◀ 資 料 ▶

オーステナイトステンレス溶着鋼の耐孔食性について*

渡辺 竹春** 斎田 保** 菅原 健***
井上 章吾**** 川内 守夫****

The Effect of Chemical Composition of Austenitic Weld Metal on its Pitting Corrosion-Resistivity*

by Takeharu Watanabe**, Tamotsu Saita**, Ken Sugahara***,
Shogo Inoue**** and Morio Kawachi****

1. 緒 言

オーステナイトステンレス鋼製の溶接構造物をある種の腐食環境下で使用した場合、孔食を受ける例は多いが、母材については今までに、種々の研究がなされ、耐孔食性の優れたオーステナイトステンレス鋼が開発されてきている¹⁾。一方、溶着金属を含んだ溶接部に関する孔食の問題はまだ完全には解決されないまま残っており、この結果、孔食は溶接部およびその近傍に集中する。いわゆる選択腐食の形態をとりがちになってきた。この選択腐食については、環境条件のほか、溶接部の局部電位、化学成分、組織、応力などが影響すると考えられる。

こうした観点より考えると、溶接部を含んだオーステナイトステンレス鋼の孔食を検討することは興味のある問題であるが、この場合にはきわめて狭い領域に熱履歴の異なった多くの組織（熱影響部）があり、それらの耐孔食性を論ずることは、実験を行なう面からも非常に困難である。

そこで筆者らは溶接部の孔食性を論ずるに当り、まず各種オーステナイトステンレス溶着鋼を試料として、その貫通電位の測定と塩化第二鉄溶液を用いた孔食試験を行ない、従来、素材にくらべて極端に資料の少ないオーステナイトステンレス溶着鋼の耐孔食性の傾向を求め、かつ孔食のメカニズムについても若干の検討を行なった。

本技術資料はこの結果を簡単にまとめたものである。

2. 供 試 材

2.1 供試溶接材料

供試溶接材料としては、市販溶接棒10種類のほか、基本系である D308 についてフェライト量を 0%, 15% にした 2 種類の試作溶接棒の計12種類を採用した。

2.2 全溶着金属部の作成

供試溶接棒を用いて、Fig. 1 に示したような SUS304 鋼板上に、Table 1 に示した溶接条件で、12 mm 以上肉盛して全溶着金属部を作成し、これより試験片を採取した。

Fig. 1 Dimension of pad welded specimen.

Table 1 Welding conditions.

ITEM	CONDITION
Electrode diameter	4mmφ
Welding current	140A
Welding voltage	28V
Welding speed	16cm/min.
Interpass temperature	100°C Max.
Heat input	14,700 Joule/cm

*原稿受付 昭和49年10月(昭和48年度秋季全国大会にて発表)

**正 員 日本揮発油(株) Japan Gasoline Co., Ltd.

***正 員 日本油脂(株) Nippon Oils and Fats Co., Ltd.

****日本金属工業(株) Nippon Metal Industry Co., Ltd.

2.3 熱処理

熱処理の有無が耐孔食性におよぼす影響を調べるため、肉盛溶着金属部の一部を電気炉にて、溶体化処理 ($1050^{\circ}\text{C} \times 0.5 \text{ hr}$ 保持, 水冷) を行ない、溶接のままの材料とあわせて各試験に供した。

2.4 試験片の採取方法とその寸法

肉盛溶着金属部の表層部を $1.0 \sim 1.5 \text{ mm}$ ほど削除した後、Fig. 2 の要領で貫通電位測定用試験片と塩化第二鉄溶液による孔食試験用試験片を採取した。

2.5 試料の化学成分とフェライト量

試料の化学成分を Table 2 に、フェライト量を Table

Table 2 Chemical compositions of the tested specimens.

