

© 1989 ISIJ

 ///////////////  
 論文  
 ///////////////

# オーステナイト系ステンレス鋼の 高酸化性イオンを含む硝酸中の耐 食性に及ぼす合金元素の影響

梶村 治彦\*・長野 博夫\*<sup>2</sup>

## Effect of Alloying Elements on the Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels in Nitric Acid Containing Highly Oxidizing Ions

Haruhiko KAJIMURA and Hiroo NAGANO

## Synopsis :

Stainless steel has good corrosion resistance in nitric acid. When the corrosion potential is in transpassive region, however, the resistance tends to be decreased according to the oxidizing environment. In this study, the effects of alloying elements such as Mo, Nb, Ti, Zr, Si, Cr and P were investigated on the corrosion resistance of the austenitic stainless steel in the transpassive region, *i. e.* 40% $\text{HNO}_3$  + 0.2 g/1 $\text{Cr}^{6+}$ . The corrosion of welded joint was also examined. The results are as follows.

(1) Si was the most effective element for corrosion resistance improvement in highly oxidizing nitric acid, while Mo, Nb, Ti and Zr were not effective. (2) Si improved the corrosion resistance in highly oxidizing nitric acid solutions containing  $\text{Cr}^{6+}$  ions by suppressing cathodic reaction and by mitigating the detrimental effect of P segregated intergranularly. (3) The corrosion resistance of high Si steel was inferior to that of low Si steel in pure nitric acid, where the steel is in the passive region. On the other hand, Cr showed reverse effects, *i. e.*, improvement of the corrosion resistance in passive potential region, and little effect in transpassive region. (4) Weld metal of Si-bearing austenitic stainless steel corroded severely due to the formation of the intermetallic compounds and segregation of Ni, Si and Nb.

Key words : alloying element ; stainless steel ; corrosion ; nitric acid ; oxidizing ion ; segregation.

### 1. 緒 言

一般にステンレス鋼は酸化性環境下では優れた耐食性を示すことが知られている。特に硝酸環境下においては不働態皮膜を形成するため、硝酸製造プラントをはじめ硝酸を取り扱うプラントにおいて多量に使用されている。しかし、酸化性が高い高温高濃度硝酸中ではステンレス鋼も腐食される。これは、腐食電位が過不働態領域にあるためである。ステンレス鋼の鋭敏化検出に用いられるヒューイ試験環境 (65% $\text{HNO}_3$ ) は電位が不働態に近い過不働態にあるため、非鋭敏化ステンレス鋼は腐食は少ない。しかし、硝酸濃度が共沸濃度 (69.8%) を超え酸化性がより高くなると腐食は大きくなる。また、共沸濃度以下の硝酸においても、硝酸よりも高い酸化還元電位のイオン種の共存によりヒューイ試験環境より高い電位となる。液の酸化性を高めるイオン種として  $\text{Cr}^{6+}$ ,

$\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  等があり<sup>1)~3)</sup>, 腐食試験では 0.2~1 g/l の濃度の  $\text{Cr}^{6+}$  が用いられることが多い。<sup>1)3)~5)</sup>

材料側要因に関する研究では、Ni 添加の影響<sup>4)</sup> や、Si 添加の影響について検討されている<sup>5)6)</sup>。しかし、酸化性イオンによる不働態から過不働態の電位域における腐食についての材料面の検討は十分ではない。特に金属組織が母材と異なる溶接部の耐食性については重要であるがその研究はほとんどない。本研究においては、高酸化性硝酸中でのオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性に及ぼす合金元素の影響を検討すると共に、耐食性を向上させる元素については溶接部の腐食挙動についても検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材

供試材の化学成分は Table 1 に示すように、25

昭和 63 年 2 月 10 日受付 (Received Feb. 10, 1988)

\* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

\*2 住友金属工業(株)研究開発本部 (Research & Development Division, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical compositions of stainless steels used (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	Mo	Ti	Zr
A	0.01	0.3	0.65	0.014	0.002	20 <sup>20</sup> ~ 23 <sup>**</sup>	25	0 <sup>0</sup> ~ 2.66 <sup>*</sup>	-	-	-
B	0.01	0.3	0.65	0.015	0.003	20.00, 34.76 <sup>**</sup>	25	0.25	0.30, <sup>*</sup> 3.24	0.26	-
C	0.01	0.2	0.65	0.014	0.002	19.82, 22.98 <sup>**</sup>	25	-	-	0.32, <sup>*</sup> 2.95	-
D	0.01	0.3	0.65	0.015	0.002	19.85, 23.90 <sup>**</sup>	25	-	-	-	0.38, <sup>*</sup> 1.89
E	0.015	0.17 <sup>*</sup> ~ 5.18	0.72	0.012	0.001	20 <sup>20</sup> ~ 28 <sup>**</sup>	25	0.25	-	-	-
F	0.01	0.3	0.60	0.0002 <sup>*</sup> ~ 0.019	0.002	20	25	0.25	-	-	-
G	0.01	2	0.60	0.003 <sup>*</sup> ~ 0.031	0.002	24	25	0.25	-	-	-
H	0.01	4	0.60	0.012 <sup>*</sup> ~ 0.026	0.002	28	25	0.25	-	-	-
I	0.015	4	0.70	0.010	0.001	16 <sup>16</sup> ~ 32 <sup>**</sup>	16.86 <sup>*</sup> ~ 27.89	0.25	-	-	-

\* Investigating element (content were varied)

