ステンレス鋼の溶接ヒートティント部の局所電気化学挙動

河野崇史*, 石井知洋**, 梶山浩志*, 木村光男*, 伏見公志***

*** JFE スチール株式会社 スチール研究所

*** 北海道大学 大学院工学研究院

Microelectrochemistry at Heat-tinted Zone of Stainless Steel Weldment

Takashi Kawano*, Tomohiro Ishii**, Hiroshi Kajiyama*, Mitsuo Kimura* and Koji Fushimi***

*** Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation

*** Faculty of Engineering, Hokkaido University

Deterioration mechanism of corrosion resistance at heat-tinted zone of stainless steel weldment was studied. Local electrochemical measurements with micro capillary cell and surface analyses at small regions were conducted to correlate local variation in corrosion behavior and surface structure. Depletion of the Cr content at the substrate surface and formation of an Fe rich oxide layer on the surface were confirmed, although their distances from the welding bead were not identical. It was also revealed that the corrosion behaviors at the area with the Cr depletion and the area with the Fe rich oxide layer were different. The Cr depletion led to lowering of pitting potential due to the activation of substrate steel whereas the Fe rich oxide layer led to preferential rusting in the cyclic corrosion test due to deterioration of the surface protective layer.

Key words : stainless steel, welding, heat-tinted zone, micro-capillary cell

1. 緒 言

ステンレス鋼の溶接部の耐食性は母材に比べて劣る傾向にあることが知られており, その主要因として, 溶接の熱影響で粒界に析出する炭化物による鋭敏化, および溶接の熱影響により形成される酸化皮膜(ヒートティント, テンパーカラー)による耐食性の劣化が挙げられる¹⁾. 後者に対しては, ガスシールドによる酸化の抑制, また溶接後の研磨や酸洗による酸化皮膜の除去などの対策がなされるのが一般的である. しかしながら, 部品構造の都合などにより, 酸化皮膜を完全に取り除くことは容易ではなく, その耐食性劣化機構を明らかにして影響を低減することは重要である.

溶接ヒートティント部の耐食性劣化機構に関して, 従来より多くの報告がある. それらによれば, 酸化皮膜直下の母材金属における Cr 欠乏が原因であるとされることが多く, 広く受け入れられている^{2)~5)}. 一方で, 酸化皮膜の組成に着目した解析も行われており, 溶接時の到達温度が比較的低温の領域で Fe 系の酸化皮膜が形成される傾向にあることが知られている. これより, 母材 Cr 欠乏と Fe 系酸化皮膜が同時に生じることによる複合効果により耐食性が劣化する^{2), 3)}, また母材 Cr 欠乏が認められず Fe 系酸化皮膜形成が耐食性劣化の主要因であるとする報告^{6)~8)}も少なくない. 以上より, ヒートティント部の耐食性劣化に関する母材 Cr 欠乏と Fe 系酸化皮膜形成の関係は必ずしも明確となっていない.

これまでの報告において, ヒートティント部の母材と酸化皮膜の組成は, 実際の溶接試料に対して解析が行われている例が多いが, 一方の耐食性の評価に関しては, 複合サイクル試験(CCT)などの腐食促進試験は溶接試料に対して行われているものの, 電気化学測定などの基礎的な検討は, 別途熱処理を施した模擬試料に対する測定がほとんどである. これは, 溶接のヒートティント部は数 100 μm から数 mm のオーダーで不均一であるため, 通常の電気化学測定法では材料の不均一に応じた解析を行うのが困難なためである. 電気化学反応である腐食反応の基礎的知見が不足する状況において, 実際の溶接部における材料の不均一性と不均一な耐食性の関係を明確に対応付けることはなされていない.

