

二相系ステンレス鋼の耐食性に及ぼす γ 相量の影響

庄 篤史*

Effect of Austenite Phase Content on Pitting Resistance of Duplex Stainless Steel

Atsushi Sho

Synopsis: In order to examine the effect of austenite (γ) phase content on pitting resistance of duplex stainless steels, pitting corrosion test for SUS329J4L duplex stainless steels, which had different α/γ phase ratio by changing Ni content with comparable PRE (Pitting Resistance Evaluation number, $\text{Cr}\% + 3.3\text{Mo}\% + 16\text{N}\%$), was conducted in accordance with JIS G 0578. The dependence of pitting resistance on γ phase content was considered on basis of the microscopic observation of corrosion sites and the EPMA analysis of chemical compositions in α and γ phases. In spite of SUS329J4L steels with comparable PRE, the steels showed different pitting resistance and corrosion site. These differences corresponded to N and Cr contents differences in α phase originated from Ni addition. It was considered that Cr and N contents in α phase were determined by Ni content in matrix and Cr content in α phase, respectively.

Key words: duplex stainless steel, pitting, pitting resistance, austenite content, chemical composition

1. 緒言

高いCr, MoおよびNを含有するフェライト (α)・オーステナイト (γ) 二相系ステンレス鋼は、優れた強度と耐食性を有しているため、海水機器、化学プラント、油井環境用部材等の広範な用途に様々な形状で使用されている。二相系ステンレス鋼の特性は α/γ 量比によって大きく変化し、それは量比の変化によって各相に分配される合金組成が変化するためにおこる。特にNは、耐孔食性改善に大きく寄与し、しかも α 相、 γ 相への固溶限の違いが大きく、高温での拡散が速いことなどから、二相系の諸特性に対して最も大きな関わりがある。

二相系ステンレス鋼の特性に及ぼす各相比の影響に関する研究は、特に1980年代に精力的に行われており¹⁻³⁾、 α および γ 相中の化学組成を分析し、特性に及ぼす影響とその機構を明らかにしている。しかしこれらは、熱処理温度あるいはNi量を変化させることにより α/γ 量比を変化させて α 相、 γ 相の組成を分析し、その傾向を特性の変化と結びつけた研究であり、 α/γ 量比の変化がどのような機構でおこり、二相系の耐食性を変化させたかについて明らかにしたものではない。

本研究では、JIS SUS329J4LのNi量を変化させることにより α/γ 量比の異なる試料を溶製し、耐孔食性に及ぼす α/γ 量比の影響を調査した。そして孔食試験後の組織

観察ならびにEPMAにて α 及び γ 相の組成分析を行い、 α/γ 量比の変化がどのような機構を通して耐食性に影響を及ぼしているかについて考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材と試験片

Table1に供試材の化学成分を示す。供試材はJIS SUS329J4Lの規格成分内でNiのみを変化させて γ 相量を変化させたJ4L-L γ とJ4L-H γ 、及び比較材として同じ二相系ステンレス鋼のSUS329J1と、オーステナイト系ステンレス鋼SUS316の4鋼種とした。 γ 相量の影響を検討するためJ4L-L γ とJ4L-H γ は、材料の耐孔食性(耐孔食性指数、以下PRE⁴⁾) が同等となるようにした。

Table2に供試材の調製工程と γ 相量を示す。100kg-VIM炉鋼塊(J4L-L γ 、J4L-H γ)ならびに量産の圧延ピレット(SUS329J1、SUS316)を1150~900の間で幅60mm、厚さ10mmまで鍛伸し、1050 -20分保持後水冷(J4L-L γ 、J4L-H γ 、SUS329J1)及び1100 -20分保持後水冷(SUS316)の条件で固溶化熱処理を行った。 γ 相量はフィッシャー・インストルメンツ社製フェライトスコープMP30にて供試材の α 相量を任意に5ヶ所測定し平均してその値を100から差し引いたものとした。

