

オーステナイト系ステンレス鋼の 鋭敏化度の簡易評価手法*

佐々木 龍徳**、桑嶋 孝幸**、久保 貴寛***、池 浩之****

4種類のオーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化度を評価するため、加熱温度と保持時間等を変化させて熱処理を行った。そして、熱処理後の観察組織画像を2値化処理することで鋭敏化度を数値化した。その結果、加熱温度や保持時間を変化させると、各材種によって鋭敏化度のピーク値が変化することを確認した。これにより、ステンレス鋼の金属組織の2値化処理による鋭敏化度の評価は、簡易的なスクリーニング方法として有用な手段であることが示唆された。

キーワード：オーステナイト系ステンレス鋼、熱処理、鋭敏化度

Evaluation for Sensitive Degree of Austenitic Stainless Steels

TATSUNORI Sasaki, TAKAYUKI Kuwashima, TAKAHIRO Kubo and IKE Hiroyuki

Key words : Austenitic stainless steel, Heat treatment, Sensitive degree of metal material

1 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性や耐熱性に優れる材料であるため、石油・化学工業、エネルギー産業等の装置や設備用材料として多く使用されている。しかし、ステンレス鋼は、常用使用温度以下でも使用条件によっては短寿命となる事例がある。これは、鋭敏化(結晶粒界に炭化物が析出し、粒界近傍の Cr 濃度が低下する現象)によって粒界腐食と応力腐食割れ等が発生するためと云われている¹⁾。このステンレス鋼の鋭敏化は古くから知られている現象である¹⁾²⁾が、この鋭敏化が原因と考えられる損傷事例が未だに多く報告されている¹⁾²⁾。

一方で、ニッケルやモリブデン等のレアメタルを多く含むステンレス鋼は比較的高価な材料であり、使用環境に合わせた材種を選定する必要がある。しかし、高温環境下では、使用される雰囲気、温度、時間そして材料に加わる応力等により材料の耐久性が変化するため、材種の選定が難しく、経験則で選定されることが多い。一方で、ステンレス鋼は、使用温度や保持時間を変化させた場合の鋭敏化度や、耐食性の変化を示す文献が少ないのが実状である。また、鋭敏化度の測定方法は JIS で数種類規定されている⁴⁾⁻⁹⁾が、いずれも分析に時間を要する。そのため材種を選定するためには簡易的なスクリーニング方法が必要となっている。

そこで、本研究では、4種類のオーステナイト系ステンレス鋼材を加熱温度と保持時間を変化させて熱処理を

施したのち、各試験片の組織観察を行った。そして、観察組織を2値化したデータから鋭敏化度を求め、加熱温度と保持時間等との関係性を評価した結果について報告する。

2 実験方法

2-1 供試材および試験片形状

本研究では4種類のオーステナイト系ステンレス鋼材(SUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L)を用いた。それぞれの供試材の化学成分を表1に示す。ここで、SUS304系とSUS316系のステンレス鋼を供試材として用いた理由は、いずれも産業用として一般的な耐食性、耐熱材料として多用されていることと、モリブデン添加の影響や炭素量の影響による差を確認することができるためである。4種類の供試材は、いずれも寸法φ10mm×L50mmに切断して熱処理用試験片とした。

表1 各供試材の化学成分 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS304	0.050	0.20	1.33	0.035	0.025	8.13	18.6	-
SUS304L	0.016	0.21	1.88	0.037	0.015	9.04	19.4	-
SUS316	0.040	0.22	1.30	0.034	0.027	10.07	16.9	2.04
SUS316L	0.009	0.20	1.62	0.028	0.012	12.02	16.8	2.00