\*\* Ni content were varied in order to make austenitic structure

Cr-20Ni をベースに合金元素を変化させ 31 チャージ溶製した。微量元素としての C は 0.01~0.015%, P は 0.01~0.015%, S は 0.001~0.003% である。供試材 A は Nb, B は Mo, C は Ti, D は Zr, E は Si, F-H は P, I は Cr の影響を調べたものである。いずれもオーステナイト組織にするため Ni 量を調整した。ほとんどの供試材の結晶粒度は ASTM No. 5~6 であるが、2.66% Nb 鋼では No. 10 以上、2.95% Ti 鋼及び 1.89% Zr 鋼では No. 8~9 となった。供試材は 50~150 kg の高周波真空溶解後、鍛造、熱間圧延の後、板厚 7.6 mm に冷間圧延し、1100°C、WQ の固溶化処理を施したものである。鋭敏化処理は、母材については JIS の腐食試験に規定する 650°C×2 h, AC を施し、溶接材に対しては熱影響をいつたん受けているため保持時間を 1 h とした。溶接材はティグ溶接により母材を再溶融させたものを用いた。また、溶接部の耐食性改善を試みるため、溶接後 1000°C×8 h, AC, 1100°C×8 h, AC あるいは 1250°C×8 h, AC の高温長時間の熱処理による析出物の分解あるいは偏析元素の拡散を行った。

### 2.2 腐食試験

腐食試験片は、板厚中央から採取した 3×10×40 mm の板状試験片である。溶接腐食試験片も同じ寸法であり、試験片中央に溶接金属を有する。この試験片をエメリー紙 #320 で湿式研磨後、アセトンで脱脂し腐食試験に供した。成分元素の影響を調べるため 40% HNO<sub>3</sub>+0.2 g/l Cr<sup>6+</sup> 中で 48 h の腐食試験を行った。一部の試験片については 48 h で液を更新し、5 回繰り返す 240 h の腐食試験、あるいは 40% HNO<sub>3</sub> 中の 48 h および 240 h の腐食試験も行った。腐食試験はすべて沸騰温度で行った。溶液は特級 70% 濃硝酸をイオン交換器を通

した純水で 40% に調整し、Cr<sup>6+</sup> イオンを試薬特級 CrO<sub>3</sub> で添加した。腐食試験の後、重量減少による腐食速度を測定すると共に断面の光学顕微鏡観察を行い粒界腐食深さを測定した。また、必要に応じて表面の走査型電子顕微鏡観察、EPMA による元素分析を行った。さらに、40% HNO<sub>3</sub>+0.2 g/l Cr<sup>6+</sup>、100°C の条件においてアノード及びカソード分極曲線を 20 mV/min の電位挿引速度で測定した。照合電極には飽和甘汞電極 (SCE) を用いた。

## 3. 実験結果

### 3.1 合金元素の影響

25% Cr オーステナイトステンレス鋼の耐食性に及ぼす合金元素の影響を 40% HNO<sub>3</sub>+0.2 g/l Cr<sup>6+</sup> 沸騰溶液中で 48 h の腐食試験を行い調査した。本報において検討した元素は Mo, Si 及び C の安定化元素の Nb, Ti, Zr である。Fig. 1 には Mo, Nb, Ti, Zr の添加による腐食速度への影響を示し、Fig. 2 には粒界腐食深さへの影響を示した。Mo 添加は、腐食速度はほとんど変化しないが、粒界腐食深さがわずかに増加する。Ti, Zr の添加は腐食速度が少し増加するが、粒界腐食深さは逆に減少する。Nb 添加は、Mo, Ti, Zr の場合より腐食速度が増すが、粒界腐食深さは最も少なくなっている。Si については 40% HNO<sub>3</sub> 及び 40% HNO<sub>3</sub>+0.2 g/l Cr<sup>6+</sup> の両溶液中で 48 h の腐食試験を行った。腐食速度に及ぼす Si の影響を Fig. 3 に示し、粒界腐食深さについては Fig. 4 に示す。40% HNO<sub>3</sub>+0.2 g/l Cr<sup>6+</sup> 溶液においては、Si ≤ 2% では腐食速度の減少はほとんどないが、Si > 2% では腐食速度は減少し、3-4% Si で腐食速度は 1/4 程度となる。しかし、40% HNO<sub>3</sub>

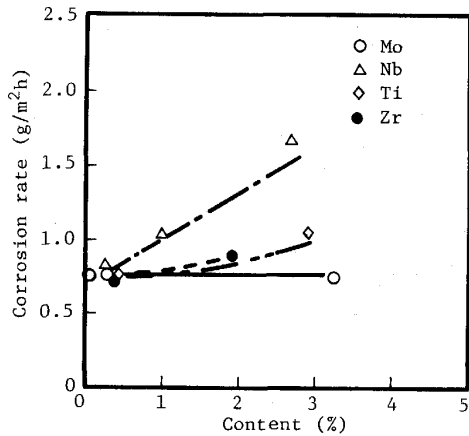


Fig. 1. Effect of alloying elements on the corrosion rates of 25%Cr austenitic stainless steels in the boiling solution of 40% $\text{HNO}_3 + 0.2 \text{ g/lCr}^{6+}$  for 48 h.

