

UDC 669.14.018.8 : 669.15'26-194.57 : 620.193.272 : 620.192.45 : 669.295

論 文

## Ti 添加 18Cr 鋼における発錆の起点について\*

門 智\*\*・山崎 桓友\*\*\*・稲垣 博巳\*\*\*\*

## Rust Nucleation Sites in 18Cr-Ti Stainless Steel

Satoshi KADO, Taketomo YAMAZAKI, and Hiromi INAGAKI

## Synopsis:

The aim of the present work is to study the sites of rust formation and mechanism of rusting on 18 Cr-Ti steels under the salt spray test. Rusts are preferentially initiated at cubic inclusions or precipitates with titanium (esp. TiN-TiC-Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> system, TiO<sub>2</sub>(or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-TiN-TiC-Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> system, TiN-TiC system). But no rusting occurs either at separate particles of titanium carbosulfide or at titanium carbonitride surrounded by a rim of carbosulfide. There exist primary microscopical crevices between the cubic inclusions and the matrix. At these sites crevice corrosion is able to initiate and causes the annular rusting around the cubic inclusions. Additions of titanium (about 0.2% or more in free Ti) in extra low carbon and nitrogen 18 Cr steels show a very pronounced effect on the resistance to rusting. The role of titanium in rust resistance is (1) to prevent the formation of manganese sulfide related to rusting and to lead the formation of carbosulfide resistant to the dissolution and (2) to shift the pitting potential to the noble direction.

## 1. 結 言

錆発生の起点となる非金属介在物およびその機構については、軟鋼・ステンレス鋼などに関して多くの研究があり、単独あるいは酸化物系介在物のまわりに殻状に存在する硫化物系介在物（主として硫化マンガ、硫化カルシウム）が関与していることが明らかにされている<sup>1)~15)</sup>。それによると、硫化物系介在物の溶解により、介在物と鋼との間にミクロ的なすきままたはピットを生ずるため、介在物に接する内壁面より鉄イオンが溶出し、この起点の周囲に錆を生ずるようである。

18Cr 鋼はその主な用途より考え、当然すぐれた耐錆性が要求される。最近溶解法の進歩により、フェライト系ステンレス鋼の極低炭・窒素化が可能となり、加えて安定化元素としての Ti を添加することにより、耐錆性が著しく向上し、その効果も確認されている。しかし、その要因についてはほとんど明らかにされておらず、Ti の効果も粒界におけるクロム炭化物析出の抑制によると理解され、非金属介在物の形態などの面から検討したものはほとんどない。

本研究は、これらの点を明らかにするため、硫化物生成傾向の強い Ti を添加し、錆の起点となりやすい硫化

マンガンの生成を抑制したとき、どのような介在物を起点として錆を生ずるかを明らかにするとともに、その発錆の機構について考察したものである。

## 2. 実験方法

## 2.1 塩水噴霧試験

まず、耐錆性におよぼす Ti の効果をみるために、Ti 量をかえた極低炭・窒素 18Cr 鋼を 25 チャージ選び、JIS Z 2371 により塩水噴霧試験を 9~10 d 実施した。試料はそれぞれ転炉 RH-OB 法、EF-AOD 法または電気炉により、現場的に溶解・熱延したコイル、またはさらに冷延後最終焼鈍を行なったコイル、ならびに 10 kg 真空溶解炉にて溶製・鍛造・熱延・冷延により 2 mm 厚に仕上げた後完全焼鈍した材料から抽出した。一部の試料はインゴットより as cast の状態で採取し試験に供した。試料の化学組成を Table 1 に示す。表中、free Ti ([Ti]) は total Ti より C, N, S および O によつて固定される分を減じた値 ([Ti]=Ti-4C-3.4N-1.5S-1.5O) をもつて示してある。試料 15~17 は、耐錆性におよぼす S 量の影響をみるために、17Cr-0.3Ti をベースに S% を 0.026 まで変えたものである。試料 18~23 は、18Cr-0.3Ti をベースに Mn% を 0.1~3 に変えたもの

\* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 12 月 20 日受付 (Received Dec. 20, 1976)

\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 理博 (Products R &amp; D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

\*\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博 (Products R &amp; D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

\*\*\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Products R &amp; D Laboratories, Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

Table 1. Chemical compositions of specimens.

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ti	N	O	[Ti]*	Remarks	
1	0.047	0.25	0.49	0.028	0.005	16.5	—	—	—	—	—	SUS 430 〃	
2	0.054	0.54	0.53	0.025	0.004	16.2	—	—	—	—	—		
3	0.015	0.24	1.32	0.024	0.007	16.8	—	0.18	0.0132	0.005	0.06		
4	0.012	0.13	1.50	0.027	0.006	16.7	—	0.18	0.0097	0.010	0.07		
5	0.011	0.28	1.42	0.033	0.005	16.7	—	0.19	0.0107	0.004	0.10		
6	0.009	0.18	1.32	0.033	0.005	16.3	0.006	0.19	0.0070	0.008	0.11		
7	0.008	0.18	1.40	0.029	0.005	16.5	0.013	0.22	0.0097	0.005	0.14		
8	0.008	0.16	1.39	0.027	0.006	16.5	0.013	0.23	0.0097	0.007	0.15		
9	0.009	0.20	1.41	0.019	0.007	16.3	0.086	0.30	0.0089	0.005	0.22		
10	0.004	0.16	1.39	0.034	0.006	16.6	—	0.27	0.0052	0.004	0.22		
11	0.008	0.12	1.36	0.029	0.005	16.6	—	0.29	0.0054	0.005	0.22		
12	0.016	0.43	0.41	0.024	0.008	16.3	0.005	0.45	0.0079	0.003	0.34		
13	0.017	0.45	0.44	0.028	0.010	16.0	0.004	0.48	0.0096	0.003	0.36		
14	0.007	0.18	1.02	0.017	0.008	16.4	0.117	0.49	0.0089	NA**	0.41		
15	0.003	0.22	1.38	0.033	0.008	16.6	0.011	0.33	0.0068	NA***	0.28		
16	0.009	0.25	1.35	0.036	0.019	16.9	0.011	0.34	0.0042	〃	0.25		
17	0.002	0.24	1.37	0.030	0.026	17.3	0.011	0.33	0.0039	〃	0.26		
18	0.009	0.23	0.12	0.022	0.007	18.2	0.008	0.30	0.0068	NA***	0.22		
19	0.014	0.24	0.52	0.022	0.005	18.4	0.013	0.33	0.0076	0.003	0.24		
20	0.015	0.22	0.99	0.026	0.006	18.3	0.019	0.30	0.0024	NA***	0.20		
21	0.014	0.24	1.51	0.022	0.005	18.4	0.012	0.30	0.0075	0.005	0.20		
22	0.013	0.22	2.00	0.021	0.006	18.2	0.011	0.31	0.0078	NA***	0.22		
23	0.010	0.32	3.09	0.023	0.005	18.8	0.018	0.33	0.0073	〃	0.25		
24	0.003	0.23	1.34	0.015	0.010	16.5	0.005	0.04	0.0042	〃	-0.01	as cast	
25	0.002	0.23	1.30	0.012	0.008	16.5	0.008	0.10	0.0044	〃	0.06	〃	
26	0.003	0.23	1.34	0.009	0.009	16.8	0.007	0.14	0.0046	〃	0.09	〃	
27	0.004	0.23	1.33	0.009	0.009	16.6	0.013	0.19	0.0049	〃	0.14	〃	
28	0.003	0.22	1.38	0.033	0.008	16.6	0.011	0.33	0.0068	〃	0.28	〃	

