				
SUS316L	孔食なし	孔食なし	孔食あり			
SUS329J3L	孔食なし	孔食なし	孔食なし	孔食なし	孔食あり	
SUS329J4L	孔食なし	孔食なし	孔食なし	孔食なし	孔食なし	孔食あり

試験溶液：6%FeCl₃ + 1%HCl

試験時間：72時間

試験片仕上げ：SiC120 湿式研磨

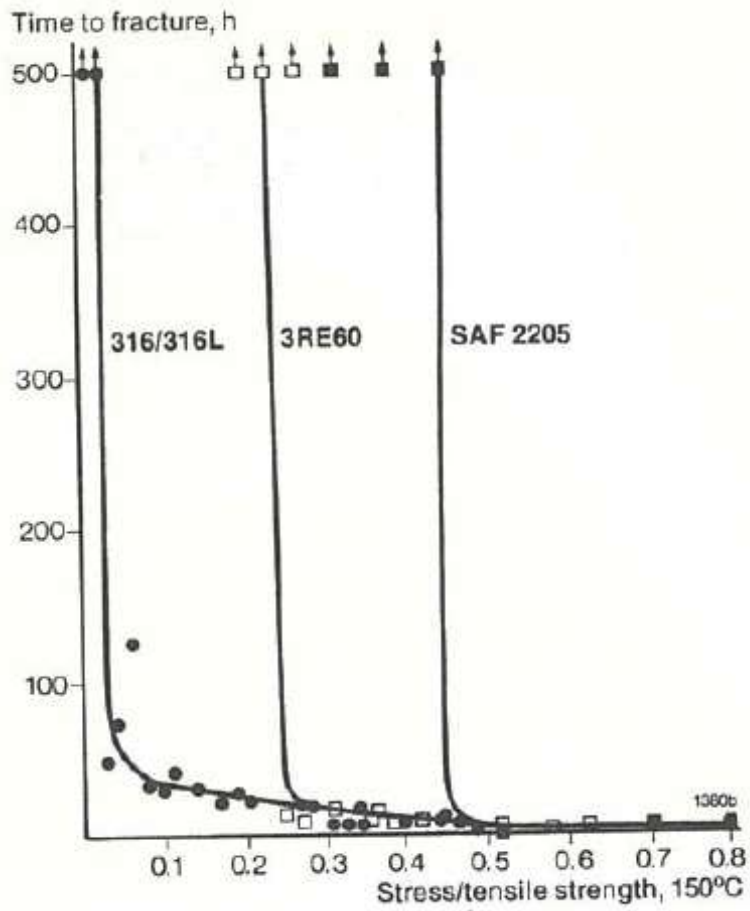


Fig. 1.3 SCC resistance of austenitic and duplex stainless steels
(Constant load SCC tests in 45% MgCl_2 at 150°C, air purging) [5]

1.5 二相ステンレス鋼の耐局部腐食劣化因子(析出物)

上述のように、二相ステンレス鋼はその優れた耐食性や機械的性質で種々の用途に使われる。しかしながら、二相ステンレス鋼はある特定の温度にさらされた場合に、金属間化合物や炭・窒化物等が析出しやすく、その析出物はしばしば耐食性を劣化させる。Table 1.6 に、二相ステンレス鋼に見られる主な析出物と析出する温度域を示す[3]。

Table 1.6 Precipitate in duplex stainless steels [3]

析出物	化学式	析出温度(°C)
σ 相	Fe-Cr-Mo	600～1000
Cr 窒化物	Cr ₂ N	700～1000
Cr 窒化物	CrN	1100 以上
χ 相	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	700～900
R 相	Fe-Cr-Mo	550～700
π 相	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	550～600
炭化物	M ₇ C ₃	950～1050
炭化物	M ₂₃ C ₆	600～900

σ相

σ相は二相ステンレス鋼に形成するもっともよく知られた金属間化合物である。基本的に Fe、Cr の組成であり、母相に Mo を含む場合は Mo も固溶する。σ相は $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$ の反応により、 α 相の粒内や粒界、および α/γ 相界面に析出する。σ相は Cr、Mo、Ni の増量により析出しやすくなる[6][7]。Ni はオーステナイト系ステンレス鋼では金属間化合物の生成を抑制する元素であるが、二相ステンレス鋼においては σ相変態の促進元素となる[8]。また、マトリックスより Cr 量、Mo 量が多いことから、周囲の Cr や Mo を欠乏させ耐食性を劣化させる要因となる[9]。さらに σ相は硬く脆いため、耐食性だけでなく材料の延性・じん性を著しく劣化させる。

σ相の形成と耐局部腐食性の劣化に関しては数多くの報告がある。耐孔食性の劣化に関しては、σ相を起点とした孔食が観察され[10]、σ相析出量と耐孔食性(孔食電位)の関係を調べた報告も種々ある。耐孔食性の劣化の原因に関しては、Cr、Mo に富む σ相析出にともなう σ相近傍の欠乏層形成を挙げる考察が多い[11][12]。

また、σ相析出による耐粒界腐食性については、耐粒界腐食性を劣化させる報告もあるが[13]、劣化させないとの報告もある[14][15]。

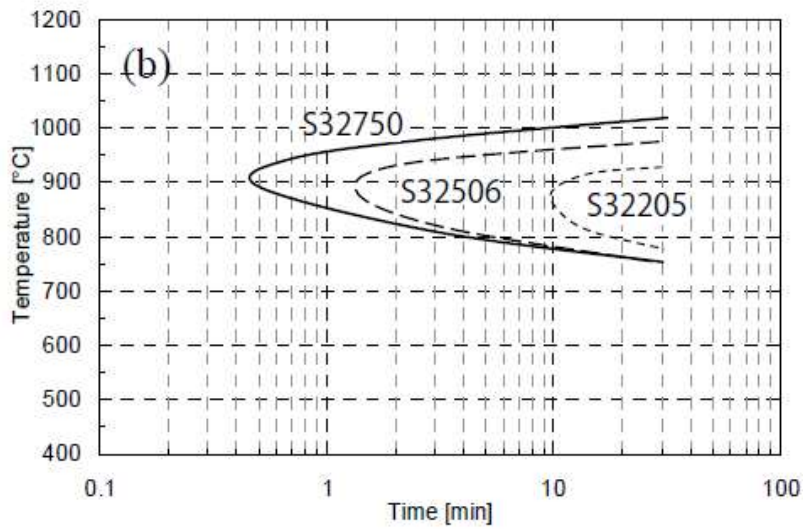


Fig. 1.3 TTT diagram of sigma-phase for several duplex stainless steels of 1% sigma-phase [6]

UNS S32750 : 25Cr-6.9Ni-3.7Mo-0.28N

UNS S32506 : 24.6Cr-6.5Ni-3.2Mo-0.16N

UNS S32205 : 22.4Cr-5.3Ni-3.2Mo-0.16N

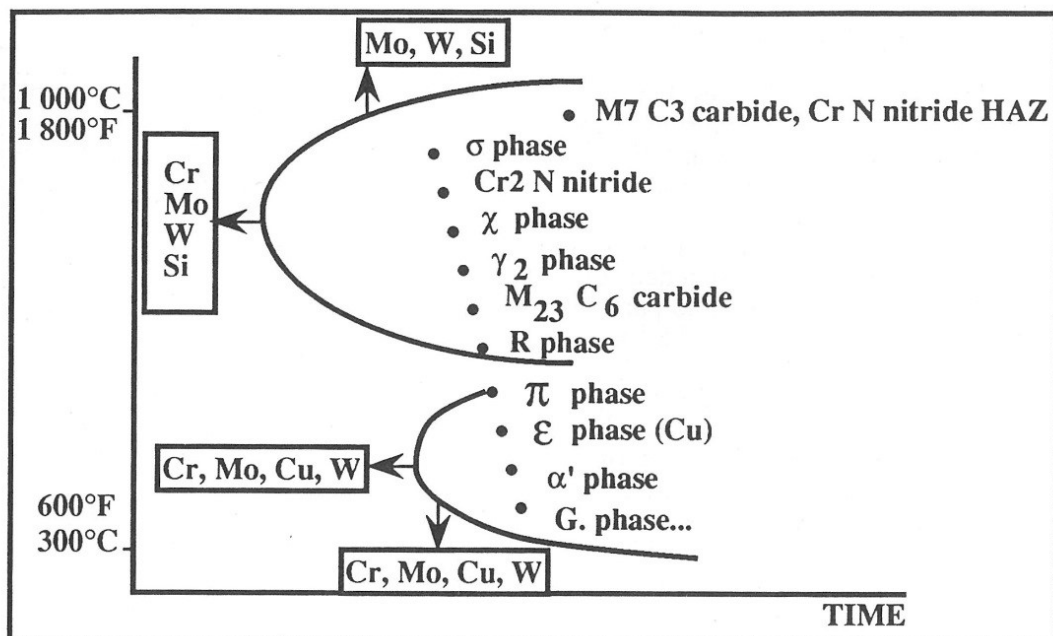


Fig. 1.4 Possible precipitations in Super duplex stainless steels [7]

χ 相

母相より Mo を多く含有する。 σ 相と一緒に観察される場合が多く、 σ 相より Cr が少なく、Mo に富む組成である[16]。比較的低温(700℃程度)で σ 相より早く析出する[17]。W を含有した二相ステンレス鋼への影響を調査した例では、 χ 相は介在物と隣に析出し、その近傍に Mo, W の欠乏が認められ、それが耐粒界腐食性を劣化させている[18]。 χ 相は安定ではなく、より長時間の熱処理では σ 相成長にともない消失する。

R 相

低温(500℃以下)で長時間時硬すると、 σ 析出の前段階に析出する [19]。400℃以下で長時間時硬させCr、Ni、Si、Mn、Mo、Pに富む相であることをAPT(Atom Probe Tomography)にて確認した報告もある[20]。耐食性を調べた文献は見当たらない。

γ_2

比較的広い温度域で生じる。 $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ の反応で生じて、Cr と Mo 濃度が低い耐孔食性を劣化させたり [10]、 α/γ 界面に $\alpha \rightarrow$ 炭化物 + γ_2 の反応で観察されたり [8]、 Cr_2N と共に生じる場合もある [21]。

π 相

比較的低温(400-600℃)での長時間の時硬で生じる。報告は少ないが、22Cr-8Ni-3Mo の二相ステンレス鋼の溶着金属部に観察された例がある [22]。

炭化物

開発初期の二相ステンレス鋼は C 含有量が多く、600~700℃前後の熱処理や冷却中に炭化物が析出した。フェライト相中の C 固溶量は極めて小さいため、 α/γ 相界面や α/α 相界面に Cr 炭化物として析出し、その周囲の Cr を欠乏させ、耐粒界腐食性を低下させる。

ただし近年の二相ステンレス鋼は C 含有量が 0.02%程度であり、鋭敏化での炭化物形成による耐食性劣化生じにくい。二相ステンレス鋼は N を含有するため、先に Cr 窒化物もしくは一部が C で置換された炭窒化物が形成する[23]。

窒化物

Cr_2N がよく見られる析出物である。析出温度範囲が広く、高 Cr 高 N の成分系になるほど形成しやすい。 Cr_2N は α/α 相界面または α 相内において、粒状または針状の形状にて析出する。析出温度域が広く、高温熱処理を施した場合は α 相中の N 濃度が高くなり、その後の冷却が水冷であってたとしても、鋼種によっては窒化物を形成しうる[24]。母相中の窒素を消費して窒化物を形成するため、耐孔食性などが劣化する[5]。 Cr_2N は Mo も固溶するため、 Cr_2N の析出は母相の Cr, Mo, N 濃度が低下させるだけでなく、窒化物近傍に欠乏層も形成することで耐粒界腐食性を劣化させる[25][26]。

1.6 二相ステンレス鋼の耐局部腐食性劣化因子(析出物以外)

析出物が生じない場合においても、耐食性が劣化する場合がある。二相ステンレス鋼に限らず、ステンレス鋼に共通するのが微量成分の偏析であり、一方、二相ステンレス鋼に特有の耐食性劣化因子として、相比がある。

S の偏析

快削鋼には意図的に添加する場合もあるが、耐食性を劣化させる元素である。添加量が増えるほど、耐粒界腐食性が劣化し、また MnS など介在物を形成することで、それが孔食の起点となり耐孔食性、耐すきま腐食性も劣化させる。オーステナイト系ステンレス鋼において古くから研究されており、粒界に偏析する元素として知られている [27]。ただし、現在では精錬技術の向上により鋼中の S 濃度は数 ppm まで低減が可能となっており、極限られた用途以外では二相ステンレス鋼中の S 偏析が耐粒界腐食に影響を与える場面は少ない。

P の偏析

オーステナイト系ステンレス鋼においては、粒界に偏析し、耐粒界腐食性を劣化させる成分として知られている[27][28]。二相ステンレス鋼においては、その影響度を調査した報告は見あたらないが、同様に耐粒界腐食性を劣化させるものと思われる。ただしスクラップを用いてステンレス鋼を製造するプロセスにおいては、精錬コストを上げることなく P 量を低減することは事実上困難であり、実工業への寄与を考えると二相ステンレス鋼への P 偏析の影響を調べる意義は現状小さい。

Si の偏析

オーステナイト系ステンレス鋼(14Ni-14Cr 鋼)に対しては、添加量増大にともない耐粒界腐食性が劣化し、添加量が約 1%をピークに再び耐粒界腐食性が向上する [29]。二相ステンレス鋼においては Si 増大に従い、40%沸騰硝酸浸漬試験では耐粒界腐食性が僅かに劣化し、40%硝酸 + 0.2g/l Cr⁶⁺浸漬試験ではSi添加量が 3%までは耐粒界腐食の向上には効果的であるとの報告がある [30]。ただし Si は脱酸元素として必須元素であり、極端な低減は他の諸性質に影響を与える。粒界腐食への影響が少ない Si 量は 0.5%以下であり、現実的にはこの範囲での製造が行われる。

B の偏析

クリープ特性や熱間加工性を向上させる元素であり[31][32]、鋼中に極少量添加される場合のある元素である。オーステナイト系ステンレス鋼中においては、少量の添加であっても耐粒界腐食性を劣化させる元素として知られている。固溶化処理をした SUS304 (B を 8ppm 含有)においても耐粒界腐食性が劣化することが Huey 試験(65%沸騰硝酸浸漬試験)にて確認されている [33]。また、原子力用材料として不純物元素を極めて低減し、B を 1.8ppm 含有した SUS310S においても、高い酸化性環境(コリオ試験(沸騰硝酸 + Cr⁶⁺))において耐粒界腐食性が劣化することが確認されている [34]。ステンレス鋼中の B と耐食性の関係を調査した報告は存在するが、その報告の多くがオーステナイト系ステンレス鋼を対象とするものであり、二相ステンレス鋼に関する報告は極めて少なく、詳細な調査が必要である。

相比

一般に二相ステンレス鋼は α 相と γ 相の比がおおよそ 1:1 の条件においてその良好な耐食性が発揮されるといわれている [16]。その影響に関しては、溶体化温度範囲内で熱処理温度を変動させることで相比を変動させて、耐孔食性を評価した報告や[26][35][36]、温度は変えずに Ni 含有量を変化させることで相比を変動させて評価した報告などがある[30][37-39]。相比がおおよそ 1:1 が良い理由として、しばしば PRE や PREW などの耐孔食性指数が用いられる。相比は二相ステンレス鋼を構成する成分元素と、熱処理温度によって決定される。耐孔食性に劣る相に孔食が生じると考えて、その相の化学成分から決定される孔食指数が最大となるような、つまり α 相と γ 相の孔食指数が等しくなるような溶体化温度が耐孔食性の観点からは良い[36][40][41]。

ただし、上記の報告は溶体化熱処理温度範囲内で温度を変化させ、その後に急冷を実施している。すなわち組織が均一で、ラボスケールのみにて再現できる熱処理方法となる。二相ステンレス鋼の板や帯を大量供給する場合は、連続熱処理炉にて材料の相比をおおよそ 1:1 とし炉内を通過させ、ある一定の距離を経てから水冷帯に入ることになるが、その間の比較的速度の遅い冷却中により相比が変動したり、水冷時の水量によっては水冷中であっても相比が変動しうるが、そのような研究事例はない。

1.7 二相ステンレス鋼の汎用化に向けた課題

上述のように、二相ステンレス鋼は鋼種も増え、使用される分野は年々広がっており、それゆえに今まで通りの使い方では耐孔食性や耐すきま腐食性や耐粒界腐食性など、耐局部腐食に十分でない過酷な環境で使用される場面が増えてきた。高合金化すれば問題は解決するかもしれないが、Ni 量が少なく経済性が優れるというメリットが失われてしまう。そこで、主要成分を変えることなく、材料組織制御の観点から二相ステンレス鋼をより健全に使用できるよう、耐局部腐食性劣化因子を上(1.5 節、1.6 節)に列挙した。

二相ステンレス鋼に実用上生じる析出物と、それが耐局部腐食性に与える影響は種々調べられており、その原因や影響度合いもある程度明確化されている。当然であるが、析出物を析出させないような熱処理を施して使用するのが望ましい。

成分偏析が耐局部腐食性、特に耐粒界腐食性に与える影響はオーステナイト鋼に対してはある程度知見があるものの、二相ステンレス鋼に対してはまだ十分でない。二相ステンレス鋼には α/α 相界面、 γ/γ 相界面、 α/γ 相界面と、単相組織と比較して 3 倍の界面があるため、その詳細な評価が必要である。ただし、S、P、Si の偏析の影響を調べることは、低減化の限界を迎えつつある元素であったり、または、そもそも熱力学上低減することが難しい元素であるため、調査をすることの工業上の意義は小さい。一方で、B に関しては、軽元素でかつ添加量も少なく、二相ステンレス鋼への影響が不明であり、耐局部腐食性の劣化メカニズムの解明の意義は大きい。

二相ステンレス鋼に特有な現象である相比のバランスに関しては、 $\alpha:\gamma$ がおよそ 1:1 が良いと言われているが、その根拠となる実験は、有害な第 2 相が析出しないよう、溶体化温度範囲内で相比を変動させ、その後急冷を施すラボスケールのみにて再現できる熱処理方法となる。二相ステンレス鋼の製品として板、帯、管を大量生産する場合は、連続熱処理炉にて材料の相比をおおよそ 1:1 とし、炉内を通過させ、ある一定の距離を経てから水冷帯に入ることになるが、その間の比較的速度の遅い冷却中により相比が変動したり、水冷時の水量によっては

水冷中であっても相比が変動しうる。すなわち、溶体化処理温度以下で相比が変化することになり、熱力学的平衡状態図がうまく活用できない温度域で相比のバランスが崩れうることになる。よって、本現象の解明には工業的意義がある。

偏析や相比の影響については、析出物を形成したわけではないため、マイクロ組織観察からの判断が非常に難しい。すなわち、耐食性劣化の原因がわからないまま材料を不健全な状態で使用し続けるリスクが生じるため、本耐局部腐食性劣化のメカニズムを明確化することは工業上大きな意味を持つ。

1.8 本研究の目的

以上より、本研究の目的は、析出物の形成が関与しない二相ステンレス鋼の耐局部食性劣化メカニズムを明らかにすることであり、特に、微量成分の添加による偏析の影響と、相比(界面の移動)に着目し、その劣化メカニズムを明らかにすることにある。また、そのメカニズムを明らかにした上で、それを実操業へ適用し、より優れた二相ステンレス鋼を開発・製造と、二相ステンレス鋼の用途拡大を目的とするものである。

1.9 本論文の構成

本論文は全 6 章から構成される。

第 1 章ではステンレス鋼の分類や、二相ステンレス鋼の基本的性質や求められる特性を述べた。また、二相ステンレス鋼における材料組織の観点からの耐食性劣化因子について記述した。その中でも析出物の形成が関与しない耐局部腐食劣化のメカニズムの明確化の重要性を示し、本研究の目的を示した。

第 2 章「二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性に及ぼす B 偏析の影響」では、微量元素である B を二相ステンレス鋼に添加して、その耐粒界腐食性劣化への影響を沸騰硝酸浸漬試験にて評価した。腐食速度、腐食箇所、表面形状、B の分布を調べることで、二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性劣化のメカニズムを明らかにした。

第 3 章「二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性に及ぼす α/γ 相界面近傍成分変動の影響」では、溶体化温度から緩やかに冷却させた二相ステンレス鋼を用い、耐粒界腐食性への影響を調べた。冷却中に生じる界面近傍の成分変動が二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性を劣化させること明らかにした。

第 4 章「二相ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす α/γ 相界面近傍成分変動の影響」では、第 3 章で明らかとなった界面近傍の成分変動が耐孔食性へ与える影響を調べた。孔食の起点や孔食の成長の観点から、本界面近傍成分変動が耐孔食性も劣化させることを明らかとした。

第 5 章「二相ステンレス鋼の開発と用途拡大」では、第 2 章から第 4 章までで得られた知見を実工業へと展開した。耐局部腐食性に優れた二相ステンレス鋼を開発・製造した。

第 6 章では、本研究を総括した。

1.10 第1章の引用文献

- [1] H. P. Forder, “Steel Review,” 1963.
- [2] ステンレス協会：ステンレス鋼便覧 第3版. 1995, p.134
- [3] 腐食防食部門委員会社団法人 日本材料学会: 二相ステンレス鋼の上手な使い方 1992
p. 17
- [4] 二相ステンレス鋼溶接小委員会 (一社)日本溶接協会 化学機械溶接研究委員会:二相ステンレス鋼の溶接施工ガイドライン 2017, p92.
- [5] S. Bernhardsson, J. Oredsson, and C. Martenson, “The Stress Corrosion Cracking Resistance of Duplex Stainless Steels in Chloride Environments,” in Duplex Stainless Steel, 1983, pp. 267–283.
- [6] T. Watanabe, F.-G. Wei, and K. Wang, Asia Steel International Conference 2015, 2015, p92.
- [7] J. Charles, “Duplex stainless steels ’91, 1,(1991) 158
- [8] Y. Maehara, Y. Ohmori, J. Murayama, N. Fujino, and T. Kunitake, *Met. Sci.*, 17(1983) 541–547
- [9] N. Sathirachinda, R. Pettersson, and J. Pan, *Corros. Sci.*, 51(2009) 1850–1860
- [10] J. O. Nilson and A. Wilson, *Mater. Sci. Technol.*, 9(1993)545–554
- [11] C. J. Park, V. S. Rao, and H. S. Kwon, *Corrosion*, 61(2005)76–83
- [12] N. Lopez, M. Cid, and M. Puiggali, *Corros. Sci.*, 41(1999) 1615–1631
- [13] K. N. Adhe, V. Kain, K. Madangopal, and H. S. Gadiyar, *J. Mater. Eng. Perform.*, 5 (1996) 500–506
- [14] K. Michio, S. Abe, *Zaiyo-to-Kankyo*, 42(1993)700–707
- [15] 橋爪修司, 佐藤馨, 本田正春, 正村克身, 酒井潤一, 松島巖, *Zaiyo-to-kankyo*, 45(1996)83–89

- [16] K. Harada, *Boshoku Gijutsu*, (1977)721–730.
- [17] D. M. Escriba, E. Materna-Morris, R. L. Plaut, and A. F. Padilha, *Mater. Charact.*, 60(2009)1214–1219
- [18] S. H. Jeon, D. H. Hur, H. J. Kim, and Y. S. Park, *Corros. Sci.*, 90(2015)313–322
- [19] Y. Shimoide, *ISIJ Int.* 39(1999)191–194
- [20] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, and N. Soneda, *Philos. Mag.*, 92(2012), 4354–4375
- [21] J. O. Nilsson, *Mater. Sci. Technol.*, 8(1992)685–700
- [22] J. O. Nilsson and P. Liu, *Mater. Sci. Technol.*, 7(1991)853–862
- [23] 橋爪修司, 千野淳, 佐藤馨, 酒井潤一, 松島巖, *Zairyo-to-Kankyo*, 45(1996) 90-96
- [24] 二相ステンレス鋼溶接小委員会 (一社)日本溶接協会 化学機械溶接研究委員会:二相ステンレス鋼の溶接施工ガイドライン 2017 p72.
- [25] S. H. Jeon, D. H. Hur, H. J. Kim, and Y. S. Park, *Corros. Sci.*, 90(2015)313–322
- [26] Z. Zhang, H. Zhao, H. Zhang, J. Hu, and J. Jin, *Corros. Sci.*, 121(2017) 22–31
- [27] C. L. Briant, *Corrosion*, 36(1980) 497-508
- [28] K. Sakuraya, T. Kimura, and S. Iwasaki, *ISIJ Int.*, 46(2006) 567–572
- [29] J.S.Armijo and B. E. Wilde, *Corros. Sci.*, 8(1968) 649–664
- [30] H. Kajimura, K. Ogawa, and H. Nagano, *ISIJ Int.*, 31(1991) 216–222
- [31] S. Tsuge, “Effects of impurity and micro alloying elements on hot workability of duplex stainless steels,” in International Conference on stainless steels, 1991, p. 799.
- [32] S. C. Lee, Y. H. Kim, and Y. D. Lee, *Steel Res. Int.*, 75(2004) 190–195
- [33] 梶村治彦, 宇野秀樹, 長野博夫, *Mater. (in Japanese)*, 34(1995)319–322
- [34] I. Ioka, C. Kato, K. Kiuchi, and J. Nakayama, *J. Power Energy Syst.*, 3(2009) 31–37
- [35] T. Misawa, H. Sugawara, T. Inamura, and Y. Bao-lin, *Boshoku Gijutsu*, 33(1984)94–102

- [36] Y. Yang, H. Tan, Z. Zhang, Z. Wang, Y. Jiang, L. jiang J. Li .*Corrosion*, 69(2013) 167–173
- [37] A. Sho, Sanyo Technical Report 10 (2003) 42-47
- [38] 藤原最仁, 佐藤昌男, 津田正臣, *鉄と鋼*, 73(1987) A91.
- [39] 小野定雄, 遅沢浩一郎, 根本力男, 長田邦明, *鉄と鋼*, 71(1981) S1238.
- [40] H. Hwang and Y. Park, *Mater. Trans.*, 50(2009) 1548–1552
- [41] H. Tan, Y. Jiang, B. Deng, T. Sun, J. Xu, and J. Li, *Mater. Charact.*, 60(2009) 1049–1054

第 2 章

二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性に及ぼす

B 偏析の影響

第 2 章 二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性に及ぼす

B 偏析の影響

2.1 緒言

二相ステンレス鋼はその良好な耐食性と機械的性質から様々な分野で使用される。特にその良好な耐粒界腐食性から化学プラントなどの、過酷な環境で使用される。第 1 章で述べたように、B は熱間加工性などの特性を向上させる一方で、オーステナイト系ステンレス鋼の耐粒界腐食性を劣化させる。二相ステンレス鋼に対してはその影響は明確になっていない。

本章の目的は、二相ステンレス鋼への影響が明確でない B に焦点をあて、その影響を明確化することにある。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材

SUS329J4L、板厚 6mm の熱延板を供試材とした。B の含有量はそれぞれ 1、5、14、23、50ppm である。本供試材の化学成分を表に示す。供試材は、その B 含有量に応じて B1～B50 と名づける。例えば、B を 50ppm 含有する供試材を B50 材とする。本供試材は 1060℃で 15 分間熱処理を施し、その後速やかに水冷した。1060℃は本供試材の α/γ 相比率がおおよそ 1:1 になる温度であり、かつ、有害な析出物が固溶する温度である。事前の組織観察より、全ての材料の α 相率は 50～55%の範囲内であることを確認しており、粒径にも B 量によらず大きな差異はなかった。

Table 2.1 Chemical composition of
the UNS S32506 duplex stainless steel for study (wt.%).

