

温水缶体用フェライト系ステンレス鋼・NSS445M2の耐食性評価

野々村 明廣・足立 俊郎・原田 和加大

日新製鋼株式会社
日新製鋼技報 No.90 別冊
平成21年12月

器のように構造が複雑で溶接部位の多い缶体にはオーステナイト系ステンレス鋼が、加工が比較的緩やかな電気温水器やエコキュートの缶体にはフェライト系ステンレス鋼が使用されている。オーステナイト系ステンレス鋼は加工性や溶接性に優れる反面、応力腐食割れの問題がある。一方、フェライト系ステンレス鋼では応力腐食割れの問題はないが、溶接による耐食性の低下がオーステナイト系ステンレス鋼に比べて大きく、溶接隙間部からの漏水が問題になることがある。

温水器缶体としてのフェライト系ステンレス鋼に対しては、①溶接による耐食性低下が小さいこと、②ロール成形性および③溶接性に優れることが要求される。①は温水器の耐久性上重要であり、②および③は製品の生産性に直接関連するもので、軟質で溶接での溶込みのよい素材が望まれる。

3. 開発の背景

一般的に温水器缶体は鏡板と胴を溶接接合により組立てる一体型となっている。温水器缶体では溶接隙間部の耐食性が要求されるが、溶接部における隙間腐食の発生要因として次の3つの因子が挙げられる。

- 1) 環境側因子：Cl⁻（上水上限値は200ppm）、酸化剤（OCl⁻, Cu²⁺）、溶存酸素、温度（80～90℃）
- 2) 材料側因子：溶接部の耐食性
- 3) 構造側因子：隙間形状（間隔）、隙間深さ

このうち、材料側因子である溶接部の耐食性からみた隙間腐食の発生要因について図1に示す。缶体の胴と鏡の接合部は缶体外面から溶接され、缶体内部（Arバックガスシール側）に溶接隙間が形成される構造である。

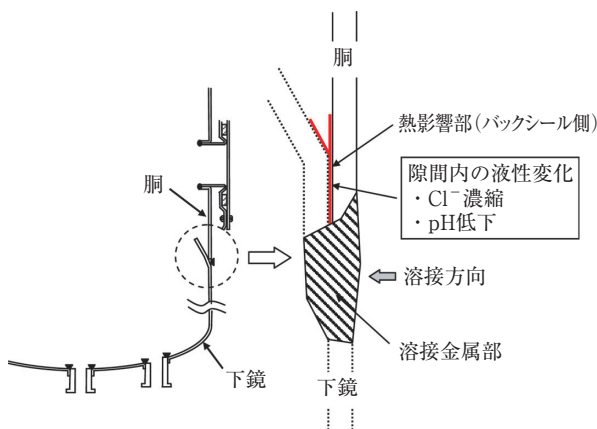


図1 下鏡板と胴の溶接隙間部における隙間腐食の発生要因
Fig.1 Schematic illustration of hot water tank and factors of crevice corrosion at TIG welded joints.

クガスシール側）に溶接隙間が形成される構造である。溶接の加熱により酸化スケールが生じるとステンレス鋼の耐食性は素材に比べて低下しやすい。特に缶体の鏡と胴の溶接隙間部はCl⁻の濃縮とpHの低下が生じやすく、隙間腐食の発生条件が形成される⁴⁾。隙間腐食の発生と成長は、溶接熱影響部と溶接金属部の耐食性に依存する。したがって、Arバックガスシール側の耐食性を改善することが、耐隙間腐食性を改善する上で重要となる。

4. 供試材と試験片

溶接部耐食性に及ぼす合金元素の影響を確認するため、Ti、Al量を変えた18Cr-2Mo-Nb系鋼と22Cr-1Mo-Nb系鋼をラボ溶製した。30kgで真空溶解したのち、熱間圧延-冷間圧延-再結晶焼鈍-酸洗により0.8mmの冷延板を作成した。

また、開発材のNSS445M2の評価では比較材として市販のSUS444を用いた。表1に化学成分分析値を示す。板厚は0.8mmである。試験片の表面状態は受入ままとした。

表1 供試材の化学成分 (mass%)

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%)

鋼種	C	Si	Cr	Mo	N	Ti	Nb	Al
実験室溶製材	0.004	0.1	17	0.9	0.004	0	0.2	0
	~	~	~	~	~	~	~	~
	0.010	0.4	24	2.4	0.010	0.5	0.4	0.05
開発材	0.007	0.2	22	1.0	0.014	0.2	0.2	0.06

図2にラボ試験に用いた試験片形状を示す。a) 素材試験片は冷延焼鈍酸洗板から幅29mm×長さ31mmに切り出したものを用い、腐食発生電位測定面が10mm×10mmになるようにシリコン樹脂で被覆した。b) TIG溶接試験片は冷延焼鈍酸洗板にTIGなめづけ溶接を施し幅15mm×長さ30mmに切り出したものを用いた。溶接時はArバックガスシールは施さず溶接スケール生成の多いものを作成した。c) 溶接隙間試験片は、幅29mm×長さ31mmと幅14mm×長さ16mmの冷延焼鈍板をスポット溶接にて重ね合わせたものを用いた。また、d) TIG溶接隙間部として、温水器缶体で施工される胴/下鏡の溶接隙間部をシミュレートした形状として、冷延焼鈍酸洗板を2枚重ねにしTIG溶接（Arバックガスシール無）により溶接隙間を形成させたものも用いた。試験片寸法は幅15mm×長さ30mmとした。

