

# SUS304L 鋼と Zr 鋼との固相接合継手の耐食性

颯娃 一夫・入江 宏定・春日井 孝昌

Corrosion Property for Solid State Bonded Joint of SUS304L Stainless Steel and Zr

Kazuo Ei, Hirosada IRIE and Takayoshi KASUGAI

**Synopsis** : Corrosion resistance of diffusion bonded joint with Ta foil inserted between the bonded surfaces and friction welding joint for SUS304L and Zr was examined in 3N-HNO<sub>3</sub> solution contained Cr<sup>6+</sup> ion.

In a short term dipping test, it was difficult to qualitatively investigate the corrosion property for both joints, because it depended strongly on the surface condition (preparation) of the specimen before the test. In a long term dipping test, however, the type of the corrosion was mainly found intergranular corrosion in SUS304L base metal for all of the joints, moreover this developed the falling off the crystal grain of SUS304L base metal. In this corrosion process, a possibility that galvanic potential difference between dissimilar metals accelerated corrosion was pointed out, then local potential gradient was investigated using a measuring system, in which a sharp vibrating probe was scanned across the joint interface. SUS304L base metal showed a positive local potential gradient which indicated on acceleration of corrosion in SUS304L. But it was not so large and corrosion rates of SUS304L for the both solid state joining were nearly same value as that without Zr or Ta base metals.

The acceleration of the corrosion at dissimilar metal joints were not observed from the results of the dipping test and the measurement of the local potential gradient, it is considered that there is no problem of the corrosion resistance in these joints.

**Key words** : corrosion resistance; solid state joining; SUS304L; Zr; dipping test; local potential gradient.

## 1. 緒言

Zrは耐硝酸腐食性に優れ、化学プラント等の材料として期待されている。このようなプラントにおいて硝酸腐食性の強い環境ではZrを、硝酸腐食性の弱い環境ではステンレス鋼の使用が考えられており、Zrとステンレス鋼との接合が予測される。状態図からわかるように、このような異種材料の溶接・接合にアーク溶接あるいは電子ビーム溶接等の溶融接合法を適用することは、溶接部に脆弱な金属間化合物相が多量に生成して健全な溶接継手を得ることが困難となる。このため、溶接・接合部を溶融せず固相状態で接合することが必要であり、具体的には金属間化合物の生成が少ない固相接合が試みられている<sup>1-3)</sup>。

ステンレス鋼あるいはZr母材の硝酸雰囲気中における腐食特性はすでに調べられている<sup>4)</sup>が、これら異種金属接合部の腐食特性については不明な点が多い。特にCr<sup>6+</sup>イオンのような酸化性イオンが共存する腐食環境では腐食条件がより過酷となり、腐食が促進するといわれている<sup>5,6)</sup>。そこで本研究は、拡散接合したSUS304L/Ta/Zr継手および摩擦圧接したSUS304L/Zr継手を用い、接合部（ここでいう接合部とは接合によって生成する化合物層および異種材料に含まれる諸元素の拡散領域をさす）のCr<sup>6+</sup>イオン共存下における耐硝酸腐食性の評価を行った。

## 2. 実験方法

供試材であるSUS304L, Zr, およびTaの組成をTable 1に示す。接合法には拡散接合および摩擦圧接を適用し、拡散接合では0.1mmのTaをインサート材として用いた。腐食試験用の試験片は拡散接合継手が継手強さ約480MPa<sup>2)</sup>、摩擦圧接継手が約380MPaの継手強さが得られる接合条件で接合した。拡散接合は接合温度1123K、接合時間900s、接合圧力10MPa、接合雰囲気10<sup>-3</sup>Paの条件で高周波誘導加熱装置により接合した。摩擦圧接は摩擦時間8s、摩擦圧力98MPa、アップセット圧力137MPaの条件で接合した。拡散接合はφ12mm×30mmの、また摩擦圧接はφ12mm×50mmのSUS304LおよびZrを用いて接合した。腐食試験片は接合部を試験片中央部にもつ長さ約25mm、幅約12mmの上記接合試験片を縦割りにしたものであり、エメリーパーで#600まで研磨したもの、あるいはさらにバフで研磨したものをアセトンで脱脂し、腐食試験に供した。