Specimen	wt%									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	
308-1	0.051	0.41	1.67	0.028	0.012	18.50	10.99	—	0.05	
308-2	0.061	0.50	1.70	0.028	0.014	19.81	10.02	—	—	
308-3	0.054	0.43	1.65	0.027	0.012	21.18	9.57	—	0.06	
316	0.053	0.49	1.73	0.016	0.012	19.33	13.07	2.50	0.08	
316L	0.034	0.35	1.75	0.023	0.012	19.26	12.58	2.52	0.06	
317L	0.043	0.43	1.72	0.026	0.009	20.61	12.41	3.61	0.04	
317LF	0.019	0.58	1.40	0.028	0.012	19.09	14.97	3.65	0.05	
309	0.076	0.42	1.84	0.013	0.014	23.57	13.25	—	0.07	
309Mo	0.054	0.37	1.69	0.013	0.015	22.75	12.61	2.49	0.06	
310	0.075	0.50	1.94	0.016	0.012	26.98	20.54	—	0.08	
310Mo	0.074	0.47	1.81	0.016	0.015	26.50	20.69	2.55	0.06	
312	0.097	0.63	1.51	0.022	0.012	27.93	9.70	—	0.09

Fig. 2 Position of sampling of specimens for corrosion test and measuring polarization curve.

2, 3 に示す。化学成分は上記試験片採取時の切削片を用いて蛍光分析法ならびに湿式分析法により求めた。フェライト量は肉盛溶着金属部表面の任意の 3 点と、2.4 項で述べた各試験片 (3 個) の表面で 1 点づつ、計 6 点をフェライトインディケータおよびフェライトスコープにより測定した。

以下、試料名は Table 2 に示したような記号で示すことにする。

2.6 試料の組織とかたさ

各試料のかたさと組織を Fig. 3 に示す。顕微鏡組織は各試料を 10% シュウ酸溶液にて JIS 規格通りの条件で電解腐食し、観察した。かたさは試料の任意の 4 点をマイクロビッカース硬度計 (荷重 500 g) にて測定し、その平均値をもってかたさとした。

Table 3 Ferrite contents of the tested specimens.

Specimen	Condition Method	As welded			1050°C × 0.5hr W. Q.	
		Ferrite Indicator	Ferrite Scope	Schaeffler's Diagram	Ferrite Indicator	Ferrite Scope
308-1		0	0	0	0	0
308-2		2.5 (6/6) 5 (4/6)	1.8 ~ 4.0	6	—	—
308-3		10 (6/6) 15 (0/6)	8.5 ~ 11	9	2.5 (6/6) 5 (0/6)	2.8 ~ 4.2
316		2.5 (6/6) 5 (0/6)	2.1 ~ 4.5	2.5	0	0
316L		2.5 (6/6) 5 (0/6)	1.5 ~ 3.5	5.5	0	0.2 ~ 1.0
317L		15 (6/6)	13 ~ 17	11	2.5 (6/6) 5 (3/6)	5.5 ~ 7.5
317LF		1.5 (6/5) 2.5 (6/6)	1.1 ~ 3.4	4	0	0
309		7.5 (6/6) 13 (4/6)	6.5 ~ 7	5	2.5 (6/5) 5 (0/6)	3 ~ 4.3
309Mo		10 (6/6) 15 (3/6)	11 ~ 18.5	12	10 (6/6) 15 (0/6)	10 ~ 12
310		0	0	0	0	0
310Mo		0.5 (0/5)	0.1 ~ 0.9	2	0	0
312		15 (6/6)	30	38	15 (6/6)	30

Fig. 3 PHOTO Microstructures and Vickers Hardness of the test specimens. ($\times 300$)

3. 試験方法とその結果

3.1 貫通電位の測定

30°C の 3% NaCl 水溶液中における分極曲線を記録し、外部電流が 0.1 mA/cm^2 のときの電位を貫通電位として求めた。分極曲線の測定方法を Fig. 4 に、測定条件を Table 4 に示す。この条件のうちの電位変化速度は最近多方面で広く採用されている 3 V/hr を採用した。試料は Fig. 4 に示したようにリード線をハンダ付けした後、エポキシ樹脂で $10 \times 10 \text{ mm}$ 面を残して埋込んだ。この結果を Table 5 に示す。