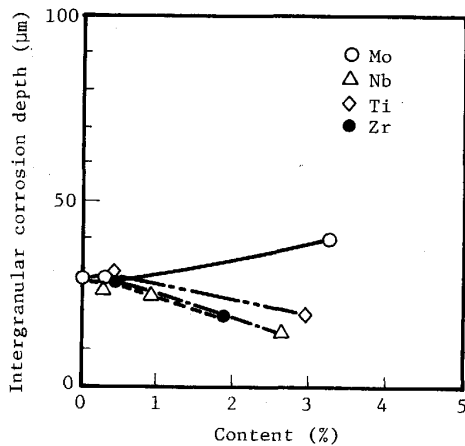


Fig. 2. Effect of alloying elements on the intergranular corrosion depth of 25%Cr austenitic stainless steels in the boiling solution of 40% $\text{HNO}_3 + 0.2 \text{ g/lCr}^{6+}$  for 48 h.

溶液においては逆に Si 添加により腐食速度は増加しているが、その値は 5% Si 鋼でも  $0.2 \text{ g/m}^2\text{h}$  以下の腐食速度である。粒界腐食深さについても 2% の Si 添加で減少し、3% 以上で粒界腐食は認められなくなる。25Cr-20Ni-0.3Si-0.25Nb 鋼と 25Cr-28Ni-4Si-0.25Nb 鋼について 40% $\text{HNO}_3 + 0.2 \text{ g/l Cr}^{6+}$  沸騰溶液、240 h 腐食試験を行った後の表面の状況を SEM で観察した結果を Photo. 1 に示す。0.3% Si 鋼は粒界腐食を生じかなり脱粒している。しかし、4% Si 鋼は粒界腐食の傾向があるものの供試時の研磨目があるまま残り、耐粒界腐食性と共に全面腐食に対しても抵抗性があることがわかる。

### 3.2 Si 添加鋼での Cr 量, P 量の影響

Si 添加鋼は 40% $\text{HNO}_3 + 0.2 \text{ g/l Cr}^{6+}$  中では Si 無

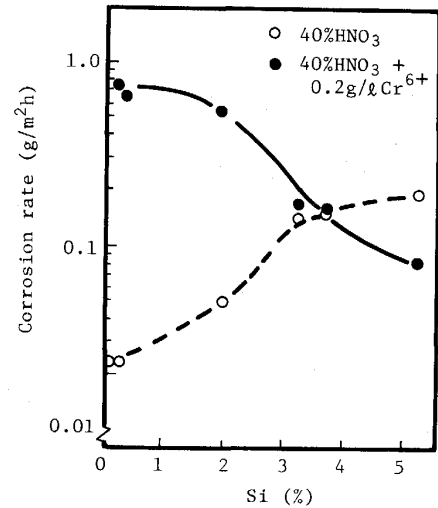


Fig. 3. Effect of Si content on the corrosion rate of 25%Cr austenitic stainless steels in boiling nitric acid for 48 h.

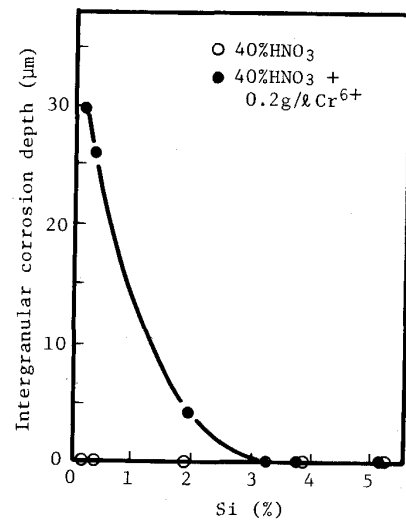
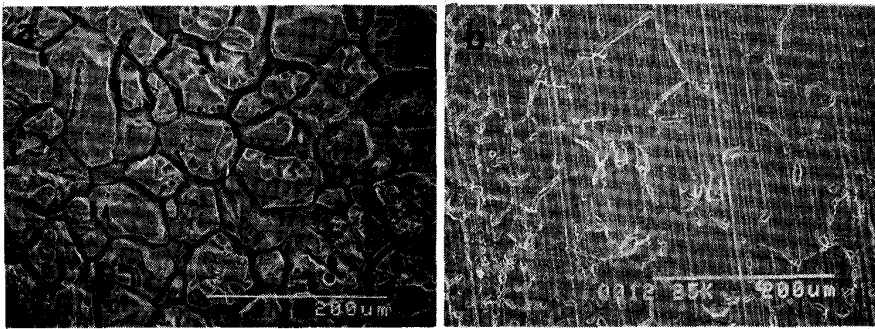


Fig. 4. Effect of Si content on the intergranular corrosion depth of 25%Cr austenitic stainless steels in boiling nitric acid for 48 h.

添加鋼に比べて耐食性が向上するが、40% $\text{HNO}_3$  中では逆に腐食速度が大きくなることがわかった。40% $\text{HNO}_3$  に対しては Cr の添加が有効と考えられるので、4% Si 添加鋼について腐食速度に及ぼす Cr 添加量 (17~28%) の影響を検討した。4% Si 添加鋼の腐食試験の結果を Fig. 5 に示す。40% $\text{HNO}_3$  中においては Cr 量の増加と共に腐食速度の減少が見られ、この環境で Cr が耐食性に対して有効な元素であることがわかる。しかし、40% $\text{HNO}_3 + 0.2 \text{ g/l Cr}^{6+}$  中においては Cr 量が 17% から 28% まで増加しても腐食速度はほとんど変化しない。したがって、純硝酸から酸化性イオンを含んだ硝酸環境まで、環境条件が変わるような場合には、Si, Cr の両



a : 25Cr-20Ni-0.3Si  
b : 25Cr-28Ni-4Si

Photo. 1. Scanning electron micrographs of the surface of 25%Cr austenitic stainless steels after 240 h immersion test in the boiling 40% HNO<sub>3</sub> + 0.2 g/l Cr<sup>6+</sup>.