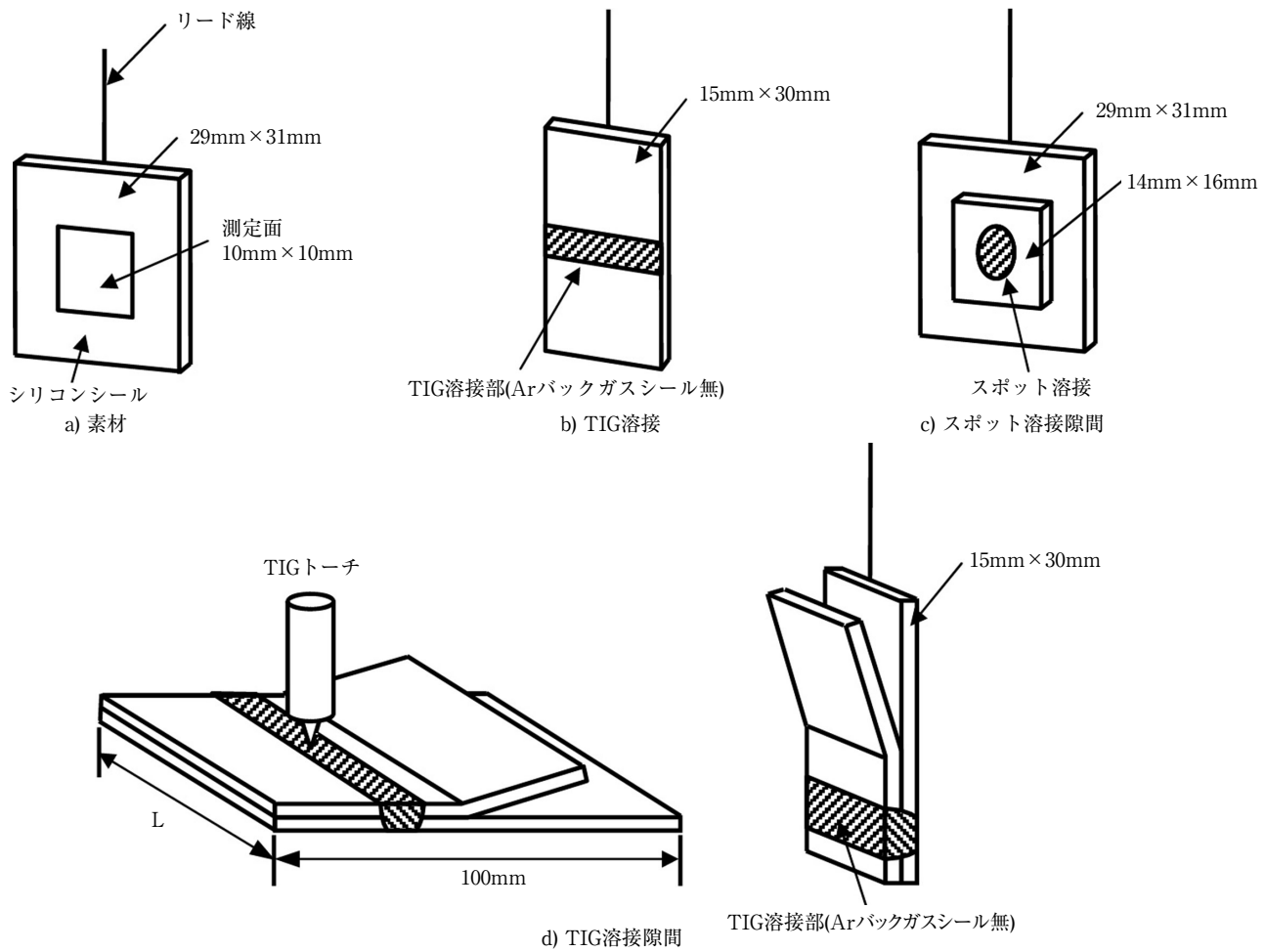


図2 ラボ試験に用いた試験片形状

Fig. 2 Specimens for the evaluation of pitting corrosion resistance and crevice corrosion resistance of labo-melts stainless steels.

5. 試験方法

5.1 浸せき試験

図3に浸せき試験方法を示す。試験液は上水に1000ppmCl⁻および酸化剤として10ppmCu²⁺ (CuCl₂·2H₂Oで調整)を添加した水溶液を用いた。浸せき試験では酸化剤の選定が腐食促進のポイントとなる。エコキュートではヒートポンプと缶体間の配管や熱交換器に銅が用いられており、これら銅の部材から微量ではあるがCu²⁺が溶出している。Cu²⁺はステンレス鋼の腐食に対して酸化剤として作用するため、エコキュート缶体材料評価の浸せき試験への適用は実機環境と対応している。試験温度は80℃とし、試験期間は30日である。試験後の最大侵食深さを測定し、溶接部耐食性に及ぼす合金元素の影響を確認した。

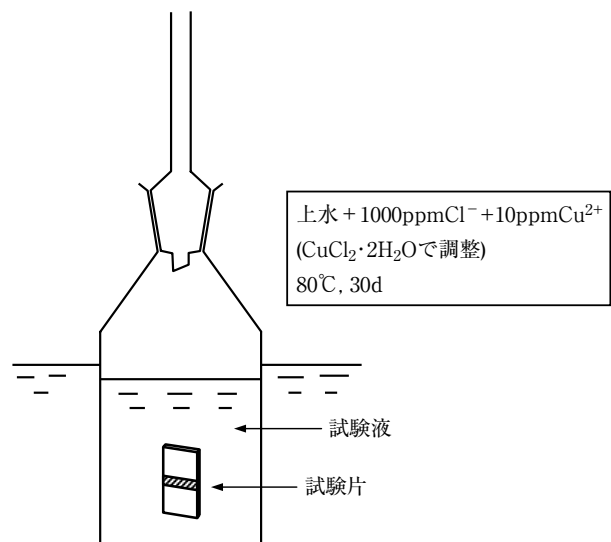


図3 浸せき試験方法

Fig. 3 Schematic illustration of immersion test.

