

論 文

UDC 669.14.018.8 : 669.15'26-194.3 : 620.193 : 620.186.8

低 C, N-17%Cr ステンレス鋼の粒界腐食挙動*

岡崎 隆**・三好正則**・安保秀雄**・平井 卓***

Intergranular Corrosion Behavior of Low C, N-17%Cr Stainless Steel

Takashi OKAZAKI, Masanori MIYOSHI, Hideo ABO, and Taku HIRAI

Synopsis:

Intergranular corrosion at weld zone of 17% Cr steel was investigated. Commercially produced 17% Cr steel (SUS 430) contains usually about 0.06~0.08% C+N and is fairly resistant to intergranular corrosion at weld zone in actual services where the environment is not severe. On the other hand, 17% Cr steel containing 0.01~0.06% C+N, is quite susceptible to intergranular corrosion at weld zone in mild corrosion environments such as tap water. The experimental results indicate that this can be attributed to the decrease of martensite at weld zone. The martensite (austenite at high temperature) acts as the absorber of C and N, and prevents the deposition of Cr-carbide or Cr-nitride at grain boundaries on welding. Therefore, 17% Cr steel containing martensite at weld zone is more resistant to intergranular corrosion than 17% Cr steel, the structure of which is fully ferritic at weld zone. The amounts of Ti necessary to prevent intergranular corrosion at weld zone was also determined. Electrochemical measurements gave results that agreed with the immersion test.

1. 緒 言

17%Cr ステンレス鋼の溶接熱影響部は、沸騰硫酸-硫酸銅試験のような酸性溶液中では、容易に粒界腐食を起こすことが知られているが、実際の使用環境（ちゅう房機器などの耐久消費材）では粒界腐食を起こすことはない。ところが、17%Cr ステンレス鋼を低 C, N 化すると、非常に腐食性の弱い中性水溶液環境中でも容易に粒界腐食を起こすことを見いだした。本報告においては、17%Cr ステンレス鋼の中性水溶液環境（実際の腐食環境をシミュレートした条件）中における粒界腐食挙動を、鋼中の C, N 量および溶接部金属組織との関係で調査した結果について報告する。さらに炭窒化物安定元素であるチタン添加による粒界腐食防止効果についてのべる。

2. 実 験

2.1 供 試 材

17%Cr ステンレス鋼（17Cr 鋼）の粒界腐食性を検討するために用いた試料の化学成分を Table 1 に示す。C, N 量の影響とともに、特に溶接部の金属組織の影響を検討するために、Si, Mn, Ni 量を変化させたものである。また Ti 添加と粒界腐食性の関係を調査するため

に用いた供試材の化学成分を Table 2 に示す。供試材は、いずれも実験室溶解材である。実験は、次に示す工程により製作した冷延板を用いて行なつた。

20 kg 真空溶解→7 kg インゴット→熱間圧延（板厚 3.8 mm）→焼鈍（800°C×30 min, 空冷）→冷間圧延（板厚 0.7~1.0 mm）→焼鈍（800°C×2 min, 空冷）→酸洗。

2.2 腐食試験方法

17Cr 鋼は、おもに、ちゅう房機器に使用されているので、腐食環境の再現は比較的簡単であるため、以下に示す実際の腐食環境をシミュレートした条件を中心に実験を行なつた。

2.2.1 環境シミュレート実験

(1) 中性水溶液浸漬試験

蒸留水に NaCl（試薬特級）を添加し、塩素イオン（Cl⁻）を 20, 600, 1000, 10000, 20000 ppm に調整した液、および通常の水道水（Cl⁻ 20 ppm）での浸漬試験を行なつた。液温は室温から沸点までの範囲で、比液量 10 ml/cm²、浸漬時間は 14 d までとした。

(2) 亜硫酸ガス吹込水浸漬試験および大気暴露試験
大気暴露試験のシミュレーションとして、亜硫酸ガス（SO₂）を吹込んだ水道水中での浸漬試験を行なつた。

* 昭和 51 年 9 月 13 日受付 (Received Sep. 13, 1976)

** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitu Yawatahigashi-ku Kitakyusyu 805)

*** 新日本製鉄(株)光製鉄所研究所 (Hikari Works, Nippon Steel Corp.)

SO₂ の添加は、SO₂ ボンベにて 1日に 1 min、水道水中に吹込むことにより行なつた。SO₂ 濃度は 220~250 ppm である。液温は室温 (20°C 前後) で、比液量 10

Table 1. The chemical composition of 17% Cr steels. (Steels were prepared to study the effect of C, N, Si, Mn and Ni.)

Alloy	Chemical Composition (%)									C+N content (%)	Martensite volume %*
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N			
A-1	0.050	0.23	0.41	0.002	0.010	16.68	0.23	0.009	0.059	0.059	15
2	0.048	0.78	0.42	"	"	16.34	0.09	0.015	0.063	0.063	13
3	0.050	0.67	0.51	"	0.007	16.10	"	0.018	0.068	0.068	13
B-1	0.026	0.29	0.50	"	0.008	16.30	0.12	0.015	0.041	0.041	3
2	0.027	0.39	0.82	"	0.010	16.43	0.21	0.012	0.039	0.039	3
3	0.023	0.40	"	"	"	"	0.42	0.016	0.039	0.039	3
C-1	0.004	0.12	0.43	0.001	"	16.51	0.12	0.009	0.013	0.013	0
2	"	"	0.83	0.002	"	16.25	0.45	0.016	0.020	0.020	0
D-1	0.020	"	0.82	0.009	0.015	16.40	0.10	0.010	0.030	0.030	0
2	0.023	0.13	0.80	"	0.013	16.26	0.30	0.009	0.032	0.032	2
3	"	0.35	0.82	0.010	0.015	16.35	"	0.010	0.032	0.032	1
E-1	0.006	0.13	0.38	0.002	0.010	16.39	0.08	0.005	0.011	0.011	0
2	0.004	0.12	0.42	"	"	16.51	0.28	0.007	0.011	0.011	0
3	"	"	0.86	"	"	16.25	0.69	"	0.011	0.011	0
F-1	0.010	0.46	0.45	0.021	0.012	17.05	0.08	0.009	0.019	0.019	0
2	0.030	"	"	0.019	"	16.90	0.09	0.010	0.040	0.040	1
3	0.051	"	"	0.021	0.013	"	"	0.009	0.060	0.060	8
G-1	0.005	"	0.43	0.019	"	17.00	0.08	0.044	0.049	0.049	0
2	"	0.47	"	0.020	0.012	17.05	"	0.052	0.057	0.057	0

* Martensite volume % is determined by the area ratio of martensitic structure to ferritic structure at weld zone determined by point counting method.

Table 2. The chemical composition of 17%Cr steels. (Steels were prepared to study the effect of Ti addition.)

