

温水器缶体用・省 Mo 型ステンレス鋼 JFE445M

Mo-saving Stainless Steel JFE445M for the Use of Hot Water Tank

福田 國夫 FUKUDA Kunio JFE スチール スチール研究所 ステンレス鋼研究部 主任研究員(課長)
石川 伸 ISHIKAWA Shin JFE スチール スチール研究所 ステンレス鋼研究部 主任研究員(課長)
笠茂 利宏 KASAMO Toshihiro JFE スチール 東日本製鐵所 商品技術部 ステンレス室 主任部員(課長)

要旨

従来、温水器缶体用ステンレス鋼として、SUS444 (19mass%Cr-2mass%Mo 鋼) が一般的に使用されている。溶接部の耐食性を高めることを目的として、Cr 含有量を上げ、さらに高価な Mo 含有量を抑えた JFE445M (22.5mass%Cr-1mass%Mo 鋼) を開発した。両鋼種の腐食特性を検討した結果、開発鋼 JFE445M は、現行の SUS444 に比較して、孔食電位、腐食隙間再不動態化試験、CCT 試験などの腐食試験で同等以上の性能を示した。特に TIG (tungsten inert gas) 溶接部の耐食性は、SUS444 より優れた特性を示した。これは、母材の Cr 含有量を高めた JFE445M では、溶接テンパーカラーが生成する際の、地鉄とスケール界面での Cr 濃度が、低下しにくく、耐食性が大きく劣化しなかったためと考えられる。

Abstract:

For the use of hot water tank, JFE Steel developed the cost-saving JFE445M (22.5mass%Cr-1mass%Mo) stainless steel containing less Mo than the current material Type444 (19mass%Cr-2mass%Mo) stainless steels. The results of corrosion tests, such as the pitting potential, the rate of rusted area at cyclic corrosion test, the repassivation potential for crevice corrosion, indicated JFE445M had the same or even better corrosion resistance than Type444. At the welding zone by tungsten inert gas (TIG) welding method, JFE445M exhibited particularly higher corrosion resistance than Type444. It was considered that the higher Cr content of JFE445M prevented the severe Cr depletion at the interface between the scale and the substrate when the oxide layer was formed during welding

1. はじめに

近年、環境問題 (CO₂ 削減) や省エネルギーへの機運の高まりにより、ヒートポンプ方式の温水器市場拡大が国策として進められており、その伸びは著しい。温水器に使用される家庭用水道水には、水道法により残留塩素が含まれている¹⁾。また、水温も高温 (85℃前後) に保たれるため、温水器缶体を使用される素材には、残留塩素が含まれる高温環境での耐食性が求められる。このため、温水器缶体の材料としては、耐食性に優れ、かつ応力腐食割れ感受性の小さいフェライト系ステンレス鋼 SUS444 (19mass%Cr-2mass%Mo 鋼) が広く使用されてきた²⁾。この鋼種には、耐食性向上のため、Mo を 2% と多量に添加している。JFE スチールにおいても JIS (日本工業規格) の SUS444 にあ

る JFE434LN2 (19mass%Cr-2mass%Mo-0.35mass%Nb) を温水器缶体材料として過去に開発し、現在でも広く使用されている。

しかし、近年、Mo の価格が上昇し、従来の SUS444 と同等の耐食性を有する省 Mo タイプのステンレス鋼のニーズが生じた。そこで、JFE434LN2 と同等以上の特性を有する省 Mo タイプ鋼の開発を目的として、耐食性、特に TIG (tungsten inert gas) 溶接時のテンパーカラー部の耐食性に及ぼす Cr、Mo 量の影響などについて検討し、温水器缶体用・省 Mo ステンレス鋼 JFE445M (22.5mass%Cr-1.0mass%Mo-0.35mass%Nb 鋼: JIS 規格 SUS445J1) を開発した。

本報では、まず、開発鋼の成分設計にあたり、温水器環境での耐食性に及ぼす Mo 量の影響について検討した結果を述べる。さらに、現行材料: JFE434LN2 と開発した省 Mo 鋼: JFE445M の各種腐食特性を比較検討した結果を示す。

