

溶接部耐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼 JFE445NT, JFE443MT

Ferritic Stainless Steel JFE445NT and JFE443MT with Excellent Weld Corrosion Resistance

石井 知洋 ISHII Tomohiro JFE スチール スチール研究所 ステンレス鋼・鉄粉研究部 主任研究員 (課長)
杉原 玲子 SUGIHARA Reiko JFE スチール スチール研究所 ステンレス鋼・鉄粉研究部長 (理事)
小堀 克浩 KOBORI Katsuhiko JFE スチール 東日本製鉄所 (千葉地区) 商品技術部 ステンレス室 主任部員 (副部長)

要旨

ステンレス鋼はその優れた耐食性から厳しい腐食環境で使用されることが多く、溶接によるわずかな耐食性低下が問題となる場合がある。本研究では、溶接部の鋭敏化、および溶接隙間における腐食におよぼす添加元素の影響を検討し、鋭敏化抑制には鋼に含まれる C+N の増加に応じて、Nb+1.28Ti の値を増加させることが効果的であることを見出した。さらに、溶接隙間の耐食性には Cr よりも Mo の影響が顕著であり、0.5Mo の添加により腐食深さが改善することを明らかにした。これらの知見をもとに溶接部耐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼 JFE445NT, JFE443MT を開発した。これらの新鋼種は、幅広い用途に使用が可能な汎用的なフェライト系ステンレス鋼である。

Abstract:

Stainless steel is often used in severe corrosive environments thanks to its excellent corrosion resistance. However, a slight decrease in corrosion resistance by welding may become a problem. In this study, effects of additive elements on the sensitization of the weld zone and corrosion in the weld crevice were investigated. It was found that increasing the value of Nb+1.28Ti in proportion to the increase of C+N contained in the steel was effective for the sensitization control. In addition, it was clarified that the effect of Mo was more remarkable than Cr for the corrosion resistance of the weld crevice, and that the corrosion depth was decreased by the addition of 0.5 Mo. Based on the above knowledge, ferritic stainless steel JFE445NT and JFE443MT which are general-purpose ferritic stainless steels that can be used in a wide range of applications and have excellent weld corrosion resistance were developed.

1. はじめに

ステンレス鋼は優れた耐食性を有する鉄鋼材料であり、その特性から厳しい腐食環境となる用途に使用されることが多い。一方で、溶接によりその環境に必要な耐食性が低下し、激しい腐食損傷を起こす場合があることが従来から知られている¹⁾。フェライト系ステンレス鋼の溶接による耐食性の低下には大きく二つの原因がある。一つは、溶接の熱影響により Cr の炭窒化物が析出し、母材の Cr が局所的に減少して腐食の起点となることで耐食性が低下する現象である²⁾。この現象は一般に鋭敏化と呼ばれている。もう一つは、溶接によってステンレス鋼の表面が酸化し、テンパーカラーが形成され、表層の固溶 Cr 量が減少して耐食性が低下する現象である³⁾。

このような溶接部の耐食性低下に対し注意が必要となる

厳しい腐食環境の一つに、電気温水器の貯湯缶体がある。この用途には古くは SUS316 (18Cr-10Ni-2Mo) が使用されたが、応力腐食割れの問題から、早い段階で SUS444 (19Cr-2Mo) の適用が進んできた。その後、省資源化による材料コストの低減の観点から、Mo 添加を低減した SUS445J1 相当のフェライト系ステンレス鋼への切り替えが進んでいる。JFE スチールでも、溶接時のテンパーカラーの耐食性を高めた温水器缶体用・省 Mo ステンレス鋼 JFE445M (22.5Cr-1Mo-0.3Nb) を開発⁴⁾ し、温水器メーカーへの提供を続けてきた。

今回、さらに溶接部の鋭敏化におよぼす添加元素の影響、および溶接隙間における腐食におよぼす Cr, Mo の影響について詳細に検討を行い、溶接部の耐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼 JFE445NT (22.5Cr-1Mo-Ti,Nb), JFE443MT (21Cr-0.5Mo-Ti,Nb) を開発した。これらの新鋼種は当初、電気温水器の貯湯缶体用として開発したが、汎用性の高い成分設計となっているため幅広い用途への適用