Alloy	Chemical Composition (%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Ti	
H-1	0.019	0.45	0.54	0.018	0.009	16.43	0.16	0.019	0.09	0.09
2	"	0.43	0.59	"	"	16.39	"	"	0.16	0.16
3	"	0.47	"	"	"	"	"	0.017	0.29	0.29
I-1	0.008	0.57	0.52	0.016	"	16.60	0.27	0.018	0.10	0.10
2	0.010	0.58	0.53	"	"	16.51	"	0.015	0.22	0.22
3	"	"	"	"	"	16.60	"	0.014	0.32	0.32
J-1	0.009	0.07	0.06	0.019	0.008	17.03	0.08	0.009	0.03	0.03
2	"	"	0.05	"	"	16.86	"	0.008	0.11	0.11
3	0.010	0.16	0.20	0.015	0.010	16.70	"	0.006	0.15	0.15
K-1	0.005	0.52	0.53	0.018	0.009	15.95	0.12	0.008	0.02	0.02
2	"	"	"	"	"	15.85	"	0.007	0.03	0.03
3	"	0.53	"	"	"	15.95	"	"	0.07	0.07
L-1	0.005	0.17	0.21	0.020	0.008	16.70	0.09	0.003	0.00	0.00
2	"	"	"	"	"	16.50	"	"	0.10	0.10
3	"	"	0.22	"	"	16.30	"	"	0.17	0.17
4	"	"	"	"	0.009	"	"	"	0.25	0.25
M	0.011	0.62	0.20	0.025	0.006	16.70	0.05	0.007	0.30	0.30

All alloys have no martensitic structure at weld zone.

ml/cm², 浸漬時間は 7d とした。また同時に、大気暴露試験 (工業地帯大気) を 3 カ月間行なつた。

2.2.2 粒界腐食試験

粒界腐食試験として、JIS 規格の硫酸-硫酸銅試験を行なつた。実験方法は JIS G 0575-1970 に従つた。

2.2.3 中性水溶液中での陽分極挙動および腐食電位の測定

Cl⁻ 1000 ppm の水溶液中での陽分極挙動および腐食電位の経時変化を測定した。陽分極測定にさきだつて、50°C の 5% HCl 液中に 2 min 浸漬し、ただちに試験液中にうつしてさらに -0.8V (S. C. E.) で 10 min の活性化処理を行なつた。試験液は高純窒素ガスにて脱気したもので、測定中も窒素ガスを吹込んだ。陽分極測定用試験片は、母材および溶接部 (溶接金属と溶接熱影響部を含む範囲) から切出したものである。腐食電位の測定は、母材部と溶接部の面積比が 1:4 のものをの用い、大気開放下で行なつた。

2.3 試験片の製作

使用した試験片の形状を Fig. 1 に示す。17Cr 鋼を低 C, N 化することにより、非常に腐食性の弱い環境でも容易に粒界腐食を起こす現象は、当初溶接部の割れとして見いだされたものであるから、試験片は溶接部を含むものとした。U 曲げ試験片は、ポリカーボネイト製のボルトナットで拘束し試験に供した。溶接方法は TIG 溶接である。TIG 溶接条件は、入熱量 720~870 J/cm, Ar 流量 5 l/min である。溶接金属の幅は表面で 5 mm, 熱影響部幅は 1 mm 程度となつている。溶接後、試験

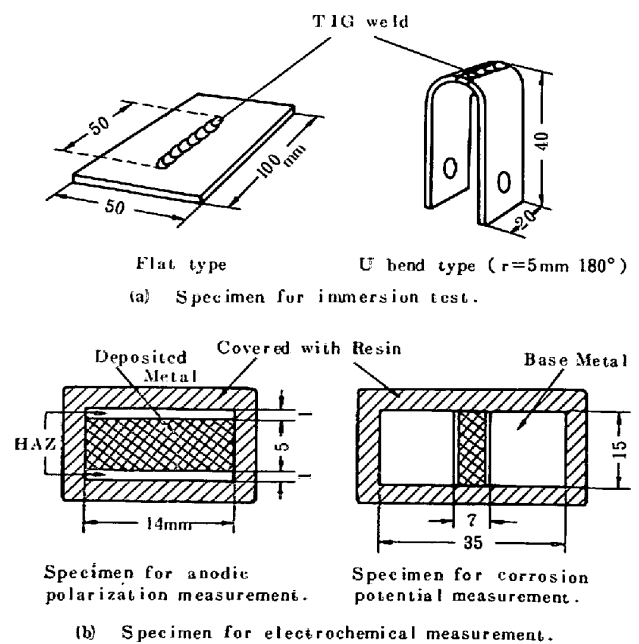


Fig. 1. Schematic illustration of specimens.

片表面は #320 エメリー紙で研磨した。

3. 実験結果および考察

3.1 各種環境中での粒界腐食

Table 1 の A-3 鋼 (C+N=0.068%), B-1 鋼 (C+N=0.041%) および E-1 鋼 (C+N=0.011%) を用いて

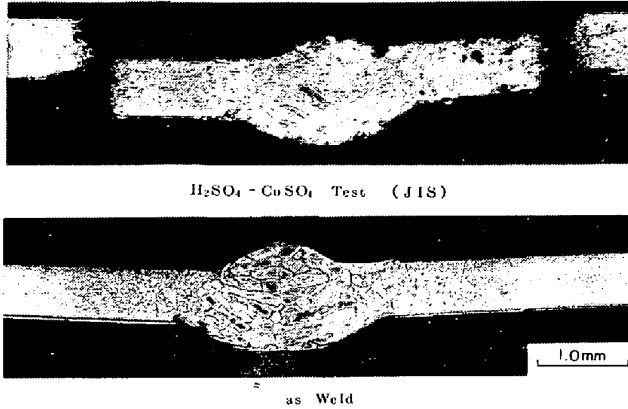


Photo. 1. Intergranular corrosion of A-3 steel (0.050C-0.018N-16.1Cr) in $H_2SO_4-CuSO_4$ test.

Intergranular corrosion is not detectable in tap water, 2×10^4 ppm Cl^- solution, tap water bubbled SO_2 gas, and atmospheric exposure.

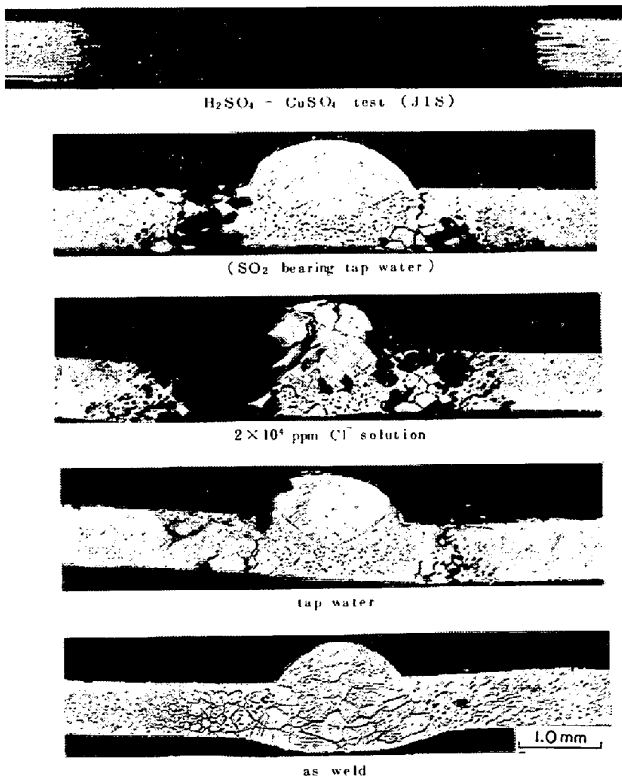


Photo. 2. Intergranular corrosion of B-1 steel (0.026C-0.015N-16.3Cr) in various corrosion environments.