3.2 塩化第二鉄溶液による孔食試験

孔食の評価方法には種々あるが²⁾、ここでは若干の問題はあるものの、データが比較しやすいので、試験前後の重量を求めその差を試料の全表面で除す方法を採用した。すなわち、No. 400 のエミリー紙で全面研磨された試料を、30°C の 1% $\text{FeCl}_3 + 1/20 \text{ N} \cdot \text{HCl}$ 溶液および 5% $\text{FeCl}_3 + 1/20 \text{ N} \cdot \text{HCl}$ 溶液中に 24 hr に浸漬し、その腐食減量を求め、耐孔食性を論ずることとした。

この結果を Table 6 に示す。また 5% $\text{FeCl}_3 + 1/20 \text{ N} \cdot \text{HCl}$ 溶液による溶接のままの試料の試験後の状況を Fig. 5 に、腐食部の代表的な組織を Fig. 6 に示す。

Fig. 4 Diagram of equipments for measuring of polarization curve.

Fig. 3 (continuation)

Table 4 Experimental conditions of measuring polarization curve.

Equipments	Potentiostat
Standard Electrode	Saturated Calomel Electrode
Counter Electrode	Platinum Electrode
Sweeping Rate	3V/hr
Solvent	3% NaCl
Temperature	30°C

Table 5 Breakdown potential of the tested specimens.

(3% NaCl, 30°C) V vs SCE

Condition Specimen	As welded	1050°C×0.5hr W. Q.
308-1	0.13	0.13
308-2	0.13	—
308-3	0.20	0.14
316	0.30	0.41
316L	0.33	0.53
317L	0.65	0.97
317LF	0.48	0.53
309	0.28	0.30
309Mo	0.30	0.69
310	0.23	0.29
310Mo	0.76	1.01
312	0.15	0.44

Table 6 Corrosion rate of the tested specimen.(30°C, 24hr) (g/m²/hr)

Specimen	Solvent Condition	1% FeCl ₃ -1/20N HCl		5% FeCl ₃ -1/20N HCl	
		As welded	1050°C×0.5hr W. Q.	As welded	1050°C×0.5hr W. Q.
308-1		2.24	1.12	20.8	18.7
308-2		0.82	—	13.5	—
308-3		0.33	0.23	8.36	7.84
316		0.074	0.057	3.06	1.19
316L		0.074	0.057	2.22	0.68
317L		0.041	0	2.07	0.036
317LF		0.085	0.084	2.73	2.05
309		0.25	0.068	3.84	2.16
309Mo		0.074	0.036	3.76	0.66
310		1.34	0.36	9.6	1.28
310Mo		0.044	0.13	1.17	0.87
312		2.24	0	4.98	0.36

3.3 オーステナイト-フェライト組織の孔食開始時の状況観察

通常のオーステナイトステンレス鋼の溶接金属は、溶接時の高温割れ防止のために5%前後のフェライトを含むよう成分調整されている。こうした組織の孔食開始点を把握するために、SUS 304 鋼板を1100°C×20 minの熱処理後、水冷して、若干のフェライトを生じさせた後、鏡面仕上げして30°Cの5% FeCl₃+1/20 N・HCl溶液に浸漬した。この試料を適当な時期に検鏡した。ほぼ孔食の開始点に相当すると考えられる60分浸漬後の状

(a) Front side (b) Rear side
Fig. 5 Surface condition of as-welded specimen after pitting corrosion test. (5% FeCl₃-1/20N HCl, 30°C, 24hr)

(a) 308-1 As welded (b) 308-3 As welded

(c) 309Mo As welded (d) 310 As welded

(e) 312 As welded (f) 312 Solution treated (1050°C×0.5hr W.Q.)
Fig. 6 Typical PHOTO microstructures near the pitting corrosion after corrosion test. (5% FeCl₃-1/20N HCl, 30°C, 24hr)

Material ; SUS 304 CP
Heat Treatment; 1100°C×20min. W.Q.
Test Condition ; 5% FeCl₃-1/20N HCl,
30°C, 60min.

