

るため底部に何らかの欠陥もしくは腐食の生ずる場合が考えられたので、両側面は衝撃試験前に、またノッチ底部の断面は試験後に検鏡を行なったが、それらの欠陥は認められなかった。

顕微鏡組織写真の試験前後の比較例を Photo. 2 に示した。これは素材と R.G. ラインに 4 年間挿入した試料を対比したもので、たとえば軟鋼では 4 年間の曝露によりほぼ全域にわたって粗大化したパーライトが観察され、 $1\frac{1}{4}\text{Cr}-1/2\text{Mo}$  鋼溶着金属では炭化物が分解して均一に分布している。また  $1\frac{1}{4}\text{Cr}-1/2\text{Mo}$  鋼の表面付近には粒界に沿う脱炭層が認められた。光学顕微鏡では、とくに著しい変化は認めないが、伸びや衝撃試験の結果からみてもすでに顕微鏡組織に現われない脆化は進んでいると思われる。しかし電子顕微鏡によっても何れの試験片でも炭化物などの形状変化のほかには、溶接熱影響部にも fussuring あるいはクラックなどの欠陥は未だに検出されていない。

### (3) 脱水素焼鈍処理による変化

以上の各試片の衝撃試験に現われた著しい脆化は、当然雰囲気中の水素の作用に基づくものであるが、いわゆる拡散水素による脆性ならば低温の脱水素処理で回復するはずである。この点を明らかにするため数種の試験片について低温脱水素焼鈍を行なった。その一例として 4 年目の軟鋼と  $1\frac{1}{4}\text{Cr}-1/2\text{Mo}$  鋼の衝撃試験片を  $350^\circ\text{C} \times 10\text{hr}$ 、真空 ( $10^{-4}\text{mmHg}$ ) 焼鈍し、その衝撃吸収エネルギーを比較したが回復はみられなかった。さらに、組織にも変化をおよぼす  $600^\circ\text{C} \times 3\text{hr}$  の高温脱水素焼鈍 ( $10^{-3}\text{mmHg}$ ) でも回復現象は認められなかった。このことから本試験の脆化は非可逆的な脆化もしくは欠陥を生じたためのものであることが推定された。

### 4. 総 括

中高温・中高压の石油精製装置の水素脆化に関し、わが国で最初のプラント試験を実施した。その結果を総括すれば、

(1) このようなプラント試験により、脆化を拡大しかつ容易に脆化の程度を知ることができる。

(2) Nelson curve に示された安全範囲でも、すでに脆化は進行していると考えられ、とくに鋼種間の差は小さい。

(3) オーステナイト系の 18-8 鋼でも水素による脆化が認められた。

(4) Fussuring やクラックの存在は明らかでないが、脱水素処理の結果よりこの脆化現象の機構は  $\text{H}_2$  attack によるものと推論した。

### 文 献

- 1) 長谷川ほか: 鉄と鋼, 46 (1960) 10, p. 1349

## (182) 低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食性に関する考察

(各種腐食試験法における化学成分および熱処理条件の耐食性におよぼす影響—II)

神戸製鋼所, 長府北工場

工博 高橋孝吉・大西忠利

松本 毅・○浜田汎史・大城毅彦

### A Study on the Intercrystalline Corrosion Properties of Low Carbon Austenitic Stainless Steel.

(Effect of chemical composition and heat treatment condition on corrosion-resisting properties in the several corrosion-testing methods—II)

Dr. Kōkichi TAKAHASHI, Tadatoshi ŌNISHI,  
Tsuyoshi MATSUMOTO, Hirofumi HAMADA  
and Takehiko ŌSHIRO.

### 1. 緒 言

著者らは前報において、304 L 型低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の耐粒界腐食性におよぼす化学成分および固溶化処理条件の影響について、65% 沸騰硝酸試験を適用して検討し、化学成分および固溶化処理条件の適正な調整により十分良好な耐食性を得ることが可能である点につき報告した。

本報においてはさらに、Ti, Nb 入りオーステナイト系ステンレス鋼を比較対象材として各種試験法 (ASTM 硫酸-硫酸銅試験, 同類似試験, 65% 沸騰硝酸試験) における化学成分および熱処理条件の耐食性におよぼす影響について検討して結果を報告する。

### 2. 供試材および試験方法

供試材は、10 t 塩基性電弧炉にて 3 t 鋼塊を溶製し、160 mm  $\phi$  の押出用丸鋼片に圧延した後 Uging séjournet 熱間押出法によつて 40 mm O.D.  $\times$  6.0 mm t 継目無鋼管を得、37 mm O.D.  $\times$  3.5 mm t に冷伸したものを使用した。