が可能である。本報では、これら新鋼種の開発にあたって得られた知見を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に用いた供試材の化学成分を表1に示す。これらの化学成分の小型鋼塊を実験室で真空溶製し、加熱温度1200℃の熱間圧延、1050℃、60sの熱延板焼鈍、冷間圧延、960℃、60sの冷延板焼鈍を経て、板厚0.8mmの冷延板を作製し、各種試験に供した。

2.2 溶接条件

2.2.1 ビードオン溶接

供試材として作製した冷延板から60×200mmの試験片を採取した。試験片をアセトン脱脂したのち、試験片幅中央の長手方向にTIGのビードオン溶接により溶接ビードを形成した。溶接速度は60cm/min、溶接電流は90Aとした。シールドガスには100%Arをベースとして、窒素を0~2%混合したガスを用いた。シールドガス流量は15L/minとした。

2.2.2 突合せ溶接

供試材として作製した冷延板および市販のSUS316Lからそれぞれ30×200mmの試験片を採取し、アセトン脱脂したのち、供試材とSUS316Lを突き合わせて60×200mmの試験片となるようにTIGにより突合せ溶接した。開先はI開先とした。溶接速度は60cm/min、溶接電流は90Aとした。シールドガスは98%Ar-2%N₂とした。ガス流量は15L/minとした。

2.2.3 重ね隅肉溶接

供試材から60×200mmおよび20×200mmの試験片を採取し、60×200mmの試験片の幅中央に溶接ビードが来るように20×200mmの試験片を重ね、TIGで重ね隅肉溶接した。溶接速度は60cm/min、溶接電流は90~110A、シールドガスは100%Ar、ガス流量は15L/minとした。

2.3 電気化学測定

2.3.1 電気化学的再活性化率測定

ビードオン溶接した供試材から、溶接ビードが中央になるように20×20mmの試験片を採取した。試験片の溶接トーチ側の面を評価面として、表面が平らになるまで研磨した。表面仕上げはエメリー研磨紙を用いて#600研磨仕上げとした。

表1 供試材の化学成分 (mass%)

Table 1 Chemical composition of samples (mass%)

C	Cr	Mo	Ti	Nb	N
0.003 ~0.011	18.0 ~23.1	0.0 ~2.0	0.00 ~0.44	0.00 ~0.51	0.006 ~0.018

研磨後、導電用のステンレスワイヤをスポット溶接し、溶接ビードである4×10mmの評価面を残してシリコンシーラントで被覆した。

その後、30℃の0.5mol/L硫酸-0.01mol/Lチオシアン酸カリウム溶液中で、自然浸漬電位に5min保持した後、挿引速度100mV/minで150mV(vs. SCE)まで貴側に電位を挿引し、ただちに卑側に電位を挿引した。往路と復路の活性溶解電流の比の百分率を再活性化率とした。

2.3.2 孔食電位測定、保護電位測定

重ね隅肉溶接した供試材から、試験片の半分15×20mmの範囲が溶接隙間形状となるように30×20mmの試験片を採取し、隙間形状となっていない端に導電用のステンレスワイヤをスポット溶接し、ステンレスワイヤを含む端5mmについてシリコンシーラントで表裏、端面を被覆した。また、溶接していない供試材から30×20mmの試験片を採取し、導電用のステンレスワイヤをスポット溶接し端5mmをシリコンシーラントで被覆した。

このように作製した試験片を用いて、30℃の3.5%NaCl溶液中で自然浸漬電位で10min保持したのち、100mV/minで電流が1mAとなるまで貴側に電位を挿引し、電流が1mAに到達後、ただちに卑側に100mV/minで電位を挿引した。往路で100μAとなった電位を孔食電位、復路で100μAとなった電位を保護電位とした。