5.2 定電位試験法による腐食発生電位測定

腐食発生の優劣を評価する指標として腐食発生電位がある。環境の酸化力に対応する自然電位より腐食発生電位が低い場合は腐食が発生し、高いと腐食は発生しない。一般に、腐食発生電位の測定には動電位法 (JIS G 0577) が用いられているが、動電位法は電位を一定速度で掃引し、その時の電流挙動で腐食発生電位を求める方法である。動電位法は鋼種間比較には適しているが、腐食発生電位が電位掃引速度の影響を受けるため、実使用環境における適用可否の判断には適さない。

そこで腐食発生電位の測定には定電位法を用いた。図4に定電位試験方法を示す。定電位法では任意の設定電位に長時間保持して腐食電流の変化と孔食の有無を評価するため、測定条件の影響を受けない定常状態での孔食発生の電位に近いデータが得られる。また、腐食電流をモニターすることで保持時間内での再不動態化挙動を把握できることから実環境への適用性検討に適する。本測定では電位間隔を50mVとし、設定電位に48時間保持した。試験液は上水とNaCl試薬で調製したCl⁻濃度10~1000ppmの水溶液を用いた。試験温度は温水器環境を想定して80℃とした。試験液は常時Arガスを吹き込み脱気した。

5.3 Pt補助カソードを用いた浸せき試験

一般の浸せき試験は、腐食液に単板の試験片を浸せきして試験前後の重量変化から腐食度を求める手法である。単板の浸せき試験に対し、試験片に電位的に貴な金属をカソードとしてカップリングした浸せき試験の特徴は、①カソードにPtを用いると、Ptは酸素の還元反応が大きいことから適度に腐食を加速する、②アノードの試験片とカソードのPtの両者間に流れる電流を測定することにより、腐食の成長状況を把握することができ、

Cu²⁺、溶存酸素、残留塩素を含む実環境をモニターできる。したがって、温水中におけるステンレス鋼の評価試験に適している^{4,5)}。そこで、溶接試験片とPtをカップリングさせ、その時に流れる電流や電位の変化および腐食状態から溶接部の腐食の成長性を検討した。図5に試験方法を示す。カソードには40mm×60mmのPtめっきTi板を用いた。試験液は上水とNaCl試薬で調製したCl⁻濃度200ppmの水溶液である。試験温度は80℃とし、試験中は常時空気を吹き込んだ。試験期間は14日である。

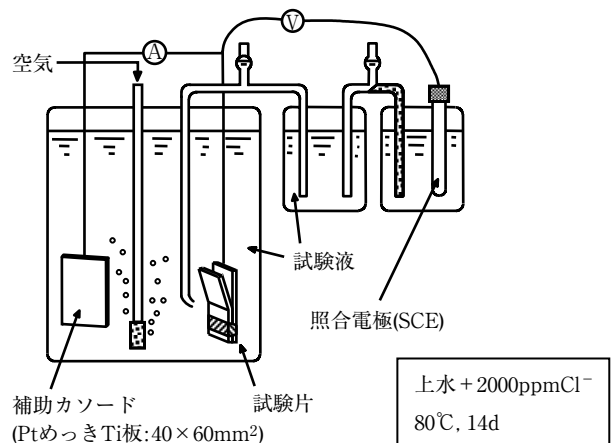


図5 Pt補助カソード浸せき試験方法
Fig. 5 Schematic illustration of immersion test by Pt-plated Ti auxiliary cathode system.

5.4 実機温水器缶体での耐食性試験

図6に実機温水器缶体の概略を示す。缶体は容量370Lで、高さ1460mm、直径620mmである。胴はTIG突合せ

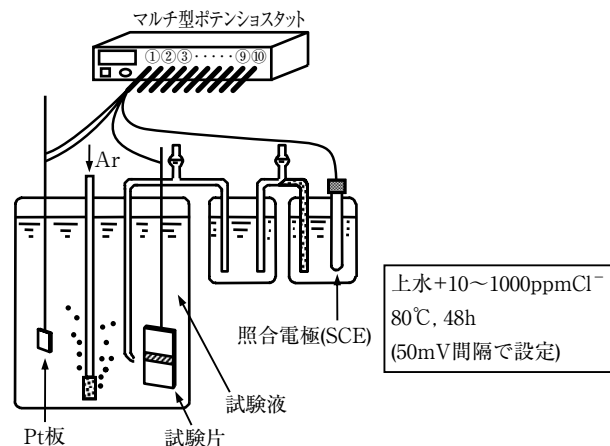


図4 定電位試験方法
Fig. 4 Schematic illustration of pitting corrosion potential measurement test (Potentio-static method).

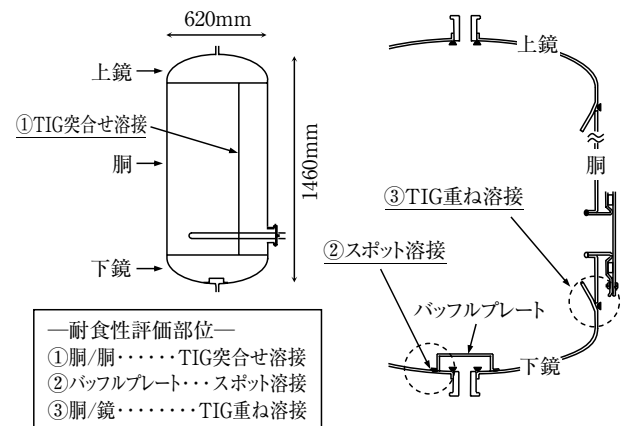


図6 実機温水器缶体の概略
Fig. 6 Schematic illustration of hot water tank.

溶接で接合されArバックガスシールが行われている。胴と上鏡および胴と下鏡の接合部はいずれもTIG重ね溶接で接合されArバックガスシールが行われており、缶体内部（水側）に溶接隙間が形成される構造となっている。バッフルプレートは下鏡板にスポット溶接されており、缶体内面（水側）に溶接隙間が形成される構造となっている。本試験缶体での耐食性評価部位は、①胴/胴（TIG突合せ溶接）、②バッフルプレート（スポット溶接）、③胴/鏡（TIG重ね溶接）である。

図7に試験方法を示す。試験は缶体を並列に接続し、80℃の温水（試験液）を常時10L/minの速度で循環する方式とした。試験液は周南市上水で調整した2,000ppmCl⁻水溶液に酸化剤としてCu²⁺を2ppm加えたものを用いた。酸化剤としてのCu²⁺の2ppmは酸化・還元電位が0.15V vs. SCEを示し、カソード電流も大きく温水中の残留塩素の酸化力にほぼ匹敵した能力を有している。しかし、Cu²⁺は腐食の進行等により濃度減少があることから、1週間毎に試験液の更新とCu²⁺を投入した。Cl⁻はNaClで、Cu²⁺はCuCl₂・2H₂O試薬により添加した。温度は容量270Lの試験液槽で82℃となるよう制御した。試験缶体出口側での実測温度は約80℃であった。試験期間は60日とした。

