

UDC 669.15'26'28-194.57 : 621.791.053 : 620.193.41

論 文

19Cr-2Mo 鋼の耐食性*

小野山征生**・辻 正宣**・竹村 右**

The Corrosion Behaviors of 19Cr-2Mo Ferritic Stainless Steel

Masao ONOYAMA, Masanobu TSUJI, and Susumu TAKEMURA

Synopsis:

A study has been made of ferritic stainless steels, which are not susceptible to stress corrosion cracking and comparable in corrosion resistance to type 304 steel in relatively mild environments. Cold rolled sheets of various compositions are prepared in the laboratory from ingots made by vacuum induction melting and their resistance to pitting, general corrosion, and stress corrosion cracking are examined. Good corrosion resistance is obtained by 19%Cr, 2%Mo, and Ti and/or Nb equivalent to more than 16 times of the C+N content and maintaining the interstitial elements, i.e., C and N as low as possible.

While Ti improves the ductility of the weld, the element causes the surface defects such as Ti-streak on cold rolled strip, when a sufficient amount of Ti for stabilization is added. Therefore, combined additions of Ti and Nb are preferable.

1. 緒 言

フェライト系ステンレス鋼は応力腐食割れに高い抵抗性を有しているながら、プラント材料としての実用化が進んでいない。この理由は、衆知のように、応力腐食割れ以外の耐食性と溶接部の機械的性質、耐食性が劣っているためである。これらの問題点のうち、耐孔食性および耐全面腐食性に対しては Cr, Mo 含有量を高めることが^{1)~3)}、また溶接部の機械的性質を改善するには鋼中不純物元素とくに C, N 含有量を低くおさえることの有効性が早くから指摘されていた⁴⁾⁵⁾。

近年、ステンレス鋼精錬技術の急速な進歩により、工業的規模での高純度化が比較的容易に達成されるようになり、上述の欠点を改めた新しいフェライト系ステンレス鋼に関する研究報告および特許が多くなっている⁶⁾。しかしながら、限定された特性を改善すべく実験研究された報告は多いものの、工業的材料として使用しうよう総合的に検討されたものは少ないように見受けられる。著者らは、17Cr-1Mo 鋼管をはじめて化学プラントへ適用して以来、この種の新材料は孔食、全面腐食、粒界応力腐食割れなどの耐食性のみでなく、溶接施工性や異材つぎ手を含めての溶接部の延性、耐食性など総合的な実用性を満足すべきことを認識してきた。この報告では、耐応力腐食割れ性を維持しつつ、耐孔食性、耐全面

腐食性および溶接部特性が SUS 304 に匹敵しうることを目標にした 19Cr-2Mo 鋼の研究結果について述べる。

2. 実験方法

大別して3段階の実験、すなわち Cr-Mo 主成分系の決定、不純物および安定化元素が耐食性、溶接部特性におよぼす影響の把握、さらに製品特性についての実験を行った。基本にした実験は次に述べるとおりであるが、それ以外については実験結果の項に併記する。

2.1 供 試 材

供試材には実験室真空溶解材(45 kg 鋼塊, 100 チャージ)を用いた。その化学成分を Table 1 に示す。第1のグループは主成分系の決定に用いた供試材で、Cをはじめとする不純物元素と Ti, Nb の安定化元素は固定している。同様にして第2グループは不純物元素の、また第3, 4グループは C, N, Ti, Nb の影響を実験するのに用いた。第3グループのみ 17Cr-1Mo 系であつて、他のグループ(19Cr-2Mo 系)とベース成分が異なるので、粒界腐食試験のみを行った。耐粒界腐食性にはこの Cr, Mo 量の差はほとんど影響しないとみなした。第4グループでは耐孔食性や溶接部特性も実験した。

これらの真空溶解材から、Fig. 1 に示す工程で、0.7~2 mm 厚の冷間圧延鋼板を作成した。比較材として SUS304, 316 の 2 mm 厚冷間圧延鋼板(市販品)を用

* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 9 月 8 日受付 (Received Sep. 8, 1976)

** 新日本製鉄(株)光製鉄所 (Hikari Works, Nippon Steel Corp., 3434 Shimada Hikari 743)

Table 1. Chemical composition of the steels investigated (wt%).

Group	Fixed elements and composition		Altered elements and composition		Number of heat
I	C0.01 N0.01 Si0.1 Mn0.5	P0.02 S0.01 Ti0.15 Nb0.27	Cr16.4~19.2 Mo 0.0~3.1		12
II	Cr19.0 Mo 2.0		C0.001~0.011 N0.004~0.015 Si0.01~0.60 Mn0.01~0.56 P0.003~0.03	Ni0.01~0.50 Cu0.01~0.50 Al0.003~0.06 S0.009~0.016 O0.003~0.047	28
III	Cr16.5 Mo 1.0 Si 0.5	Mn0.5 P0.020 S0.010	C0.004~0.053 N0.005~0.026	Ti0.00~1.0 Nb0.00~1.0	38
IV	Cr19.0 Mo 2.0 Si 0.01	Mn0.01 P0.005 S0.010	C0.003~0.011 N0.005~0.015	Ti0.00~0.36 Nb0.00~0.33	22

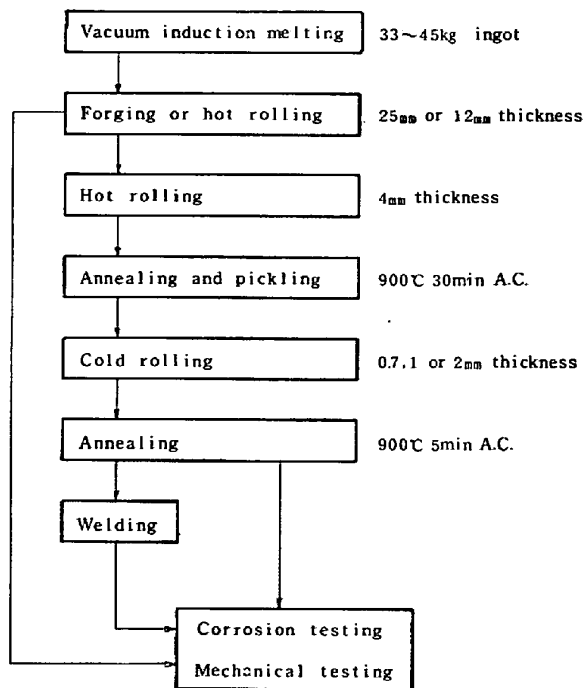


Fig. 1. Procedure of specimen preparation and testing of VIM samples.

いた。

2.2 熱処理および溶接

粒界腐食鋭敏化熱処理として 900~1300°C 高温加熱条件および水冷 (W.Q.), 空冷 (A.C.), 炉冷 (F.C.) による冷却条件を検討した。冷却速度を腐食試験片と同じサイズの供試材 (2×100×200 mm) で測定したところ, 水冷 140°C/s, 空冷 480°C/min, 炉冷 1°C/min であつた。標準的な鋭敏化熱処理条件は, 実環境腐食事例の調査結果も参考にして, 大気中加熱 1200~1220°C, 5 min, A.C. とした。

他の鋭敏化処理として TIG 溶接を行つた。また溶接スケールの孔食・すき間腐食への影響 および 異材継手部の粒界腐食・孔食挙動を, TIG および MIG 溶接材について実験した。それらの溶接条件を Table 2 に示す。入熱およびガスシールド条件は溶接部の延性が最良になる条件を適用した。フィラーワイヤには 共金系ワイヤ (19Cr-2Mo-Ti-Nb 鋼線材) と市販のオーステナイト系ワイヤを用いた。

2.3 腐食試験

熱処理または溶接のあと 2×25×25 mm に切出し, 乾式エメリー研磨紙 #500 で研磨したあと, 有機溶剤で脱

Table 2. Welding conditions for corrosion and mechanical test specimen of 19Cr-2Mo steel.

Method	Thickness of sheet (mm)	Filler wire	Current (A)	Speed (cm/min)	Shielding gas	
					Upper side	Back side
TIG	2.0 2.0	No filler 19Cr-2Mo, 1.6mmφ	80 120	20 30	Ar15 l/min	Ar10 l/min
MIG	1.5	19Cr-2Mo, 1.0mmφ	100	50	Ar+O ₂ (0.5%) 20 l/min	Ar10 l/min

脂洗浄して腐食試験片とした。一部は溶接スケールの付いたまま腐食試験した。1条件でのくり返し数は原則として2とした。

粒界腐食試験は JIS-G 0575 の硫酸・硫酸銅試験 (Strauss test) と JIS-G0573 の 65% 硝酸試験 (Huey test) を行った。耐孔食性は 5%FeCl₃+N/20HCl 溶液, 20~50°C, 48h の条件での腐食減量と, 3%NaCl+5%H₂SO₄ をはじめとする Cl⁻ 溶液中の孔食電位によつて評価した。すき間腐食試験としては同種金属を密着させて一辺を TIG 溶接した 50mm 角試験片を NaCl, NaCl+CuCl₂ 溶液に浸漬し, 腐食減量および腐食深さを測定した。耐酸性の評価には 0.1~1.0%, 40°C~沸騰の H₂SO₄ および HCl 溶液中の腐食速度を求め, 0.1g/m²·h 以下になる酸濃度と温度の領域を耐酸限界として表わした。応力腐食割れ感受性は硫酸々性の高温高圧水および

塩酸々性 H₂S 水のそれぞれに U 字曲げ試験片を浸漬し, 一定時間後の割れの有無と深さを顕微鏡で調べることによつて判定した。この場合の試験片は 1.5×15×100mm とし, 半径 10mm で U 曲げ後テフロンワッシャーで絶縁しつつチタンボルトナットで拘束した。これらの腐食試験条件をまとめて Table 3 に示す。

3. 実験結果

3.1 主成分系の決定

はじめに耐孔食性が SUS304 に匹敵するに必要な Cr, Mo 量を求める実験を行った。FeCl₃+HCl 溶液中の腐食速度と Cr, Mo 量の関係を Fig. 2 に, また代表的成分系での試験温度と腐食速度の関係を Fig. 3 に示す。30°C の場合の腐食速度と Cr, Mo 量の関係を線型回帰分析したところ, 結果は高度に有意であり, 回帰式およ

Table 3. Corrosion test conditions.

