

2相ステンレス鋼における窒素添加の影響

論 文

星 野 明 彦*

Influence of Nitrogen Addition to Duplex Stainless Steels

Akihiko HOSHINO

Synopsis:

The influence of nitrogen on structure, notched toughness and pitting corrosion resistance of duplex stainless steels was investigated, and a discussion was focussed on the role of N and Mo to pitting corrosion resistance.

Pitting corrosion test by immersion method showed that the corrosion rate of duplex stainless steels decreased with increasing N content under the presence of Mo. If Mo is absent in the N-bearing steels, beneficial effect of N, which can improve the pitting corrosion resistance of austenite, was not observed.

Corrosion pits tended to initiate at α/γ interface in the specimens water-quenched, and it was considered that the α/γ interfacial strain was responsible to enhanced corrosion rate of N-free steels.

The presence of Mo in N-bearing steel was thought not only to suppress the intergranular precipitation of nitride during cooling, but also to retard the pitting growth by lowering the active dissolution rate of anodic ferrite phase.

1. 緒 言

2相ステンレス鋼は一種の Ni 節減型ステンレス鋼と考えることができる。Ni 添加量をいつそう節減する試みとして Ni を Mn によつて代替することを試みた結果¹⁾, Cr 含有量の多い場合には Mn のオーステナイト (γ) 生成能は予測に反して乏しく, 2相組織を維持するには多量の Mn 添加が必要となつた。Mn の多量添加は靱性及び耐食性に有害な σ 相の生成を促進する以外に, Mn 添加による問題点は余りにも多く, 2相ステンレス鋼への Ni 代替元素 (γ 生成元素) としての Mn 添加は不適當と判断された。

そこで本研究においては強力なオーステナイト (γ) 生成元素である窒素 (N) を利用することにした。ステンレス鋼への N 添加量は溶解度の面より制限されるが, γ 系ステンレス鋼に 0.3~0.4%N を添加した鋼種が耐孔食性ステンレス鋼として開発され²⁾, γ 系ステンレス鋼への N 添加は強度と耐孔食性を上昇させることが明らかとなった。2相ステンレス鋼への N 添加は Ni の節約だけでなく, 耐孔食性向上にも寄与することが期待される。

2相ステンレス鋼は耐粒界腐食性及び耐応力腐食割れ性には優れた鋼種であるが, 海水熱交換器等での使用実績において孔食に起因した漏洩事故が報告されており³⁾, 耐孔食性の改善が要望されている。

上述のように, 2相ステンレス鋼への N 添加は利用面では数々の利点が予測されるけれども, 製造面では若干の問題がある。例えば鋼塊凝固時の気泡生成に起因した熱間加工性の劣化及び鋼材の冷却過程における窒化物析出に起因した靱性の劣化である。前者では N 溶解度の上昇が要望され, Cr, Mn 含有量の増加が有効であり⁴⁾, また後者では γ 安定化⁵⁾ 及び N の拡散抑制が要求され, Mn 及び Mo の添加が有効であると考えられる。

本研究では 25Cr-6Ni を基本成分とする 2相ステンレス鋼について, N 添加による種々の弊害を抑制すべく Mn 及び Mo を添加し, 2相ステンレス鋼の靱性及び耐孔食性に及ぼす N と Mn, Mo の相互作用効果について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

本実験に供した 10 鋼種の化学組成を Table 1 に示した。これらは電解鉄, 電解クロム等を主原料とし, 高周波真空溶解炉によつて 7kg 鋼塊として溶製した。N 添加に際しては, 溶鋼の脱酸後真空炉内に Ar ガスを送入したのち含窒素フェロクロム (N≒1%) を添加した。

この実験においては Cr 当量 25, Ni 当量 6 の材料を適用した。Table 1 における N0 鋼は 25Cr-6Ni の基本鋼であり, N1 鋼は Cr の一部を 1%Mo で置換した

昭和 53 年 4 月本会講演大会にて一部発表 昭和 61 年 1 月 14 日受付 (Received Jan. 14, 1986)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-Ku Tokyo 153)

Table 1. Chemical composition of stainless steels (wt%).

	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	C	N	S
N0	25.58	6.02	0.01	0.005	—	0.005	0.009	0.010
N1	23.46	6.05	0.01	0.005	0.92	0.005	0.008	0.010
N2	23.20	4.94	0.03	0.38	1.03	0.005	0.08	0.010
N3	22.92	3.87	0.13	0.39	1.02	0.009	0.100	0.010
N4	23.40	4.02	0.12	0.48	1.00	0.009	0.128	0.010
N5	23.47	2.99	0.11	0.46	0.99	0.011	0.190	0.009
N6	24.21	3.94	0.06	0.51	0.042	0.010	0.204	0.009
N7	23.53	3.98	0.20	1.73	1.02	0.008	0.221	0.009
N8	23.15	4.01	0.20	4.97	1.02	0.009	0.238	0.010
N9	23.49	4.02	0.20	9.72	0.99	0.013	0.190	0.012

鋼種であり、この場合 Mo の Cr 当量は 2%)とした。

N2~N5 鋼はこの N1 鋼 (23Cr-1Mo-6Ni) に N を 0.2% まで置換した鋼種であり、N の Ni 当量は 15%)とした。N6 鋼は Mo 無添加鋼 (25Cr) で 0.2%N 含有鋼である。N7~N9 鋼は 23Cr-1Mo-4Ni-0.2N 鋼に 2~10%Mn を添加した鋼種であり、ここでは Mn の Ni 当量は 0 として扱った。

