

討29 ステンレス鋼の耐食性に及ぼすC, N, Sの低減効果

住友金属工業(株) 中央技術研究所 ○諸石大司 富士川尚男
藤野允克

1. 緒言

高純度鋼の精錬技術の発達には鋼材の種々の性能の改善をもたらしているが、ステンレス鋼にとってもAOD, VODなどを使用する炉外精錬技術の向上によって、殊にC, N, Sなどの不純物元素を低減することが出来るようになって、使用性能上の新しい展開をみた。その代表的な例は古くは粒界腐食に対するELCグレードステンレス鋼や新しくは高純度フェライトステンレス鋼である。高Cr-Moフェライトステンレス鋼は極低C, N化により、その耐食性および靱性が著るしく改善され、工業的規模での実用化が果された。ここでは同じく、極低C, N化によるフェライトステンレス鋼の耐高温酸化性の著るしい改善効果および極低硫化によるオーステナイトステンレス鋼の耐高温酸化性の改善効果および含銅フェライトステンレス鋼の耐錆性の改善効果を報告する。

2. 17Crフェライトステンレス鋼の高温酸化に及ぼすCおよびNの影響¹⁾

従来、高温酸化に対するCの効果については鋼中のCがCOとなって酸化スケールを破壊し、Break-awayの原因の一つとなるなどの報文がある²⁾が、Nについてはほとんど知られていない。またこれらの研究も通常高温用によく使用される17Cr鋼については皆無に等しい。17Cr鋼はCおよびN量によって酸化温度で γ/α 変態を伴うことから、この影響について十分な配慮が必要となる。

初めに、CおよびN量を変化させた鋼の耐酸化性を1000°Cで調べた(Fig. 1)。その結果、(C+N)量が0.015%以下に低減するときわめてすぐれた耐高温酸化性を示すが、(C+N)量をさらに増加すると急激な耐高温酸化性の劣化が認められる。CおよびNの効果と酸化温度での γ/α 変態と密接な関係が示唆されることから組織的に γ/α 量を変化させた鋼およびCおよびNと親和力の強い元素であるZr, TiおよびNbを添加した鋼の耐高温酸化性の検討を行なった。 γ/α 量の変化鋼についてはFig. 2に示すように α 単相から γ 相の析出につれて耐酸化性が劣化し、ほぼ $\gamma/\alpha=1$ 付近でもっとも耐高温酸化性が劣化した。また安定化元素の効果についてはFig. 3に示すようにZrがもっとも有効で添加量とともに耐高温酸化性が向上し0.4~0.6%ではほぼ安定する。TiおよびNbの効果はZrに比較して小さい。Zrについて $Zr/(C+N)$ 比でさらに検討した結果、化学量論量以上Zrが含まれることが望ましい結果を得た。

γ/α 変態と耐高温酸化性の関係について、さらに詳細に調べるため、ごく初期の酸化スケールの観察を行なった結果、 γ 相の析出する鋼の場合、粒界に優先的に γ 相が析出し、その部分の酸化スケールは厚く生成し、異常酸化の起点となることが確認された。しかしZr含有鋼のように α 単相鋼は一様な酸化スケールで覆われ、異常酸化の発生も認められない。この場合の粒界近傍の組成分析結果をFig. 4に示すが、SUS430鋼およびNb添加鋼は粒界にCが濃化し、 γ 相の析出を示す。一方、Zr含有鋼はZr(C, N)が酸化温度でも安定になっていることが認められる。このような検討結果から17Crフェライ

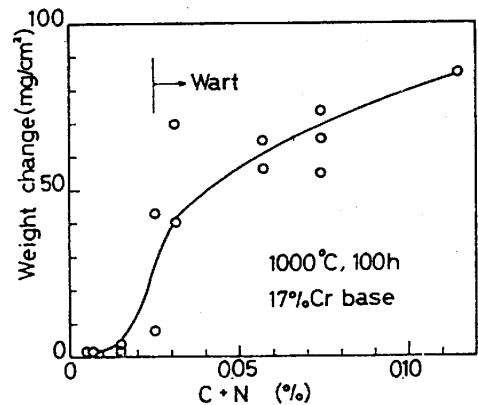


Fig. 1 Effect of (C+N) content on oxidation resistance of 17Cr steel at 1000°C for 100h.