次の腐食試験を行なった。

- (1) 水道水浸漬
- (2) SO_2 吹込液浸漬
- (3) NaCl 水溶液 (Cl^- 20 000 ppm) 浸漬
- (4) 大気暴露試験
- (5) JIS 硫酸-硫酸銅試験

試験結果を Photo. 1, 2, 3 に示す。

試験片は, Fig. 1(a) に示す平板試験片を用いた。A-3 鋼は通常の SUS 430 相当材であり, 実環境シミュレート条件下では粒界腐食は認められなかった。硫酸-硫酸銅試験では, 粒界腐食が熱影響部 (HAZ) の終端部に相当するフェライト相領域に発生した。B-1 鋼は, 実環境シミュレート液中において, 非常に激しい粒界腐食を示した。とくに, 水道水, 大気暴露のような, 非常に腐食性の弱い環境中においても粒界腐食が発生している。粒界腐食の発生位置は, HAZ が主体で, 一部溶接金属がはいつている。また硫酸-硫酸銅試験の場合は, 溶接金属から HAZ 終端にいたる部分が粒界腐食により完全に粉化し, 粒界腐食感受性が非常に強くなっていることがわかる。さらに, E-1 鋼の場合は, 実環境シミュレート条件下において粒界腐食は認められなかったが, 硫酸-硫酸銅試験において, HAZ, 溶接金属にわたって激しい粒界腐食が発生している。粒界腐食部分のマイクロ写真を Photo. 4, 5 に示す。

以上の実験結果より次の3点が結論される。(1) B-1 鋼は C+N 量が 0.041% と A-3 鋼の 0.068% よりも少ないにもかかわらず, A-3 鋼より粒界腐食性が大きい。(2) 粒界腐食発生位置は HAZ が主体である。(3) A-3 鋼の試験結果ではマルテンサイト相 (α') 自身の腐

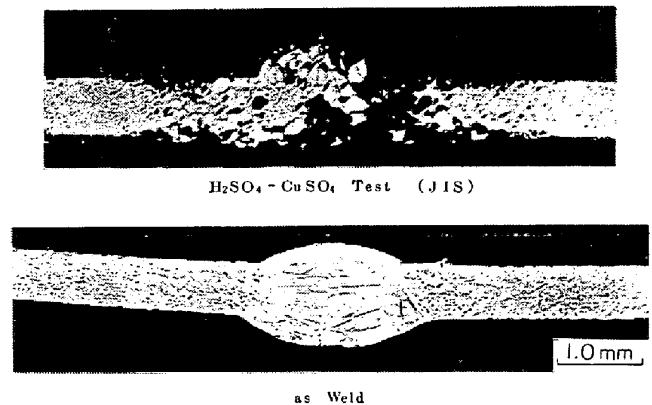


Photo. 3. Intergranular corrosion of E-1 steel (0.006C-0.005N-16.4Cr) in $H_2SO_4-CuSO_4$ test.

Intergranular corrosion is not detectable in tap water, 2×10^4 ppm Cl^- solution, tap water bubbled SO_2 gas, and atmospheric exposure.

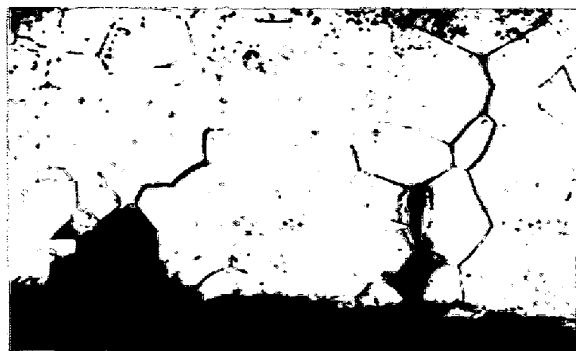


Photo. 4. Intergranular corrosion of B-1 steel (0.026C-0.015N-16.3Cr) in tap water after 14 days immersion.

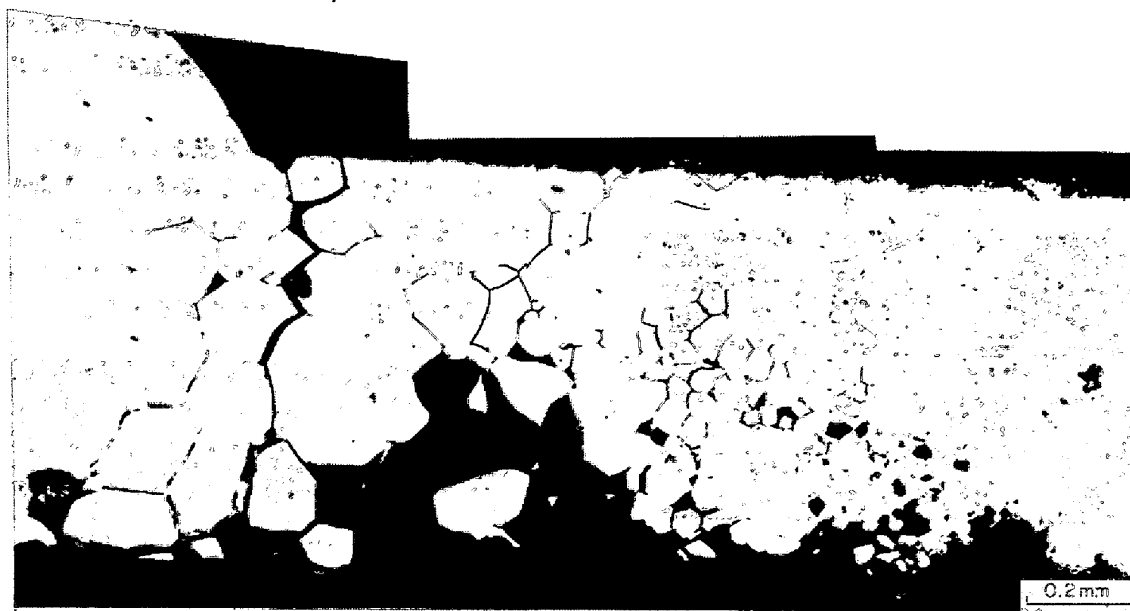


Photo. 5. Intergranular corrosion of B-1 steel (0.026C-0.015N-16.3Cr) in SO₂ bearing tap water after 17 days immersion.