供試鋼種としては、TP 304 L については BINDER らの実験式<sup>1)</sup>においてその免疫性の異なる 5 種類を、TP 321 については Ti/C の異なる 3 種類を、また TP347 については Nb/C の異なる 2 種類の鋼種を採用した。

供試材の化学成分を Table 1 に示す。

冷伸材より弧状試験片を切出し、(A), (B) 試験用としては弧状のまま脱脂洗浄し、また (C) 試験用として弧状試験片を冷間で扁平した後、機械加工により約 34 mm  $\times$  20 mm  $\times$  2.5 mm t に仕上げた後脱脂洗浄し、実験用電気炉にて  $950\sim 1200^\circ\text{C}/30\text{min W.Q.}$  (安定化処理  $800^\circ\text{C}/1\text{hr A.C.}$ ) 処理後、(A) 試験用には  $560^\circ\text{C}/48\text{hr A.C.}$  また (B), (C), 試験用には  $677^\circ\text{C}/1\text{hr A.C.}$  鋭敏化処理を施し、あらかじめ 60 grit の grinder で表面スケールを除去した後 60, 80, 120 grit の研磨紙で順々に研磨したものを (A), (B), (C) 3 種類の腐食試験に供した。

Table 2 に試料に対する熱処理条件および適用試験法の内容を、また、Table 3 に試験法内容を示す。

Table 1. Chemical composition of test specimen.

Material	Steel No.	Immunity (A)*1 Ti/C, Nb/C	Chemical composition (%)							
			C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Others
TP304L	Steel A	Immunity (A)= 106.5	0.014	1.66	0.46	0.011	0.017	10.93	19.86	
	Steel B	76.1	0.015	1.70	0.42	0.012	0.015	10.94	18.83	
	Steel C	63.0	0.019	1.70	0.38	0.012	0.015	10.29	19.86	
	Steel D	48.8	0.019	1.68	0.37	0.013	0.015	10.63	19.09	
	Steel E	22.6	0.020	1.69	0.46	0.023	0.005	12.06	18.88	
	ASTM A312 TP 304L		0.035 Max.	2.00 Max.	0.75 Max.	0.040 Max.	0.030 Max.	8.00 ~13.00	18.00 ~20.00	
TP321	Steel F	Ti/C= 5.6	0.061	1.07	0.17	0.026	0.008	10.54	17.42	Ti 0.34
	Steel G	10.2	0.059	1.44	0.42	0.023	0.008	10.33	17.30	0.60
	Steel H	16.0	0.042	1.40	0.35	0.021	0.007	10.40	17.55	0.67
		ASTM A312 TP 321		0.08 Max.	2.00 Max.	0.75 Max.	0.040 Max.	0.030 Max.	9.00 ~13.00	17.00 ~20.00
TP347	Steel I	Nb/C= 12.3	0.051	1.75	0.22	0.023	0.008	11.99	17.47	Nb 0.63
	Steel J	15.7	0.052	1.64	0.49	0.019	0.006	12.00	18.06	0.82
		ASTM A 312 TP 347		0.08 Max.	2.00 Max.	0.75 Max.	0.040 Max.	0.030 Max.	9.00 ~13.00	17.00 ~20.00

\*1 Formula for immunity (A) (by BINDAR, BROWN and FRANKS)  
 $6.18(C\%)^{-0.83} + 13.8(Cr\%) - 10(Ni\%) - 276 = A$  equation (1)  
 where: C 0.015~0.050%, Cr 16~25%, Ni 7~25%

Table 2. Heat treatment condition of test specimen.

Material	Steel No.	Heat treatment conditions							
		950°C /30 min W.Q.	1000°C /30 min W.Q.	1050°C /30 min W.Q.	1100°C /30 min W.Q.	1150°C /30 min W.Q.	1200°C /30 min W.Q.	1050°C /30 min W.Q. →800°C /3 0 min A.C.	" →800°C 1/hr A.C.
TP304L	Steel A		○ □		○ □	○ □	○ □		
	" B		○ □		○ △ □	○ □	○ □		
	" C		○ □		○ □	○ □	○ □		
	" D		○ □		○ △ □	○ □	○ □		
	" E		○ □		○ △ □	○ □	○ □		
TP321	Steel F	○ □	○ □	○ □	○ □		○ □	○ □	○ □
	" G	○ □	○ □	○ □	○ △ □		○ □	○ □	○ □
	" H	○ □	○ □	○ □	○ □		○ □	○ □	○ □
TP347	Steel I		○ □		○ △ ○		○ □		
	" J		○ □		○ ○		○ □		

- (A) Modified copper sulphate, acidified, test.
- △ (B) ASTM copper sulphate, acidified, test.
- (C) 65% Boiling nitric acid test.