Table3に試験片の調製条件を示す。試験片は幅20mm、

* 研究・開発センター 高合金鋼グループ

Table1. Chemical compositions of steels. /mass%

| Grade | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | N | PRE* |
|----------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| J4L-L γ | 0.03 | 0.40 | 0.78 | 0.024 | 0.001 | 6.05 | 24.84 | 2.96 | 0.151 | 37.0 |
| J4L-H γ | 0.03 | 0.40 | 0.78 | 0.023 | 0.001 | 7.08 | 24.87 | 2.99 | 0.145 | 37.1 |
| SUS329J1 | 0.01 | 0.26 | 0.78 | 0.034 | 0.003 | 5.01 | 24.93 | 1.46 | 0.136 | 31.9 |
| SUS316 | 0.05 | 0.30 | 1.21 | 0.039 | 0.002 | 11.24 | 16.66 | 2.08 | 0.041 | 24.2 |

* PRE (Pitting Resistance Equivalent number) / mass% = Cr% + 3.3Mo% + 16N%

Table2. Histories and γ contents in volume fraction of specimens.

| Grade | Material | Forging | Heat treatment | γ content* |
|----------------|-------------|--------------------------|------------------|-------------------|
| J4L-L γ | 100kg-ingot | | 1050 -20min W.Q. | 40.7% |
| J4L-H γ | 100kg-ingot | Temperature : 1150 ~ 900 | 1050 -20min W.Q. | 46.4% |
| SUS329J1 | Billet | Size : W60mm x T10mm | 1050 -20min W.Q. | 34.9% |
| SUS316 | Billet | | 1100 -20min W.Q. | 100% |

* Measured by ferrite scope MP30 of Fisher Instruments Co., Ltd. / vol%

Table3. Preparation of specimens.

| Procedure | | | | Dimension / mm |
|-----------|----------|-------------------|--------------------------------|------------------|
| Cutting | Grinding | Polishing to #600 | Ultrasonic cleaning in acetone | W20 x L30 x T3.5 |
| | | Drying | Leaving for 24h in the air | |

Table4. Pitting corrosion test conditions.

| Item | Condition |
|-------------|---|
| Method | JIS G 0578 (Method of ferric chloride tests for stainless steels) |
| Temperature | 65 \pm 1 |
| Time | 24 h |

長さ30mm，厚さ3.5mmとし，供試材を切削・研削し，耐水研磨紙600番まで研磨後，超音波脱脂洗浄（アセトン中）・乾燥して調製した。試験片は研磨後に実試験片寸法を測定し，脱脂・乾燥の後24h大気中で保持した後に試験に供した。

2・2 孔食試験

Table4に孔食試験条件を示す。孔食試験はJIS G 0578に規定されているステンレス鋼の塩化第二鉄腐食試験方法に準じて行った。規定されている50 \pm 1 の条件では，腐食しなかったため試験温度を65 \pm 1 とした。試験後に重量減量を求め，実試験片寸法，試験時間で除して腐食度 (g/m²・h) を求めた。

2・3 孔食試験後試験片の観察

試験片の腐食状況を調べるため，試験片から孔食が生じた部位を切断し熱硬化性樹脂に埋め込んだ試料を用いて腐食損傷部に関する横断面の観察を行った。観察用の試料は埋め込み後，耐水研磨紙を経て，1 μ mのダイヤモンドペーストまで研磨バフで研磨し，王水系腐食液（水100ml +

塩酸100ml + 硝酸10 ~ 15ml + 界面活性剤2 ~ 3ml）にてエッチングの後に光学顕微鏡400倍で観察を行った。

2・4 EPMAによる組成分析

α/γ 量比を変えたJ4L-L γ ，J4L-H γ 及びSUS329J4Lの α 相及び γ 相の組成をEPMA（島津製作所，EPMA1600）にて分析を行った。分析は定量ライン分析で，1 μ mのダイヤモンドペーストまで研磨バフで研磨後ただちに，加速電圧15kV，ビーム径1 μ m，走査速度0.2 μ m/s，分析範囲100 μ mの条件で相分配の大きなNi，Cr，Mo及びNについて定量分析を行った。Ni，Cr，Moについては大まかな精度で定量分析可能であったが，Nについては標準試料がなかったので，検出器で検出される単位時間当たりの特性X線のカウント数を求めて比較評価した。

