酸性河水発電所における腐蝕および防蝕の研究 (第 16 報)

高 Cr 鋼の耐蝕性に及ぼす熱処理の影響

並びに熔接部の腐蝕について*

澤 田 可 信**

Yoshinobu Sawada: Studies on Corrosion at Power Generation Stations Using Acid River Water (16th Report). Effect of Heat-treatment on Corrosion Resistivity and on the Corrosion of Welded Parts.

The corrosion resistivity of thirteen percent chromium steels in weak acid river water is considerably good, but it differs by heat-treatment, so we have studied on the effect of heat-treatment on corrosion rate of these steels. When they are tempered at several temperature after rapid cooling from γ phase, the corrosion rate increases very much by tempering between $500\sim 600^\circ$, especially at 550° . This is due to the decrease of chromium concentration by the precipitation of chromium carbides. But when they are tempered at more than 700° , the corrosion rate decreases again, we think that this is due to the fact that the concentration of chromium in the matrix becomes uniform by the tempering at high temperature. The welded parts in these steels are deeply corroded, but when they are tempered above 700° after welding, the corrosion in the welded parts can be prevented. The welded parts on 13% Cr-steel added with 1% titanium are not corroded even in fresh-welded state.

(Received January 27, 1956)

I. 緒 言

13% Cr 鋼の耐蝕性は一般に相當良好であるが、熱処理に頗る敏感である。本報では 12~13% Cr 鋼の流動弱酸性河水による腐蝕度に及ぼす熱処理の影響及び熔接部に生じやすい腐蝕について実験を行つた結果を報告する。

II 試料および実験方法

試験片は $2\times 6\times 0.2$ cm の矩形板で腐蝕試験は 40 L の水槽中で試験片を迴轉して行つた。装置および試験法は前報⁽¹⁾におけると同様である。腐蝕液は實際の酸性河水は硫

酸を主成分とし Cl イオンも含む故 pH 2.5 の H_2SO_4 水溶液と pH 2.5 の HCl 水溶液を 3:1 の體積比に混合した。また高 Cr 鋼は高速流水中では不働態化するので腐蝕され易い低速度で速度を變化して行つた。すなわち静止で 16 hr, 迴轉數 180 (約 0.9 m/sec), 250, 350, 550 r p m. で各々 3 hr 計 28 hr である。以下特にことわらないかぎり実験は上記の方法による。

III. 実験結果並に考察

1. 耐蝕性におよぼす熱処理の影響

低炭素 13% Cr 鋼 (0.042% C) について 950° から油焼入したものを各温度で 2 hr つづ焼戻した試片の腐蝕試験の結果を Fig. 1 に示す。圖から知られる如く低炭素

** 東北大學金属材料研究所

* 1955年4月本會東京大會に發表。

(1) 遠藤, 石原, 澤田, 本誌, B-15(1951), 558.

の場合は耐蝕性に對する熱處理の影響はほとんど現われな

Fig. 1 The effect of heat treatment on corrosion of low carbon high chromium steel.

い、しかるに普通實用されている 13 % Cr 鋼 (0.1 ~ 0.2 % C) について同じ實驗を行つた結果は Fig. 2 に示す如くで 500 ~ 600° の焼戻で耐蝕性が

Fig. 2 The effect of tempering on the corrosion of commercial 12~13 % Cr-steels in weak acid water.

著しく悪くなる。950° 空冷焼戻した試片も同様であつた。この耐蝕性の悪化は静水中では非常にわずかであるが流水中で著しく現われる。Fig. 2 の (A) 點は 950° から 500° まで約 2 hr の冷却速度で爐冷した場合でこの場合にも耐蝕性が非常に悪い、(B) 點は 950° から爐冷し 750° で 2 hr 保持した後再び爐冷した場合である。このように耐蝕性には熱處理後の冷却速度が關係する。Fig. 3 は 550° で焼

Fig. 3 Recovery of corrosion resistivity by tempering at 750° after they were tempered at 550°.

なお (B) 點が Fig. 2 の 700° 以上の焼戻の場合より幾分腐蝕量が多いのは 700° 以上で保持した後の空冷と爐冷の違いによるものである。Fig. 4 は爐冷する場合の耐蝕性の悪化の状態をしらべる目的で 950° から爐中冷却の途中で各温度から急冷 (油焼入) した試片の腐蝕試験結果で、圖に示す如く 800° 以下 500° までの範囲で低い温度まで

爐冷するほど耐蝕性が悪くなる。800° から 600° まで冷却

Fig. 4 Decrease of corrosion resistivity during furnace cooling.

Fig. 5 The effect of tempering on corrosion of high chromium steels in nitric acid and sulfuric acid.