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	B
B1	0.014	0.38	0.72	0.025	0.001	6.32	24.65	3.19	0.17	0.0001
B5	0.014	0.41	0.71	0.028	0.001	6.48	24.57	3.23	0.17	0.0005
B14	0.014	0.41	0.71	0.028	0.001	6.48	24.57	3.23	0.17	0.0014
B23	0.020	0.37	0.76	0.028	0.000	6.33	24.58	3.21	0.18	0.0023
B50	0.015	0.34	0.74	0.030	0.001	6.40	24.65	3.23	0.17	0.0050

2.2.2 粒界腐食試験

粒界腐食試験は ASTM A262 Practice C に従い実施した[1]。ASTM A262 Practice C 試験では供試材に鋭敏化熱処理 (675℃×1 時間) を施す場合もあるが、本実験では鋭敏化熱処理は実施していない。供試材を 20mm×25mm に切り出し、酸化スケールを研削除去した後に、全面に #120 湿式研磨を施した。その後、アセトンで脱脂洗浄した後に、寸法測定、重量測定を実施した。試験溶液には 65%硝酸を用い、Fig2.1 のようなフラスコに挿入し、ホットプレートにて穏やかに沸騰させた。供試材を挿入し、48 時間浸漬させた後に取り出し、表面に腐食生成物が生成する場合は、ナイロンブラシにて表面を洗浄した後に、重量測定を実施した。試験溶液は新液に更新し、再び 48 時間浸漬した。本作業を 5 サイクル繰り返し、48 時間ごとの重量を測定し、その重量変化から腐食速度を算出した。以降、本試験を Huey 試験と呼ぶ。再現性確認のため、本試験は全供試材 3 回ずつ実施した。

また、別途、短時間の粒界腐食試験を実施した。供試材を上記と同様に切り出して、表面を $1/4\mu\text{m}$ ダイヤモンドペーストにて鏡面に仕上げた。試験溶液も上記と同様に 65% 沸騰硝酸を用いたが、浸漬時間を 48 時間とした。これは上記の Huey 試験の 1 サイクル分のみに相当する。本試験の意図は、材料表面の凹凸を少なくすることと、粒界の侵食を短時間で止めることにより、腐食の起点を観察しやすくすることにある。

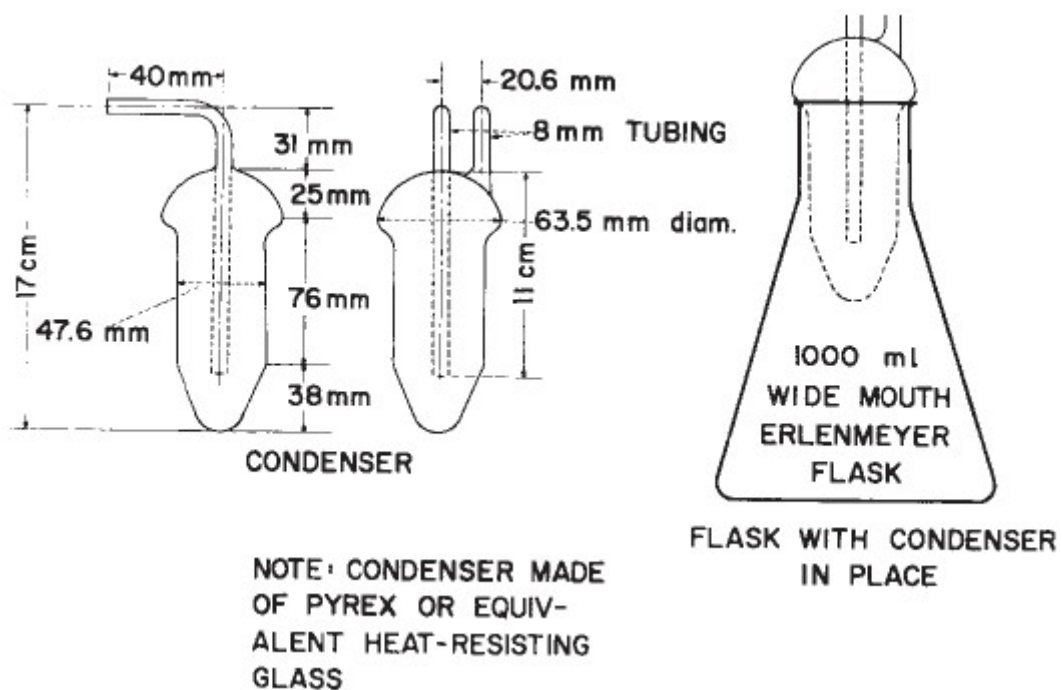


Fig 2.1 Schematic diagram of glass flasks[1]

2.2.3 材料組織観察および形状測定

Huey 試験後の断面組織観察を光学顕微鏡にて実施した。観察面は圧延方向垂直断面である。また、短時間粒界腐食試験の表面観察を 3D レーザー顕微鏡(VK-9710, KEYENCE)を用いて、1500 倍の倍率にて実施した。観察面は同様に圧延方向垂直断面である。併せて、同面を板厚方向にラインスキャンングをすることで短時間粒界腐食試験後の表面形状を測定した。

2.2.4 B 分布測定

B の分布を測定するために、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS : Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)を使用した(ION-TOF GmbH)。供試材を切り出して、湿式研磨で#2000 番手まで研磨を施し、その後、電解研磨を施した。電解研磨液は 5%過塩素酸メタノールを用い、TEMPOLE 社のツインジェット方式にて電解研磨した。SIMS 内で一次イオンの連続ビームで表面をスパッタリングしたのちに、各元素の分布を測定した。試験条件は Table2.2 の通りである。B の検出は B 単体では検出感度が低いので、チャンバー内に O₂ を僅かにパージ(2.6E^{-6} mbar)しながら測定を行い、酸化物の形でイオン化させて検出した。

Table 2.2. Experimental SIMS conditions.

Analyzer	TOF.SIMS5(ION-TOF GmbH)
Mode	Burst Alignment mode
Polarity mode	Positive, Negative
Primary ion	Species: Bi_1^+
	Energy: 25 kV
	Current: 0.30 pA
	Raster size: 256×256 pixels
B detection	43BO_2^- (normalised by 16O^-)
Analysis area	20 μm ×20 μm , 5 μm ×5 μm

2.3 実験結果

2.3.1 腐食速度

Fig 2.2 に粒界腐食試験における、1 サイクル後の腐食度と 5 サイクル後の腐食度の B 量依存性を示す。試験は全供試材 3 回ずつ実施しており、図には 3 回の平均値を使用した。本試験環境において、1 サイクル後の腐食度は B 量に依存しなかった。5 サイクル後においては、B は少量の含有であっても二相ステンレス鋼の腐食度を増大させる効果があることがわかった。B 含有量が多くなるに従い腐食度は大きくなるが、腐食度の増大への効果は B 添加が 20ppm 程度までであり、それ以上の添加は腐食度増大に影響を与えなかった。

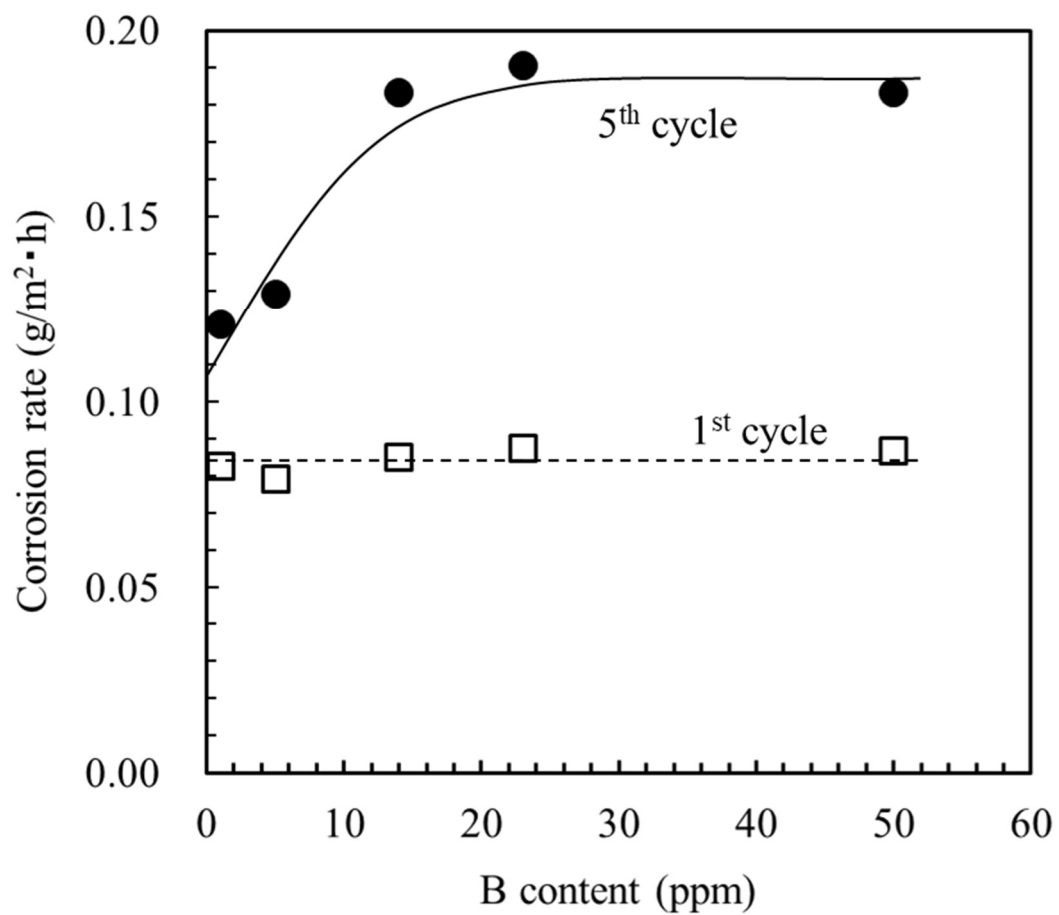


Fig 2.2 Dependence on B content in the DSSs of corrosion rate of IGC test

2.3.2 断面、および表面形状

Huey 試験後(5cycle 後)の断面組織観察結果を Fig 2.3 に示す。供試材は圧延方向垂直面を切断し、樹脂埋めを実施した。接液して、腐食した材料表面が、樹脂(右側黒色部)との境界に位置する。埋め込み後の表面はシュウ酸電解エッチングを施しており、図中の黒い線が粒界であり、灰色の部分が α 相、白い部分が γ 相である。Fig2.3 より、B 含有量が少ない B1 材において材料表面はほとんど腐食しておらず、B 含有量が増加するにつれて接液面が粗くなっており、粒界の侵食が見られる。B23 材と B50 材の表面の粗さをおおよそ等しく見え、また、粒界の侵食だけではなく粒の脱落も見られる。本傾向は Fig2.2 の 5cycle 後の腐食度とも一致した。

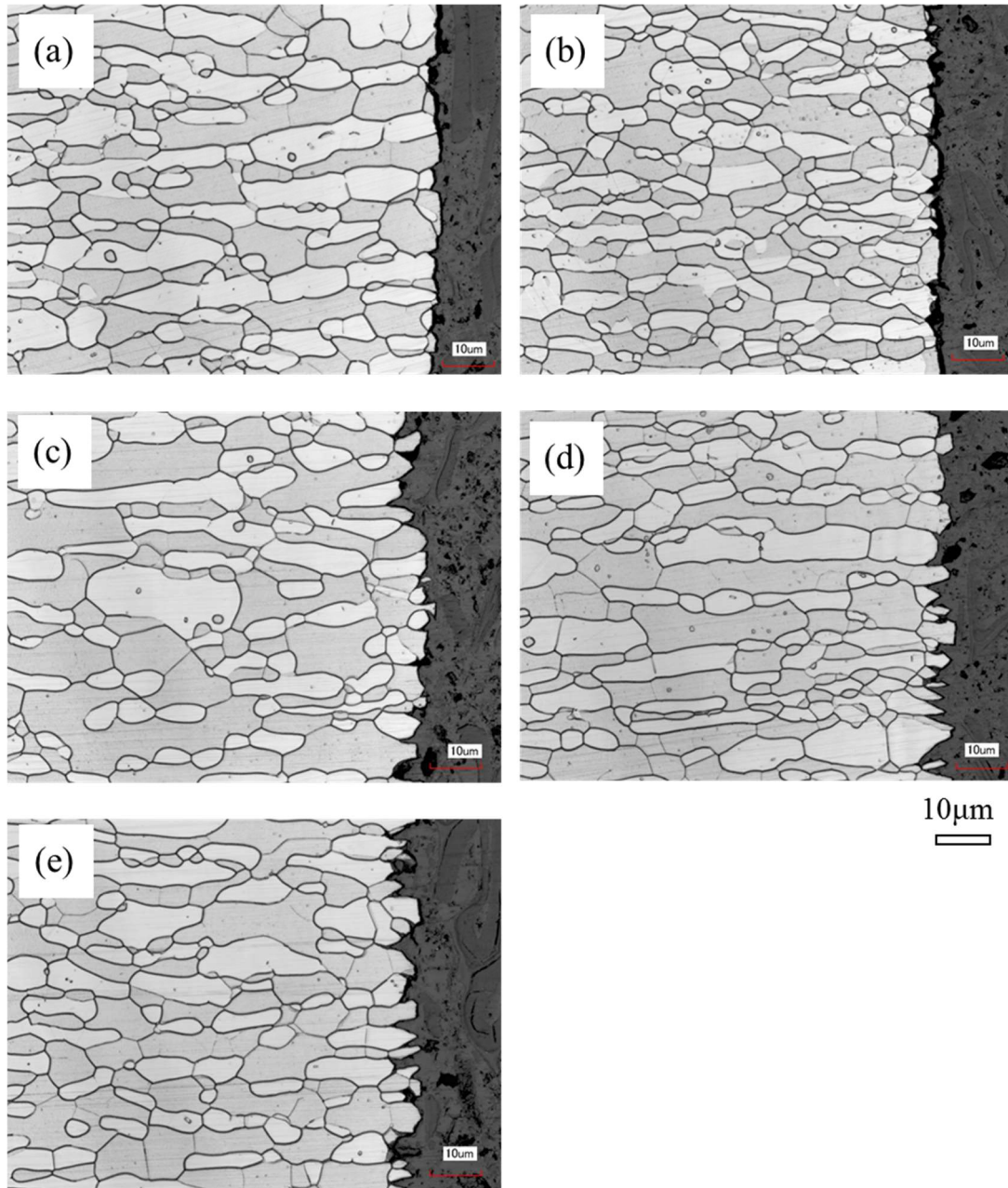


Fig. 2.3 Optical cross-sectional micrographs showing the corroded surfaces of specimens after a five-cycle Huey test. The boron contents are (a) 1 ppm, (b) 5 ppm, (c) 14 ppm, (d) 23 ppm, and (e) 50 ppm, respectively.

Fig2.4 は短時間粒界腐食試験を実施したあとの表面写真である。試験後は、エッチング等は施していない。65%沸騰硝酸溶液中は酸化環境であるため[2][3]、試験後そのままの表面であっても Fig2.4 のようなエッチングを施したような表面となる。それぞれ Fig2.4(a)が腐食度の小さかった B1 材であり、Fig2.4 (b)が腐食度の大きかった B50 材である。黒線が粒界であり、灰色が α 相、白色が γ 相である。二相ステンレスは3種の界面があり、それぞれ、 α/α 相界面、 γ/γ 相界面、そして α/γ 相界面である。B1 材の界面に着目すると、 α/α 相界面、 γ/γ 相界面はそれほど腐食していないように見える。一方、B1 材の α/γ 相界面は、大きく腐食している箇所もあれば、それほど腐食していない箇所もある。B50 材の界面を観察すると、 α/α 相界面はそれほど腐食しておらず、 γ/γ 相界面は比較的腐食している。 α/γ 相界面はすべての界面において大きく腐食していることがわかる。

すなわち、二相ステンレス鋼に B を含有させていくと α/γ 相界面の耐食性が劣化するか、 γ 相/ γ 相界面の耐食性が劣化することで耐粒界腐食性が劣化することがわかった。

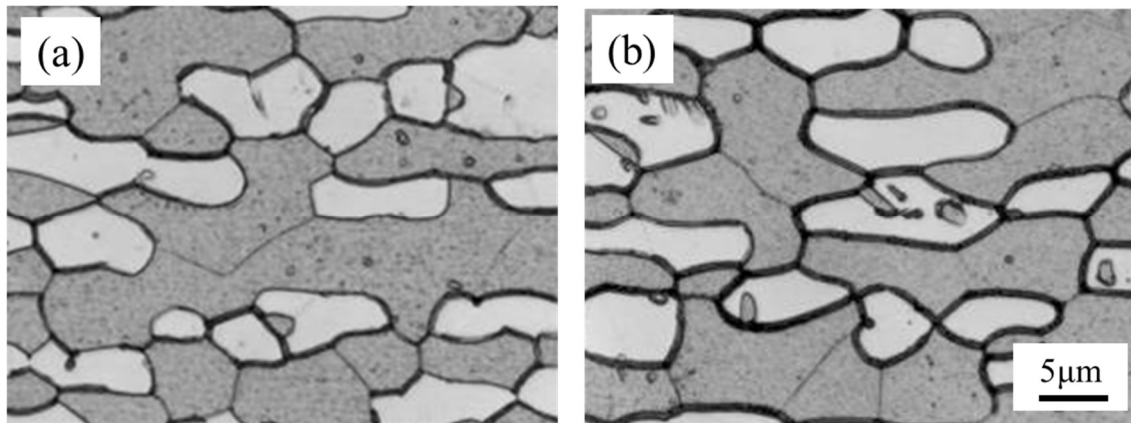


Fig. 2.4 Surface morphology after one cycle Huey test. Content of B is (a) 1 ppm and, (b) 50 ppm, respectively

さらに、短時間粒界試験後の表面凹凸を 3D レーザ顕微鏡にて測定した (Fig 2.5)。図中の組織写真は圧延方向垂直面の試験後表面であり、板厚方向にスキャンにして表面凹凸の分布を調査した。図には一例を示しており、 α 相が最も高い位置にあり (α 相の位置を 0 とした。)、続いて γ 相、そして最後に α/γ 相界面となる。本測定方法では α/α 相界面および γ/γ 相界面はほとんど横切らず、また、その侵食深さは α/γ 相の侵食深さより浅いことを確認している。 α 相の位置に対する γ 相の位置は 1 回のスキャンで 1 つ値が得られるため、1 つの視野で 3 箇所スキャンし、3 視野にて作業を実施した。すなわち一つの供試材で 9 回測定したことになり、その平均値を使用した。 α 相の位置に対する α/γ 相界面の位置については、1 回のスキャンで得られる 2~5 番目に界面を抜き出しその平均値をまず算出した、本処理を、 γ 相深さと同様に $3(\text{スキャン/視野}) \times 3 \text{ 視野} = 9$ 回求め、その平均値を使用した。

さらに本測定結果に Fig.2.2 の粒界腐食試験の 1cycle 後の腐食度を組み合わせて、試験前の位置からの腐食深さを推測する。1cycle 後の粒界腐食試験では、試験時間が短いため粒の脱落はほとんど生じていない。そのため、重量変化に寄与しているのは相の溶解と、粒界の溶解であり、その中でも大きな面積を有する相の溶解が重量変化に寄与しているはずである。そこで、1cycle 後の溶解が全面均一に溶解したと仮定してその腐食深さを d_{GC} とおく。本供試材の相比はおおよそ 0.5 であるため、 d_{GC} は Fig.2.6 のように α 相の位置と γ 相のちょうど中間の位置における。 α 相の位置に対する γ 相の位置、 α 相の位置に対する α/γ 相界面の位置は 3D レーザ顕微鏡にて求まっているので、それぞれ試験前表面からの、 α 相深さ、 γ 相深さ、 α/γ 相界面深さが計算できる。

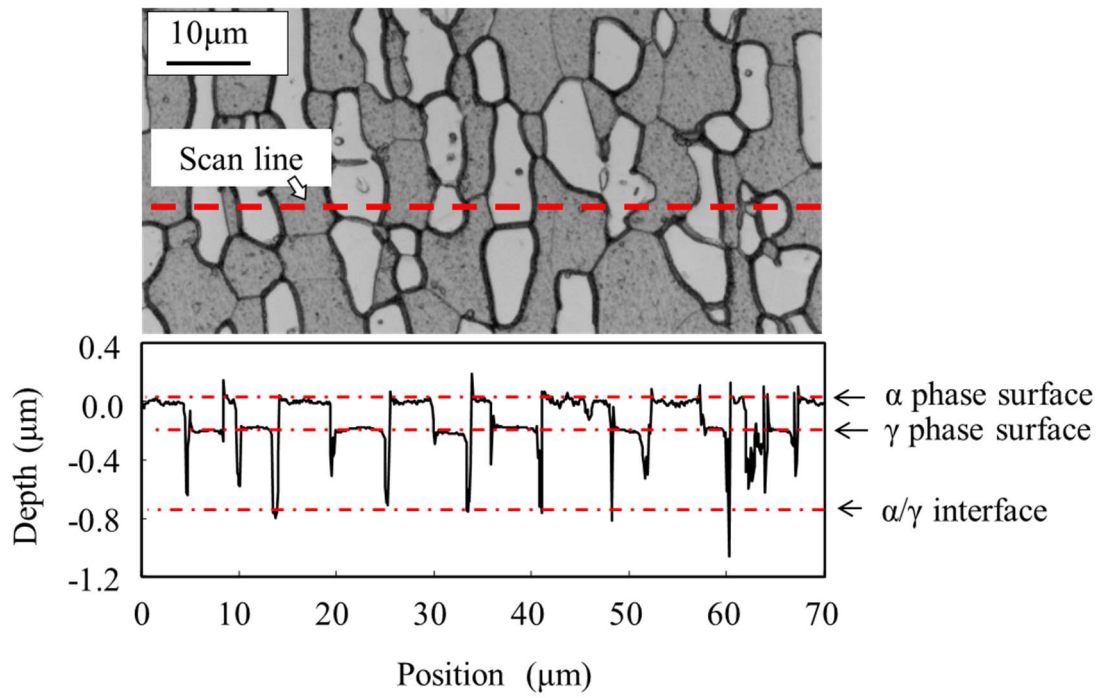


Fig. 2.5. The surface morphology and depth profile of the sample of B50 after a single-cycle Huey test. The depth of the α - and γ -phase surfaces are indicated by dashed lines on the profile, where the level of the α phase is set to zero.

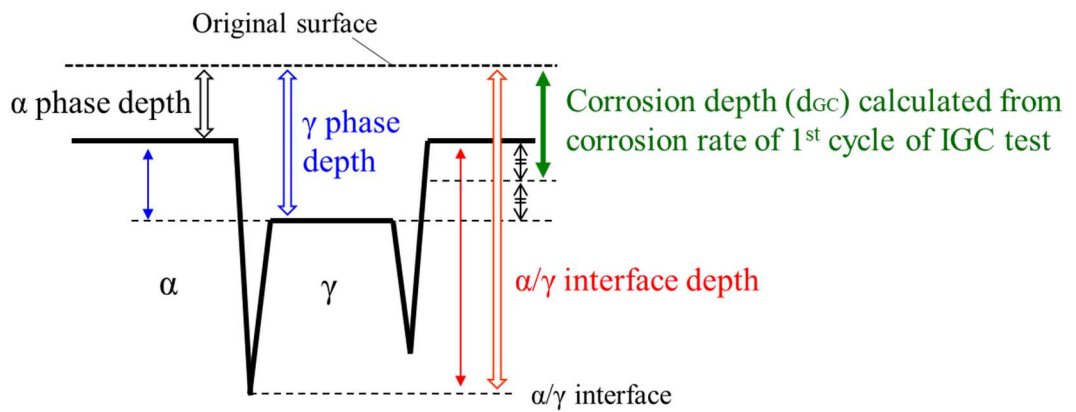


Fig. 2.6. α phase depth, γ phase depth, and α/γ interface depth from original surface.

α 相深さ、 γ 相深さ、 α/γ 相深さをそれぞれ、B 含有量ごとに整理すると、Fig.2.8 のようになる。 α/γ 相深さは B を含有することで深くなるが、B の含有量が増大するにつれて α/γ 相深さの増大の程度が小さくなり、おおよそ B 含有量が 20ppm 程度で、深さの増大はなくなった。一方、 α 相深さと γ 相深さは B 含有量に寄らず一定であった。

今までの結果から、B 量と本二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性の関係は以下のように説明できる。

まず、粒界腐食試験の初期においては粒界の侵食が生じるが、 α/α 相界面および γ/γ 相界面の侵食速度は B に寄らない(Fig. 2.4)、一方 α/γ 相界面の侵食深さは B 量に依存するが(Fig.2.7)、試験初期においては粒の脱落が生じるほどの侵食程度ではない。よって、重量減には寄与するのは、 α/α 相界面、 γ/γ 相界面、 α/γ 相界面、 α 相、 γ 相の溶解量の和である。各界面の溶解は重量変化に寄与するほどのものではなく、また、 α 相と γ 相の溶解速度は Fig.2.6 から B 量には依存しない。

したがって、Fig. 2.2 のように 5 サイクルのうちの 1 サイクル目においては B 量と腐食度には相関がない。

粒界腐食試験の中～後期においては、粒界の侵食が進行し、重量減に大きく寄与する粒の脱落が生じるようになる。粒の脱落の頻度を決定するのは、粒界の溶解速度であり、すなわち本試験の腐食度に影響を与えるのは α/γ 相界面の溶解速度である。Fig. 2.2 の腐食度の B 量依存性と、Fig. 2.8 の α/γ 相深さの B 量依存性が良く似ていたのはこのためであると推測する。

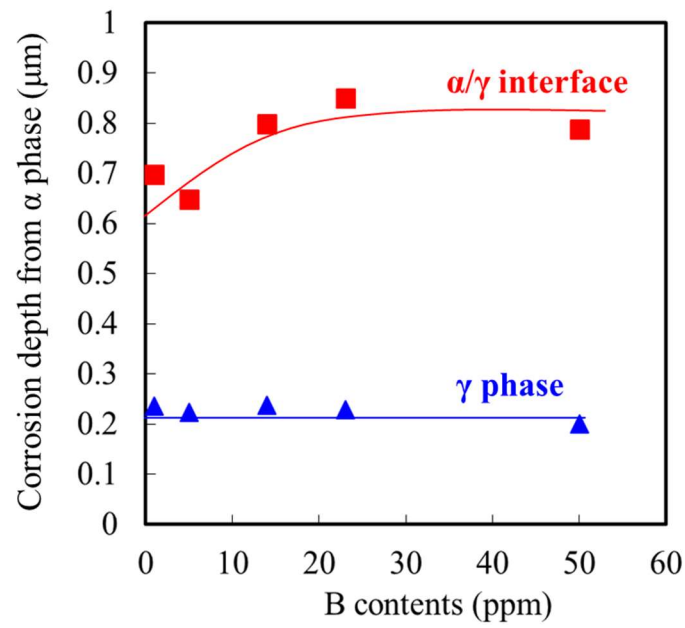


Fig. 2.7. Corrosion depth of the α/γ interface and the γ phase from α phase with boron content.

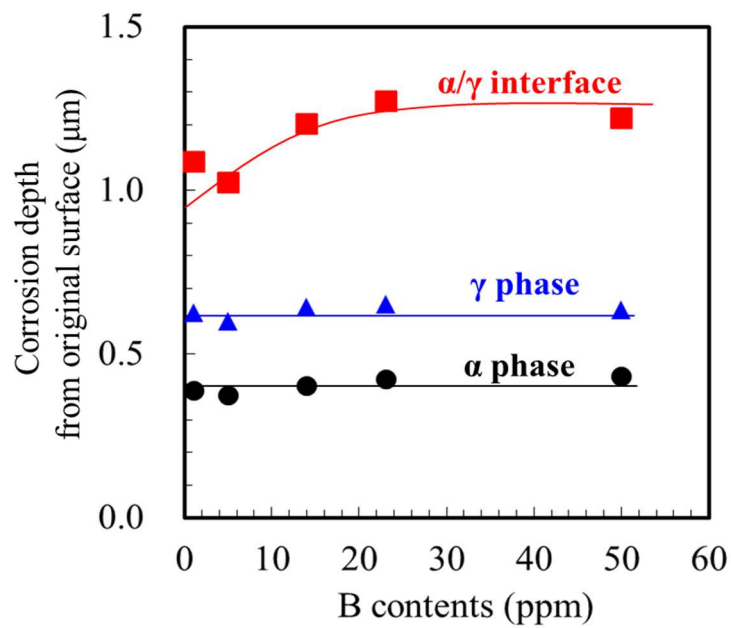


Fig. 2.8. Corrosion depth of the α/γ interface and the γ phase from original surface with boron content.