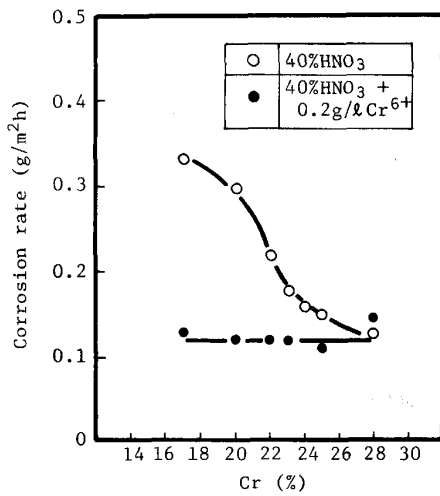


Fig. 5. Effect of Cr content on the corrosion rates of 4%Si austenitic stainless steels in boiling nitric acid for 48 h.

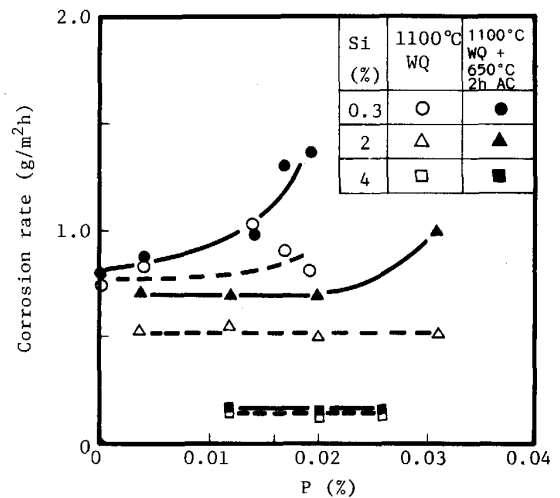


Fig. 6. Effect of P content on the corrosion rate of Si-bearing 25%Cr austenitic stainless steels in the boiling solution of 40% HNO<sub>3</sub> + 0.2 g/l Cr<sup>6+</sup> for 48 h.

方を高めることが必要となる。

Pは粒界腐食を加速する元素であるといわれている<sup>6)</sup>。そのため酸化性イオンを含んだ環境下で効果のあるSi添加鋼を用い、耐食性に及ぼすPの影響について検討した。供試材はSi量が0.3%、2%及び4%の0.01%C-25%Crオーステナイトステンレス鋼で、P量を0.0002~0.031%まで変化させたもので、1100°Cの固溶化処理と、さらに650°C×2h、ACの鋭敏化処理を加えた状態で腐食試験に供した。腐食試験は40% HNO<sub>3</sub>+0.2 g/l Cr<sup>6+</sup>中で行った。Fig. 6に腐食速度の結果を、Fig. 7に粒界腐食深さを示す。腐食速度及び粒界腐食深さは、共に固溶化処理状態ではSi量によらずP量の影響はほとんど認められない。しかし、鋭敏化処理状態ではP量の増加による耐食性低下が顕著に現れる。腐食速度と粒界腐食深さのP量依存性はほぼ同じであり、0.3%Si材では0.005%Pから耐食性が低下し、2%Si材では0.02%を超えるP量で低下する。4%Si材では0.026%のP量でも耐食性の低下は起こらない。これにより、Si量の増加は、Pによる耐食性

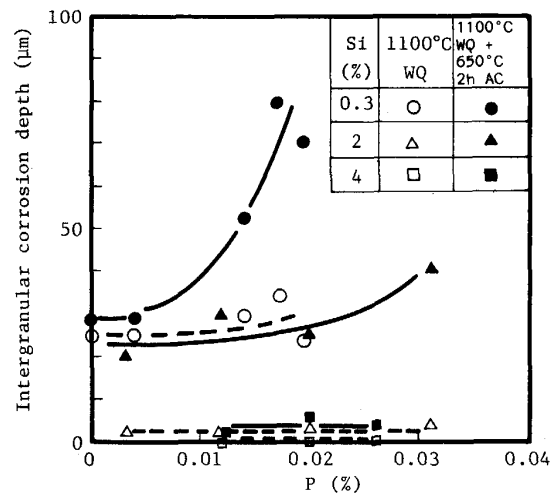


Fig. 7. Effect of P content on the intergranular corrosion depth of Si-bearing 25%Cr austenitic stainless steels in the boiling solution of 40% HNO<sub>3</sub> + 0.2 g/l Cr<sup>6+</sup> for 48 h.