トステンレス鋼の高温酸化に対してCおよびNは悪影響を示し、これは酸化温度でのγ相の析出と密接に関係することが判った。Zrの効果などについてはさらに詳細に報告する。

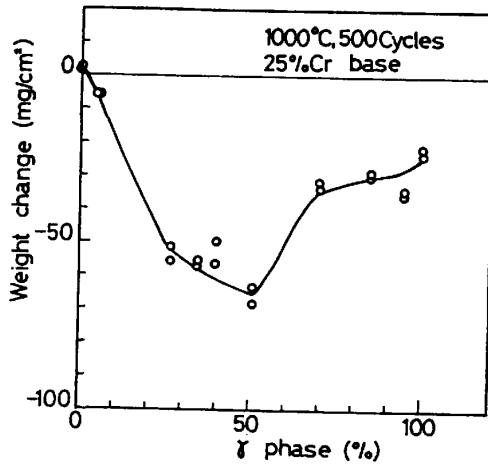


Fig. 2 Effect of austenitic phase on oxidation resistance of low-C 25%Cr steels at 1000°C at 500 thermal cycles.

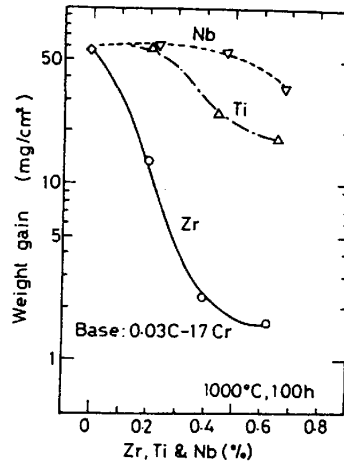


Fig. 3 Effect of Zr, Ti, and Nb contents on weight gain of steels heated at 1000°C for 100h.

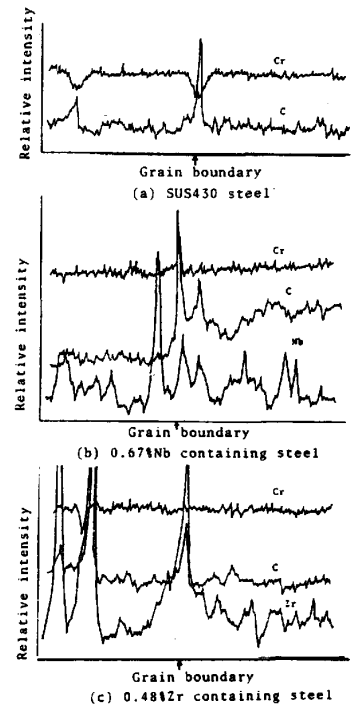


Fig. 4 EPMA line analysis of the neighbourhood of grain boundary on the surface of SUS430, 17%Cr-0.67%Nb, and 17%Cr-0.48%Zr steels heated at 1000°C for 2mm.

3. 19Cr-13Ni-3.5Si オーステナイトステンレス鋼の高温酸化におよぼすSの影響^{3), 4)}

耐高温酸化性におよぼすSの影響については従来 Wild が加熱時にSが鋼表面に濃化することを報告しているが、耐高温酸化性との関係については著者らの研究があるだけである。

初めに 19Cr-13Ni-3.5Si 鋼のS量を変化させた鋼の耐高温酸化性を 1200°C で調べた結果 (Fig. 5) S量が 0.03%より低減すると著しく耐高温酸化性が向上することが見出された。またCaなどの添加もS量の低い鋼で効果が大きいことが知られた。S量の影響が大きいことから、鋼中の介在物の存在形態を調べた結果 (Table 1), 低S鋼ではS系の介在物はきわめて少なく、ごく少量存在する場合もCaおよびMg系の化合物として存在する。しかしS量が増加するとMnS主体となることが明らかとなった。そこで初期の酸化挙動を詳細に観察した結果、MnSの周辺から異常酸化が発生することが明らかとなった。また鋼表面のMnSの変化を調べた結果 (Table 2), 800°C以上で組成変化を起こし、Cr-Mn-O系の介在物へと変化し、周辺にSの高い領域を形成し、Feに富んだスケールが形成される。さらに時間の経過とともに Fe₂SiO₄ を形成し、この部分から異常酸化が発達することが明らかとなった。一方低S鋼の場合、このような変化がなく、一様なCrに富んだ酸化スケールを形成し、耐酸化性がすぐれることが知られた。

なおSの悪影響についてSi量を変化させた鋼で検討した結果 (Fig. 6), Si量が高く、かつ酸化温度の高いほどこの傾向が認められることがわかった。

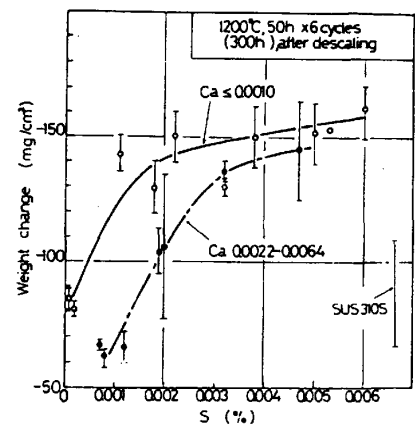


Fig. 5 Effects of S and Ca additions on the resistance of 19Cr-13Ni-3.5Si steels to cyclic oxidation at 1200°C for 6 cycles (1 cycle is 50h heating)

Table 1. Inclusions in representative 19Cr-13Ni-3.5Si steels used.