2.3.3 Bの分布

Fig 2.9 に圧延方向垂直断面の B 分布を示す。明るく見える箇所に B が濃化している。B 分布観察位置はあらかじめ EBSD (Electron backscatter diffraction, TSL ソリューションズ : OIM Analysis 7)を用い、 α 相か γ 相か同定している。EBSD 測定のために供試材表面には電解研磨を施しており、両相の耐食性の差により僅かな凹凸が形成されているが、この凹凸は SIMS による B 分布の測定に影響を与えないことを確認している。

Fig2.9(a)(e)より B1 材においては、界面に B の偏析が認められる。特に、 α/γ 相界面と γ/γ 相界面への偏析が強いように見える。B5 材においては、界面の偏析だけでなく、粒内への分配も見られる。粒内への分配は α 相より γ 相のほうが大きい。B23 材と B50 材の B の分布の仕方は良く似ている。B は α 相内より γ 相内に多く分配され、また、界面に強く偏析している。界面への偏析は α/α 相界面や γ/γ 相界面より α/γ 相界面に強い。さらに、 $\alpha/\alpha/\gamma$ 相の三重点においてより強く B の濃化が認められる。

B がどのような状態で界面に存在しているかは、現状明確でない。Fig2.10 に示すように、SIMSにて他の元素も測定しているが、B 偏析箇所に他の元素の濃化は認められない。この結果より、界面での B は固溶しているか、もしくは、SIMS で検出できない程度(主要元素の濃度変化が検出できない程度)の極小さな B 析出物を形成していると考えられる。同位置を FE-SEMにて観察しても、析出物は確認されなかった。

B の偏析位置と侵食深さの関係はよく一致した。B を添加しても α/α 、 γ/γ 粒界には B はあまり偏析せず(Fig.2.9)、その材料を腐食試験に供しても α/α 、 γ/γ 粒界の侵食の程度は B 添加の有無では大きく変化しない(Fig 2.4)。一方、 α/γ 界面には B が強く偏析し、 α/γ 界面の侵食深さは B 添加と共に増大する(Fig. 2.8)。

したがって、二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性が劣化は、B 偏析に伴う界面の耐食性劣化に起因し、本供試材においては α/γ 界面に B が偏析することで耐粒界腐食性が劣化することが明らかとなった。

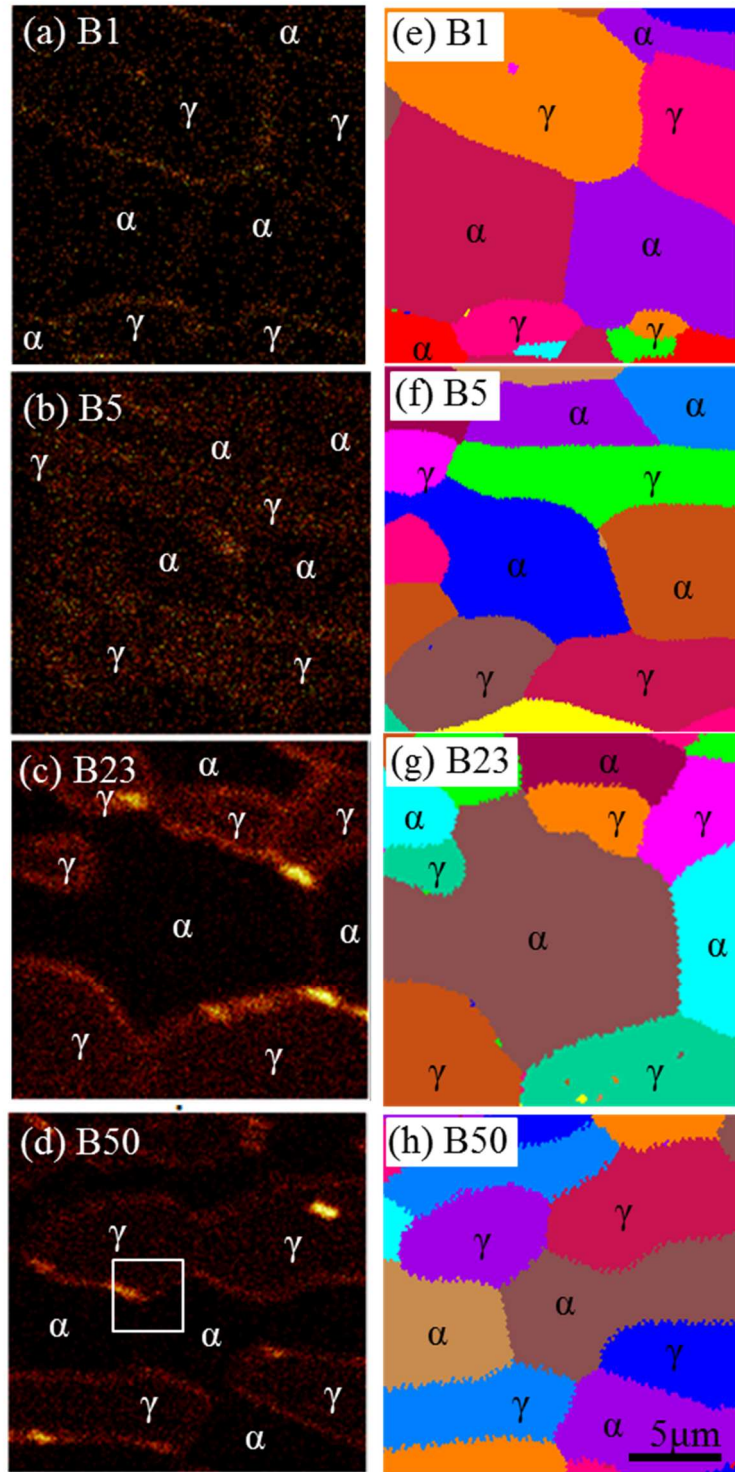


Fig. 2.9. Boron (BO_2^-) distribution observed by SIMS analysis of the samples with boron contents of (a) 1 ppm, (b) 5 ppm, (c) 23 ppm, and (d) 50 ppm. The areas of the EBSD phase maps in (e), (f), (g), and (h) analyzed before SIMS observation correspond to (a), (b), (c), and (d).

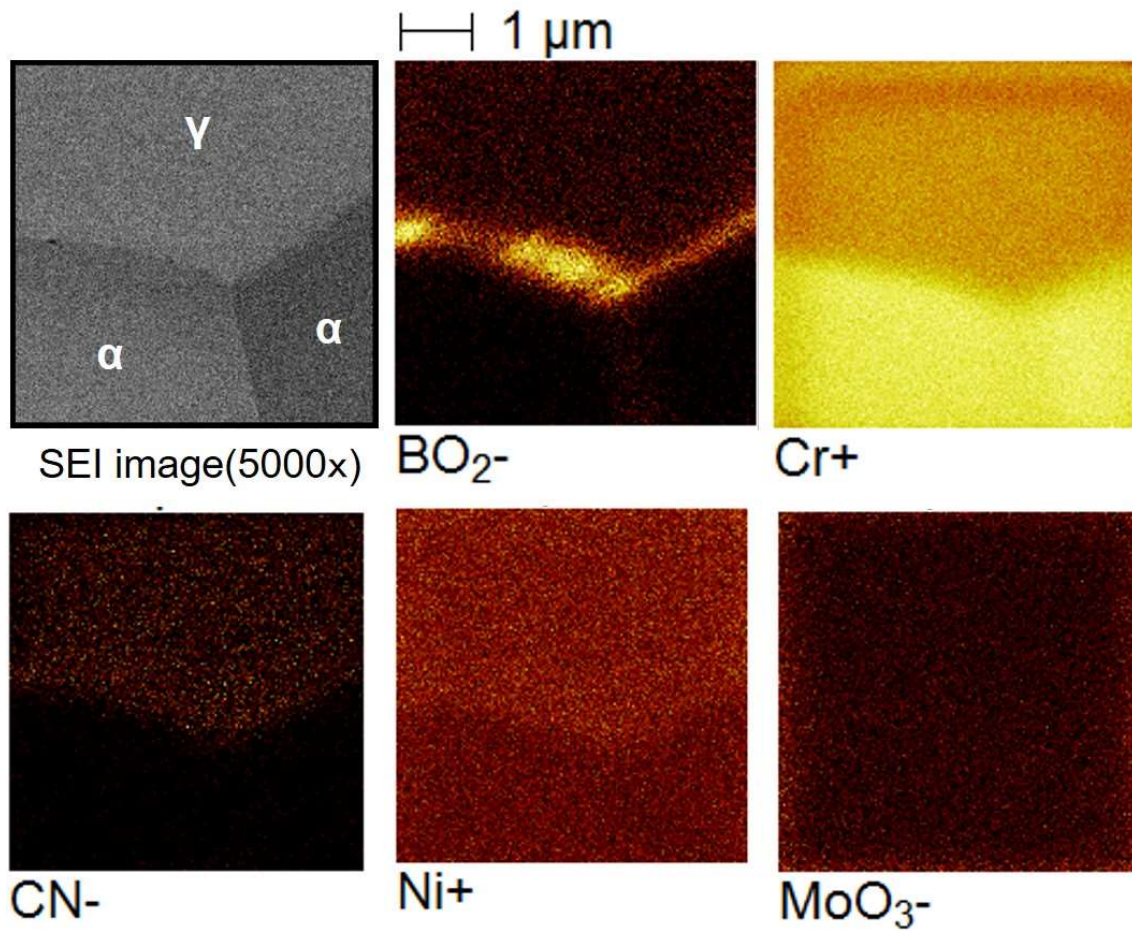


Fig. 2.10. B (BO_2^-), Cr (Cr^+), N (CN^-), Ni (Ni^+), and Mo (MoO_3^-) distribution observed by SIMS analysis of B50. FE-SEM images before the SIMS analysis are also shown.

The observation point corresponds to the position of the white square in Fig.2.9(d)

2.4 考察

2.4.1 B の分布と耐粒界腐食性の関係

今までの結果より、本粒界腐食試験における腐食度と α/γ 界面の腐食深さの B 量依存性の関係は良く一致し、 α/γ 界面の耐食性劣化が本二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性を劣化させることがわかった。さらに、B が α/γ 界面に強く偏析することから、B 偏析が本二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性を劣化させることが明らかとなった。

2.4.1.1 B 偏析による他元素の界面成分への影響

そこで本節ではなぜ B が界面に偏析するとその箇所の耐食性を劣化させるのかを考えた。まず考えたのは B 偏析による他元素の界面成分への影響である。本研究では粒界の B 偏析の定量評価は実施していないが、先行研究では界面への B 偏析や、それに伴う界面 Cr 濃度の低減の定量評価がなされている。Carinci は 23ppm の B を添加した SUS304 を atom-probe で分析し 3.5at%B および数 at%Cr が粒界に偏析するとともに、それによる粒界近傍の Cr 欠乏を確認している[1]。さらにそのサンプルを ASTM A PracticeA に従いシュウ酸電解エッチングを施すと明確な粒界の侵食が確認されている。Li らは低炭素鋼に 12.4ppm の B を添加すると旧 γ 粒界に 2at%B が偏析することを ATP にて確認している[5]。Shigesato らは Fe-0.05C-0.5Mo-0.001B 鋼の粒界を STEM-EELS で分析し 8at%の界面への B 偏析を確認している[6]。従って、本供試材においても α/γ 界面には数 at%の B が偏析していることが考えられる。その結果、B が偏析した分だけ、Cr などの耐食性向上に有効な元素が欠乏している可能性があり、これが耐粒界腐食性の劣化の原因であると推測される。

さらに、B 偏析に伴い Mo も粒界に濃化することが認められている。Li らは 0.5wt%Mo と 12.4ppmB を添加した低炭素鋼の旧 γ 粒界に B, Mo, C が偏析することを ATP にて確認している[5]。Takahashi らは 10ppmB と 1%Mo を添加させた低炭素鋼を APT 法にて分析し、旧 γ 粒界に B と Mo がそれぞれ 3at%濃化していることを確認している[7]。Tytko らは受け入れまま

の 0.02 at %B を添加した Ni 基合金(617B)の粒界に、B、Mo、C、Cr が濃化し、Ni、Co が欠乏することを APT(Atom Probe Tomography)法にて確認している[8]。

今回の腐食試験(65%沸騰硝酸)のような高い酸化環境において[9]、Mo の溶解速度は他の主要元素の溶解速度より大きい[3][10]。従って、Cr の欠乏だけでなく、Mo の濃化も粒界の耐食性を劣化させる因子になりうる。

ただし、今回の SIMS での分析では α/γ 界面において、明確な Cr の欠乏や、Mo 濃化は確認されていない(Fig.2.7, 2.8)。その理由として、既往の研究の供試材と比べ本材料の含有する Cr や Mo 量が多く粒界と母材の強度差が出にくいこと、また、SIMS の空間分解能不足が挙げられる。本供試材を FE-SEM(Scios2 HiVac、FEI 製)付帯のエネルギー分散形分析装置(EDS:OXFORD 製 X-max^N)にて α/γ 相界面のラインスキャンを実施したが、Cr や Mo の成分の変動を検出することはできなかった。高検出感度かつ高空間分解能を有する装置である 3D-APT(3 Dimensional Atom Probe Tomography)などを用いて、分析できれば、成分元素の影響がより明確になると思われる。

2.4.1.2 B 偏析そのものによる耐粒界腐食性劣化

B 自体が耐食性を劣化させることも考えられる(直接的作用)。しかし、例えば B1 材と B50 材を比較すると(Fig. 2.8, Fig. 2.9)、 γ 相内に B が分配している、していないに関わらず、短時間粒界腐食試験後の α 相に対する γ 相の位置は添加した B 量に依存しない。従って、B 自体が γ 相の溶解速度を上げる効果はないと推測される。すなわち、B が粒界に偏析していたとしても、B の溶解速度が他元素の溶解速度より大きいことで粒界の耐食性を劣化させるわけではないと考えられる。粒内 B 量と腐食速度の関係はオーステナイトステンレス鋼において確認されており、本実験結果を一致する。例えば、B を添加したオーステナイト系ステンレス鋼 type310EHP (extra high purity)鋼に SAR(straining aging recrystallizing)処理を施し、B を粒内に分布させた場合、鋼中 B 量を増大させても、コリオ試験(沸騰硝酸+Cr⁶⁺)における腐食度が

増大しないことが認められている[11][12]。

したがって、界面に存在する B の溶解速度が他の成分より大きいことで耐食性を劣化させているわけではなく、その劣化の原因は界面への B 偏析による他元素の欠乏や濃化の影響が大きいと考えられる。

以上の結果より、二相ステンレス鋼における B 添加量と耐粒界腐食性劣化の関係は Fig. 2.11 を用いて、以下のようにまとめられる。

少量の B 添加では、B は粒界、特に α/γ 界面に優先的に偏析する。その結果、粒界において、Cr など耐食性に有効な元素が減少または Mo などの耐食性を劣化させる元素が濃化することで、 α/γ 界面の耐食性が劣化し、粒界腐食試験での腐食度も著しく大きくなる。さらに B を添加すると、B は γ 相粒内にも分配されるようになる。しかしながら短時間粒界腐食試験後の γ 相の深さ測定結果 (Fig2.6) からわかるように、 γ 相に分配される B は γ 相の耐食性を劣化させない。従って、粒界腐食試験における腐食度は α/γ 界面での B がある一定濃度に到達した時点で一定となり、それ以上の B 添加は γ 相内の B 量が増大するだけで耐粒界腐食性に影響を与えない。

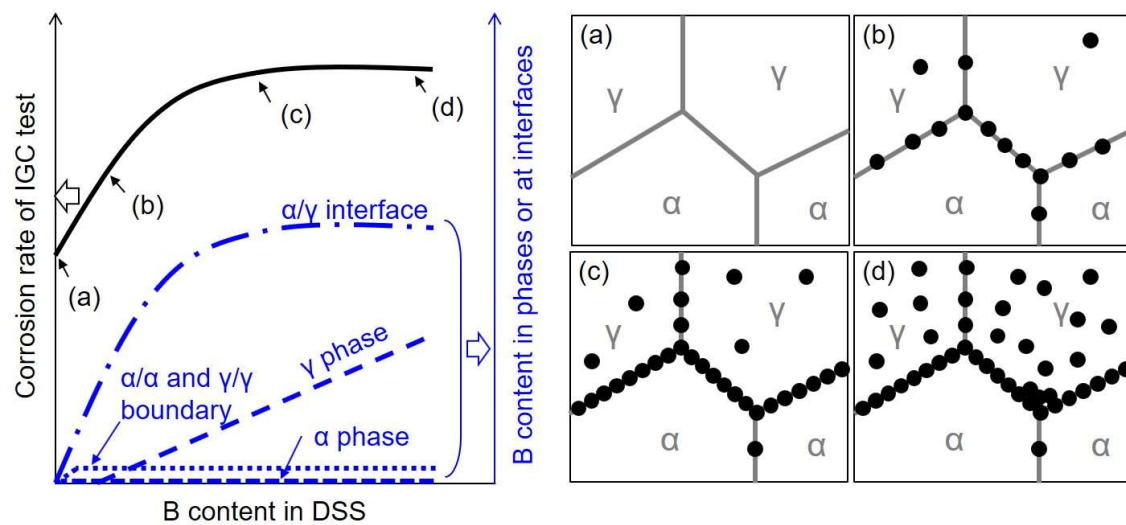


Fig. 2.11. Relationship between the corrosion rate and the boron distribution of DSSs.

- (a) Boron does not exist in the DSS; the corrosion rate is low.
- (b) Boron preferentially segregates at α/γ interfaces; the corrosion rate rapidly increases.
- (c) The boron content at the α/γ interfaces becomes saturated.
- (d) The boron distributes mainly in the γ phase; the corrosion rate does not change because the B content at the α/γ interfaces is constant.

2.5 小括

B を 1～50ppm 含有した二相ステンレス鋼(UNS S32506)を用いて沸騰硝酸浸漬試験による粒界腐食試験を実施した。腐食度、ミクロ組織観察、表面形状測定、および SIMS による B の分布を明らかにすることで二相ステンレス鋼への B 添加が与える耐粒界腐食性への影響を調べた。その結果、以下の結論を得た。

- ・ 少量の B 含有が二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性を劣化させる。その効果は含有量が 20ppm 程度までであり、さらに B を含有させても耐粒界腐食性は変化しない。
- ・ 粒界腐食試験による腐食度と、 α/γ 侵食深さの B 量依存性の関係が良く一致したことから、本材料の耐粒界腐食性劣化は α/γ 界面の耐食性劣化によるものであると考えられる。
- ・ 少量の B を添加すると、B は粒界に偏析する。特に α/γ 界面に強く偏析する。一定量以上の B を添加すると、B は粒界だけでなく、 γ 相内にも多く分配する。 α 相内にはあまり分配されない。
- ・ 上記の結果から、B 添加に伴う二相ステンレス鋼の粒界腐食性劣化の関係を明らかにした。

2.6 第2章引用文献

- [1] ASTM A262 Practice C, Standard Practices for Detection of Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. 2002.
- [2] M. Kaneko and S. Abe, *Zairyo-to-Kankyo*, 44(1995) 596–600
- [3] J. C. Charbonnier, M. Lena, and B. J. Thomas, *Corros. Sci.*, 19(1979) 723–736
- [4] G. M. Carinci, *Appl. Surf. Sci.*, 76(1994) 266–271
- [5] Y. J. Li, D. Ponge, P. Choi, and D. Raabe, *Scr. Mater.*, 96(2015) 13–16
- [6] G. Shigesato, T. Fujishiro, and T. Hara, *Mater. Sci. Eng. A*, 556(2012) 358–365
- [7] J. Takahashi, K. Ishikawa, K. Kawatmi, M. Fujioka, N. Kubota, *Acta Metall.* 133 (2017) 41–54
- [8] D. Tytko, P. P. Choi, J. Klöwer, A. Kostka, G. Inden, and D. Raabe, *Acta Mater.* 60(2012) 1731–1740
- [9] K. Osozawa, *Boshoku Gijutsu*, 27(1978) 256–266
- [10] S. Tachibana, Y. Kuronuma, T. Yokota, K. Yamada, Y. Moriya, and C. Kami, *Corros. Sci.*, 99(2015) 125–133
- [11] I. Ioka, C. Kato, K. Kiuchi, and J. Nakayama, *J. Power Energy Syst.*, 3(2009) 31–37
- [12] I. Ioka, J. Suzuki, T. Motoka, K. Kiuchi, and J. Nakayama, *J. Power Energy Syst.*, 4(2010) 105–112

第 3 章

二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性に及ぼす
 α / γ 相界面近傍成分変動の影響

第3章 二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性に及ぼす

α/γ 相界面近傍成分変動の影響

3.1 緒言

二相ステンレス鋼はその良好な耐食性と機械的性質から様々な分野で使用される。特にその良好な耐粒界腐食性から化学プラントなどの、過酷な環境で使用される。第2章ではBが少量でも鋼中に含有されると α/γ 相界面に偏析し、耐粒界腐食性が劣化することを明らかにした。すなわちBを含有しない二相ステンレス鋼が耐粒界腐食性に優れるということになるが、それでも環境によっては十分でない場合がある。

一方で、第1章で述べたように、二相ステンレス鋼は熱処理の温度により σ 相などの耐食性に有害な析出物を形成する。そこで、二相ステンレス鋼を製造・使用する際は上記のような有害な析出物が析出しないような熱処理・冷却を施す必要がある。最も理想的な冷却は熱処理後の速やかな急冷であるが、実操業・溶接などの実用途を考えると、比較的緩やかな冷却となる場合がある。比較的緩やかな冷却は、冷却中に相比が変動しうるため、耐食性が良いといわれている相比で熱処理を施したとしても、そのバランスが変動しうる。

本章では比較的緩やかに冷却が、二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性に与える影響を調査することを目的とする。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

SUS329J4L、板厚 6mm の熱延板を供試材とした。Table.3.1 に化学成分を示す。B の含有量は 1ppm 以下であることを確認している。本供試材を 1060℃で 1 分間溶体化処理を施した後に、それぞれ 1060～650℃まで 8℃/s の速度で緩冷した後に速やかに 100℃以下まで急冷を実施した。温度履歴模式図を Fig.3.2 に示す。なお材料温度は熱電対を材料に直接溶接することで測定した。

Table 3.1 Chemical composition of the UNS S32506 duplex stainless steel for study (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	N
0.014	0.36	0.73	0.030	0.000	6.66	24.57	3.19	0.12	0.16

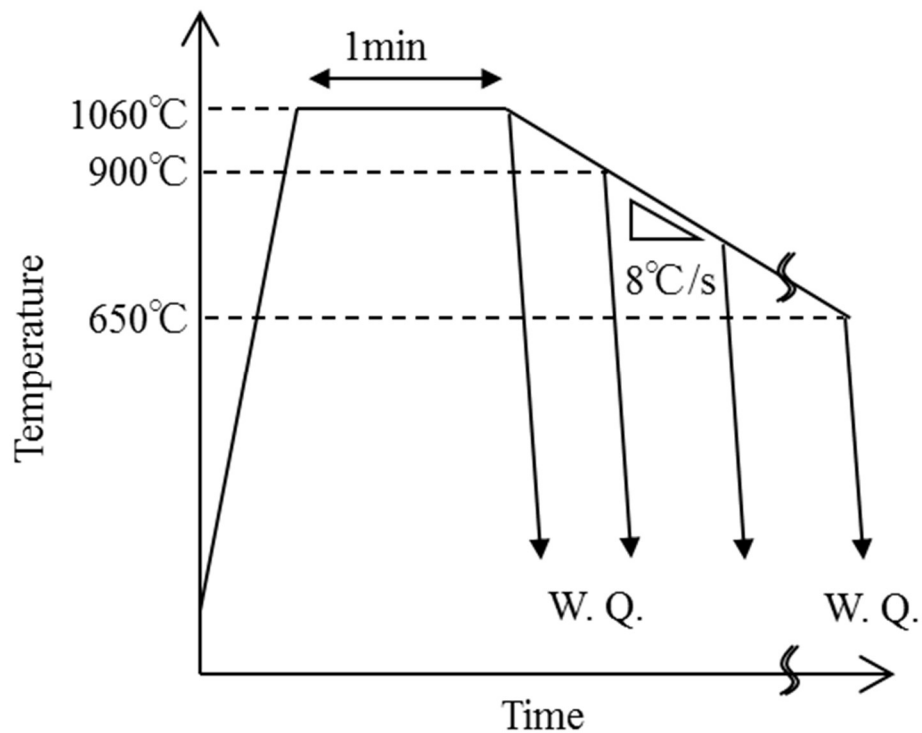


Fig.3.1 Heat treatment condition.

3.2.2 粒界腐食試験

3.2.2.1 粒界腐食試験

粒界腐食試験は ASTM A262 Practice C に従い実施した。試験方法は第 2 章 2 節 と同様である。湿式研磨にて #120 番手にて表面を仕上げ、65% 沸騰硝酸を用い、48 時間の浸漬を 5 回繰り返し、重量変化から腐食度を算出し耐粒界腐食性を評価した。

3.2.2.1 短時間粒界腐食試験

また、別途、短時間の粒界腐食試験を実施した。こちらも第 2 章 2 節 と同じ試験溶液、試験手順である。表面を鏡面仕上げとして、粒の脱落が生じない程度の浸漬時間(48h)に調整することで腐食の起点を観察するための試験である。

3.2.3 材料組織観察と分析

Huey 試験後の断面組織観察を光学顕微鏡にて実施した。観察面は圧延方向垂直断面である。また、短時間粒界腐食試験の表面観察を 3D レーザー顕微鏡(VK-9710, KEYENCE)にて実施した。観察面は同様に圧延方向垂直断面である。併せて、板厚方向にラインスキャンングをすることで同顕微鏡にて表面の凹凸を測定した。

また TEM(H-8000, HITACHI)による組織観察と、その付帯の EDS により界面成分のラインスキャンも実施した。供試材表層を切り出し、 $\phi 3\text{mm}$ の薄片とし、ツイングジェットにより電解研磨を施した。電解研磨方法は第 2 章 2 節と同様である。TEM-EDS による界面成分ラインスキャンでは、サンプルを傾けることで対象とする界面がエッジオンとなるようにした。ビーム径は 60nm であり、ラインスキャンは点分析を連続的に行うことで実施した。1 点の分析時間は精度確保のため 200 秒とした。相の同定は電子回折を確認することで明らかにした。

3.3 実験結果

3.3.1 腐食速度

Fig.3.2 に粒界腐食試験結果を示す。図には 1 サイクル後と 5 サイクル後の結果を併記する。1 サイクル後の腐食度は水冷開始温度によらずほぼ一定であった。5 サイクル後の腐食度は水冷開始温度が低くなるにつれて、増大した。水冷開始が 800℃までは腐食度の増大の程度は僅かであるが、水冷開始温度が 800℃より低くなると腐食度が著しく増大した。

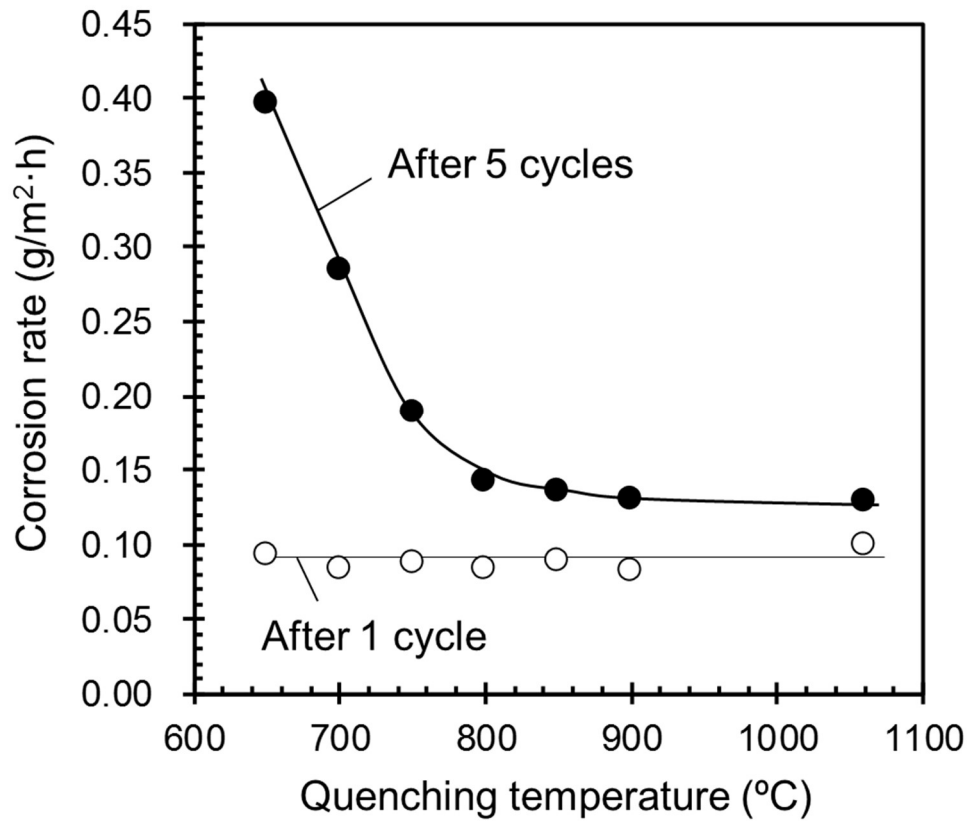


Fig.3.2 Quenching temperature dependence of the corrosion rate after one cycle and five cycles in Huey test. The corrosion rate of specimen directly quenched from the solutionization temperature is also given.

3.3.2 断面、および表面形状

3.3.2.1 粒界腐食試験 5cycle 後の断面

Huey 試験後の断面組織観察結果を Fig.3.3 に示す。供試材は圧延方向垂直面を切断し、樹脂埋めを実施した。接液して、腐食した表面が、材料と樹脂の境界に位置する。埋め込みはシュウ酸エッチングを施しており、図中の黒い線が粒界であり、灰色の部分が α 相、白い部分が γ 相である。図より、水冷開始が 800℃までの接液面はそれほど大きな凹凸の差異は認められないが、800℃から温度が下がるほど凹凸が大きくなり、水冷開始温度が 700℃以下になると粒界の著しい侵食や、それにともなう粒の脱落が確認された。本結果は Fig3.2 の 5cycle 目腐食度と同様の結果であった。

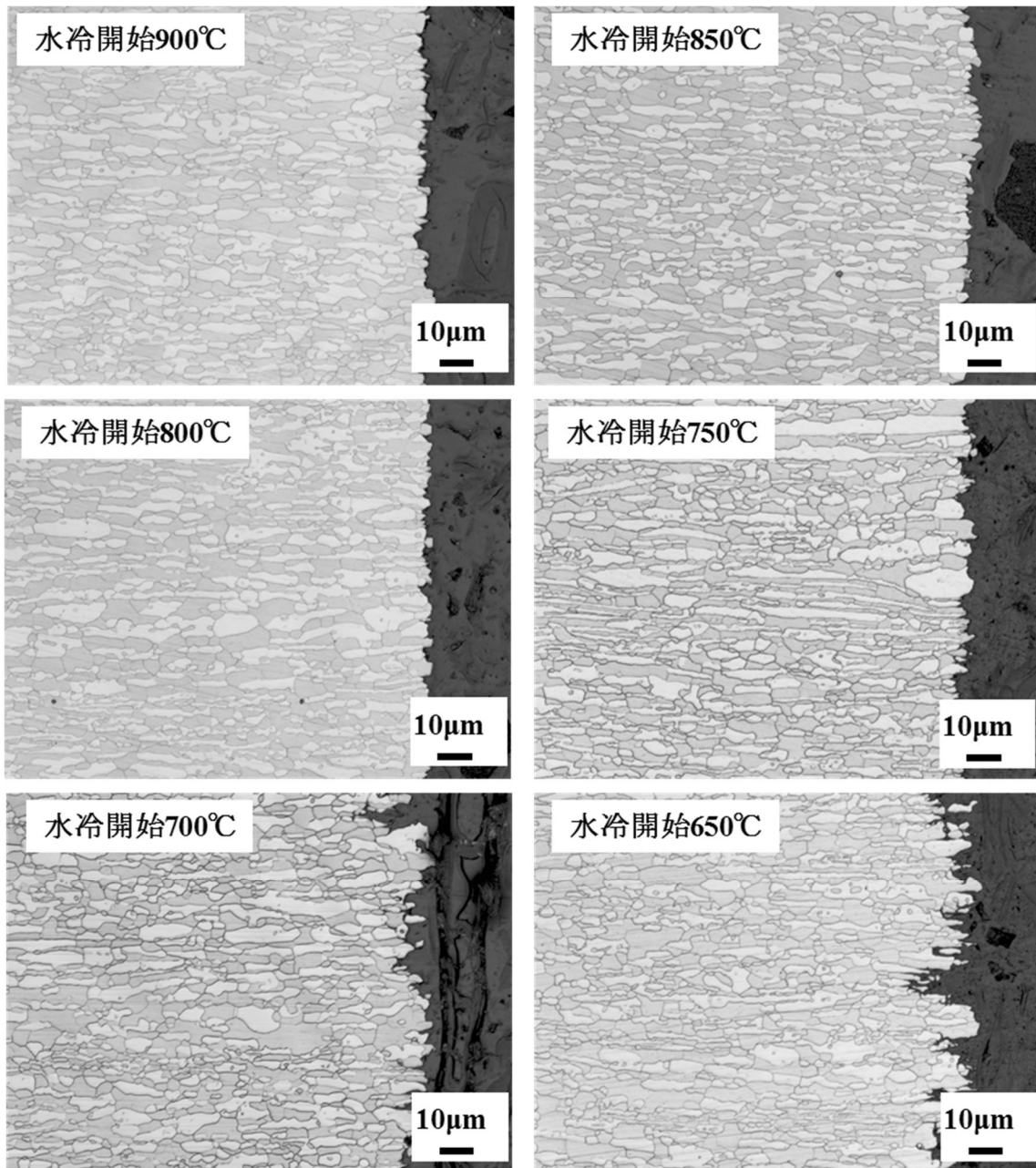


Fig.3.3 Optical cross-sectional micrographs showing the corroded surfaces of specimens quenched at different temperatures after five cycle Huey test.