3. 実験結果

3・1 孔食試験結果

Fig.1にPREにて整理した二相系ステンレス鋼の孔食試

験結果を示す。試験結果は文献⁵⁾で紹介されているように概ね材料組成のPREで整理できる。しかし、J4L-L γ と J4L-H γ とを注目すれば、J4L-H γ の方がPREが0.1%高いにも関わらず低い耐孔食性を示した。この結果は、例えば藤原²⁾が示した、同等のPREをもつ二相の鋼種系で、Niによる α / γ 量比の変化によって耐孔食性が顕著に変化する傾向と一致する。Fig.2に孔食試験後の試験片の外観写真を示す。PREの優劣で腐食された孔の大きさが異なり、二相系の3鋼種はオーステナイト系のSUS316に対してマクロ的なピットの中にさらに針で刺したような小さなピットが数多く認められる傾向にあった。

3・2 孔食試験後試験片の観察

Fig.3に孔食部断面のミクロ組織写真を示す。PREが同等のJ4L-L γ とJ4L-H γ は、腐食減量が異なるだけでなく優先的に腐食される相が異なっていて、J4L-L γ においては α 相が、J4L-H γ においては γ 相がそれぞれ選択腐食される傾向にあった。J4L-L γ およびJ4L-H γ に加えSUS329J1を含む二相系ステンレス鋼においては、 γ 相量が少なくなるほど γ 相に対して α 相の耐食性が劣化する

傾向を示した。また α 相・ γ 相の縞状組織において α 相あるいは γ 相の一方が優先的に腐食されている様相から、Fig.2で示した二相系の試験片に生じたピットの中にさらに小さなピットが認められたのは、 α 相あるいは γ 相の優先的な腐食によってもたらされた凸凹が原因であると考えられる。

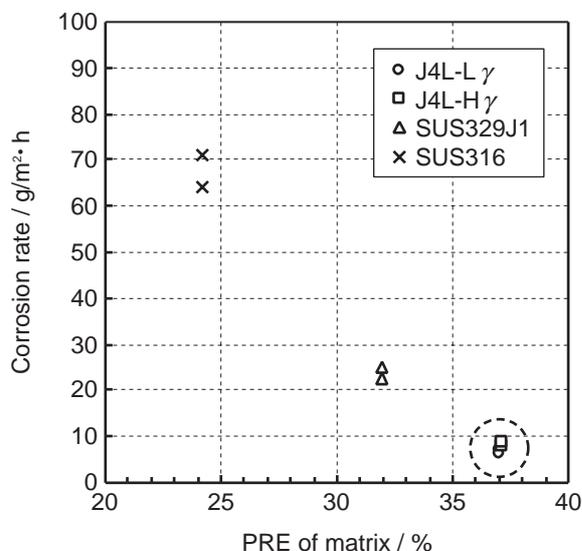
3・3 α 相及び γ 相の化学組成

Fig.4に α 相及び γ 相中の各元素含有量に及ぼす γ 相量の影響を示す。

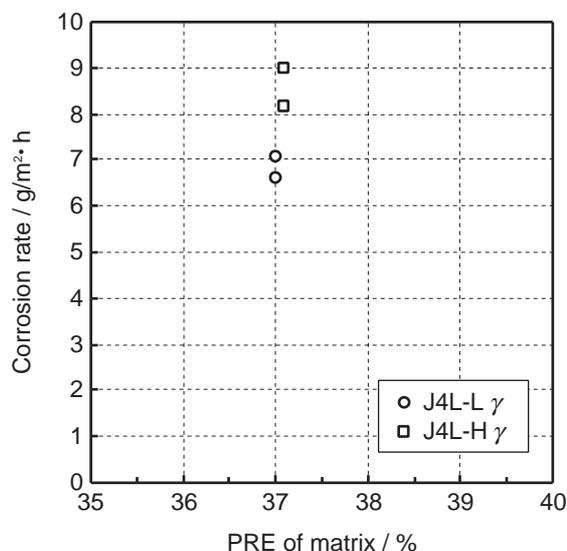
供試材のNi添加による γ 相量の増加に伴い、CrおよびMo量は $\alpha \cdot \gamma$ 両相で増加する傾向にあった。さらにCrについて、 γ 量の増加に伴う各相におけるCr量の増加の傾きは、 α 相の方が γ 相よりも大きかった。N量は γ 相量の増加に伴い、 α 相で増加する一方、 γ 相では増減が認められなかった。

