

大阪大学

黒田 敏雄

大阪大学

池内 建二

大阪大学[院]

○中出 且之

1. 緒 言

二相ステンレス鋼はフェライト(α)相とオーステナイト相(γ)からなっており、フェライト(α)相のもつ耐孔食性とオーステナイト相のもつ靱性、延性を併せもっている。そしてスーパー二相ステンレス鋼 (super duplex) においてはCr, Moの含有量が多いために耐孔食性が非常に優れており(1)式に示す耐孔食性指数(PRE)が40以上となっている。

$$\text{PRE} = \text{wt}\% \text{Cr} + 3.3 (\text{wt}\% \text{Mo}) + 16 (\text{wt}\% \text{N}) \quad (1)$$

これは FeCl_3 中で孔食の発生する温度が 80°C 付近になっており Cr, Mo, N の含有量が多いほど値は高くなる。しかし二相ステンレス鋼はフェライト相を含むために $923\text{K} \sim 1223\text{K}$ の高温域では Fe-Cr-Mo の金属間化合物である σ 相が析出して靱性、耐食性の劣化する。スーパー二相ステンレス鋼においてはCr, Moの含有量が多いために σ 相が非常に短時間で析出することが予想される。そこで本研究では type super の 25%Cr-7%Ni-3%Mo と 22%Cr-5%Ni-3%Mo のそれぞれの二相ステンレス鋼の TTP diagram を構築することにより σ 相の析出機構を調べることにした。

2. 実験方法

本研究では Table1 に示す 4 種類の二相ステンレス鋼を用いた。組織の現出には $10\text{kmol}/\text{m}^3$ の KOH 溶液で電解腐食を行った。この腐食により σ 相は茶褐色に、 α 相は青色に、 γ 相は白色に着色される(白黒写真では σ 相は黒色に、 α 相は灰色に、 γ 相は白色に着色される)。500 倍の光学顕微鏡により茶褐色の σ 相を観察し、各 30 視野の写真をもとに画像処理により σ 相の面積率および体積率を求めた。そしてフェライトスコープによりフェライト相の体積率を求めて α 、 γ 、 σ 相の相比率の測定結果より σ 相の TTP diagram を作成した。TTP diagram は σ 相の面積率 0.1% を基準に作製した。

Table1 Chemical composition of base metals

Grade	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Cu	W
DP3	0.023	0.52	0.89	0.025	0.001	7.22	25.26	3.15	0.16	0.44	0.30
DP8	0.022	0.48	1.51	0.024	0.001	6.07	21.93	3.08	0.17	0.10	—
SAF2507	0.014	0.30	0.91	0.017	0.0005	6.65	25.43	3.78	0.27	0.09	—
SAF2205	0.018	0.44	0.90	0.018	0.001	5.91	22.77	3.25	0.154	—	—

3. 実験結果

σ 相の析出開始に関する情報を得るために TTP diagram を作成した。Fig.1 に SUS329J4L(DP3) 二相ステンレス鋼の TTP diagram を示す。 1123K , 0.06ks 付近にノーズが存在し、組織的には α/γ 界面から α 相側にわずかな σ 相が観察された。そしてさらに再加熱を行うと $1023\text{K} \sim 1223\text{K}$ いずれの温度においても σ 相の析出とともに二次オーステナイト相 (γ^* 相) の形成が常に見られた。Cr, Mo 濃度の高い σ 相が α/γ 界面から析出すると周囲の α 相は必然的に Cr, Mo 濃度が少なくなる。そのため α 相において γ 相の組成に近くなり α 相から γ 相への変態が起こる。そのために γ^* 相は常に σ 相に隣接して観察されていた。

凝固点直下においてフェライト単相で凝固する二相ステンレス鋼は低温になるほど γ 相が安定な組織である。そのために再加熱により過飽和にNiやN等のオーステナイト生成元素を含有しているために α 相から σ 相だけでなく γ 相が形成されることになる。フェライト相中の Cr, Mo の拡散距離を考えると 1123K では $20\mu\text{m}$ 程度拡散できる。(フェライト相の幅 (オーステナイト相の距離) は $20\mu\text{m}$ 以下)。そのうえ Cr, Mo 等のフェライト生成元素は $1323\text{K} \sim 1423\text{K}$ の温度での溶体化処理によりフェライト相中に多く分配され、濃度がオーステナイト相中よりも高くなっていることから容易に α/γ 界面に Cr, Mo 等の σ 相生成元素が濃化して σ 相が析出してくるものと考えられる。