3.3.2.2 短時間粒界腐食試験の表面

Fig3.4、Fig3.5 は、水冷開始温度が 700℃と 800℃の短時間粒界腐食試験の試験後表面である。圧延方向垂直断面の表面を観察している。本供試材は沸騰硝酸浸漬により表面が僅かに溶解し、極表層の歪が除去されているため、試験後の表面を特別な処理をすることなく、そのまま EBSD により測定が可能である。EBSD により α 相と γ 相を同定しており、その結果も併記する。それぞれ Fig3.4(b)、Fig3.5(b)を見ると(EBSD 測定用に 70°傾けた写真)、 α/γ 相界面の侵食が著しいことが認められる。一方、 α/α 相界面と γ/γ 相界面の侵食はあまりない。この傾向は耐粒界腐食性に優れた水冷開始 800℃材においても、耐粒界腐食性に劣った水冷開始 700℃材においても同様であった。

第 2 章と同様に短時間粒界試験後の表面形状を 3D レーザー顕微鏡にて測定した。測定条件も同様である。水冷開始 800℃の供試材と、水冷開始 700℃の供試材を測定した。第 2 章の結果や、Fig3.4、Fig3.5 より α 相の位置が最も高いことがわかっているので、 α 相位置を 0 として、それに対する γ 相の位置(γ 相深さ)、 α/γ 相界面の位置(α/γ 相界面深さ)を測定した。

γ 相深さは水冷開始温度による差異は認められない一方で、 α/γ 相界面深さは水冷開始 700℃のほうが深かった。

すなわち、本供試材の耐粒界腐食性を決定するのは α/γ 相界面の耐食性であると考えられる。

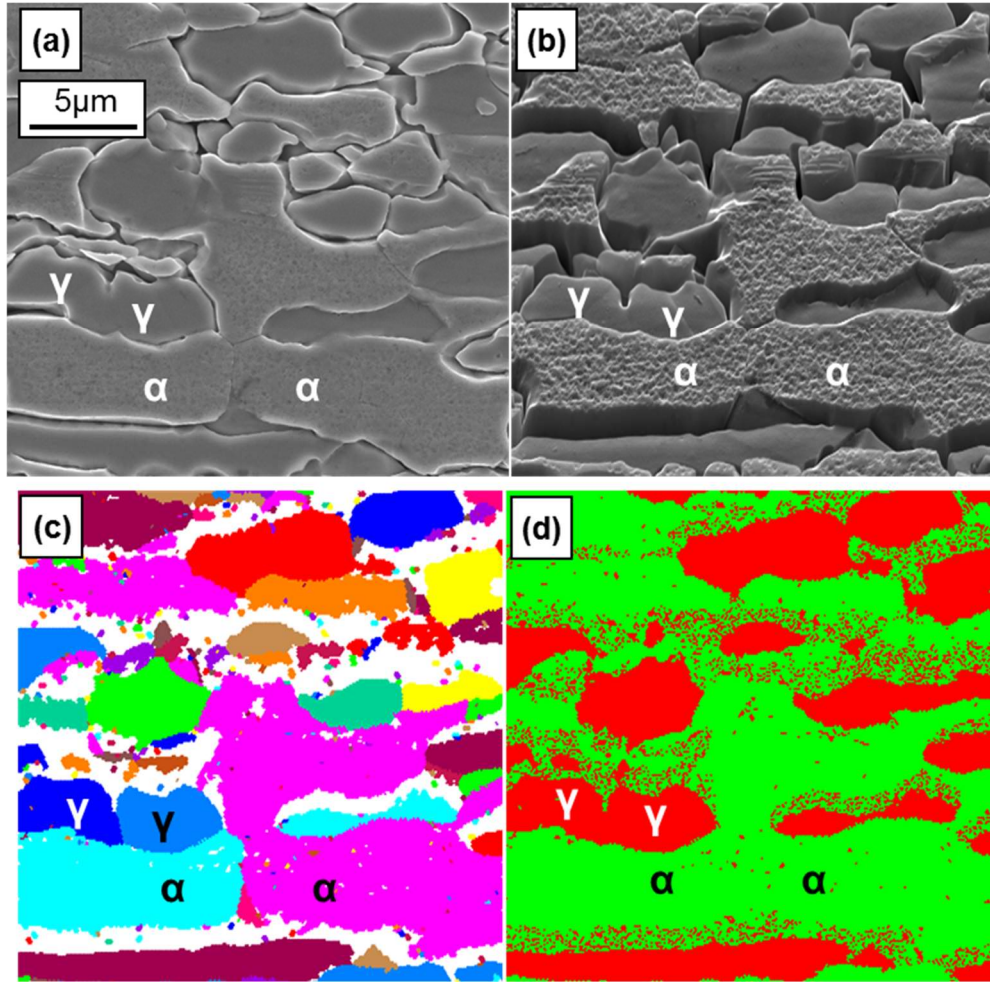


Fig.3. 4. Morphology and EBSD mapping of the corroded surface of the Specimen quenched at 700 °C after one cycle Huey test. SEM image, (b) SEM image viewed in the EBSD inclined condition, (c) EBSD orientation image, and (d) EBSD phase map.

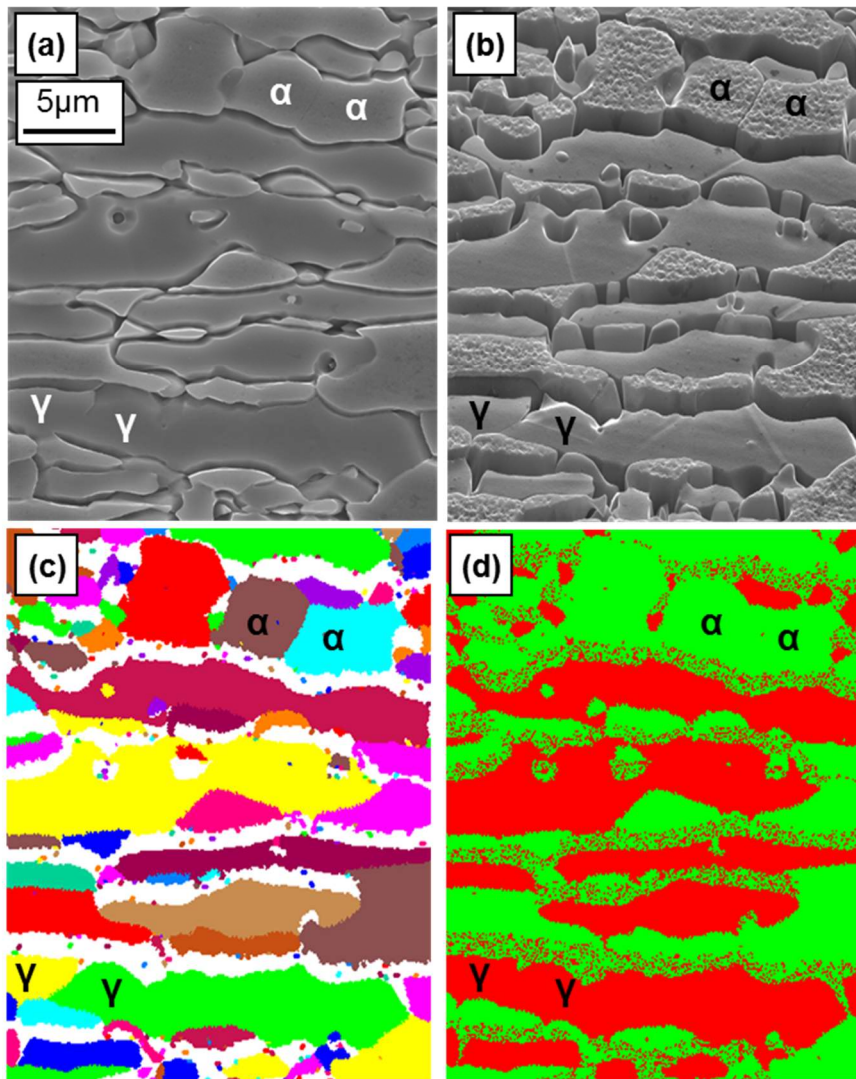


Fig. 3.5. Morphology and EBSD mapping of the corroded surface of the Specimen quenched at 800 °C after one cycle Huey test. SEM image, (b) SEM image viewed in the EBSD inclined condition, (c) EBSD orientation image, and (d) EBSD phase map.

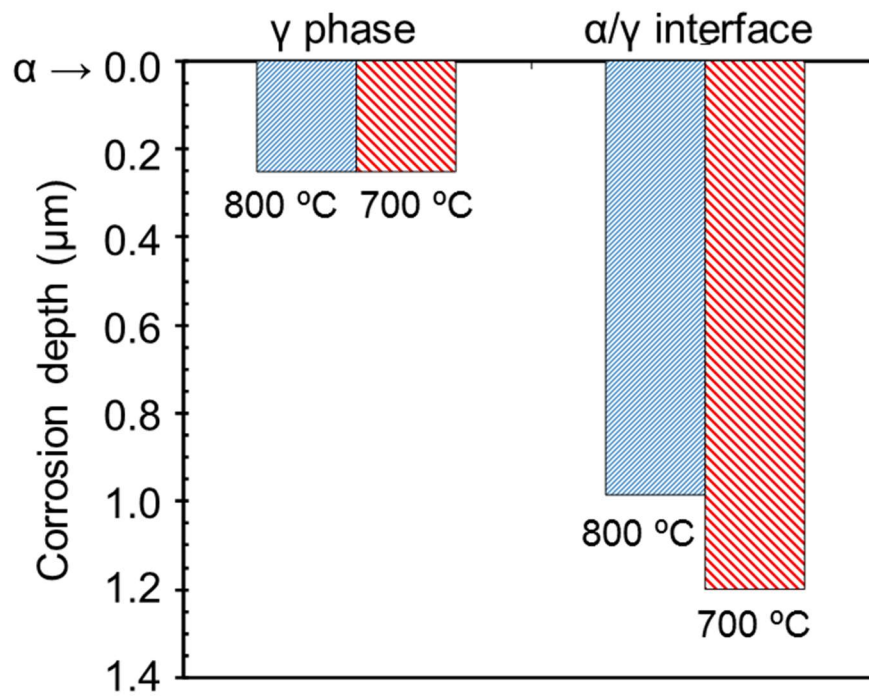


Fig. 3.6. Average depths of corroded γ phase surface and α/γ interface after One cycle Huey test of the specimen quenched at 800 °C and 700 °C, respectively.

3.2.3 相比測定

溶体化温度から水冷までの比較的緩やかな冷却 (8°C/s) にて、相比が変動するかを測定した。電解研磨にて仕上げた各供試材に対し、EBSD を用い、測定倍率 2000 倍・ステップサイズを $0.2\mu\text{m}$ として、各 2 視野を測定し、相を同定した。

さらに、水冷開始 800°C 材と水冷開始 700°C 材においては、点算出法にて相比測定も実施した。シュウ酸エッチングを施した板表面組織を 500 倍にて観察し、その組織写真上に $20\mu\text{m}$ の格子を置き、格子の交点が γ 相なら「1」、 α/γ 界面なら「0.5」、それ以外なら「0」とカウントし、「合計カウント数/全格子数」を γ 相量とした。観察視野は両供試材それぞれ 20 視野とし、その平均値を使用した。

Fig.3.7 より、溶体化温度(1060°C)からの緩やかな冷却中で、水冷開始がおおよそ 800°C までは γ 相の割合は増大した。おおよそ 800°C より低い温度では相比の変動は少なくなるものの、点算法での結果から、 γ 相は 800°C では 49.2%、 700°C では 50.5%となり、1.3%の増大が認められた。

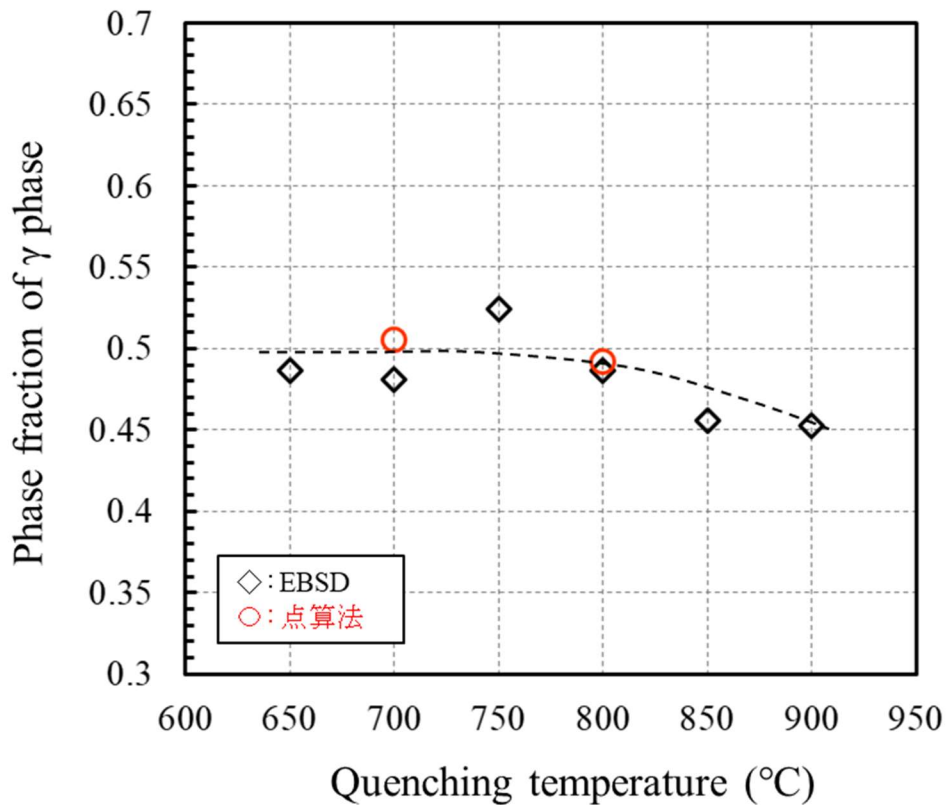


Fig. 3.7. Phase fractions of γ phase measured by EBSD and point counting method in Specimen quenched from different temperatures.

3.2.3 界面の観察と界面近傍の成分

今までの結果より、本供試材の耐粒界腐食性の劣化は α/γ 相界面の耐食性の劣化によることがわかった。そのため、TEM により α/γ 相界面の観察、分析を実施した。Fig.3.8 は耐粒界腐食性に劣っていた水冷開始 700°C材の観察結果である。本観察結果からは、耐粒界腐食性に劣る供試材であっても、不適切な熱処理で形成しうる有害な析出物(特に、本供試材に生じうる σ 相、窒化物など)は観察されなかった。

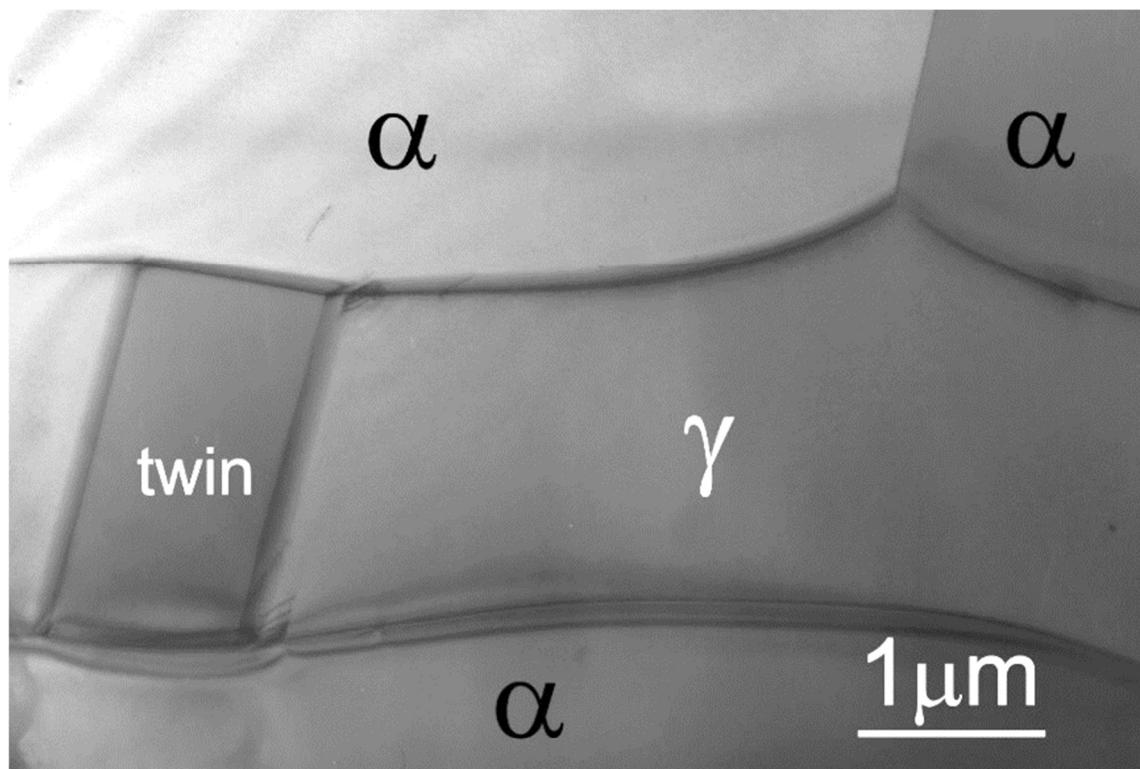


Fig. 3.8. TEM microstructure of the specimen quenched from 700 °C.

Fig.3.9 は α/γ 相界面の分析後の TEM 写真である。図中の黒丸が点分析を実施した跡である。エッジオン界面を選択して、 α/γ 相界面を横切るように連続的に点分析を実施した。特に、粒界腐食に寄与するであろう界面近傍については重点的に分析した。

分析結果を Fig.3.10 に示す。図より、 α/γ 相界面近傍の α 相側に Cr の濃化が認められ、界面近傍 γ 相側に Cr の欠乏が認められた。 α 相の濃化領域の幅が $1\mu\text{m}$ 程度で、 γ 相側の Cr 欠乏領域の幅は $0.5\mu\text{m}$ 程度と、 γ 相側の幅のほうが狭かった。さらにそれぞれの幅は水冷開始 800°C 材より 700°C 材のほうが僅かに広いように見える。

また本界面成分変動の値に着目すると、耐粒界腐食性に劣る水冷開始 700°C の条件におい

てより顕著であった。EDS 分析の分解能にもよるが、本測定では水冷開始 700°Cの条件においては α 相側に 2.5%程度の濃化、 γ 相側に 1.5%程度の欠乏が確認された。一方、水冷開始 800°Cでは、 α 相側に 1.5%程度の濃化、 γ 相側に 0.4%程度の欠乏であった。Fig. 3.11 には水冷開始 800°C材の、Fig. 3.12 には水冷開始 700°C材の、その他の主要成分である、Ni, Fe, Mo の分析結果を示す。界面近傍の α 相側は Ni と Fe の欠乏が確認され、 γ 相側には Ni と Fe の濃化が確認された。濃化-欠乏の程度はそれぞれ水冷開始 700°C材のほうが大きかった。Mo は鋼中の含有量が他の元素と比較して少ないためか、界面近傍の分布は明確にならなかった。

65%沸騰硝酸浸漬試験ではステンレス鋼中の Cr 濃度が増大するに従い腐食度が低減することが知られている[1][2]。本分析結果より、水冷開始 700°C材が耐粒界腐食性に劣った理由は、緩冷中に α/γ 相界面近傍 γ 相側に形成した Cr 濃度の低い γ 相の溶解速度が大きいためであったと推測される。

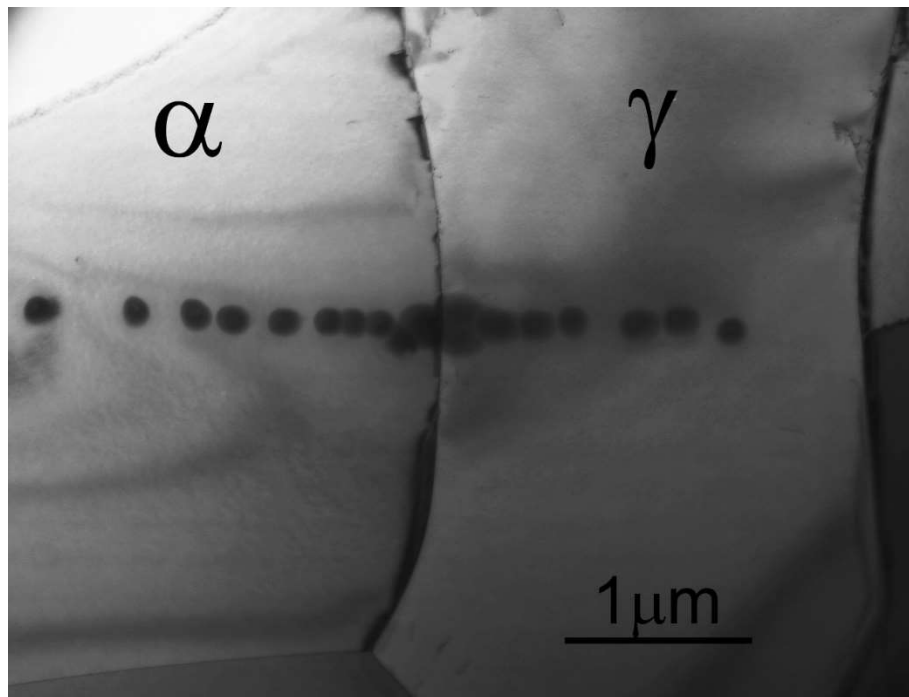


Fig. 3.9. TEM microstructure of the specimen quenched from 700 °C
after continuous point analysis across to α/γ interface.

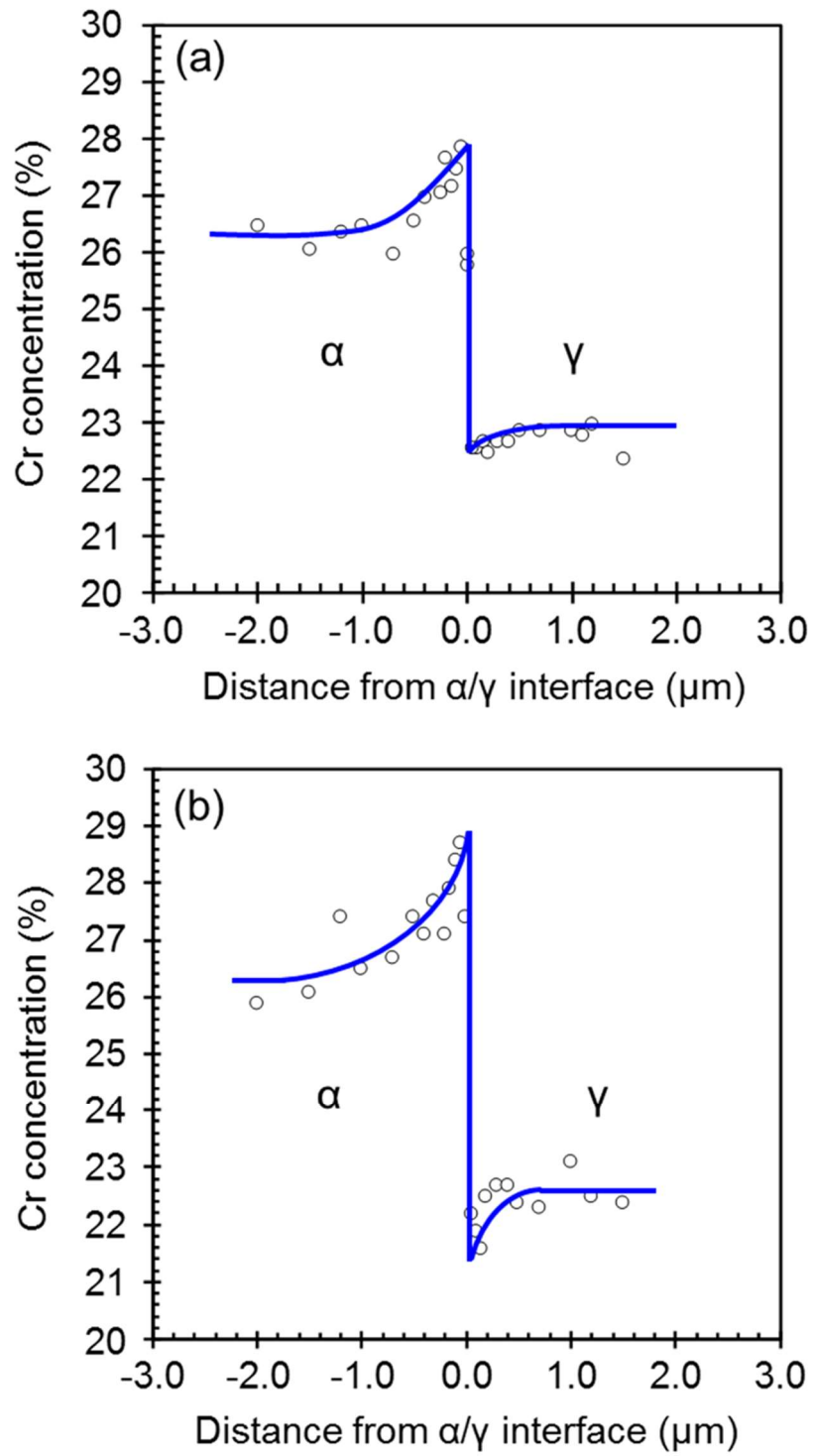


Fig. 3.10. Cr profiles across α/γ interface in the specimen quenched at (a) 800 °C, and (b) 700 °C, respectively.

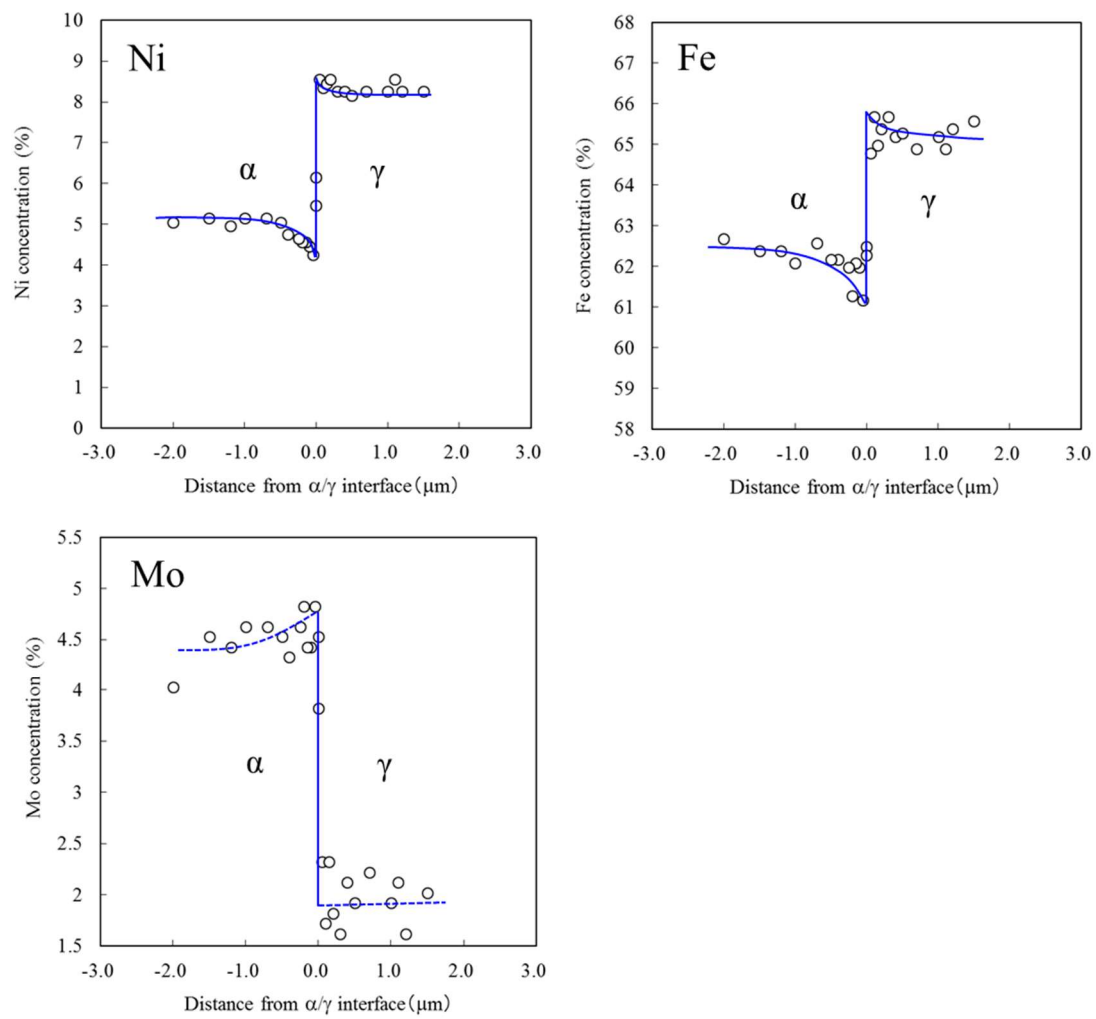


Fig. 3.11. Ni, Fe, and Mo profiles across α/γ interface in the specimen quenched at 800 °C.