Specimen 1~14: commercial heats, Specimen 15~28: laboratory heats

\* [Ti]=Ti-4C-3.4N-1.5S-1.5O

\*\* NA\*\*=not analyzed, but assumed to be in the range of 40~70 ppm. [Ti] is calculated as 60 ppmO

\*\*\* NA\*\*\*=not analyzed, but assumed to be in the range of 40~60 ppm. [Ti] is calculated as 50 ppmO

Table 2. Chemical compositions of specimens used for the X-ray diffraction of the residues.

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ti	N
29	0.036	0.28	1.89	0.024	0.011	18.2	0.016	0.27	0.0073
21	0.014	0.24	1.51	0.022	0.005	18.4	0.012	0.30	0.0075
18	0.009	0.23	0.12	0.022	0.007	18.2	0.008	0.30	0.0068

で、18Cr 鋼溶接部の高靱性を付与するため Mn を 1.0 ~1.5% に高めた<sup>16)</sup>場合の耐錆性への影響をみるために加えたものである。

塩水噴霧試験においては、寸法0.4~3.0×50×50(mm)の試料を用い、評価面のみならず端面もエメリー紙#600で研磨後、端面を絶縁テープ(住友スリーエム製スコッチ透明テープ)により被覆し試験に供した。

## 2.2 発錆の起点に関する観察

発錆の起点となる介在物を確認し、その進行をみるため、樹脂に埋め込んだ 20×20(mm<sup>2</sup>)の面積を有する試料を鏡面研磨後、まず試験前の状態を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で観察した。樹脂との接触部のすきま

腐食を避けるため、試料端面をラコミットで被覆し、適当な時間塩水噴霧試験を行なった後、再度観察し発錆状況を調べた。

## 2.3 非金属介在物および析出物の調査

鏡面研磨を行なった試料について、非金属介在物および析出物の組成を分析するため E PMA により同定し、Ti 量の変化に伴う硫化物の状態の変化を検討した。また塩水噴霧試験後、錆の起点となつた介在物の組成を同様に E PMA により確認した。さらに Table 2 に示す試料について、非金属介在物とくにチタン系介在物の状態を明らかにするため、試料を I<sub>2</sub>(10%)-CH<sub>3</sub>OH 溶液中で溶解し、チタン系介在物を抽出分離して X線回折に

より同定した。次に、錆の起点となりやすい MnS として存在する S 量を知るため、HCl(1+1)法により sol. S を定量した。

#### 2.4 環状錆の線分析

発錆の機構を検討するため、錆の起点となつた介在物の周りに生成した環状錆を E PMA により線分析し、S などの濃縮の有無を調べた。走査の途中に比較的大きな介在物が存在すると、その影響がでるので  $24\mu$  の sweep 幅をもたせて分析した。

#### 2.5 孔食電位の測定

孔食電位におよぼす Ti 量の影響を調べるため、試料 1, 2, 3, 8, 9, 11, 12 (Table 1) について、3% 食塩水溶液中における陽極分極特性を測定した。測定は常温で非脱気のまま行ない、液の攪拌はとくに行なわなかつた。寸法  $0.4\sim 3.0\times 20\times 50$  (mm) の試料をエメリー紙 #600 で研磨した後、 $10\times 10$  mm ( $1\text{cm}^2$ ) を残しラコミットで被覆し試験に供した。分極測定には日厚計測製ポテンショガルバノスタット PGS 525 型を用いた。孔食電位の測定には、試料を電解セル中に浸漬後直ちに  $-0.16\text{V}$  (vs. SCE) に設定し 10 min 保持した。その後 20mV 間隔に段階的に陽極分極させ、それぞれ 1 min 保持後の電流密度を読み、孔食発生により電流密度が急に上昇する電位をもつて孔食電位とした。なお、条件を同一にするため、研磨後測定開始までの時間を 1 h とした。

### 3. 実験結果

#### 3.1 塩水噴霧試験成績と [Ti] 量との関係

JIS Z 2371 により塩水噴霧試験を行なつた結果を Fig. 1 に示す。各チャージについて、3~10 枚を供試し、その平均値を示した。発錆面積率の測定は旧 JIS Z 2912 に準じて、一辺が 5 mm の碁盤目を引き、1 点以上の錆が発生している碁盤目の割合を数え、図中に記した基準にしたがって示した。

この結果をみると、圧延材においては [Ti] が 0.2%

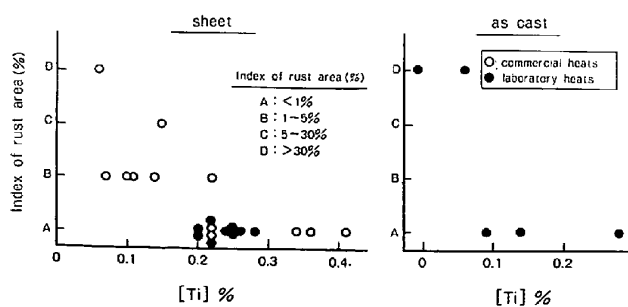


Fig. 1. Effect of [Ti] on rust resistance when exposed to salt spray test (JIS Z 2371) for 9 or 10 d.