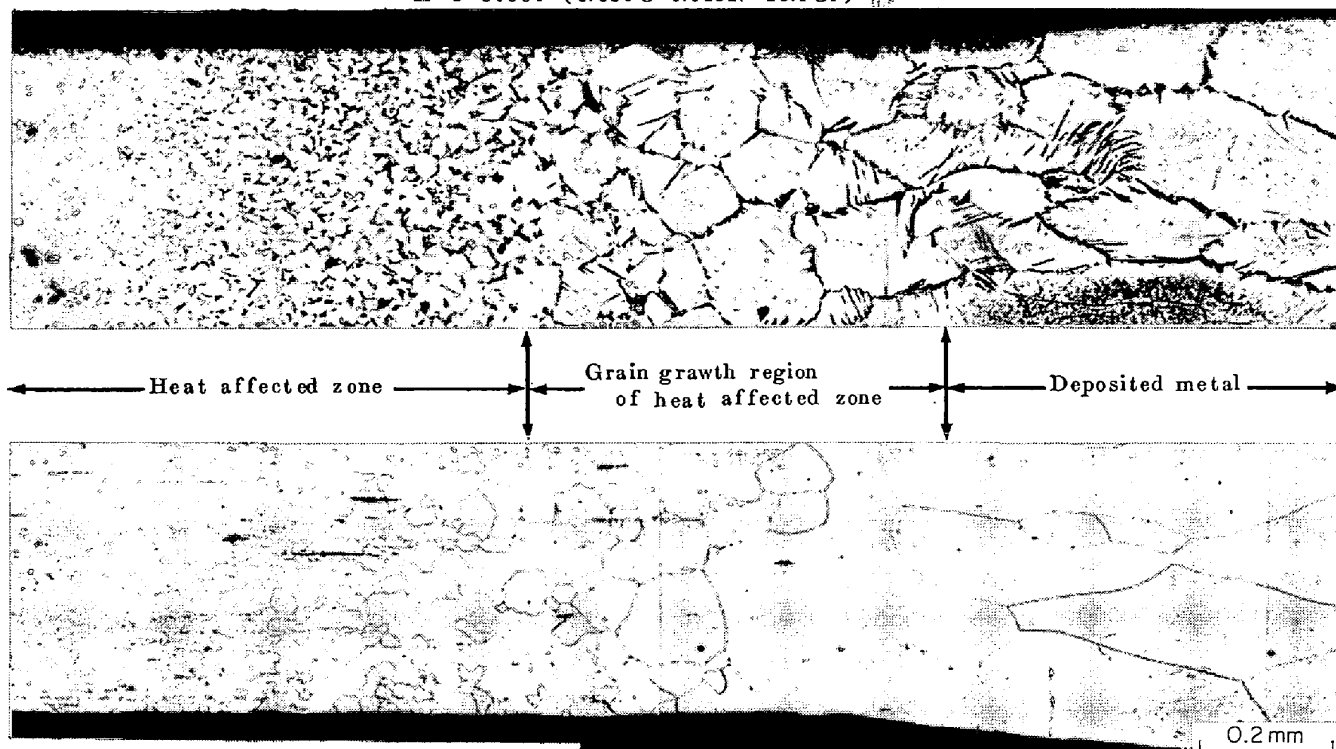
食は認められなかった。

3-1-2 溶接部の組織と粒界腐食性

フェライト系ステンレス鋼の粒界腐食機構は、65% 硝酸試験、硫酸-硫酸銅試験などの酸性環境下における粒界腐食試験をもとに、いくつかの考え方¹⁾²⁾³⁾が提案されてきたが、オーステナイト系ステンレス鋼の場合⁴⁾と同様に、Cr 炭窒化物の粒界析出にともなう隣接 Cr 欠乏

域の優先腐食⁵⁾⁶⁾、または粒界析出物自体の溶解によることが確認されている。3-1-1 項で述べた、中性水溶液中での粒界腐食現象もまた、Cr 欠乏域の優先腐食によるものと考えられる。 α' 相の腐食が認められないこと、また、以下に示すように、粒界への Cr-炭窒化物の析出が多いものほど粒界腐食性が強いこと、さらに腐食電位の測定結果から析出物自体の溶解も考えられないからであ

A-3 steel (0.050C-0.018N-16.1Cr)



D-1 steel (0.020C-0.010N-16.4Cr)

Photo. 6. Microstructure at weld zone of 17%Cr steel.

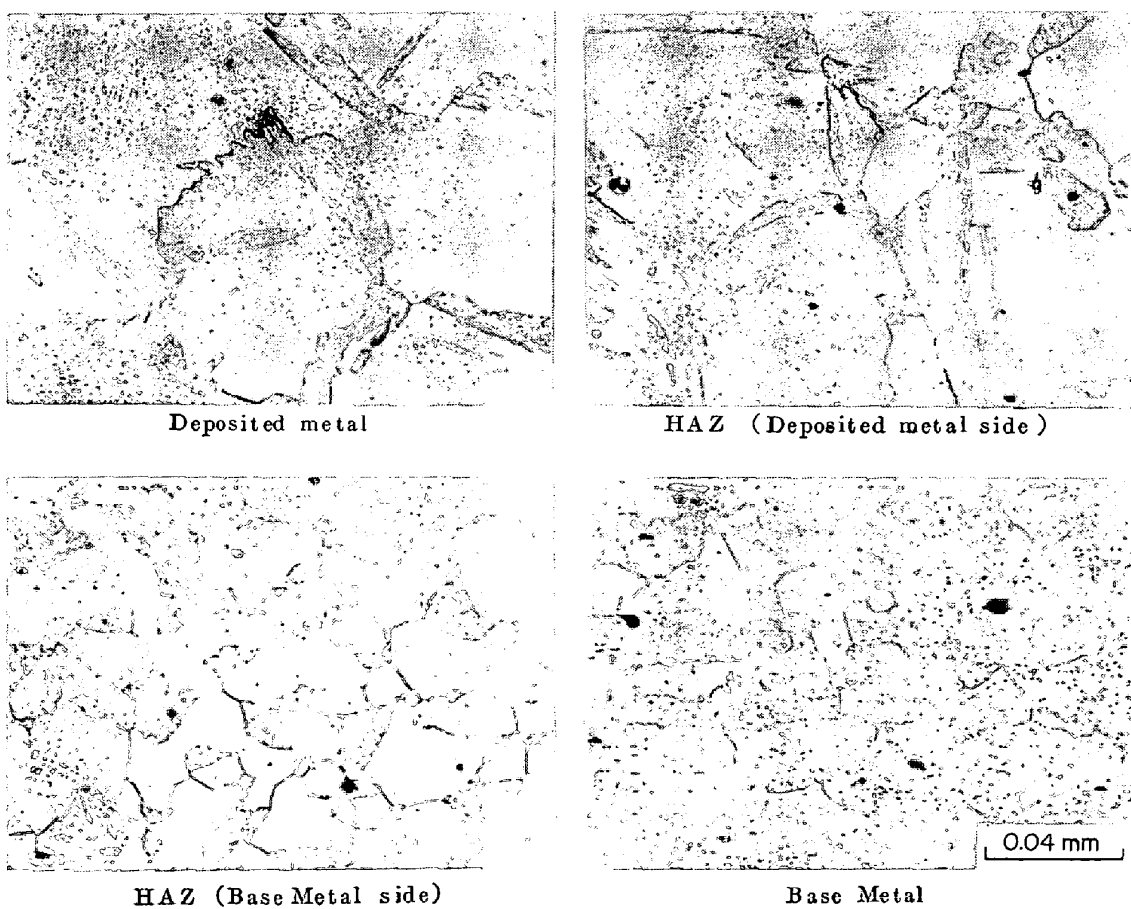


Photo. 7. Microstructure of A-3 steel (0.050C-0.018N-16.1Cr).