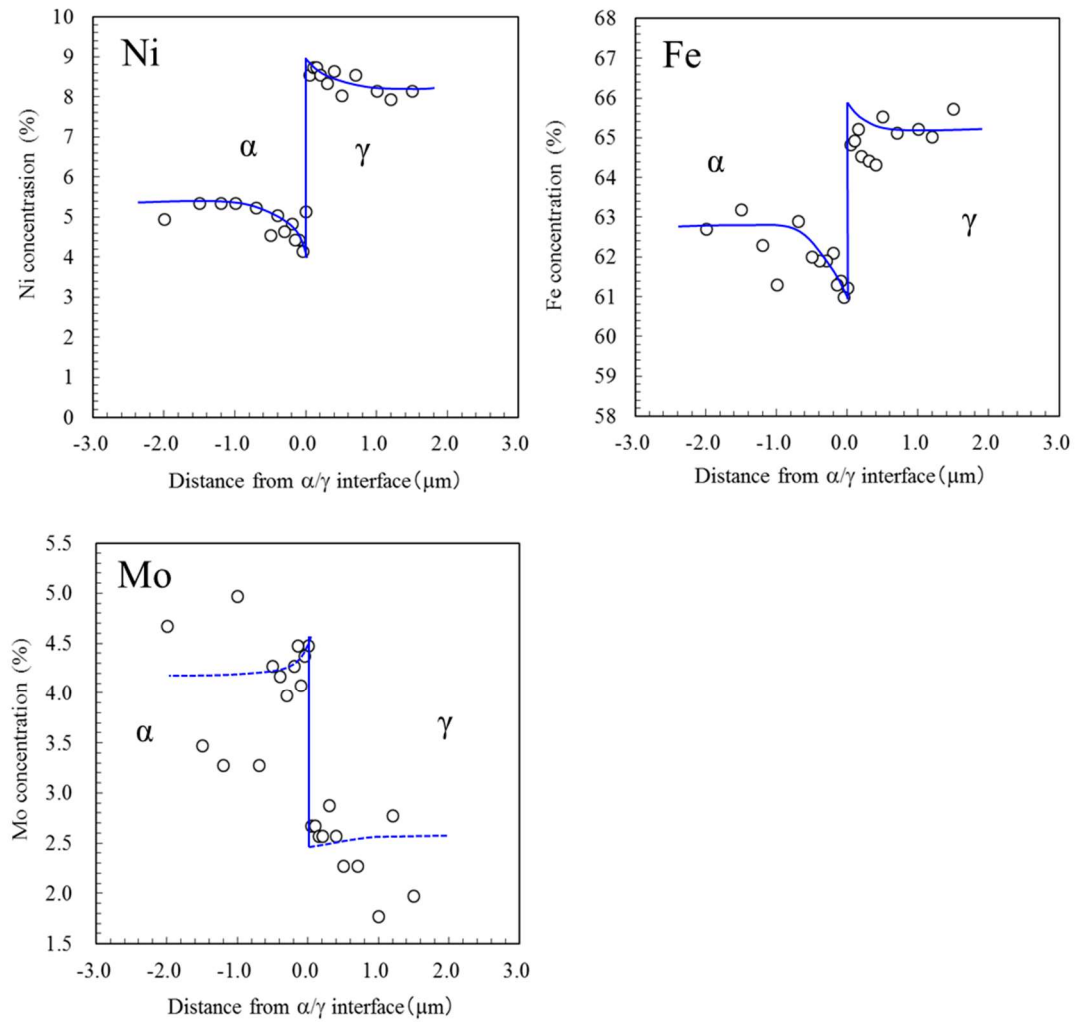


Fig. 3.12. Ni, Fe, and Mo profiles across α/γ interface in the specimen quenched at 700 °C.

3.4 考察

3.4.1 界面移動にともなう界面成分変動の形成

上記までの実験結果をまとめる。二相ステンレス鋼(UNS S32506)を 1060℃から冷却速度 8℃/s で緩冷させると、緩冷中に α 相量が減少し(Fig. 3.7)、界面近傍の α 相側に Cr の濃化、 γ 相側に Cr の欠乏が形成される(Fig. 3.10)。その際に析出物は形成しない(Fig. 3.9)。耐粒界腐食性を支配するのは α/γ 相界面の耐食性であり(Fig.3.4, Fig. 3.5)、Cr の欠乏の大きい材料のほうは α/γ 相界面の侵食深さが深くなり(Fig.3.6)、その結果腐食度が大きくなる(Fig. 3.2)。

この界面成分変動がなぜ形成されるかを考える。

まず、各温度においての平衡状態を考えた。Thermo-Calc.ソフトウェアを用い、 α 相、 γ 相、液相の 3 相が存在する条件で計算した。本来、本供試材は比較的低温で長時間熱処理を施すと σ 相や、窒化物など耐食性を劣化させる析出物が析出するが、今回は組織観察より析出物が観察されなかったため、計算には入れていない。

Fig. 3.13 より、材料を溶体化温度(1060℃)から徐々に材料を冷却させていくと、約 750℃までは α 相量が少なくなるとともに、 α 相中の Cr 濃度は約 27%から、約 29.5%まで増大する。一方、 γ 相の割合は 750℃程度までは増大していき、 γ 相中の Cr 濃度は 0.2%程度減少することがわかる。この計算結果は、Fig.3.10 に示すように溶体化温度から冷却すると、 α/γ 相界面の α 相側に Cr の濃化が生じ、 γ 相側に Cr の欠乏が生じる現象と一致する。

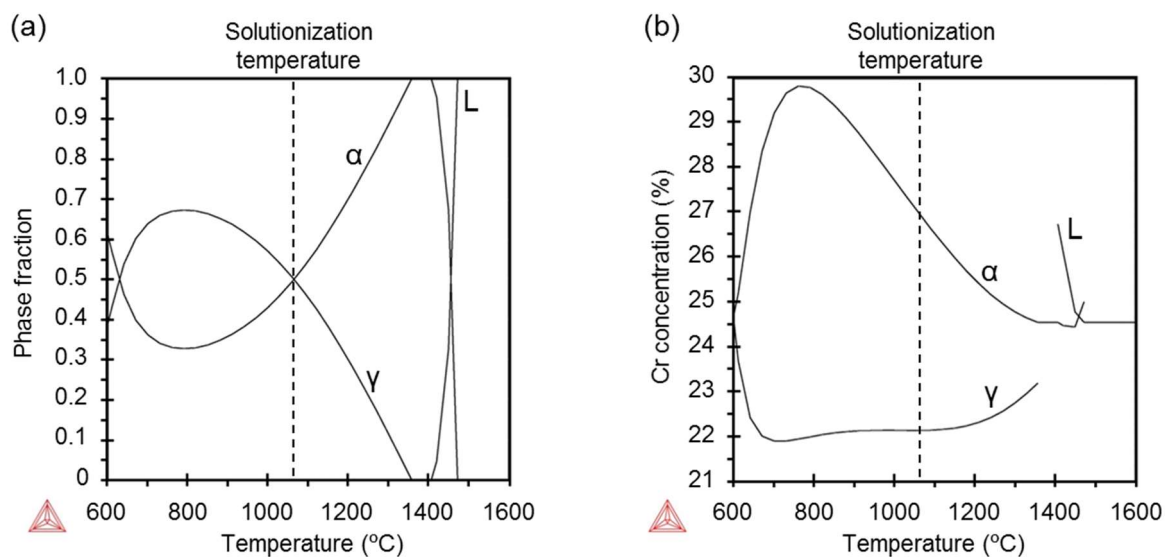


Fig.3.13. Calculated phase fraction (a) and Cr equilibrium concentration in α and γ phases (b) as a function of temperature assuming only α , γ and liquid phases are stable. The Thermo-Calc TCW 4.0 software based on FE-DATA database version 6[3] was used for the calculation.

ただし、今回の平衡状態を考えるだけでは、1060°Cから 700°Cまで緩冷させた際に、 α/γ 相界面近傍の γ 相側に Cr の僅かな欠乏を生じるだけであり、これは、耐粒界腐食性の劣化を引き起こすほどの成分変化ではないと考える。実際に TEM-EDS にて分析された値は(Fig.3.12)、今回の平衡計算結果より Cr が低い値となっている。さらに、Fig.3.10 の結果から、界面近傍にのみ濃化もしくは欠乏を生じていることから、緩冷中においては、 α 相中心から γ 相中心(または γ 相中心から α 相中心)まで各成分元素が拡散する時間がないことが示唆される。

そこで、緩冷中(8°C/s)に Cr がどの程度拡散するかを推測した。本材料の α 相を構成する成分中、または、 γ 相を構成する成分中での Cr の拡散係数が不明であるため、今回は α 相として、Fe-17Cr 合金[4]の Cr の拡散係数、 γ 相として SUS316 ステンレス鋼[5]の Cr の拡散係数を使用し、次式にて拡散距離(σ)を計算した。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

$$R = 8.31(\text{J} / \text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\sigma = \sqrt{(2Dt)}$$

それぞれ、 D は拡散係数 $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ 、 D_0 は振動数因子 $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ 、 Q は活性化エネルギー $[\text{k} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ 、 R は気体定数 $[\text{J} / \text{K} \cdot \text{mol}]$ 、 T は温度 $[\text{K}]$ 、 t は時間 $[\text{s}]$ である。計算には $8[^\circ\text{C}/\text{s}]$ の冷却速度に沿うような階段冷却を設定し、その時間ステップは事前検討より、 $0.0025[\text{s}]$ とした。

Table 2.2 に計算結果を示す。Table2.2 は、材料が $8^\circ\text{C}/\text{s}$ で冷却される条件における各温度域での Cr の拡散距離で整理した。 1060°C から 800°C の冷却中には、 γ 相中の Cr は $0.139\mu\text{m}$ 拡散できる。一方、 α 相中ではその約 10 倍の $1.387\mu\text{m}$ 拡散できる。ただし、供試材の粒径が数 μm であることを考慮すると、この結果は溶質元素の拡散が α/γ 相界面の限られた領域に限定されることを意味する。本計算結果と TEM-EDS 分析結果である Fig. 3.12 と比較すると、 α 相側の Cr の濃化幅と γ 相側の Cr の欠乏幅は α 相側が広いという傾向が一致し、またその幅の値も比較的一致した。

さらに、 $800^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の温度域での拡散距離は、 γ 相で $0.002\mu\text{m}$ 、 α 相で $0.022\mu\text{m}$ であり、Cr はわずかに拡散できることを示す。 $700 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度域では α 相中の Cr は $0.005\mu\text{m}$ とごく僅かに拡散できるが、 γ 相中の Cr はほとんど拡散できない。ただ、Fig.3.2 に示すように、水冷開始 650°C の供試材の粒界腐食試験での腐食度が水冷開始 650°C 材よりさらに大きくなっていることから、今回の計算では低温側の γ 相の拡散が過小に評価されている可能性がある。

Table 3.2. Calculated diffusion distance of Cr in α and γ phases during cooling at a cooling rate of 8 °C/s before water quenching at different temperatures.

Temperature range	Diffusion distance (μm)	
	α phase	γ phase
1060 °C – 800 °C	1.387	0.139
800 °C – 700 °C	0.022	0.002
700 °C – 600 °C	0.005	0.000

以上の考察から、本供試材が 8°C/s で冷却される過程において α/γ 相界近傍の γ 相側に Cr の欠乏が形成され α 相側に Cr の濃化が形成されるプロセスは、以下の Fig.3.12 のようになると考えられる。

まず、溶体化温度において材料は平衡状態にあると考える。界面に特別な変動はなく、 α 中の Cr 濃度、 γ 相中の Cr 濃度はそれぞれ一定と考える (Fig. 3.14. 左)。この材料が 8°C/s で徐々に冷却され材料温度が例えば 800°Cまで低下すると考える。冷却中は熱力学的観点から、 α 相が γ 相に変態しながら、 γ 相が成長する。すなわち、Fig. 3.14.の中央のように、界面が α 相側に移動する。その際に変態した γ 相の Cr 濃度は低く、 α 相中の Cr 濃度は高い。ここで、この温度・時間域での主要元素の拡散は相の中心から中心まで及ぶほどではなく、 α/γ 相界面近傍のみで生じる。さらに材料を緩冷させ、例えば材料が 700°Cになると、界面はさらに α 相側に移動し、界面近傍 α 相側にはより Cr が濃化し、 γ 相側にはより Cr が欠乏する。さらに緩冷させると、両相ともに Cr の濃化や欠乏がさらに顕著になるかもしれないが、低温すぎて元素の拡散ができなくなるため、界面近傍の濃化-欠乏の形成はある温度までで限界を迎えるはずである。

本現象は、有害な第 2 相が析出する溶体化温度以下で生じる現象である。析出物がないため、ミクロ組織上は健全に見える。熱処理後の適切な冷却により、このような界面成分変動が生じないようにすることが、優れた耐粒界腐食性を確保するために重要である。

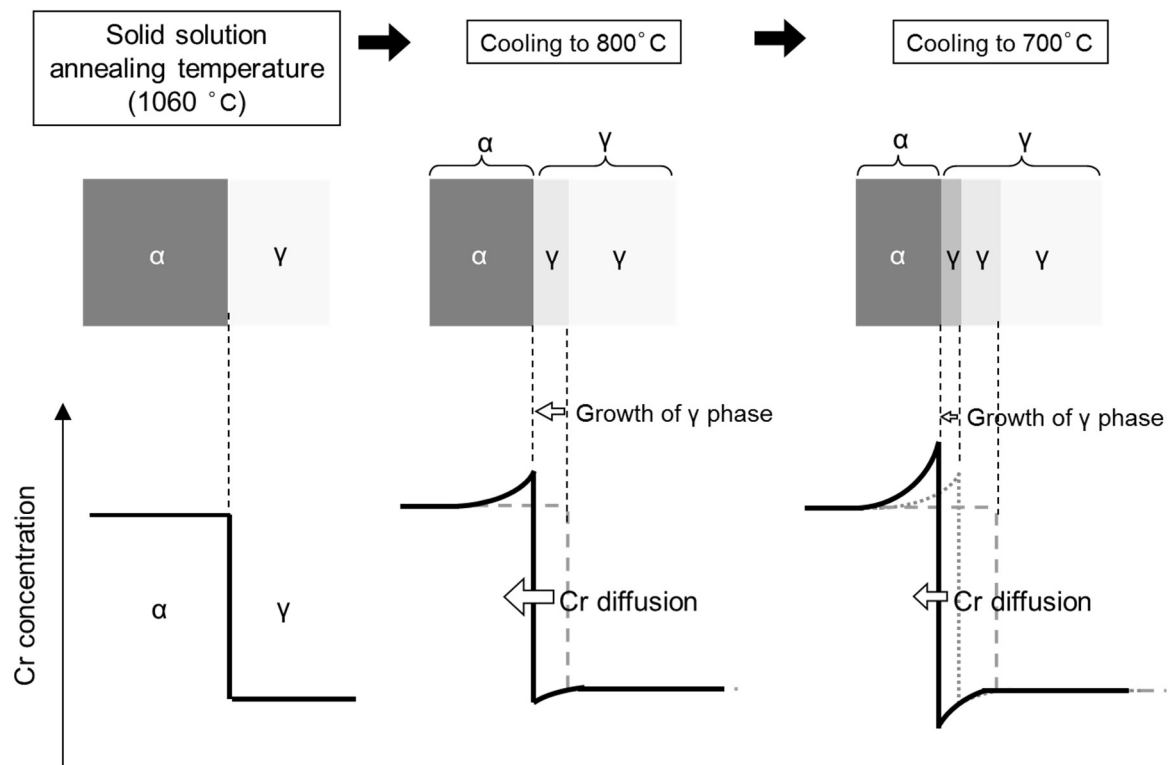


Fig. 3.14. Schematic illustration of Cr depletion formation at α/γ interface during cooling followed by different quenching temperatures.

3.5 小括

板厚 6mm の二相ステンレス鋼(UNS S32506)を 1060℃から 8℃/s で冷却し、種々の温度 (1060～650℃)に到達したら水冷を施した。本材料を 65%沸騰硝酸浸漬による粒界腐食試験に供し、耐粒界腐食性を調査した。また、光学顕微鏡や 3D レーザー顕微鏡や TEM などにより組織観察と表面形状測定を実施し、界面成分を TEM-EDS にて分析した。以下のような結論が得られた。

- ・ 粒界腐食試験での腐食度は、水冷開始温度が 800℃までは、開始温度が低下するにつれて僅かに増大した。水冷開始温度が 800℃より低くなると、腐食度は著しく増大した。
- ・ 腐食試験後の表面は、 α/γ 相界面の侵食が著しく、 α/α 相界面および γ/γ 相界面はあまり腐食しなかった。 α/γ 相界面の侵食は粒界腐食性に劣る水冷開始 700℃材のほうが著しかった。
- ・ 粒界腐食試験で腐食度の大きかった水冷開始 700℃の供試材の α/γ 相界面には析出物は認められなかった。
- ・ 耐粒界腐食性に劣る水冷開始 700℃の材料には α/γ 相界面近傍 γ 相側に大きな Cr の欠乏が認めれ、一方で水冷開始 800℃の材料には僅かな Cr 欠乏が認められた。本欠乏域が優先的に腐食することで、本二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性が劣化したと考えられる。
- ・ 上記結果から、 α/γ 相界面近傍 γ 相側の Cr 欠乏の形成メカニズムを提案した。

- ・ 本界面成分変動は溶体化温度以下での界面移動により生じるもので、熱処理後の適切な冷却が耐粒界腐食性向上に重要である。

第 3 章引用文献

- [1] M. Kaneko and S. Abe, Zairyo-to-kankyo, 44(1995) 448–452
- [2] M. Kaneko and S. Abe, Zairyo-to-Kankyo, 44(1995) 596–600
- [3] Thermo-Calc Software, TCW 4.0, FE-DATA version 6 .
- [4] R. A. Wolfe and H. W. Paxton, Trans. Metall. Soc. AIME, 230(1964) 1426–1432
- [5] Stainless Steel Handbook, 3rd ed. NIKKAN KOGYO SHINBUNSHA, 1995. p158

第 4 章

二相ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす
 α / γ 相界面近傍成分変動の影響

第4章 二相ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす α/γ 相界面近傍成分変動の影響

4.1 緒言

第3章にて、二相ステンレス鋼を比較的緩やかに冷却すると、緩冷中に α/γ 相界面が移動し、 α 相側に Cr の濃化や、 γ 相側に Cr の欠乏が生じることがわかった。そして、粒界腐食環境においては、本材料の γ 相側の Cr 欠乏領域の腐食速度が大きいため、耐粒界腐食性が劣化することが明らかとなった。ところで、二相ステンレス鋼は優れた耐孔食性から、海洋鋼構造物などにも適用されるステンレス鋼である。ところが、 α/γ 相界面近傍の成分変動が耐孔食性に与える影響は明確になっていない。

孔食は材料表面の欠陥部を起点として、表面に形成されている不動態皮膜が破壊され脱不動態化をすることで発生すると言われている。よく知られている孔食の起点は介在物であり、例えば MnS の溶解が、その発生に寄与していると考えられている[1-8]。

いったん孔食が生じると、孔食内の材料表面が再不動態化することで成長が止まる場合もあるが、条件によっては成長をつづける。孔食成長のプロセスは、素地の活性溶解と溶出金属イオンの加水分解反応による pH の低下であり、孔食内の金属イオン濃度が高くなると、電気化学的中性を保つため孔食外から Cl^- が入ってくる。孔食内の素地と Cl^- が反応して金属塩化物を形成し、これが加水分解することで HCl が生成され、pH がさらに低下する。従って、孔食は自己触媒的に成長していく[9]。

したがって、耐孔食性とは孔食は発生のしやすさと、孔食の成長速度の2点にて決定されることになる。

本章では比較的緩やかに冷却により生じた α/γ 相界面近傍の成分変動が耐孔食性に与える影響を、孔食の発生、成長の観点から評価することを目的とする。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材

供試材は板厚 6mm の SUS329J4L の熱延板を用いた。第 3 章と同じ材料を用い、第 3 章と同じ熱処理を施した。今回主に使用したのは、溶体化熱処理温度からそのまま水冷し、耐粒界腐食性に優れることを確認している水冷開始 1060℃材と、第 3 章にて α/γ 相界面近傍に成分変動があり、耐粒界腐食性に劣ること確認している水冷開始 700℃材の 2 種類である。

4.2.2 孔食電位測定

4.2.2.1 孔食電位の評価

供試材は水冷開始 1060℃材と水冷開始 700℃材を用いた。供試材を 10mm×10mm×t に切り出し、表面の酸化スケールを研削除去した後に、表面を湿式研磨にて#800 まで仕上げた。アセトン洗浄した後に評価する面と反対側に導線を半田付けした。試験面の面積が約 0.6cm² となるように、試験面以外をシリコンシーラントでマスキングした。溶液へ浸漬する直前に、湿式#600 にて試験面のみを研磨した。その際はシーラントを研磨にて破壊しないよう注意した。

試験溶液は 20%NaCl を用いた。溶液をセルにいれ、1 時間の Ar バブリングにて脱気をしながら、恒温槽にて昇温・温度制御した。試験温度は 65℃とした。

電位制御にはポテンシostat(北斗電工社 HZ-7000)を用いた。供試材を溶液に 600 秒自然浸漬した後に、自然電位から 20mV/min にてアノード方向に掃引した。電流密度が 1000 μ A/cm² を超えるまで掃引を続け、電流密度が 100 μ /cm² を超えたときの電位を孔食電位 (E_{pit})とした。測定は 3 電極系のセルを用い、参照電極は飽和カロメル電極(SEC)で、対極 (CE)は Pt 薄片を用いた。試験数はそれぞれ 5 回ずつとした。

4.2.2.2 孔食の起点観察および成長挙動観察

水冷開始 700℃材を用いて、孔食の起点と孔食の成長挙動を調べた。供試材を数 mm×数 mm に切り出して、表面が露出するように樹脂埋めをした。試験面は酸化スケールを除去した後に湿式#2000 まで研磨し、最終的に 1/4μm ダイヤモンドペーストでのバフ研磨にて鏡面に仕上げた。試験面の反対側に導線を取り付け試験部以外をシリコンシーラントにてマスキングした。試験直前での湿式研磨は実施しなかった。

試験部の面積は様々である。例えば、孔食の起点観察を目的とした供試材は試験後の表面観察負荷を減らすため試験面積を小さくし、成長した孔食の溶解挙動観察を目的とした供試材は比較的試験面積は大きい。

電気化学測定にはポテンショスタット(北斗電工社HZ-7000)を用いた。供試材を溶液に 600 秒浸漬した後に、自然電位から 20mV/min にてアノード方向に掃引した。3 電極系のセルを用い、参照電極は飽和カロメル電極(SEC)で、対極(CE)は Pt 薄片を用いた。測定終了のタイミングは検出する電流密度の値で制御できる。孔食の成長は金属の溶解反応($M \rightarrow M^{n+} + e^{-}$)であるため、生じさせる孔食のサイズは測定終了時の電流密度を制御することでおおまかに制御した。試験溶液は 20%NaCl 溶液とし、試験温度は 65℃とした。

試験後は光学顕微鏡による表面観察や断面観察を実施した。孔食の起点観察用のサンプルは光学顕微鏡による観察のほかに、FE-SEM による観察・元素マッピングを実施した。

4.2.3 自然浸漬試験による孔食の成長挙動

供試材は水冷開始 700℃材の自然浸漬電位を測定した。溶液は 4.2mol/L の塩化マグネシウム水溶液(非脱気)を用いた。試験温度は 80℃とした。サンプルは 4.2.2 と同じように導線を接続し、試験部以外をマスキングした。供試材は自然電位を測定しながら浸漬し、成長性の孔食が生じるまで浸漬し続けた。試験後は孔食表面の観察や、孔食成長挙動を調べるため孔食部の断面組織を観察した。

4.2.4 脱不動態化 pH 測定

供試材は水冷開始 1060℃材と水冷開始 700℃材を用いた。供試材を湿式研磨にて#2000まで仕上げ、最終的に 1/4 μm のダイヤモンドペーストでのバフ研磨にて鏡面に仕上げた。

4.2.2 と同じように導線を接続し、試験部以外をエポキシ樹脂にてマスキングした。

溶液は 25℃の 20%NaCl (Cl⁻で 12.1%) (非脱気) 水溶液を用いた。2 つの供試材は一つの容器・溶液に浸漬して、それぞれ個別にポテンシオスタットに接続して、それぞれ以下の電気化学測定をほぼ同時に実施できるようにした。

まず、カソード処理を実施し(-650mVvsSSE×10 分)、その後 10 分間開回路で放置し、それから自然電位を測定した。

およそ 3 時間浸漬した後、この溶液に徐々に塩酸を加えていくことで、溶液の pH を下げていった。その際に、局所的な pH 低下が起こらないように、かつ、全体の Cl⁻量が変わらないように、塩酸単体を用いずに、塩酸+水+NaCl の混合液 25℃を調合し(調合液の Cl⁻量:12.1%)、セルの底部に置いたスターラーの攪拌子付近にピペットにて所定量を少しずつ注入した。pH の測定は pH メータ(HORIBA : F-21)を使用した。pH が低すぎて pH メータ測定範囲外となる場合は、純水にて 10 希釈した溶液を測定して、その値から 1 を引いた値を測定値とした。不動態皮膜の破壊を示す電位の低下が確認されてから、約 1 時間後に供試材を取り出して、その表面形状を 3D レーザー顕微鏡にて測定した。

4.2.5 α 単相材、 γ 単相材のアノード分極

二相ステンレス鋼の孔食成長挙動の電位による差の原因を議論するため、供試材の γ 相または α 相を優先溶解させて、 α 単相材、 γ 単相材を作製し、濃厚塩酸中で分極した。

4.2.5.1 単相材の作製方法

二相ステンレス鋼は単相の材料と異なり、活性溶解ピークが二つあり[10]、それぞれ α 相が優先溶解する電位と γ 相が優先溶解する電位である[11]。既往の手法に習い[12]、電気化学的に単相材を作製する。 α 相と γ 相の活性溶解ピークを見つけるため、脱気した 20%硫酸 + 1%NaCl 中 (60℃) で自然電位からアノード分極 (掃引速度 20mV/min) する。今回の実験では、それぞれ α 相の活性溶解に相当するピークが -256mVvsSSE、 γ 相の活性溶解に相当するピークが -177mVvsSSE であった。

つづいて、樹脂埋めし、導線を取り付け、表面を鏡面 (1/4 μ m ダイヤモンドペースト) に仕上げた供試材を 2 つ用意し、それぞれ -270mVvsSSE (α 相の優先溶解用)、-150mVvsSSE (γ 相の優先溶解用) にて 3 時間定電位保持した。試験溶液は 20%硫酸 + 1%NaCl を用い、温度を 60℃とした。試験後の表面はそれぞれ、 α 相の優先溶解、 γ 相の優先溶解が生じるため、Fig.4.1 のような表面となる。Fig.4.1 の黒い部分が溶解した穴である。

試験後は溶解した凹部にエポキシ樹脂を浸透させ、表面全体を樹脂にて被覆した後に、その表面を注意深く #2000 研磨紙にて研磨することで、片方の相のみが表面に露出する単相材が作製できる (Fig.4.2)。試験後は SEM 等で観察し、反対側の相が露出していないことを確認している。