以上になると耐錆性が著しく改善される。18Cr-0.3Ti をベースに Mn を 0.1~3% に変えた試料も、いずれもすぐれた成績を示している。また、S%の比較的高い試料もすぐれた耐錆性を示した。比較材に用いた SUS 430 については図示することを省略したが、いずれも発錆面積率は 30% 以上であつた。

ここで注意すべきことは、インゴットより as cast の状態で採取した試料が、圧延材に比べて比較的小さい [Ti] 量ですぐれた耐錆性を示すことである。

#### 3.2 Ti 添加に伴う硫化物形態の変化

上述のごとく、耐錆性は Ti 添加量によつて変化し、また後述するように、チタン系介在物が発錆の起点となることから、まずその形態について検討してみることにする。Ti 添加 18Cr 鋼のチタン系介在物は、内部に Ti または Al の酸化物を含むチタン炭窒化物 (carbonitride) が存在し、その周囲にチタン炭硫化物 (carbosulfide,  $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ ) が付着した形となつているものが多い。その 1 例を特性 X 線像とともに Photo. 1 に示す。Ti 添

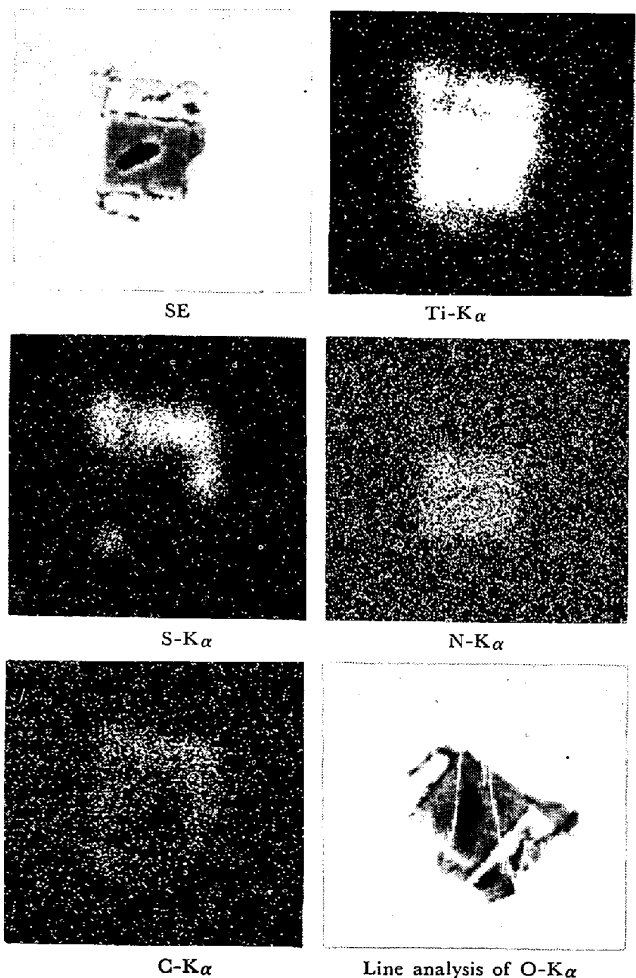


Photo. 1. Typical example of the inclusions with titanium and its characteristic X-ray images. ( $\times 2700$ )

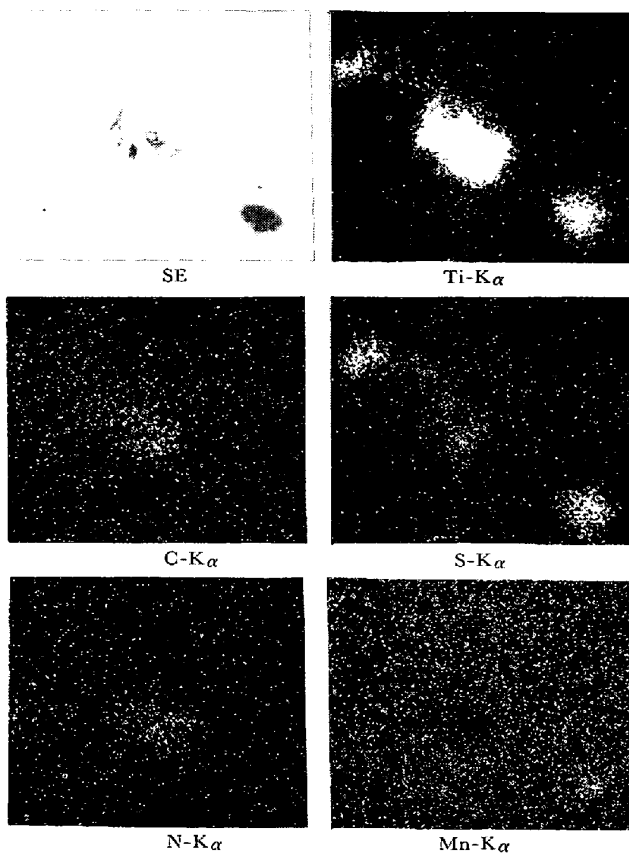


Photo. 2. Example of the inclusion with titanium (Ti, Mn)S and its characteristic X-ray images observed in low titanium content specimens. ( $\times 1600$ )