る。

17Cr 鋼の溶接熱による粒界炭窒化物生成の程度は、鋼中の C, N 量だけでなく金属組織の特徴も考慮する必要がある。通常の 17Cr 鋼 (SUS 430 相当) と低 C, N-17Cr 鋼の溶接部組織写真を Photo. 6, 7, 8 および 9 に示す。Photo. 6 は A-3 鋼 (C+N=0.068%) と D-1 鋼 (C+N=0.030%) の溶接部組織を比較したものである。A-3 鋼の場合は溶接金属から HAZ にかけて粒界に α' 相が認められるが、D-1 鋼の場合はフェライト (α) 単相である。

Photo. 7, 8, 9 は C+N 量の異なる鋼種につき粒界析出物の状態を見たものである。A-3 鋼の溶接部組織は α, α' の 2 相組織になつている。 α/α 粒界, α/α' 粒界は析出物が認められず、きれいな粒界になつている。B-1 鋼の溶接部は、ごく微量の α' が認められるが、粒界には Cr-炭窒化物が大量に析出している。この結果溶接金属と HAZ の粒界は A-3 鋼に比較して太くなつてみえる。E-1 鋼の溶接部は α 単相組織である。C, N 量が非常に少なくなつているために溶接部粒界は部分的に Cr-炭窒化物が認められるが、全般的に B-1 鋼よりもきれいな α/α 粒界となつている。

以上より、粒界炭窒化物の析出程度 (溶接部) は B-1 鋼が A-3, E-1 鋼より大きいことが示された。これは、3.1.1 項の粒界腐食感受性と一致する。A-3 鋼は B-1 鋼よりも C+N 量が多いにもかかわらず、その粒界炭窒化物が少ない理由として、 α' 相の存在が考えられる。 α' 相は、高温 (A_{c1} 点以上) でのオーステナイト相 (γ) が冷却中に α' 変態したものである。高温における γ 相中への C, N の固溶量は α 相よりもかなり大きく、 γ 相中に C, N が多量に分配偏析し、 α 相中の C, N 量が低下することが考えられる。沢谷ら⁷⁾は、17Cr 鋼連続製造鋼片の α' 相と α 相中の C 量を、EPMA によつて定量分析を行ない、 α' の C 量が α の 10 倍程度濃縮していることを報告している。 α' の存在は、C, N を周囲の α 相から吸収し、 α 相を清浄化しているわけである。したがつて、 $\alpha/\alpha, \alpha/\alpha'$ 粒界の Cr-炭窒化物量 (または Cr 欠乏層の程度) は、マルテンサイトの存在により非常に少なくなる。とくに α/α' 粒界は、Cr-炭窒化物の析出が十分抑制されて、Cr 欠乏層の粒界連続性を断つことによる耐粒界腐食性向上も考えられる。また、 α' の存在は結晶粒を微細化し、粒界面積が増大する結果、粒界 Cr-炭窒化物濃度が小さくなるために、粒

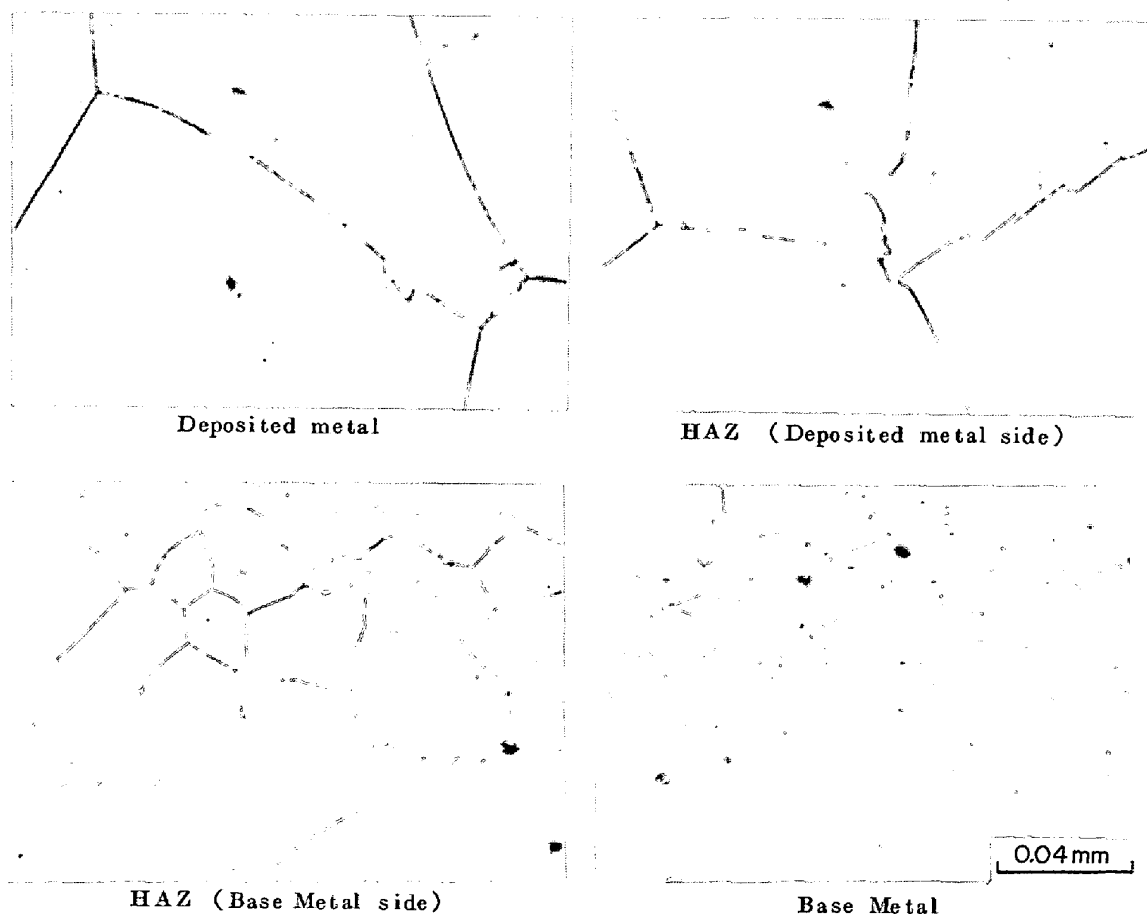


Photo. 8. Microstructure of B-1 steel (0.026C-0.015N-16.3Cr).