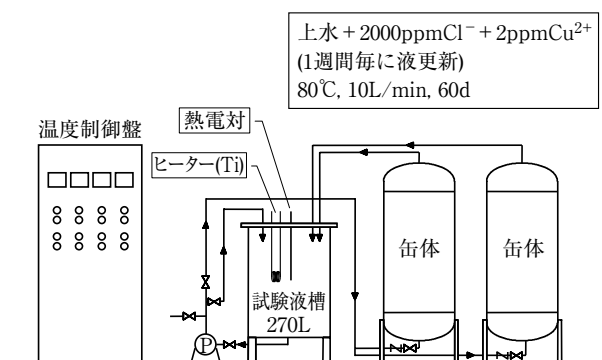


図7 実機温水器缶体の腐食試験方法

Fig. 7 Schematic illustration of corrosion test using hot water tank.

缶体の耐食性は各腐食部位の最大侵食深さにより評価した。腐食部の侵食深さはTIG溶接隙間部を開放し、隙間内部での孔食深さを光学顕微鏡による焦点深度法により測定した。耐食性評価基準は最大侵食深さが0.1mm未満の場合は軽微な腐食とし、0.1mm以上の場合には激しい腐食とした。

なお、鏡板と胴板の接合部については上下鏡/胴の全周についてX線透過検査を行い、侵食が認められた部位を切出してX線CT検査ならびに樹脂に埋め込み最大と思われる腐食部まで研磨し、光学顕微鏡にて侵食深さを求めた。

6. 実験結果

6.1 素材の耐食性に及ぼすCr, Moの影響

図8に素材の耐孔食性に及ぼすCr, Moの影響を示す。1Mo鋼および2Mo鋼はCr量の増加とともに耐孔食性は向上する。17~20Cr-2MoのSUS444の耐孔食性は、1Mo鋼ではCr量を21mass%以上に増加することで達成できる⁶⁾。しかし、Cr量を増加すると製造性が困難になるため目標Cr量は22mass%とした。

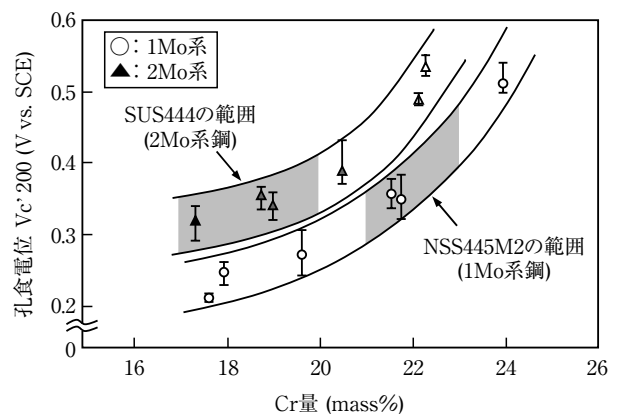


図8 素材の耐孔食性に及ぼすCr, Moの影響
(5%NaCl, 40℃, JISG 0577に準じて測定)

Fig. 8 Effect of Cr and Mo on pitting corrosion resistance.

6.2 溶接部耐食性に及ぼす合金元素の影響

溶接部耐食性に及ぼすTi, Alの効果について検討した。図9にTIG溶接部Arバックシール側の耐孔食性に

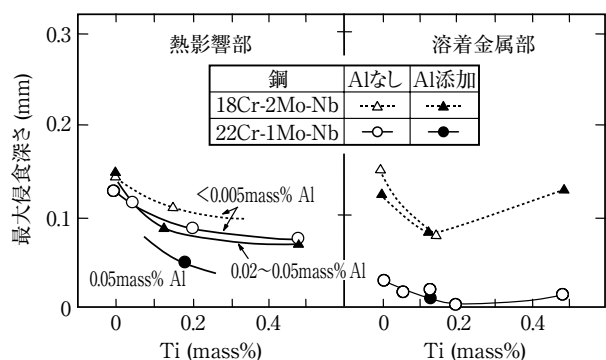


図9 TIG溶接部バックシール側の耐孔食性に及ぼす合金元素の影響

(上水+1000ppmCl⁻+10ppmCu²⁺, 80℃, 30d)

Fig. 9 Effect of alloying elements on pitting corrosion resistance of back shield side of TIG welded joints.
(Tap water+1000ppmCl⁻+10ppmCu²⁺, 80℃, 30d)

およぼ合金元素の影響を示す。溶接熱影響部の最大食孔深さはTiの添加で浅くなるが、18Cr-2Mo-Nb系鋼に比べ、22Cr-1Mo-Nb系鋼の方が改善効果は大きい。とくにTiを添加した上でAlを複合して添加することで耐孔食性は著しく改善された。溶接金属部の耐孔食性も22Cr-1Mo-Nb系鋼の方が優れ、Cr量の増加は耐孔食性を大きく改善した。Tiの添加は耐孔食性の向上に有効であったが、0.2mass%を超えて添加すると侵食深さが増加した。溶接金属部の耐食性に対して、Alの効果は特に認められなかった。

図10はスポット溶接部の耐隙間腐食性に及ぼす合金元素の影響を示す。22Cr-1Mo-Nb系鋼の隙間腐食による侵食深さは、18Cr-2Mo-Nb系鋼のそれに比べて浅く、Cr量の増加は耐隙間腐食性向上に有効であった。また、Ti添加量とともに22Cr-1Mo-Nb系鋼、18Cr-2Mo-Nb系鋼ともに最大侵食深さは浅くなった。

以上の検討から、TIG溶接部の耐食性向上にはCr量の増加およびTi、Alの複合添加が有効であることがわかった。また、溶接部耐食性に対してMoの耐食性改善効果は明確には認められなかった。