Fig.2 に SUS329J3L(DP8) 二相ステンレス鋼の TTP diagram を示す。 1123K , 0.3ks 付近にノーズが存在し、Cr, Mo 含有量の多い DP3 よりも長時間側にノーズが移動した。組織的には DP3 二相ステンレス鋼と同様に α/γ 界面から α 相側に σ 相が観察された。TTP diagram のノーズの位置は Cr, Mo 量が大きな Factor となっていることがわかる。 1023K および 1123K で再加熱を行うと DP3 base metal の場合と同様に σ 相の析出だけでなく γ^* 相の形成が観察された。析出量は σ 相、 γ^* 相ともに DP3 よりも少なかった。

一方 1223K で長時間再加熱を行うと粗大な σ 相のみが観察され、 γ^* 相の形成は認められなかった。前にも述べたようにこの種の二相ステンレス鋼はオーステナイト相が低温で安定な組織であるため 1223K においては γ^* 相の形成は見られなく α 相と σ

相のみの組織であった。

Fig.3 に SAF2507 二相ステンレス鋼の TTP diagram を示す。DP3 同様 1123K, 0.06ks 付近にノーズが存在し、組織的には α/γ 界面から α 相側に σ 相が観察された。長時間再加熱を行うと DP3 同様いずれの温度においても α 相から σ 相と γ^* 相が観察された。 σ 相、 γ^* 相ともに温度が低くなるほど微細になっていた。SAF2507 は耐孔食性を向上させるために窒素の含有量が DP3 と比べて多くなっている。侵入型元素である窒素はオーステナイト生成能が強い元素でありフェライト相中でかなり速く拡散するために γ^* 相の形成に大きく寄与しているものと考えられる。DP3 においては Cu, W が添加されている。これらの元素は耐孔食性を良好にさせオーステナイト相を安定にする作用があるために二次オーステナイト相がいずれの再加熱温度においても形成されていることにも寄与していると考えられる。そして特にオーステナイト形成能の高い Cu はオーステナイト相形成の核になっていると考えられ一次オーステナイトだけでなく二次オーステナイト相の形成、微細化に大きく寄与している。Fig.4 に SAF2205 の TTP diagram を示す。