腐食試験は333Kに加熱したCr<sup>6+</sup>イオンを0.1g/l添加した3N-HNO<sub>3</sub>溶液、あるいはCr<sup>6+</sup>イオンを1g/l添加した3N-HNO<sub>3</sub>沸騰溶液中の浸漬試験および局部電位勾配測定を行った。局部電位勾配の測定原理<sup>7)</sup>はFig. 1のように、母材の一部で電気化学的に卑な部分が存在すると、この部分

Table 1. Chemical compositions of used materials.

a) Zr

(mass %)						
Hf	Fe+Cr	H	N	C	O	Zr+Hf
0.2	0.08	0.0005	0.006	0.01	0.14	>99.2

b) SUS304L

(mass %)						
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.02	0.51	0.91	0.034	0.001	9.09	18.54

c) Ta

(mass %)												
C	H	N	O	Cu	Fe	Mo	Ni	Nb	Si	Ti	V	Ta
0.01	0.005	0.001	0.006	<0.001	<0.001	<0.003	<0.001	0.001	0.001	0.001	<0.010	99.95

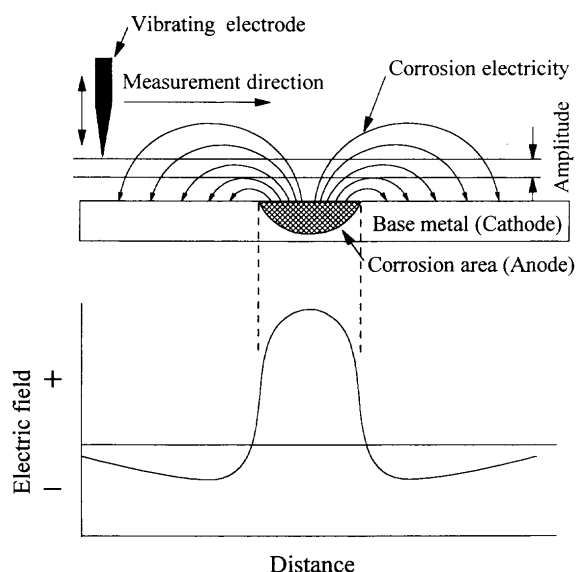


Fig. 1. Schematic diagram of local corrosion cell and measurement of corrosion electricity by scanning vibrating electrode technique.

(アノード) と母材 (カソード) との間に局部電池が形成される。母材表面で腐食が起こると、電解質溶液中ではアノードから周囲のカソード領域へ矢印のような電流が流れる。そこで電解質溶液中の極めて母材に近接した位置で電極を上下に振動させ、この振動の上点と下点との2点間の電位を測定し、その2点間の電位変化を測定する。電極をX方向に走査させるとFig. 1下図のような電位勾配曲線が得られ、これによって母材表面の腐食の状況が測定できる。局部電位勾配測定装置はFig. 2に概略を示すように先端径が約10 $\mu$ mの白金製振動電極を用い、電極先端と試料間の間隔を10 $\mu$ mとし、振動電極をX, Y方向に走査させて異材接合部近傍での局部電位勾配を計測して接合部の耐食性を評価するものである。本装置による評価結果の一例として異種材料間の腐食特性が極めて大きい純銅/純鉄/黄銅/軟鋼/純銅接合部の0.5N-HNO<sub>3</sub>溶液中(室温)における局部電位勾配測定結果をFig. 3に示す。これによると電気化学的性質の大きく異なる材料間では局部電位勾配に大きな