Test	Solution	Temp.	Time	Evaluation
Pitting and crevice corrosion	5%FeCl ₃ +N/20HCl NaCl or NaCl+CuCl ₂ (aeration) 5%H ₂ SO ₄ +3%NaCl	20~50°C 80°C 35°C	48 h 14~60 d —	Corrosion rate Corrosion rate Pitting potential
SCC	Pressurized water HCl+H ₂ S	300°C 80°C	~300 h 15 d	Time to failure Cracking
Intergranular corrosion	Strauss test H ₂ SO ₄ +CuSO ₄ soln. Huey test HNO ₃	Boiling Boiling	16 h 5×48 h	Cracking Corrosion rate
General corrosion	H ₂ SO ₄ HCl	~boiling ~boiling	1~6 h 1~6 h	Corrosion rate Corrosion rate

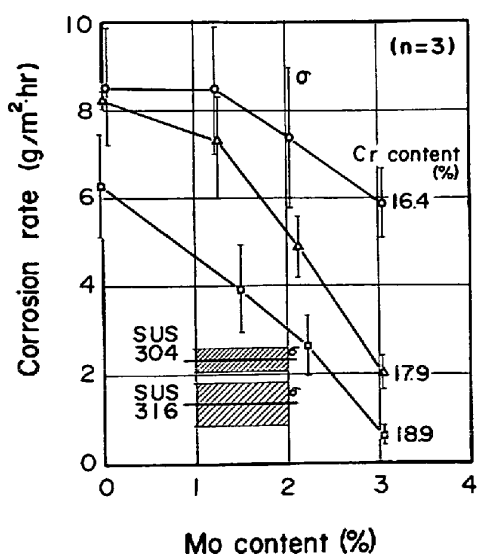


Fig. 2. Effect of Cr, Mo content on pitting corrosion resistance. (Test condition; 5%FeCl₃+N/20HCl, 30°C, 48h)

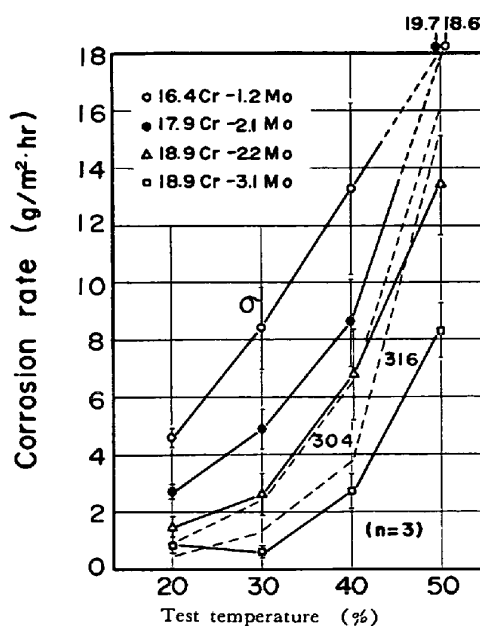


Fig. 3. Resistance of various Cr-Mo ferritic stainless steels to pitting corrosion. (Test condition; 5%FeCl₃+N/20HCl, 48h)

$$\text{Corr. rate } 30^\circ\text{C}(\text{g/m}^2\cdot\text{h})=35.2-1.5[\text{Cr}]-1.6[\text{Mo}],$$

$$(\gamma^2 0.83)$$

	Sum of squares	Degree of freedom	Variance	F value
Cr	104.5	2	52.3	41.9**
Mo	119.7	3	39.9	31.9**
Error	37.5	30	1.2	
Total	261.7	35		

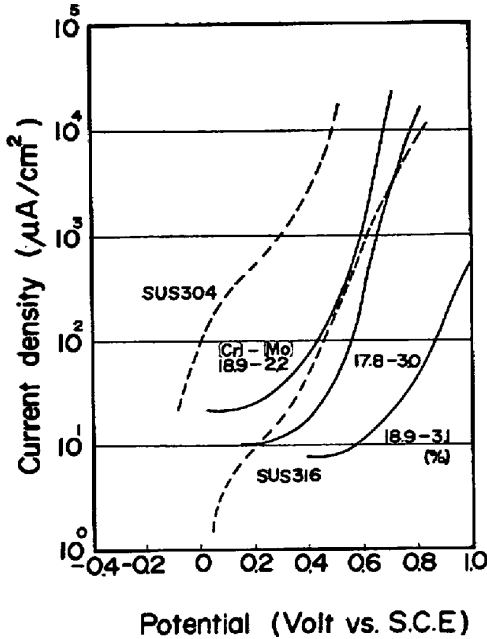


Fig. 4. Anodic polarization curve of various Cr-Mo ferritic and austenitic stainless steels. (Test condition ; 5% H_2SO_4 +3%NaCl solution, 35°C, not deaerated, 30.3 mV/min, $n=1$.)

び寄与率は左式のようなになる。他の試験温度の場合もほぼ同様の結果が得られた。これらの結果から、Cr, Moはともに耐孔食性を高め、SUS304以上の耐孔食性とするには19Cr-2Moまたは18Cr-3Mo系であればよい。

次にこの結論が他の試験法においても正当か否かを検討するため、3%NaCl+5% H_2SO_4 溶液中の陽分極曲線を18Cr-3Mo, 19Cr-2Mo, 19Cr-3Mo系について求めた。Fig. 4に示すように、 $10^3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度を横切る電位を孔食電位とすれば、3鋼種ともSUS304よ

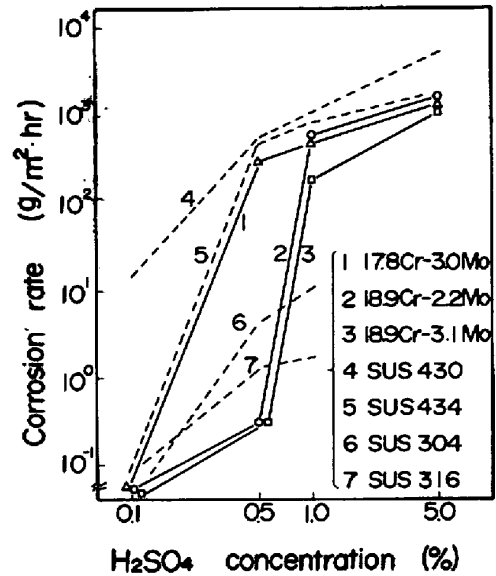


Fig. 5. Corrosion resistance of various Cr-Mo ferritic and austenitic stainless steels to sulphuric acid (boiling, 1~6h, $n=3$).

Table 4. Effects of impurities on corrosion resistances and mechanical properties.

([] : wt% of the element.)

Characteristic	Regression equation	
	for all impurities (r^2)	for C, N only (r^2)
Tensile strength (kg/mm ²)	$47.4 + 19[\text{C}] + 142[\text{N}] + 6.6^{**}[\text{Si}] - 1.2[\text{Mn}] + 48^{*}[\text{P}] - 51[\text{S}] + 1.6[\text{Ni}] - 1.7[\text{Cu}] - 3[\text{Al}] - 4[\text{O}]$ (0.97)	$47.0 - 21[\text{C}] + 200[\text{N}]$ (0.33)
Elongation (%)	$36.3 + 55[\text{C}] - 567[\text{N}] + 1.3[\text{Si}] + 1.9[\text{Mn}] - 42[\text{P}] - 357^{*}[\text{S}] - 10.0^{**}[\text{Ni}] - 13.6^{**}[\text{Cu}] + 83^{**}[\text{Al}] + 1[\text{O}]$ (0.96)	$27.0 - 695^{*}[\text{C}] + 884^{*}[\text{N}]$ (0.54)
Erichsen value (mm)	$8.2 - 149[\text{C}] + 221[\text{N}] - 0.1[\text{Si}] - 1.3[\text{Mn}] - 21[\text{P}] - 35[\text{S}] + 0.2[\text{Ni}] - 0.2[\text{Cu}] + 5[\text{Al}] - 7[\text{O}]$ (0.78)	$7.8 - 136^{**}[\text{C}] - 183^{**}[\text{N}]$ (0.71)
Transition temp. (°C)	$-86.3 + 729[\text{C}] + 27\,530[\text{N}] - 129[\text{Si}] - 74[\text{Mn}] + 512[\text{P}] - 3\,367[\text{S}] - 66[\text{Ni}] - 85[\text{Cu}] - 1\,803[\text{Al}] - 54[\text{O}]$ (0.88)	$-11.6 + 16484^{**}[\text{C}] + 4\,554[\text{N}]$ (0.78)
Pitting corrosion rate (g/m ² ·h)	$1.97 + 1\,506^{**}[\text{C}] + 427[\text{N}] - 4[\text{Si}] - 7[\text{Mn}] - 14[\text{P}] - 192[\text{S}] - 2[\text{Ni}] - 2[\text{Cu}] + 8[\text{Al}] - 50[\text{O}]$ (0.96)	$-1.23 + 1\,649^{**}[\text{C}] + 305[\text{N}]$ (0.94)
HCl corrosion rate (g/m ² ·h)	$85.2 + 648[\text{C}] + 3\,894[\text{N}] - 50[\text{Si}] + 168[\text{Mn}] - 358[\text{P}] - 7\,836[\text{S}] - 21[\text{Ni}] - 41[\text{Cu}] + 250[\text{Al}] - 578[\text{O}]$ (0.80)	$-74.5 - 10\,613^{*}[\text{C}] + 21\,524^{**}[\text{N}]$ (0.63)
H_2SO_4 corrosion rate (g/m ² ·h)	$0.27 - 7[\text{C}] + 129[\text{N}] - [\text{Si}] - [\text{Mn}] - 24^{**}[\text{P}] - 18[\text{S}] - [\text{Ni}] - [\text{Cu}] + 3[\text{Al}] - 2[\text{O}]$ (0.91)	$0.20 + 42[\text{C}] + 42[\text{N}]$ (0.70)

** Highly significant on analysis of variance for the regression.

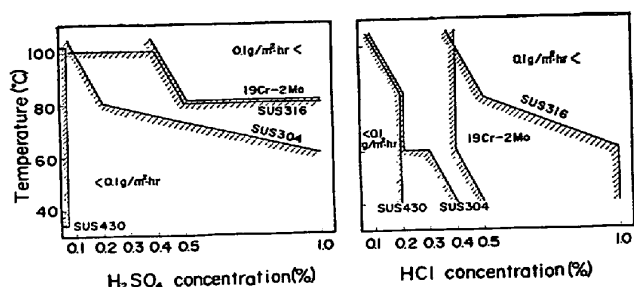


Fig. 6. Corrosion resistance of stainless steels to H₂SO₄ and HCl. Areas indicated correspond to corrosion rate less than 0.1 g/m²·h.