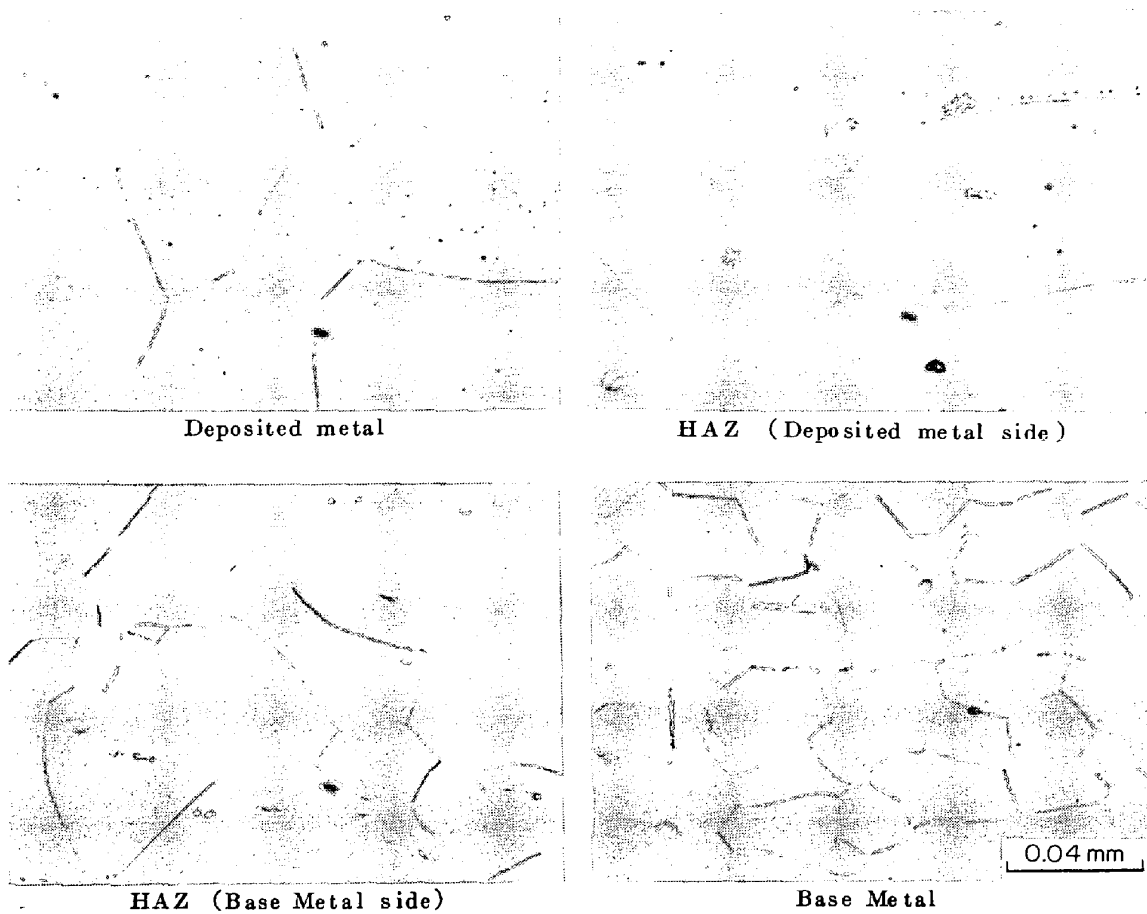


Photo. 9. Microstructure of E-1 steel (0.006C-0.005N-16.4Cr).

界腐食をおさえる効果も期待できる。鋼中の C, N 量, α' の存在量, 結晶粒度と粒界腐食感受性の関係を模式的に示すと Fig. 2 のようになる。

以上の考え方を確認するために, 17Cr 鋼において, C, N 量とともに, Si, Mn, Ni 量を変えて HAZ の

α' 量を変化させ, 中性腐食環境中での粒界腐食性を検討した。供試材は, Table 1 に示したものである。試験片は, Fig. 1(a) に示す平板試験片を用いた。HAZ の α' 量は, ポイントカウント法により求め Table 1 に示した。C+N 量の各水準ごとに α' 相を 0 から 15% まで変化させる目的で成分調整を行なったが, 結果的に C+N 量が低い領域では不十分であった。腐食試験は 30°C の水道水および 20 000 ppm の Cl^- を含む NaCl 水溶液, 90°C の水道水および 600 ppm の Cl^- を含む NaCl 水溶液中に 14 d 浸漬する方法をとった。実験結果を Fig. 3 に示す。C+N 量が 0.06% 以上で, α' 量が 11% 以上存在する場合には, 粒界腐食性は認められないが, 9% 程度の α' 量では, いずれの試験条件下でも粒界腐食が発生する。C+N 量が 0.05% 以下の領域では, α' 量の多い領域の確認ができなかったが, 3% 以下の α' 量で粒界腐食感受性が非常に大きくなっている。

C+N 量が 0.011% 程度まで少なくなると, 液温 30°C の条件下では粒界腐食は認められないが, 液温 90°C の条件下では粒界腐食の発生が認められた。図中の点線は, 粒界腐食感受性に対する基本的な考え方をもとに, 粒界腐食発生の境界線という意味で書いたものである。

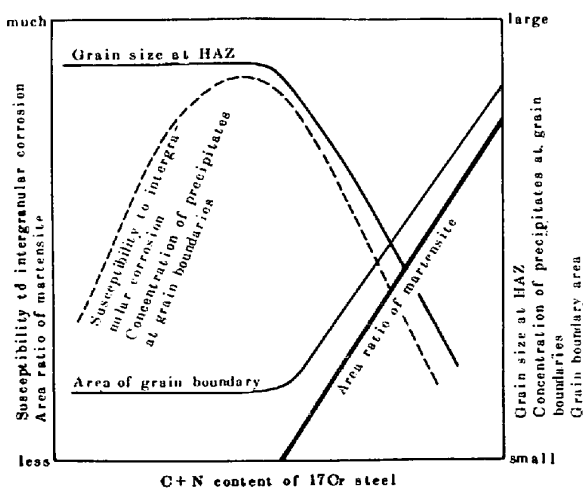


Fig. 2. Schematic representation of effects of C+N content and microstructure at weld zone on susceptibility to intergranular corrosion of 17%Cr steel.

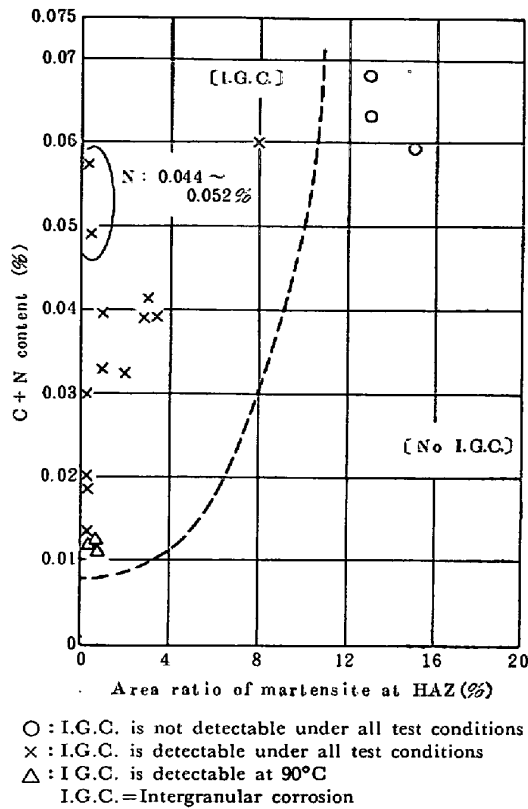


Fig. 3. Effect of microstructure at HAZ and C+N content on the intergranular corrosion at weld zone of 17%Cr steel.