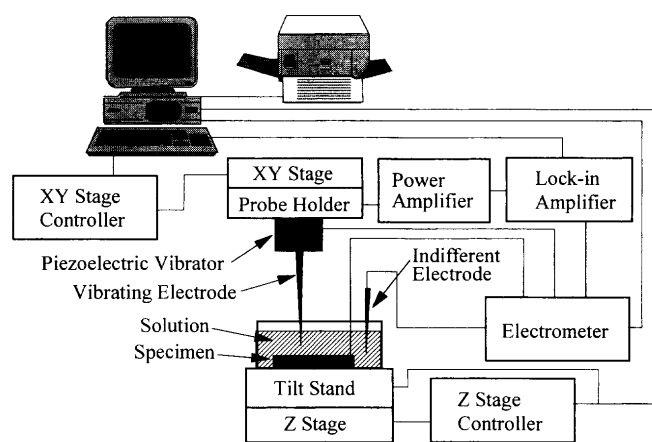


Fig. 2. Schematic diagram of local potential gradient distribution equipment.

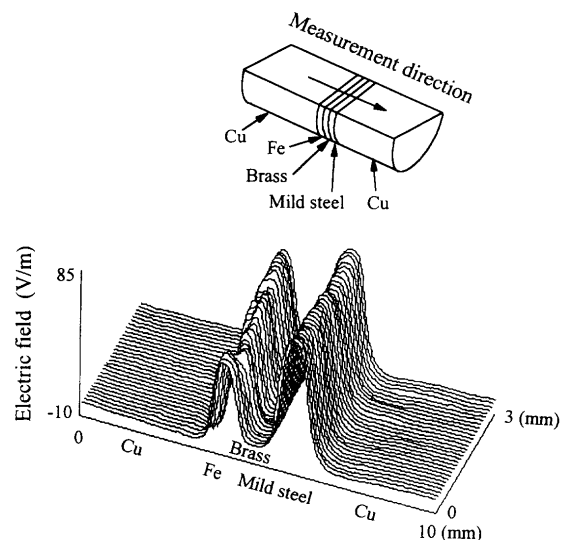
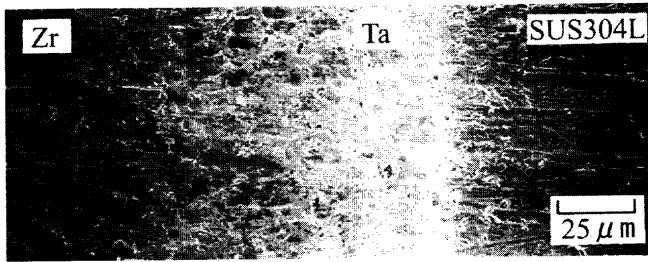
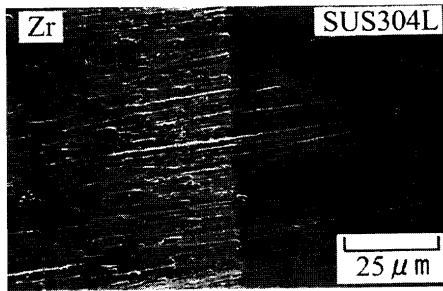


Fig. 3. Example of local potential gradient for Cu/Fe/Brass/Mild steel/Cu joint in 0.5N-HNO<sub>3</sub> solution at room temperature.

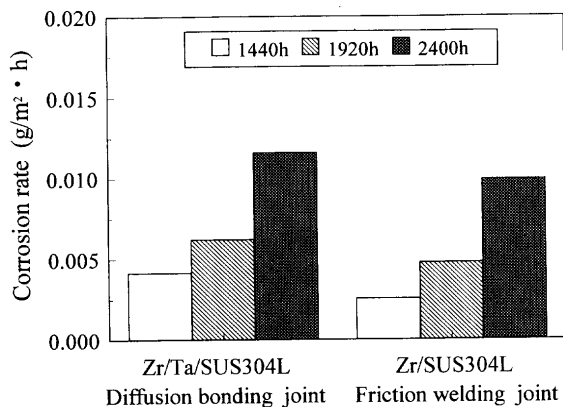
差が生じ、プラスの電位勾配を持つ純鉄および軟鋼が選択的に腐食されることがわかる。



a) SUS304L/Ta/Zr diffusion bonding joint.