6.3 定電位試験法による腐食発生電位測定結果

図11に素材、TIG溶接部およびスポット溶接部の腐食発生電位を示す。0.15V vs. SCEの電位は温水器環境下でステンレス鋼が示す自然電位である²⁾。腐食発生電位が自然電位より高い場合、この環境では腐食は生じな

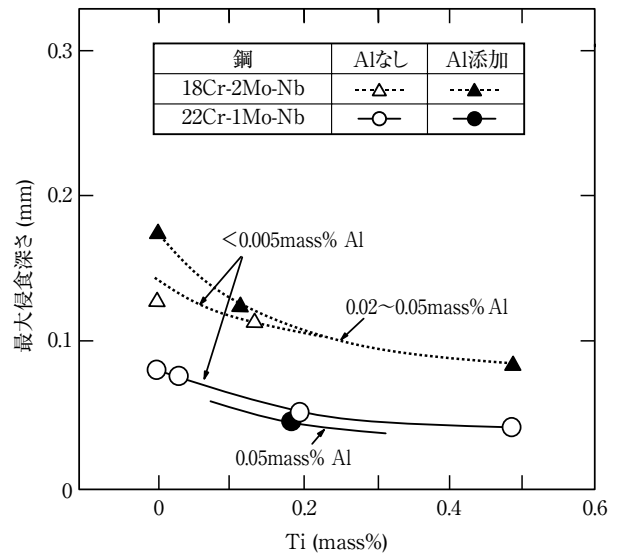


図10 スポット溶接部の耐隙間腐食性に及ぼす合金元素の影響 (上水 + 1000ppmCl⁻ + 10ppmCu²⁺, 80°C, 30d)

Fig.10 Effect of alloying elements on crevice corrosion resistance of spot welded joints. (Tap water + 1000ppmCl⁻ + 10ppmCu²⁺, 80°C, 30d)

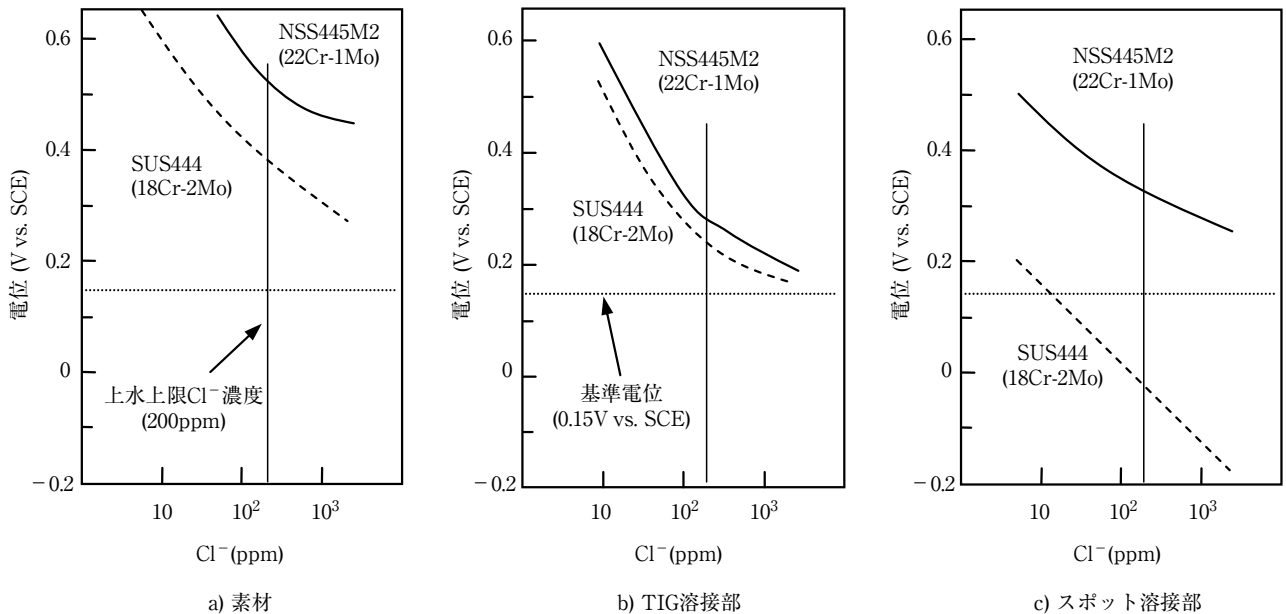


図11 素材および溶接部の腐食発生電位
Fig.11 Corrosion potentials of NSS445M2.

いが、腐食発生電位が自然電位より低い場合は腐食を起こす可能性があることを示す。

6.3.1 素材の腐食発生電位

SUS444, NSS445M2の腐食発生電位はいずれも温水環境の自然電位より高いことから、10~1000ppmCl⁻濃度域での温水環境では腐食を起こさないことが分かる。腐食発生電位を鋼種間で比較すると、NSS445M2の腐食発生電位はSUS444のそれより高くNSS445M2の方が耐食性に優れた。

6.3.2 TIG溶接部の腐食発生電位

TIG溶接部の腐食発生電位はNSS445M2およびSUS444とも10~1000ppmCl⁻濃度域において温水環境の自然電位0.15V vs. SCEより高かった。鋼種間比較ではNSS445M2の腐食発生電位はSUS444のそれより高くNSS445M2の方が耐食性に優れた。

6.3.3 スポット溶接隙間部の腐食発生電位

スポット溶接隙間部ではSUS444の腐食発生電位は低く、温水環境の自然電位に達しなかった。スポット溶接隙間部の耐食性はSUS444よりNSS445M2の方が優れた。

6.4 Pt補助カソードを用いた浸せき試験結果

図12に腐食電流の経時変化を示す。2000ppmCl⁻, 80℃, 14日の浸せき試験において、いずれの鋼種も試験開始時は最大100μA以上の腐食電流が観察されたが、NSS445M2の腐食電流は試験開始から約7日間で1μA以下に低下し再不動態化した。一方、SUS444の腐食電