低下を抑えることがわかった。

### 3.3 Si添加鋼の溶接部の耐食性

Si 添加鋼は酸化性イオンが添加された硝酸環境下において優れた耐食性を示す。そこで、25Cr-28Ni-4Si 鋼の溶接部の耐食性についても検討した。溶接はティグ溶接による再溶融で行った。溶接部の 240 h 腐食試験の結果を Fig. 8 に示す。40% HNO<sub>3</sub> 及び 40% HNO<sub>3</sub> + 0.2 g/l Cr<sup>6+</sup> の両溶液において母材及び HAZ は良好であったが、溶接金属は両溶液において腐食していた。しかも、鋭敏化処理によつて粒界腐食深さは増加した。Photo. 2 は 40% HNO<sub>3</sub> + 0.2 g/l Cr<sup>6+</sup> 中 240 h 腐食試験後の溶接金属部の表面 SEM 像と切断面の光学顕微鏡組織であり、凝固デンドライトに沿つて腐食していた。

25Cr-28Ni-4Si 鋼の溶接金属の腐食軽減のため溶接後熱処理について検討した。結果を Fig. 9 に示す。1000°C 以下の熱処理では粒界腐食深さは改善されないが、1100°C 以上の熱処理を施すことにより粒界腐食は認められなくなり、後熱処理が有効であることが知られた。Photo. 3 は溶接のまま及び溶接後熱処理を行った溶接金属のマイクロ組織であり、溶接ままの組織ではデンドライト間に沿つて析出物が認められた。1000°C の熱

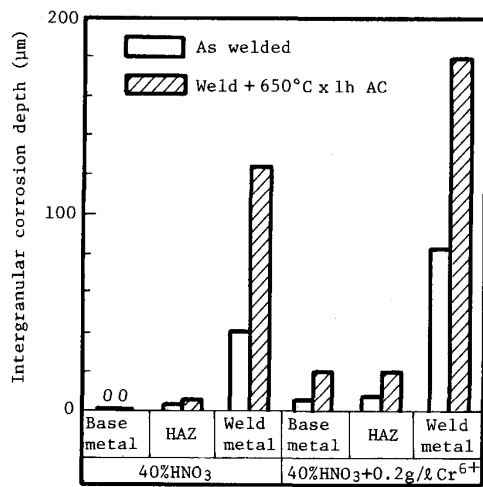


Fig. 8. Intergranular corrosion depth of welded joints of 25Cr-28Ni-4Si in boiling nitric acid for 240 h.

処理では析出物の量が減少する傾向ではあるが、大きな変化はみられず腐食試験の結果と一致している。しかし、1100°C あるいは 1250°C の熱処理を行った場合は、析出物はごくわずかに残存するだけであり析出物の連続性はなくなる。

さらにこの析出物と腐食との関連を検討するために、溶接金属部をバフ研磨にて鏡面状態とした後、40% HNO<sub>3</sub> + 0.2 g/l Cr<sup>6+</sup> 沸騰溶液中で 3 h、さらに 6 h 浸漬し、同一部分の腐食状況の変化を SEM で観察した。その結果は Photo. 4 に示すように、3 h の浸漬時は析出物の周辺が腐食し、9 h 浸漬によつて析出物はほとんど消失し、析出物の位置が大きな穴状となつている。しかも析出物と析出物をつなぐデンドライト間も腐食し始めていることが知られる。

Photo. 5 にこの析出物についての EPMA ライン分析結果を示す。すなわち析出物には Ni, Si, Nb の濃縮, Fe, Cr の減少が認められる。Photo. 6 には析出物 (1, 2), デンドライト間 (3, 4) 及びデンドライト (5) の EDX による分析結果を示した。析出物では Si が 9-10%, Ni が 41-44%, Nb が 3.2%, Cr が 17-20% に

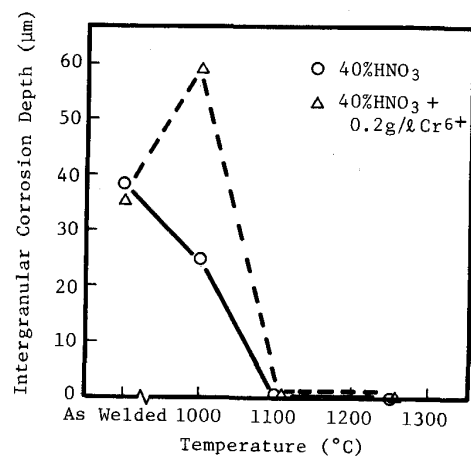
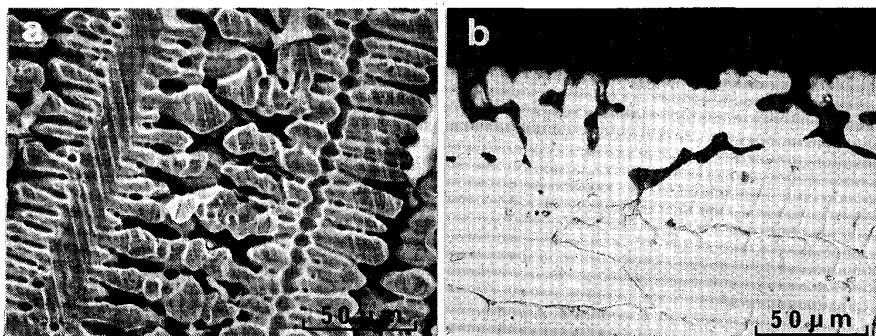
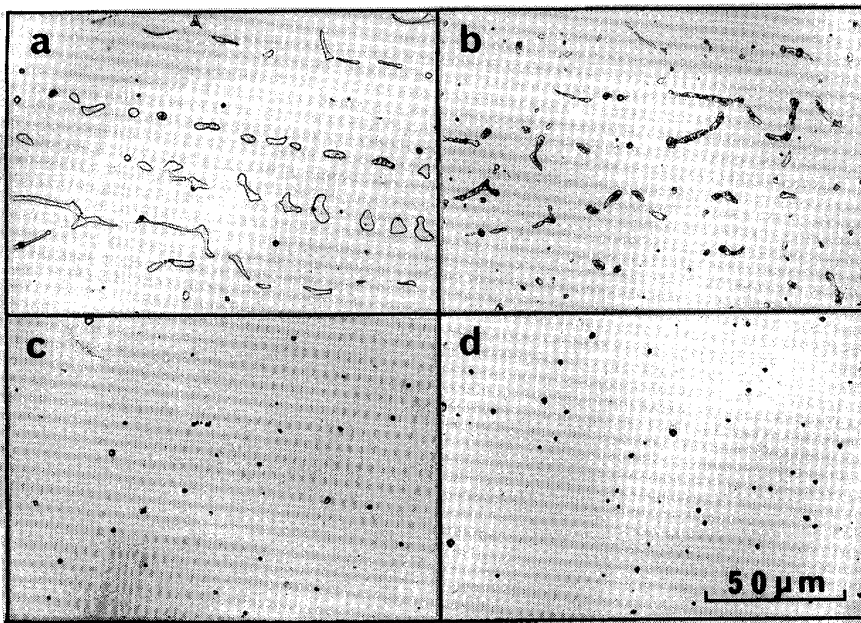