これら鋼塊を 1200°C×1h 加熱後、13mm 角材に熱間圧延し、これをシャルピー衝撃試験片 (JIS 4 号) の作製に供した。孔食試験片は、この角材を 1150°C で再圧延した 2mm 厚の板材より作製した。

2.2 実験方法

13mm 角材への熱間圧延後、1100°C×1h の焼なまし処理に引き続いて水冷及び空冷を行つたのち、シャルピー試験片を作製し、30kg·m 試験機により衝撃吸収エ

ネルギーの試験温度依存性を調べた。

耐孔食性試験には浸漬法を適用し、50°C の塩化第二鉄水溶液 (50%FeCl₂+1/20N HCl) 中に 48h 浸漬後の腐食減量を測定し、腐食度 (g/m²h) として表した。孔食試験片の寸法は 20×20×2t であり、湿式研磨紙 No. 600 までの仕上研磨を行い、脱脂後に上記水溶液中に浸漬した。

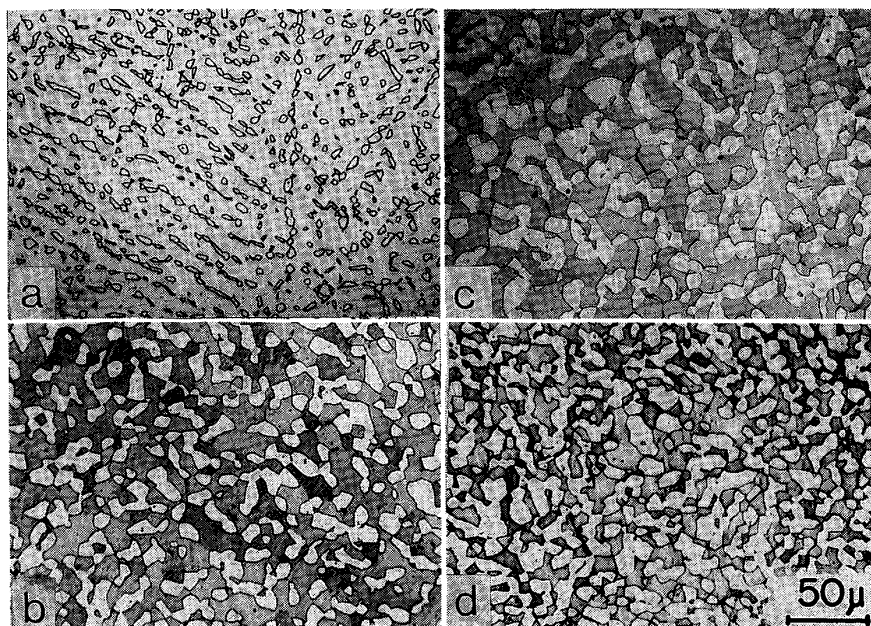
3. 実験結果

3.1 N 添加鋼の組織的特徴

1100°C 焼なまし水冷材の中で特徴的組織を Photo. 1a~d に示した。Photo. 1a のように、N 無添加の N0 鋼 (25Cr-6Ni) においては微細な γ 粒がフェライト (α) 相中に均等に分散析出するが、Photo. 1b~d の N 添加鋼では γ 粒径は比較的に大きく、また N 添加量が高いと N5 鋼 (Photo. 1c) のように α/α 界面に窒化物 Cr₂N の析出が観察された。Mn の添加は $\gamma \rightarrow \alpha + Cr_2N$ の抑制による γ の安定化及び N 固溶度の上昇⁴⁾⁷⁾ に有効であり、5%Mn 添加の N8 鋼 (Photo. 1d) においては粒界窒化物は存在しなかった。

γ 系ステンレス鋼への N 添加は、 γ 粒径の微細化及び N による固溶強化との複合作用により強度上昇をもたらすことが多数の研究者⁸⁾⁹⁾ によつて報告されている。

Photo. 1 に示した 2 相ステンレス鋼の γ 粒径に関しては異なる結果が得られた。この組織的挙動は焼なまし前の組織に依存したと推測される。そこで熱間加工前の均熱処理を行つた 1200°C 以下で、加熱温度と α 量との関係を調べて Fig. 1 に示した。1000°C 付近では 50



a: N0, b: N4, c: N5, d: N8

Photo. 1. Typical microstructures of duplex stainless steels annealed at 1100°C.

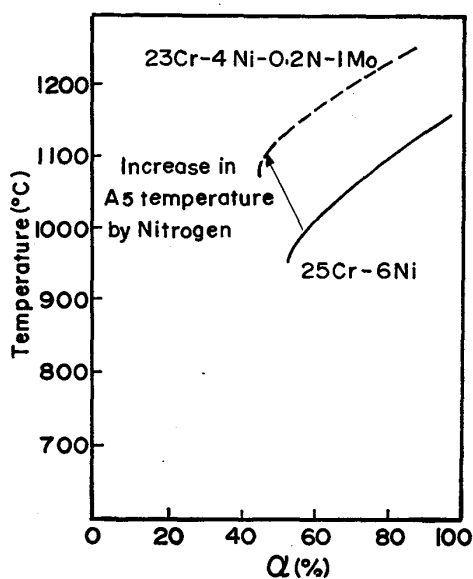


Fig. 1. Influence of nitrogen content and temperature on α content in duplex stainless steels.