材料微小部の電気化学測定には, 微小電気化学法の適用が効果的であり, フロー型液滴セル法によるステンレス鋼溶接部の腐食電位分布などが報告されている^{9)~12)}. しかしながら, ヒートティント部の材料組成と微小部の電気化学挙動を合わせて解析した先行研究はない. そこで本論文では, マイクロキャピラリーセル(MCC)法を用いて実際の溶接試料における局所構造と電気化学特性を対応させ, 溶接による耐食性劣化機構を明確にすることを目的とした.

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

22Cr-1Mo-Nb- 極低(C, N)のフェライト系ステンレス鋼を供試材とし, 厚さ 0.8 mm の鋼板表面を #800 の SiC 紙で研磨した後, ビードオン TIG 溶接を行った. なお, 溶接電流は 90 A, 溶接速度は 600 mm min⁻¹であり, 100%の Ar をシールドガスに使用した. 溶接後の試験片表面の外観写真を Fig. 1(a)に示す. 溶接ビードを中心として 20 mm 程度の幅で不均一に変色した部位がヒ

* 〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町1番1号(1-1, Minamiwataridacho, Kawasaki-ku, Kawasaki, 210-0855 Japan)

** 〒260-0835 千葉市中央区川崎町1番地(1, Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba, 260-0835 Japan)

*** 〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目(Kita-13 Jo, Nishi-8 Chome, Kita-ku, Sapporo, 060-8628 Japan)

ートテント部である。同試料の断面組織写真(Fig. 1 (b))から、溶接ビード中心から約2 mmの位置にフェージョンラインがあり、そこから外側に約1 mm幅で結晶粒が粗大化しているが、さらにその外側、すなわち溶接ビード中心から3 mm以上外側では、供試材とほぼ同様の組織となっていることが確認された。以降、本論文中の局所試料の表示には、溶接ビード中心からの距離を用いる。

2.2 マイクロキャピラリーセル(MCC)

局所試料の電気化学測定には、MCC¹³⁾を使用した。MCCの装置概要をFig. 2に示す。用いたキャピラリー先端の内径は300 μm であり、試料電極の面積は $7.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ であった。溶液は未脱気の3.5% NaCl水溶液であり、参照電極(RE)にAgCl被覆したAg線を、対極(CE)にPt線を使用し、溶接ビード中心線からの距離の異なる各位置に試料電極を配置した。浸漬電位で約10 s間保持後、浸漬電位より約50 mV卑な電位から貴方向に、あるいは浸漬電位より約50 mV貴な電位から卑方向に速度 2 mV s^{-1} で試料電極電位を掃引することにより動電位アノード分極曲線あるいは動電位カソード分極曲

Fig. 1 (a) Photograph of surface and (b) Optical micrograph of cross section of welded sample. Dotted line shows the weld bead centerline.

Fig. 2 Schematic diagram of micro-capillary cell set-up.

線を測定した。

2.3 表面解析

ヒートテント部に形成した酸化皮膜の厚さ分布を電子線マイクロアナライザ(EPMA)により測定した。O強度の線分析を行い、膜厚既知の SiO_2/Si ウェハ標準試料を用いて SiO_2 換算の酸化皮膜厚さとして、膜厚分布を求めた。

酸化皮膜の物質同定のため、ラマン分光法を実施した。なお、励起波長は532 nmで、測定領域直径は50 μm とした。

さらに、酸化皮膜の組成と母材のCr欠乏を評価するため、グロー放電発光分析法(GDS)による深さ方向分析を実施した。この際のアノード径、すなわち分析領域直径は1 mmとした。測定されるFeとCrの強度に着目し、母材中の十分に深い領域における両者の強度と鋼組成の関係から、強度を原子濃度に換算し、 $\text{Cr}/(\text{Fe} + \text{Cr})$ としてCr濃度を評価した。なお、厳密には両者の濃度と強度の関係は母材組成、また金属と酸化物とで異なる可能性があったため、ここでの定量値はあくまで参考値であり、Cr濃度分布の傾向を得るための指標として用いた。