Test conditions: tap water at 30°C, 2×10⁴ppm Cl⁻ solution at 30°C
tap water at 90°C, 600 ppm Cl⁻ solution at 90°C

Si, Mn, Niなどの効果は、それらがα形成元素、γ形成元素としてHAZの組織を制御することで粒界腐食性に関与しているだけであり、元素そのものの添加効果は認められなかった。

以上の結果から、SUS 430の成分は十分注意して管理せねばならないことがわかる。SUS 430の規格成分内において、粒界腐食性の強い溶接部組織となる危険性があるからである。

3.1.3 低C, N-17Cr鋼の粒界腐食性に対するCl⁻および試験温度の影響

溶接部組織がα単相となるD-1鋼を用い、粒界腐食性に対するCl⁻および試験温度の影響を調査した。試験片はFig. 1(a)に示すような、粒界腐食の検出が簡単なU曲げ試験片を用いた。試験結果をFig. 4, 5に示す。Cl⁻は粒界腐食を加速することがわかる。また試験温度については、70~90°Cに最も粒界腐食性の強い領域がある。これは、粒界腐食反応のカソード反応が、溶存酸素の還元反応であることを示している。粒界腐食の発生位置は、HAZおよび溶接金属の中心部であつた。

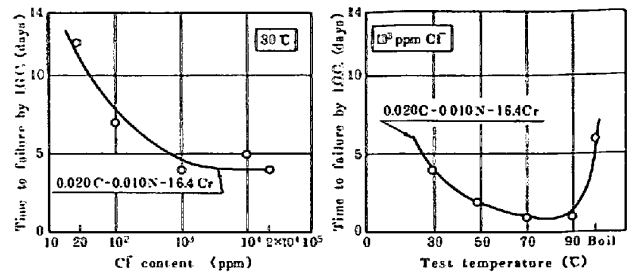
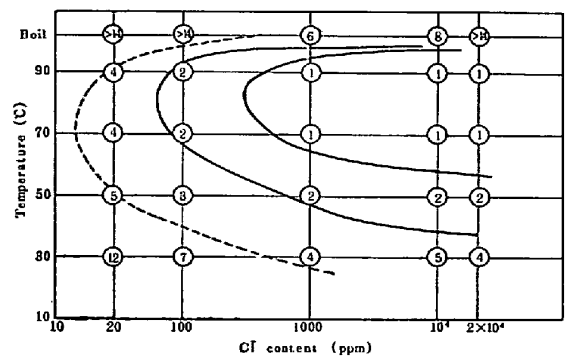


Fig. 4. Effect of Cl⁻ content and test temperature on intergranular corrosion at weld zone of D-1 steel.

(I.G.C. = intergranular corrosion)



D-1: 0.020C-0.010N-16.4Cr

⊙: Specimen is cracked by intergranular corrosion after n days

Fig. 5. Cl⁻ content-test temperature-intergranular corrosion diagram of D-1 steel.

Fig. 5に示したように、Cl⁻が1000ppm以上の場合、液温50~90°Cにおいて、粒界腐食は、24h以内に1mmの板厚を進行するわけで、極めて速い腐食速度といえる。

3.2 低C, N-17Cr鋼の粒界腐食に対するチタン添加の効果

Cr-炭窒化物の析出にともなうCr欠乏層に原因する粒界腐食性の改善に対しては、Ti, Nbなどの安定化元素によるC, Nの固定が有効なことは周知⁹⁾の事実である。ここでは、安定化元素としてとくにTiの効果を検討した。供試材はTable 2に示したものであり、Ti添加量は、脱酸剤レベルから0.32%までの範囲について検討した。試験片はFig. 1(a)に示す平板試験片である。腐食試験は、実際環境シミュレート条件として、20000ppmのCl⁻を含むNaCl水溶液を30°Cに保もつた条件下で14d行なつた。

結果をFig. 6に示す。図中のデータは、Table 1に示す鋼のうちα'量が3%以下のものについての結果も含んでいる。Ti添加の効果は、次式により計算で求めた固溶Ti量により整理した。固溶Ti=添加Ti-(4×C+48/14×N)。C+N量と固溶Ti量の組合せにより、

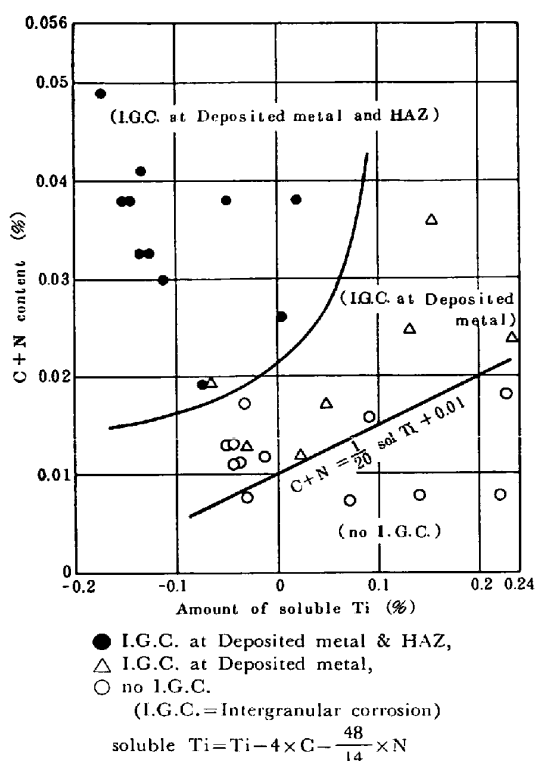


Fig. 6. Effect of soluble Ti and C+N content on intergranular corrosion at weld zone of 17% Cr steels after immersion for 14 days in 20 000 ppm Cl⁻ solution at 30°C.

粒界腐食の発生場所に変化が認められる。

C+N 量が 0.02~0.05% であつて固溶 Ti 量が 0% 以下の領域では、溶接金属および HAZ とともに粒界腐食をうける。C+N 量が 0.02~0.05% であつて固溶 Ti 量が 0~0.24% の範囲では、溶接金属部分のみに粒界腐食が発生する。これは、Ti により固定されていた C, N が、溶接の際、とくに熔融状態におかれた部分で再固溶し、冷却過程で再析出する時、一部が Cr-炭窒化物となるためであろう。末熔融部分については、溶接熱サイクルのような短時間加熱では、固溶しないか、または、固溶したとしてもごくわずかであるために粒界腐食がおさえられると考えられる。

C+N 量が 0.01~0.02% であつて固溶 Ti が -0.1~0.05% の範囲では、粒界腐食が認められない場合と、溶接金属のみに粒界腐食が発生する場合とがあつた。C+N 量がかなり低くなつてゐるために、粒界析出する Cr-炭窒化物量が少ないこと、あるいは Ti によつてある程度の安定化がなされている結果であろう。粒界腐食を防止するために必要な Ti 添加量は、C+N 量をできるだけ下げた状態で、固溶 Ti 量として 20×(C+N-0.01)% 以上必要とすることがわかる。熔融部の固溶 C, N を再度 Ti 炭窒化物として固定するには、C+N 量はできるだけ

低くしてかつ遊離の Ti を 20×(C+N-0.01)% 以上添加する必要があることを示している。

3.3 応力の効果について

浸漬試験に用いた平板試験片および U 曲げ試験片は、ともに応力腐食割れ試験片の形状になつてゐる。平板試験片は、板中央に溶接部をおくことにより溶接残留応力を与えたものであり、U 曲げ試験片は、ポリカーボネイト製ボルト・ナットで拘束し、塑性域の残留応力を与えている。試験結果を見ても、Photo. 2 に示すように、引張残留応力側がより激しい粒界腐食をおこしていること、また、粒界腐食に起因して認められる割れが、溶接線に直角な方向に伸びることなどから応力の効果がうかがえた。

しかしながら、溶接部を切り出した試験片の浸漬試験においても、短時間で粒界腐食が認められた。応力は 17Cr 鋼の溶接部粒界腐食に対して、ある程度の効果をもつが、その帰与率は小さいものであろう。

3.4 17Cr 鋼の腐食電位および陽分極挙動

17Cr 鋼の低 C, N 化による粒界腐食感受性の増大と、Ti 添加による抑制の効果を、電気化学的測定により確認した。Fig. 7 は動電位法で求めた A-3 鋼、D-1 鋼および M 鋼の陽分極曲線である。供試鋼の不動態皮膜破壊電位を Table 3 に示した。ここで測定される不動態皮膜破壊電位は、浸漬試験の結果から考えて、D-1 鋼溶接部については Cr 欠乏域の皮膜破壊に対応するものである。他の供試鋼の場合は孔食電位と解釈できる。