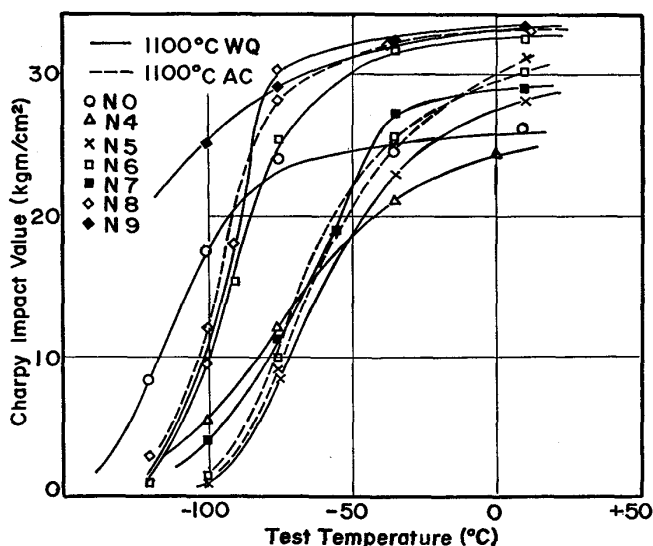


Fig. 2. Charpy impact transition curves for the specimens water-quenched and air-cooled from 1100°C .

$\% \gamma$ となる両鋼も、N無添加の 25Cr-6Ni 鋼 (N0) は 1200°C において α 単相であり、 $1000\sim 1100^{\circ}\text{C}$ での焼なましにより α 地に微細な γ 粒が均等に析出する (Photo. 1a)。一方 0.2%N 添加鋼 (N8) では 1200°C において 30% γ が既に存在し、低温での焼なましにより α 地への γ 粒析出よりも既存 γ 粒の成長の方が優先したと推察される。2相ステンレス鋼における γ 相はマトリックスでなく、析出相であることを示唆している。

TRICOT ら¹⁰⁾ は Fe-Cr 合金への C, N の添加によって A5 点 (加熱に際して完全 α 相となる温度) が上昇することを発表した。N 添加鋼における上述の組織的

挙動も N 添加による A5 温度の上昇により説明しうる。

上述のような α , γ 混合組織の熱間加工性は良好でなく¹¹⁾、しかも α/α 界面に窒化物が析出する場合 (N5 鋼)、熱間加工性で不良となるので、Mn 添加による N 固溶度の増大を図ることが必要とされている。

3.2 N 添加 2 相ステンレス鋼の靱性

$1100^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ の焼なまし後、水冷及び空冷した試験片のシャルピー衝撃遷移曲線を Fig. 2 に示した。N 無添加鋼及び低 N 鋼の延性域における衝撃値は $25\text{kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ であったのに対して、0.2%N 添加鋼においては $30\text{kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ と高く、これは γ 相中への N 固溶に基づく固溶強化⁹⁾¹²⁾ に依存したと考えられる。

衝撃遷移温度と N 量もしくは γ 量との一義的關係は認められなかった。 1100°C 水冷した N 添加鋼の中でも低 Mn (<2%) の場合は遷移温度が比較的高く、 $-60\sim -70^{\circ}\text{C}$ であるのに対して、遷移温度が低いのは Cr 量の高い N6 鋼及び Mn 添加量の高い N8, N9 鋼であり、これらは高温での N 固溶能の大きい鋼種であることは前述のとおりである。

0.2%N 添加鋼である N5, N6 及び N8 鋼の 1100°C 空冷材について求めたシャルピー衝撃遷移曲線を破線にて Fig. 2 に示した。ここでは水冷と空冷という冷却速度差だけでなく、合金元素、特に Mo の衝撃遷移温度への効果を暗示している。低 Mn 添加量のため粒界窒化物が観察された N5 鋼では空冷によつて遷移温度はわずかに低下する傾向が認められる。一方 Mo 無添加の N6 鋼は空冷により -90°C より 30°C の遷移温度の上昇を示した。これは Mo 無添加による冷却途中での窒化物析出に起因したと推察され、ステンレス鋼における Mo の効果は炭化物の粒界析出抑制と同様に N の拡散抑制¹³⁾ に伴う粒界析出阻止にあると考えられる。また Mo 1%, Mn 5% 添加の N8 鋼でも空冷による遷移温度上昇は現れなかった。

2相ステンレス鋼を空冷した場合、衝撃遷移温度の上昇することが FLOREEN ら¹⁴⁾ 及び著者ら¹⁵⁾ によつて認められ、徐冷による 475°C 脆化 (2相分離反応) の出現によると推論されている。N 添加 2相ステンレス鋼においては 475°C 脆化及び窒化物析出による衝撃遷移温度上昇の可能性にもかかわらず Mo 存在下では遷移温度は上昇しなかった。

著者ら¹⁵⁾ は前報において、熱特性 (熱膨張係数) の異なる α , γ 共存合金を高温より急冷した場合、残留応力の発生により衝撃遷移温度が上昇することを指摘してきた。更に焼なまし水冷材の残留応力の緩和を目的として 500°C 以下で低温焼なまし処理を実施した結果¹⁶⁾、 350°C