Fig. 9. Effect of heat treatments on the intergranular corrosion depth of weld metal of 25Cr-28Ni-4Si in boiling nitric acid for 48 h.



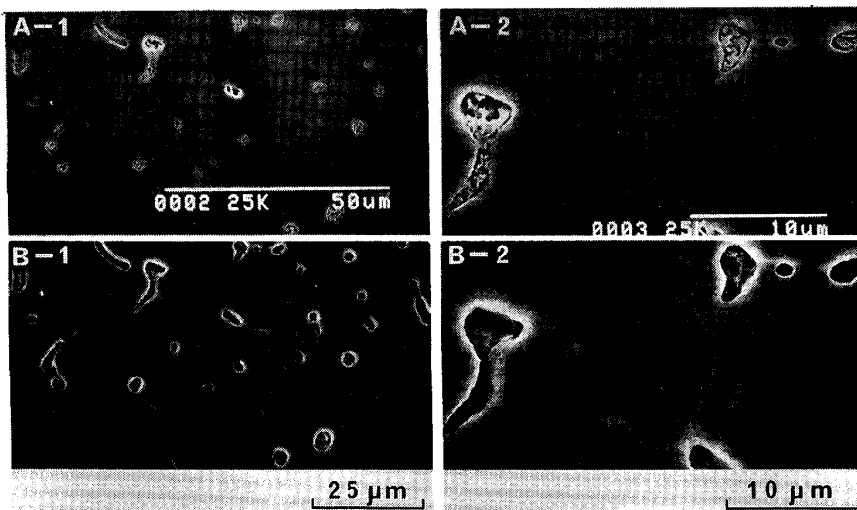
a : Surface  
b : Cross section

Photo. 2. Interdendritic corrosion on the weld metal of 25Cr-28Ni-4Si after 240 h immersion test in the boiling solution of 40% HNO<sub>3</sub> + 0.2 g/l Cr<sup>6+</sup>.



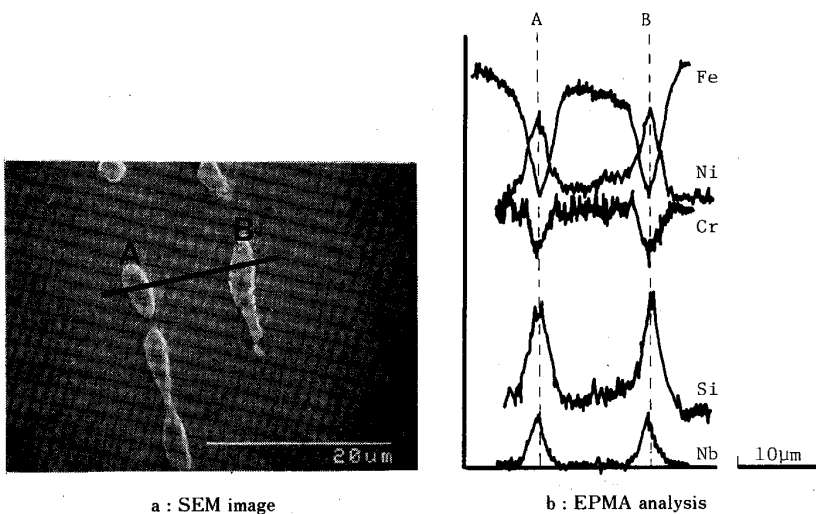
a : As welded  
 b : 1000°C × 8 h, AC  
 c : 1100°C × 8 h, AC  
 d : 1250°C × 8 h, AC

Photo. 3. Optical micrographs showing the effect of heat treatments on the configuration of intermetallic compounds in the weld metal of 25Cr-28Ni-4Si.



A : 3 h immersion  
 B : 9 h immersion

Photo. 4. Interdendritic corrosion on the weld metal of 25Cr-28Ni-4Si after the immersion test in the boiling solution of 40% HNO<sub>3</sub> + 0.2 g/l Cr<sup>6+</sup>.



a : SEM image

b : EPMA analysis

Photo. 5. EPMA line analysis of the intermetallic compounds in the weld metal of 25Cr-28Ni-4Si.