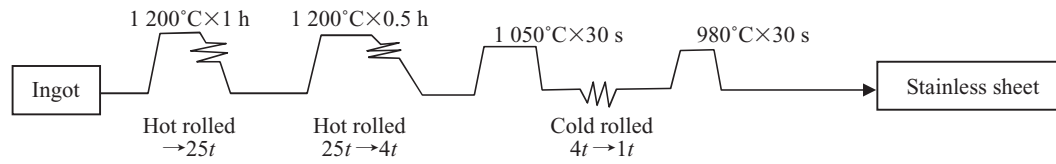


図1 供試材の製造方法

Fig.1 The method of preparing the specimens

表1 供試材の化学成分

Table 1 Chemical composition of specimens

Sample	(mass%)						
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Nb	N
A	0.008	0.30	0.16	22.1	0.5	0.41	0.008
B	0.007	0.29	0.16	22.1	0.8	0.41	0.007
C	0.008	0.30	0.17	22.1	1.0	0.41	0.007
D	0.007	0.29	0.16	22.0	1.2	0.41	0.007
SUS444	0.005	0.30	0.17	19.0	1.9	0.37	0.006

表2 TIG 溶接条件 (なめづけ溶接)

Table 2 The welding condition by TIG (bead on plate)

Electrode: 1.6 mmφ electrode made by tungsten
The distance between electrode and specimen: 2 mm
Welding speed: 400 mm/min
Welding electric current: 80-100 A
Shield gas: 100%Ar or 98%Ar-2%O ₂
Gas flow: 20 l/min (both side)

2. 温水器用フェライト系ステンレス鋼の耐食性に及ぼす鋼中 Mo 量の影響

2.1 試験方法

2.1.1 供試材

表1に示す化学成分の50 kg 小型鋼塊を溶製し、図1に示す工程で各種試験片の作製を行った。Crは、22%に固定としてMoを0.5~1.2%の範囲で変化させた。比較材として、現行材であるSUS444 (JFE434LN2)と同等成分の小型鋼塊を用いた。

2.1.2 母材の耐食性

母材の耐食性は、JIS G 0577「ステンレス鋼の孔食電位測定方法」をベースにNaCl溶液中での孔食電位を測定することにより評価した。試験片は、20 mm × 20 mmに剪断後、#600番研磨紙により研磨した板のエッジ部に電極棒を溶接し、アセトン中で超音波洗浄を行った。その後、50℃の30%硝酸溶液に1時間浸漬した後、シールド材で測定面11 mm × 11 mmを残して被覆を行った。被覆後、測定直前に#600番研磨紙で10 mm × 10 mmを研磨し、アルコールで脱脂した後、測定に供した。溶液は、Arで脱気した3.5% NaCl溶液およびNaClで200 ppmCl⁻(国の水道水の塩素イオン濃度基準値の上限)³⁾となるように調整した溶液を用いた。溶液の温度は、30~80℃の間で変化させ、孔食電位 V_{c10} (電流値が10 μA/cm²になる電位)の測定を行った。

2.1.3 溶接部耐食性

溶接部の耐食性を調査するため、シールドガスとして100%Ar、または98%Ar-2%O₂を用い、裏ビード幅が3 mm程度となる条件でビード・オン・プレートTIG溶接を行った。98%Ar-2%O₂は溶接時のガスシールドがうまく保たれ

ていない場合を想定して実施した。表2に溶接条件を示す。裏ビード側を試験面とし、2.1.2項の方法で孔食電位を測定した。ただし、テンパーカラーの影響を見るため、試験前の研磨、試験液浸漬後の10分間放置を行わず、直ちに電位走査を開始した。

2.2 実験結果

2.2.1 母材の孔食電位

JIS規格に基づく溶液温度30℃での母材の孔食電位 (V_{c10}) 測定結果の平均値 ($n=5$) を図2に示す。Cr濃度が同じ場合、孔食電位 (V_{c10}) は、Mo量に比例して増加した。また、同じP.I.値 (Cr + 3.3Mo) であっても、22Cr系の方が19Cr-2Moよりも孔食電位は高くなった。足立らはCr含有量が多くなると耐食性に及ぼすMo添加の効果が大きくなることを示しており⁴⁾、本実験においてもCr量の高い22Cr系の方が、Moの効果が大きかったと考えられる。