加量が十分であれば、銹の起点となりやすい MnS はほとんど認められず、主たる介在物は Mn よりも硫化物生成傾向の強い Ti の炭硫化物の形で存在する。しかも、Mn% が比較的高い場合においても同じ傾向が認められる。Photo. 2 は [Ti] のいちじるしく低い試料(試料3)に認められたチタン系介在物の特性X線像を示したものである。写真の右下隅には、上に記した介在物のほかに (Ti, Mn)S 系の介在物の存在することが認められる。定性的に言えば、Ti 添加 18Cr 鋼においては、硫化物の形態は Ti 量に応じて次のようになる。

- (Ti free のとき) MnS  
 → ([Ti] の少ないとき) (Ti, Mn)S +  $Ti_4C_2S_2$   
 → ([Ti] の多いとき)  $Ti_4C_2S_2$

MEYER ら<sup>17)</sup>は Ti 添加低炭素アルミキルド鋼において、Ti 添加量が 0.08% のときは (Mn, Ti)S と trace の  $Ti_4C_2S_2$ 、また 0.15% のときは  $Ti_4C_2S_2$  が認められたと述べているが、18Cr 系鋼においても類似の傾向を示すことがわかった。また、チタン系介在物の析出の順序は生成自由エネルギーと溶解度(または固溶度)により決まるが、MEYER らによると低炭素鋼中では  $TiO_2$ -

Table 3. Results of the X-ray diffraction of the residues extracted by  $I_2(10\%)-CH_3OH$  method and analyses of acid soluble sulfur.

Specimen	Identification of inclusions or precipitates with titanium	Acid soluble sulfur (%)
29	TiN, TiC, $Ti_4C_2S_2$	0.0000
21	TiN, TiC, $Ti_4C_2S_2$	0.0000
18	TiN, TiC, $Ti_4C_2S_2$	0.0000

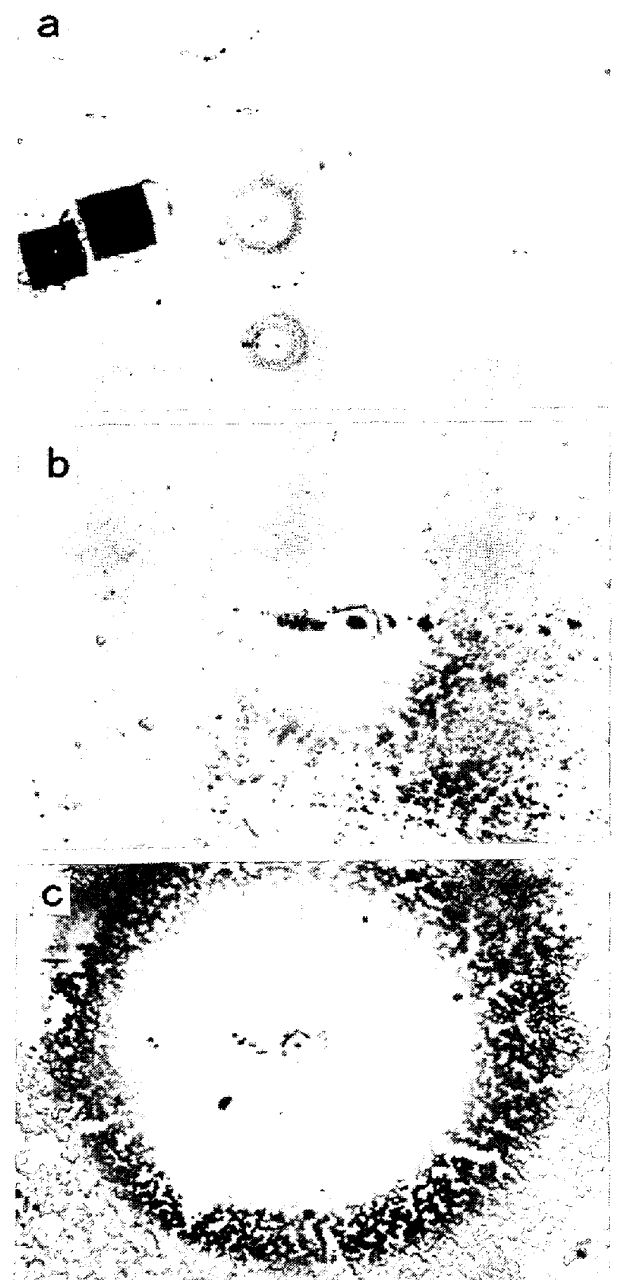


Photo. 3. Rust nucleated at cubic inclusions with titanium ( $TiO_2$ -TiN-TiC- $Ti_4C_2S_2$  system) after exposure to salt spray test for 45 min. (a)  $\times 100$ , (b) and (c) its higher magnification ( $\times 650$ )

TiN-Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-TiC (TiO<sub>2</sub> と TiN は融液の状態で生成する) の順になると報告されている。しかしながら、18Cr 系鋼の場合では介在物の形態より推して、TiO<sub>2</sub>-TiN-TiC-Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> の順になるものと考えられる。

以上の点を確認するため、Table 2 に示す試料についてチタン系介在物または析出物を I<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH 法により抽出分離し、X線回折により同定した。その結果を Table 3 に示す。表から明らかなようにチタン系介在物は TiN, TiC および Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> である。顕微鏡調査ではかなりのチタン酸化物が認められたのに対し、X線回折では同定されなかつたのは、ほとんどの酸化物は炭窒化物により囲まれ表面にでていないためであろう。次に HCl (1+1) 法により sol. S を定量した結果をも併せて Table 3 に示したが、sol. S はほとんど認められず、MnS はほとんど存在しないことがわかつた。Mn が 1.9% 含まれている試料においても同様である。

### 3.3 発錆の起点についての観察

錆の起点を確かめるため、鏡面研磨後塩水噴霧試験を行ない、発錆部の状況を顕微鏡により観察した。その結果を Photo. 3 に示す。肉眼的には錆は認められなくても顕微鏡的な錆はかなり短時間で発生していることがわかる。ただし [Ti] の高いもの (約 0.2% 以上) は、24h 経過しても顕微鏡的な錆も生じない。発錆は cubic なチタン系介在物 (主として TiN-TiC-Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 系, TiO<sub>2</sub> (または Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-TiN-TiC-Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 系, TiN-TiC 系) が起点となることが多い。しかし単独で存在するチタン炭硫化物 (Photo. 4) はほとんど錆の起点となつていない。また炭硫化物が炭窒化物を囲むような状態で存在する場

合 (Photo. 4) も錆の起点となることはない。錆は起点となつた介在物を中心にほぼ環状に沈着している。 Photo.