2-2 熱処理条件

各試験片は、あらかじめ固溶化熱処理(1150℃×3 min、水冷)した後に、加熱温度550~950℃、保持時間1~72

* 令和3年度技術シーズ創生・発展研究事業 可能性調査研究

** 素形材プロセス技術部

*** 素形材プロセス技術部(現:企画支援部)

**** 素形材プロセス技術部(現:理事兼ものづくり技術統括部長)

h、処理回数 1～5 回で熱処理を行った。ここで熱処理回数を 1～5 回と変化した理由は、実環境下では、繰り返しの熱影響を受けることが多いため、ヒートサイクルによる鋭敏化度の違いを評価するためである。熱処理には Nabertherm 社製電気抵抗式加熱炉 (LH60/14) を用いて、大気中で熱処理を行った。熱処理後は試験片を炉中から取出し速やかに水冷処理を行い、組織観察用試験片とした。

2-3 組織観察方法

熱処理後の各試験片は、長さ方向の中央部を切断し、樹脂埋めした後、研磨紙およびダイヤモンドペーストを用いて鏡面仕上げした。そして JIS G0571-2003「ステンレス鋼のしゅう酸エッチング試験方法」の試験条件(10% シュウ酸水溶液中、電流密度 1 A/cm²、90 s)にて電解腐食後、キーエンス社製顕微鏡 (VHX-7000) により断面中央部の組織観察を行った。そして、顕微鏡で良好に観察可能な 400 倍の倍率で 3 視野の金属組織を撮影した。その後、撮影した画像を 2 値化した後に、画像に観察される黒色面積を計測し、3 視野の平均値を鋭敏化度とした。また、組織撮影時の照度、2 値化の閾値はすべての試験片において同様とした。さらに顕微鏡による組織観察と併せて、SUS316、SUS316L 材については FE-EPMA (日本電子(株):JXA-8530F) を用いた面分析も行った。

3 実験結果・考察

3-1 作製した試験片と加工結果

図 1 は SUS304 材を 650 から 850℃ の加熱温度で保持時間 1 h として、熱処理回数を 1 から 5 回と変化した時の顕微鏡による組織観察結果を示す。これより SUS304 材の場合、650℃ と 850℃ の加熱温度 1 回の処理では、結晶粒界が連続していない部分 (図中矢印部) も観察されるため JIS G 0571-2003 の「混合組織」に分類した。一方 750℃ の加熱温度では、全て結晶粒界が繋がっており「溝状組織」に分類される。そして熱処理回数が増えるに伴い、混合組織に分類された 650℃ と 850℃ の組織においても、粒界部が濃くなり、粒界が連続して観察されることから「溝状組織」と分類した。また「溝状組織」に分類した 750℃ では、処理回数が増えるほど、より結晶粒界に沿って黒色部が増加した。

図 2 は図 1 と同様に SUS316 材で加熱温度と熱処理回数を変化させた時の組織観察結果を示す。SUS316 材で 1 回処理の場合は、650℃ から 850℃ の全ての加熱温度で粒界が連続していない部分が散見されるため、「混合組織」に分類した。そしていずれも熱処理回数が増えるにつれて、「混合組織」から「溝状組織」となり、結晶粒界の黒色部が増加していることが確認された。

表 2 には、保持時間 1 h と処理回数 1 回一定とし、熱処理温度を変化させた時の各材種の JIS G 0571-2003 の

組織分類結果を示した。ここで、As received は固溶化熱処理のみで加熱処理していない試験片 (以下未処理という) の組織観察結果であるが、全ての材種で炭化物等が固溶している「段状組織」を示した。また 550℃ の加熱でもいずれの材種で段状組織となり、650℃ から 850℃ の加熱温度では、炭素量が少ない SUS304L 材と SUS316L 材では「段状組織」となることが分かった。そして 950℃ の加熱ではいずれの材種も結晶粒の成長が観察されるものの「段状組織」に分類されることも分かった。