り耐孔食性がよい。

さらに H₂SO₄, HCl 溶液中の耐酸性を試験したところ、高濃度酸に対してはオーステナイト鋼より劣るが、実用的な腐食速度レベル 0.1 mm/y 以下となる低濃度酸領域では 3 鋼種とも良好な耐食性を有すること (Fig. 5), また耐酸限界は SUS304 もしくは SUS316 以上になりうる (Fig. 6) ことがわかった。

以上の結果から、19Cr-2Mo または 18Cr-3Mo 系であれば SUS304 以上の耐孔食性、耐酸性が得られると判断した。価格的には Mo 量を低くおさえるほうが有利であるので、以後は 19Cr-2Mo を主成分として各種の試験を行うことにした。

3.2 不純物元素の影響

実生産規模において含有するであろう不純物元素量を想定し、これらの元素が耐酸性および機械的性質におよぼす影響を検討した。供試材は Table 1 の第 2 グループの真空溶解・冷間圧延・焼鈍材である。Si, Mn も C, N, P などと同じく添加していない。

FeCl₃+HCl 溶液による孔食試験, HCl 試験, H₂SO₄

試験で得られた腐食速度および機械的性質と各元素含有量との関係を求めた線型回帰式を Table 4 に示す。偏回帰係数の大きい C, N のみについても示した。このうち孔食試験での結果によれば、回帰による変動はそれぞれ 96% および 94% でありかつ偏回帰係数のうち C に関する係数のみが高度に有意 (危険率 1%) であつた。

すなわち C は耐孔食性への悪影響が強くと、できるかぎり Table 5 Effects of alloying elements and sensitizing temperature on intergranular corrosion resistance of 17Cr and 17Cr-1Mo steels (Strauss test).

Steel (%)	Sensitizing condition	Corrosion rate (g/m ² ·h)		Cracking after U bend**	
0.009 (C + N) 16.4Cr	900°C 5 min A. C.	0.43	4.25	×	×
	1 000 "	0.50	0.50	×	×
	1 100 "	0.47	0.78	×	×
	1 200 "	(4)*	(4)	×	×
	1 300 "	(4)	(4)	×	×
0.080 (C + N) 16.5Cr-1.0Mo	900 "	0.09	0.29	×	×
	1 000 "	3.20	3.48	×	×
	1 100 "	5.73	5.67	×	×
	1 200 "	4.84	4.62	×	×
	1 300 "	2.99	2.95	×	×
0.023 (C + N) 0.26Nb 16.3Cr-1.2Mo	900 "	0.08	0.08	○	○
	1 000 "	0.03	0.03	○	○
	1 100 "	0.10	0.09	○	○
	1 200 "	0.58	0.47	×	×
	1 300 "	0.36	0.14	×	×
0.024 (C + N) 0.24Ti 0.42Nb 16.7Cr-1.2Mo	900 "	0.04	0.06	○	○
	1 000 "	0.05	0.05	○	○
	1 100 "	0.10	0.09	○	○
	1 200 "	0.06	0.06	○	○
	1 300 "	0.22	0.19	○	○

* Estimated value (Specimen lost its weight by metal dusting).
** ×Cracking ○ No cracking

Table 6. Effects of alloying elements and cooling rate after 1 200°C, 5 min on intergranular corrosion resistance (Strauss test) and precipitate on grain boundary of 17Cr and 17Cr-1Mo steels.

Steel (%)	Cooling condition after 1 200°C 5min	Corr. rate (g/m ² ·h)		Cracking after U bend**		Precipitate on grain boundary	Morphology of precipitate
0.009 (C + N) 16.4Cr	W. Q.	0.09	0.06	○	○	none	—
	A. C.	(4)*	(4)	×	×	Cr ₂₃ C ₆	fine, continuous
	F. C.	2.29	2.65	×	×	Cr ₂₃ C ₆	coarse, continuous
0.080 (C + N) 16.5Cr 1.0Mo	W. Q.	1.69	2.06	×	×	—	—
	A. C.	4.84	4.62	×	×	Cr ₂₃ C ₆	coarse, continuous
	F. C.	1.18	1.54	×	×	—	—
0.023 (C + N) 0.26Nb 16.3Cr-1.2Mo	W. Q.	0.14	0.10	×	×	Cr ₂₃ C ₆	fine, continuous
	A. C.	0.58	0.47	×	×	Cr ₂₃ C ₆ , NbC	fine, discontinuous
	F. C.	0.12	0.14	○	○	NbC	coarse, discontinuous
0.024 (C + N) 0.24Ti-0.42Nb 16.7Cr-1.2Mo	W. Q.	0.07	0.05	○	○	NbC	fine, discontinuous
	A. C.	0.06	0.06	○	○	NbC	fine, discontinuous
	F. C.	0.08	0.08	○	○	NbC, Cr ₂₃ C ₆	coarse, discontinuous

* Estimated value (Specimen lost its weight by metal dusting)
** × Cracking ○ No cracking

Table 7. Effect of cooling conditions on intergranular corrosion resistance of 17Cr and 17Cr-1Mo steels (Strauss test).

Steel (%)	Cooling condition	Corr. rate (g/m ² ·h)		Cracking after U bend**	
0.009 (C+N) 16.4 Cr	1 200°C 5 min W.Q. → R.T.	0.09	0.06	○	○
	1 200°C 5 min A.C. → 1 100°C W.Q.	0.05	0.04	○	○
	// → 1 000°C //	0.05	0.05	○	○
	// → 900°C //	0.11	0.09	×	○
	// → 800°C //	0.16	0.09	×	×
	// → 700°C //	(4)*	(4)	×	×
	// → 600°C //	(4)	(4)	×	×
	→ R.T.	(4)	(4)	×	×
0.023 (C+N) 0.26 Nb 16.3 Cr-1.2 Mo	1 200°C 5 min W.Q. → R.T.	0.14	0.10	×	×
	1 200°C 5 min A.C. → 1 100°C W.Q.	0.39	0.15	×	×
	// → 1 000°C //	0.16	0.17	×	×
	// → 900°C //	0.20	0.68	×	×
	// → 800°C //	0.51	0.72	×	×
	// → 700°C //	0.21	0.25	×	×
	// → 600°C //	0.65	1.16	×	×
	→ R.T.	0.58	0.47	×	×

* Estimated value. (Specimen lost its weight by metal dusting)

** × Cracking ○ No cracking

Table 8. Effect of stabilizing elements on intergranular corrosion resistance of sensitized ferritic stainless steels.*

Steel	Alloy composition (%)						Strauss test		SCC test in high temperature and pressurized water	Corr. rate of Huey test (g/m ² ·h)
	Cr	Mo	C	N	Ti	Nb	g/m ² ·h	cracking		
SUS 430	16.49	—	0.060	0.023	—	—	3.62	×	×	—
	16.39	—	0.019	0.017	0.29	—	≥4	×	×	—
	16.43	—	0.019	0.019	0.39	0.40	0.57	○	○	—
SUS 434	16.30	1.03	0.054	0.026	—	—	2.68	×	×	8.29
	16.41	1.01	0.020	0.007	0.38	—	0.34	×	×	—
	16.29	1.24	0.012	0.011	—	0.26	0.53	×	×	2.62
	16.41	1.02	0.017	0.009	—	0.33	0.17	×	×	—
	16.19	1.22	0.011	0.012	—	0.48	0.05	○	○	1.13
	16.59	1.21	0.011	0.012	0.13	0.24	0.07	○	○	1.83
	16.74	1.22	0.012	0.012	0.24	0.42	0.06	○	○	2.25

* Sensitizing treatment : 1 200°C, 5 min, A.C.

低くおさえるべきである。Nおよびその他の元素の影響は試験した条件内では見出せない。

耐 HCl 性には C, N のみとの線型回帰式において, N の悪影響を示す結果がえられ, N 量を低くするほうが好ましい。C 量が高くなると HCl 腐食速度を小さくするという結果が得られたが, その係数は N の場合の約 1/2 であり, また危険率が高いことから, 耐 HCl 性のために C 量を高く保つ必要はないと考える。耐 H₂SO₄ 性に対する C, N の影響は明らかでない。Mn および P は H₂SO₄ 腐食速度を低くする影響を与え, なかでも P の影響が明らかである。機械的性質のうち常温の引張強さには C, N 以外の元素も寄与しているが, 伸び, エリクセン値およびシャルピー衝撃試験による破面遷移温度には C, N の寄与が大きい。

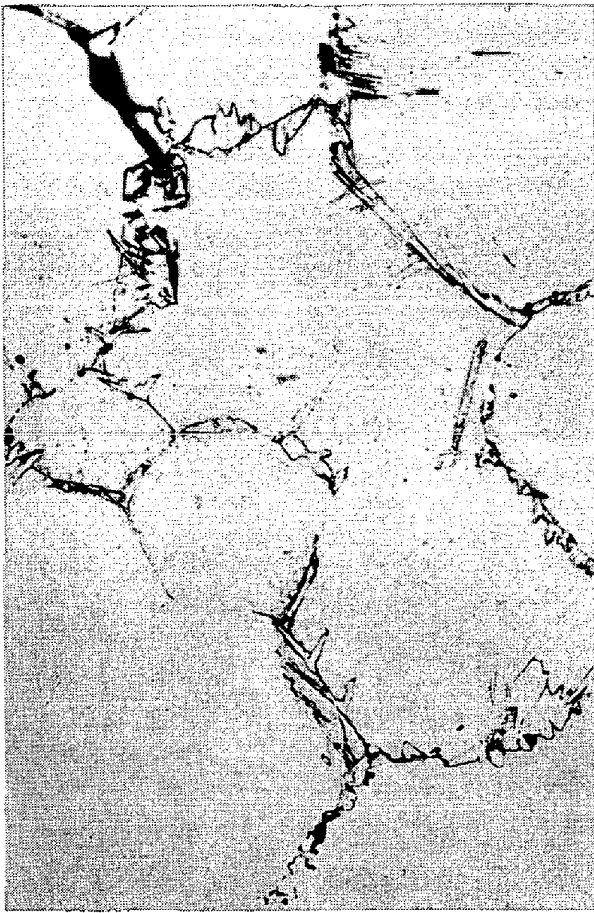
3.3 安定化元素の影響

3.3.1 安定化元素の必要性

粒界腐食感受性の高いことがフェライト系ステンレス鋼の弱点の一つである。この対策として C+N 量の低減化と安定化元素の添加が考えられるがそのいずれが有効か, また鋭敏化熱履歴をどのように考えるべきかについて探索実験を行った。供試材は Table 1 の第 3 グループを用いた。硫酸-硫酸銅試験とあわせて粒界析出物の観察, 同定も行った。結果を Table 5~7 および Photo. 1~6 に示す。これらから得られた結論は次のとおりである。