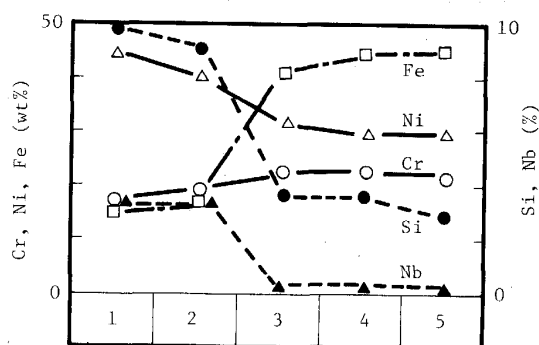
なっている。デンドライト間ではデンドライト部に比べてわずかに Si, Ni が高くなり Fe が低くなっている。

### 3.4 分極曲線

Fig. 10 に 25Cr-20Ni-0.3Si-0.25Nb 鋼及び 25Cr-

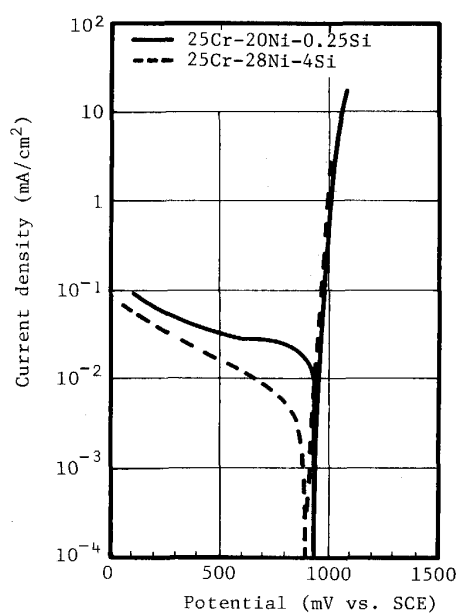


a : SEM image



b : EDX analysis

Photo. 6. EDX analysis of alloying elements in various parts (1~5) of the weld metal of 25Cr-28Ni-4Si.

Fig. 10. Polarization curves of 25% Cr austenitic stainless steels in the solution of 40% HNO<sub>3</sub> + 0.2 g/l Cr<sup>6+</sup> at 100°C (20 mV/min).

28Ni-4Si-0.25Nb 鋼の 40% HNO<sub>3</sub> + 0.2 g/l Cr<sup>6+</sup> 溶液, 100°C における分極曲線を示す。腐食電位は 0.3% Si 鋼では 926 mV (SCE), 4% Si 鋼では 880 mV (SCE) であり, Si 添加鋼の方が 50 mV 程度低くなり, カソード電流密度も低くなっている。40% HNO<sub>3</sub> 溶液では腐食電位はそれぞれ 836 mV (SCE), 768 mV (SCE) であり, Cr<sup>6+</sup> イオンを含む場合はいずれの鋼種も 100 mV 程度電位が高くなり, 過不動態の電位領域にある。

#### 4. 考 察

##### 4.1 合金元素の影響

高酸化性硝酸環境中のオーステナイトステンレス鋼の耐食性に及ぼす合金元素の影響を検討した結果, Mo,

Nb, Ti, Zr, Si のうち Si だけがこの環境中で耐食性を向上させることがわかった。一般に Mo は耐食性に有効な元素であるが, 18%Cr 系オーステナイト鋼の場合, ヒューイ試験 (65% HNO<sub>3</sub>) によれば逆に腐食が増大する<sup>7)</sup>。本実験では Cr<sup>6+</sup> イオンを含む酸化性の高い硝酸中における 25%Cr 系オーステナイト鋼の耐食性を検討した結果, Mo の添加が 3% までは, 腐食速度には影響を及ぼさないことがわかった。Nb, Ti, Zr は, C を安定化し耐粒界腐食性に有効な元素である。しかもこれら金属単体は酸化性イオンを含む硝酸中において耐食的である<sup>8)9)</sup> が, 添加元素としてはほとんど効果がない。すなわち, Fig. 1 に示したように Nb, Ti, Zr 添加では腐食速度が増加した。しかし, 粒界腐食深さは Fig. 2 に示すように減少している。これは, 結晶粒度及び金属間化合物の生成と密接な関係があると考えられる。

Nb 無添加の材料では結晶粒度が ASTM No. で 6 程度であるが, 2.7% 添加鋼では 10 以上となり金属間化合物を生成した組織であった。Zr, Ti の場合も, Nb ほどではないが, 添加量の増加と共に結晶粒度が減少 (ASTM No. 8~9), 金属間化合物も生成している。40% HNO<sub>3</sub> + 0.2 g/l Cr<sup>6+</sup> 溶液では粒界腐食先行型の全面腐食となり, 粒界腐食がある程度進むと Photo. 1 に示したように脱粒が生じる。この場合, 結晶粒度が小さい方が短時間で脱粒を起こしやすくなるため腐食量は増加するが, 粒界腐食深さは減少する傾向がある。Nb, Zr, Ti 添加の場合, 金属間化合物の生成によりカソード反応が促進し, 腐食量がさらに増加したものと考えられる。

Si 添加鋼の場合は, Fig. 3 に示すように酸化性イオンを含む環境下で大幅な腐食速度の減少が見られ, 同時に粒界腐食深さも減少した。これは, Fig. 10 の分極曲線に示されるように, カソード反応が抑制されることによるものと考えられる。合金元素により耐食性が改善さ