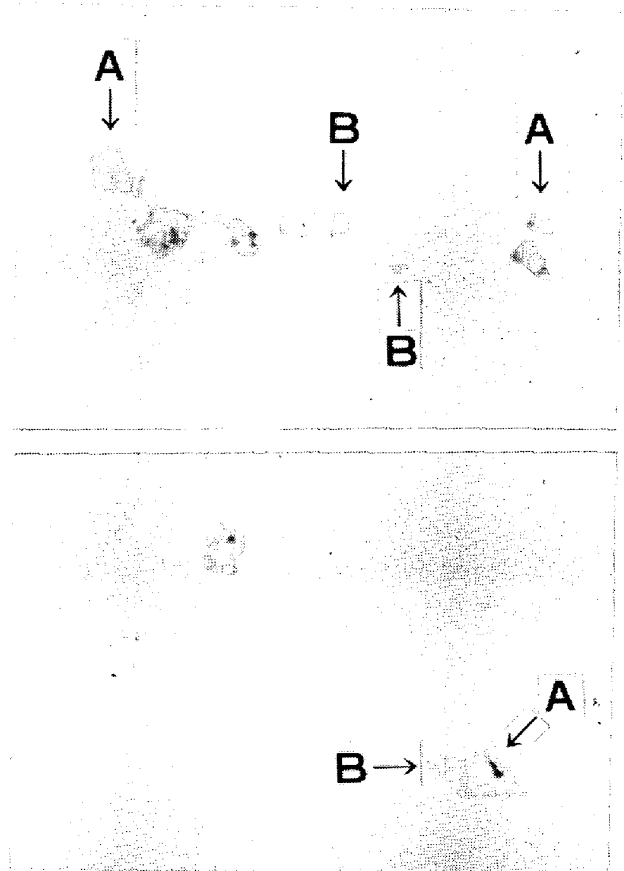


Photo. 4. Inclusions with titanium not susceptible to initiate rusting. (A) Titanium carbonitride surrounded by a rim of carbosulfide (B) Separate particle of titanium carbosulfide. ( $\times 1000$ )

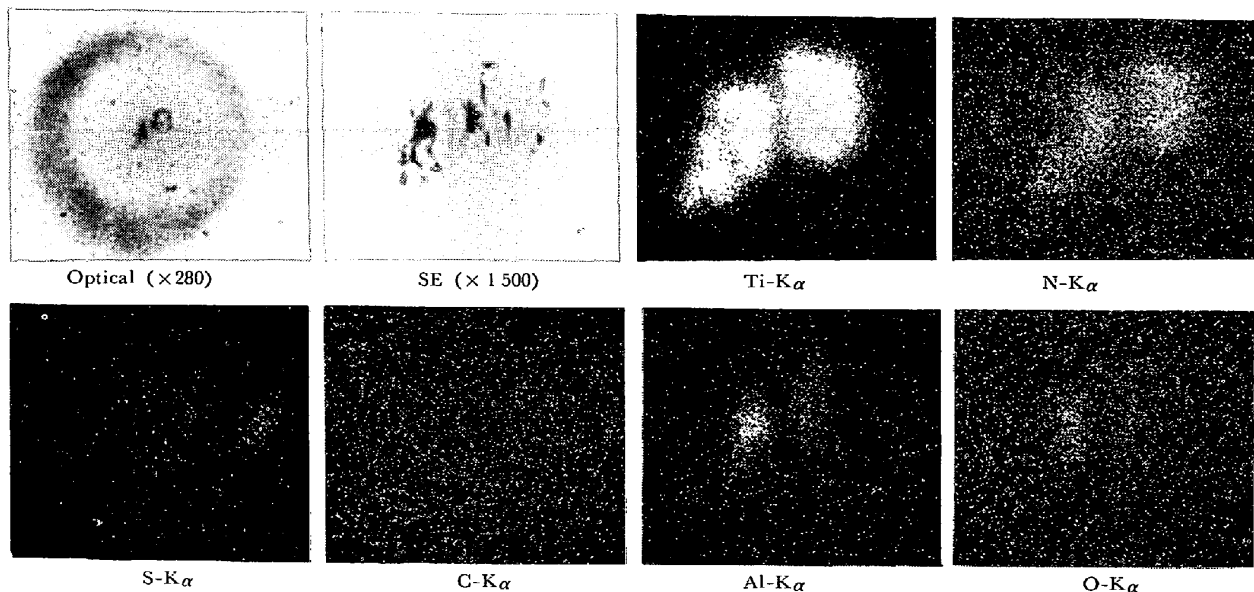


Photo. 5. Inclusion with titanium attributed to rust initiation and its characteristic X-ray images.