したがって α / γ 量比により優先的に腐食される相が変化したのは、 γ 相量の変化にともなって γ 相、 α 相それぞれの耐孔食性が変化したために生じたものと考えられる。すなわち、Fig.3に示したように γ 相量の増加にともなっ

(1) Result of all materials



(2) Result of J4L-L γ and J4L-H γ



$$PRE \text{ (Pitting Resistance Evaluation number)} = Cr\% + 3.3Mo\% + 16N\%$$

Fig.1. Results of pitting corrosion test at 65 in accordance with JIS G 0578.

(1) J4L-L γ ($\gamma = 40.7\%$)

(2) J4L-H γ ($\gamma = 46.4\%$)

(3) SUS329J1 ($\gamma = 34.9\%$)

(4) SUS316 ($\gamma = 100\%$)

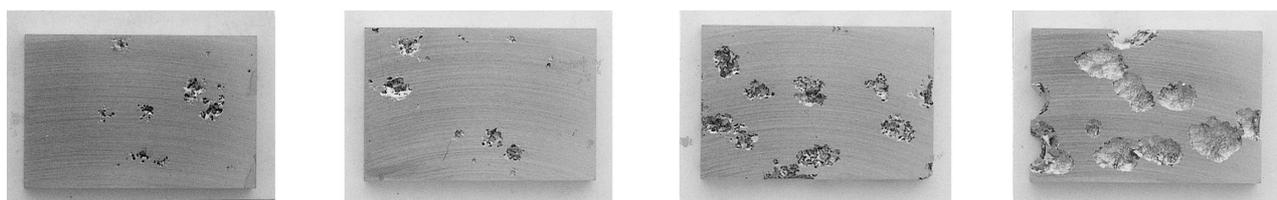
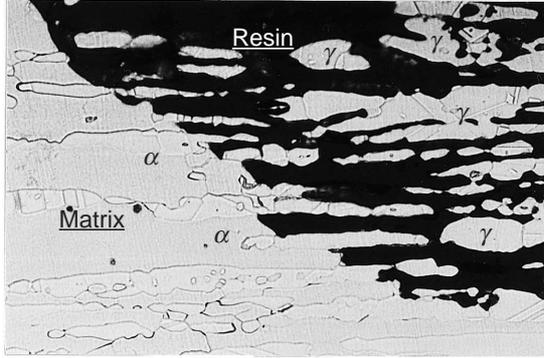
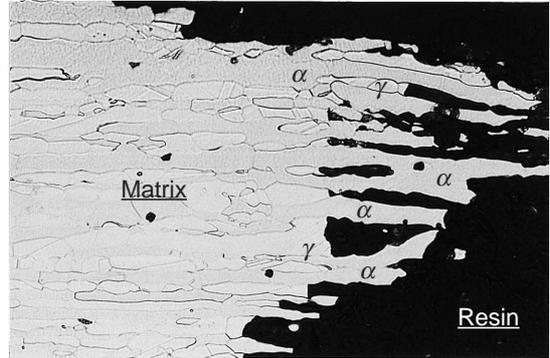


Fig.2. Appearances of specimens after pitting corrosion test.