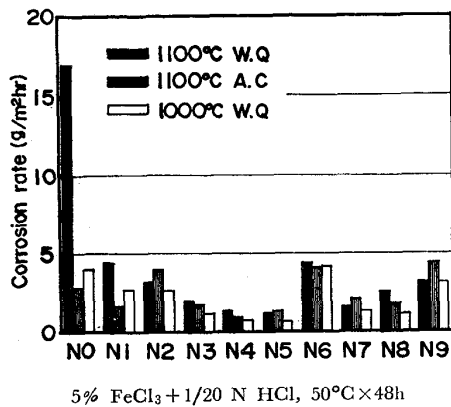


Fig. 3. Results of pitting corrosion test for annealed specimens showing the effect of annealing temperature and cooling mode.



immersion time 4h a: N0, b: N6, c: N9

Photo. 2. Initiation of corrosion pits at α/γ interface when steels were water-quenched from 1100°C

以下での焼なましは衝撃遷移温度の低下を導き、350°C以上では残留応力の緩和よりも、475°C脆化に伴う遷移温度上昇の方が顕在化した。上述のN添加鋼での遷移温度の不変はMoによる窒化物の粒界析出抑制及び空冷による残留応力の緩和に起因したと考えられる。

3.3 焼なまし材の耐孔食性

1100°C 水冷, 1100°C 空冷, 1000°C 水冷材についての浸漬法による孔食試験結果を Fig. 3 に示した。

まず 1100°C 水冷材の場合, N無添加の 25Cr-6Ni 鋼 (N0) の腐食度は極めて高いが, これに 1%Mo を置換すると腐食度は低下した。この 23Cr-1Mo 鋼に 0.2%までのNを順次添加 (置換) すると, N2~N5 鋼の結果が示すように腐食度は更に低下し, N添加が耐孔食性の向上に寄与した。なお N4 鋼と N5 鋼の腐食度は同程度であり, N添加の最適量は 0.15%N と考えられる。

N6~N9 鋼の試験結果は 0.2%N 添加鋼における合金元素の添加効果を示す。N5 鋼の腐食度に比較すると Mo 無添加の N6 鋼の腐食度の増大は顕著であり, N2~N5 鋼で認められたN添加の耐孔食性への効果は Mo 無添加の場合には現れない。次に 1%Mo, 0.2%N 鋼に 2~10% の Mn を添加すると, N7~N9 鋼の結果が示すように, N5 鋼 (0.5%Mn) に比べて腐食度は上昇した。Fig. 2 での衝撃遷移温度への Mn の効果とは逆に, 耐孔食性は Mn 添加により劣化することが分かった。

耐孔食性に及ぼす Mn 添加の影響は, 17Cr-16Ni-4Mo オーステナイト鋼¹⁷⁾及び 18Cr-5Ni 鋼¹⁸⁾について研究され, 0.5% 以上の Mn 添加によつて孔食発生は促進され, 塩化物水溶液中での不働態皮膜の不安定化に起因することが指摘されてきた。

1100°C 水冷材について, 孔食発生挙動を調べた結果を Photo. 2 に示したが, 水冷材での孔食発生は α/γ 異相界面を起点としていた。N0 鋼 (Photo. 2a) のようなN無添加鋼では α/γ 界面がまず侵食され, 次いで析出相である γ 相が選択的に溶解 (脱離) するのに対して, 0.2%N 添加の N6 鋼では, α/γ 界面に孔食核が生成後, α 相 (灰色) 側へ孔食が成長することが明らかである。Mn 添加量の高い N9 鋼では再び γ 相側へ孔食が成長する以外に, α/γ 界面とは無関係に γ 相中に孔食発生が認められ, これは Mn 添加による不働態皮膜の不安定化に起因したと考えられる。

N固溶に伴う優先溶解 (アノード) 相の γ より α への変転については, すでに原田ら¹⁹⁾によつて指摘されてきたが, 2相ステンレス鋼の水冷材では孔食は α/γ 界面に現れやすく, α/γ 共存に起因した界面歪みが孔食発生に重要な役割を果すものと推察される。

次に 1100°C 空冷材の腐食度は上述の水冷材の結果と比較すれば、N無添加の N0 及び N1 鋼では腐食度が著しく低下して耐孔食性の改善が認められた。これは空冷による界面歪みの緩和によると考えられる。2相ステンレス鋼では高温からの急冷により界面に残留歪みが存在することが推測され¹⁵⁾、N無添加鋼に 500°C 以下の低温焼なまし処理を行つた場合、腐食度の著しい低下が認められた¹⁶⁾。この低温焼なましによる耐孔食性の向上は α/γ 界面歪みの緩和による孔食発生の遅れに起因すると考えられる。

一方N添加鋼の中では N2, N5 及び N7 鋼は空冷により腐食度は若干増大したが、これは空冷過程における窒化物析出によると考えられ、N9 鋼での腐食度の増大は高 Mn 添加のため、空冷中に σ 相が生成したことによると考えられる。

最近、SRIDHAR ら²⁰⁾は 2相鋼である Ferralium 255 鋼 (26Cr-5.5Ni-3Mo-0.17N) の沸騰硫酸中での腐食度に及ぼす焼なまし後の冷却速度の影響を調べ、空冷材の方が水冷材よりも腐食度の低いことを報告した。水冷時には窒化物析出による Cr 欠乏層が生じるが、空冷時には Cr 欠乏層は回復して α/γ 界面の腐食感受性が緩和するためと説明している。しかし本実験での N無添加鋼及び一部の N添加鋼 (N4, N8) で認められた空冷による孔食感受性の緩和を SRIDHAR らの Cr 欠乏層説によつて説明するのは困難である。