流は継続して流れており、腐食は再不動態化しなかった。図13にTIG溶接隙間部の最大侵食深さを示す。SUS444の侵食深さは最大で0.55mm, NSS445M2のそれは最大で0.46mmであった。NSS445M2のTIG溶接部の耐食性はSUS444より優れた。

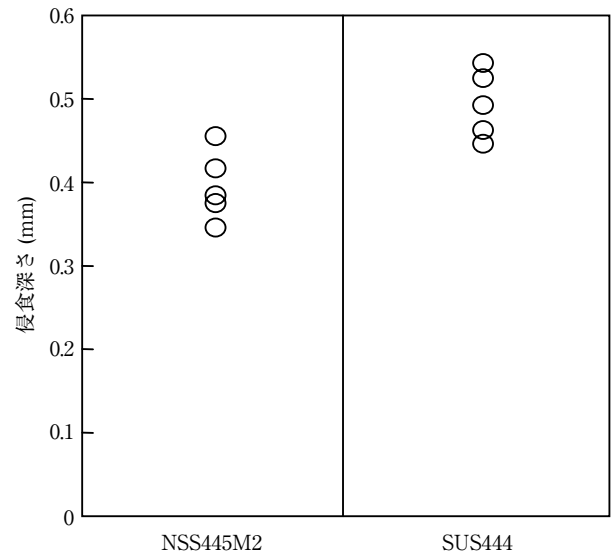


図13 Pt補助カソード浸せき試験後のTIG溶接隙間部の侵食深さ
Fig.13 Crevice corrosion depth of TIG welded joints.
(Immersion test by Pt-plated Ti auxiliary cathode system)

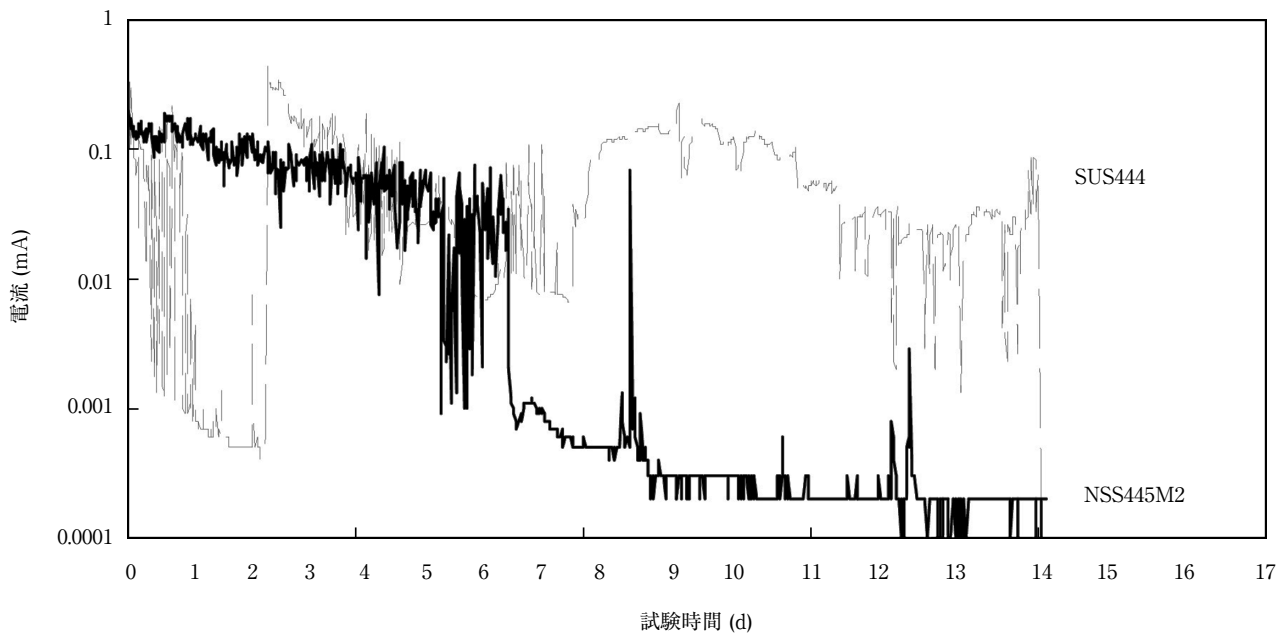


図12 Pt補助カソード浸せき試験での腐食電流の経時変化
Fig.12 Change of anodic current with time in immersion test of TIG welded joints.

6.5 実機温水器缶体の腐食試験結果

表2には温水器缶体の耐食性調査結果をまとめて示す。NSS444缶体およびNSS445M2缶体ともに最大侵食は下鏡/胴のTIG溶接隙間部で生じたが、60日の試験において腐食による漏水は認められなかった。

表2 温水器缶体の耐食性調査結果

Table 2 Corrosion depth of welded joints of hot water tank

調査箇所	NSS445M2	SUS444
胴 (TIG突合せ溶接)	△ 熱影響部(0.03mm)	△ 熱影響部(0.03mm)
バッフルプレート/SUS444製 (スポット溶接) <SUS444との異材溶接>	● 隙間部(0.12mm)	● 隙間部(0.20mm)
下鏡/胴 (TIG重ね溶接)	● 溶接隙間部(0.21mm)	● 溶接隙間部(0.42mm)

- 評価 -
 ○：腐食なし
 △：最大侵食深さ0.1mm未満
 ●：最大侵食深さ0.1mm以上
 ×：貫通腐食(板厚:0.8mm)
 ()：侵食深さ

6.5.1 胴/胴 (TIG突合せ溶接)

図14にTIG突合せ溶接部(胴/胴)の腐食状態を示す。SUS444, NSS445M2とも侵食は溶接熱影響部に認められたが、いずれも0.03mm程度と浅かった。この程度の