3. 試験結果

3.1 腐食試験結果評価基準

Copper Sulphate, Acidified, Test である (A), (B) 試験法の評価基準としては、曲げ加工後の表面状況を10倍の拡大鏡によつて 10 grades に分け、grade 1, 2 までのものを合格 (断面 crack 深さとしては 0.020

mm Max.) 3 以降を不合格と評価した。

また、65%沸騰硝酸試験である (C) 試験法の評価基準としては、5 周期の平均侵食度が 0.0020 ipm までであれば合格、超えた場合不合格と評価した。

Photo. 1 に評価程度 1~3 の外観拡大状況およびそれに対応する断面顕微鏡組織を示す。

Table 3. Corrosion-testing methods.

Content	(A) Modified copper sulphate, acidified, test	(B) ASTM copper sulphate acidified, test	(C) 65% Boiling nitric acid test
1. Preparation of test solution	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O 10g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (S.P. 1·84) 10ml Distilled water 90ml	[CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O 100g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (S.P. 1·84) 100ml → 1000ml with distilled water	[HNO <sub>3</sub> (S.P. 1·42) Distilled water → 65±0·2% HNO <sub>3</sub> Solution by weight
2. Volume of solution	30ml/in <sup>2</sup> of sample surface area, min	50 ml/in <sup>2</sup> of sample surface area, min	12·5ml/in <sup>2</sup> of sample surface area, min
3. Sensitizing treatment	560°C/48hr A.C.	677°C/1hr A.C.	677°C/1hr A.C.
4. Boiling time	96 hr	72 hr	5 periods of 48hr
5. Bending	Outside surface: flatten to 4×t Inside surface: reverse bend around at dia pin	Bend through 180deg and over diameter equal to wall thickness	—
6. Evaluation	① No visual crack ② 0·0254mm depth max. at×100 micro due to intergranular attack	No crack due to intergranular attack	Average corrosion rate not exceed 0·0020 ipm

Table 4. Relation between the corrosion-resisting property in (A) ASTM copper sulphate, acidified test and in (C) 65% boiling nitric acid test.

Material	Steel No.	Immunity (A) Ti/C Nb/C	Heat treatment (+560°C/48hr A.C. for (A) +677°C/1hr A.C. for (C))														
			950°C/ 30 min W.Q.	1000°C/ 30 min W.Q.	1050°C/ 30 min W.Q.	1100°C/ 30 min W.Q.	1150°C/ 30 min W.Q.	1200°C/ 30 min W.Q.	1050°C/ 30 min W.Q. → 800°C/30 min W.Q.	1050°C/ 30 min W.Q. → 800°C/ 1hr A.C.							
TP 304L	Steel A	Immunity (A)= 106·5		1~2 0·00057 1	*1*2 ○ *3*4 ○		1 ○	1~2 ○	1~2 ○								
	Steel B	76·1		0·00057 1	○		0·00047 1	○	0·00046 1	○	0·00046 1	○					
	Steel C	63·0		0·00046 1~3	○ △		0·00040 1~2	○	0·00040 1~2	○	0·00039 1~2	○					
	Steel D	48·8		0·00060 1~6	○ ×		0·00049 1~4	○ ×	0·00046 1~4	○ ×	0·00046 2~4	○ ×					
	Steel E	22·6		0·00190 3~5	○ ×		0·00082 3~4	○ ×	0·00059 2~5	○ ×	0·00053 2~5	○ ×					
TP 321	Steel F	Ti/C= 5·6	3 0·00567	×	4~8 0·00948	×	8~10 0·02087	×	6~10 0·04176	×		9~10 0·04077	×	3~4 0·02140	×	2~3 0·01834	×
	Steel G	10·2	1 0·00203	○	1 0·00268	○	1 0·02804	○	1 0·05643	○		4~6 0·12776	×	1 0·01792	○	1 0·01140	○
	Steel H	16·0	1 0·00146	○	1 0·02150	○	1 0·04148	○	1 0·05830	○		2~3 0·09946	△	1 0·04187	○	1 0·03659	○
TP 347	Steel I	Nb/C= 12·3	0·00107	○	1 0·00110	○		1 0·00227	○			1 0·00268	○				
	Steel J	15·7	0·00129	○	1 0·00130	○		1 0·00225	○			1 0·00233	○				

in (A) ASTM copper sulphate, acidified, test

(\*1 Evaluation standard grade No.