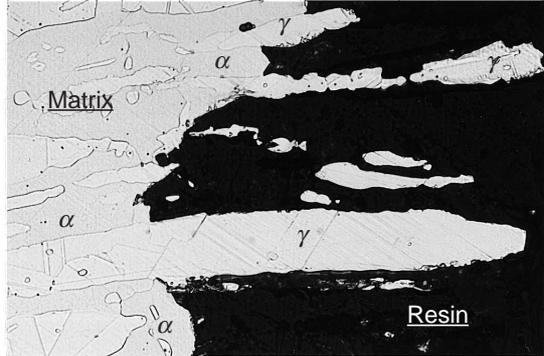
(1) J4L-L γ ($\gamma = 40.7\%$)



(2) J4L-H γ ($\gamma = 46.4\%$)



(3) SUS329J1 ($\gamma = 34.9\%$)



(4) SUS316 ($\gamma = 100\%$)

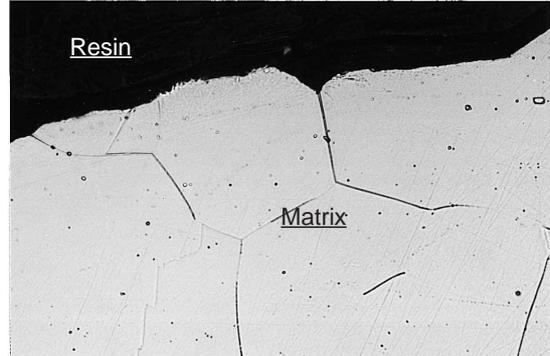
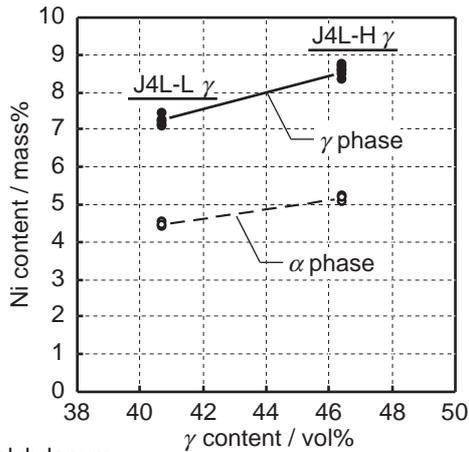


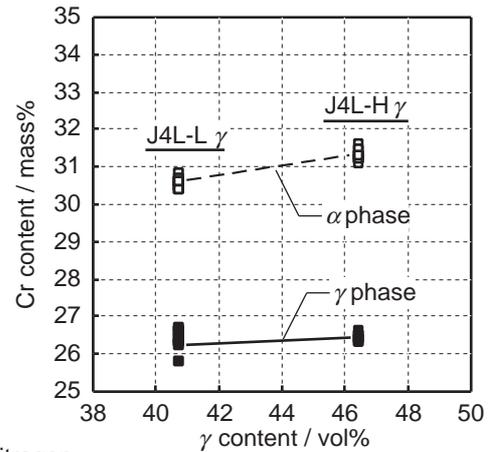
Fig.3. Effect of γ content on preferential corrosion site.

25 μ m

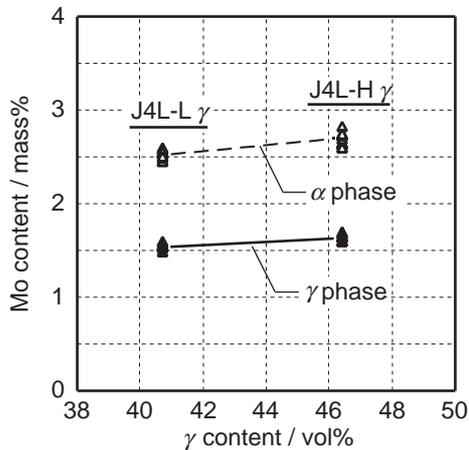
(a) Nickel



(b) Chromium



(c) Molybdenum



(d) Nitrogen

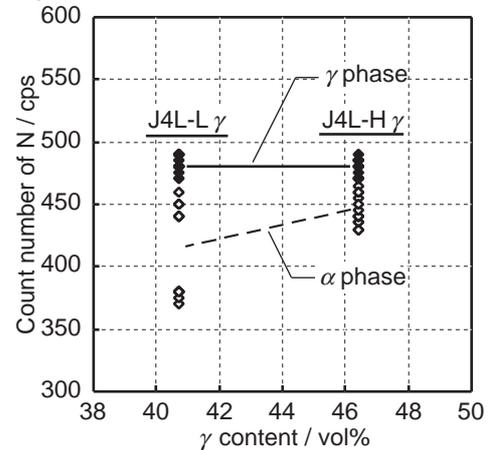


Fig.4. Microanalytical values of Ni, Cr, Mo, and N for α and γ phases in SUS329J4L steels as a function of γ content.

