

## D-13 シグマ相脆化 (V1)

### D-13-1 損傷の説明

高温で曝露するとシグマ相として知られている冶金的相が形成し、ある種のステンレス鋼の破壊靱性が低下する。

### D-13-2 影響を受ける材料

- a) 300系ステンレス鋼の鍛造材、溶接金属および鋳物。HK および HP 合金を含む300系ステンレス鋳鋼は、フェライト含有量が高い(10-40%)ので、特にシグマ相形成の感受性が高い。
- b) 400系ステンレス鋼および Cr17%以上のフェライト系及びマルテンサイト系ステンレス鋼(例、430および440)もまた感受性がある。
- c) 二相ステンレス鋼

### D-13-3 重要な因子

- a) 合金組成、時間及び温度は重要な因子である。
- b) 感受性のある合金においてシグマ相形成に影響を与える主な因子は、高温における曝露時間である。
- c) 538°Cから954°Cの温度範囲に曝露されると、フェライト(Fe-Cr)、マルテンサイト(Fe-Cr)、オーステナイト(Fe-Cr-Ni)および二相ステンレス鋼にシグマ相が生じる。脆化は変態温度域内に保持または温度域を通過して冷却中に生じる。
- d) 300系ステンレス鋼及び二相ステンレス鋼の溶接金属中にフェライト相が存在するとき、それから迅速にシグマ相が形成される。300系ステンレス鋼母材(オーステナイト相)からも生じるが、生成時間はより遅い。
- e) 300系ステンレス鋼は10~15%のシグマ相を示す可能性がある。鋳造オーステナイトステンレス鋼はより多くシグマ相を生じる。
- f) オーステナイト系ステンレス鋼に690°CでPWHTを行うとシグマ相が形成されることから判断すると、オーステナイト系ステンレス鋼におけるシグマ相形成は2-3時間で生じる。
- g) シグマ相を含んだオーステナイト系ステンレス鋼の引張り及び降伏強さは、固溶化状態と比較してわずかに高い。強さにおける増加は延性の低下および硬さのわずかな増加を伴う(パーセント伸びおよび断面減少率で測定される。)
- h) シグマ相を伴ったステンレス鋼は通常の操業応力には耐えられるが、260°C以下の温度に冷却すると、シャルピー衝撃試験によって測定されるように破壊靱性が著しく低下する。
- i) シグマ相析出物は硬くて脆い金属間化合物であり、それはまた粒界腐食の感受性をより高める。析出速度はクロムとモリブデン含有量の増加とともに早くなる。

### D-13-4 影響を受ける設備または装置

- a) 高温 FCC 再生器におけるステンレス鋼サイクロン、配管ダクトおよびバルブ等を含む共通な例。
- b) 300系ステンレス鋼溶接肉盛りおよびチューブ-管板取付溶接部は、CrMo母材

のPWHT時に脆化する可能性がある。

- c) ステンレス鋼加熱管は感受性があり、脆化の可能性がある。

#### D-13-5 損傷の様相または形態

- a) シグマ相脆化はすぐ明らかにならない冶金的变化であり、冶金的検査及び衝撃試験を通してのみ確認できる。
- b) シグマ相脆化による損傷は、特に溶接部又は拘束の高い部分で、き裂の形で出現する。
- c) FCC再生器インターナルから取り出した300系ステンレス鋼(304H)の試験片はシグマ相を10%含んでいたが、シャルピー衝撃靱性は649°Cで53Jであった。
- d) 10%シグマ相を含む試験片は室温で延性0%であるが、649°Cにおいては延性100%を示した。高温で衝撃値が減少するが、試験片は100%延性状態で破断し、操業温度では鍛造材料が依然として適していることを示す。(表 D-13-1)
- e) 铸造オーステナイトステンレス鋼は通常高いフェライト/シグマ含有量(40%まで)を持ち、高温延性が非常に乏しい。

表 D-13-1 靱性と温度の特性傾向を示すデータ

試験温度	304SS 2%Sigma		321SS 10%Sigma		304SS 1%Sigma		304SS 2%Sigma		347SS 1%Sigma	
	衝撃%	剪断%	衝撃%	剪断%	衝撃%	剪断%	衝撃%	剪断%	衝撃%	剪断%
70F (21°C)	21	0	7	0	—	—	21	10	30	90
500F (260°C)	38	25	10	20	—	—	—	—	100	100
900F (480°C)	44	50	15	40	20	10	—	—	100	100
1200F (650°C)	63	100	21	60	71	90	77	90	100	100

#### D-13-6 防止/軽減化

- a) シグマ相脆化を防止する最善の方法は、シグマ相が発生しない合金を用いるか、脆化温度域に材料を曝露しないことである。
- b) 室温において破壊延性が低下することから、脆性破壊が生じる可能性のあるシャットダウン間にシグマ相化された部材に高応力を負荷することを避けることである
- c) 300系ステンレス鋼は、固溶化処理1066°Cで4時間加熱後水冷することにより、脱シグマ相ができる。
- d) 溶接金属中のシグマ相はSUS347で5から9%まで、SUS304では幾分少なめの範囲にフェライトをコントロールすることにより最小化できる。溶接金属のフェライト含有量は使用中又は製作中のシグマ相形成を最小化するために、最大値を設定すべきである。そして溶接中に高温割れ感受性を最小にするために最小値を設定しなければならない
- e) ステンレス鋼溶接肉盛を行ったCr-Mo鋼に対して、PWHT 温度への曝露時間は

できるだけ制限するべきである。

#### D-13-7 検査とモニタリング

- a) 実機から取り出したサンプルによる物理的試験は、問題に対する最適なインディケータである。
- b) 脆化は大抵の場合、材料が約 260°C以下で、脆化の効果が最も知られているスタートアップまたはシャットダウンまたは転回中に鍛造および鑄造(溶接)金属において割れの様相で見出される。

#### D-13-8 関連するメカニズム 適用できない。

#### D-13-9 参考文献

- 1.API Publication 581, "Risk-Based Inspection—Base Resource Document," American Petroleum Institute, Washington, D.C
- 2."High Temperature Corrosion in Refinery and Petrochemical Service," High Temperature Engineering Bulletin HTB—2, INCO, New York, 1960
- 3.L.Garveric, "Corrosion in the Petrochemical Industry," ASM International, 1994, pp.29 and 129-136
- 4.R.Viswanathan, "Damage Mechanisms and Life Assessment of High Temperature Components," ASM International, 1989
- 5."Metal Handbook-Desk Edition," ASM International, Materials Park, OH.

#### 日本機械学会資料における概説

Cr含有量の多いステンレス鋼が、565～930°Cの温度に曝されると、Fe-Cr間の金属間化合物である硬くて脆い $\sigma$ 相が析出し、材質が劣化する現象である。 $\Sigma$ 相の周辺は tear ridge 等の脆性的な破面形態を示す。

#### ASME 資料における概説

フェライト及びオーステナイトステンレスが 580～980°Cに長時間晒されたときにシグマ相が形成されて脆化を起こす。鉄-クロム化合物のシグマ相は低速度の冷却でも発生する。