2.4 サイクル腐食試験

従来の耐食試験と対応付けるため、溶接試料の複合サイクル試験(CCT)を実施した。溶接ビードのオモテ面が中央縦方向になるよう60 mm×80 mmの試験片を準備し、試験に供した。試験条件はJASO M609-91に準拠し、塩水噴霧(35℃, 5% NaCl水溶液, 7.2 ks)→乾燥(60℃, 30% RH, 14.4 ks)→湿潤(50℃, >95% RH, 7.2 ks)の1サイクルを6回繰り返した。

3. 結 果

3.1 電気化学挙動

Fig. 3にMCCを用いて測定した動電位分極曲線を示す。Fig. 3(a)は、溶接部から十分離れて熱影響が無視できる試料部位のアノードおよびカソード分極曲線である。浸漬電位は約-0.2 Vであるが、約1.0 Vまで電位を貴化しても $10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ 以下の電流しか流れず、試料表面は大気中で生成した不動態皮膜で覆われていることがわかる。さらに、試験後の表面観察において孔食の発生が確認されなかったことから、1.0 V以上において流れる電流は酸素発生によるものであり、この条件下で試料表面は安定であった。一方、Fig. 3(b)~(e)は、溶接ビード中心からの距離が4~7 mmの位置でのアノードおよびカソード分極曲線であり、アノード分極曲線については、それぞれ3回測定した結果を重ねて表示した。Fig. 3(b)~(d)のアノード分極曲線で、酸素発生に至る前に電流値の急激な上昇が見られているが、これは孔食の発生によるものであり、この領域で溶接により耐食性が劣化していることがわかる。また、より溶接部に近い3 mmの位置および、より離れた8~9 mmの位置でも測定を実施したが、孔食の発生は認められず、アノード分極曲線は、Fig. 3(a)と類似していた。

Fig. 3に示したアノード分極測定において、腐食電位

(E_{corr})および、電流が $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ に達した電位 (E'_{c100}) を評価した。Fig. 4 に、両者を溶接ビード中心線からの

Fig. 3 Dynamic polarization curves of (a) base metal and (b-e) heat-tinted zone measured with MCC.

Fig. 4 Corrosion potential E_{corr} and pitting potential E'_{c100} , which attained current density of $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, of welded sample as a function of the distance from weld bead centerline. E'_{c100} was due to (◆) pitting propagation or (◇) oxygen evolution.

距離に対してプロットしたものを示す。ここで、 E'_{c100} のうち◆で示したものが孔食によるものであり、一方、◇は酸素発生によるものであり、孔食は発生していない。6 mm の位置で最も耐食性に劣り、次いで 5 mm の位置が劣る傾向にあることが明らかである。また、腐食電位は、定常部を含めほとんどの位置で $-0.2 \sim -0.3 \text{ V}$ 程度であるのに対し、5~6 mm の位置で浸漬電位が $-0.3 \sim -0.4 \text{ V}$ と若干卑化していることも明らかとなった。これは、Fig. 3 に示したそれぞれの位置でのカソード分極曲線において、5 mm の位置のカソード電流が最も低い傾向にあることから、この領域でのカソード活性の低下によるものと考えられる。

3.2 表面状態

Fig. 5 に EPMA により測定した酸化皮膜の厚さ分布を示す。溶接部から遠ざかるほど、溶接時の到達温度が低くなるため、酸化皮膜は薄くなる。前節で耐食性に劣っていることが明らかとなった 5~6 mm の領域の酸化皮膜は、30~40 nm である。また、6 mm 前後において、皮膜厚の変化の傾向が異なっている。これは後述するように、この近傍において酸化皮膜の組成が変化したことに関係すると考えられる。なお、EPMA では 100 nm を超えると膜厚の測定精度が劣る。このため、グラフには 4 mm 以下の領域における厚さ分布を示していないが、100 nm 以上の厚い皮膜となっていた。