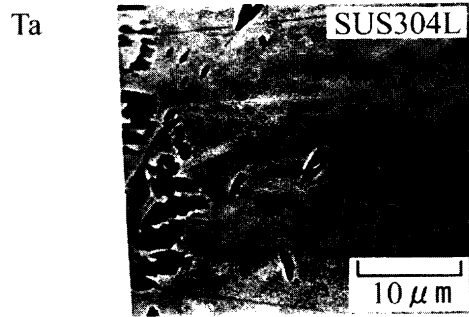
b) SUS304L/Zr friction welding joint.

Fig. 4. Specimen surface of joints after 740 h in 3N-HNO<sub>3</sub>+0.1 g/l Cr<sup>6+</sup> solution at 333K.Fig. 5. Result of dipping test in 3N-HNO<sub>3</sub>+0.1 g/l Cr<sup>6+</sup> solution at 333K.

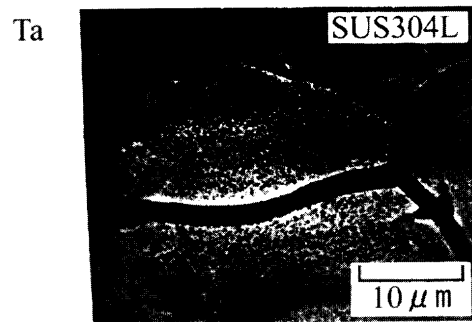
### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 浸漬試験

#600のエミリー研磨したものを333Kの3N-HNO<sub>3</sub>+0.1 g/l Cr<sup>6+</sup>溶液中で720h浸漬試験した結果の一例をFig. 4に示すが、いずれの継手および接合部もほとんど腐食されなかった。そこで、腐食試験面をバフ研磨して同じ333Kの3N-HNO<sub>3</sub>+0.1 g/l Cr<sup>6+</sup>溶液中で浸漬試験した。その結果をFig. 5に示す。腐食速度はZrの腐食がほとんど観察されなかったことからSUS304Lの表面積から算出した。腐食速度はTa箔をインサートしたSUS304L/Zr拡散接合継手の腐食がSUS304L/Zr摩擦圧接合継手よりも若干大きかったが、



a) 1440h.



b) 2400h.

Fig. 6. Specimen surface near diffusion bonding zone of SUS304L/Ta/Zr joint in 3N-HNO<sub>3</sub>+0.1 g/l Cr<sup>6+</sup> solution at 333K.

両者の間に著しい差異はないと考えられる。試験後の試験片表面状態をFig. 6に示す。拡散接合継手ではSUS304L母材が1440hで腐食が若干進行した。浸漬時間が長くなると腐食はSUS304L母材の粒界腐食が主体であり、拡散接合部の選択的腐食は見られなかった。2400h後も腐食はすべてSUS304L母材のオーステナイト粒界で優先的に進んでおり、Zr母材、インサート材のTa、およびTa/Zr接合界面における腐食の痕跡はほとんど見られなかった。著者等のこれまでの結果によると、接合部に生成する化合物相はSUS304L/Zr拡散接合部がSUS304L側からNiを固溶したFe-Cr相、(Fe, Cr, Ni)<sub>2</sub>Zr相、および(Fe, Ni)Zr<sub>2</sub>相が、またSUS304L/Ta接合部はSUS304L側から(Fe, Cr, Ni)<sub>2</sub>Taおよび(Fe, Cr, Ni)Ta<sub>2</sub>相が生成しており、Zr/Ta拡散接合部はTaを固溶したZrとZrを固溶したTaの2相組織となっている<sup>2)</sup>。しかし、333Kの3N-HNO<sub>3</sub>+0.1 g/l Cr<sup>6+</sup>溶液中での2400h後の浸漬試験ではSUS304L/Ta/Zr接合部に生成した化合物相も腐食の痕跡が観察されなかった。一方、SUS304L/Zr摩擦圧接合継手の接合部にも上述のFe-Zr系化合物が生成していると思われるが、拡散層自体の幅が極めて狭く、確認できなかった。接合部近傍のSUS304L側でFig. 7のような結晶粒の微細化は摩擦圧接時に生じた動的回復現象<sup>8)</sup>によると思われる。この摩擦圧接継手の1440hおよび2400h浸漬試験後の結果も拡散接合継手と同様に母材であるSUS304Lの粒界腐食であり、接合部が選択的に腐食され