また α/γ 界面の孔食感受性は、冷却過程における可溶性硫黄化合物が α 相より α/γ 界面へ析出したことに起因するという説²¹⁾も提唱されているが、これによれば空冷による孔食感受性の緩和作用とは矛盾する。

1000°C 水冷材の腐食度は、1100°C 水冷材に比較して全般的に低下したことが明らかであつた。SRIDHAR ら²⁰⁾が指摘したように、材料の腐食度は最終焼なまし温度が低いほど低下することが知られており、これらは α/γ 界面歪みの緩和説によつて説明することができる。

これとは逆に、N添加鋼の耐孔食性には焼なまし温度の高い方がNの固溶という観点より有利とも予測され、阿部ら²²⁾の 2相ステンレス鋼に関する結果では焼なまし温度が高いほど耐孔食性は向上し、上述の本実験での N添加鋼での結果とは異なつていた。

阿部らの研究における高温焼なましは有害な σ 相や炭化物 $Cr_{23}C_6$ を溶体化するのに有効とされ、本実験では炭化物 $Cr_{23}C_6$ は存在せず、析出物は Cr_2N であつた。 Cr_2N の析出は $Cr_{23}C_6$ の析出に比較すると Cr 欠乏層の点からも耐孔食性への影響は少かつたと考えられる。N5 鋼の焼なまし材においては Photo. 1c に示した

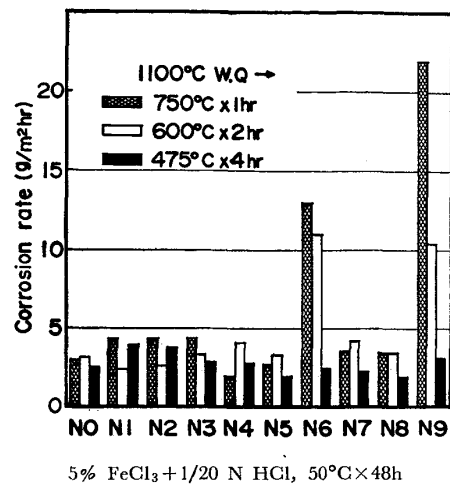


Fig. 4. Results of pitting corrosion test for re-heated specimens after annealing at 1100°C and water-quenched.

ように微量の窒化物の粒界析出が観察されたが、Fig. 3の焼なまし材の孔食試験結果において耐孔食性への有害作用は現れず、析出物による耐孔食性の劣化は Cr 欠乏層に依存すると考えられる。

この N5 鋼のように高温焼なまし温度において窒化物が析出しても、Cr の拡散速度が十分な場合には欠乏層は容易に回復するので耐孔食性の劣化が現れなかつたと考えるのが妥当であろう。

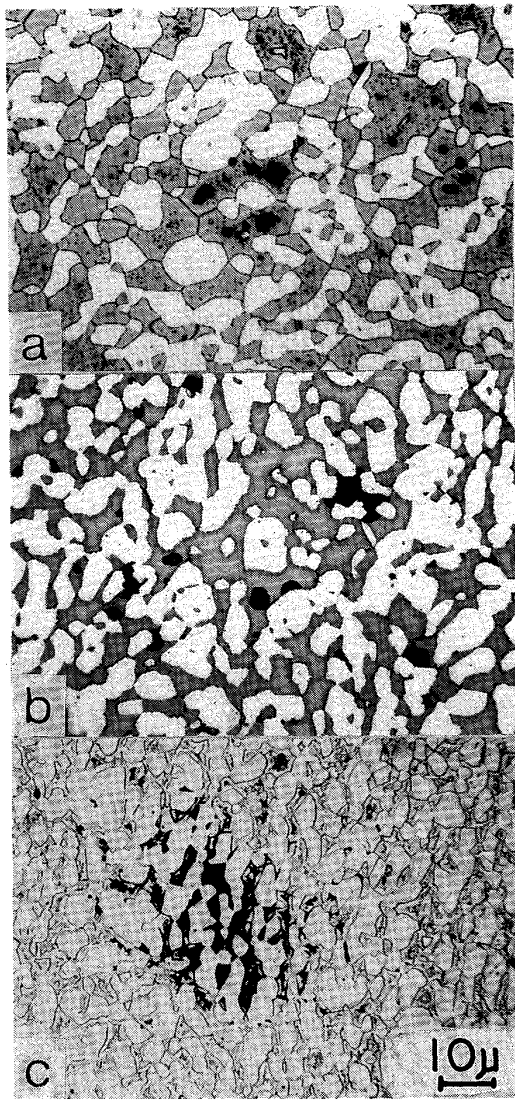
3.4 再加熱材の耐孔食性

1100°C 焼なまし水冷後、750°C×1h、600°C×2h 及び 475°C×4h 再加熱した材料について腐食度を測定し、Fig. 4 に孔食試験結果を示した。

750°C×1h 再加熱材の場合、Fig. 3 に示した 1100°C 水冷材の結果との比較より、N0 鋼における腐食度の低下及び N6 及び N9 鋼における腐食度の増大が顕著であつた。

N0 鋼における耐孔食性の向上は、前節で説明したように、急冷により発生した α/γ 界面歪みに誘起された孔食感受性が再加熱によつて緩和されたことに起因すると考えられる。N無添加鋼の組織的特徴は微細 γ 粒の析出であることは前述したが、焼なまし後急冷された α, γ 共存材では α 相に圧縮応力が、 γ 相には引張残留応力が作用することが指摘されている²³⁾。この状態において α/γ 界面が侵食された場合、 γ 微細粒が脱離しやすいことも 1100°C 水冷材の腐食度の高かつた原因であると推察される。

N添加した N6 鋼の腐食挙動については N5 鋼と対比して検討を行つた。Photo. 3 に 750°C で再加熱を行つた両鋼の孔食発生挙動を示した。Photo. 3a, b の両鋼の優先溶解 (アノード) 相は α 相 (灰色部) であること



immersion time 4h a: N5, b: N6, c: N9

Photo. 3. Preferential attack of anodic phase after reheating at 750°C×1h.