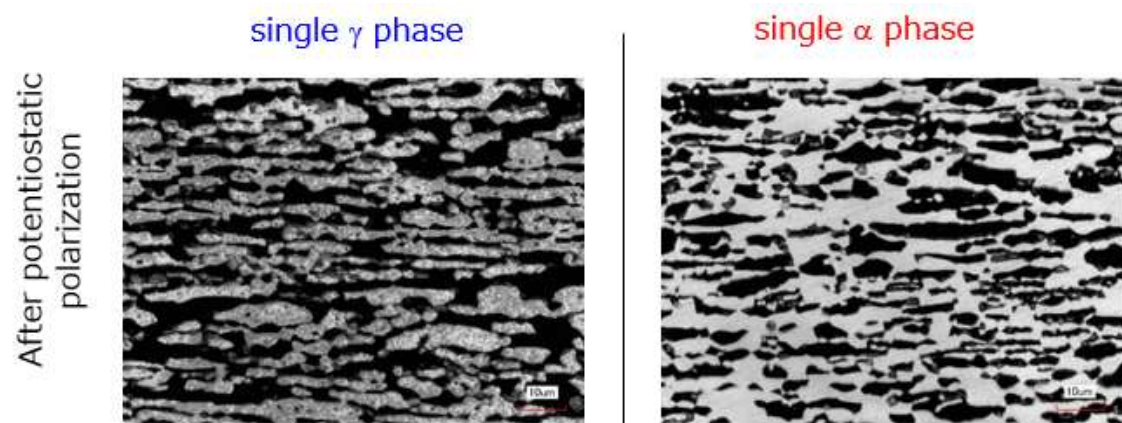


Fig.4.1 Surface images after potentio-static polarization

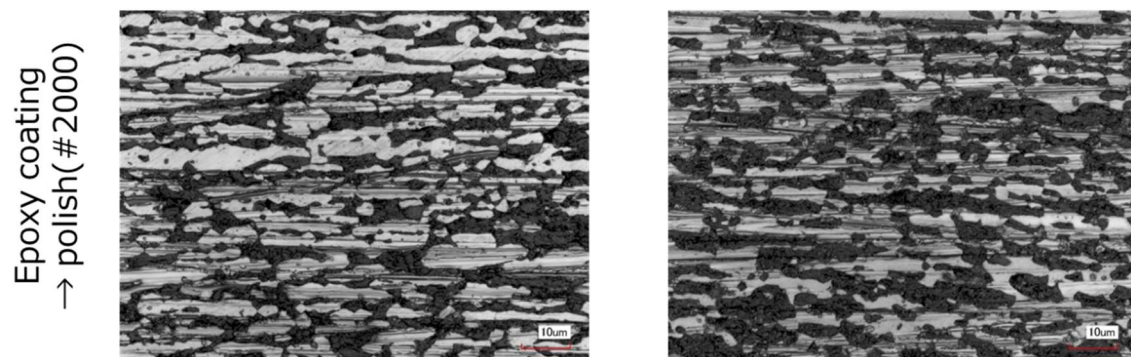


Fig.4.2 Polished surface images after epoxy coating

4.2.5.2 単相材のアノード分極測定

上記のようにして作製した各単相材のアノード分極を実施した。試験溶液は孔食内の低 pH 高 Cl-環境を想定して、30℃の 10%塩酸(非脱気)を用いた。試験片の面積は 0.0006～0.002cm²である。試験面積は上述のようにして#2000 研磨し、評価部が露出した箇所を 100～200 倍の光学顕微鏡にて撮影し、金属光沢が確認される箇所を囲い、囲った部分の面積に 0.5 を乗じることで($\alpha:\gamma \div 1:1$ であるため)、算出した。

本単相材は、表面溶解により反対の相が露出してしまうと(例えば α 単相材を分極中に γ 相が露出する場合)、電気化学特性に影響を与えてしまう。そこで、掃引速度が比較的速い条件(60mV/min)と、溶解する時間が極力少なくなるようさらに速い条件(50mV/s)の 2 条件で実施した。さらに、4.2.2 の孔食電位測定で孔食が生じた電位付近に相当する、350mVvsSSE にて定電位分極した試験も併せて実施した。

4.3 実験結果

4.3.1 孔食電位測定での孔食の発生と成長

4.3.1.1 孔食電位の評価

Fig. 4.3 に、水冷開始 1060℃材と水冷開始 700℃材の代表的な分極曲線を示す。また、各供試材は 5 回ずつ測定しているため、その平均値も示す。Fig. 4.3 より、水冷開始 700℃材のほうが孔食電位が 300mV 程度低いことがわかり、耐粒界腐食性に劣った水冷開始 700℃材のほうが耐孔食性にも劣ることが明らかとなった。

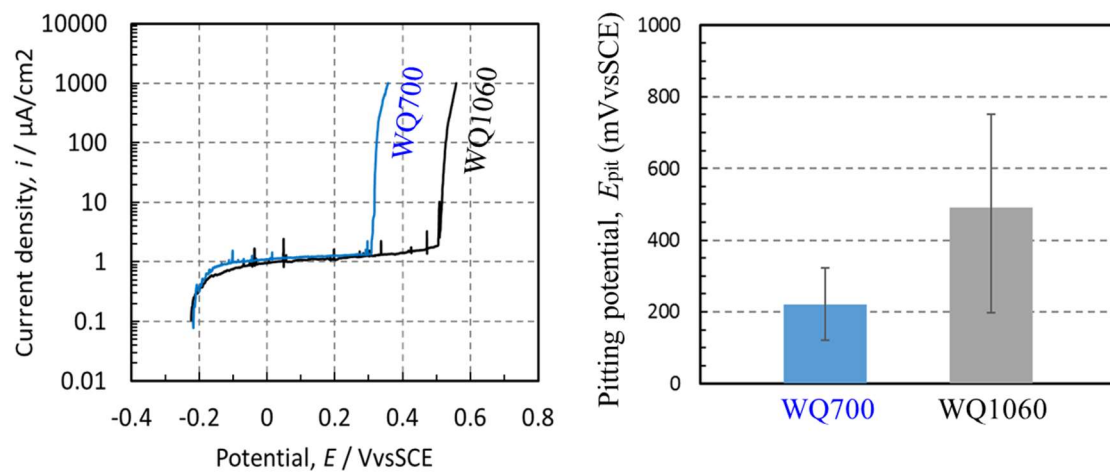


Fig.4.3 Anodic polarization and pitting potential of
the sample quenched at 700℃ and 1060℃

4.3.1.2 孔食の起点観察および成長挙動観察

Fig. 4.4 に水冷開始 700℃材のアノード分極曲線と、試験後に供試材表面に発生した孔食の観察・分析を示す。まず、試験面積の極めて小さな供試材(0.000003cm²)を分極すると、表面に孔食が生じなかった。本供試材の試験面積は約 $\phi 20\mu\text{m}$ であり、供試材の粒径を考慮すると α/γ 相界面は必ず含まれる。試験前の表面にはレーザー顕微鏡 1500 倍観察で認識できるサイズの介在物は存在しなかった。なお、試験後は供試材に超音波洗浄等を施しているため、表面に被覆したシーラントが一部剥がれているが、試験中に剥がれたものではないことは確認している。

試験面積の小さな供試材は孔食が生じた(Fig.4.5)。試験面積は約 $\phi 0.8\text{mm}$ である。試験後の表面観察から介在物もしくはその周囲のマトリックスの溶解が観察され、介在物の起点としたことが推測された。介在物は Al,Mg,O からなるスピネル介在物を思われる。本供試材の試験前の表面に存在する介在物と、その元素マッピングを Fig.4.6 に示す。試験前の介在物は (Al, Mg)O と CaS から構成されられると思われる複合介在物が多い。試験後の介在物からは元素は Ca と S は検出されていないため、孔食が発生した後は CaS が溶解したことが示唆される。

孔食がある程度大きくなるような条件にて孔食を生じさせた結果が Fig. 4.7 である。図からレース状の孔食が認められ、また介在物も確認されることから、上の結果と同様に孔食の起点は介在物である可能性が高い。レース状の孔食を高倍で確認すると、 α 相より γ 相のほうが溶解しているように見え、特に α/γ 相界面付近が優先的に溶解しているように見える。

さらに大きな孔食を生じさせると、孔食の成長挙動は γ 相の溶解が優先的であることが明確である(Fig.4.8)。特に、一部、 α/γ 相界面近傍の γ 相側が優先溶解したような箇所も見られた。

表面での直径が 200 μm を超えるようなサイズまで孔食を成長させると(Fig.4.9)、孔食表面にはマトリックスでできた薄い膜が残存した。この膜には 0.5～2 μm 程度の小さな穴が多数開いていた。小さな穴は、孔食が成長し材料が内側から表層に向かって溶解したことで形成したと考えられる。従って、小さな穴の生じた位置の材料の溶解速度が他の箇所と比較して大きいと

考えられる。穴の発生位置は α/γ 相界面近傍 γ 側に多く、この部分の耐食性が最も劣り、溶解速度が大きいことが明らかとなった。孔食成長により、孔食内 pH の低下や Cl 濃度が増大していると推測され、かつ、電位を負荷した状態での孔食成長速度を決定するものは α/γ 相界面近傍の γ 相側の耐食性であると推測される。

すなわち、本環境での孔食の成長速度を決定するのは α/γ 相界面近傍 γ 相側の耐食性であることがわかり、 α/γ 相界面 γ 相側の Cr 欠乏を抑制できれば、本環境での孔食成長速度を低減できることが示唆された。

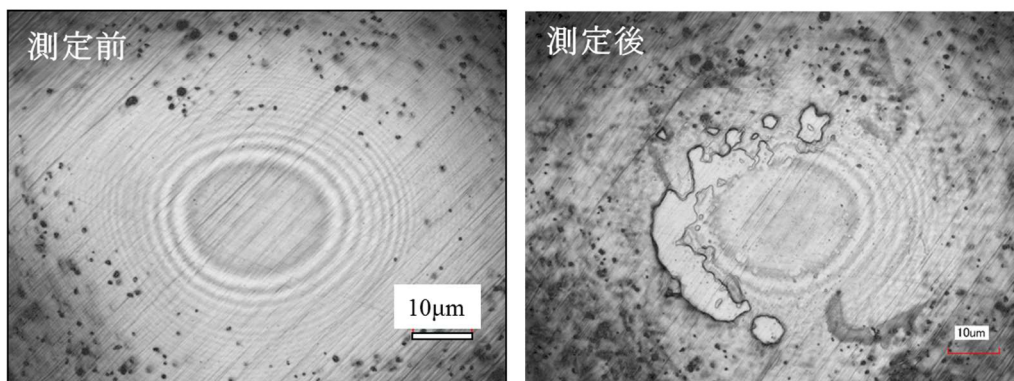
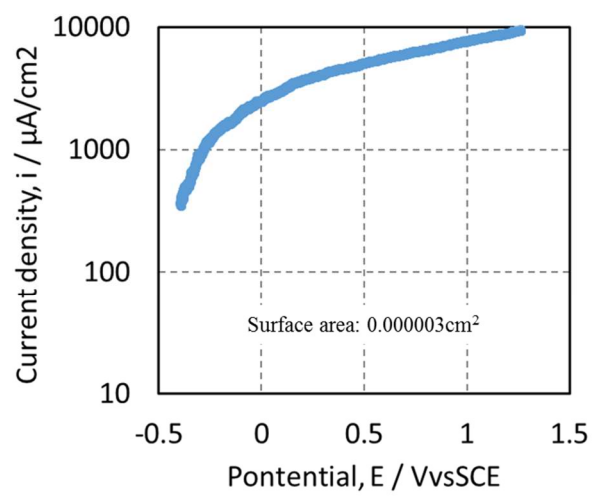


Fig 4.4 Polarization curve of the specimen with an extremely small test area.

Sample surface was observed before and after the measurement.

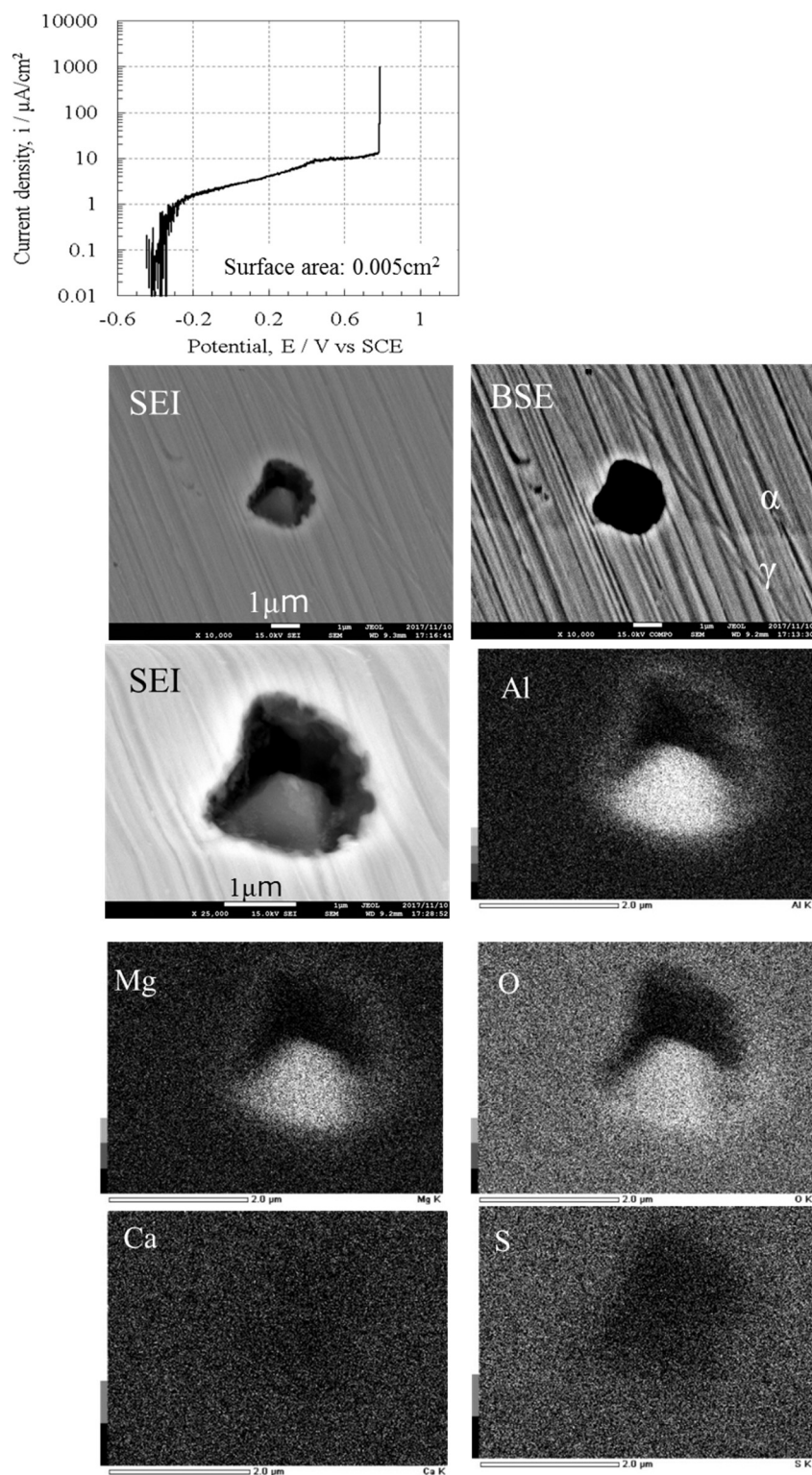


Fig. 4.5 Polarization curve of the specimen with a small test area.

Pit initiation was observed, and elemental mapping was performed after the test.

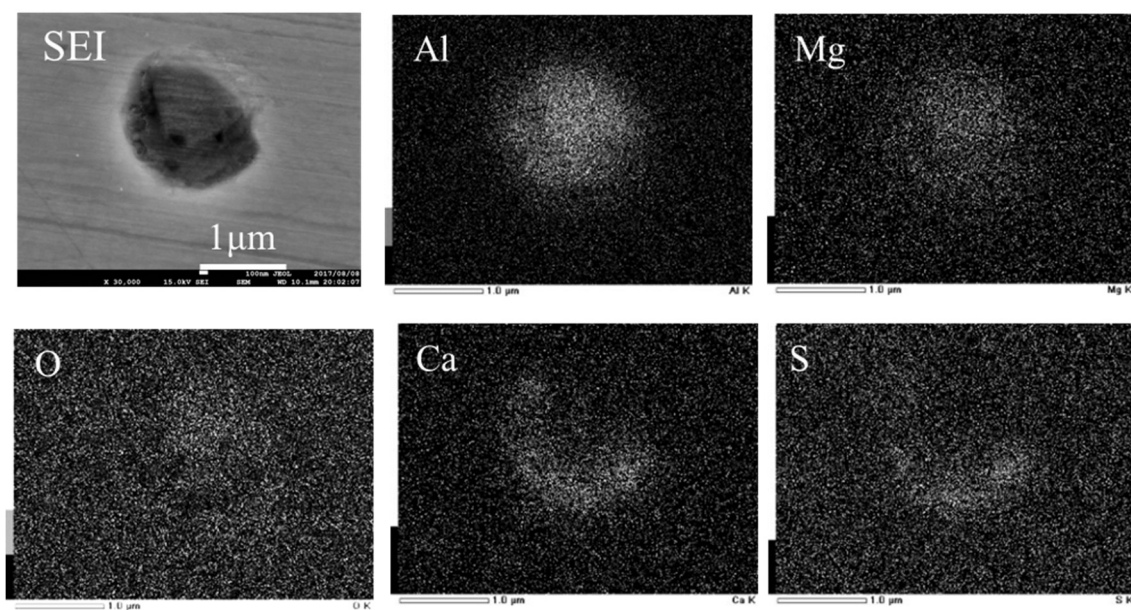


Fig. 4.6 Typical inclusions found on the surface before the measurement.

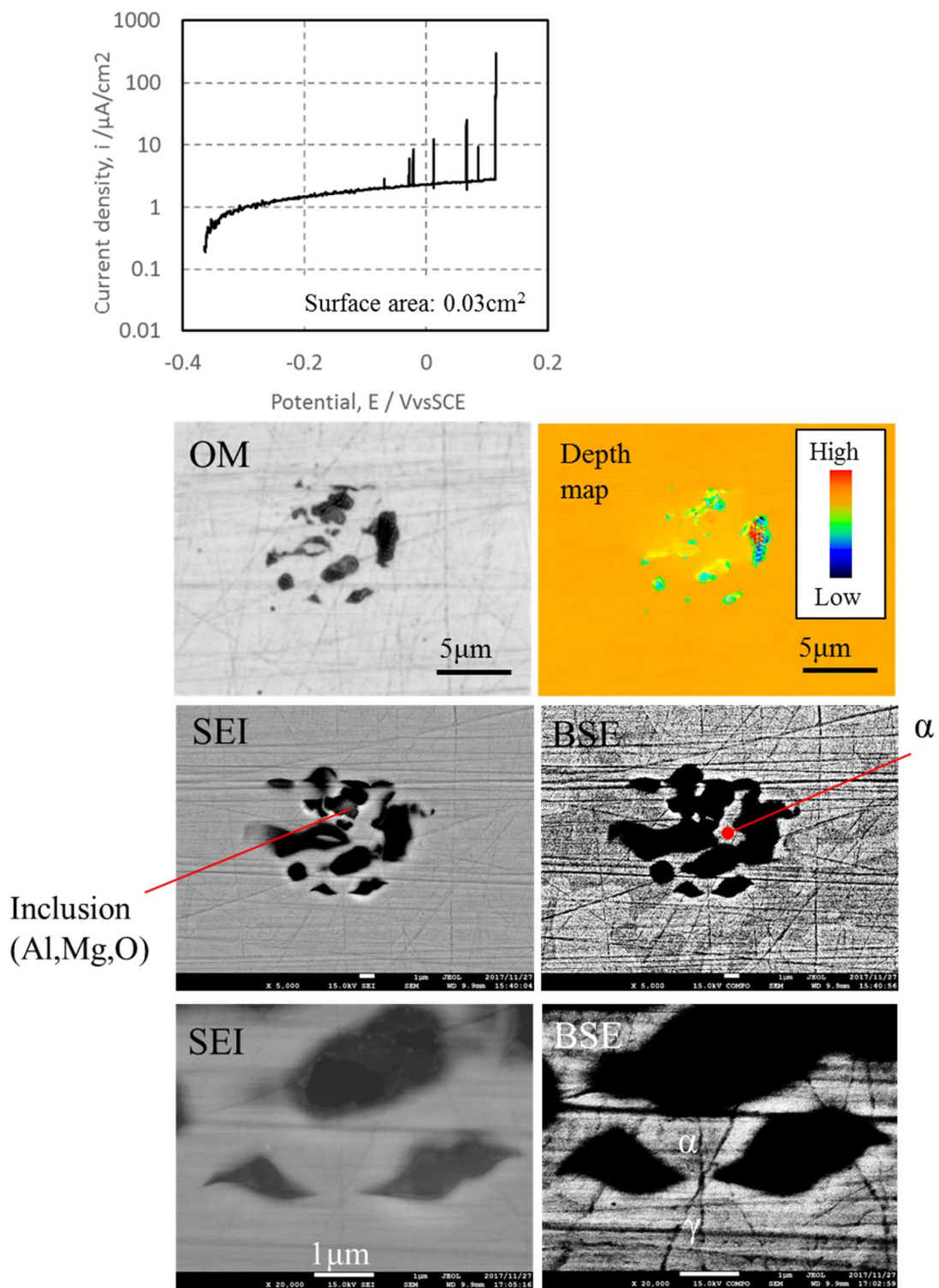


Fig. 4.7 Polarization curve and slightly grown pit after the test.

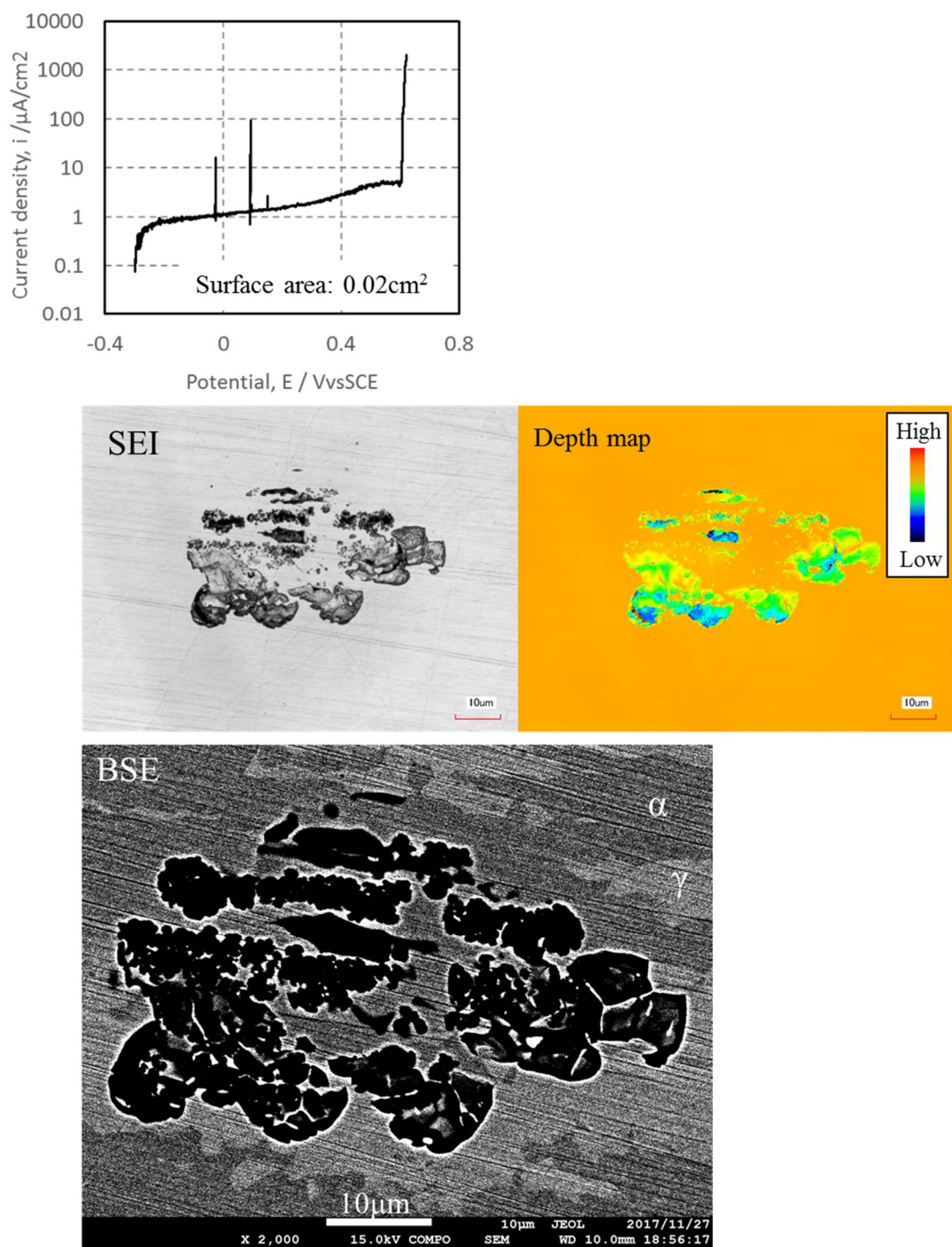


Fig. 4.8 Polarization curve and a pit after the test.

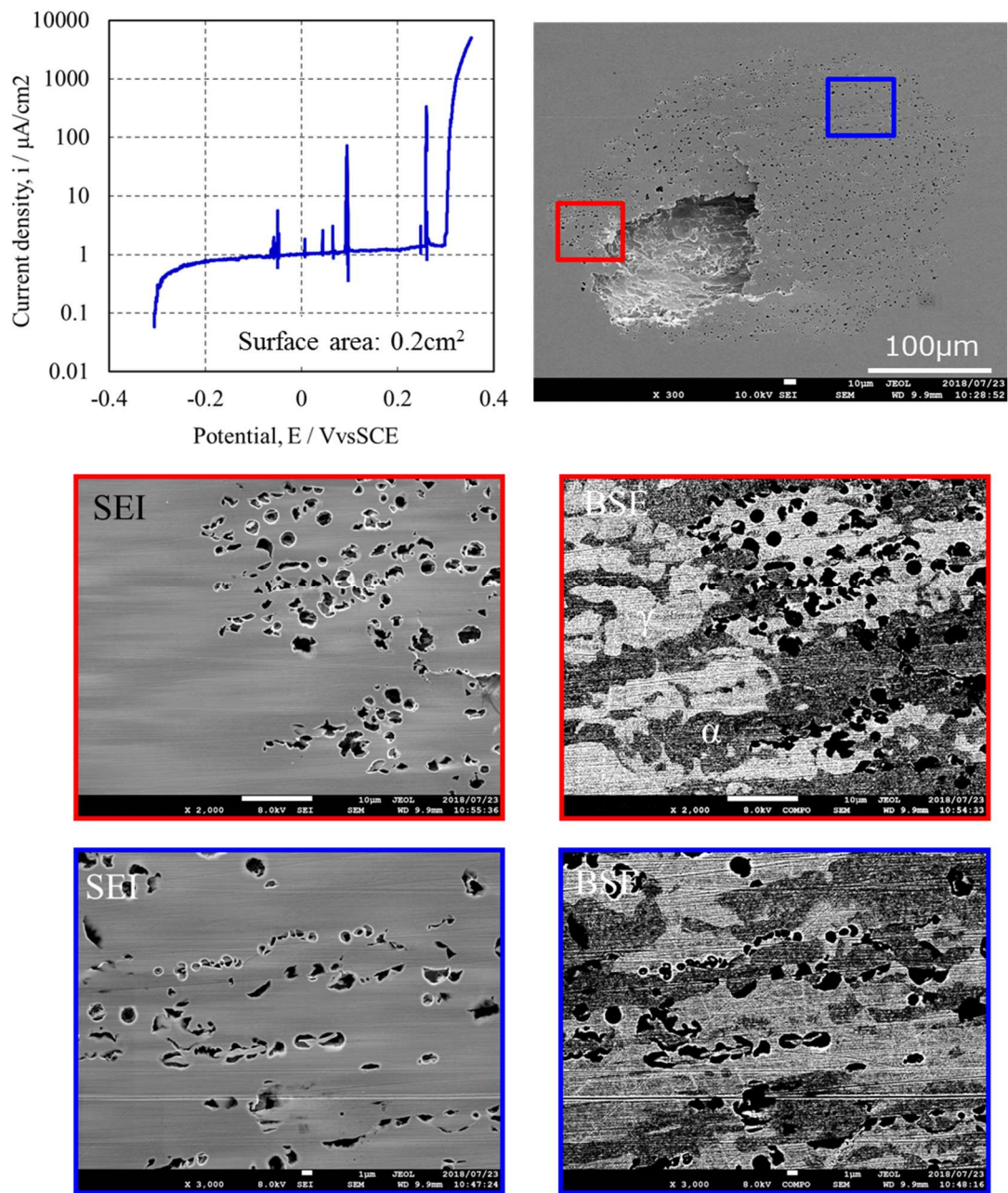


Fig. 4.9 Polarization curve and grown pit after the test.