(1) C+N 量を 0.009% まで低くしても粒界腐食感受性は消滅しない。

(2) 安定化元素を添加すれば粒界腐食を防止しうる。



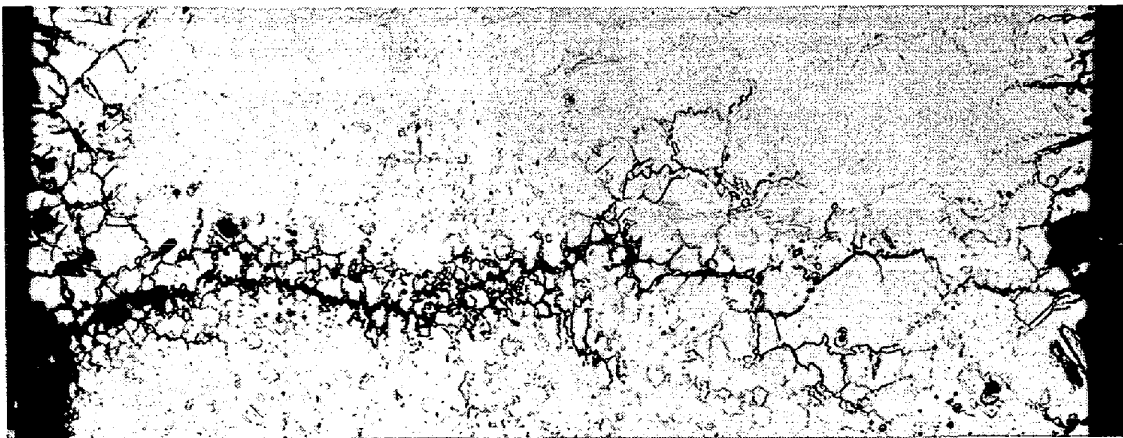
50μ

Photo. 1. Photomicrograph of intergranular corrosion of sensitized SUS434 steel after Strauss test.



100μ

Photo. 3. Photomicrograph of IGSCC of sensitized SUS434 steel after testing in high temperature, pressurized water (pH 4 by H_2SO_4 , $300^\circ C$, 87 kg/cm^2 , 100h).



100μ

Photo. 2. Intergranular stress corrosion cracking in HAZ of SUS434 steel weld in high temperature, pressurized water.

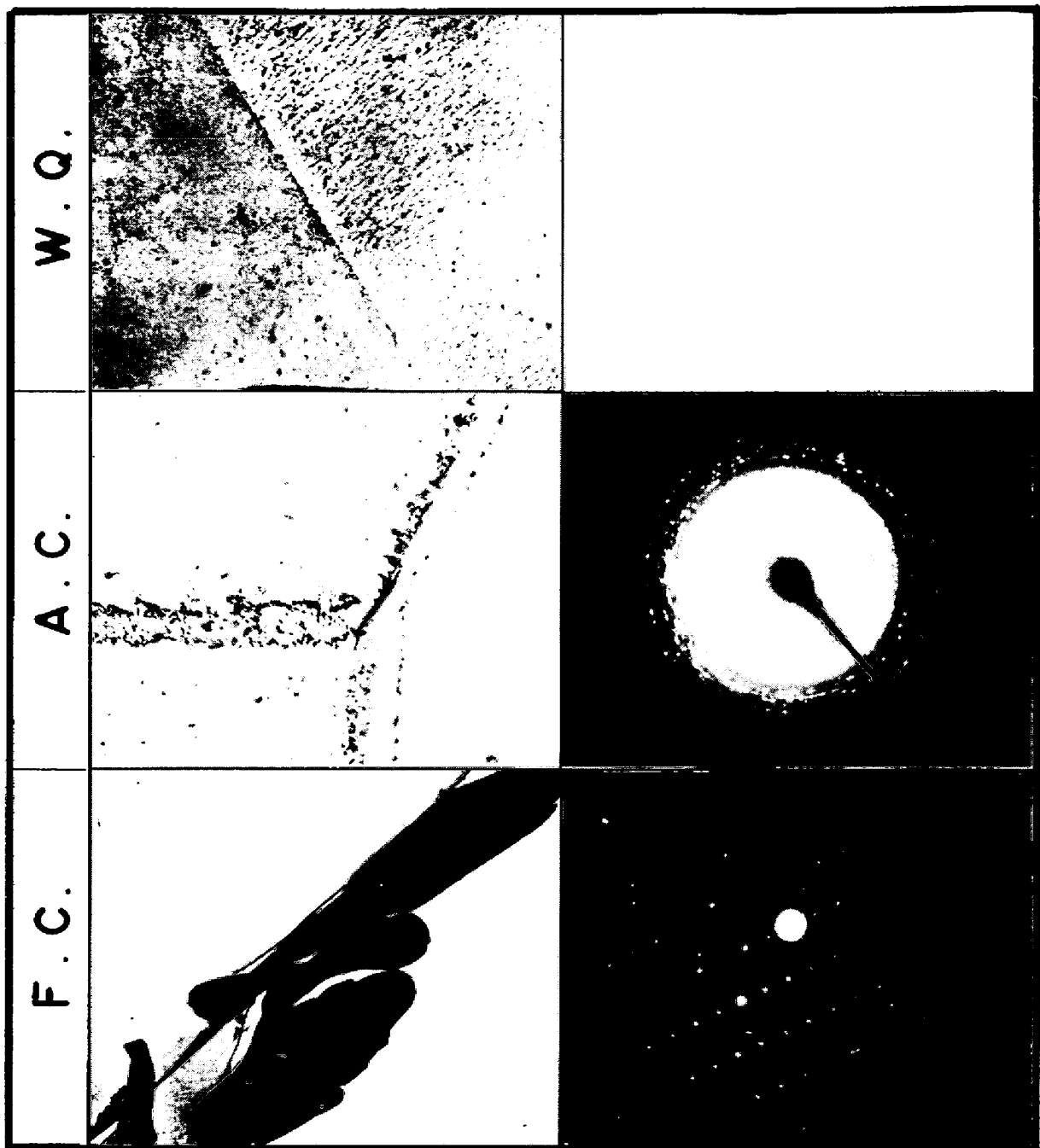


Photo. 4. Precipitates on grain boundaries and its electron diffraction pattern of 16.4Cr-0.009(C+N) steel, water-quenched, air cooled, or furnace cooled.

しかしその添加量が少ない場合、鋭敏化条件によつては感受性が現われる。感受性が現われない限界添加量については後述する。

(3) 鋭敏化は 900°C 以上の加熱温度とその後の冷却条件に左右される。全般的に感受性をもつとも高くなるのは加熱温度が 1200°C 以上、冷却速度が 10°C/min オーダーの空冷の場合である。ただし極低 C+N 材 (C

+N=0.009%) は急冷 (10°C/s オーダー) の場合に、また 0.26% の Nb 添加材 (Nb/(C+N)=11.3) は炉冷 (1°C/min オーダー) の場合に粒界腐食を起こさなかつた (Table 6)。

(4) 1200°C 5 min 加熱空冷の際の鋭敏化は 900°C 以下の温度域を通過するときに発生し、600°C 迄の空冷中に最大となる。600°C 以下の温度域では少なくとも空冷

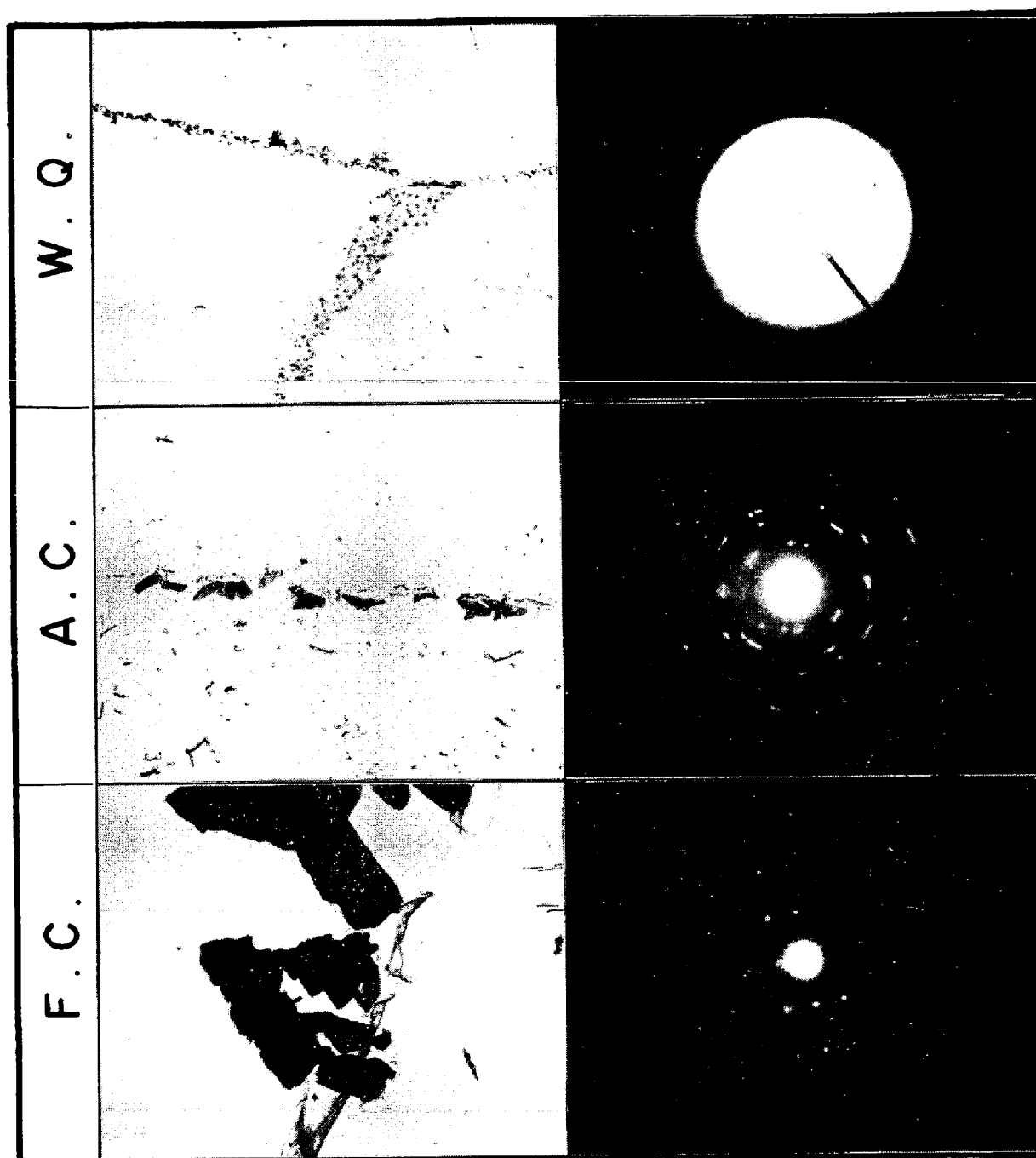


Photo. 5. Precipitates on grain boundaries and its electron diffraction pattern of 16.3Cr-1.2Mo-0.26Nb-0.023(C+N) steel, water-quenched, air cooled, or furnace cooled.