(\*2 Evaluation ○: good, △: rather good, ×: not-good

in 65% Boiling nitric acid test

(\*3 Average value through 5 periods of corrosion rate

(\*4 Evaluation for 0·0020 ipm max. ○: good, ×: not-good

Table 5. Relation between the corrosion-resisting property in (A) and in (B) or in (C)

Test method	Material	Steel No.	Immunity (A) Ti/C Nb/C	Heat treatment condition			
				1100°C/30 min W.Q. →677°C/1hr A.C.		1100°C/30 min W.Q. →560°C/48hr A.C.	
				Inside	Outside	Inside	outside
(A) Modified ASTM copper sulphate acidified test	TP304L	Steel B	Immunity (A) = 76.1	(Reference)			
	"	" D	48.8	*1	*2		
	"	" E	22.6	1	○	1	○
	TP 321	" G	Ti/C = 10.2	1	○	1	○
	TP 347	" J	Nb/C = 15.7	1	○	1	○
(B) ASTM copper sulphate acidified test	TP 304 L	Steel B	Immunity (A) = 76.1	(Reference)			
	"	" D	48.8	1	○	1	○
	"	" E	22.6	1	○	1	○
	TP 321	" G	Ti/C = 10.2	1	○	1	○
	TP 347	" J	Nb/C = 15.7	1	○	1	○
(C) 65% Boiling nitric acid test	TP 304 L	Steel B	Immunity (A) = 76.1	(Reference)			
	"	" D	48.8	*3		*4	
	"	" E	22.6	0.00047 (ipm)	○	0.00055 (ipm)	○
	TP 321	" G	Ti/C = 10.2	0.00051	○	0.00270	○
	TP 347	" J	Nb/C = 15.7	0.00078	○	0.07053	○

\*1 Evaluation standard grade No.  
 \*2 Evaluation ○: good, ×: not-good  
 \*3 Average value through 5 periods of corrosion rate  
 \*4 Evaluation for 0.0020 ipm max. ○: good, ×: not-good.



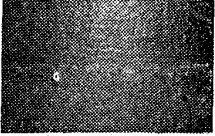

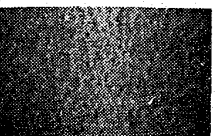

Evaluation standard grade No.	Appearance	Micro-structure x100	Depth of the deepest crack (mm)
1			0
2			0.020
3			0.040

Photo. 1. Appearances and micro-structures of evaluation standard, grade 1, 2 & 3. (2/5)

3.2 腐食試験結果

試験結果を Table 4 および 5 に示す。

3.2.1 (A) ASTM 硫酸-硫酸銅, 類似試験に対する耐食性

i) TP 304 L については, 実験式による免疫度が 63.0 以上の場合十分良好な結果を示し, これより低くなつた場合著しく耐食性が低下する。また, その耐食性の程度は固溶化処理温度によつてほとんど差がない。

ii) TP 321 については, Ti/C の値が 10.2 以上で固溶化処理温度が 950°C ~ 1100°C / 30 min W.Q. の場合十分良好な耐食性を示し, これより Ti/C の値が低くなつた場合固溶化処理温度のいかにかわらず極端に耐食性が低下する。また Ti/C の値が 10.2 以上でも 1200°C / 30 min W.Q. の場合非常に耐食性が悪くなり, 一方, 安定化熱処理は耐食性を向上させる上に有効である。

iii) TP 347 については, Nb/C の値が 12.3, 15.7 いずれの場合も 1000 ~ 1200°C / 30 min W.Q. の固溶化処理条件のもとで十分良好な耐食性を示した。

3.2.2 (C) 65% 沸騰硝酸試験に対する耐食性

i) TP 304 L については, 実験式による免疫度が 22.6 以上の場合 1000 ~ 1200°C / 30 min W.Q. 範囲の固溶化処理条件において十分良好な結果を示し,

固溶化温度が高くなるにつれ侵食度は減少するが免疫度48・8以上では免疫度の値による差は認められない。

ii) TP 321 については  $Ti/C=10\cdot2$ ,  $16\cdot0$  で  $950^{\circ}C/30\text{ min W.Q.}$  条件の場合にのみ辛うじて合格し, 他は著しく悪い結果を示した。また, その程度は  $Ti/C$  の値, 熱処理条件により一定の傾向は認められない。

iii) TP 347 については,  $Nb/C=12\cdot3$ ,  $15\cdot7$  で  $950^{\circ}C\sim1000^{\circ}C/30\text{ min W.Q.}$  条件の場合良好な結果を示し, 他の場合不合格であった。