200 ppmCl⁻溶液で、種々の温度において母材の孔食電位 (V_{c10}) を測定した結果を図3に示す。22%Cr鋼でMo

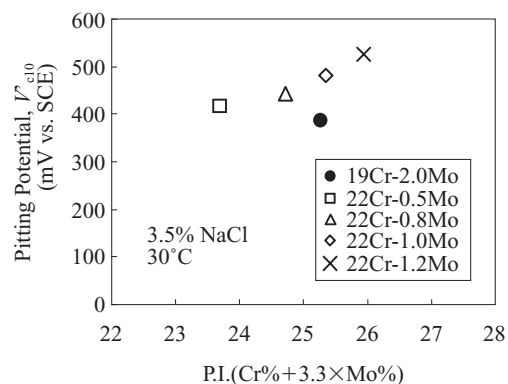


図2 母材の孔食電位に及ぼす P.I. の影響

Fig.2 The effect of P.I. (Pitting Index) on pitting potential of substrate

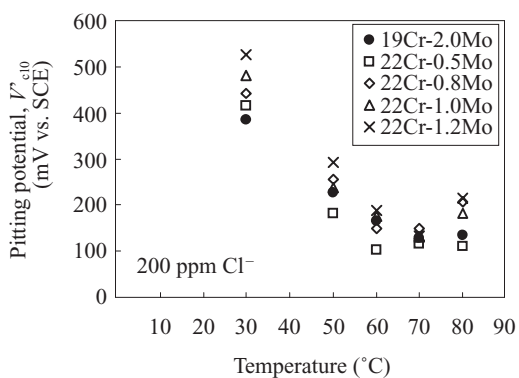


図3 各溶液温度における母材の孔食電位

Fig.3 The effect of the solution temperature on pitting potential of substrate

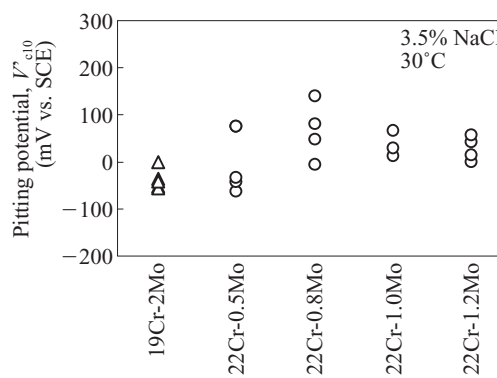


図5 溶接ビード面裏側の孔食電位 (シールドガス: 98% Ar-2%O₂)

Fig.5 Pitting potential at the reverse side of welding bead (Shield gas: 98% Ar-2%O₂)

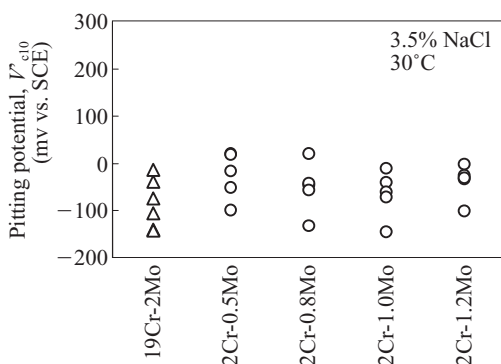


図4 溶接ビード面裏側の孔食電位 (シールドガス: 100% Ar)

Fig.4 Pitting potential at the reverse side of welding bead (Shield gas: 100% Ar)

含有量が1.0%以上であれば、すべての温度において、19Cr-2%Mo鋼に比べて、同等以上の値を示した。

2.2.2 溶接部耐食性

100%Arガスシールドの条件下でのTIG溶接部ビード裏面の孔食電位測定結果を図4に示す。孔食電位は、図2に示した研磨板より低くなるのが分かる。また、Moの影響は認められず、19Cr-2%Mo鋼との差も認められなかった。次に、98%Arガス-2%O₂ガスシールドの条件下でのTIG溶接部ビード裏面の孔食電位測定結果を図5に示す。O₂含有雰囲気シールドでの溶接の場合、孔食電位は、やはり研磨板より低くなるが、22Cr鋼では、その低下度合いが少なく、またシールドガスが100%Arのときよりも高くな

り、現行材の19Cr-2Mo鋼より良好な高い値を示した。

この差は、溶接時にできるテンパーカラーと呼ばれる酸化皮膜とその直下に生成する母材表層部の脱Cr濃度に起因すると考えられる。すなわち、22Cr鋼では、母材のCr濃度が高い分、テンパーカラーの生成程度のCr消費では、界面のCr濃度が、低下しにくく、耐食性が大きく劣化しなかったためであると考えられる。この溶接テンパーカラー部の腐食特性に関しては、後の4章で詳しく述べる。

2.2.3 新規鋼の成分系

以上の結果および過去のJFE434LN2での開発知見から、新規鋼の成分を以下のように決定した。

まず、Cr量は、溶接部の耐食性を向上させるため、また、隙間腐食などの低pH溶液中での耐食性を考慮して、本実験より若干高め、22.5%とした。Mo量は、コストの低減の点では、低いほど良い。しかし、図3に示した結果より、高温域(70~80°C)での耐食性がJFE434LN2と同等以上になるように、目標下限値を1.0%とした。

Si量は、TIG溶接・テンパーカラー部の耐食性を向上させるためには増加させたほうが良い⁵⁾。しかし、増加させすぎると冷延焼鈍時の酸洗性が劣化し、2B品でのテンパーカラー残りなど、生産性の劣化を引き起こす恐れがある。よって、過去の知見⁵⁾をもとにJFE434LN2より0.1%増加の0.4%添加とした。