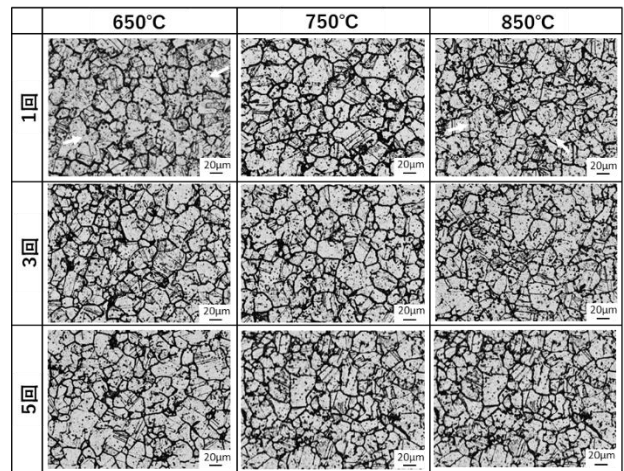


図 1 SUS304 材について加熱温度を変化させて熱処理した時の腐食後の組織 (1 h、1～5 回)

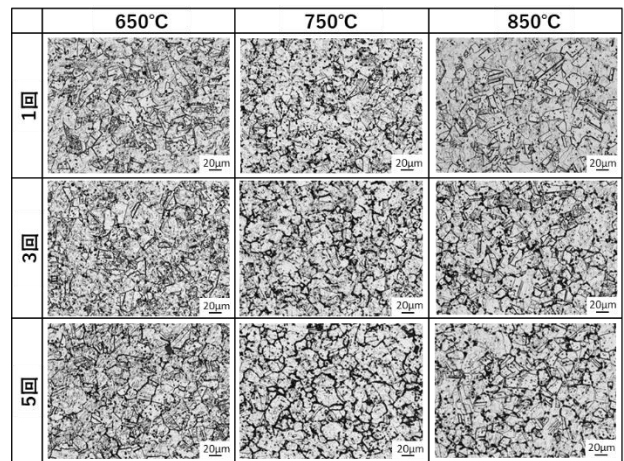


図 2 SUS316 材について加熱温度を変化させて熱処理した時の腐食後の組織 (1 h、1～5 回)

表 2 各材種の熱処理後の組織分類結果 (1 h、1 回)

供試材	As received	550℃	650℃	750℃	850℃	950℃
SUS304	段状組織	段状組織	混合組織	溝状組織	混合組織	段状組織
SUS304L			段状組織			
SUS316			混合組織			
SUS316L			段状組織			

前述したように SUS304L、SUS316L の場合はすべての温度において、「段状組織」を示した。そこで図 3 には各材種について、加熱温度 750℃、保持時間 1 h 一定として、

処理回数を1回または5回としたときの熱処理後の組織を示す。これより、SUS304L、SUS316Lでは750°Cで加熱処理すると微小な析出物が結晶粒内に点在することが分かる。そしてこの析出物の量は少なく、結晶粒界をすべて取り囲むほどではなかったが、熱処理回数が増えると析出物が増加することが分かる。次に図4には各材種を950°Cで加熱した場合と未処理の場合の組織を比較して示す。いずれの材種において未処理でも950°Cでも「段状組織」を示すことが分かる。そして950°Cと高温で加熱すると結晶粒が粗大化していることも分かる。この結晶粒が粗大化する理由は、高温での加熱により炭化物が基地中へ固溶したためと考えられる。ステンレス鋼の場合、基地中へ析出した炭化物を固溶させる目的で、固溶

化熱処理が行われる。この固溶化熱処理は、JISでは加熱温度1010~1150°Cで、基材の厚みに応じて保持時間を変化させて処理する。本結果より950°Cの温度においても、炭化物は基地中へいくらか固溶する⁹⁻¹⁰⁾ことが分かった。

次にSUS316とSUS316L材を、750°Cで熱処理した試験片のFE-EPMAによる面分析結果を図5に示す。SUS316ではC及びCrが結晶粒界上に偏析することが確認された。またSUS316Lでは図中矢印で示すように、わずかに粒界上にもC及びCrが検出されるが、SUS316と比較してその量は少ないことから、材料中の炭素量が鋭敏化に影響していると考えられた。