においては影響が出ていない (Table 7).

(5) 硫酸・硫酸銅試験における溶接熱影響部はフェライト粒界およびフェライト・オーステナイト粒界のごく狭い範囲が選択腐食される。極低C+N材などオーステナイトが現われない材料ではフェライト粒界のみの腐食となる。実際の化学プラントおよび実験室オートクレープの高温高圧水環境において発生した SUS434 溶接熱影

響部の粒界応力腐食割れも硫酸・硫酸銅試験の場合によく類似している (Photo. 1, 2, 3).

(6) 抽出レプリカで得た析出物の電子線回析によれば、極低C+N材は水冷の場合粒界析出物がないが、空冷や炉冷ではCr炭化物が析出しており、腐食感受性と対応している。Nbの添加によりNb炭化物が析出するようになるが、添加量が少ないと $140^{\circ}\text{C}/\text{s} \sim 480^{\circ}\text{C}/\text{min}$

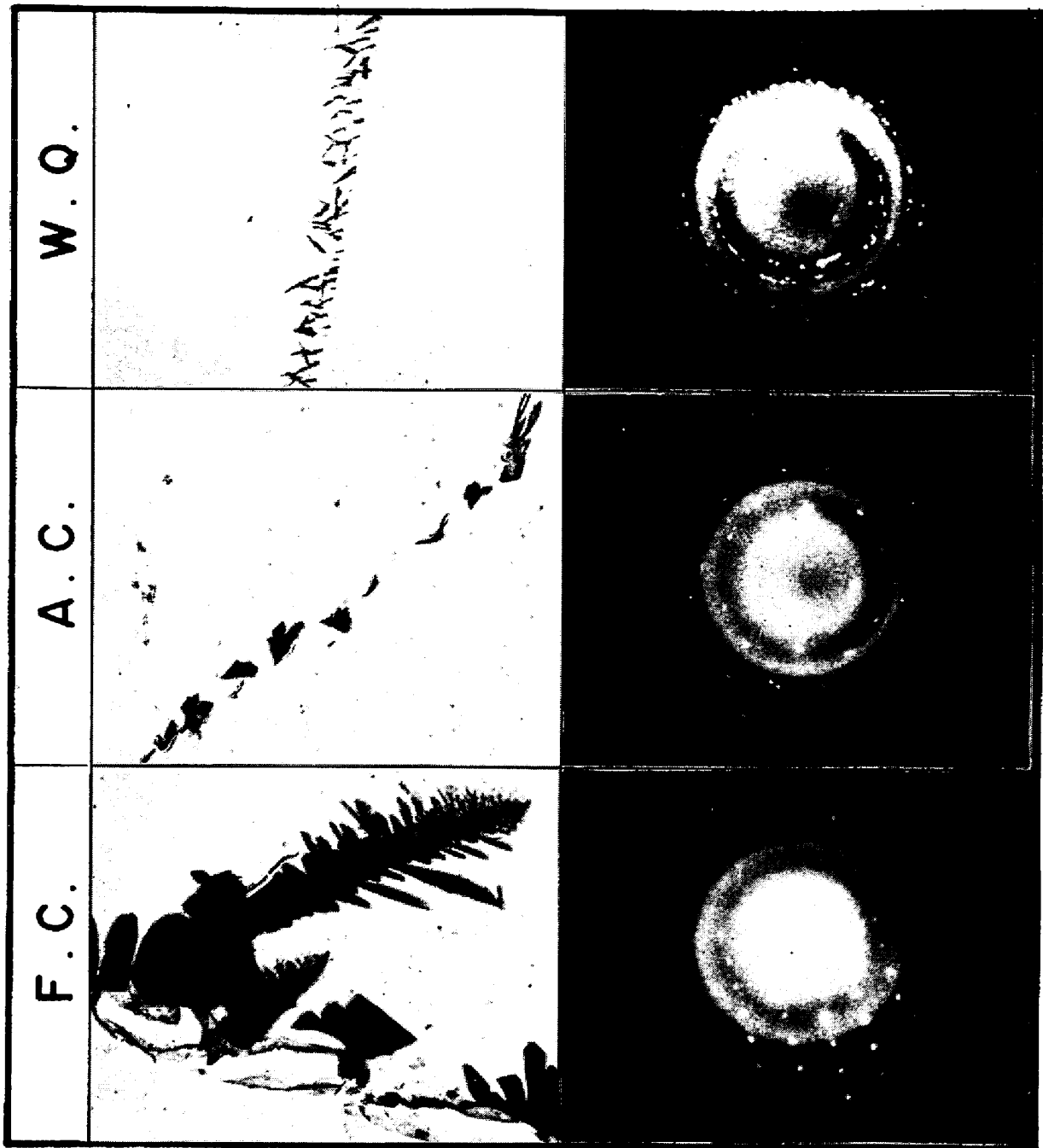


Photo. 6. Precipitates on grain boundaries and its electron diffraction pattern of 16.7Cr-1.2Mo-0.24Ti-0.42Nb-0.024(C+N) steel, water-quenched, air cooled, or furnace cooled.

の冷却速度では Cr 炭化物も析出し粒界腐食を起こす。安定化元素量が多くなると Nb 炭化物の析出が優先し粒界腐食されなくなる。なお Cr 炭化物は粒界に連続的に、Nb 炭化物は不連続に析出する傾向がみとめられる。

3-3-2 添加量

安定化元素として Ti および Nb を選び、その必要添加量を求めた。Table 8, 9 および Fig. 7, 8 に結果を示

す。

(I) Ti, Nb 量を多くすると粒界腐食および粒界応力腐食割れ感受性が低くなる。試験法では、硫酸・硫酸銅試験が pH 4 の高温高圧水 (300°C, 87 kg/cm²) 試験より過酷である。65% 硝酸試験でも安定化元素添加で腐食速度の減少がうかがえるが、前記両試験結果との対応は明りようでない。

(2) 粒界腐食感受性をなくすために必要な Ti, Nb 量は C+N 量との比で整理できる (Fig. 7, 8). 粒界析出物の同定結果によれば粒界腐食感受性に対しては炭化物の影響が大きいとみられるが, C, N とも Ti, Nb により容易に固定されるので, C 量との比よりは C+N 量との比で整理すべきと考えた. Fig. 8 より Ti+Nb 必要量は,

$$C+N \geq 0.017\% \text{ では } (Ti+Nb) \geq 16 \times (C+N)$$

$$C+N < 0.017\% \text{ では } (Ti+Nb) \geq 8 \times (C+N)$$

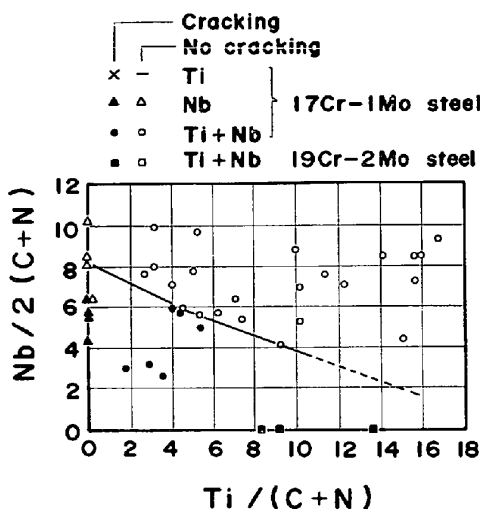


Fig. 7. Relationship between the ratio of stabilizing element to C+N content and intergranular corrosion resistance of 17Cr-1Mo steel in Strauss test. (Sensitizing condition ; 1 200~1 220°C, 5min, A.C.)

Table 9. Resistance to SCC in acidified (pH 3.0 by HCl) and H₂S-saturated water (80°C, 15 d).

Steel	Annealed	Sensitized*
SUS 304	×× (180)**	×× (100)
SUS 434	△△ (50)	×× (380)
17Cr-1Mo-Ti-Nb	△△ (45)	△△ (75)
19Cr-2Mo-Ti-Nb	○○ (0)	△△ (40)

* Sensitizing condition ; 650°C, 2h, A.C. for SUS304, 1 200°C, 5min, A.C. for the ferritic steels

** ○ ; No cracking, × Cracking, △ ; Pitting () ; Maximum depth of cracking or pitting, μm.

Table 10. Effects of interstitial and stabilizing elements on corrosion resistance and mechanical properties.

Characteristics	Regression equation	r ²
Pitting corr. rate (g/m ² ·h)	-2.1-159[C]+572**[N]+[Ti]-7[Nb]	0.75
Tensile strength (kg/mm ²)	46.7+62[C]-2[N]-2[Ti]+17**[Nb]	0.93
Elongation (%)	29.8+214[C]-56[N]-3[Ti]-8**[Nb]	0.67
Erichsen value (mm)	9.9-149*[C]+61[N]+4*[Ti]-[Nb]	0.64

** Highly significant on analysis of variance for the regression

である.

(3) 鋭敏化したフェライト系ステンレス鋼は微酸性 H₂S 水中でも粒界応力腐食割れを起こしやすいが Table 9 に示すように安定化元素添加でこれを防止することができる.