2.3.3 アノード分極測定

溶接していない供試材から20×20mmの試験片を採取し、エメリー研磨紙で#600研磨仕上げとした。導電用のステンレスワイヤをスポット溶接し、アセトン脱脂後、測定面10×10mmを残してシリコンシーラントで被覆した。その後、硫酸でpHを0.5に調整した1mol/LのNaCl溶液中で、-700mV(vs. SSE)で10min保持した後、自然浸漬電位から1.2Vまで50mV/minで電位を挿引して分極曲線を測定した。

2.4 サイクル腐食試験

2.4.1 溶接部のサイクル腐食試験

ビードオン溶接および突合せ溶接した供試材から、溶接ビードが幅中央縦方向となるように60×80mmの試験片を採取した。溶接トーチ側の面に対して、表面が平らになるまでビードを研磨し、エメリー研磨紙を用いて#600研磨仕上げとした。その後、アセトン脱脂を行い、端面および裏面をシールテープで被覆し、サイクル腐食試験に供した。サイクル条件は、塩水噴霧(5%NaCl, 35℃)2h、乾燥(60℃, R.H.: 30%)4h、湿潤(50℃, R.H.: 95%以上)2hを1サイクルとし、15サイクル試験した。

2.4.2 溶接隙間形状のサイクル腐食試験

重ね隅肉溶接した試験片から溶接ビードが幅中央となるように60×80mmの試験片を採取し、アセトン脱脂後に、2.4.1と同条件のサイクル腐食試験に供した。試験サイクル

数は30サイクルとした。サイクル腐食試験後に試験片の溶接隙間を解体し、隙間内部の錆を10%硝酸を用いて除錆した。隙間内部の腐食について、光学顕微鏡を用いて焦点深度法により腐食深さを測定し、値が大きいものから10点の平均を平均腐食深さとした。

2.5 溶接ビードの成分分析

溶接した供試材から溶接ビードを切り出し、グラインダーを用いてHAZおよび表面スケールを削り落とした。得られた溶融部を圧延、粉碎し、化学成分を湿式分析で分析した。

3. 実験結果および考察

3.1 溶接部の鋭敏化におよぼす添加元素の影響

3.1.1 溶接部の鋭敏化におよぼす溶接条件の影響

温水器缶体用ステンレス鋼の従来材であるJFE445MはSUS316Lとの突合せ溶接によっても鋭敏化せず、耐食性低下は起こらない。そこで、鋭敏化の評価にあたって、鋭敏化が発生する溶接条件を見極めるため、溶接のシールドガスに窒素を混合して鋭敏化挙動に及ぼす影響を検討した。

ビードオン溶接における溶接溶融部の成分におよぼすシールドガスのN量の影響を図1に示す。シールドガスの窒素量が0%から2.0%へ増加するのにもなって溶接部のN量は0.008%から0.039%へ増加し、Nb/(C+N)は19.9から6.3へ低下した。

図2にJFE445MとSUS316Lの突合せ溶接における溶接溶融部の成分におよぼすシールドガスのN量の影響を示す。SUS316Lの溶け込み比率は39~50%であり、その分、ビードオン溶接と比較して溶接ビードに含まれるC量、N量が増加し、Nb/(C+N)が低下した。

これらの溶接試験片について溶接ビードを研磨して平らにしたのち、15サイクルのサイクル腐食試験を行った。溶

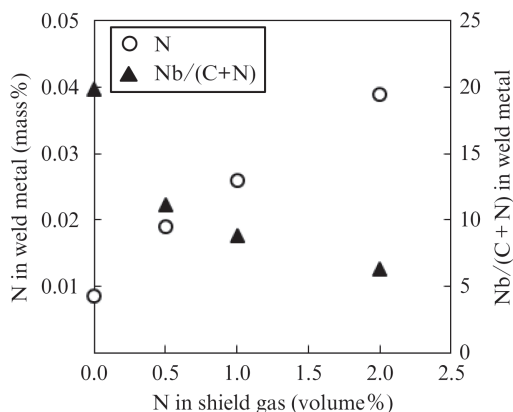


図1 JFE445Mのビードオン溶接における溶接溶融部の成分におよぼすシールドガスのN量の影響

Fig. 1 Effect of N content of shield gas on composition of weld metal in bead-on-plate welding of JFE445M