が明らかで、N5 鋼での孔食発生個所は、窒化物で粒内析出した α 相であった。この N5 鋼においては α/γ 界面からの孔食発生は認められない。一方 Mo 無添加の N6 鋼では窒化物は粒内に析出せず粒界に析出していた。再加熱により界面歪みが緩和されても孔食発生が α/γ 界面に認められたのは、窒化物析出に起因した Cr 欠乏層のためで、次いでアノード相である α 相が溶解した。両鋼における γ 相はカソードとなり、 α 相により電気化学的に保護されていることが明らかであった。

Photo. 3c に N9 鋼の孔食挙動を示した。1100°C 空冷材の腐食度において既に触れたが、Mn 添加は $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$ 変態を促進するので高 Mn 添加は避けるべきであろう。Photo. 3c においては旧 α 相に対応する σ 相がアノードとなり、優先溶解する状況が示されている。

600°C 再加熱材においては N6 及び N9 鋼の腐食度が顕著であったが、これらは窒化物の粒界析出に起因する Cr 欠乏層の生成によると推察される。

475°C 再加熱の効果については原田ら¹⁹⁾が孔食電位測定より、時効時間 16 h までは孔食電位の実質変化は現れないが、16 h を超えると電位低下による耐孔食性の劣化を報告している。本実験の結果においても 475°C×4 h の時効による腐食度の増大は認められず、むしろ耐孔食性が向上する傾向が見られたのは 475°C 時効による界面歪みの緩和によると考えられ、 α 相の 2 相分離反応は耐孔食性には無関係であった。

4. 考 察

4-1 窒素 (N) による耐孔食性の改善機構

N 添加によるステンレス鋼の耐孔食性向上については多数の研究者によつて試みられ、 γ 系ステンレス鋼では N 添加の有効性が認められてきた。その耐孔食性の改善機構として、STREICHER²⁴⁾は N 添加による γ 安定化を、遅沢ら¹⁷⁾は NH_4 イオン生成説をそれぞれ提唱し、最近では BANDY ら²⁵⁾が不働態皮膜内層への N 濃縮が孔食発生の抑制に貢献すると提唱してきた。ステンレス鋼の耐孔食性の指標である孔食発生電位 V_c は $\text{Cr} + 3\text{Mo} + 10\text{N}$ という組成因子と相関性のあることが認められ²⁶⁾、N 添加により孔食電位の上昇することが知られている。

N 無添加鋼の孔食試験では、Cr, Mo 分配比が低い γ 相で優先溶解したことは前述のとおりである。一方同様な鋼種の応力腐食割れ試験において優先溶解(アノード)相となるのは α 相であり、 γ 相はむしろ α 相によつてカソード防食されることが指摘されてきた²⁷⁾。この相異については前者は不働態化後の両相の孔食電位差に依存し、後者は腐食電位差に依存するためと推測される。

2 相ステンレス鋼の孔食試験におけるアノード相は孔食電位の卑な相であり、N 添加鋼でのアノード相を予測するに際しては α, γ 間における N の分配固容量が問題となる。従来 α 相中の N 固容量の定量は困難とされていたが、大野²⁸⁾による最近の測定によれば、0.15% N 添加鋼の 1050°C 焼なまし材の γ 相中には 0.3% N、 α 相中には 0.02% N を固溶するという結果が得られている。

孔食電位 V_c が合金元素量 $\text{Cr} + 3\text{Mo} + 10\text{N}$ ²⁶⁾ に依存するならば、 α 相の電位は Cr, Mo のみに依存し、 γ 相の電位は Cr, Mo それに N 量に依存することになり、結果として γ 相中の N 固容量によつてアノード相が支配される。

γ 相への N 固容量の上昇に伴つて 2 相ステンレス鋼の耐孔食性が向上することは N2~N5 鋼の結果 (Fig. 3)

Table 2. Result of pitting corrosion test exhibiting the different effect of N and Mo on corrosion rate ($\text{g}/\text{m}^2\text{h}$).