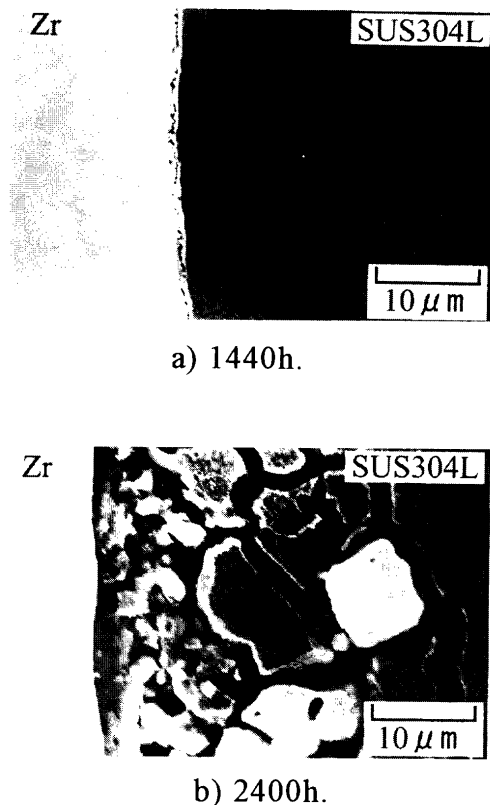


Fig. 7. Specimen surface near friction welding zone of SUS304L/Zr joint in 3N-HNO<sub>3</sub>+0.1 g/l Cr<sup>6+</sup> solution at 333K.

た形跡はなかった。333Kの3N-HNO<sub>3</sub>+0.1 g/l Cr<sup>6+</sup>溶液中で浸漬試験した結果、SUS304L母材は別として固相接合部の耐食性に問題は見られなかったので、Cr<sup>6+</sup>イオン濃度を濃くして腐食環境をさらに厳しくした沸騰状態の3N-HNO<sub>3</sub>+1 g/l Cr<sup>6+</sup>溶液中で浸漬試験を行った。これによると、腐食はFig. 8のように短時間でSUS304L母材の粒界腐食によって進行したが、333Kの3N-HNO<sub>3</sub>+0.1 g/l Cr<sup>6+</sup>溶液中の結果と同様に両固相接合部で腐食が進行するような痕跡はなかった。

以上のように、いずれの固相接合継手も腐食はSUS304L母材の粒界腐食-脱粒の形態で進行した。SUS304L母材の粒界腐食は不純物元素が結晶粒界に偏析する場合、あるいは結晶粒界に析出した析出物に起因する場合に発生すると考えられている<sup>9)</sup>。摩擦圧接継手の場合、接合部付近は鋭敏化される約800~1250Kに加熱されるが、その温度域の滞留時間は多く見積もっても数10s程度であること、接合境界から約10mm以上離れた鋭敏化温度まで加熱されないSUS304L母材も粒界腐食を生じていることから、摩擦圧接時の熱履歴によってSUS304Lの粒界に炭化物が析出して粒界腐食が促進されたという可能性は低いと考えられる。一方、拡散接合継手は1123Kで900s保持され、その後真空中で放冷されるためにSUS304Lの結晶粒界に炭化物が析出して粒界腐食が生じたという可能性はある。しかし、その腐食速度はFig. 5のように摩擦圧接継