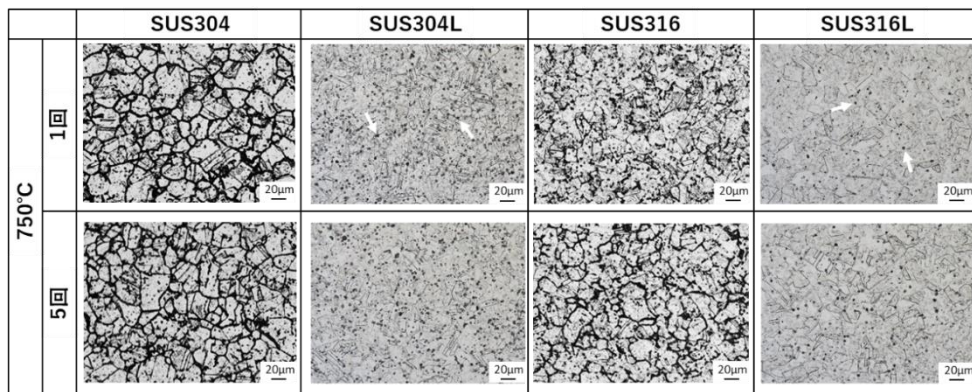


図3 SUS304L材とSUS316L材を加熱温度750°C、処理時間1hで熱処理回数を変化させた時の腐食後の組織

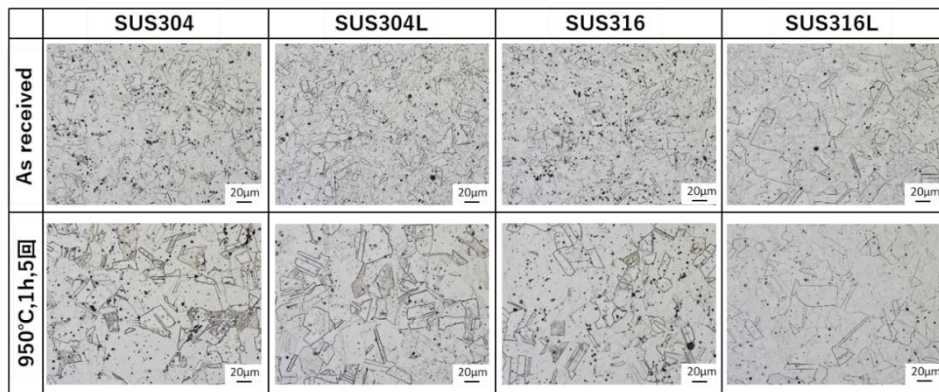


図4 各材種について、未処理品と加熱温度950°C、1h、5回で熱処理した時の腐食後の組織比較

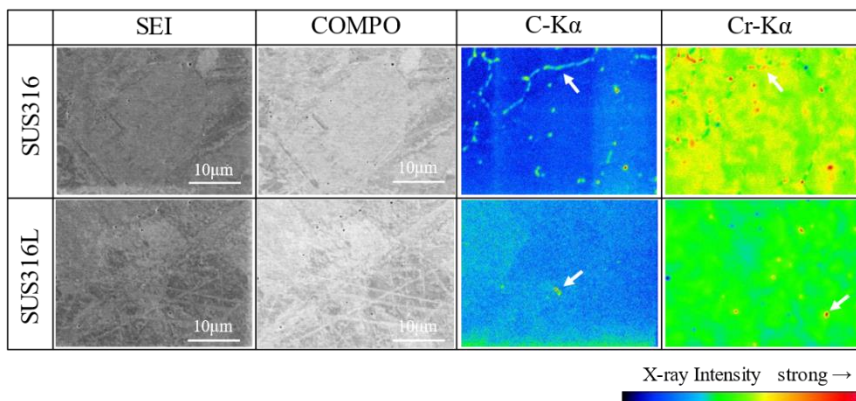


図5 SUS316、SUS316L材を750°C、1h、5回で熱処理した時のFE-EPMA面分析結果

3.2 熱処理条件の鋭敏化度への影響

SUS316 材を 750℃の温度で 72 h 熱処理した時に観察された画像と、本組織を 2 値化した画像を図 6 に示す。本画像を基に画像処理で黒色部を数値化することで、鋭敏化度を測定した値は 32%であった。このような方法により各条件で熱処理した試験片の鋭敏化度を求めた。そして保持時間 1 h で熱処理温度を変化させた時の材種ごとの鋭敏化度を表した結果が図 7 である。これより熱処理時間 1 h、1 回処理では、各材種とも 750℃で鋭敏化度がピークを示すことがわかる。そして、図 8 には図 7 と同様に 5 回熱処理した結果を示したが、SUS304 は 850℃でピークを示しその後低下した。