	Alloy composition	Corrosion rate
N5 steel	23Cr-4Ni-1Mo-0.2N	1.00
N6 steel	25Cr-4Ni-0.2N	4.34
FM alloy	26Cr-3Ni-1Mo	1.15
FN alloy	27Cr-3Ni-0.05N	24.2
AN alloy	18Cr-8Ni-0.15N	5.05

5% FeCl_3 +1/20NHCl, 50°C × 48h

より明らかであるが、N添加鋼でもN6鋼のようにMoが共存しない場合、その腐食度は顕著であった。N6鋼の腐食度はN0鋼の空冷材よりも大きく、Mo無添加の場合にはN添加の有効性が認められない。従つて2相ステンレス鋼では NH_4 イオン生成による孔食抑制作用¹⁷⁾は常には立証できない。

Nによる耐孔食性の改善は不動態皮膜内層への濃縮²⁵⁾による孔食発生抑制にあると考えられる。孔食の成長抑制に効果的なのはCr, Mo, Ni, CuであるとするDESESTRET²⁹⁾の結果からも、孔食の成長に及ぼすMoの共存効果が注目される。

4.2 耐孔食性におけるMoの役割

0.2%N添加したN5鋼とN6鋼の腐食度の比較において、アノード相としての α 相の耐食性が孔食の成長に著しい影響を及ぼすことが予測された。

Table 2は塩化第二鉄水溶液中で測定したN5及びN6鋼の1100°C水冷材の腐食度を示すとともに、これら鋼種の α 相組成をシミュレートしたFM及びFN合金に加えて、0.15%Nを添加した18-8鋼(AN合金)の孔食試験結果を併せて表示した。

N5及びN6鋼の腐食度の差は α 相の腐食度の差に起因することがTable 2に示した結果より推察され、ここではMoの存在効果が明らかである。

一般的にステンレス鋼のアノード分極曲線に及ぼすMoの作用として、活性溶解の抑制及び不動態化の促進作用が指摘されており、これらMoの作用が孔食成長を抑制し、FM合金及びN5鋼の低腐食度をもたらしたと推測された。

一方FN合金の結果より明らかのように、 α 相へのN添加は有害であり、しかもFN合金でのN添加量(0.05%)が α 相中のN固溶限(0.02%)²⁸⁾³⁰⁾を超えていたのも高腐食度の一因であった。LIZLOVS³¹⁾は25%Crステンレス鋼の研究において、過飽和炭窒化物の析出により不動態化が阻止されることを報告しており、本実験

での α 相中でのNによる悪影響は不動態化への防害作用によると推察された。

18-8ステンレス鋼へのN添加量は上述のFN合金の3倍の0.15%Nであつたが、Table 2に示す腐食度となり、304鋼における腐食度 $16\sim 18\text{ g}/\text{m}^2\text{ h}^2$ に比較すれば改善効果が認められる。 γ 相への固溶限内でのN添加は耐孔食性に寄与し、 γ へのN添加により孔食電位が上昇することより、多分孔食発生を遅らせるのに作用したと推察される。

これまでの結果より、2相ステンレス鋼の耐孔食性向上へのNとMoの相乗効果が明らかとなつた。Nは低Cr量の γ 相中に固溶して孔食電位を上昇させ、 α - γ 間の電位差縮小による腐食電池作用の抑制もしくは γ 相のカソード化に寄与し、Moは孔食電位の上昇による孔食発生への効果よりも、孔食成長時におけるアノード相の活性溶解の抑制に特に有効であつたと考えられる。

2相ステンレス鋼の耐孔食性にはMoの添加は不可欠と考えられるので、本実験の1%Mo添加のCr当量25の鋼種について腐食度とC+Nとの関係をFig. 5に示した。ここでは焼なまし温度の効果は無視したが、C+N=0.15%までは腐食度が著しく低下した。しかし0.15%を超えた場合、N固溶量の増大を目的として添加したMnの存在により腐食度は上昇した。上述の結果におけるC量は0.01%以下であるので、C+Nの効果は主としてN量による効果と考えて差し支えない。次に2%Mo添加したCr当量(Cr+2Mo)=28の鋼種についての結果³²⁾をFig. 5に同様にプロットすると、Cr当量の増大により腐食度はいつそう低下するので、耐孔食性鋼としてはCr当量を28程度まで増大すべきであろう。

この場合にもC+N=0.15%付近で腐食度が最小となることには変わらなかつた。 γ 系ステンレス鋼では前述のように0.3%N添加²⁾¹²⁾も可能であるが、2相ステンレス鋼では α 相中への分配固溶の面よりC+N \geq 0.15%が最適値であると考えられる。

5. 結 論

窒素(N)を添加した2相ステンレス鋼の組織、切欠靱性及び耐孔食性について研究を実施し、特に耐孔食性に及ぼすNとMoの作用について検討し、結果を次のように総括した。

(1) N添加鋼の γ 粒径はN無添加鋼に比較して大きく、これはN添加により $\alpha/\alpha+\gamma$ 境界(A5温度)が高温側に移行することに起因していた。

(2) 1100°C水冷材のシャルピー衝撃試験の結果、Nの固溶強化による最大衝撃エネルギーの上昇及びMn

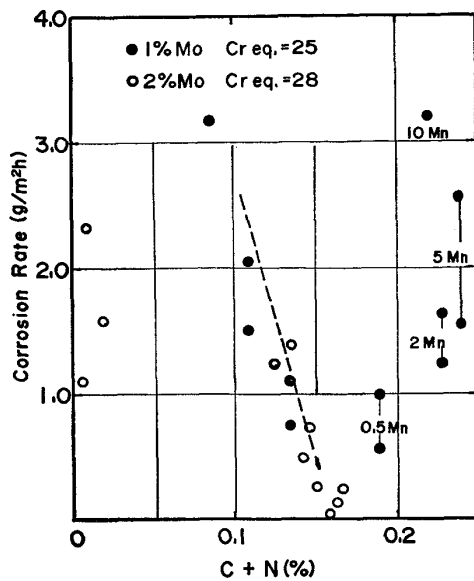


Fig. 5. Influence of (C+N) content on corrosion rate of duplex stainless steels at presence of Mo.