て γ 相が α 相よりも優先的に腐食されたことは、 γ 相量の増加によって α 相中のCrおよびNの固溶量が特に増大した結果、 α 相の耐食性が γ 相を上回り、腐食速度が γ 相よりも低下したために生じたものと考えられる。

4. 考察

二相系ステンレス鋼には、高温で安定な α 相から冷却の過程で粒界を起点として γ 相が析出し、このとき拡散速度の速いNが冷却による α 相中N溶解度の低下にともない、 α 相から γ 相へ拡散移動する性質がある⁴⁾。本章では、 γ 相量の増加によってCr, N量が α 相で特に増加し、優先的な腐食相が α 相から γ 相に変化した機構について考察する。

まず γ 相量の増加 (Niの添加) によって α および γ 相中のCr量が増加し、さらに α 相中のCr量の増加傾向が γ 相よりも大きかったことは、Fe-Cr-Ni 3元系状態図から推察できる。Fig. 5に1100におけるFe-Cr-Ni 3元系計算状態図⁶⁾を示す。Fig. 5においてat%表示でおよそ6%Ni-27%Cr-Fe bal.で表されるJ4L-L γ およびJ4L-H γ は、Niの増加に伴い $\alpha + \gamma$ の二相分離の際に α および γ 相中のCr量は増加の傾向をとり、さらにその増加傾向は γ 相よりも α 相の方が大きい。例えば6%Ni-27%Cr-Fe bal. (A点) と10%Ni-27%Cr-Fe bal. (B点) について考えると、Ni量が6%から10%に増加するにともない、二相分離した γ 相のCr量は約19%から約22%になるのに対し、 α 相のCr量は約27%から約32%に増加している。このことは3.3節 (Fig. 4) における結果と合致しており、本供試鋼においてNiの添加により α および γ 相中のCr量が増加し、さらに α 相中のCr量増加の割合が γ 相よりも大きかったことは、高温におけるそれぞれの材料中成分の活量係数変化に伴う相平衡分配現象に由来するものと推察される。

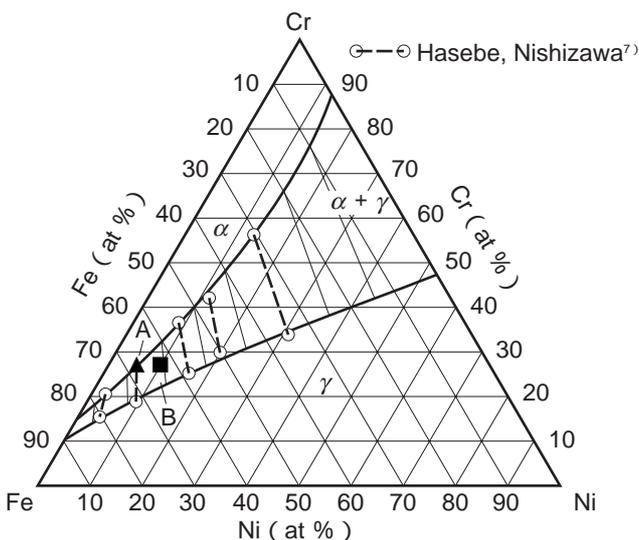


Fig. 5. Phase diagram of Fe-Cr-Ni alloy at 1100 in calculation⁶⁾

次に γ 相量の増加による α 相中のN量の増加ならびに γ 相中のN量の減少について考察する。本章冒頭で述べたように、 γ 相中のN固溶量は α 相のN溶解度に深く関わっているので、 α 相のN溶解度に着目して考察した。

今回の成分に近いFe-Cr-Ni-Nの4元系状態図⁸⁾ (Fig. 6) によると、 α 相へのN溶解度はマトリクス中のNi量及びCr量に依存し、 α 相中のN溶解度はNi量の増加にともない減少し、一方Cr量の増加にともない増大する。そこで今回行ったEPMA分析結果を用いて α 相のN固溶量に対しどの元素が強く影響を及ぼしているか検討した。