Fig. 7 Progression of pitting corrosion at the interface between ferrite and austenitic structure.

態を Fig. 7 に示す。

3.4 試料の成分変化測定

孔食におよぼすフェライトの影響を調べる一環として、マトリックスとフェライトの Cr 量と Ni 量の変

化を EPMA により測定した。方法としてはまず、研磨、腐食し、測定箇所をヴィッカース硬度計にてマーキングした後、ヴィッカースマークが消えない程度再度バフ研磨してから次の条件で走査した。

電圧 : 30 kV

電流 : 0.015 MA および 0.02 MA

この結果を Fig. 8, 9 に示す。

4. 考 察

4.1 腐食率と貫通電位の関係

30°C の 1% および 5% FeCl₃+1/20 N·HCl 溶液中での腐食率と貫通電位の関係を Fig. 10, 11 に示す。この図により、素材で知られているのと同じように³⁾、腐食率と貫通電位との間には密接な関係のあることがわかる。すなわち、貫通電位が高いほど耐孔食性が良好であり、貫通電位を測定することにより、かなり精度の高い耐食性の推定が可能であることを示している。

4.2 熱処理による耐孔食性の向上

Fig. 10, 11 を比較すると、溶接のままの試料に対して溶体化処理した試料の耐孔食性の向上が認められる。この傾向はとくに含 Mo 鋼にいちじるしい。今回の試験においては、溶体化処理条件を一律に 1050°C×0.5 hr

Fig. 8 Result of EPMA for 308-3

としたので, Fig. 3 にも見られるようにフェライトの溶解には差がある。したがって, 熱処理による耐孔食性の向上には, 組織の均一化や溶接残留応力の低減などが寄与しているものと考えられる。このことは素材が冷間加工を受けると孔食を生じやすくなる事実と対応すると考えている。

4.3 耐孔食性におよぼす

Cr 当量の影響

5% FeCl_3 +1/20N-HCl 溶液による孔食試験の腐食率を Cr 当量で整理すると Fig. 12 となる。図では Cr 腐食率は当量とかなり高い相関を示している。

いっぽう, 井上, 川内, 須永⁵⁾は母材および溶接部の孔食実験により, 耐孔食性におよぼす Mo の効果は Cr の 2.5 倍に相当することを確認している。これにもとづいて, 腐食率を $[\% \text{Cr} + 2.5 \times \% \text{Mo}]$ で整理すると Fig. 13 となる。

本実験範囲内の供試材では, 310 および 312 の Mo を含まない高 Cr タイプの試料を除いた, その他の試料の腐食率は Cr 当量の場合 (Fig. 12) 以上に $[\% \text{Cr} + 2.5 \times \% \text{Mo}]$ (Fig. 13) と高い相関を示し, 素材の場合と同様に Mo が耐孔食性の向上に有効であり, その結果は Cr の 2.5 倍程度に相当することが確認された。

4.4 耐孔食性におよぼす Ni 当量の影響

孔食試験のデータを Ni 当量で整理してみると, Ni 当量は耐孔食性に対しほとんど無関係のようである。このことも素材について知られていることと同様である。

4.5 耐孔食性におよぼすフェライト量の影響

孔食試験のデータをフェライト量で整理してみると, 溶接のままではフェライトの増加は腐食率を低める傾向にある。しかし, フェライトの増大は Cr 当量の増加と相関関係があるので, この腐食率の低下現象はフェライト量増加の効果というよりはむしろ 4.3 項に述べた $[\% \text{Cr} + 2.5 \times \% \text{Mo}]$ 量の増加の効果であると考えられる。