3.3.3 耐孔食性, 機械的性質への影響

主合金成分としての Cr, Mo 量および不純物元素としての Si, Mn, P, S 含有量を一定にし, C, N, Ti, Nb 量をそれぞれ Table 1 の第4グループに示すように変動させ, 焼鈍状態の耐孔食性, 機械的性質を実験し線型回帰式を求めた. また溶接部の機械的性質を安定化元素の異なる代表的供試材で試験した. 得られた結果を Table 10, 11 に示す.

(1) 耐孔食性に対しては N の悪影響がみとめられ,

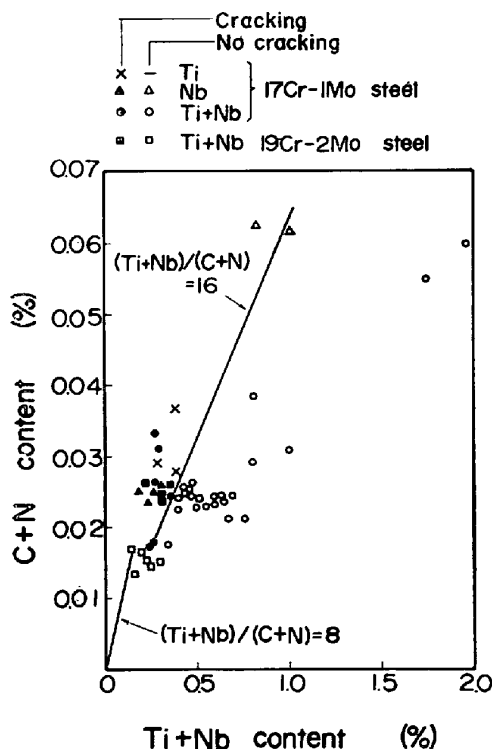


Fig. 8. Effects of C+N and Ti+Nb contents on intergranular corrosion susceptibilities of 17Cr-1Mo and 19Cr-2Mo steels in Strauss test. (Sensitizing condition ; 1 200°C~1 220°C, 5min, A.C.)

Table 11. Effects of stabilizing elements on the mechanical properties of the weld of 19Cr-2Mo-Nb and -Ti-Nb steels.

Composition of steel (%)				Heat treatment*	Tensile properties		Bend test		Erichsen value (mm)
C	N	Ti	Nb		Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	R=0.5t	R=0t	
0.010	0.014	—	0.33	Annealed	51.0	33.8	○	○	11.6
				Sensitized	50.0	21.0	×	×	5.3
				As TIG welded	52.0	27.0	○	○	6.9
0.004	0.011	0.12	0.20	Annealed	47.9	34.8	○	○	12.0
				Sensitized	47.5	33.0	○	○	11.0
				As TIG welded	49.8	31.3	○	○	11.2
0.011	0.013	0.17	0.31	Annealed	51.2	30.5	○	○	12.2
				Sensitized	46.4	29.5	○	○	11.3
				As TIG welded	51.6	29.5	○	○	11.5

* Sensitizing: 1200°C, 5 min, A.C., TIG welding: 70A, 10cpm, Ar 10 l/min

C, Ti, Nb については明らかな影響はみられない。Table 4 の場合に比べると C, N の偏回帰係数の正負および有意性が一致していない。この原因としては自由度が小さいこと、線型回帰を仮定したこと、Ti, Nb の添加の有無などが考えられるが、いずれが主要な原因が明らかでない。少なくとも C, N 量は低い方が耐孔食性はよくなると考えられる。

(2) Nb は母材の強度を高め延性を損なうので、必要以上に添加量を多くするのは好ましくない。Ti はこれらにほとんど影響しない結果が得られた。一方、エリクセン値に対しては C の悪影響と Ti の改善効果のみとめられる (Table 10)。

(3) 溶接部の延性は Nb を単独添加した場合には母材よりかなり劣るが、Ti のわずかな添加 (0.12%) で大幅に改善される (Table 11)。

(4) Ti 添加量が増すと鋼製品表面にストリーク状の疵が現われやすくなる。Fig. 9 は 19Cr-2Mo-Ti-Nb 鋼の冷間圧延鋼板における鋼中 Ti 量と表面疵の関係を示す。この理由から Ti 添加量はなるべく低く抑えるべき

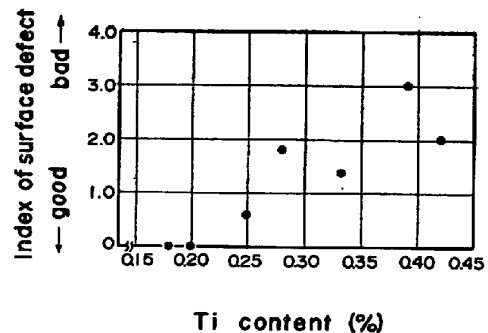


Fig. 9. Relationship between surface defect and Ti content of cold rolled sheet of 19Cr-2Mo-Ti-Nb steel.

Table 12. The optimum chemical composition of 19Cr-2Mo ferritic stainless steel. (%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Ti	Nb	N
Composition range	≤0.015	≤0.50	≤0.50	≤0.040	≤0.030	18.00 ~ 20.00	1.75 ~ 2.25	≤0.20	≤0.20	$\frac{(Ti+Nb)}{(C+N)} \leq 16$		≤0.015
Example	0.008	0.09	0.17	0.026	0.007	18.95	2.05	0.12	0.09	0.15	0.27	0.009

Table 13. Effect of oxide scale developed by welding on pitting corrosion rate.* (g/m²·h)

Steel	Treatment	5% FeCl ₃ + N/20 HCl, 20°C, 48h			Cl ⁻ 160ppm + Cu ⁺⁺ 500ppm, 80°C, 14 d, O ₂ sat.		
19Cr-2Mo-Ti-Nb	As TIG welded	1.53	1.93	1.93	0.20	0.16	0.16
	Pickled after welding	0.13	0.39	0.23	0.02	0.01	0.02
	Abraded after welding	0.21	0.10	0.65	0.02	0.03	0.03
SUS 304	As TIG welded	8.51	8.38	8.43	1.60	0.98	1.86
	Pickled after welding	1.34	1.62	1.26	0.49	0.51	0.77
	Abraded after welding	1.29	1.72	1.88	0.88	0.72	0.98

* Welding condition: 1.5 mm thickness sheet, 75A, 30cpm, Ar 10 l/min shielding

である。Nb 添加ではこの種の疵は現われ難い。

以上の結果を安定化元素としての Ti, Nb の選択という観点からみると、粒界腐食の防止にはたとえば C+N = 0.020% の場合 0.32% 以上の Ti and/or Nb が必要

であるが、過大の添加は Ti の場合はストリーク状疵、Nb の場合は母材の延性の点で好ましくない。さらに延性とくに溶接部の延性を得るためには Ti が不可欠であるのに対し、表面疵では Nb 添加が好ましい。したがつ

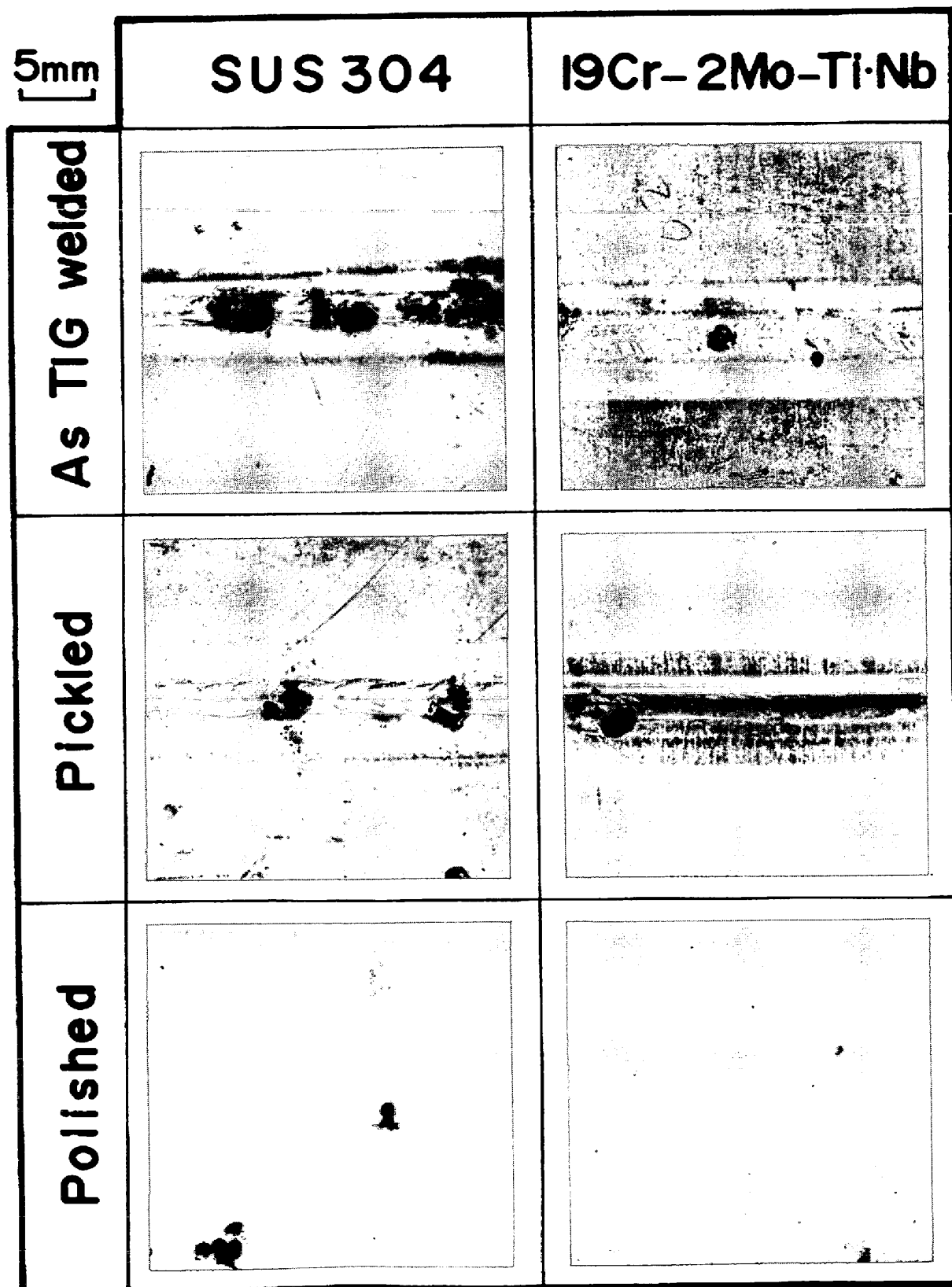


Photo. 7. Corrosion sites of SUS304 and 19Cr-2Mo-Ti-Nb steel in 5%FeCl₃+^N/₂₀HCl solution(20°C, 48h).