一方、SUS304L の場合は 650℃にてピークを示した。これは SUS304L 材の特徴であり、鋭敏化を加熱温度と保持時間の曲線 (TTS 線図)³⁾に示した時、炭素の含有量により鋭敏化のピークが異なることが知られている。すなわち、同じ保持時間でも低炭素であるほど、鋭敏化が起こる温度が低温側にシフトすることが示されており、本研究でも同様の傾向を示した。図 8 の結果で SUS304 と SUS304L、SUS316 と SUS316L のピークを比較すると、いずれも低炭素材の方が鋭敏化度が低い傾向にあることがわかる。また、SUS304L と SUS316L を比較すると後者の方が鋭敏化する温度帯が高温側にシフトしており、モリブデンが添加された SUS316L の材料は、750℃以下の低温度領域でより鋭敏化しにくいことがわかった。

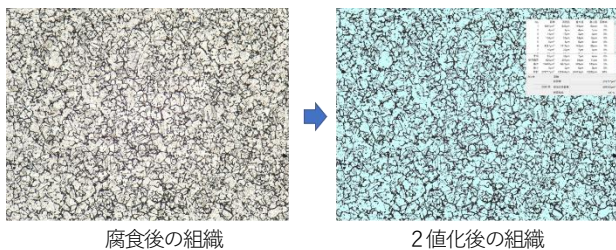


図 6 SUS316 材を 750℃、72 h、1 回で熱処理した時の腐食後の組織と 2 値化後の組織 倍率 x400

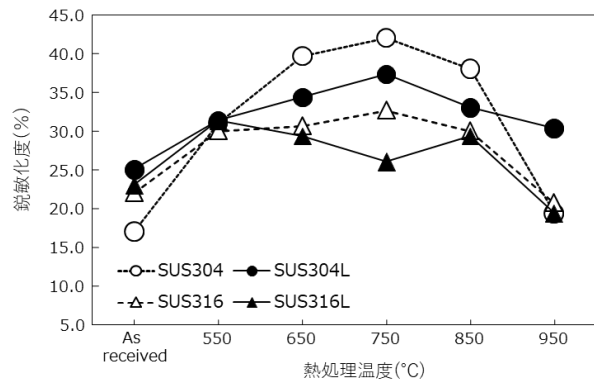


図 7 各材種の熱処理温度と鋭敏化度の関係 (1 h、1 回)

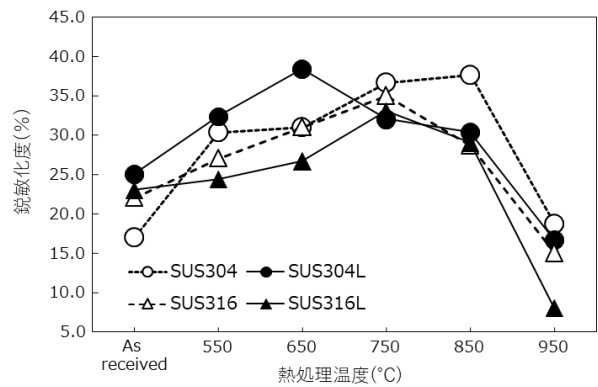


図 8 各材種の熱処理温度と鋭敏化度の関係 (1 h×5 回)