Fig. 7に α 相中のN量に及ぼす α 相中のNi, Cr, Mo量の影響を示す。Ni, Cr, Moの内、 α 相中へのN固溶量の変化に対して、Cr含有量が最も強い相関を示していた。この傾向はCr量の増加に対し α 相中のN溶解度が増大するというFig. 6の状態図が示している傾向とも合致している。一方、NiはJ4L-L γ およびJ4L-H γ においてN固溶量と関係があるが見えるものの、この傾向は状態図が示す傾向に合致していない。したがって本系においては、 α 相中のN溶解度に対して α 相のCr量が大きな影響を及ぼしているものとみられる。

すなわち、 γ 相量の増加 (Niの添加) によって優先的な腐食相が α 相から γ 相に変化したのは、Niの添加により α 相中のCr量が特に増加し、さらにその影響で α 相中のN溶解度が著しく増加したことによって α 相の耐孔食性が γ 相を上回り、腐食速度が γ 相よりも低下したために生じたものと考えられる。

5. 結言

SUS329J1およびNiにより α / γ 量比を変化させた SUS329J4Lについて、孔食試験および二相の組成分析を

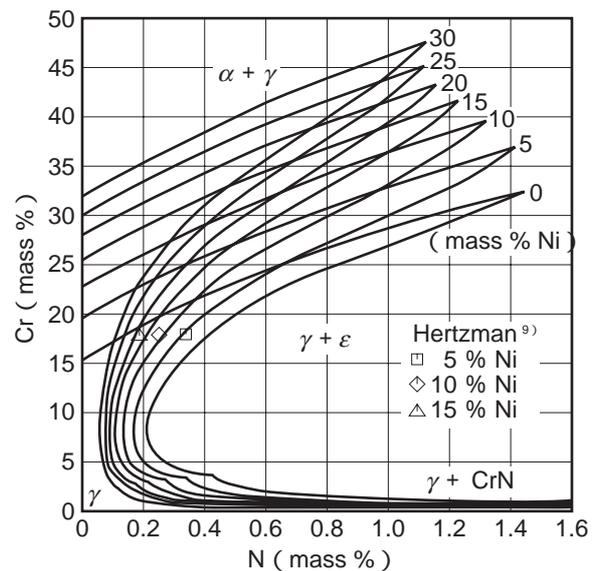
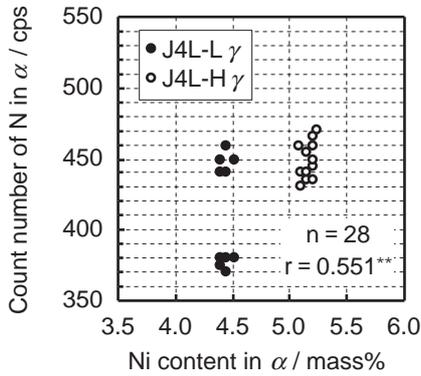


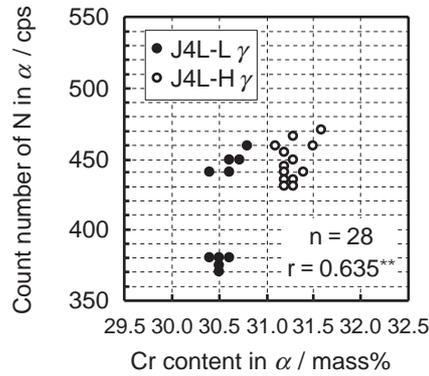
Fig. 6. Phase diagram of Fe-Cr-Ni-N alloy at 1000 in calculation⁸⁾