Fig. 6(a) に溶接試料の表面酸化皮膜のラマンスペクトル、Fig. 6(b) に関連する酸化物の粉末試料のラマンスペクトルを示す。粉末試料のスペクトルの特徴は、過去の報告^{14), 15)}とほぼ一致した。これらをもとに、溶接部の酸化皮膜のスペクトルをみると、5.6 mm よりも溶接部に近い側では、 FeCr_2O_4 もしくは Fe_3O_4 のスピネル系酸化物および Cr_2O_3 のピークが確認され、Cr を含む酸化物が主体の酸化皮膜であることがわかる。これに対して、溶接部から離れた側では、スピネル系酸化物は見られるものの、 Cr_2O_3 は検出されず、 Fe_2O_3 のピークが明瞭に現れることから、酸化皮膜の主体は Fe 系酸化物であることが明らかとなった。

Fig. 7 に、GDS 測定により得られた Cr 濃度の深さ方向分布を示す。溶接ビード中心から 7.3 mm より内側では、溶接の影響を受けて Cr 濃度が不均一に分布している。例えば、5.4 mm の部位では、スパッタ時間 0.25 s まで表面酸化層に対応して Cr 濃化が見られるが、その直下では逆に Cr 濃度が地鉄内部より少ない、いわゆる

Fig. 5 Distribution of oxide thickness evaluated by EPMA.

Fig. 6 Raman spectra of (a) surface oxide layers on welded sample measured at labeled distance from the weld bead centerline, and (b) standard samples.

Fig. 7 GDS depth profiles of welded sample measured at labeled distance from the weld bead centerline.

Cr 欠乏層が形成していることがわかる。この Cr 欠乏は、示したプロファイルの中では 5.4 mm で最も顕著であり、4.2 mm ではほぼ目立たず 6.2 mm でもその程度は小さいことから、5~6 mm の範囲で形成されていることが明らかとなった。また、表面酸化層の組成に着目すると、5.4 mm より溶接部に近い側では表層の Cr 濃度が高く Cr 主体の酸化層が形成されていることを示しているが、これに対して溶接部より離れた側である 6~7 mm の領域では、最表面の Cr 濃度の減少、すなわち表面は Fe 主体の酸化層が生成していることがわかる。これは、前述のラマン分光法の結果とも整合する。またこのとき、表面の Fe 系酸化層の内側には Cr 濃化部があり、酸

化層が二層構造となっていることが確認できる。

3.3 腐食挙動

Fig. 8(a)に、CCT 後の試料外観を示す。Fig. 8(a)下部に矢印で示す位置は、溶接部中心より 6~7 mm の位置に対応するが、その部分が連続的に黒く変色していることが確認された。また、その領域を含んで、溶接ビード中心より 3~7 mm のヒートティント部で軽度の発錆が見られたが、特に Fig. 8(b)に光学顕微鏡像を示すように、変色している 6~7 mm の領域で発錆が顕著であることが明らかになった。

4. 考 察

Fig. 9 に、溶接試料の解析結果を模式図で示す。表面

Fig. 8 (a) Surface appearance of the sample after CCT. (b) Optical micrograph of the area shown by square in (a) which is at 6-7 mm from the weld bead centerline.

Fig. 9 Schematic illustration of cross section of welded sample.