Oxidation resistance	S(%)	Addition	Inclusion
Good	0.0002	—	Ca-Al-O, Ca-Mg-Al-O
	0.0012	Ca	Ca-Mg-O
	0.0007	Mg	Mg-O
	0.0004	—	Ca-Mg-O-S
	0.0013	Ca	Ca-Mg-O-S
	0.0017	Ca, Mg, R.E.	Ca-Ce-S
Moderate	0.0020	Ca, Mg, R.E.	Mg-Al-Ca-O-S, MnS, Ca-O-S
Poor	0.006	—	MnS, Mg-Al-O
	0.008	R.E.	MnS, Mg-Al-Ce-O-S
	0.010	—	MnS, Mg-Al-O

Table 2 Changes of MnS and Ca-Al-Mg-O-S near the surface of 19Cr-13Ni-3.5Si steels by heating at 600°C to 1200°C in air.

S (%)	20°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
0.012	MnS	MnS	Mn-S-O	Cr-Mn-O	—
0.0004	Ca-Al-Mg-O-S	Ca-Al-Mg-O-S	—	Ca-Al-Mg-O-S	Ca-Al-Mg-O

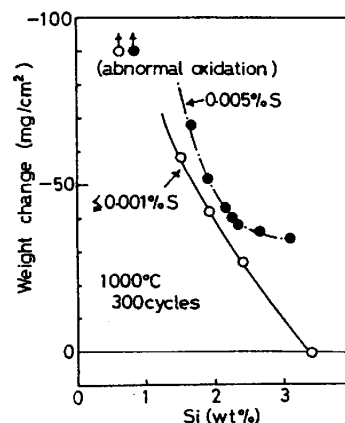


Fig. 6 Effect of Si and S contents on the resistance of 19Cr-9Ni steel to cyclic oxidation at 1000°C for 300 cycles (1 cycle is 30 min heating)

4. 低C-17Cr-Cu-Nb フェライトステンレス鋼の耐錆性に及ぼすSの影響⁶⁾

0.5%のCu及びNbを含有する17%Crフェライトステンレス鋼は耐錆性がすぐれているのでType 434 (17Cr-1Mo) に代って、自動車外装部品など大気中に暴露して使用するような用途に用いられているステンレス鋼である。その耐錆性は鋼のS含有量により大きく変化する。Fig. 7は50°C, 5% NaCl水溶液を用いた乾湿くり返し試験後の発錆点数と鋼中S量の関係を示す。発錆点数とS量には高い相関が認められ、さらにS量が60ppmをこえた供試材では直径で5mmをこえる大型の発錆がみられた。鋼中でSはMnSとして析出しており、発錆の起点になっている。S量は孔食電位に対して大きく影響している。Fig. 8は0.01M NaCl, 60°C中での孔食電位であるが、S量の低下と共に孔食電位は上昇し、Sを20ppmまで極低S化することにより、その孔食電位は通常の低硫レベル60ppmに対してさらに50mV位向上する。炭素安定化元素としてTiが添加されると、Ti硫化物の生成によって、S量がある程度高くても耐孔食性は得られるが、成形性および表面性状改善のためNbを使用する鋼の場合は極低S化しておく必要がある。全面腐食においてもS量の影響が顕著である Fig. 9はpH 1.4および1.6のHCl中の浸漬試験結果であるが、30ppm以下の極

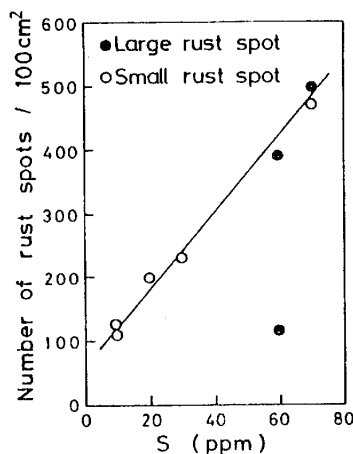


Fig. 7 Number of rust spots versus sulfur content (Dry and wet test, 5% NaCl aq. 50°C, 25 min dip-5 min dry, 400 cycles)

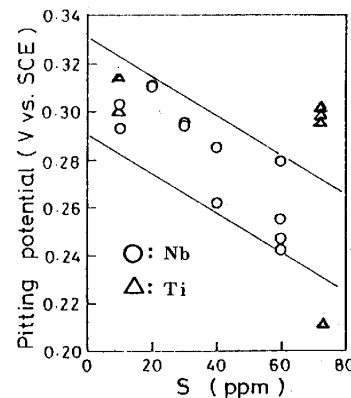


Fig. 8 Effect of sulfur content on the pitting potential of the 17%Cr stainless steels containing 0.5%Nb and 0.35%Cu (0.01M NaCl aq. 60°C)