れる場合は、アノード反応の抑制によることが多いが、Si 添加鋼の場合はカソード反応が寄与している。これは、J. S. ARMJO<sup>11)</sup>らが 15Cr-13Ni-(0.005~4.15) Si 鋼について、5 NHNO<sub>3</sub>+0.46 NCr<sup>6+</sup> 中で測定した結果とも一致している。しかし、不働態領域にある 40% HNO<sub>3</sub> の環境下においては、Fig. 3 に示したように Si の添加量と共に腐食速度は増大し、Si は耐食性を劣化させる。1 NHNO<sub>3</sub> 中における分極曲線では、Si 添加による不働態保持電流密度の変化は明確でなく Si の影響は検出できていない<sup>11)</sup>が、実際には Si を添加することにより、アノード反応そのものが増加していると考えられる。Si 添加鋼の不働態領域における耐食性改善に有効な元素は、Fig. 5 の結果から Cr であり、Si 添加による耐食性劣化を抑えることができる。しかし、酸化性イオンが存在する過不働態領域における耐食性に対し Cr の寄与は小さい。したがって、不働態及び過不働態の両条件下に置かれるような環境に対しては Si と Cr の添加量を適切に調節することが必要である。

#### 4.2 P の影響

P は粒界に偏析し、硝酸環境下で粒界腐食感受性を高める<sup>6)12)13)</sup>。固溶化状態においては、Fig. 6 あるいは Fig. 7 のように P の影響は顕著ではなく、鋭敏化処理をした場合に P 量の増加とともに腐食速度の増加が顕著に現れることから、P は粒界に偏析して粒界腐食感受性を高めるものと考えられる。しかし、Si 添加により P の許容量は高くなっている。特に、2% Si 添加鋼では腐食速度及び粒界腐食深さ共に Si 無添加鋼と大きな差はないが、P の許容量が Si 無添加鋼の 0.005% P に対し 0.02% P まで増加している。このことから、Si は P の粒界偏析による耐食性劣化を抑制しているものと考えられる。

#### 4.3 溶接部の耐食性

Si を添加した場合、母材の耐食性は向上するが溶接金属は Fig. 8 のように著しい腐食を受ける、Photo. 4 に示したように、初期に金属間化合物あるいはその周囲が腐食し、デンドライト樹間の腐食へと進むようになる。Photo. 5 あるいは Photo. 6 によると金属間化合物は Ni, Si, Nb が濃化している。Ni-Si 及び Ni-Nb の二元状態図によれば、Ni と Ni<sub>3</sub>Si, NbNi<sub>3</sub> と NbNi などの低融点の共晶が存在していることから、本鋼の場合には多元系の低融点共晶を形成しているものと考えられる。金属間化合物の形成にもとづくデンドライト間の腐食については、凝固時のデンドライトの成長に伴って、フェライト生成元素である Si, Nb がデンドライト間に

濃縮し、金属間化合物を生成し、それ自体の腐食あるいはその周囲における有効元素の欠乏にもとづく腐食が考えられる。しかし、この金属間化合物自体の耐食性については、さらに検討をする必要がある。このデンドライト間の腐食の抑制には、1100°C 以上の溶接後熱処理が有効である。

## 5. 結 言

Cr<sup>6+</sup> イオンを含む高酸化性硝酸中で 25Cr 系オーステナイトステンレス鋼の耐食性に及ぼす合金元素 (Mo, Nb, Ti, Zr, Si, Cr, P) の影響を検討し、次のことが明らかとなった。

(1) 高酸化性硝酸に対する 25Cr 系オーステナイトステンレス鋼の耐食性を改善する有効な元素は Si である。Mo は耐食性に影響を与えない。また、Nb, Ti, Zr は、結晶粒度の減少及び金属間化合物の生成により、腐食速度を増加させ粒界腐食深さを減少させる。

(2) Si は高酸化性環境下でカソード反応を抑える作用がある。また、P の粒界偏析による耐食性劣化を抑える。

(3) Si の添加は 40% HNO<sub>3</sub> に対する耐食性を低下させるが、Cr の添加によりこれを改善することができる。

(4) Si 添加オーステナイトステンレス鋼の溶接金属部には、Ni, Si, Nb の偏析による金属間化合物が認められ、これが硝酸環境における溶接金属部の腐食原因の一つとなっている。

## 文 献

- 1) J. S. ARMJO: *Corrosion*, **21** (1965), p. 235
- 2) A. B. MCINTOSH and T. E. EVANS 著, 大塚陸郎訳: 防食技術, **8** (1959), p. 9
- 3) 梶村治彦, 森川治巳, 長野博夫: 防食技術, **36** (1987), p. 636
- 4) H. CORIOU, M. D. GAY, L. GRALL and Cl. MAHIEU: *Mém. Étud. Sci. Rev. Métall.*, **LXI** (1964), p. 687
- 5) H. CORIOU, A. DESESTRET, L. GRALL and J. HOCHMANN: *Mém. Étud. Sci. Rev. Métall.*, **LXI** (1964), p. 177
- 6) J. S. ARMJO: *Corrosion*, **24** (1968), p. 24
- 7) C. P. DILLON: *Corrosion*, **16** (1960), p. 433 t
- 8) C. R. BISHOP: *Corrosion*, **19** (1963), p. 308 t
- 9) V. V. ANDREEVA and A. I. GLUKHOVA: *J. Appl. Chem.*, **12** (1962), p. 457
- 10) A. R. PERRIN and K. T. AUST: *Mater. Sci. Eng.*, **51** (1981), p. 165
- 11) J. S. ARMJO and B. E. WILD: *Corros. Sci.*, **8** (1968), p. 225
- 12) U. BLOM and B. KVARNBACK: *Mater. Perform.*, **43** (1975), p. 43
- 13) C. L. BLJANT: *Corrosion*, **38** (1982), p. 230