TP347 は TP321 より耐食性は非常に良好であり, また両鋼種とも, 固溶化処理温度が低い方がその耐食性がよい。

3・2・3 (B) ASTM 硫酸-硫酸銅試験に対する耐食性

i) TP304L については, 免疫度  $22\cdot6\sim76\cdot1$ ,  $1100^{\circ}C/30\text{ min W.Q.}$  の条件で十分良好な結果を示した。

ii) TP321 については,  $Ti/C=10\cdot2$ ,  $1100^{\circ}C/30\text{ min W.Q.}$  の条件で十分良好な結果を示した。

iii) TP347 については  $Nb/C=15\cdot7$ ,  $1100^{\circ}C/30\text{ min W.Q.}$  の条件で十分良好な結果を示した。

3・2・4 各試験における鋭敏化処理条件による耐食性の相違

$1100^{\circ}C/30\text{ min W.Q.}$  処理後  $667^{\circ}C/1\text{hr A.C.}$  と  $560^{\circ}C/48\text{hr A.C.}$  鋭敏化処理条件の差による耐食性の相違について調査した。

TP321, 347 については, 各試験いずれの場合にも耐食性の差は認められないが, TP304L については, 免疫度が  $48\cdot8$  以下の場合  $560^{\circ}C/48\text{hr A.C.}$  の方が著しく耐食性を低下させることが認められた。

なお, 400 倍顕微鏡試験結果から, 両鋭敏化処理材の間に組織的な差異を認めることはできなかつた。

Photo. 2 に顕微鏡組織を示す。

4. 結 言

以上の結果を総括すると次のごとくである。

1) TP 304L について, ASTM 硫酸-硫酸銅試験, 類似試験に対しては実験式による免疫度で  $63\cdot0$  以上で良好な結果が得られ, この場合熱処理条件はほとんど影響しない。また, 65% 沸騰硝酸試験に対しては免疫度  $22\cdot6$  以上,  $950\sim1200^{\circ}C/30\text{ min W.Q.}$  いずれの条件でも十分良好な結果を示し, この場合固溶化温度が高いほど良好である。総じて, 前者の試験の方がシビアな試験といえる。また, 各試験において, 免疫度が  $48\cdot8$  以下の場合鋭敏化処理条件が大きく影響し,  $677^{\circ}C/1\text{hr A.C.}$  より  $560^{\circ}C/48\text{hr A.C.}$  の方が著しく耐食性を低下させる。

2) TP321 について, ASTM 硫酸-硫酸銅試験, 類似試験に対しては  $Ti/C$  が  $10\cdot2$  以上でかつ  $900\sim1100^{\circ}C/30\text{ min W.Q.}$  の時良好な結果を示し, 安定化処理は有効である。また, 65%沸騰硝酸試験に対する耐粒界腐食性試験としては不適當であると考えられる。

3) TP347 について, ASTM 硫酸-硫酸銅試験, 類似試験に対しては  $Nb/C$  が  $12\cdot3$  以上,  $1000\sim1200^{\circ}C$  の範囲で十分良好な結果を示し, また, 65%沸騰硝酸試験に対しては, TP321 より良好であるが全体的によくなく, TP321 と同様な鋼種に対する耐粒界腐食性試験としては不適當であると考えられる。

Material	Steel No.	$1100^{\circ}C/30\text{ W.Q.}$ $\rightarrow 677^{\circ}C/1\text{hr A.C.}$	$1100^{\circ}C/30\text{ W.Q.}$ $\rightarrow 560^{\circ}C/48\text{hr. A.C.}$
TP304L	Steel B		
	Steel D		
	Steel E		
TP 321	Steel G		
TP 347	Steel J		

×400 (2/5)

Photo. 2. Micro-structure of test specimen after sensitizing heat treatment (10% Oxalic acid etching).

TP321, 347 とともに,  $1100^{\circ}C/30\text{ min W.Q.}$  後  $677^{\circ}C/1\text{hr A.C.}$  と  $560^{\circ}C/48\text{hr A.C.}$  の鋭敏化処理ではその耐食性に差は認められない。

文 献

- 1) W. Q. BINDER, C. M. BROWN, R. FRANKS: Trans. Amer. Soc. Metals, 41 (1949), p. 1301