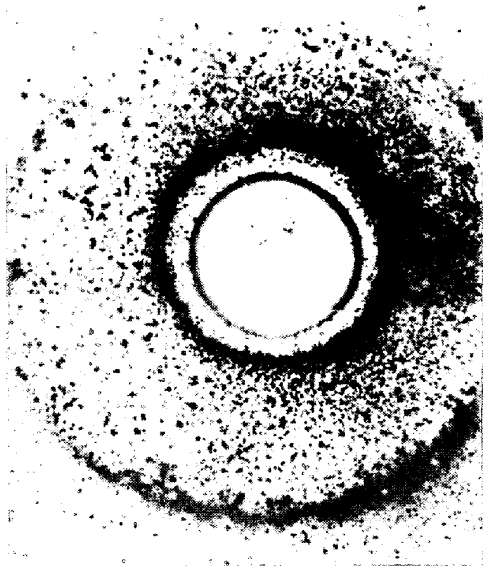


Photo. 6. Rust nucleated at inclusion with titanium after exposure to salt spray test for 16h. (×260)

5は錆の起点となつたチタン系介在物(塩水噴霧試験後)のEPMAによる特性X線像の1例である。

通常のSUS 430の場合は、数min程度の短時間の塩水噴霧試験により、酸化物系介在物の周りの硫化物系介在物が溶けて微視的な食孔を生じ、その介在物が離脱してしまうことが多いが、Tiを添加した18Cr鋼の場合は、長時間試験しても環状錆の中心に食孔をほとんど生ぜず起点となつた介在物は長時間経過してもほとんど残っている。Photo. 6は塩水噴霧試験を16h行なつたものであるが、錆の起点となつた介在物は離脱せずに残っている。これはSUS 430において、錆の原因となるMnSやCaSは水によつて分解されやすいのに対しチタン系介在物は酸化物、炭窒化物、炭硫化物のいずれとも中性の水溶液に対して安定であるためである。

一部の低チタン系の試料(試料3, 4)について、真空熱処理炉中で1180°Cに20min保持後空冷し、粒界にクロム炭化物を析出させた後、同様な条件で塩水噴霧試験を行ない、錆の起点を観察したが、ほとんどの錆はやはりcubicなチタン系介在物を起点としており、クロム炭化物に起因するものは見当らなかつた。一般に、クロム炭化物の粒界析出に伴うクロム欠乏相が、孔食の起点となりやすいようであるが、塩水噴霧試験のような比較的中性の水溶液中では錆の原因となりにくいようである。

3.4 環状錆の線分析結果

Fig. 2は環状の錆(O-K $\alpha$ のintensityの高い範囲が錆の箇所)を横切つてEPMAで線分析した結果である。SUS 430の場合は硫化物が溶解し、それを起点と

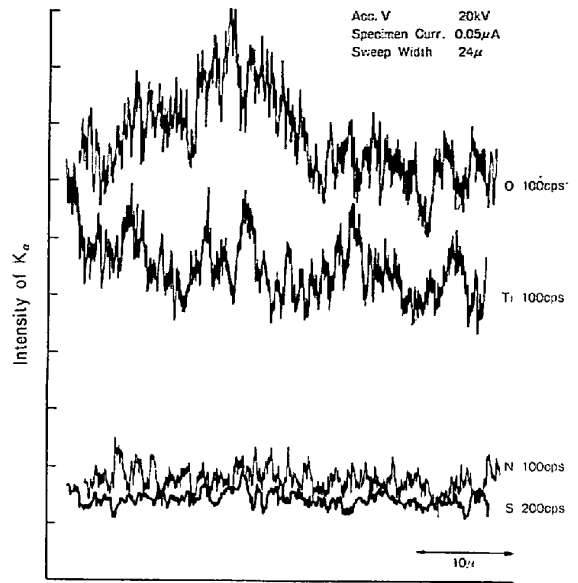


Fig. 2. Results of line analyses by EPMA across the annular rust.

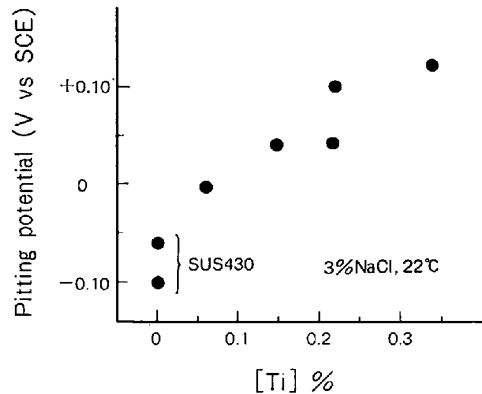


Fig. 3. Effect of [Ti] on pitting potential in 3% NaCl solution at room temperature.

して錆を生ずるため、沈着した錆の中にSの濃縮が認められるが、Tiを含む18Cr鋼においてはSの濃縮がほとんど認められない。

3.5 陽極分極特性の測定結果

3%食塩水溶液中において、孔食電位におよぼす[Ti]の影響を調べた結果をFig. 3に示す。いうまでもなく、塩水噴霧試験における耐錆性と食塩水中における陽極分極特性とは必ずしも相関するものではないが、[Ti]量の増加により、孔食電位は貴の方向に移行し耐孔食性は改善される。

4. 考 察

最初に述べたごとく、発錆の機構については多くの研究があり、単独あるいは酸化物系介在物のまわりに存在する硫化物系介在物(酸化物は溶鋼の凝固の際に硫化物

析出の核として働くので、酸化物の周りにそれを囲むように硫化物が存在することが多い) が関与していることが知られている。

たとえば、木下ら<sup>9)</sup>は大気溶解した 17Cr 鋼について塩水噴霧試験を行ない、発錆は非金属介在物を起点とした孔食に原因し、その起点となる主たる介在物は単体もしくはカルシウム・アルミナ酸化物の周囲をおおっている Ca rich (Ca, Mn)S 系硫化物であることを報告している。すなわちある種の硫化物系介在物が塩水に溶解することから始まる孔食が 17Cr 鋼の耐錆性を決めるようである。

また、SMIALOWSKI ら<sup>11)</sup>は 18-8 鋼を 0.5 N NaCl 水溶液中で 0.5V vs. SHE (これは breakdown potential より 0.05V だけ貴の電位に相当する) で陽極分極し、試験前後の介在物の挙動を E PMA で観察している。これによると、孔食は単独に存在する硫化物あるいは酸化物の周りに存在する硫化物より生ずるが、酸化物単体の介在物からは孔食を生じていない。