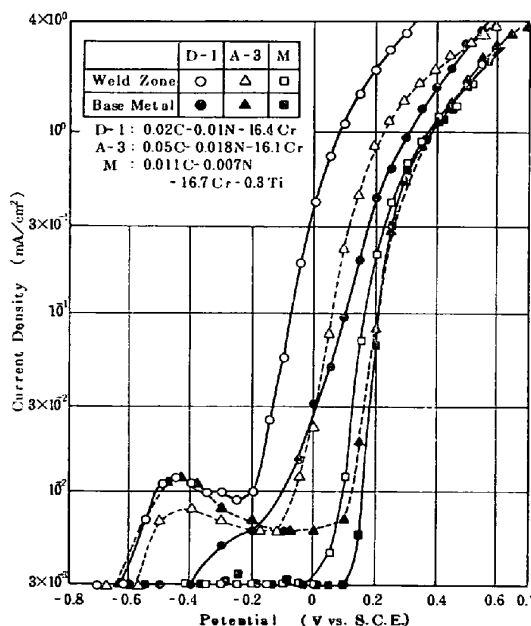


Fig. 7. Potentiodynamic anodic polarization curves of 17% Cr steels obtained at a scanning rate of 50mV per min. in de-aerated 1000 ppm Cl⁻ solution at 50°C.

Table 3. Break down potential of A-3, D-1 and M steels in 1000 ppm Cl⁻ solution at 50°C determined by potentiodynamic polarization method at a scanning rate of 50 mV per min.

Alloy	Break Down Potential (V vs. S.C.E.)	
	Weld zone	Base Metal
A - 3 (0.050C-0.018N-16.1Cr)	-0.05	+0.12
D - 1 (0.020C-0.010N-16.4Cr)	-0.20	-0.10
M (0.011C-0.007N-0.30Ti)	+0.10	+0.17

Table 3 より, D-1 鋼が溶接部, 母材部ともに最も卑な値を示している. さらに, 溶接部と母材部とで 0.1V の差があり, 溶接による Cr 欠乏層生成を示していると考えられる. A-3 鋼は, 母材が 0.12V とかなり貴な電位を示すのに対し, 溶接部は -0.05V と卑な値を示し, 溶接による耐食性劣化の傾向がうかがえる.

M 鋼は, Ti 添加による安定化効果が有効に作用しているために, 溶接部, 母材部ともに 0.10V 以上の貴な不動態皮膜破壊電位を示し, 耐食性改善効果が認められる. M 鋼はまた, 溶接部と母材部の差が小さいことも特徴である.

A-3 鋼, D-1 鋼および M 鋼の腐食電位測定結果を Fig. 8 に示す. 腐食電位は, 測定開始後 1h 程度でいずれの鋼も -0.18~-0.20V (vs. S.C.E.) の一定値を示し, 約 17h 経過すると D-1 鋼の腐食電位が卑側に変位する. これは粒界腐食の発生-生長を示すものである. D-1 鋼の場合, 浸漬時から 17h 経過する際に示す腐食電位が, 溶接部の不動態皮膜破壊電位に近い値を示してお

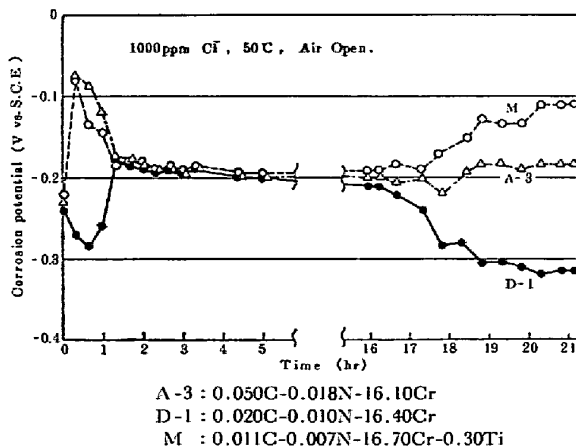


Fig. 8. Corrosion potential-time curves of welded 17%Cr steels in 1000 ppm Cl⁻ solution at 50°C.

り, 粒界腐食の発生-生長が予想される. A-3 鋼の腐食電位は -0.22~-0.18V (vs. S.C.E.) を推移し, M 鋼の腐食電位は -0.20~-0.11V (vs. S.C.E.) の範囲に落着くようである. A-3 鋼および M 鋼は, 不動態皮膜破壊電位と腐食電位の差が大きく, D-1 鋼に見るような腐食は発生しないと考えられる.

4. 結 言

17Cr 鋼の低 C, N 化にともなう粒界腐食挙動について調査し, 以下の結論を得た.

(1) 17Cr 鋼は C+N 量が 0.01~0.06% のとき, その溶接部は, 水道水のような非常に弱い腐食条件下においても容易に粒界腐食を発生する.

(2) 低 C, N-17Cr 鋼の溶接部粒界腐食は, 組織の変化により生ずるものである. 通常の 17Cr 鋼 (SUS 430) の溶接熱影響部組織は, フェライト-マルテンサイト組織である. マルテンサイト (高温時オーステナイト) が C, N の吸収体として働き, フェライト中の C, N 量を低下させ粒界への Cr-炭窒化物析出をおさえる. 低 C, N-17Cr 鋼の溶接部組織はフェライト単相となる. フェライト中への C, N の固溶量は非常に少ないため, 粒界に多量の Cr-炭窒化物が析出し, Cr 欠乏域が形成されることになる. したがって, 低 C, N-17Cr 鋼は粒界腐食感受性が大きくなる.

(3) 低 C, N-17Cr 鋼の溶接部粒界腐食は, チタン添加で防止できる. 粒界腐食防止に必要な Ti 添加量は, 17Cr 鋼が実際に使用されている環境を前提にすると, 固溶 Ti 量として 20(C+N-0.01)% 以上を必要とする.

(4) 低 C, N-17Cr 鋼の粒界腐食感受性は, 陽極極化曲線および腐食電位の測定結果から推定できる. チタン安定化鋼は, 溶接部と母材とで耐食性に差はないが, 低 C, N-17Cr 鋼および通常の 17Cr 鋼 (SUS 430 相当) では, 溶接部の耐食性劣化傾向が認められた.

文 献

- 1) J. HOCHMAN: Rev. Met., 48 (1951), p. 734
- 2) E. HUNDREMONTE and W. TOFAUTE: Stahl u. Eisen, 72 (1952), p. 539
- 3) R. A. LULA, A. J. LENA and G. C. KIEFER: Trans. ASM, 46 (1954), p. 197
- 4) A. BÄUMEL, H. E. BÜHLER, H. J. SCHÜLLER, P. SCHWAAB, W. SCHWENK, H. TERNES and H. ZITTER: Corrosion Sci., 4 (1964), p. 89
- 5) A. BÄUMEL: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 135
- 6) R. J. HODGES: Corrosion, 27 (1971), p. 119
- 7) 沢谷精, 志谷健才: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 149
- 8) A. P. BOND and E. A. LIZLOVS: J. Electrochem. Soc., 116 (1969), p. 1305