Red square: SEM image of lid near the pit mouth

Blue square: SEM image of lid far from the pit mouth

4.3.2 自然浸漬試験での孔食の成長

Fig.4.10 に自然電位の測定結果と表面・断面の観察結果を示す。再不動態化性の孔食が2回発生し、その後、成長性の孔食が生じていることが、自然電位測定から、また試験後の表面観察から明らかとなった。硝酸洗浄後に成長性の孔食が生じた位置を切断し、断面マイクロ組織を観察した。組織観察にはシュウ酸電解エッチングを施し、相の同定を行っている。図より、孔食内に γ 相が多く残存していることから、本試験での孔食の成長は、 γ 相の溶解よりも α 相の溶解によって生じることがわかる。さらに、溶解の先端に着目すると、 α/γ 相界面近傍の α 相側が優先的に溶解していることがわかる。優先溶解している部分の幅は $0.5\mu\text{m}$ 程度であり、これは TEM-EDS で分析した α/γ 相界面近傍 α 相側の Cr の濃化した部分の幅とおおよそ一致する(Fig.3.10)。

すなわち、本環境での孔食の成長速度を決定するのは α/γ 相界面近傍 α 相側の耐食性であることがわかり、 α/γ 相界面 α 相側の Cr の濃化を抑制できれば、本環境での孔食成長速度を低減できることが示唆された。

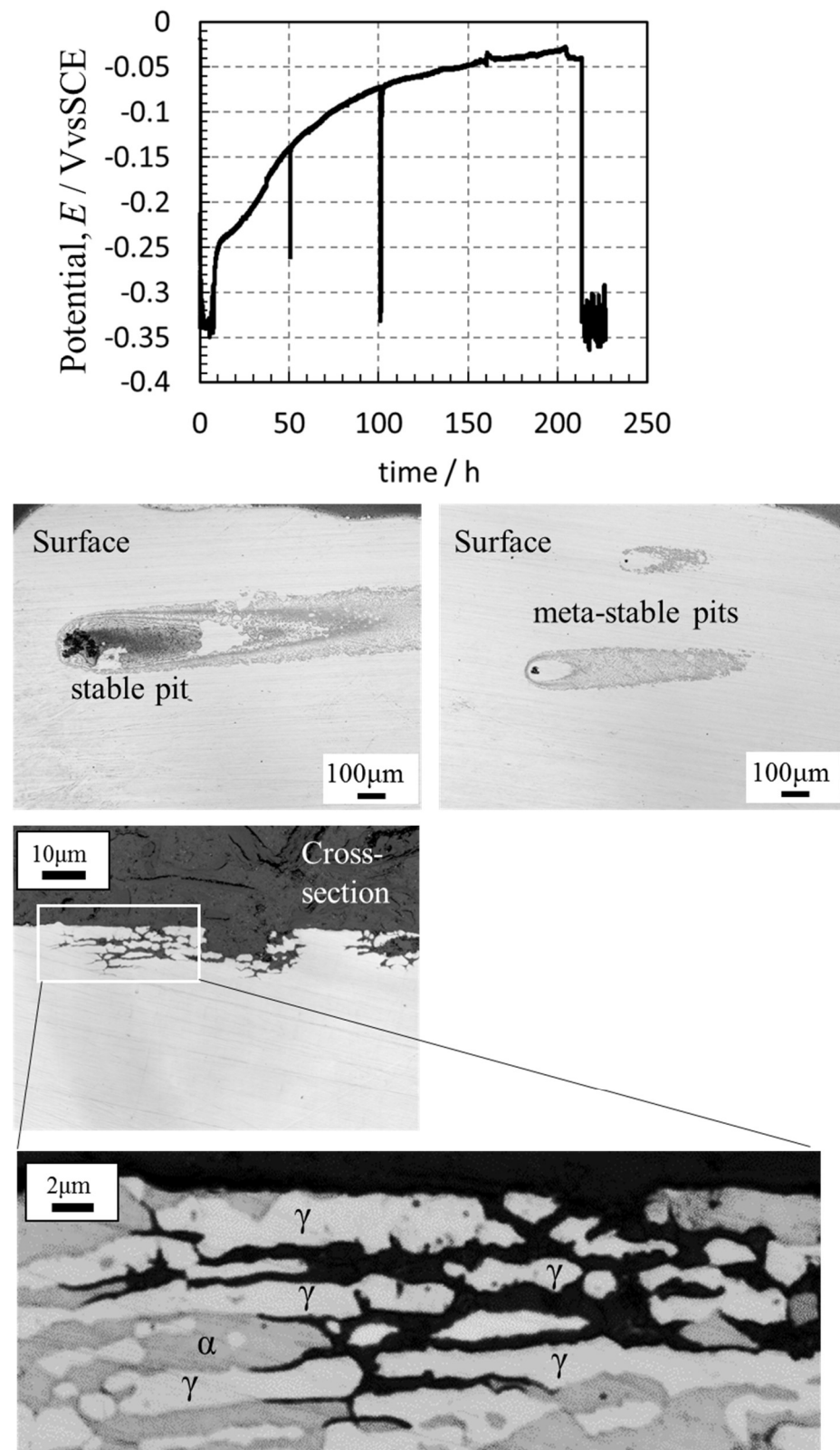


Fig.4.10 Corrosion potential and pit observation

4.3.3 脱不動態化 pH 測定による皮膜破壊箇所の推測

Fig.4.11 に測定結果を示す。水冷開始 700℃材は初めの塩酸添加で-400mVvsSCE 程度まで急激な電位の卑化を示し、脱不動態化した。脱不動態化 pH (pH_d)は 0.80 である。一方、水冷開始 1060℃材は、700℃材と比較してより低い pH まで不動態皮膜が維持され、pH が-0.08 になると皮膜破壊を示す電位低下が認められた。

孔食は硫化物系介在物の溶解などにより、食孔内の pH が低下し、食孔内マトリックス上の不動態皮膜が破壊されることで生じると考えられている。すなわち pH_d の大小で孔食の発生しやすさが判断できる。本結果は、孔食は界面成分変動があるほうが発生しやすいことを示すものである。

ステンレス鋼上に形成される不動態皮膜は Cr 量が多いほど薄く、緻密で強固であるといわれ、例えば pH_d は Cr 当量を用いて、フェライト系ステンレス鋼では $pH_d = 4.98 - 0.13Cr - 0.43Mo$ 、オーステナイト系ステンレス鋼では $pH_d = 4.56 - 0.11Cr - 0.05Ni - 0.24Mo$ などが提案されている [13]。本式を用いて、 α 相と γ 相の pH_d を計算すると Cr や Mo に富む α 相のほうが pH_d が低く、より厳しい環境まで皮膜が維持されることが推測される。つまり塩酸を添加していき溶液の pH を下げていくと、初めに不動態を維持できなくなるのは γ 相であることが推測される。ここで水冷開始 700℃材と水冷開始 1060℃材の γ 相側の違いは α/γ 界面近傍の成分である。したがって、水冷開始 700℃材においては α/γ 相界面近傍の γ 相側がはじめに脱不動態化したと推測される。

試験後の表面形状を測定すると、 α 相の溶解が確認された(Fig. 4.12)。本観察からは試験前の表面の位置がわからないため、 γ 相の溶解深さは不明であるが、まず γ 相上の不動態皮膜が破壊され、その後、 α 相上の皮膜も破壊され、 α 相が優先的に溶解することで、本表面形状になったと推測される。 α 相が優先的に溶解する理由に関しては 4.3.4 で考察する。

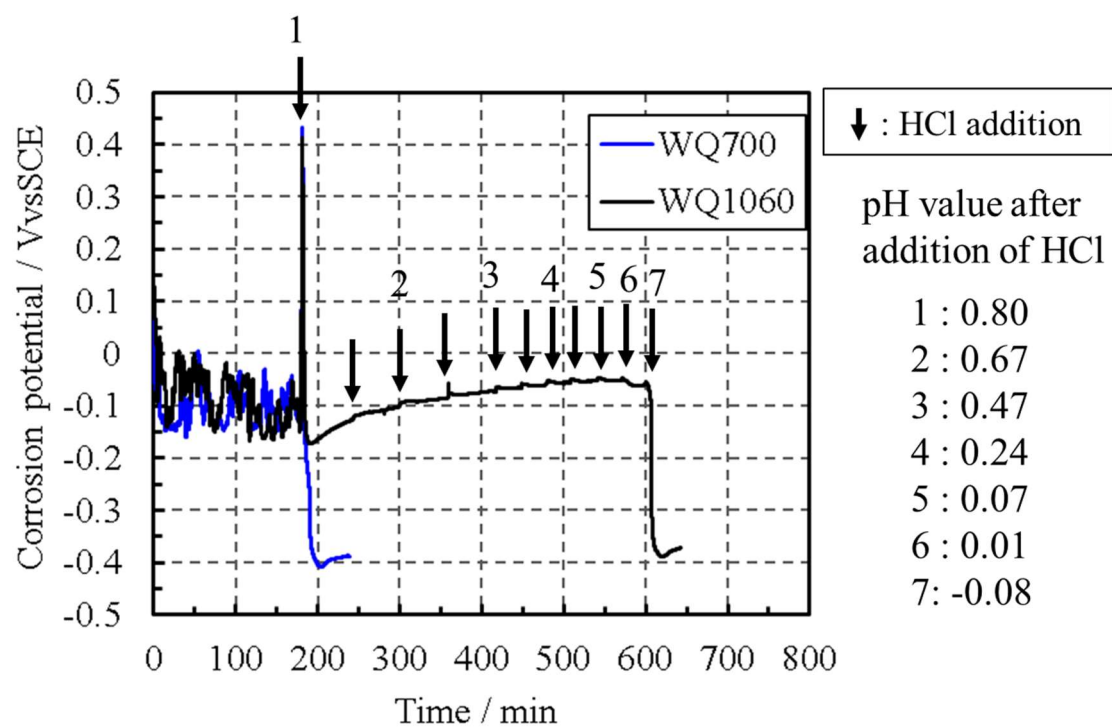


Fig.4.11 Corrosion potential of the sample quenched at 700°C and 1060°C

Arrows show HCl addition. pH value was measured after addition of HCl.

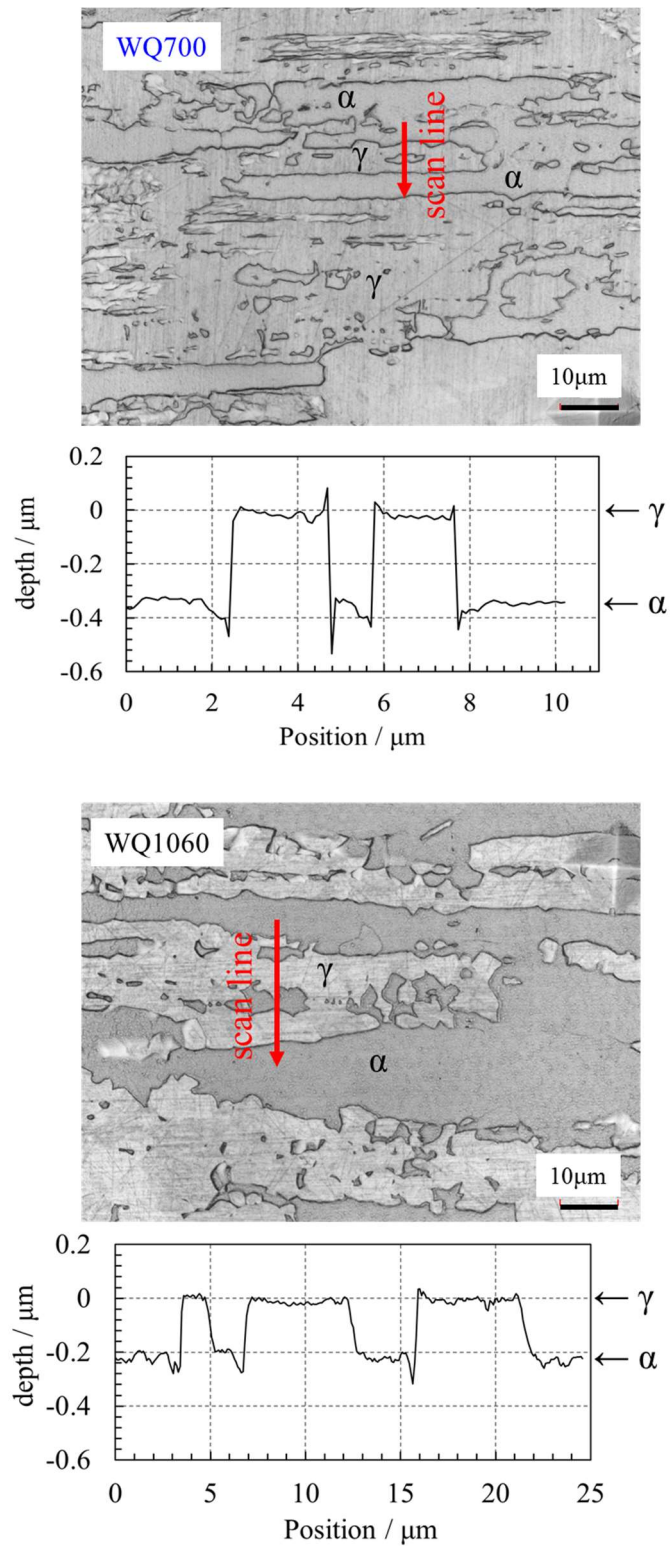


Fig.4.12 Surface morphology after depassivation of the specimens

quenched at 700°C and 1060°C

4.3.4 α 単相材、 γ 単相材の電気化学特性

Fig.4.13 に α 単相材、 γ 単相材の 30℃10%塩酸(非脱気)中での分極曲線を示す。図には同条件にて二相ステンレス鋼を分極した結果も併記する。

掃引速度が 60mV/min の条件においては、二相ステンレス鋼の自然電位が最も低く、活性態のピーク電流も小さかった。 α 相と γ 相の二つのピークが見られなかったのは掃引速度が速いためと推測する。0mVvsSSE 付近から急激な電流低下が見られ、不動態化している。 α 単相材の自然電位は二相ステンレス鋼より僅かに高く、最も低い電位で活性ピークが生じた。二相ステンレス鋼より低い電位から電流低下が見られたが、不動態域は狭く、200mV 付近から電流の増大が見られた。 γ 単相材は最も自然電位が高く、活性ピーク電位も高かった。また、電位を掃引させていっても明確な不動態は形成されなかった。ただし、 α 単相材、 γ 単相材は測定毎に分極の形状が異なり、それぞれの供試材でもう一方の相が露出している可能性がある。

掃引速度が 50mV/s においても、自然電位の順序、活性溶解ピーク電位の順序、そして、孔食電位測定で孔食の生じた電位である 350mV_{SSE} 付近での電流密度の順序は変わらなかった。本測定は掃引速度が速いため、もう一方の相の露出が生じにくい条件である。ただし、掃引速度 60mV/min で観察されたほどの不動態化は見られない。これは掃引速度が速いためと思われる。

350mV_{SSE} で定電位保持した場合においても、その電流密度の順序は大きい順に、 γ 単相材、 α 単相材、二相ステンレス鋼であり、掃引速度 60mV/min および 50mV/s の条件における 350mV_{SSE} での電流密度の順序と一致した。

以上より、孔食電位測定にて孔食が生じた電位(350mV_{SSE})での溶解速度が大きいのは γ 相であり、自然浸漬試験において孔食が成長した電位(-300~-350mV_{SCE})では α 相の溶解速度が大きいことが単相材を用いた分極測定により明らかとなった。

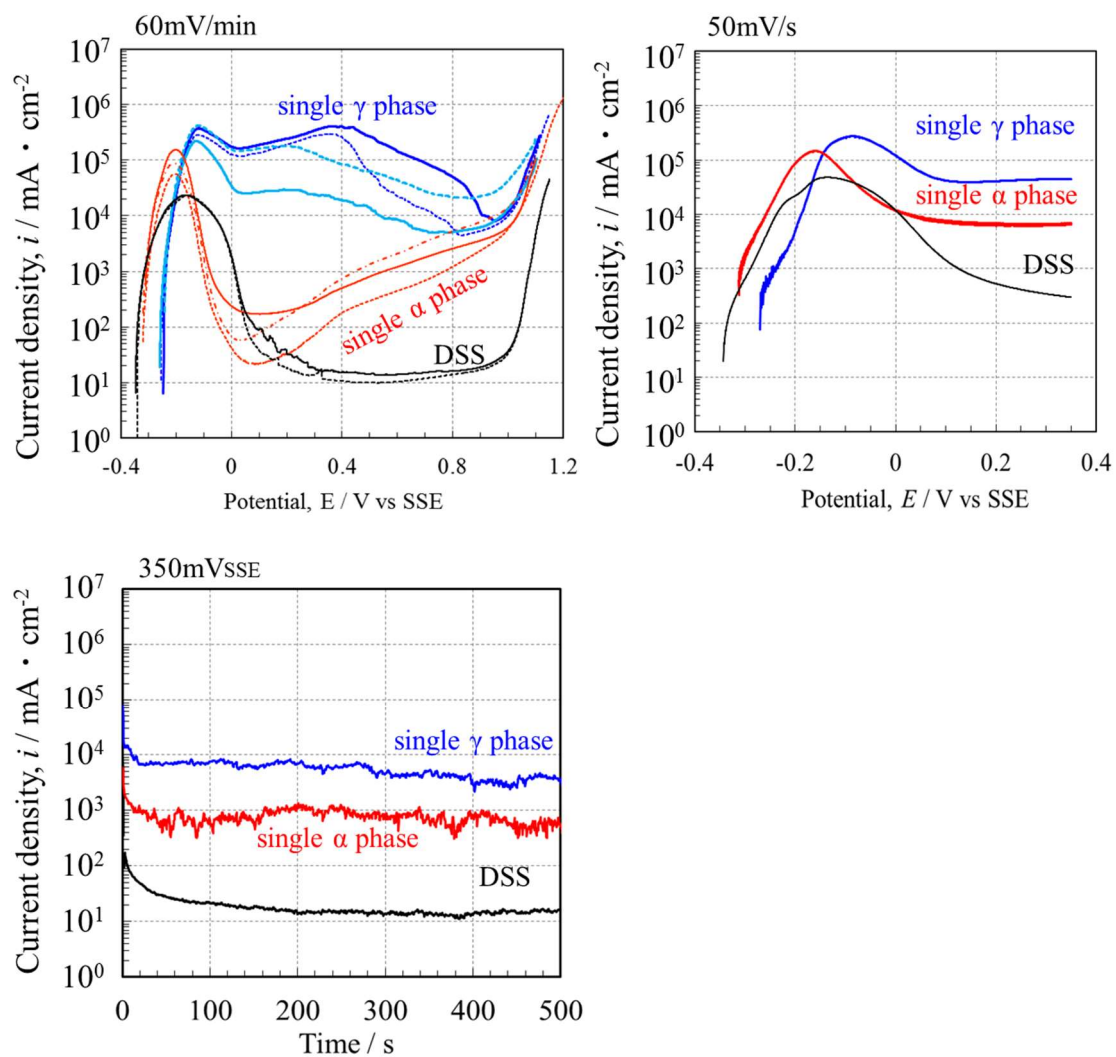


Fig. 4.13 Polarization curves of single- α phase, single- γ phase, and duplex stainless steel in 10% HCl at 30°C

4.4 考察

4.4.1 界面近傍に成分変動のある二相ステンレス鋼の孔食成長挙動

上記の実験結果より、 α/γ 相界面近傍に成分変動を有する二相ステンレス鋼の、孔食が発生してから成長するまでを孔食電位測定と自然浸漬の場合でそれぞれ議論する。

まず、試験範囲に介在物が存在しないと孔食は生じない。これは従来より知られている知見であり、SUS304 などで確認されている[14]。本実験においても同様に、表面に介在物が存在しないと孔食は生じなかった。

介在物が存在すると、それを起点として孔食が生じうる。本実験においてそのメカニズムは明確になっていないが、孔食が生じた介在物の元素マッピングから CaS の溶解が要因の一つであることが伺える。孔食の起点として良く知られているのが MnS 介在物であり、硫化物介在物が溶解して露出した鋼が溶解する[1]、介在物と鋼界面の MnS が溝状に溶解する[2]、MnS 溶解により生じたチオ硫酸イオンが脱不動態化させる[3]、S と Cl⁻イオンの相乗作用により介在物/鋼界面の鋼が溶解する[4]などの説がある。そこで、CaS も同様に考えると、CaS 溶解により、マトリックス上の不動態皮膜が維持できなくなる環境になり、その場所が孔食の起点になると推測される。本実験では脱不動態化 pH 測定から、 α/γ 界面近傍の γ 相側の表面に形成される不動態皮膜がはじめに破壊されたと考えている。

孔食の成長挙動は電位により異なる。

本実験条件での孔食電位測定において孔食が生じた電位は約 350mVvsSSE であり、 α 相より γ 相の溶解速度が大きく、特に、 α/γ 相界面近傍 γ 相側の Cr の欠乏した箇所が優先的に溶解した。そのような環境を模擬して濃厚塩酸中にて α 単相材と γ 単相材を分極させると、確かに 350mVvsSCE 付近での溶解速度が γ 単相材のほうが大きく、 γ 相上の皮膜のほうが保護性に劣ることが確認された。

一方、塩化マグネシウム溶液中に自然浸漬した場合は、孔食は-350~-300mVvsSSE の電位で孔食は成長し、 α/γ 相界面の α 相側が優先溶解した。自然浸漬にて孔食が生じた電位は

活性態域にある。したがって、はじめに表面に形成されていた皮膜がいったん破壊されると、材料表面には皮膜が形成されず、新生面が露出し続ける。この環境においては材料の溶解速度は卑な金属のほうが大きいはずである。Cr は二相ステンレス鋼中の他の主要元素と比べ、著しく卑な金属であるため (Table 4.1) [16][17]、いったん材料の溶解が始まると、Cr を多く含有する α 相の溶解速度が大きく、特に水冷開始 700℃材においては α/γ 相界面近傍 α 相側に Cr に富んだ領域が存在するので、その場所の溶解速度が大きかったと推測される。

二相ステンレス鋼は耐孔食性が要求されるさまざまな分野で使用される。上記の検討により塩化物イオンを含み、常に分極された環境において耐孔食性を高めるには α/γ 界面近傍 γ 相側の変動を低減する必要がある可能性があり、一方で、塩化物イオンを含んだ非酸化性環境においては α 相側の成分変動を低減する必要があることがわかった。この欠乏や濃化は材料の緩冷中に生じるものであるため、第 3 章で明確になった耐粒界腐食性劣化の観点からだけでなく、耐孔食性の観点からも緩冷中の界面成分変動は抑制する必要がある。

Table 4.1 standard electrode potential[16][17]

Element	Reaction	Standard electrode potential (V)
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0.744
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.440
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0.250
Mo	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Mo}$	-0.200

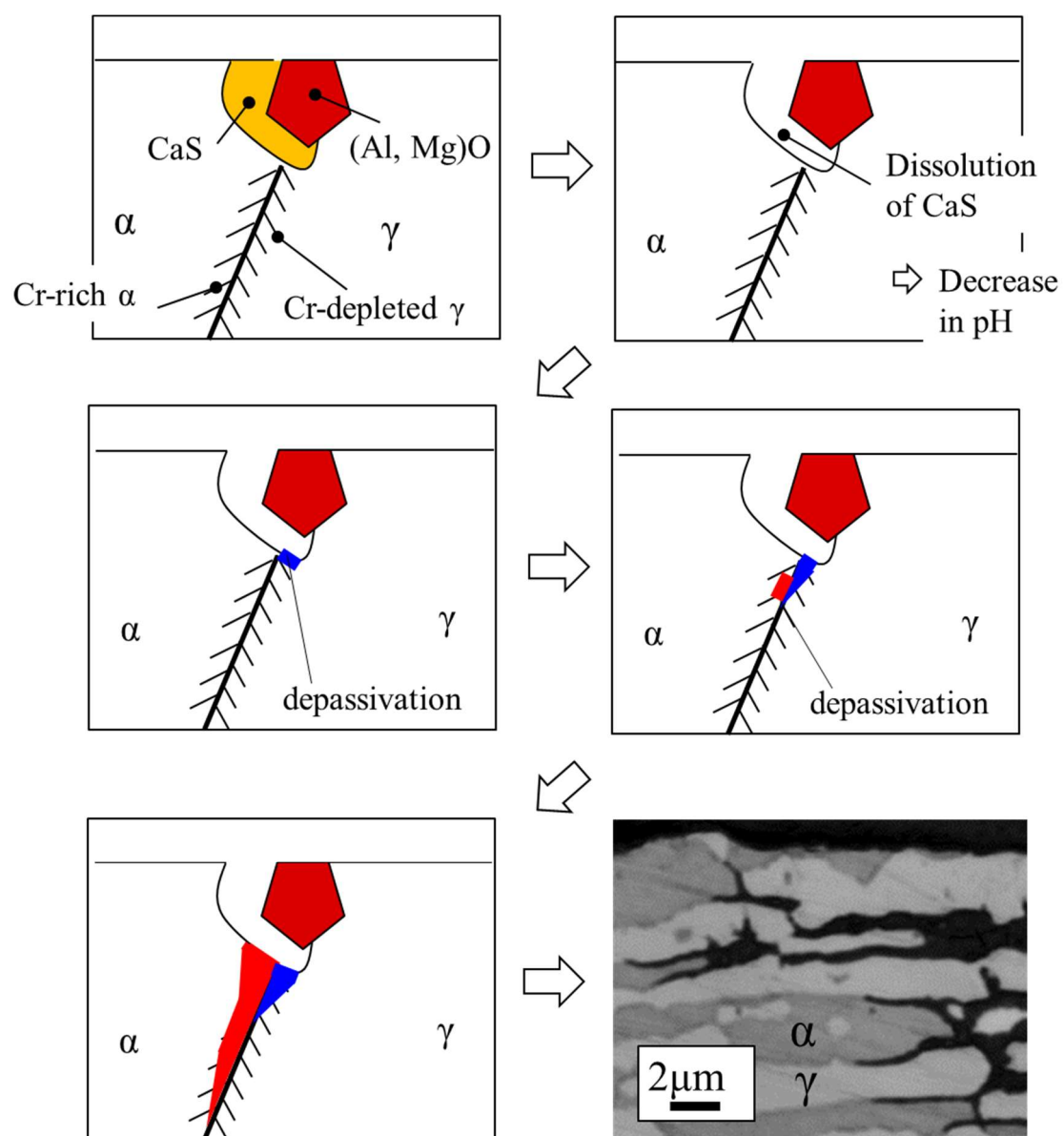


Fig.4.14 Pit initiation and pit growth behavior of duplex stainless steel under natural immersion conditions in MgCl_2 solution.

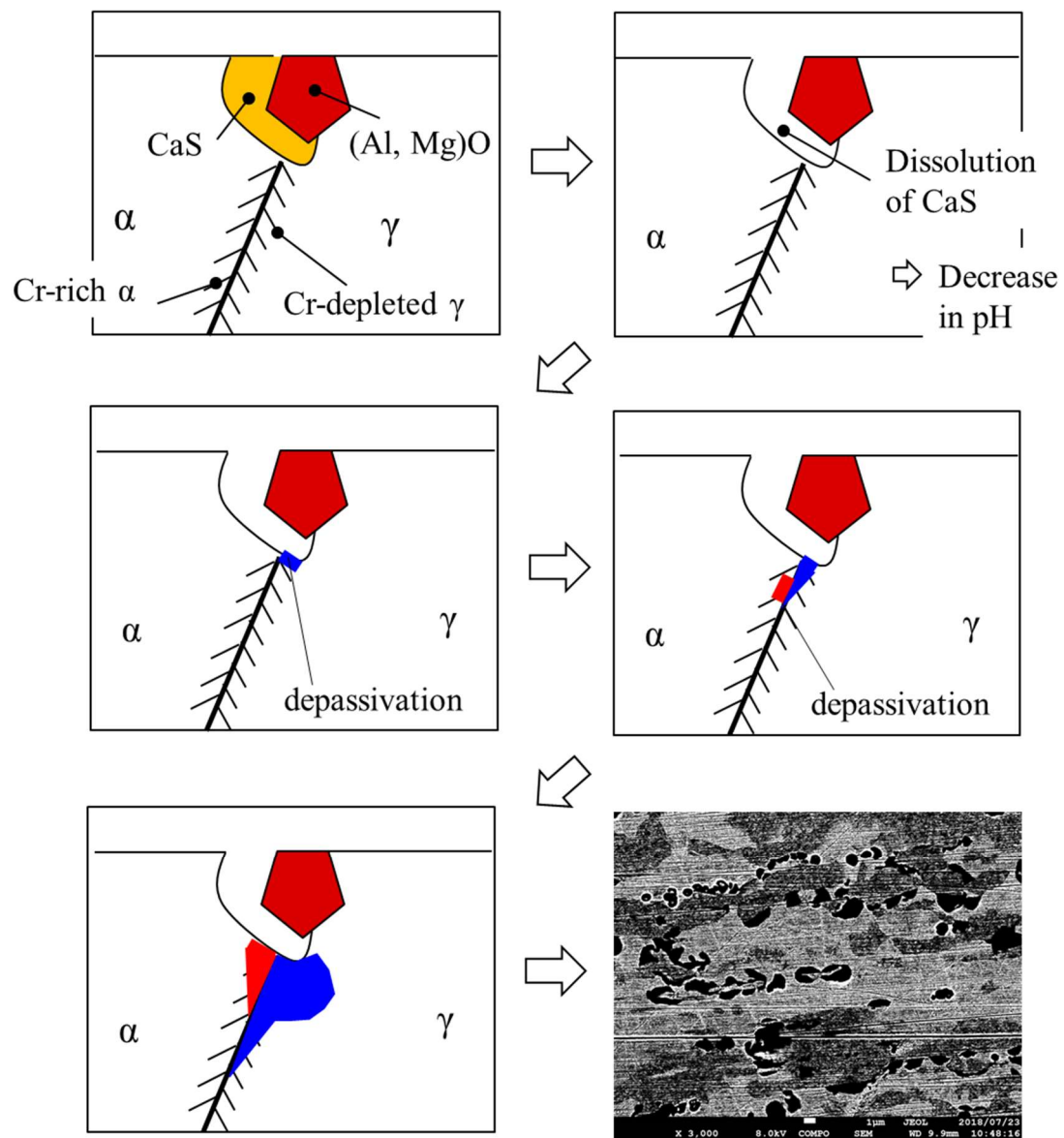


Fig.4.15 Pit initiation and pit growth behavior of duplex stainless steel under anodic polarized at about 350mVvsSSE in NaCl solution.