次に熱処理温度 750℃、1 回処理で保持時間を 1 h、3 h、72 h と変化させた時の鋭敏化度の結果を図 9 に示す。SUS304、SUS304L は、3 h の保持時間では鋭敏化度が一度減少する傾向を示したが、72 h 処理を行うと鋭敏化度が増加する傾向にあることが分かった。一方 SUS316L は、3 h、72 h において鋭敏化度に差異がほとんどないことが分かった。

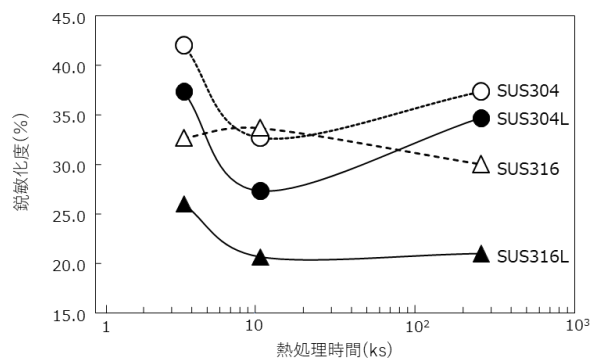


図 9 各材種の熱処理時間と鋭敏化度の関係 (750℃×1 回)

4 結 言

4 種類のオーステナイト系ステンレス鋼について熱処理条件を変化させた組織観察用試験片を作製し、その金属組織を観察するとともに、観察した金属組織画像を 2 値化し鋭敏化度を数値化し比較した。その結果以下のことが分かった。

- (1) SUS304、SUS316 は熱処理時間及び熱処理回数により、鋭敏化組織が増加し JIS の分類では「混合組織」から「溝状組織」へと変化する。
- (2) SUS304L、SUS316L の熱処理後の組織は、いずれも「段状組織」を示すが、650℃、750℃では微小黒点が結晶粒内に点在し、熱処理回数増加とともに増加する。
- (3) 今回調査した全ての材種において 1 h、1 回の熱処理条件では、750℃にて鋭敏化度がピークを示す。
- (4) 1 h、5 回の熱処理条件では SUS304 等の鋼材は 750℃で鋭敏化度のピークを示すが、その後低下する。一方で SUS304L 材は 650℃にて鋭敏化度のピークを示す。

文 献

- 1) 日本規格協会編：「J I S使い方シリーズ ステンレス鋼の選び方・使い方」、日本規格協会（1994）
- 2) 日本溶接協会特殊材料溶接研究会編：「ステンレス鋼トラブル事例集」産報出版（2003）、193.
- 3) 腐食防食協会 63-2 分科会（ステンレス鋼の鋭敏化曲線評価分科会）：「ステンレス鋼の鋭敏化曲線の収集と解析」（1990）
- 4) 日本規格協会：「ステンレス鋼のしゅう酸エッチング試験方法」（JIS G0571-2003）
- 5) 日本規格協会：「ステンレス鋼の硫酸・硫酸第二鉄腐食試験方法」（JIS G0572-2006）
- 6) 日本規格協会：「ステンレス鋼 65%硝酸腐食方法」、（JIS G0573-1999）
- 7) 日本規格協会：「ステンレス鋼の硫酸・硫酸銅腐食試験方法」、（JIS G0575-1999）
- 8) 日本規格協会：「ステンレス鋼の電気化学的再活性化率の測定方法」、（JIS G0580-2003）
- 9) ステンレス協会編：「ステンレス鋼便覧」、日刊工業（1995）
- 10) ステンレス協会編：「ステンレス鋼データブック」、日刊工業（2000）