また、SZKLARSKA-SMIALOWSKA ら<sup>12)</sup>は市販の 13Cr, 25Cr-20Ni および単結晶の 16Cr 鋼について、1N NaCl 水溶液中において breakdown potential よりも 100 または 300 mV だけ貴の電位で分極させ、孔食の発生箇所を調べて SMIALOWSKI ら<sup>11)</sup>と類似の結果を得ている。ただし硫化物系介在物が存在しないときはクロム酸化物も孔食の起点となりうると述べている<sup>10)</sup>。SZKLARSKA-SMIALOWSKA ら<sup>12)</sup>によると、塩素イオンを含む環境中での硫化物系介在物の食孔生成における役割りは次のようである。硫化物とくに MnS は酸性水溶液に溶けやすい。普通、硫化物は酸化物の周りに殻状に存在するので MnS が溶けると酸化物の周囲に狭い孔かすきまを生ずる。すきま中の内壁面は活性化されているため、不動態化されている試料表面よりも侵されやすくなる。しかも腐食生成物の加水分解とイオンの移動により食孔内の H<sup>+</sup> や Cl<sup>-</sup> の濃度が増すので、これが金属の溶解を加速し、孔食を成長させると考えられる。

しかし、すべての硫化物が起点となるわけではなく、CIHAL ら<sup>15)</sup>が 18Cr-9Ni-Ti 鋼について行なった実験から明らかなようにチタン硫化物のような介在物は孔食の起点とならないという報告もある。

以上記述した従来の研究結果をもとにして、本研究の実験結果を考察すると、今回実験に供した 18Cr-Ti 鋼は、Mn よりも硫化物生成傾向の強い Ti を含んでいるため、錆の起点となりやすい MnS はほとんど存在しない。事実、錆は MnS から発生することはなく、主としてチタン系介在物から発生している。このようなチタン

系介在物はいずれも塩水に対して安定であるため、これらが溶解して食孔を形成し孔食が成長するとは考えられない。すなわち、MnS や CaS を起点とする場合は異なつた機構により錆が発生すると考えられる。以下これについて検討してみることにする。



Photo. 7. Scanning electron microscopic image of TiO<sub>2</sub>-TiN-TiC-Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> system inclusion attributed to rust initiation after exposure to salt spray test for 45 min. (×6 200)

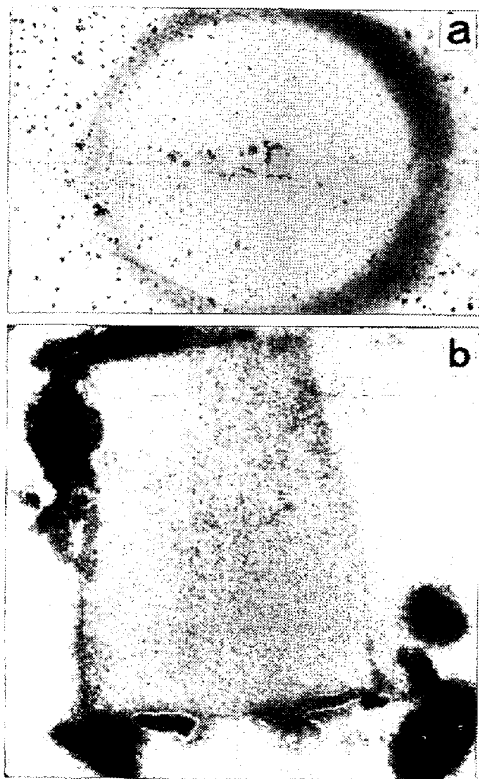


Photo. 8. (a) Optical (×500) and (b) scanning electron microscopic image (×6 500) of TiN-TiC-Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> system inclusion attributed to rust initiation after exposure to salt spray test for 45 min.



Photo. 9. Scanning electron microscopic image of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN-TiC}$  system inclusion (as polished). ( $\times 5000$ )

Photo. 7 および 8 は発錆の起点となつたチタン系介在物の SEM像であるが、介在物に隣接するマトリックスが侵され、すきま腐食のような形態を示している。とくに cubic な介在物の角の部分が優先的に食孔を生じている。時間の経過とともに介在物-マトリックス境界の腐食は進行する。

Photo. 9 は供試前（研磨のまま）のチタン系介在物であるが、すでにマトリックスと介在物との間にすきまが存在することが明らかに認められる。したがって、この場合は  $\text{MnS}$  や  $\text{CaS}$  などを起点とする場合とは異なりすきまを生ずるための硫化物の溶解は必要でなく、起点はすでに存在するマトリックスと介在物との間のすきまであることが知られる。すなわち化学的に安定なチタン系介在物でも錆の起点となりうるわけである。

このようなすきまのできる原因は、チタン炭窒化物が可塑性に乏しいことおよび形状が cubic であるため、加工によつて変形せず介在物の周囲に応力が集中し、亀裂が発生する結果すきまを生ずるものと考えられる。

化学的に安定なチタン系介在物が起点となる発錆は、介在物とマトリックスとの間に存在するすきまに原因するとすれば、塩水噴霧試験とその後の顕微鏡観察などで認められた現象、すなわち (i) as cast 材の方が圧延材よりも少ない Ti 量ですぐれた耐錆性を示す (as cast 材は加工されてないためすきまを生じにくい)、(ii) cubic な介在物の角部より発錆しやすい (角部がもつともすきまを生じやすい)、(iii) 単独で存在するチタン炭硫化物はほとんど錆の起点とならない (形状が cubic でないためすきまを生じにくい、また炭硫化物はマトリックスとの密着性がよいようである)、(iv) 炭硫化物が炭窒化物を囲むような状態で存在するときは、ほとんど錆の起点

とならない ((iii)と同じ理由による、しかし炭窒化物と炭硫化物との間にはすきまを生ずることもあるが、これはすきま腐食には関係しない)、(v) 環状の錆を線分析しても S の濃縮が認められないことが多い (SUS 430 の場合と異なり、すきまを生ずるための硫化物の溶解が不必要)、の諸現象は容易に説明される。