(1) J4L-L γ and J4L-H γ

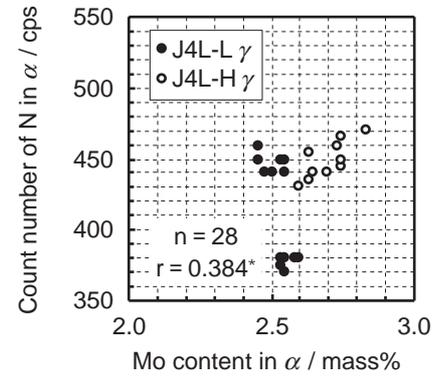
(a) Nickel



(b) Chromium

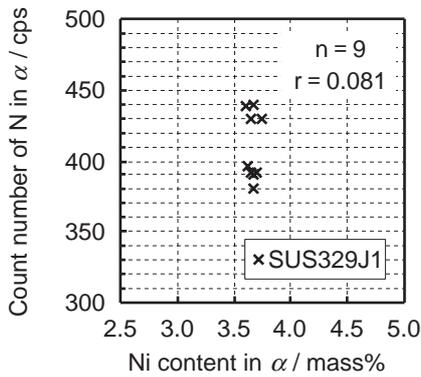


(c) Molybdenum

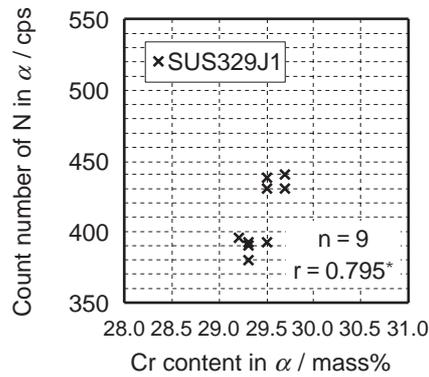


(2) SUS329J1

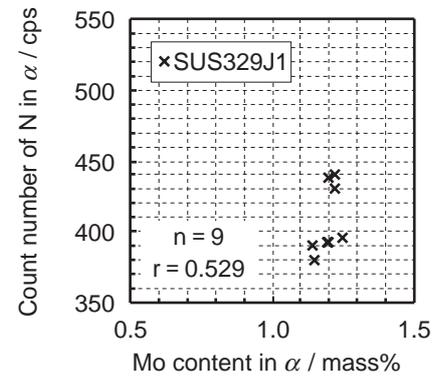
(a) Nickel



(b) Chromium



(c) Molybdenum



** : Correlation with 99% reliance, * : Correlation with 95% reliance No superscript : No correlation

Fig.7. Effect of Ni, Cr and Mo contents on count number of N in ferrite phase of duplex stainless steels.

行った結果、以下の事柄が明らかとなった。

- (1) 二相系ステンレスの耐孔食性は α / γ 量比 (Niの添加) により変化する。
- (2) α / γ 量比によって耐孔食性ならびに優先的に腐食される相が変化する現象は、 α / γ 量比による α, γ 各相のCr, N固溶量の変化によって生じる。
- (3) γ 相量の増加 (Niの添加) によって優先的な腐食相が α 相から γ 相に変化したのは、Niの添加により α 相中のCr量が特に増加し、さらにその影響で α 相中のN溶解度が著しく増加したことによって α 相の耐孔食性が γ 相を上回り、腐食速度が γ 相よりも低下したために生じたものと考えられる。

文 献

- 1) 原 基, 品田 豊, 木村豪志, 橋浦広吉: 防食技術, 36 (1987), 650.
- 2) 藤原最仁, 佐藤昌男, 津田正臣: 鉄と鋼, 73 (1987), A91.
- 3) 橋爪修司, 千野 淳, 酒井潤一, 松島 巖: 鉄と鋼, 73 (1987), A95.

- 4) 二相ステンレス鋼の上手な使い方, 社団法人日本材料学会腐食防食部門委員会編, 京都 (1999), 14.
- 5) 例えば工藤勉夫, 東 茂樹: 日本材料学会腐食防食部門委員会第177回例会資料, No.177, 34 (1997), 11.
- 6) Y.-Y. Chuang and Y.A. Chang: Metall. Trans. A, 18A (1987), 733.
- 7) M. Hasebe, T. Nishizawa: National Bureau of Standards, SP496, Proceedings of Workshop, NBS, (1977) Jan. 10-12, 911.
- 8) K. Frisk: Z. Metallkd., 82 (1991), 108.
- 9) S. Hertzman: Metall. Trans. A, 18A (1987), 1767.

著者



庄 篤史