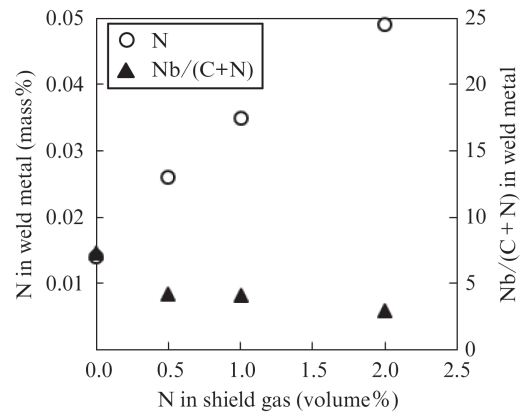


図2 JFE445MとSUS316Lの突合せ溶接における溶接溶融部の成分におよぼすシールドガスのN量の影響

Fig. 2 Effect of N content of shield gas on composition of weld metal in butt welding of JFE445M and SUS316L

表2 窒素を混合したシールドガスによる溶接を行った溶接ビードのサイクル腐食試験による腐食の有無

Table 2 Existence of corrosion by cyclic corrosion test of weld bead welded with nitrogen mixed shield gas

	N in shield gas			
	0%	0.5%	1.0%	2.0%
Bead on plate	○	○	○	×
Butt welding	○	○	×	×

CCT 15cycles, ○ : No corrosion, × : Corrosion

接ビードからの腐食の有無を表2に示す。

ビードオン溶接では、シールドガスの窒素量が2.0%で溶接部が鋭敏化し、腐食が発生した。窒素量1.0%の溶接ビードのNb/(C+N)は8.8であり、2.0%ではNb/(C+N)が6.3であるため、ビードオン溶接ではNb/(C+N)が8以下で鋭敏化が発生する可能性があるかと判断される。

一方で、SUS316Lとの突合せ溶接では、シールドガスの窒素量が1.0%、2.0%で腐食が発生した。腐食が発生しなかったシールドガス窒素量0.5%では溶接ビードのNb/(C+N)は4.2であり、腐食の発生したシールドガス窒素量1.0%ではNb/(C+N)は4.1であった。鋭敏化が発生する閾値がビードオン溶接よりも低い結果となったが、これはSUS316Lとの溶接では溶接ビードがオーステナイト相とフェライト相の2相となり、オーステナイト相に炭素、窒素が固溶するためである。

以上のとおり、ビードオン溶接、突合せ溶接のいずれもシールドガスに窒素を2.0%混合した条件で鋭敏化が発生した。そこで、以降の溶接部の鋭敏化試験ではシールドガスに2.0%の窒素を混合したArガスを用いて鋭敏化を評価した。

3.1.2 溶接部鋭敏化におよぼすスタビライズ元素の影響

スタビライズ元素であるTi、Nbは溶接部の鋭敏化を抑制

する作用があることが知られている。その影響を定量的に評価するため、Ti, Nbの含有量を変化させた供試材に、ビードオン溶接した試験片を用いて電気化学的再活性化率を測定した。

測定した分極曲線の一部を図3に示す。本実験に用いたステンレス鋼は高耐食性であるため、復路ではカソード電流が測定された後に活性溶解のピーク(B)をわずかに示した。往路で測定した活性溶解の最大値(A)に対して、復路で測定された活性溶解の最大値(B)の比 $B/A \times 100$ を再活性化率とした。

図4にシールドガスに2.0%の窒素を混合して溶接した溶接ビードの電気化学的再活性化率におよぼすスタビライズ元素の影響を示す。回帰分析の結果、再活性化率の対数と $Nb + 1.28Ti$ に良好な相関関係が認められた。溶接ビードの再活性化率が $Nb + 1.28Ti$ に比例したことから、この比率に