一方, 溶体化処理材では, 312 を除いてフェライトが固溶化ならびに球状化されて, フェライト量が 0~3%

Fig. 9 Result of EPMA for 312

程度になるが, 耐孔食性は改善される。このことは, 溶接のままの材料においてフェライトがみかけ上耐孔食性を向上させている現象とは逆の現象であり, フェライト量の大小だけで耐孔食性を判断できないことを示している。溶体化処理による耐孔食性の改善については, 4.2 項で述べたように熱処理により組織が均一化され, かつ溶接残留応力が低減されたためと推定している。

なお, 本実験では Cr または $[\text{Cr} + \text{Mo}]$ 量を一定にした形でフェライト量を変えた試料がないので, フェライトの主効果は不明であるが, 行俊ら⁶⁾も耐孔食性はフェライト量とは関係せず, 成分元素に大きな影響を受けを確認している。このことと筆者らの実験結果がよく対応するものと評価している。

4.6 腐食の形態について

孔食の形態を把握するために, 孔食試験後の孔食部の組織を観察したところ, その形態に共通点は見当らなかった。ただ, 一部ではあるが, 孔食部近傍のフェライト

Fig. 10 Relationship between breakdown potential and corrosion rate for as-welded specimens.

Fig. 11 Relationship between breakdown potential and corrosion rate for solution treated specimens.

Fig. 12 Relationship between chromium equivalent and corrosion rate for the tested specimens. (5% FeCl_3 -1/20 N HCl, 30°C, 24 hr.)

が鋭敏化（選択腐食）していることが観察された。

いっぽう、Fig. 7 から判断すると、若干のフェライ

トを含むオーステナイト組織の孔食は、まずフェライトとオーステナイトの境界より発生することが推定される。この原因として考えられることは次の事項である。

- (1) フェライトーオーステナイト境界において Cr 量が減少し耐孔食性が低下すること。
- (2) フェライトーオーステナイト間で局部電池を形成するための電気化学的な腐食
- (3) フェライトーオーステナイト境界に炭化物が析出し、この近傍の Cr 量が減少し耐食性が低下すること。

これらの事項をさらに明確にするために、EPMA による 3.4 項の測定を行なったが (Fig. 8, 9 参照), この結果次のことが判明した。

- (1) フェライト部はマトリックスにくらべて、Cr 量が多く(3~8%程度)、反面 Ni 量が少ない(4%前後)。
- (2) フェライト-オーステナイトの境界またはその

Fig. 13 Relationship between $\%Cr + 2.5 \times \%Mo$ and corrosion rate of the tested specimens. (5% $FeCl_3$ -1/20 N HCl, 30°C, 24 hr.)

近傍において、Cr が減少している事実は認められない。

こうした事実より、フェライト-オーステナイト境界からまず孔食がスタートする原因を考えると、マトリックスであるオーステナイトと、これと成分の異なるフェライトとの間に電気化学的な腐食が生ずるためと推定される。

従って、孔食はフェライトの近傍のオーステナイト地が腐食され、結果的にフェライトが欠落するような状態で進行していくものと考ええる。このことは Fig. 6 の 312 の腐食部の状況ともよく一致する。しかし、フェライトの析出の仕方やその量によってはこれと異なる場合も推定され、すべての場合にこの仮定が成立するとは断言できない。

なお、今回はフェライトを含まないオーステナイト単相の場合の孔食の機構を検討していないが、これについては溶接熱影響部の検討とともに、次の機会にしたいと考えている。

4.7 溶着金属と素材の孔食性

今回の実験では素材の耐孔食性について検討しなかったが、溶体化処理されたオーステナイトステンレス溶着鋼の耐孔食性は同等の化学成分を有する鋼板に類似すると考えられるので、溶接のままの状態では、共金溶接の溶接部の耐孔食性は素材のそれよりかなり劣ると推定される。