する時間は 90min であつた。Fig. 5 は Fig. 2 と同様の焼入焼戻試片について 4.4 % HNO_3 水溶液と 5 % H_2SO_4 水溶液中での静止状態で腐蝕試験の結果である。硝酸の濃度を 4.4 % としたのはこの附近の濃度で 13 Cr 鋼の腐蝕量が最も大きいからである。4.4 % HNO_3 水溶液中では Fig. 2 と全く同様の結果を示し、500 ~ 600° の焼戻で耐蝕性が著しく悪くなる。しかるに 5 % H_2SO_4 水溶液中ではこの變化はほとんど認められない。Cr 量と静止液による腐蝕度との關係を試験した結果は Fig. 6 の如くで、硝酸中 (a 曲線) では Cr の増加につ

Fig. 6 Relation between corrosion rate and chromium content in nitric acid and sulfuric acid solution.

れて腐蝕量が減少し 11 % Cr 以上では腐蝕量は非常に小さいが硫酸中 (b 曲線) では Cr 量の増加につれて腐蝕量は増大する。これによれば 500 ~ 600° の焼戻で硝酸に對する耐蝕性が著しく悪化することも静止硫酸中ではこの影響が現れないことも Cr_4C の析出により Cr 量の少い部分を生ずるという普通の方でよく説明することができる。しかるに Fig. 2 で示したように流動する弱硫酸水溶液中では硫酸

が薄いのに拘らず静止硝酸中におけると同様に 500 ~ 600° の焼戻による耐蝕性の悪化が著しく現われている。このことは流動によつて溶解空氣が速かに供給せられ液に酸化性を與えることになるため硝酸と同様な腐蝕作用をすることを意味する。換言すれば流動する弱硫酸性河水は腐蝕性の

上では硝酸のような酸化性の腐蝕液と見做さなければならないことを示している。

2. 高 Cr 鋼の組成の影響

Fig 7 は種々の成分の高 Cr 鋼試料について Fig. 2 の

Fig. 7 The effects of chemical composition on corrosion resistivity of 12~13% Cr-steels when they were tempered.

素量の高い程 700°以上の焼戻による耐蝕性の改善は少い。また曲線 (1) は研究所で電解鉄、電解クロムを配合して高周波電気爐で溶解し鑄鐵で加炭して造った試料であるが曲線 (2) は市販品である。Cr 量と炭素量が同一の場合でも市販品の方が耐蝕性が優れているのは、市販品には 0.2% 位の Cu および Ni などを含むためである。Cu 添加の効果は前報⁽²⁾で報告した通りである。曲線 (3), (4) は研究所で電解鉄、電解クロムを配合して造った 12% Cr 鋼に Cu, Mo および Ti をそれぞれ 1% 添加したもので、Cu を添加すると耐蝕性が著しく良くなるが、500~600°の焼戻により耐蝕性はやはり悪くなる。Mo を 1% 添加した場合は曲線 (4) のように、耐蝕性の改善と同時に熱処理の影響もほとんど現われなくなり、曲線 (5) に示す 18-8 Cr-Ni 不銹鋼に匹敵する耐蝕性を示す。曲線 (6) は Ti を 1% 添加したもので耐蝕性の点では最も優れている (たゞし衝撃値は鑄鐵程度に低下する)。

Fig. 8 Size of welded specimens and the way of welding.

場合と同様の実験を行つた結果である。曲線 (1) は Cr % が高いが炭素量も高いため耐蝕性が悪く、かつ 700°以上の焼戻でも前述 (Fig. 7 曲線 (2)) の場合程改善されない。従つて同一 Cr % の場合には炭

3. 溶接部の腐蝕

試験片の形は Fig. 8 に示す如く先端から 0.5 cm を残して巾 1 cm 深さ 1 cm の溝を切り 18-8 Cr-Ni 鋼溶接棒で肉盛りした後 Fig. 8 に示す大き

さに削つた。溶接法は實際の水車は大きいことを考慮し圖の (C) の如き方法で 200×100×2.5 cm の鐵板の上に試験片を 3mm の間隙をあけて溝が一行に列ぶようにし、一緒に溶接した後溶接部を切り離した。溶接は電気溶接で電流は 120~140 AH である。(A) の場合は溝の形が角形であつたため溝の角が間隙なく十分熔着するようにまず兩角を肉盛りして後中央を高く肉盛りした。従つて試験片は 3 回位づゝ加熱された。(B) の場合は溶接肉盛りがし易いように直角に V 字形に溝を切り一度に肉盛りを行つた。試験片の熱処理は次の 4 種類である。

- (a) 950° から空冷したものに溶接肉盛り
- (b) 750° で 2 hr 焼戻した後溶接肉盛り
- (c) (a) の場合の溶接後 750° で 2 hr 焼戻
- (d) (b) の場合の溶接後 750° で 2 hr 焼戻

以上の熱処理条件で 13% Cr 鋼およびこれに Cu, Mo, Ti 等を添加した材料について試験を行つた。腐蝕試験は II で説明した装置で pH 3.2 の H₂SO₄ 水溶液と pH 3.2 の HCl 水溶液とを 3:1 (體積比) に混合した水溶液中で 350 r. p. m. で連續 15 日間行つた。その結果を Table 1

Table 1 Corrosion loss of welded 13% Cr steels.