低S化により腐食速度の低下が著るしい。このステンレス鋼の耐食性の改善はアノード反応界面に析出するNbおよびCu, Crを主体とする腐食生成物がアノード反応界面を被覆し、反応を抑制することによっていると考えている。Fig. 10にCu含有量の異なる極低S鋼のアノード分極曲線を示すが、Cuが0.3%以上含有されることにより、広い不動態域があらわれている。しかるにS量によってこの挙動は変り、Fig. 11に示すように、Sが60ppmの場合は極低Sの10ppmの鋼に比べて不動態域が極端に狭くなっている。

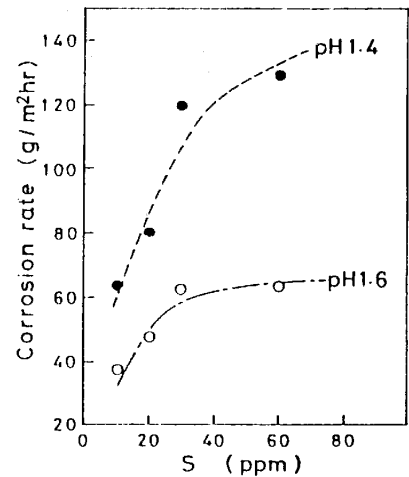


Fig. 9 Effect of the sulfur content on the corrosion rate of the 17%Cr stainless steel containing Cu and Nb in boiling HCl solution.

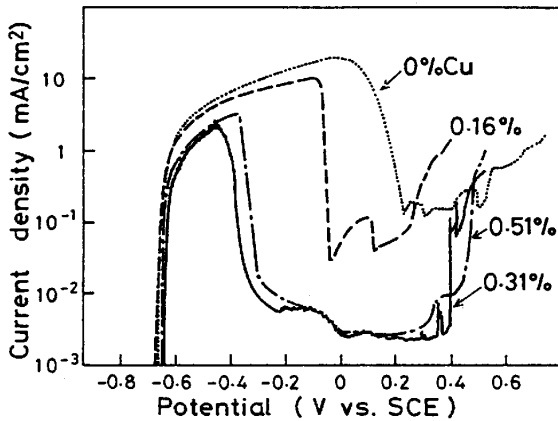


Fig. 10 Effect of the copper on the anodic polarization curve of the 17%Cr stainless steel containing 0.5% Nb (pH 1.8 H₂SO₄ + 0.01M NaCl, 96°C, sweep rate 20mV/mm)

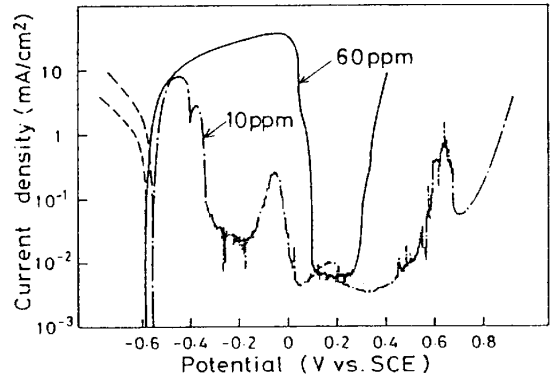


Fig. 11 Effect of the sulfur on the anodic polarization curve of the 17%Cr stainless steel containing 0.5% Nb and 0.35% Cu (pH 1.4 H₂SO₄ + 0.01M NaCl, 96°C, sweep rate 20mV/mm)

5. 結 言

C, Nは耐食性上低減が必要でも、強化元素でもあるので添加されることもあり、安定化元素との併用も考えていかねばならないが、Sは快削性用途を除き極低S化することが通常となり、そのため従来鋼より耐食性の改善された鋼が得られるようになるであろう。次はPを低減することにより、耐食性、溶接性などのすぐれたステンレス鋼が得られるように、経済性のある脱Pプロセスの発達が望まれる。

参考文献

- 1) 富士川, 村山, 藤野 : 鉄と鋼, 69, (1983), P. 678
- 2) W. E. Boggs : J. Electrochem. Soc., 118, (1971), P. 506
- 3) 富士川, 村山, 藤野, 諸石, 庄司 : 鉄と鋼, 67, (1981), P. 159
- 4) 富士川, 村山, 藤野, 諸石 : 鉄と鋼, 67, (1981), P. 169
- 5) R.K. Wild : Corr. Sci., 17, (1977), P. 87
- 6) Y. Tarutani, T. Kudo, T. Moroishi and M. Kobayashi : 162nd Meeting, The Electrochem. Soc., Detroit, Michigan, Oct. 17-21, 1982