腐食であれば再不動態化して進行は止まっているものと考えられる⁷⁾。

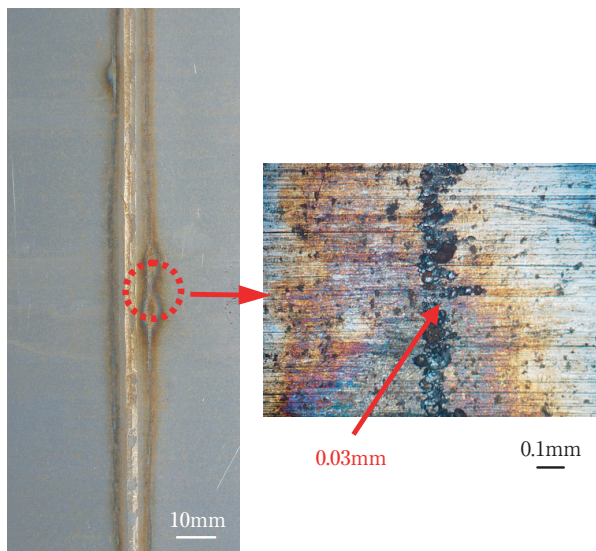
6.5.2 バッフルプレート (スポット溶接)

図15にスポット溶接部隙間部(バッフルプレート/下鏡)の腐食状態とX線透過写真および金属断面組織を示す。いずれの缶体も3ヶ所のスポット溶接部の内、各々1ヶ所のスポット溶接部に隙間腐食が認められた。下鏡板の侵食深さはNSS445M2で0.12mm, SUS444は0.20mmであり, NSS445M2の方が耐食性に優れた。

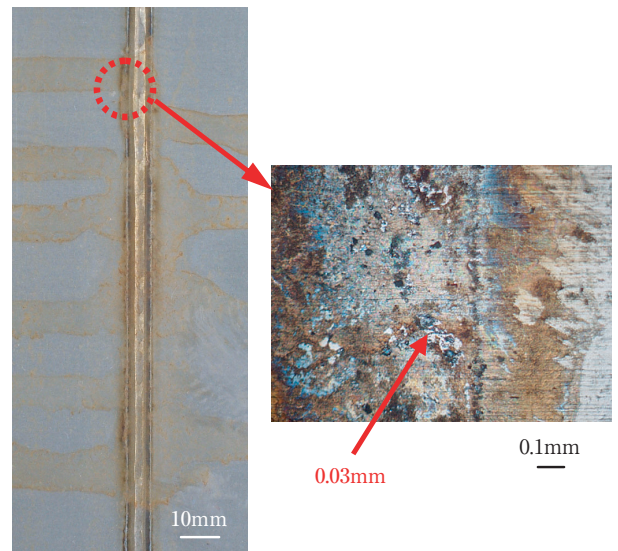
6.5.3 鏡/胴 (TIG重ね溶接)

図16にTIG溶接隙間部(下鏡/胴)の腐食状態とX線透過写真を示す。腐食部の断面観察については缶体から切出した試験片を非破壊でX線CTにより画像解析し、試験片を樹脂に埋め込み鏡面研磨後にエッチングを行い光学顕微鏡で観察した。

X線CT観察では比較的深い侵食が認められ, NSS445M2の侵食深さは最大で0.34mm, SUS444のそれは0.49mmであった。また, 断面観察では腐食部各1箇所の侵食深さはNSS445M2は0.20mm, SUS444のそれは0.42mmであった。いずれの部位においてもSUS444では板厚(0.8mm)の1/2を超える侵食が認められた。以上の結果から, NSS445M2の溶接部耐食性はSUS444に対して同等以上と判断した。



NSS445M2



SUS444

図14 突合せ溶接部(胴/胴)の腐食状態

Fig.14 Appearance of back shield side of TIG welded joint after corrosion test.

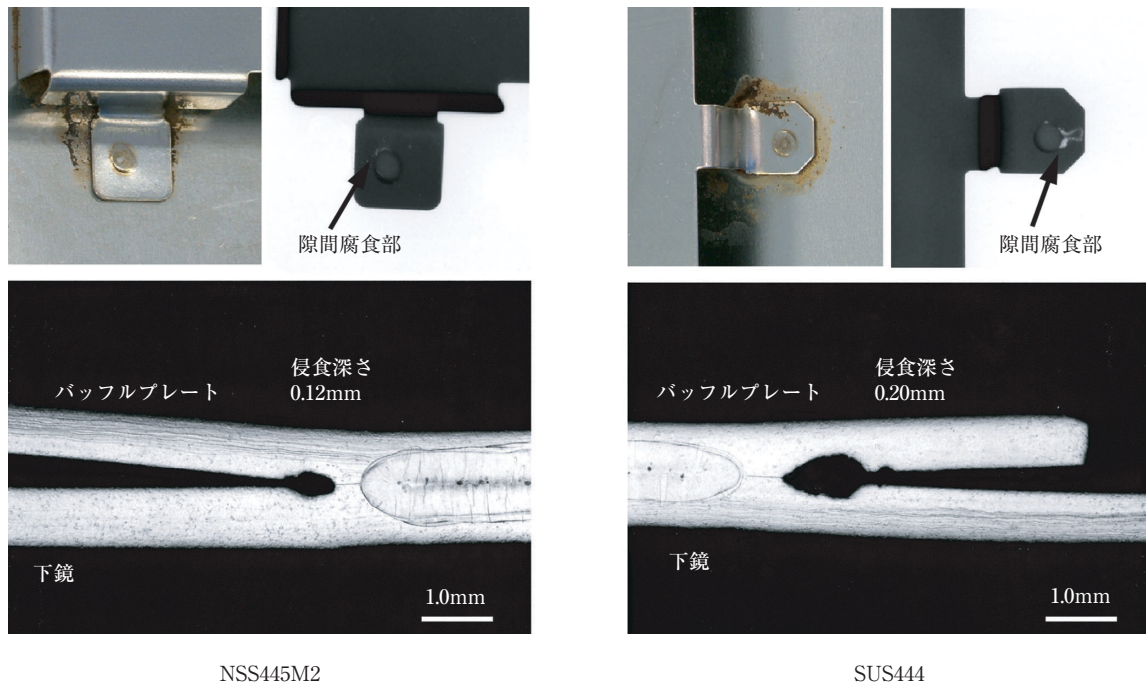


図15 スポット溶接隙間部 (バッフルプレート/下鏡) の腐食状態

Fig.15 Appearance of spot welded joint after corrosion test. (Baffle plate)