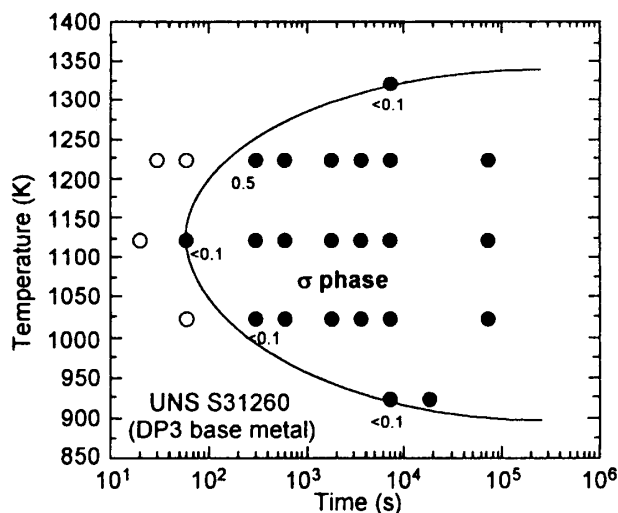


Fig.1 TTP diagram of σ phase for DP3 base metal

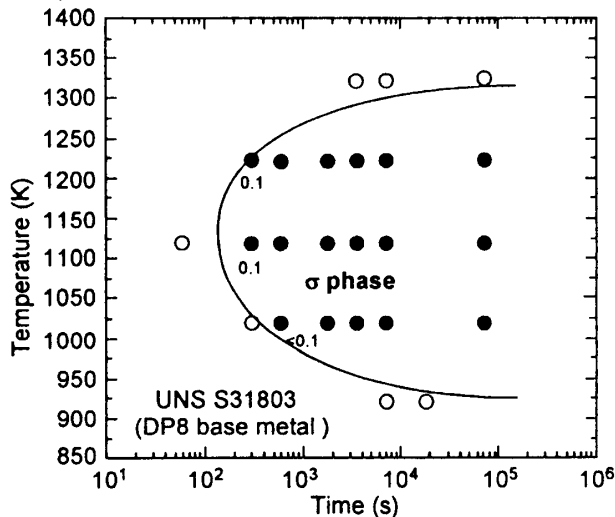


Fig.2 TTP diagram of σ phase for DP8 base metal

1123K, 0.3ks 付近にノーズが存在し、Cr, Mo 含有量の多い SAF2507 よりも長時間側にノーズが移動した。組織的には SAF2507 と同様に α/γ 界面から α 相側に σ 相が観察された。1023K および 1123K で再加熱を行うと SAF2507 の場合と同様に σ 相の析出だけでなく γ^* 相の形成が観察され、析出量は σ 相、 γ^* 相ともに SAF2507 よりも少なかった。

4. 結 論

本研究では二種類の二相ステンレス鋼 σ 相の析出機構を調べた。

- (1) TTP diagram のノーズの位置は Cr, Mo 量の多い DP3, SAF2507 の方が短時間側に存在し、 σ 相はいずれの材料においても α/γ 界面から α 相側に析出するのが観察された。
- (2) 長時間再加熱を行うと super duplex の DP3, SAF2507 では σ 相析出とともに γ^* 相の形成が多く確認された。しかし DP8, SAF2205 においては必ずしも同様の現象が見られることはなく、再加熱温度の中でも比較的高温の 1223K においては低温で安定な γ^* 相が見られることはなく粗大な σ 相のみが観察される結果となった。

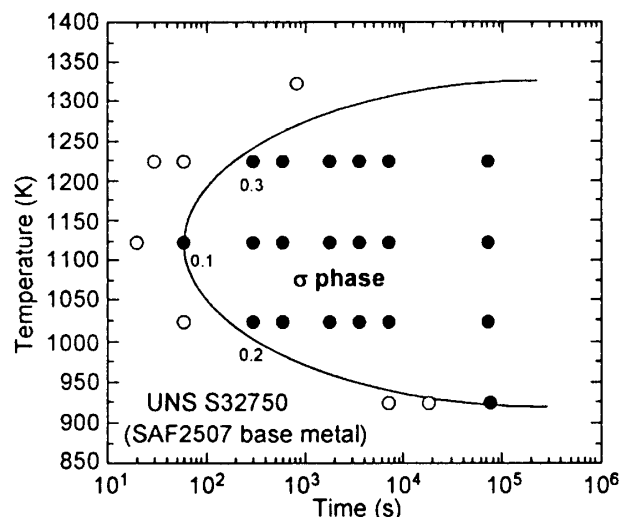


Fig.3 TTP diagram of σ phase for SAF2507 base metal

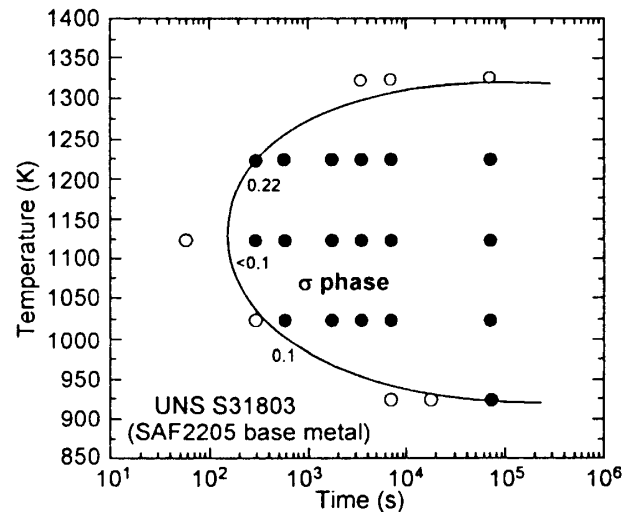


Fig.4 TTP diagram of σ phase for SAF2205 base metal