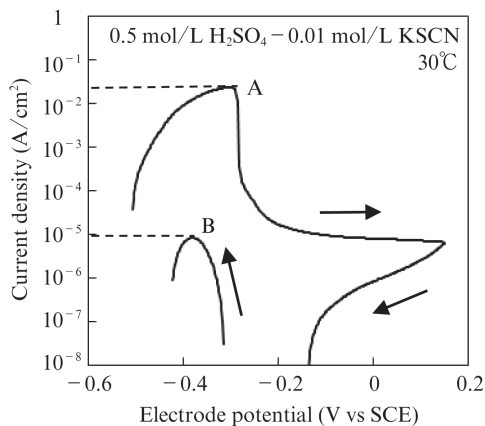


図3 電気化学的再活性化率測定の方極曲線

Fig. 3 Polarization curve of electrochemical potentiokinetic reactivation measurement

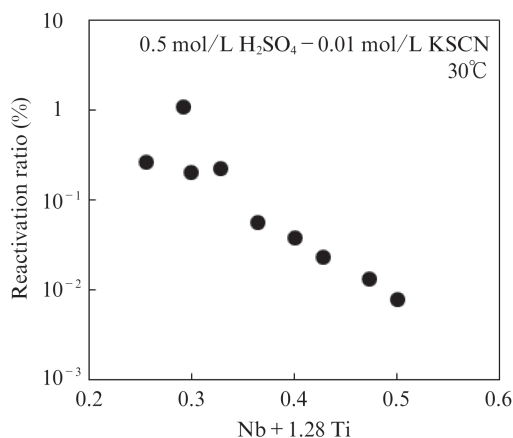


図4 溶接ビードの電気化学的再活性化率におよぼすスタビライズ元素の影響

Fig. 4 Effect of stabilizing element on electrochemical potentiokinetic reactivation of weld bead

沿ってNb, Tiの添加量を調整することで、溶接部の鋭敏化挙動を制御できることが示唆された。

3.1.3 溶接部鋭敏化におよぼすC, Nの影響

適切なTi, Nbの添加量を検討するため、C, N, Ti, Nbを変化させた供試材でSUS316Lと突き合わせ溶接し、溶接ビードの鋭敏化の有無を15サイクルのサイクル腐食試験による腐食の有無によって評価した。図5に結果を示す。鋼中のC+Nの増加にともない、溶接部の鋭敏化抑制のためにより多くのスタビライズ元素が必要となった。図中に $Nb + 1.28Ti = 6.2(C + N) + 0.37$ の式で表される実線を示した。この線よりスタビライズ元素が多い領域では、溶接ビードから腐食が発生せずに、良好な耐鋭敏化挙動を示した。したがって、 $Nb + 1.28Ti$ を鋼中のC+Nに比例して適切な添加量に制御することで良好な耐鋭敏化特性を有するステンレス鋼が得られると考えられる。

この結果に基づき、開発鋼のJFE445NT, JFE443MTは、C, N, Nb, Tiの添加量を調整することにより、溶接部の鋭敏化が起こりにくい成分設計とした。

3.2 溶接隙間腐食におよぼすCr, Moの影響

3.2.1 溶接隙間における腐食の発生と再不動態化におよぼすCr, Moの影響

溶接によって形成された隙間形状は、溶接テンパーカラーの影響で腐食が発生しやすくなるため、実際の使用において問題となる場合が多い。そこで、溶接隙間形状における腐食の発生と再不動態化を検討するため、CrとMoを変化させた供試材について、平板の試験片と溶接隙間形状の試験片を作製し、孔食電位と保護電位を測定した。