手よりもわずかに大きいものの両者の間に大きな差がない。J. S. Armijoは鋭敏化処理しないオーステナイト系ステンレス鋼のCr<sup>6+</sup>イオン添加沸騰HNO<sub>3</sub>溶液における粒界腐食は約0.02% P以上、また約0.03~2% Siの範囲で発生しやすいと述べている<sup>10)</sup>。本研究で用いたSUS304LはTable 1のようにP量およびSi量ともにこの粒界腐食生成領域内にあることから、SUS304Lに発生した粒界腐食はこれらPおよびSiによるものと考えられる。したがって、333Kの3N-HNO<sub>3</sub>+0.1 g/l Cr<sup>6+</sup>および沸騰3N-HNO<sub>3</sub>+1 g/l Cr<sup>6+</sup>腐食雰囲気におけるSUS304L母材の粒界腐食は炭化物析出によるというよりも、不純物元素の粒界偏析によるものと考えられる。

なお、上述した#600エミリー研磨のものを333Kの3N-HNO<sub>3</sub>+0.1 g/l Cr<sup>6+</sup>溶液中で浸漬試験した結果とバフ研磨したものとを同じ溶液中で浸漬試験した試験結果との整合性が見られず、#600エミリー研磨した方がバフ研磨したものよりも腐食されにくいような結果が得られた。また、#600エミリー研磨した試験片でも沸騰状態の3N-HNO<sub>3</sub>+1 g/l Cr<sup>6+</sup>溶液中での浸漬試験になるとSUS304L母材の粒界腐食が急速に進んだ。これらのことから、例えばJISによる65%硝酸腐食試験方法等の解説<sup>11)</sup>には研磨面仕上げ荒さはエミリーでもバフ研磨でも良いとあるが、浸漬試験に供する試験片の表面状態は腐食環境によって大きく影響され、腐食環境の強くない腐食試験では試験片の表面状態(仕上げ荒さ等)を考慮する必要があると思われる。この原因はエミリー研磨のままではエミリー研磨によってSUS304L表面のマトリックスが延ばされてオーステナイト粒界が覆われ、見かけ上粒界腐食の耐食性が良くなるような結果が得られたものと考えられる。

### 3・2 継手の局部電位勾配

Cr<sup>6+</sup>イオンを含む濃硝酸雰囲気の浸漬試験では固相継手の腐食形態がいずれもSUS304L母材の粒界腐食であり、Zr, Taおよび接合部に生成する化合物相が腐食された形跡は観察されなかった。本研究で用いた異材継手には複数の化合物相も存在しており、SUS304L母材およびZr母材をも含めて電気化学的性質の異なる複数の相が存在し、異種金属接触腐食によりSUS304Lの腐食が加速される可能性がある。このため、異材継手部の腐食状態を電気化学的な観点から調べるために、振動電極を用いた局部電位勾配の測定を試みた。室温の3N-HNO<sub>3</sub>+0.1 g/l Cr<sup>6+</sup>溶液を腐食液とし、SUS304L/Ta/Zr拡散接合およびSUS304L/Zr摩擦圧接継手の母材から接合部にいたる局部電位勾配の測定例をFig. 9に示す。本測定法による局部電位勾配は試験片の表面仕上げ状態および白金電極に依存する傾向があり、試料ごとに若干のバラツキを生じた。したがって必ずしもすべての試料がFig. 9のような電位勾配分布を示すものではないが、いずれの継手もSUS304L母材が常にプラスの電位勾配を有し、腐食が加速される状態にあった。しかし、例