の状態は、6 mm 近辺を境にして大きく変化していた。約 6 mm より溶接部に近い側の酸化皮膜は Cr 系酸化物が主体の単層であるのに対し、溶接部から離れた 6~7 mm の領域では、酸化層が外層 Fe 系、内層 Cr リッチの二層構造となっていた。溶接条件によりこの構造が出現する距離や皮膜の厚さは異なるものの、この構成は過去の多くの報告^{6)~8)}と整合する。溶接部からの距離に応じて酸化層が Cr 系から Fe 系に変化する要因は、Fe と Cr の拡散係数の温度依存性の違いが挙げられており、溶接時の到達温度の高い領域では Cr の拡散が速い一方、溶接部から離れた比較的低温の領域では Fe の拡散が Cr より速くなるためと説明されている⁸⁾。また、Cr 欠乏層が、5~6 mm の領域で明瞭に確認され、過去の報告^{2)~5)}に一致した。約 5 mm より溶接部に近い領域では、溶接時の温度が高く Cr が拡散しやすかったため、欠乏層が形成され難く、一方約 6 mm より離れた領域では、上述のように Cr が拡散しにくく、Fe が主に拡散したために Cr 欠乏層が形成され難かったとして説明できる。Cr 欠乏層および Fe 系酸化皮膜の存在はいずれも従来の報告にあるものであるが、今回の詳細な解析により、Fig. 9 に示すように、両者が必ずしも同じ位置にあるのではなく、それぞれの存在位置が異なることが初めて明らかとなった。

MCC による孔食電位測定では、6 mm の位置が最も卑な電位で、次いで 5 mm の位置が卑な電位で孔食が発生していた。すなわち、耐孔食性に位置依存性が見られることを確認した。Fig. 9 に示す材料の形態と対応させてみると、孔食電位の分布には Fe 系酸化皮膜の形成よりも Cr 欠乏が大きく影響している可能性が高い。これに対して、Fe 系酸化層が形成されていた領域(6~7 mm)では、CCT における発錆が顕著であった。すなわち、今回の結果より、Cr 欠乏が起きている領域および Fe 系酸化皮膜が形成されている領域は、いずれも定常部と比較して耐食性に劣るが、その劣化機構には差異があることが示唆された。孔食は、表面皮膜の保護性と下地金属の溶解の活性度および再不動態化能のバランスで進展するものと考えられる。今回測定した 5~6 mm の領域において、表面を覆う酸化皮膜は比較的高濃度の Cr が含まれており保護性は高いと考えられる。このため、Cr 欠乏による下地金属の溶解の活性化および再不動態化能の低下を主因として孔食の進展が活性化したものと考えられる。一方、Fe 系酸化皮膜で表面が覆われた領域(6~7 mm)では、周辺の Cr 系酸化皮膜と比較して酸化皮膜の保護性が低いために、CCT で地鉄の溶解による発錆が起りやすかったものと考えられる。今回の一連の測定で、この領域において孔食の発生を確認することはなかったが、より厳しい環境・条件に曝されれば、定常部よりも耐孔食性に劣る結果が得られるものとする。Fe 系酸化皮膜の保護性が劣る要因として、Fe 系酸化皮膜が溶液中に溶解しやすいこと^{6),7)}、あるいは塩化物イオンを取り込みやすいこと⁸⁾が示唆されている。

他方、Fig. 4 において、5~6 mm の位置における腐食電位が周辺と比較してわずかに卑化していたことが明らかになった。詳細は不明であるが、この領域を覆う酸化皮膜を介してのカソード反応活性が低かったことに関連があるものと推測している。腐食電位の不均一性、すな

わち腐食電位が場所により異なることは、腐食環境における電位が卑な領域が局部的にアノードになり、貴な領域がカソードを分担してガルバニックな腐食を進行する原因になる。しかしながら、今回の測定結果、例えば CCT では、むしろ発錆の顕著であった 6~7 mm で局部アノードが見られる傾向があることから、本試料表面上での腐食電位の不均一性、すなわちカソード活性の分布はわずかであり、その影響は小さかったものと考えられる。

鋼種や溶接条件によりその程度は異なるものの、溶接ヒートテント部において Cr 欠乏層と Fe 系酸化皮膜が形成され、耐食性が劣化することはステンレス鋼において普遍の現象である。冒頭でも述べたように、Fe 系酸化皮膜をすべて除去することによりある程度の対策が講じられるが、合金元素や溶接の前処理などにより、後処理なしで耐食性の劣化要因を低減できれば有用である。表面酸化層の組成とその耐食性への合金元素の影響の解明が今後の課題となるが、そのためにも、MCC を用いた局所電気化学測定と材料解析の複合評価は、大いに有効であると言える。