一般に耐錆性に対して悪影響をおよぼす S を 0.026% まで高めても十分な Ti を含む場合 (試料17) はすぐれた耐錆性を示すが、その理由はやはり硫黄は主としてチタン炭硫化物として存在し、また一部の炭硫化物は炭窒化物を囲むためと考えられる。

硫化物系介在物とマトリックスとの間に最初から存在するすきまが食孔の原因となるという考えは、かなり古く 1933 年に TRONSTAD ら<sup>18)</sup>により示されている。それによると、マトリックスと介在物との間に熱膨脹率の差があるほか、固着性 (adhesion) も十分でないので、硫化物の境界においてすきまを生じ、その箇所から孔食が始まると説明している。しかしながら  $\text{MnS}$  については、チタン系介在物の場合とは異なり、化学的に溶解し、その結果すきまを生成するという因子の方が強く関与していると考えの方が妥当であろう。また SZUMMER ら<sup>19)</sup>は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  以外の介在物を含み高純度の 16Cr 単結晶を、0.7N  $\text{NaCl}+0.7\text{N}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  または 1N  $\text{NaCl}$  水溶液中で陽極分極させたとき、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  とマトリックスとの間の小さなすきまより孔食が始つたことを報告している。

ANDERSSON ら<sup>19)</sup>はかなりの量の Ti (0.35~0.8%) を添加した 18Cr-2Mo 鋼を 10%  $\text{FeCl}_3$  水溶液 (pH<1) 中に浸漬した場合、硫化チタン (おそらく炭硫化物と推定される) より孔食が始つたと報告しているが、塩水噴霧試験の場合とは異なり、条件がかなり苛酷であるため硫化チタンが溶解したものと思われる。

十分な量の Ti を含む鋼においても、マトリックスとチタン系介在物との間にすきまが存在することがある。しかし、[Ti] 量の増加により、すきま内壁面 (マトリックス) の孔食電位を高め、すきま腐食に対して抵抗性を有するようになるため、すぐれた耐錆性を示すようになると考えられる (孔食電位とすきま腐食電位とは同様な値を示すことが知られている<sup>20)</sup>)。

結局、Ti を添加した 18Cr 鋼がすぐれた耐錆性を示すのは、(1) Ti が錆の起点となりやすい  $\text{MnS}$  の生成を抑制し、硫黄をより安定で耐食的な  $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$  の形にするとともに、(2) Ti が鋼の孔食電位を貴の方向へ移行させる、の両者の総合効果によるものであるといえる。



## 5. 結 言

Ti を添加した 18Cr 鋼について、塩水噴霧試験を行ない、その耐錆性と発錆の起点、機構などについて検討した。その結果を要約すると次のようになる。

(1) 極低炭・窒素 18Cr 鋼において、 $[Ti]$ (=Ti-4C-3.4N-1.5S-1.5O) を 0.2% 以上添加すると耐錆性は著しく改善される。

(2) 発錆は cubic なチタン系介在物(主として TiN-TiC-Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 系, TiO<sub>2</sub> (または Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-TiN-TiC-Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 系, TiN-TiC 系) が起点となることが多い。単独で存在するチタン炭硫化物はほとんど錆の起点とならない。また炭硫化物が炭窒化物を囲むような状態で存在するときは錆の起点となりにくい。

(3) 耐錆性におよぼす Ti の効果は、(i) 発錆の起点となりやすい MnS の生成を抑制し、硫黄をより耐食的な Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> の状態にするとともに、(ii) 鋼の孔食電位を高くする、の両者の総合されたものである。

(4) チタン系介在物を起点とする発錆は、介在物とマトリックスとの間に存在する微視的なすきまの存在によるすきま腐食に起因するものである。

## 文 献

- 1) 木下 昇, 大橋延夫, 竹田元彦: 鉄と鋼, 57 (1971) 13, p. 2152
- 2) 岡田秀弥, 島田春夫: 鉄と鋼, 59(1973) 4, S173
- 3) H. OKADA and H. SHIMADA: Corrosion, 30 (1974) 3, p. 97
- 4) 岡崎 隆, 山本広紀, 安保秀雄: 鉄と鋼, 60 (1974) 4, S164
- 5) G. EKLUND: Jernkont. Ann., 154(1970) 7, p. 321
- 6) G. EKLUND: Jernkont. Ann., 155(1971) 9, p. 637
- 7) G. EKLUND: Scand. J. Met., 1(1972) 6, p. 331
- 8) G. S. EKLUND: J. Electrochem. Soc. 121(1974) 4, p. 467
- 9) Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, and M. JANIK-CZACHOR: Corros. Sci., 7 (1967) 2, p. 65
- 10) A. SZUMMER, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, and M. JANIK-CZACHOR: Corros. Sci., 8 (1968) 11, p. 827
- 11) M. SMIALOWSKI, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, M. RYCHCIK, and A. SZUMMER: Corros. Sci., 9 (1969) 2, p. 123
- 12) Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, A. SZUMMER, and M. JANIK-CZACHOR: Brit. Corros. J., 5 (1970) 7, p. 159
- 13) M. JANIK-CZACHOR, A. SZUMMER, and Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA: Brit. Corros. J., 7 (1972) 3, p. 90
- 14) Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA: Corrosion, 28 (1972) 10, p. 388
- 15) V. CIHAL, I. KASOVA, and J. KUBELKA: Kovové Materialy, 9 (1971), p. 485
- 16) 門 智, 山崎桓友, 山内 勇, 矢部克彦: 鉄と鋼, 63 (1977) 5, p. 883
- 17) L. MEYER, F. HILSTERKAMP, and D. LAUTERBORN: Processing and Properties of Low Carbon Steels (1973), p. 297 [AIME]
- 18) L. TRONSTAD and J. SEJERSTED: JISI, 127 (1933), p. 425
- 19) B.R.T. ANDERSSON and B. SOLLY: Scand. J. Met., 4 (1975) 2, p. 85
- 20) 塩原国雄, 森岡 進: 日本金属学会誌, 36(1972) 4, p. 385