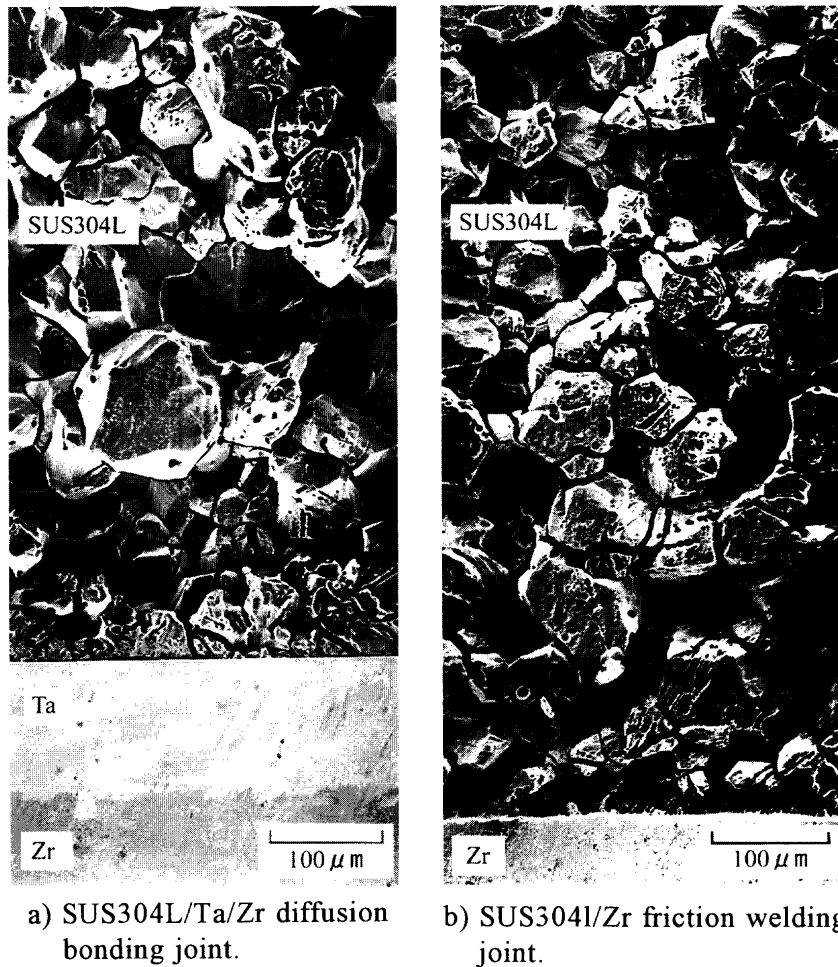
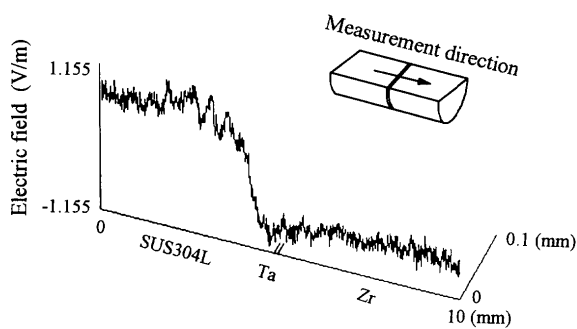
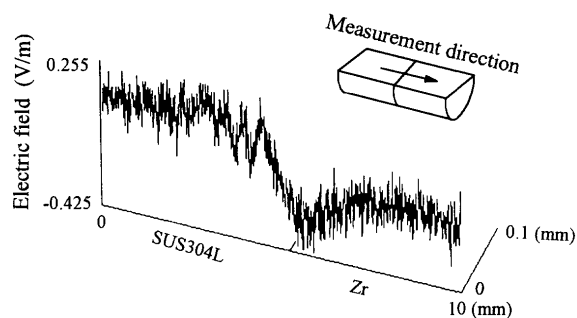


Fig. 8. Specimen surface of joints after 144 h in 3N-HNO<sub>3</sub>+1.0 g/l Cr<sup>6+</sup> boiled solution.



a) SUS304L/Ta/Zr diffusion bonding joint.



b) SUS304L/Zr friction welding joint.