測定した分極曲線の一部を図6に示す。平板、溶接隙間のいずれの試験片も孔食電位、保護電位測定で適切な分極曲線が測定できた。溶接隙間試験片は平板試験片と比較し

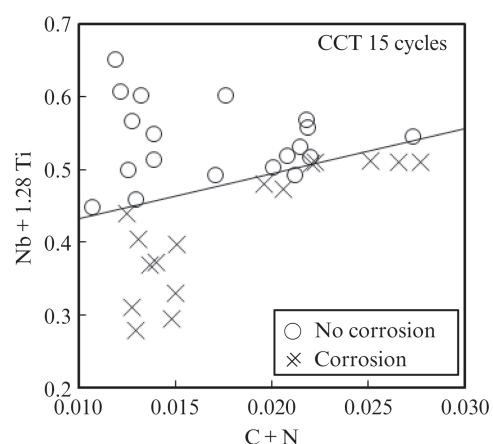


図5 SUS316Lとの突き合わせ溶接における鋭敏化におよぼすC, NおよびNb, Tiの影響

Fig. 5 Effect of C, N, Nb and Ti on sensitization of butt welding with SUS316L

て、孔食発生後の電流上昇および卑側への電位挿引時の電流低下が緩やかだった。これは、隙間形状によって溶質の移動が抑制されたためと考えられる。

平板試験片、溶接隙間試験片の孔食電位を図7に示す。平板試験片、溶接隙間試験片のいずれも孔食電位は孔食指数Cr+3.3Moに比例した。孔食電位のCr+3.3Moに対する傾きは38 mVであり、溶接隙間試験片と平板試験片の孔食電位の差は平均163 mVであった。

保護電位の測定結果を図8に示す。保護電位も孔食電位と同様に、平板試験片、溶接隙間試験片のいずれもCr+3.3Moに比例し、比例係数は40 mVであった。平板試験片と溶接隙間試験片の差は平均126 mVであった。

平板試験片と溶接隙間試験片の保護電位の差は孔食電位の差よりも小さい。したがって、溶接隙間形状の解消によって上昇する電位は保護電位のほうが孔食電位よりも小さくなる。保護電位の差126 mVをCr+3.3Moに対する傾き

40 mVで除すと3.2となる。すなわち、Cr, Moの含有量を孔食指数Cr+3.3Moに換算して3.2低下させても、溶接隙間形状から平板形状へ変更することで保護電位が同等となり、腐食の発生と再不動態化において同等の耐食性が得られることが示唆される。

3.2.2 溶接隙間における腐食の進展におよぼすCr, Moの影響

溶接隙間における腐食の進展挙動を評価するため、重ね隅肉溶接した試験片を用いてサイクル腐食試験を行った。

図9に隙間腐食の腐食深さにおよぼすCrの影響を示す。18Crの腐食深さが165 μmであったのに対して、22Crの腐食深さが151 μmであり、この腐食試験においては腐食深さにおよぼすCrの影響は軽微であった。

図10に隙間腐食の腐食深さにおよぼすMoの影響を示す。Crは19%~23%であるが、Cr量が変化してもMoの増加にともなって同一線上で腐食深さが減少しており、腐食深さの

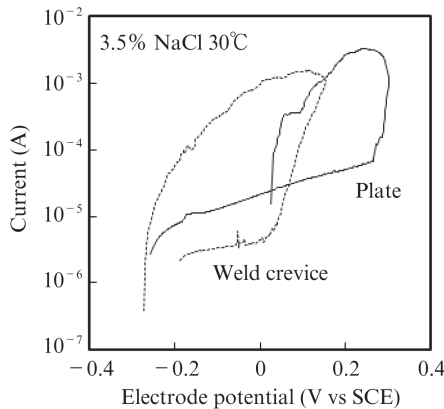


図6 平板試験片および溶接隙間試験片の保護電位測定の方極曲線

Fig. 6 Polarization curve of protection potential of plate and weld crevice specimen

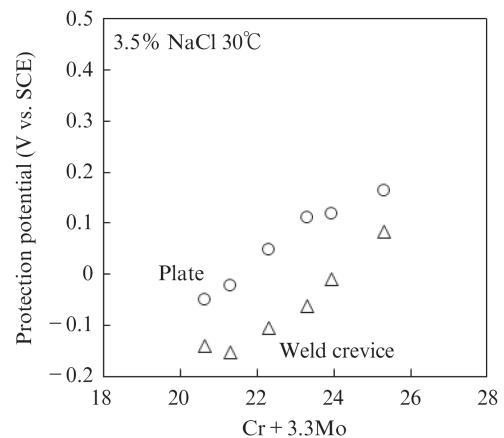


図8 平板試験片および溶接隙間試験片の保護電位に及ぼすCr, Moの影響

Fig. 8 Effect of Cr and Mo on protection potential of plate and weld crevice specimen