		(a)	(b)	(c)	(d)
(A)	13 Cr	0.9951	0.4772	0.0735	0.0684
	13Cr + Mo (1%)	0.4830	0.3680	0.0530	0.0520
	13Cr + Cu (1%)	0.7060	0.1655	0.0500	0.0460
	13Cr + Mo (2%)	0.6826	0.1375	0.0490	0.0152
	13Cr + Cu (2%)	0.6826	0.1375	0.0490	0.0152
	13Cr + Ti (1%)	0.0041	0.0075	0.0095	0.0062
(B)	13 Cr	2.0185	0.4460	—	—
	13Cr + Mo (1%)	2.3765	0.3013	—	—
	13Cr + Mo (2%)	1.5420	0.1481	—	—
	13Cr + Mo (3%)	0.8657	0.1050	—	—

に示す。Table 1 (A) の (a) (b) が示す大きい腐蝕度は溶接部附近の著しい腐蝕と深い點蝕によるもので、(a) の場合が殊に甚しい。これに反し (c) (d)、すなわち溶接後 750° で焼戻を行つた試片が示す腐蝕減量は何れも全面腐蝕によるもので溶接部の腐蝕は全然生じていない。たゞし Ti を 1% 添加したものには (a)~(d) の何れの場合にも溶接部の腐蝕が全然現われない (Photo. 1 参照)。Mo 添加の影響は表に示す通りで、Fig. 7 から豫期される程著しい好結果は得られなかつた。焼戻される温度と時間の關係が焼戻実験の時と溶接の時とで違ふからである。添加の影響をさらに詳しくしらべるために、Fig. 8 (B) の形状の試験片で Mo を 1, 2 および 3% まで加えた場合について実験した。その結果を Table 1 (B) に示す。Mo 添加量を増せば溶接部の腐蝕は減るが、(a) (b) の熱処理条件では溶接の悪影響を完全になくすることは出来ない。

なお Table 1 の (a) の腐蝕量が (A) と (B) とで非常に差があるのは熔接時の加熱の条件の差によるものである。

従つて熔接部の腐蝕を完全に防ぐには熔接後 750° で焼戻を行うことである。また Ti を加えた材料は熔接後の熱処理を必要としない。Photo. 1 は Table 1 の試験片で、(a)

Photo. 1 Corrosion of welded parts

Photo. 2 Corrosion of welded parts side surfaces of specimens.

易い焼戻条件が與えられる。(B) の場合には母材が熔接直に 750° で焼戻を行つて Cr_4C が完全に析出しているために熔接時の加熱によつて腐蝕されることはないが、熔接部近くが γ 相以上の高温に加熱されて後に冷却する際 Cr_4C が析出するか、または空冷されても他の部分を次々に熔接するために前に熔接された部分が再加熱されるために腐蝕され易い部分が発生する。従つて (b) の場合の腐蝕部分は熔接境界部近くか、または熔接部の溝の裏面が腐蝕

(b), (c), (d) は各々熱処理条件を示す。上部 (A) (B) (C) (D) は 13% Cr 鋼で下部の (E) (F) (G) (H) は Ti を 1

%添加した場合である Photo 2 は Photo. 1 の試験片 (A) (3) の熔接側面の腐蝕の状態を示したものである。(A) で見られるごとく腐蝕されている部分は熔接の境界でなく数枚離れた部分が最も甚しい。境界部は γ 相から空冷されるために腐蝕され難く少し離れたところに腐蝕され

される。すなわち (a) の場合は γ 相以下の温度で 500° 以

Photo. 3 Corrosion of welded parts.

状態を示したものである。(b) の場合すなわち母材を 750° で焼戻した後熔接する場合には、Mo を 2% 以上添加すれば熔接部の腐蝕は非常に少なくなる。

III. 結 論

(1) 12~13% Cr 鋼を γ 相から急冷した後 500~600° 特に 550° で焼戻した場合、または γ 相から爐冷する場合、耐蝕性が著しく悪くなる。この耐蝕性の悪化は静水の H_2SO_4 水溶液中では殆ど現れないが、流水の弱酸性水溶液中または静水の硝酸 (約 5% 以下) 水溶液中で著しく現われる。これによつて流動する酸性河水は酸化性を帯びた腐蝕液と見做さなければならないことが知られる。

(2) この耐蝕性の悪化はクロムカーバイドの析出によるカーバイド周囲の Cr 量の低下の考えで説明できる。

(3) Cu の添加は耐蝕性を著しく改善するが、500~600° の焼戻による耐蝕性の悪化は避けられない。Mo および Ti の添加は Cu 以上に耐蝕性を改善すると同時に、500~600° での焼戻による耐蝕性の悪化を防止する。

(4) 熔接部は熔接境界より少し離れた母材部に著しい腐蝕を受け深い点蝕を生ずる。これも熔接と母材との間の局部電池作用によるものではなく母材中のカーバイドの析出が原因である。熔接部の腐蝕は Mo の添加では十分に防止出来ないが、Ti を 1% 添加すれば防ぐことが出来る。

終りに本研究を御指導された故遠藤彦造博士および下平三郎助教授に感謝いたします。