Fig. 9. Local potential gradient in 3N-HNO<sub>3</sub>+0.1 g/l Cr<sup>6+</sup> solution at room temperature.

えば Fig. 3 との比較からわかるように拡散接合継手および摩擦圧接継手における局部電位勾配の値は極めて小さく、接合することによって SUS304L 母材の腐食が極端に加速されるほどではないと考えられる。本研究で対象とした異材継手では多少なりとも接合界面に化合物相が形成されており、SUS304L/Zr 拡散接合継手でも化合物相をも含む拡散層の幅は約 10 数  $\mu\text{m}$  程度であった<sup>2)</sup>。その層内には上記に示す複数の化合物相が存在しており、これら化合物相個々の厚さは電極径の 10  $\mu\text{m}$  より小さい。したがって、解像度の点から個々の化合物相の電位勾配を測定し切れなように思われるが、Fig. 9 の結果からはいずれの接合部も電位勾配が極めて小さく、接合部の耐食性に大きな問題はないものと考えられる。

以上のように、SUS304L と Zr との異種材料固相接合継手について浸漬腐食試験および局部電位勾配測定を実施した結果、Cr<sup>6+</sup> イオンを含む濃硝酸雰囲気での長時間腐食では SUS304L 母材の粒界腐食-脱粒が主な腐食機構であり、固相接合継手の耐食性評価は母材である SUS304L の耐食性を評価すればよいと考えられる。

#### 4. 結論

Cr<sup>6+</sup>イオンを添加した3N-HNO<sub>3</sub>溶液雰囲気中のSUS304LとZrとの拡散接合部および摩擦圧接部の腐食特性について検討し、下記のような結論を得た。

1) 短時間の浸漬試験では腐食が表面の仕上げ状態などに依存し、定量的な評価が困難であった。しかし、長時間の浸漬試験を実施すると、腐食はすべての固相継手のSUS304L母材の粒界腐食および脱粒の形態で進行した。

2) 異材継手の腐食は異種金属接触腐食により、電気化学的に貴な金属が卑な金属の腐食を加速することが心配されるが、浸漬腐食試験および振動電極を用いた局部電位勾配測定の結果から、固相継手の接合部に顕著な加速腐食現象は認められず、接合部の耐食性に大きな問題はないと考えられる。

本研究の遂行にあたり、摩擦継手を作製して頂いた東海大学（前：石川島播磨重工業（株））瀬戸佐智生教授に感

謝の意を表わします。

#### 文 献

- 1) T.Onuma, T.Matsumoto, C.Asano, T.Funamoto, Y.Hirose and Y.Sasada: *J. At. Energy Soc. Jpn.*, **30** (1988), 793.
- 2) T.Kasugai, K.Ei and H.Irie: *J. High Press. Inst. Jpn.*, **33** (1995), 237.
- 3) K.Nishimoto, K.Saida, M.Nakamura and T.Fujimoto: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **15** (1997), 639.
- 4) 金属防食技術便覧（新版）、腐食防食協会編、日刊工業新聞社、東京、(1977), 793.
- 5) S.Hattori, S.Yamada, Y.Kobayashi, N.Kagawa, K.Inoue, K.Yamamoto, M.Onoyama and A.Nakata: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), S676.
- 6) 防食技術便覧、腐食防食協会編、日刊工業新聞社、東京、(1986), 271.
- 7) H.S.Isaacs: *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991), 722.
- 8) I.Masumoto and H.Hira: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **48** (1979), 926.
- 9) K.T.Aust, J.S.Armijo and J.H.Westbrook: *Trans. Am. Soc. Met.*, **59** (1966), 544.
- 10) J.S.Armijo: *Corrosion*, **24** (1968), 24.
- 11) JIS G 0573: ステンレス鋼の65%硝酸腐食試験方法、日本規格協会、東京、(1980).