て、Ti および Nb それぞれの効果を有効に生かすためには、Ti と Nb を複合で添加すべきであると考えた。両者の比率については、Ti と Nb の原子量比がおよそ 1 対 2 であること、Ti の溶接部延性改善効果は 0.12% 以上で認められることなどから、 $[Ti]/[Nb]=1/2$ を中心にするが最も好ましいと考える。

3.4 溶接部の耐食性

以上の結果から Table 12 の成分系を定め、実生産規模での冷間圧延鋼板製品を得て各種の特性を試験した。ここでは溶接部の耐食性について述べる。

3.4.1 溶接スケールの影響

溶接の際の酸化物スケールはガスシールドを完全に実施すれば発生しないが、これを期待できない場合も多いので、溶接スケールの耐食性への影響をオーステナイト鋼と比較試験した。孔食およびすき間腐食試験結果を Table 13, 14 および Photo. 7, 8 に示す。

(1) SUS304, 19Cr-2Mo-Ti-Nb 鋼とも溶接ままでは耐食性が劣化する。酸洗または研磨により脱スケールすると耐食性は回復する (Table 13) ので、溶接スケールが劣化の原因になっていると考えられる。

(2) $FeCl_3+HCl$ 溶液中の腐食個所の一例を Photo. 7 に示す。孔食は溶着部、熱影響部を問わずスケール生成個所に発生しやすい。 Cl^-+Cu^{++} 溶液 (Table 13) のように腐食性が弱くなると、スケール発生領域の端部で孔

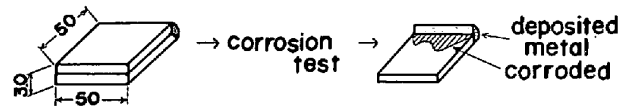
食を生じる。この現象は SUS304 と 19Cr-2Mo-Ti-Nb 鋼に共通しているが、孔食深さは 19Cr-2Mo-Ti-Nb 鋼の方が浅い。

(3) $Cl^-500ppm$, $pH3.0\sim7.0$ の温水のようにさらに腐食性が弱くなると、すき間を構成し溶接スケールを生じた個所で SUS304 が腐食を起こした。19Cr-2Mo-Ti-Nb 鋼にはこの種の腐食が発生しなかつた (Table 14, Photo. 8)。

Table 14. Resistance to crevice corrosion in acidified NaCl solution ($pH 3.0$ by H_2SO_4 , $Cl^-500ppm$ aerated, $80^\circ C$ 14 d)

Steel	Crevice corrosion depth (μm)		
	max	mean	min
SUS 304	159	64	20
SUS 304L	88	65	45
19Cr-2Mo-Ti-Nb	0	0	0

TIG welding; 65A, 35cpm, without filler wire



3.4.2 異材継手部の耐食性

19Cr-2Mo-Ti-Nb 鋼と他のステンレス鋼との異材継手が必要になった場合、耐食性の点ではどのように選択すべきかを検討した。孔食および粒界腐食試験の結果を

Table 15. Results of corrosion test of TIG butt-welded joint between the 19Cr-2Mo-Ti-Nb steel and other stainless steel sheets (2 mm thick).

Steel		Strauss test		Pitting test (1)*1		pitting test (2)*2	
Plate 1	Plate 2	Cracking	Corroded position	Corrosion rate*3	Corroded position	Corrosion rate*3	Corroded position
19Cr-2Mo-Ti-Nb	SUS 410	×	Depo*5 (IGC)	17.2 16.6 17.4	410 (GC)*4, Depo of 410 (IGC)	1.78 1.97 2.26	HAZ, bond of 410 (P)
	SUS 430	×	Depo (IGC)	12.0 14.9 16.3	Depo of 430 (P)	1.74 1.71 1.84	HAZ, bond of 430 (P)
	SUS 304	×	HAZ of 304 (IGC)	2.76 6.24 2.65	Depo of 304 (P)	0.13 0.13 0.13	HAZ of 304 (IGC)
	SUS 304L	○	None	3.99 3.49 3.61	Depo of 304L (P)	0.14 0.16 0.13	HAZ of 304L (IGC)
	SUS 316	○	None	0.40 1.66 1.53	Depo of 316 (P)	0.01 0.03 0.01	None

*1 5% $FeCl_3 + N/20 HCl$, $20^\circ C$, 48h

*2 $Cl^-1300ppm(NaCl) + Cu^{++}100ppm(CuCl_2)$, aerating, $80^\circ C$, 14 d

*3 $g/m^2 \cdot h$

*4 GC-general corrosion, IGC-intergranular corrosion, P-pitting corrosion

*5 depo-deposited metal

Table 16. Results of corrosion test of MIG butt-welded joint between the 19Cr-2Mo-Ti-Nb steel and other stainless steel sheets (1.5 mm thick).

Steel			Shielding gas	Strauss test		Pitting test(1)		Pitting test(2)	
Plate 1	Filler wire	Plate 2		Cracking	Corroded position	Corrosion rate*1	Corroded position	Corrosion rate*1	Corroded position
19Cr-2Mo-Ti-Nb	19Cr-2Mo-Ti-Nb	410	Ar+O ₂ (0.5%)	× ×	Depo*2 of 410 (IGC)	15.4 13.9 16.5	410(GC) 410HAZ (IGC)	1.39 1.64 1.31	410HAZ (P)
		430		× ×	Depo of 430 (IGC)	8.51 7.01 5.83	430HAZ (P)	0.94 1.06 0.86	430 depo (P)
		304		× ×	Bond of 304 (IGC)	4.57 4.68 3.74	304HAZ (P)	0.12 0.12 0.12	—
		304L		× ×	Bond of 304L (IGC)	8.29 5.52 5.35	304L depo (P)	0.11 0.11 0.12	—
		316		○ ○	None	6.83 4.28 2.69	316 depo (P)	0.01 0.00 0.01	—
	308L	304	Ar+O ₂ (2%)	× ×	Bond of 304 (IGC)	6.37 2.51 2.12	304 depo (P)	0.10 0.11 0.11	—
		304L		○ ○	None	3.53 4.27 3.71	304L depo (P)	0.10 0.18 0.11	—
		316L		○ ○	None	5.61 2.92 1.90	316 depo (P)	0.08 0.07 0.04	—

*1 Test condition and marks are same as Table 14.

*2 Deposited metal.

Table 17. Effects of post heat treatment on resistance to intergranular corrosion and IGSCC of welded joint between 17Cr-1Mo-Ti-Nb steel and SUS 405.

Post heat condition	Strauss test			SCC test in pressurized water*	
	Corr. rate (g/m ² ·h)	Cracking	Corroded position	Cracking	Corroded position
As welded	2.13 1.44	× ×	Deposited metal 405 HAZ	× ×	Deposited metal
750°C 15 min A.C.	1.49 0.98	× ×	405 HAZ	○ ○	None
750°C 60 min A.C.	0.77 0.81	× ×	405 HAZ	○ ○	None
750°C 120 min A.C.	0.91 0.83	× ×	405 HAZ	○ ○	None

* High temperature, pressurized water; pH 4 by H₂SO₄, 300°C, 87kg/cm², 300h.

Table 15~17 に示す。

(1) SUS405, 410, 430 との継手は溶着部および SUS 405, 410, 430 の熱影響部に粒界腐食, 孔食を起こし, 使用に耐えない (Table 15, 16).

(2) 750°C で後熱処理を行えば粒界腐食割れ感受性の軽減がみられるが, 完全な耐食性は期待できない (Table 17).

(3) SUS304, 304L との継手では溶着部に粒界腐食感受性が現われる。SUS316, 316L との継手は粒界腐食, 孔食とも母材と同等レベルである。

4. 考 察

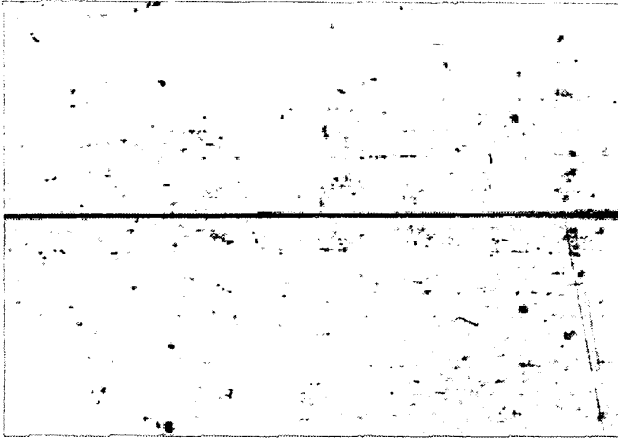
4.1 19Cr-2Mo-Ti-Nb 鋼の成分系

主成分系の決定を比較的バラツキの多い FeCl₃+HCl

SUS 304



19Cr-2Mo-Ti-Nb steel



1mm

Photo. 8. Photograph of crevice corrosion of SUS 304 and 19Cr-2Mo-Ti-Nb steel tested in Cl⁻ containing water (Cl⁻ 600ppm, aerated, 80°C, 60 d; the photograph shows the inside of crevice unfolded after testing)

試験で行い、孔食発生電位や耐酸限界により確認試験するにとどめた。また検討した主元素は Cr, Mo のみで、かつ焼鈍条件を 900°C 5 min A.C. に統一して試験した。このような制約条件下で導いた結論、すなわち 19Cr-2Mo 鋼が耐食性において SUS 304 に匹敵するであろうという結論が、実用性を重視するという当初の目的に合致しているか疑問が残る。しかしこの点は耐食性試験の実地環境との対応ということで問題視されていることと一体であり、この種の研究につねに付随している。これを補うには実地環境における耐食性評価を蓄積することがもつとも有効かつ不可欠であると考え。このため現在各種のプラントにおいて実地試験を実施中であり、近い将来その結論が得られると考えている。

不純物元素については、侵入型元素以外ほどの特性にもほとんど影響しないことがわかった。この鋼種の精錬

においては C, N 量の低減化がもつとも主要な命題となっているが、精錬後の Si, Mn などの補助元素の添加は C, N 量の増加につながるという点で極力避けるのがよいと考えていた。得られた結論からも脱酸剤、安定化元素以外の合金の添加は耐食性に関する限り必要ないことがわかった。