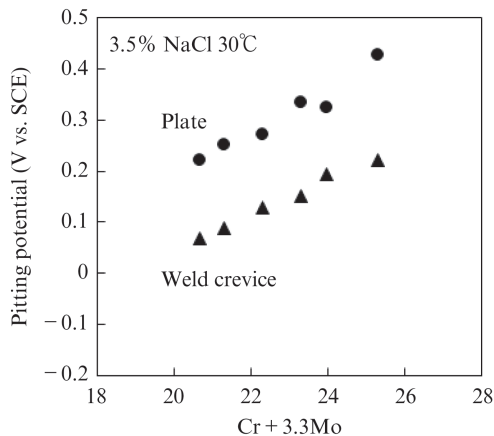


図7 平板試験片および溶接隙間試験片の孔食電位に及ぼすCr, Moの影響

Fig. 7 Effect of Cr and Mo on pitting potential of plate and weld crevice specimen

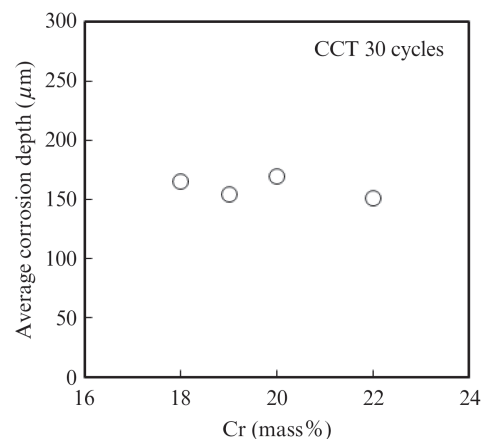


図9 隙間腐食の腐食深さに及ぼすCrの影響

Fig. 9 Effect of Cr on corrosion depth of crevice specimen

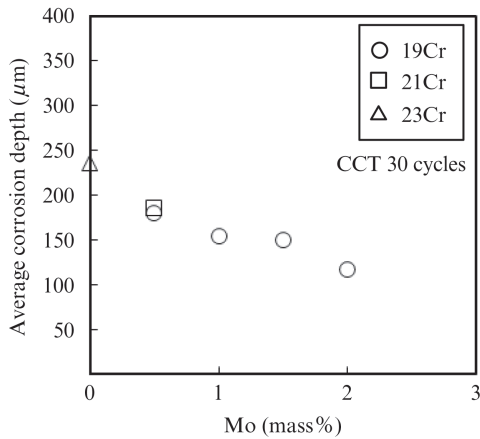


図 10 隙間腐食の腐食深さに及ぼす Mo の影響

Fig. 10 Effect of Mo on corrosion depth of crevice specimen

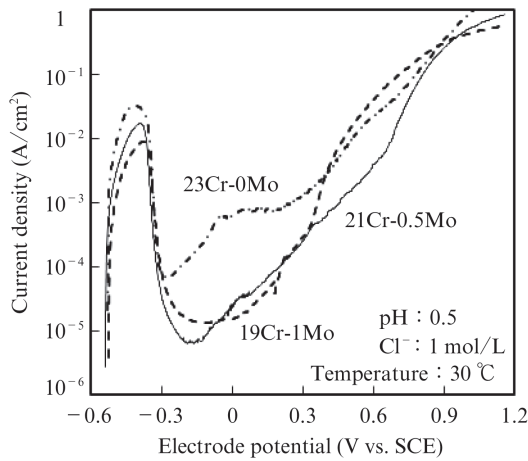


図 11 低 pH 高 Cl⁻環境における分極曲線におよぼす Cr, Mo の影響

Fig. 11 Effect of Cr and Mo on polarization curve in low pH and high Cl⁻ environment

変化に対して Mo の影響が支配的であった。0 Mo の腐食深さは 236 μm であったのに対して、0.5 Mo では 180 μm であり、0.5 Mo の添加であっても腐食深さの減少に有意な効果が認められた。