5. 結 言

ステンレス鋼の溶接により生じたヒートテント部に対して、MCC による局所電気化学測定技術と複合サイクル試験を適用し、材料解析と合わせて耐食性劣化機構について検討した。

- ・従来の報告と同様、ヒートテント部で Cr 欠乏層と Fe 系酸化皮膜が形成されていた。ただし、両者は同じ位置ではなく、Cr 欠乏は溶接部寄り、Fe 系酸化皮膜はそれより外側寄りに存在した。
- ・孔食電位の低下は Cr 欠乏層の存在する領域に対応し、CCT での発錆は Fe 系酸化皮膜の存在領域に対応する傾向が見られた。いずれも定常部と比較して耐食性に劣る点では同じであるが、その機構が両者で異なることが明らかとなった。

参 考 文 献

- 1) I. Matsushima, *J. Jpn. Weld. Soc.*, **61**, 144 (1992).
- 2) S. Turner and F.P.A. Robinson, *Corrosion*, **45**, 710 (1989).
- 3) S. Suzuki, Y. Usui, Y. Yazawa, T. Ujiro and S. Sato, *CAMP-ISIJ*, **10**, 463 (1997).
- 4) S. Fujita, K. Kobayashi, M. Suga and M. Honda, *CORROSION/90*, No.62, NACE (1990).
- 5) K. Fukuda, S. Ishikawa and T. Kasamo, *JFE Tech. Rep.* **20**, 53 (2008).
- 6) S. Azuma, H. Miyuki, J. Murayama and T. Kudo, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **39**, 603 (1990).
- 7) S. Azuma and H. Miyuki, *Piping Eng.*, **7**, 75 (1991).
- 8) T. von Moltke, P.C. Pistorius and R.F. Sandenbergh, *Proceedings of the 1st International Chromium Steel and Alloys Congress*, Vol.2, 185 (1992).
- 9) C. Garcia, F. Martin, P. De Tiedra, Y. Blanco and M. Lopez, *Corr. Sci.*, **50**, 1184 (2008).
- 10) M. Sakairi, T. Nakayama, T. Kikuchi, S. Hashizume and K. Fushimi, *ECS Trans.*, **16**, 281 (2009).
- 11) S. Hashizume, T. Nakayama, M. Sakairi and K. Fushimi, *CORROSION/2009*, No.09089, NACE (2009).
- 12) J. Xiong, M.Y. Tan and M. Forsyth, *Desalination* **327**, 39 (2013).
- 13) K. Fushimi, K. Yanagisawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, T. Kawano and M. Kimura, *Electrochim. Acta*, **114**, 83 (2013).
- 14) T. Ohtsuka, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*),

- 35, 352 (1986).
15) Y. Matsuda, S. Hinotani and K. Yamanaka, *Tetsu-to-Hagane*,
79, 48 (1993).

(Manuscript received March 27, 2015 ;
in final form July 6, 2015)

要 旨

ステンレス鋼の溶接ヒートティント部の耐食性劣化機構を明確にすることを目的として、局所構造解析と対応させてマイクロキャピラリーセルによる局所電気化学測定を実施した。ヒートティント部でCr欠乏層とFe系酸化皮膜の形成が認められたが、両者の位置は異なり、Cr欠乏は溶接部寄り、Fe系酸化皮膜はそれより外側寄りに存在することが見出された。Cr欠乏層は孔食電位の低下、Fe系酸化皮膜はCCTでの発錆に対応し、耐食性劣化機構が両者で異なることが明らかとなった。

キーワード   ステンレス鋼，溶接部，ヒートティント部，マイクロキャピラリーセル