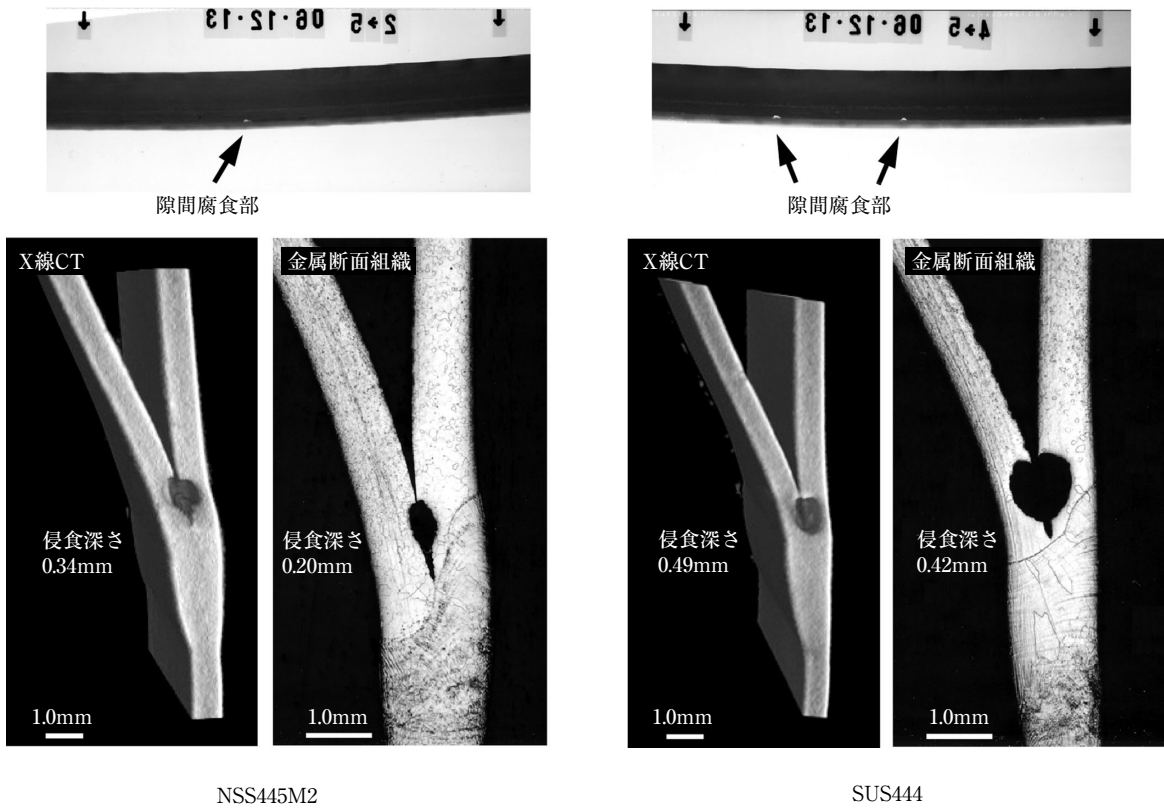


図16 TIG溶接隙間部 (下鏡/胴) の腐食状態

Fig.16 Radiographs and X-ray CT images for end plate/shell plate TIG welded joint.

7. 結 言

開発したNSS445M2 (22Cr-1Mo-Nb, Ti, Al鋼) は SUS444の溶接部耐食性改善を図った材料である。温水器缶体など溶接施工される機器や部材の耐食性は溶接状態や溶接隙間構造などに左右されるため、実機缶体での評価が重要である。そこで、温水環境におけるNSS445M2の適用性把握を目的に、実機温水器缶体による耐食性を評価した結果をラボ実験結果と合わせて検討した。以下に結果をまとめる。

- (1) 腐食発生電位の測定では、素材およびTIG溶接部の腐食発生電位はSUS444よりNSS445M2の方が高く耐食性に優れた。また、スポット溶接隙間部ではSUS444の腐食発生電位は大きく低下し、NSS445M2より耐食性に劣った。NSS445M2はいずれの缶体構造においても温水環境の自然電位 (0.15V vs. SCE) より高く実使用環境での不具合はないと判断した。
- (2) Pt補助カソード試験では、NSS445M2の腐食電流は試験開始から約7日間で消滅した。再不動態化能はNSS445M2の方がSUS444より優れた。
- (3) 実機温水器缶体の腐食試験では、胴/下鏡での最大侵食深さはNSS445M2の0.20mmに対してSUS444のそれは0.42mmで、板厚0.8mmの1/2を超える侵食が認められた。スポット溶接隙間部での侵食深さはNSS445M2は0.12mm, SUS444は0.20mmであり、缶体での評価においてもNSS445M2の方が耐食性に優れた。

以上、実機温水器缶体の腐食試験において、22Cr-1MoのNSS445M2の溶接隙間部の侵食深さは18Cr-2MoのSUS444に比べて浅く、省Mo化のニーズに対応した温水器用材料として優れた耐食性を有していることが確認できた。

参考文献

- 1) 吉井紹泰, 足立俊郎, 西川光昭, 林 公爾: 日新製鋼技報, **52** (1985), 57.
- 2) 足立俊郎, 西川光昭, 林 公爾, 杉本育弘: 日新製鋼技報, **66** (1992), 118.
- 3) 足立俊郎, 西川光昭, 吉井紹泰: 日新製鋼技報, **60** (1989), 56.
- 4) 足立俊郎, 西川光昭, 林 公爾: 日新製鋼技報, **63** (1988), 109.
- 5) 西川光昭, 林 公爾, 吉井紹泰: 第35回腐食防食討論会講演集, (1988), 345.
- 6) 足立俊郎, 広津貞雄, 星野和夫: 日本金属学会会報, **23** (1984), 523.
- 7) 足立俊郎, 西川光昭, 林 公爾, 杉本育弘: 日新製鋼技報, **66** (1992), 128.