図 11 に低 pH 高 Cl 環境における分極曲線におよぼす Cr, Mo の影響を示す。0 Mo では十分な不動態化が起こらず不動態維持電流が高いが、0.5 Mo の添加により不動態維持電流が低下し、不動態化領域が出現した。隙間腐食環境は低 pH 高 Cl⁻であり、Mo 添加によるこのような分極曲線の変化が腐食の進展挙動に影響し、腐食深さを減少させたと考えられる。

4. 開発鋼の溶接部耐食性

以上の結果を踏まえて、溶接部の耐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼 JFE445NT (22.5Cr-1Mo-Ti,Nb),

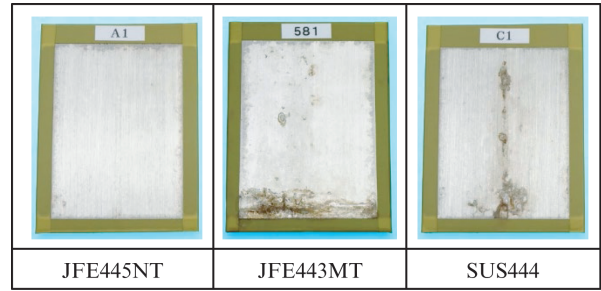


図 12 JFE445NT, JFE443MT, SUS444 と SUS316L との突合せ溶接部の鋭敏化挙動の比較 (CCT 15 サイクル)

Fig. 12 Comparison of sensitization behavior of butt weld between SUS316L and JFE445NT, JFE443MT, SUS444. CCT 15 cycles

JFE443MT (21Cr-0.5Mo-Ti,Nb) を開発した。

図 12 に示すとおり、開発鋼である JFE445NT, JFE443MT は SUS316L など低 C のオーステナイト系ステンレス鋼との突合せ溶接において良好な耐食性を示す。また、SUS304 などの一般のオーステナイト系ステンレス鋼に対しても、溶接ワイヤに YS316L を使用することで良好な耐食性の溶接ビードを得ることができる。

5. おわりに

溶接部の鋭敏化挙動、および溶接隙間形状の腐食挙動におよぼす添加元素の影響について詳細に検討し、溶接部の耐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼 JFE445NT, JFE443MT を開発した。これら新鋼種の開発過程において、以下の知見を得た。

- (1) 溶接部の再活性化率の対数は Nb+1.28Ti に比例し、Nb+1.28Ti の増加にもなって溶接部の鋭敏化による耐食性低下が軽減した。
- (2) 鋼に含有される C, N の増加にもなって、溶接部の鋭敏化を抑止するために必要な Nb, Ti の添加量が増加した。添加元素が Nb+1.28Ti ≥ 6.2 (C+N) + 0.37 の式を満たす場合は溶接部の鋭敏化は発生しなかった。
- (3) 溶接隙間形状と平板形状のいずれも孔食電位、保護電位は孔食指数 Cr+3.3Mo に比例した。溶接隙間試験片に対して平板試験片では孔食指数を 3.2 低下させても孔食電位、保護電位を同等以上とすることができる。
- (4) 隙間腐食の腐食深さに対して、Cr の影響は軽微であった。一方で、Mo の影響は大きく、0.5Mo の添加により、隙間腐食の腐食深さが減少した。
- (5) 開発鋼である JFE445NT, JFE443MT は SUS316L との突合せ溶接において良好な耐食性を示し、幅広い用途への適用が可能な汎用的なステンレス鋼となっている。

参考文献

- 1) 大西正次. 鋼材の溶接部の耐食性について. 防蝕技術. 1964, vol. 13, p. 289-295.
- 2) 松島巖. 溶接部の腐食 (III). 溶接学会誌. 1992, vol. 61, p. 144-152.
- 3) 河野崇史, 石井知洋, 梶山浩志, 木村光男, 伏見公志. ステンレス鋼の溶接ヒートテント部の局所電気化学挙動. 材料と環境. 2015, vol. 64, p. 552-557.
- 4) 福田國夫, 石川伸, 笠茂利宏. 温水器缶体用・省 Mo 型ステンレス鋼 JFE445M. JFE 技報. 2008, no. 20, p. 53-59.



石井 知洋



杉原 玲子



小堀 克浩