従って、孔食を生ずる環境に使用されるオーステナイ

トステンレス鋼構造物の溶接部に対する配慮としては、次のことが考えられる。

- (1) 溶接後、溶体化処理をする場合は共金溶接
- (2) 溶体化処理をしない場合は、母材成分にかかわらず耐孔食性の良好な溶接材料を選定して行なう一種の異材溶接

しかし、緒言にも述べたように溶接構造物には熱影響部があり、この部分は素材より耐食性が劣る例が多い。したがって溶接部を含んだ構造物の耐孔食性を改善するためには、溶体化処理を施工することが現段階では推奨される方策と考えている。

しかし、この場合にも処理温度が高いこと、急冷しなければならないこと、このため歪の発生する場合があることなど、解決しなければならない問題が山積している。これらの問題をあらかじめ解決したうえで、液体化処理を行なわなければならない。

5. 結 論

12種類のオーステナイトステンレス溶着鋼の耐孔食性を検討するために、貫通電位測定実験および孔食試験などを行ない、得られたデータについて種々の観点より考察した。その結果次の結論を得た。

- (1) 貫通電位の高いものほど、腐食率が少なくなる傾向がある。
- (2) 耐孔食性の向上に寄与する成分因子としては、Cr 当量および $[\%Cr + 2.5 \times \%Mo]$ 量があり、後

者の効果の方が大きく、Mo の添加が有効である。いっぽう、Ni 当量やフェライト量の効果は少ない。

(3) 溶接後、溶体化処理を行なうとほとんどの試料の耐孔食性は向上する。この傾向はとくに含 Mo 鋼にいちじるしい。

(4) フェライトを若干含む一般的なオーステナイトステンレス溶着鋼の孔食は、この二相の境界より発生する。これは両者の組織成分が異なることにより、この境界に局部電池が生ずるため発生するガルバニックコロージョンの形態をとるためである。

こうした結論を得たが、4 項に述べたように今後、オ

ーステナイト単相の場合の孔食の発生機構、溶接熱影響部の耐孔食性の評価などについても検討する必要があると考える。

参考文献

- 1) たとえば森田、大山：石油誌，13 (7) 506 (1970)
- 2) 日本学術振興会編：“金属防蝕技術便覧” 633 (1972)，日刊工業新聞社
- 3) 安保、野口、林：金属材料，13 (11) 74 (1973)
- 4) 梅野：防蝕技術，18 (6) 241 (1969)
- 5) 井上、川内、須永：鉄と鋼，59 (11) 312 (1973)
- 6) 行俊他：住友金属，25 (1) 51 (1973)

日本鉄鋼協会第38回西山記念技術講座案内

テーマ 日本鉄鋼業の将来

I 期 日 昭和51年3月11日(木)，12日(金)

虎ノ門発明会館ホール(港区芝西久保舟町17 TEL 03-502-0511)

地下鉄銀座線「虎ノ門」下車約5分，虎ノ門病院，共済会館を通り，

日本鉄業に突当たった左角地下鉄・千代田線，日比谷線「霞が関」下車約10分

II 演題ならびに講師

第一日 1) 9:30~11:30 日本の産業構造の将来

日本興業銀行産業調査部長 海野 武

2) 12:30~14:30 製練技術の将来像

川崎製鉄(株)専務取締役技術研究所長 三本木 貢 治

3) 14:45~16:45 塑性加工の未来像

住友金属工業(株)技師長 岡本 豊彦

第二日 4) 10:00~12:00 鉄鋼材料技術の将来像

日本鋼管(株)取締役技術研究所長 堀川 一男

5) 13:00~15:00 日本鉄鋼業の将来とその課題

新日本製鉄(株)調査部長 河野 力

III 聴講料無料(事前の申込みは必要ありません)

IV テキスト代 3,000円

V 問合せ先 日本鉄鋼協会編集課 〒100 千代田区大手町1-9-4 TEL 03-279-6021