添加によるN添加鋼の衝撃遷移温度の低下が認められた。N添加鋼の空冷材においては、Moの共存しない場合は遷移温度は上昇したが、Mo共存下では遷移温度は上昇せず、これは空冷による残留応力の緩和及びMoによる窒化物析出の抑制に起因すると推測された。

(3) 浸漬法による孔食試験の結果、25Cr-6Ni鋼の1100°C水冷材の腐食度は著しいが、1%Mo添加及び0.2%までのN添加によつて腐食度は低下する。孔食発生は α/γ 界面を起点とするが、その後の優先溶解相はN添加量によつて γ 相より α 相へと移り、N固溶による γ 相の孔食発生電位の上昇を示唆した。靱性向上のために添加したMn量の増加は腐食度を増大させた。

(4) 空冷材の場合、N無添加鋼では著しい腐食度の低下が認められ、これは α/γ 界面歪みの緩和によると考えられる。N無添加鋼のように両相間の孔食電位差が大きい場合には界面歪みの効果が顕著である。再加熱による界面歪みの緩和によつて孔食発生は α/γ 界面より卑電位部へと移行する。600°C以上での再加熱において、窒化物 Cr_2N の粒界析出抑制へのMoの作用が顕著であり、N添加2相ステンレス鋼でのMoの存在はNの拡散抑制だけでなく、アノード相の活性溶解(孔食成長)の抑制にも不可欠である。なお、Mo共存下において $\text{C+N} \approx 0.15\%$ の添加が耐孔食性には適当であると考えられた。

終わりに、本研究の遂行に当たり御指導をいただいた金属材料技術研究所、金尾正雄科学研究所に深く謝意を表します。

文 献

- 1) 星野明彦, 中野恵司, 金尾正雄: 鉄と鋼, 62 (1976), S671
- 2) 安保秀雄, 野口 栄, 林 巨幸, 上田全紀: 防食技術, 23 (1974), p.303
- 3) 水野 誠: 防食技術, 27 (1978), p.291
- 4) H. WADA and R. D. PEHLKE: Metall. Trans., 8B (1977), p.675
- 5) J. LEFÉVRE, R. TRICOT, A. GUESSIER and R. CASTRO: Metall. Trans., 5 (1974), p.2277
- 6) P. GUIDELRANG: Mém. Scient. Rev. Métall., 64 (1967), p.907
- 7) J. CHANGE, W. COOP and K. J. GRADWELL: Duplex Stainless Steels (1983), p.371 [ASM]
- 8) 藤田輝一: ステンレス, 14 (1970) 4, p.1
- 9) R. SANDSTROM and H. BERGQVIST: Scand. J. Met., 6 (1977), p.156
- 10) R. TRICOT and R. CASTRO: Mém. Scient. Rev. Métall., 59 (1962), p.587
- 11) J. H. DECROIX, A. M. NEVEU and R. J. CASTRO: Proc. Conf. on-Deformation under Hot Working Condition-, I. S. I. (1968), p.135
- 12) T. SAKAMOTO, H. ABO, T. OKAZAKI, T. OGAWA, H. OGAWA and T. ZAIZEN: Alloys for the Eighties, Climax Mo. (1980), p.269
- 13) R. J. HODGES: Corrosion, 27 (1971), p.119
- 14) S. FLOREEN and A. W. HAYDEN: Trans. ASM, 61 (1968), p.474
- 15) 星野明彦, 中野恵司, 金尾正雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p.70
- 16) 星野明彦, 金尾正雄: 鉄と鋼, 65 (1979), S471
- 17) 遅沢浩一郎, 岡登信義, 深瀬幸重, 横田孝三: 防食技術, 24 (1975), p.1
- 18) E. LUNARNSKA: Corrosion, 31 (1975), p.231
- 19) 原田憲二: 防食技術, 26 (1977), p.721
- 20) N. SRIDHAR, J. KOLTS, S. SCRIVASTAVA and A. I. ASPHAHANI: Duplex Stainless Steels, (1983), p.481 [ASM]
- 21) P. HRONSKY and D. J. DUQUETTE: Corrosion, 38 (1982), p.63
- 22) 阿部直弘, 河野富夫, 藤倉正国, 寺井和人: 電気製鋼, 47 (1976), p.105
- 23) 渡辺正紀, 向井喜彦: ステンレス鋼の溶接 (1977), p.123 [日刊工業]
- 24) M. A. STREICHER: J. Electrochem. Soc., 103 (1956), p.375
- 25) Y. C. LU, R. BANDY, C. R. CLAYTON and R. C. NEWMAN: J. Electrochem. Soc., 130 (1983), p.1774
- 26) 長野博夫, 富士川尚男, 幸 英昭: 日本金属学会シンポジウム—最近のステンレス鋼—(1985), p.8
- 27) J. HOCHMANN, A. DESESTRET, P. JOLLY and R. MAYOUD: Métaux (1975) 593, p.1
- 28) 大野勝美: 私信
- 29) A. DESESTRET and R. MAYOUD: Rev. Métall. C. I. T, 81 (1984), p.321
- 30) B. POLLARD: Met. Technol., 1 (1974), p.31
- 31) E. A. LIZLOVS and A. P. BOND: J. Electrochem. Soc., 118 (1971), p.22
- 32) 星野明彦, 金尾正雄: 鉄と鋼, 66 (1980), S535