4.5 小括

比較的緩やかに冷却により生じた α/γ 相界面近傍の成分変動が耐孔食性に与える影響を、孔食の発生、成長の観点から評価した。

- ・ α/γ 界面成分変動のある二相ステンレス鋼は、ないものと比べ耐孔食性に劣り、その程度にもよるが孔食電位測定にて検出できる。
- ・ 孔食の起点は介在物であり、特に CaS の溶解が孔食の起点となっている可能性がある。
- ・ 脱不動態化 pH は水冷開始 700℃材のほうが低く、界面成分変動があるほうが孔食は発生しやすい。
- ・ 孔食電位測定では α/γ 相界面近傍 γ 相側が比較的優先溶解することで、孔食が成長する。
- ・ 自然浸漬では α/γ 相界面近傍 α 相側が優先溶解し、孔食が成長する。
- ・ 孔食が発生する電位により優先溶解する相が異なる理由を α 相単独材、 γ 相単独材を製作し、その溶解挙動から考察した。
- ・ 実環境での使用を考えた場合は、耐孔食性の観点からも界面成分変動が極力小さくなるような熱処理、冷却が必要である。

第 4 章引用文献

- [1]. M. Smialowski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Rychcik, and A. Szummer, *Corros. Sci.*, 9, (1969) 123–125.
- [2]. G. S. Eklund, *J. Electrochem. Soc.*, 121, (1974)467–473
- [3]. R. C. Alkire and S. E. Lott, *J. Electrochem. Soc.*, 136, (1989)3256–3262
- [4]. A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara, and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, 160, (2013) C511–C520.
- [5]. J. O. Park, S. Matsch, and H. Böhni, *J. Electrochem. Soc.*, 149, (2002) 34–39.
- [6]. R. Ke and R. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, 142, (1995)4056–4062.
- [7]. S. Hastuty, A. Nishikata, and T. Tsuru, *Corros. Sci.*, 52, (2010) 2035–2043
- [8] Y. Tsutsumi, A. Nishikata, and T. Tsuru, *Corros. Sci.*, 49, (2007) 1394–1407
- [9] T. Suzuki, M. Yamabe, and Y. Kitamura, *Corrosion*, 29, (1973) 18–22.
- [10] I. H. Lo, Y. Fu, C. J. Lin, and W. T. Tsai, *Corros. Sci.*, 48, (2006)696–708
- [11] W. T. Tsai and J. R. Chen, *Corros. Sci.*, 49, (2007) 3659–3668.
- [12] J. S. Lee, K. Fushimi, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, and Y. S. Park, *Corros. Sci.*, 89, (2014) 111–117
- [13] K. S. M. Onoyama, M. Tsuji, *Boshoku Gijutsu*, 28, (1979) 532–539.
- [14] T. Suter and H. Böhni, *Electrochim. Acta*, 47, (2001) 191–199.
- [15] 日本化学会編：化学便覧 基礎編II 改訂 5 版, (2003). p580
- [16] 日本金属学会：金属化学入門シリーズ 4 材料電子科学, (2003). p201

第 5 章

二相ステンレス鋼の開発と用途拡大

第5章 二相ステンレス鋼の開発と用途拡大

5.1 緒言

第2章にて二相ステンレス鋼にBが含有されると、 α/γ 相界面にBが偏析し、耐粒界腐食異性が劣化することを明らかにした。第3章と第4章にて、二相ステンレス鋼は緩冷すると、緩冷中に α/γ 相界面が移動し、 α 相側にCrの濃化や、 γ 相側にCrの欠乏が生じることがわかり、その界面成分変動が耐粒界腐食性や耐孔食性を劣化させることがわかった。

本章の目的は第2章から第4章までで明確となった現象を改善することで、工業へ展開することにある。

5.2 耐局部腐食性にすぐれた二相ステンレス鋼板、帯、管の開発・製造

5.2.1 耐局部腐食性にすぐれた二相ステンレス鋼の開発

第2章にて、二相ステンレス鋼にBが含有されると、 α 相/ γ 相界面にBが偏析し、耐粒界腐食異性が劣化することを明らかにした。そこで、二相ステンレス鋼中にBを含有させなくすることで耐粒界腐食性に優れる二相ステンレス鋼の開発に成功した。

5.2.2 耐局部腐食性にすぐれた二相ステンレス鋼板、帯、管の製造

第3章、第4章にて α/γ 相界面近傍の成分変動が耐粒界腐食性および耐孔食性を劣化させることが明らかとなった。本界面成分変動を生じさせない理想的な熱処理条件は、溶体化熱処理直後の速やかな急冷である。しかしながら、本熱処理は、ラボスケールのみにて再現できる熱処理方法となる(溶体化熱処理直後に試料を取り出して水槽に入れる、など)。

二相ステンレス鋼の製品として板、帯や管を大量供給する場合は、連続熱処理炉にて材料を通板させた後に、ある一定の距離を経てから水冷帯に入ることになるが、その間の温度低下や、水冷時の水量次第では水冷中の冷却速度も問題になりうる。水冷帯をできるだけ炉に近づけ大流量で冷却すれば原理上は急冷が可能のように思われる。ただし、そうすると水冷帯

中の水が炉側に跳ね入ることもあり、特に出口側の炉温を低下させてしまうなどの問題が生じる。

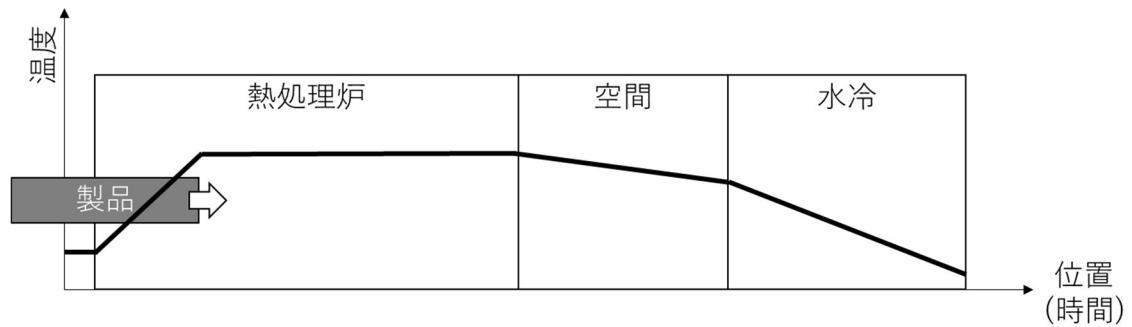


Fig. 5.1 Schematic diagram of plate temperature change with time of the plate passing through the continuous heat treatment furnace.

そこで、第3章、第4章の知見を活用して、水冷までの温度低下や水冷中の温度低下を適切に制御することで α 相/ γ 相界面の成分変動の少ない二相ステンレス鋼板、帯、管の製造に成功した。

5.5 小括

本章は、第 4 章までで明確となった現象を改善することで、工業へ展開し、より耐食性に優れた二相ステンレス鋼を提供することと、二相ステンレス鋼の用途拡大を目的とする。

- ・ 第 2 章の知見をもとに、二相ステンレス鋼中に B を含有させないことで、耐粒界腐食性に優れた二相ステンレス鋼を開発した。
- ・ 第 3 章、第 4 章の知見を活用して、水冷までの温度低下や水冷中の温度低下を適切な制御することで α 相/ γ 相界面近傍の成分変動の少なく、耐局部腐食性に優れる二相ステンレス鋼板、帯、管の製造に成功した。

第 6 章

総括

第 6 章 総括

二相ステンレス鋼は耐食性、強度、経済性に優れる。近年はリーン二相ステンレス鋼からハイパー二相ステンレス鋼まで、多くの鋼種が開発され、使用環境ごとに鋼種の使い分けが進んでいる。それゆえに、使用する二相ステンレス鋼に対して環境が過酷すぎる場面が生じ、今まで通りの使い方では耐孔食性、耐すきま腐食性、耐粒界腐食性など、耐局部腐食性に十分でない場面が増えてきた。高合金化すれば問題は解決するかもしれないが、Ni 量が少なく経済性が優れるという二相ステンレス鋼のメリットが失われてしまう。そこで、極力主要成分を変えることなく、材料組織制御の観点から二相ステンレス鋼をより健全に使用できるよう研究を行った。

第1章では本研究が必要な背景を述べた。まず、二相ステンレス鋼の基本的性質や使用分野により求められる特性を述べた。続いて、二相ステンレス鋼における材料組織の観点からの耐食性劣化因子について述べた。その中でも析出物の形成が関与しない耐局部腐食劣化のメカニズムの明確化の重要性を示し、本研究の目的を示した。

第 2 章「二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性に及ぼす B 偏析の影響」では、微量元素である B を二相ステンレス鋼に添加して、その耐粒界腐食性劣化への影響を沸騰硝酸浸漬試験にて評価した。B は少量の含有であっても二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性を劣化させるが、一定量以上の添加はそれ以上耐粒界腐食性を劣化させないことを明らかとした。粒界腐食試験における腐食度と α/γ 界面の腐食深さと鋼中 B 量の関係は良く一致し、 α/γ 界面の耐食性劣化が本二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性を劣化させることを明らかとした。さらに SIMS による B 分布分析より、B が α/γ 界面に強く偏析することを確認し、B の偏析が本二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性を劣化させることを明らかとした。

第 3 章「二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性に及ぼす α/γ 相界面近傍成分変動の影響」では、溶体化温度から種々の温度まで比較的緩やかに冷却した二相ステンレス鋼を用い、耐粒界腐食性への影響を調べた。耐粒界腐食性は水冷開始温度が 800°C 以下となると著しく劣化した。腐食深さを調べると、 α/γ 相界面の耐食性が劣化したことが明らかとなった。本二相ステンレス鋼は α/γ 相界面に有害な析出物が観察されないものの、界面近傍の α 相側に Cr の濃化、 γ 相側に Cr の欠乏が形成されることを明らかとし、Cr の欠乏部の溶解速度が大きいことで二相ステンレス鋼の耐粒界腐食性が劣化することを明らかとした。本界面成分変動は溶体化温度以下での界面移動により生じるもので、熱処理後の適切な冷却が耐粒界腐食性向上に重要であることを示した。

第 4 章「二相ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす α/γ 相界面近傍成分変動の影響」では、第 3 章で明らかとなった界面近傍の成分変動が耐孔食性へ与える影響を調べた。脱不動態化 pH 測定により、孔食の起点となる不動態皮膜の破壊は α/γ 界面近傍 γ 相側でまず生じることが推測され、孔食は α/γ 相界面近傍の成分変動があると生じやすいことを明らかとした。孔食の成長速度に関しては、アノード分極させた場合での孔食成長は α/γ 相界面近傍の γ 相側が最も早く、自然浸漬で発生した場合での孔食成長は α/γ 相界面近傍 α 相側が最も早いことを明らかとした。すなわち、本界面近傍の成分変動は孔食の発生の観点からも成長の観点からも低減したほうがよく、熱処理後の適切な冷却が耐孔食性向上にも重要であることを示した。

第 5 章では、第 2 章から第 4 章までで得られた知見を実工業へと展開した。第 2 章で得られた知見をもとに B を含有しない耐粒界腐食性に優れる二相ステンレス鋼を開発した。第 3 章と第 4 章の知見をもとに、 α/γ 相界面近傍の成分変動の少ない耐局部腐食性に優れる二相ステンレス鋼を開発・製造した。

第 6 章では、本論文の第 1 章から第 5 章までを総括した。

Appendix

二相ステンレス鋼用途拡大のための耐孔食性評価装置

Appendix 二相ステンレス鋼用途拡大のための耐孔食性評価装置

A.1 緒言

第3章、第4章にて α/γ 相界面近傍の成分変動が耐粒界腐食性および耐孔食性を劣化させることが明らかとなった。また第4章より、この成分変動の程度は例えば 20%NaCl 水溶液を用いたアノード分極による孔食電位測定で孔食電位の大小として検出できることがわかっている。

一方、実構造物を作製する場合、溶接を施すことがほとんどであり、腐食の問題が生じる箇所も溶接部が多い。溶接部は溶接による入熱-抜熱のプロセスを経るため(Fig. A.1)、析出物が生じないような条件にて溶接を施した場合においても、界面成分変動が生じ、耐孔食性が劣化するはずである。すなわち、さらなる入熱-抜熱の管理指標があれば二相ステンレス鋼溶接部の耐食性は従来指針より向上し、溶接部の耐食性が理由で使われなかった分野へ適用拡大が見込まれる。

そのためには、例えば二相ステンレス鋼溶接材の、特に熱影響部における位置(および同位置に対応する熱履歴)と耐食性の関係が明確になれば、入熱-抜熱制御の指標作成のための有用な情報となるはずである。

本章では、二相ステンレス鋼用途拡大のための耐孔食性評価装置の考案と、それを用いた二相ステンレス鋼溶接部の耐孔食性を評価することにある。

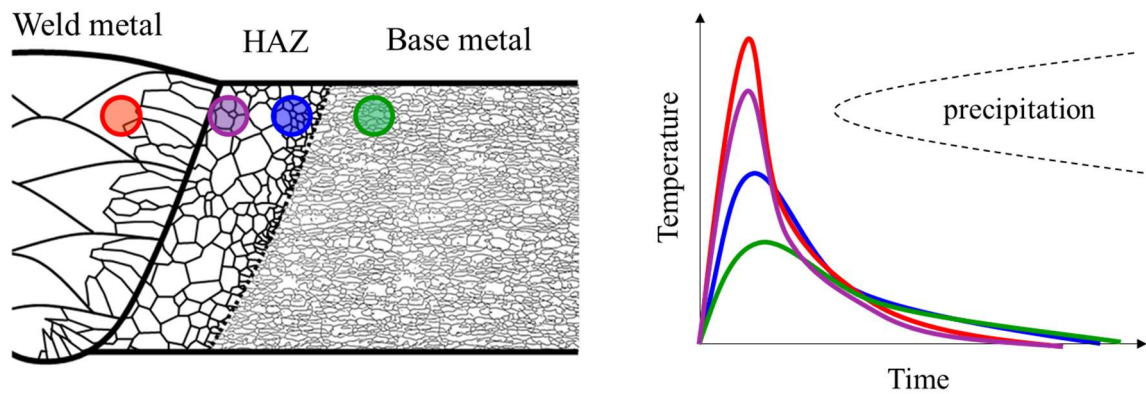


Fig. A.1 Schematic diagram of temperature changes with time of duplex stainless steel welds at each position

A.2 二相ステンレス鋼溶接部の耐孔食性評価装置

上記のように、熱影響部内の位置と耐食性の関係を明確にするためには、溶接部の局所的な耐孔食性を評価できるようにする必要がある。かつ、二相ステンレス鋼は良好な耐孔食性を有するため、腐食を発生させるためには試験環境の過酷化すなわち試験溶液の高温化も必須である。そこで、試験溶液を満たした細径ガラスキャピラリーを供試材に押し当てることで、キャピラリー内径を試験領域とできる、マイクロ電気化学システム[1]に対して、加熱・温調の機能を組み入れた (Fig.A.2)。

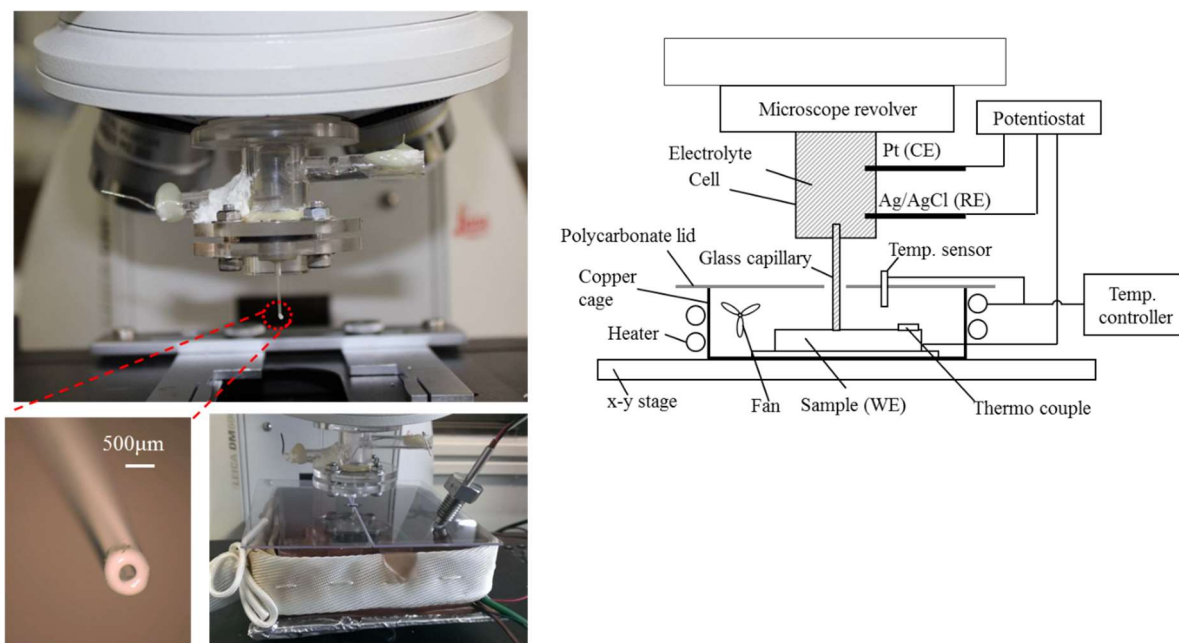


Fig. A.2 Micro-electrochemical system with temperature control function

A.3 二相ステンレス鋼溶接部の耐食性ラインスキャン

A.3.1 実験方法

本装置を用いて、二相ステンレス鋼溶接部の耐食性ラインスキャンを実施した。本供試材の HAZ 部には析出物が形成していないことはあらかじめ確認している。供試材には SUS329J3L、厚さ 16mm を用い、サブマージアーク溶接を施した。供試材成分と溶接条件をそれぞれ Table A.1, A.2 に示す。

Table A.1 chemical composition of base metal and filler

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
Base metal	0.01	0.3	1.0	0.03	0.000	5.7	22.4	3.2	0.17
Filler	0.01	0.4	1.7	0.02	0.001	8.7	22.6	3.2	0.17

Table A.2 welding condition

Current amp. range (A)	Volt range (V)	Travel speed (mm/min)	Heat input (kJ)	Number of pass
160~240	36~38	150~180	19~36	5

耐食性ラインスキャンのスキャン位置は表面から約 3mm の位置の断面を選定し、溶接金属から母材までをスキャン長さとした。スキャンする面は鏡面(1/4 μ m ダイヤモンドペースト)にて仕上げている。

耐食性は孔食電位測定にて評価し、1 測定終了ごとに試験位置をスキャン方向に移動させて、複数回孔食電位測定することで、耐食性ラインスキャンとした。Fig.A.3 に耐食性ラインスキャンのイメージを示す。Fig.A.3 では、わかりやすさのためエッチング後の写真を示しているが、試験表面は鏡面である。

試験溶液は脱気した 20%NaCl 水溶液であり、試験温度は 65℃とした。試験面積は約 0.005cm² であり、これは内径 700 μ m のキャピラリー端部に Fig.A.2 のようにシリコーンシーラント塗布した場合の液と供試材の接触面積に相当する。

対極は Pt 線を使用し、参照電極は銀塩化銀電極を使用した。本試験では高温高濃度の NaCl 溶液に参照電極を直接とりつけている。試験を繰り返すと電極の劣化の可能性が考えられるが、本試験を通して参照電極の電位の大きなずれは確認されなかった。

孔食電位測定は自然浸漬電位からアノード方向へ 20mV/min の速度で掃引することで実施した。孔食電位は検出される電流密度が 100 μ A/cm² を超えたときの電位とした。

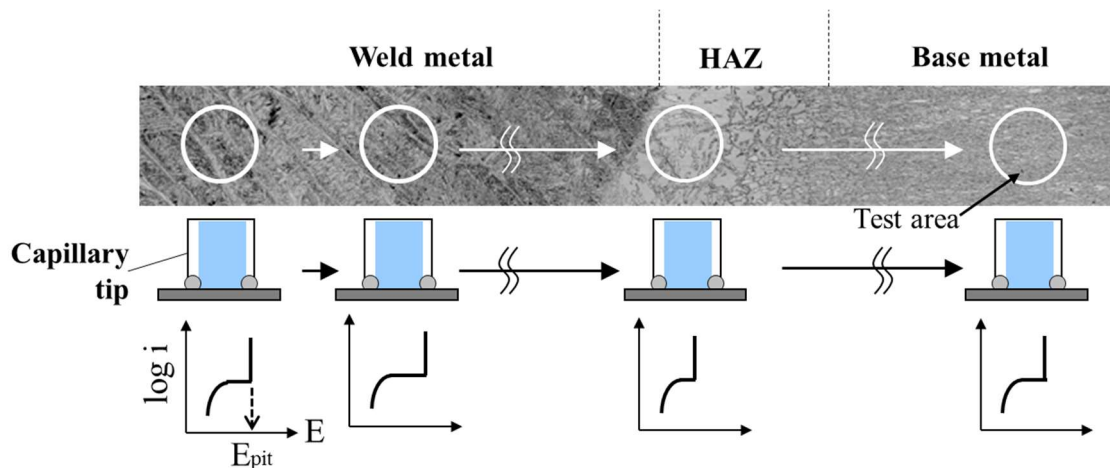


Fig.A.3 Schematic diagram of Corrosion resistance line scanning.

The actual evaluation surface is mirror-finished.

A.3.1 実験結果

Fig. A.4 に耐食性ラインスキャン結果を示す。Fig.A.5 には一例として、HAZ に生じた孔食とそのときの分極曲線を示す。Fig. A.4 より本供試材は溶着金属や母材と比べ HAZ 部の耐孔食性が劣ることがわかり、それは溶接金属や母材と比較して孔食電位で 100～200mV 程度の劣化であることがわかった。

本実験ではキャピラリサイズを $\phi 700\mu\text{m}$ としたが、さらに細径のキャピラリを使用することで、例えば HAZ の幅を複数分割できるようなサイズのキャピラリを使用することで、HAZ 内のより詳細な位置の耐食性が調査できるはずである。

溶接条件により、各位置における昇温-降温の熱履歴が決まる。熱履歴により HAZ の幅や HAZ の相比、成分の分配のされ方、析出物の形成の有無、そして界面成分変動の程度が決まる。HAZ 内のより詳細な耐食性調査が、二相ステンレス鋼の最適な溶接条件を決めるための一助となり、二相ステンレス鋼の用途拡大に繋がるはずである。

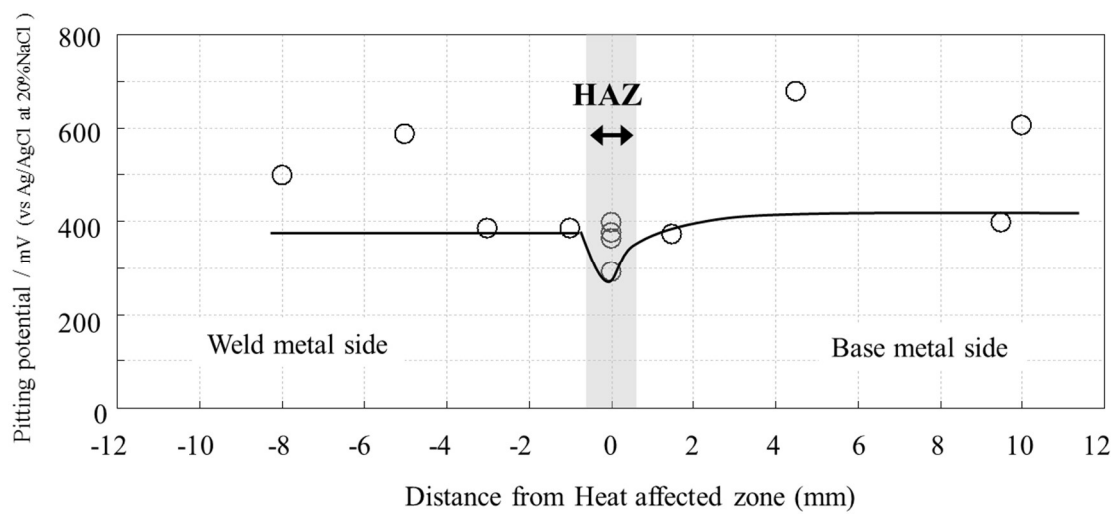


Fig.A.4 Relationship between pit position and pitting corrosion potential in duplex stainless steel welds

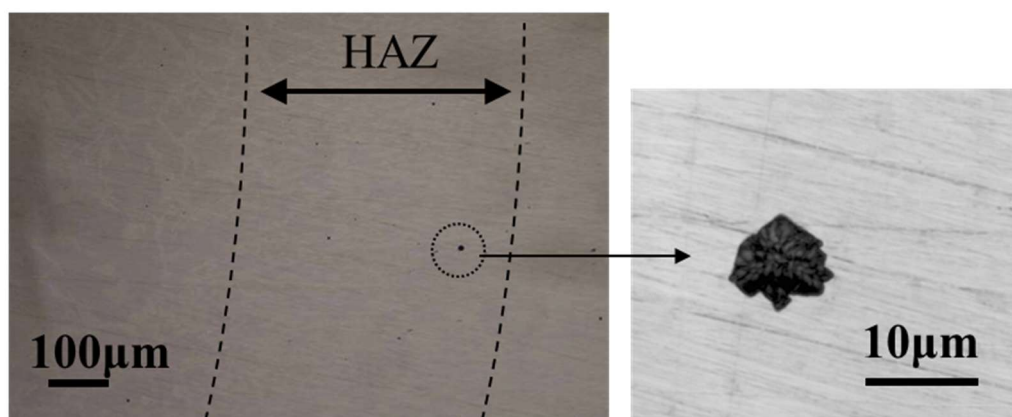
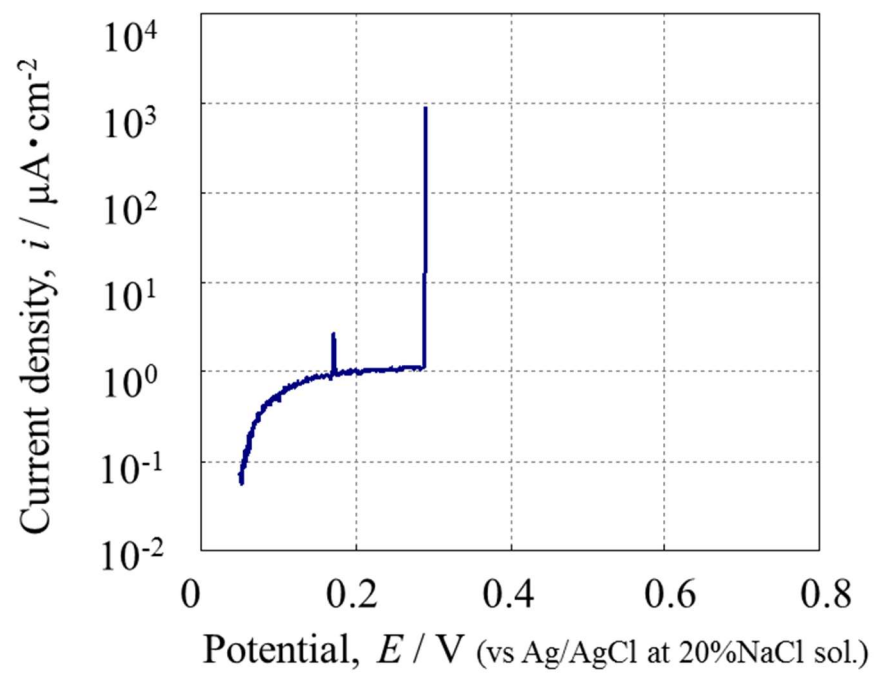


Fig. A.5 Polarization curve and a pit generated in heat affected zone

A.4 小括

本章は、二相ステンレス鋼用途拡大のための耐孔食性評価装置の考案と、それを用いた二相ステンレス鋼溶接部の耐孔食性を評価することを目的とし、以下の結論を得た。

- ・ 第 3 章、第 4 章の知見から、界面成分変動により耐食性が劣化する二相ステンレス鋼溶接部の耐食性が評価できるよう、マイクロ電気化学システムに加熱機構を組み込んだ。本装置にて耐食性のラインスキャンを実施し、HAZ の孔食電位の低下を検出できることを確認した。

Appendix 参考文献

- [1] T. Suter and H. Böhni, *Electrochim. Acta*, 47(2001) 191–199.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多大なるご助言をいただき、また主査を引き受けていただきました東京工業大学教授 西方篤先生に心より感謝致します。貴重な時間を割いてのご指導に深く御礼申し上げます。

当研究室の報告会などの機会にご指導下さった、東京工業大学准教授 多田英司先生に感謝致します。

投稿論文執筆の際にご尽力いただきました、東京工業大学助教 大井梓先生に感謝致します。

本論文の審査において、様々な視点よりご助言いただきました、東京工業大学 小林能直先生、河村憲一先生、小林覚先生に感謝致します。

本研究は、著者が日本冶金工業株式会社 技術研究所にて行ったものであります。社会人学生として本研究を行うことを許可していただきました日本冶金工業株式会社 王常務に感謝致します。業務遂行に対しご配慮いただきました日本冶金工業株式会社 技術研究所 平田茂所長、矢部室恒グループ長、および材料グループ員のみなさまに感謝致します。

最後に、本研究に専念できたのは家族のおかげです。妻に深く感謝致します。