最近の新しいフェライト系ステンレス鋼のほとんどは、安定化元素として Ti または Nb が単独で添加されている⁷⁾。耐粒界腐食性への作用は同じでも他の特性、具体的には母材および溶接部の靱性と延性、圧延製品にしたときの表面疵、孔食など耐食性への影響を考えるべきである。すべての特性を同時に満足させることは現状では不可能に近いので、もつとも重要な特性を優先させざるをえない。著者らは粒界腐食および粒界応力腐食割れに免疫であることを前提とし、溶接部延性と表面疵を重視して、Ti と Nb の複合添加でかつ [Ti]/[Nb] 比を約 1/2 とした。冷間圧延鋼板、溶接鋼管、継目無鋼管など冷間圧延仕上材を主製品にすることから得た結論である。他方、圧造用線材のように溶接がなく粒界腐食を受けるおそれがない場合は安定化元素は添加する必要がない。

4.2 粒界腐食割れ感受性とその評価法

フェライト系ステンレス鋼の溶接部は、中性の水環境など腐食性がきわめて弱いとみなされる環境においても粒界腐食割れ感受性を示す。一例として著者らの調査事例を Table 18 に示す。表中「プロセス水」としているものは、ある化学プラントのプロセス流体であつて、Cl⁻ と SO₄²⁻ が 1 ppm 以下、Na⁺ と K⁺ が 0.2 ppm 以下、pH 6.2、比抵抗 2.1 × 10⁶ Ω-cm と分析される水溶

Table 18. Results of IGSCC test of SUS434 in various high temperature, pressurized water. (300°C, 87kg/cm², 100h, U-bend specimen)

Composition	Specific conductivity (μΩ/cm)	Annealed	Sensitized *
"Process water" in a plant	10~30	No cracking	Cracking
Ion exchanged water	1.0	No cracking	No cracking
Acidified water (pH 4 by H ₂ SO ₄)	81	No cracking	Cracking
Na ⁺ containing water (Na ⁺ 0.8ppm by Na ₂ SO ₄)	16	No cracking	Slight cracking (205 μm depth)

* Sensitizing condition ; 1 200°C, 5min, A.C.

液である。これを 300°C, 87 kg/cm² に加熱し, SUS 434 冷延鋼板の TIG 溶接部を U 曲げ加工した状態で浸漬すると 100h で粒界応力腐食割れを示す。SUS430, 434 でも焼鈍状態ならば割れを起さず, SUS304 は溶体化状態, 650°C 2h の鋭敏化状態とも割れない。

この水溶液組成のうち何が割れ因子になつているかを明らかにすべく, イオン交換水に Na⁺0.8ppm を添加した水, H₂SO₄ を添加して pH 4 にした水を 300°C, 87 kg/cm² にして同じ試験を行つたところ, いずれの水でも SUS434 溶接熱影響部は粒界割れを起こした。これに対し, 比抵抗 1.0×10⁶Ω-cm のイオン交換純水では割れを起こさなかつた。したがつてこの高温高圧水環境で SUS434 溶接部に粒界応力腐食割れを発生させるには, 見掛け上比抵抗が 10⁵Ω-cm 以下になるだけでよい。

このように粒界応力腐食割れ(および粒界腐食)感受性がオーステナイト系ステンレス鋼に比べて高いことは, C および N のフェライトへの固溶度が低いこと⁸⁾, Cr 拡散速度が大きいこと⁹⁾, Cr depleted zone と matrix の耐食性の差が Ni を含有しないために大きく現われるであろうこと, などから容易に理解される。今後オーステナイト鋼なみに過酷な環境への適用が始まれば当然問題になる現象であろう。したがつて材料の信頼性を高めるためにオーステナイト系ステンレス鋼並みの材料規格と確実な評価法の規格が必要である。

著者らはこの目的の試験法として硫酸・硫酸銅腐食試験(JIS G0575)を欠かせないと考える。同試験は全面腐食を伴わず粒界のみの侵食であつて高温高圧水や微酸性 H₂S 水¹⁰⁾など実環境で起こる腐食割れと類似の腐食形態を示し, それらよりさらに過酷な条件である。適用環境が硫酸・硫酸第二鉄試験や 65% 硝酸試験などの試験液に対応する場合はこれらの試験を行うほうがよい¹¹⁾。

材質試験法とするには鋭敏化熱処理条件の設定も重要である。星野ら¹²⁾の調査でみられるように, 安定化元素の必要添加量が報告者により差があるが, この原因の一つに鋭敏化条件の不統一が挙げられる。高温での固溶化とその後の冷却中に鋭敏化されることは間違いないであろうから, 固溶化処理条件および冷却速度を定めなくてはならない。冷却速度を統一するのは実験室であつても困難が大きいから, 高温固溶化のあと急冷し, 次いである温度に加熱保持して鋭敏化させる方法も考えられる。本文に示したように 900~600°C 間のいずれかの温度を保持温度にしてよいと考える。

HODGES の行つた 65% HNO₃ 試験の結果では, 焼鈍材の鋭敏化は 475°~595°C で起こり, なかでも低温側 475°C の長時間加熱で著しくなる¹³⁾。このような相違を考

慮しつつ具体的な鋭敏化条件を定めることが今後の課題である。

4.3 鋭敏化の機構

粒界析出物と粒界腐食感受性の関係を本実験結果からまとめると次のとおりである。Cr 炭化物(Cr₂₃C₆)が粒界に微細に連続して析出すると硫酸・硫酸銅試験で鋭敏化が現われる焼鈍状態のように炭化物が粒内に不連続に凝集して析出した場合や, たとえ高温で固溶化してもその後の冷却速度が十分に大きければ鋭敏化しない。反対に冷却速度が著しくおそくなつて同じ炭化物が粒界に析出して凝集し不連続な析出形態になれば粒界腐食は軽減する。Nb の添加により NbC の析出が優先すれば粒界腐食(および腐食割れ)は防止しうる。

フェライトの C, N 固溶限が低いためオーステナイト鋼の場合より冷却速度依存性が高いという差異はあるが, 上述の諸現象はオーステナイト鋼の粒界腐食と同じである。したがつてフェライト系ステンレス鋼の鋭敏化の機構はオーステナイト系ステンレス鋼のそれと同じと考えられる¹⁴⁾¹⁵⁾。少なくとも硫酸・硫酸銅試験での粒界腐食は両鋼とも Cr depletion に起因していると思なされる。HODGES¹³⁾は, 焼鈍材の 475°~595°C 加熱による硝酸腐食鋭敏化も粒界優先でありかつ回復現象があることから, Cr depletion による腐食と推論し, 析出物は Cr₂N であろうとしている。析出物としては炭化物, 窒化物のほかに σ 相や Laves 相も考える必要があり, TTS 特性と腐食機構に関する研究は今後ともつづけなければならない⁷⁾。

さらには Ti と Nb の安定化作用, 具体的には C, N 固定のための化学量論上の関係や安定化熱処理についての実験も必要である。本研究では Ti and/or Nb の (C+N) 量に対する比は化学量論から得られる重量比(Ti の場合およそ 4, Nb の場合およそ 8) よりはるかに大きい値を必要とし, 従来報告でも同じ傾向である¹²⁾。安定化元素は S, O の固定にも消費されること, 鋭敏化熱履歴が固溶析出の平衡状態からずれていること, 活量で論じなければならないことなどのためである。本研究では, 溶接のあとに安定化処理などの後熱処理を行なうのは実用的でないという認識から後熱処理の検討は行なわなかつたが, もし適切な安定化処理が可能ならば必要添加量は変るかもしれない。

5. 結 論

応力腐食割れに免疫で一般的な耐食性が SUS304 に匹敵することを目標にしたフェライト系ステンレス鋼について, 成分系決定の経過と各種特性を述べた。

(1) 19Cr-2Mo または 18Cr-3Mo 鋼が SUS304 に匹敵する耐孔食性, 耐酸性を有する. 総合的に考えるならば 19Cr-2Mo 鋼がよい.

(2) C, N, Si, Mn などの成分のうち, とくに C, N は各種耐食性および機械的性質への悪影響が大きいので可能なかぎり低くおさえるべきである.

(3) 安定化元素の添加が溶接部の耐粒界腐食性のために不可欠である. 冷間圧延製品には Ti と Nb の複合添加が好ましい. その必要添加量は (C+N) 量によつて変化し, $(C+N) \geq 0.017\%$ では $(Ti+Nb) \geq 16 \times (C+N)$ である.

(4) 得られた 19Cr-2Mo-Ti-Nb 鋼は各種耐食性が SUS304 以上であり, 在来のフェライト系ステンレス鋼の欠点となつていた溶接部特性も実地環境に適用できる.

文 献

- 1) N. PESSALL and J. I. NURMINEN: Corrosion, 30 (1974) 11, p. 381
- 2) E. A. LIZLOVS and A. P. BOND: J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 5, p. 574

- 3) M. B. ROCKEL: Corrosion, 29 (1973) 10, p. 393
- 4) W. O. BINDER and H. R. SPINDELOW: Trans. ASM, 43 (1951), p. 759
- 5) M. SEMCHYSHEN, A. P. BOND and H. J. DUNDAS: Toward Improved Ductility and Toughness, Kyoto International Conference (Oct. 1971). p. 239 [Climax Mo. Development Comp. (Japan) LTD.]
- 6) R. F. STEIGERWALD: Mat. Protect. Perform., Sept. (1974), p. 9
- 7) J. J. DEMO and A. P. BOND: Corrosion, 31 (1975) 1, p. 21
- 8) R. TRICOT and R. CASTRO: Mem. Sci. Met., 63 (1966), p. 657
- 9) T. HEUMANN and H. BÖHMER: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960) 12, p. 749
- 10) 大岡耕之, 竹村右, 小野山征生, 小原啓一: 石油学会誌, 16 (1973) 11, p. 926
- 11) 竹村右: 防蝕技術, 17 (1968) 10/11, p. 433
- 12) 星野和夫, 吉井紹泰: 日新製鋼技報, 34 (1976), p. 47
- 13) R. J. HODGES: Corrosion, 27 (1971) 4, p. 164
- 14) F. G. WILSON: Brit. Corros. J., 6 (1971) 6, p. 100
- 15) 菅原英夫: 日本金属学会会報, 13 (1974) 10, p. 723