C、Nをトラップする安定化元素は、JFE434LN2とほぼ同じNbの0.35%単独添加とした。

開発鋼の成分の代表値とその成分範囲を表3に示す。

表3 開発したJFE445Mの化学成分
Table 3 The chemical composition of developed JFE445M

	C	Si	Mn	Cr	N	Mo	Nb
							(mass%)
Codex	≦0.015	0.35-0.45	≦0.20	22.0-24.0	≦0.015	1.00-1.20	15×(C+N)
Representative	0.008	0.41	0.16	22.6	0.008	1.06	0.31

3. 開発鋼の諸特性

3.1 実験方法

3.1.1 孔食電位

以下の実験では、工場生産した省 Mo 鋼：JFE445M と現行材：JFE434LN2 の 2B 板を用いた。孔食電位測定は、2.1.2 項と同様の手順で行った。溶液は JIS に準拠した 3.5% NaCl 溶液に加え、NaCl で調整した 200 ppmCl⁻ 溶液を用い、温度も 30~85℃ の間で変化させた。溶液の温度と濃度以外の試験片の処理等は、JIS G 0577 と同様である。

3.1.2 腐食隙間再不動態化電位

隙間腐食性の調査として、腐食隙間再不動態化電位の測定を行った。この測定は、JIS G 0592 に規定されているとおり、オーステナイト系ステンレス鋼の隙間腐食性を評価するものであるが、フェライト系ステンレス鋼でも高耐食のものでは、隙間腐食特性の判断基準の一つになるものと考えられる。

測定は JIS にほぼ準拠して実施した。2B 材より、50l × 20w × 0.8t (mm) の試験片を採取し、表面をエメリー紙 #600 番で全面研磨した。その後、試験対象面の反対側の端部にリード線を取り付け、その部分をエポキシ系樹脂で被覆した。溶液は NaCl の添加により調整した 200 ppmCl⁻ 溶液とし、温度は 50℃ とした。

試験片は、測定直前に研磨し、ポリサルフォン製隙間治具を両面に被せた後、チタンボルトで所定のトルク（約 4 N・m）まで締め付けた。その後、試験セル内に試料電極を 30 min 放置し、JIS の手順に従い分極を開始し、隙間腐食再不動態化電位を測定した。

3.1.3 脱不動態化 pH

溶接缶体隙間部では、隙間形状により pH が下がる現象が認められる。よって、耐食性の評価として、脱不動態化 pH の測定も行った。20 mm 角の冷延焼鈍材を #600 番研磨紙で研磨し、導通用の電極を溶接し、試験面 10 mm 角を残して他の部分をシール材で被覆した。作製した試験片を試験溶液（大気開放）の中に浸漬し、直ちに -700 mV (vs. SCE) で 10 min カソード処理を行った後、自然浸漬電位を 16 h 測定した。溶液は H₂SO₄ を用いて pH を 0.5~2.0 の範囲で、0.1 間隔で調整し、試験温度は 30℃ とした。16 h 後に、不動態化による自然浸漬電位の上昇が確認されない最大の pH を脱不動態化 pH とした。

3.1.4 CCT 試験

缶体外側の耐食性を評価するため、2B 材の CCT 試験も行った。試験サイズは 80 mm × 100 mm で、剪断後アルカリ溶液で脱脂を行い、試験面 60 mm × 80 mm を残して、エッジ、裏面全面をシールした。試験モードは JASO M 609-91 (1 サイクル：塩水噴霧 (2 h, 35℃, NaCl : 5%) → 乾燥 (4 h, 60℃, 30%RH (相対湿度)) → 湿潤 (2 h, 50℃,

>95%RH), JASO : 日本自動車工業規格協会) に従い、200 サイクルまで行って、発錆性を評価した。

3.1.5 TIG 溶接部の孔食電位

2B 板を表 2 と同様の溶接条件で溶接した試験片を用いて孔食電位の測定を行った。測定は、2.1.2 項と同様に実施し、溶液は、30℃ の 3.5% NaCl 溶液、および 30~85℃ の 200 ppmCl⁻ 溶液を用いた。

3.2 結果

3.2.1 孔食電位

図 6 に 3.5% NaCl 溶液中での 30~80℃ での母材の孔食電位 (V_{c10}) 測定結果を示す。3.5% NaCl 溶液中では、すべての温度において、JFE445M は JFE434LN2 に比較して高い良好な孔食電位を示した。また、温度が高くなると、その差は小さくなった。

図 7 に 200 ppmCl⁻ 溶液中での 50~85℃ での母材の孔食電位 (V_{c10}) 測定結果を示す。200 ppmCl⁻ 溶液中でもすべての温度において、JFE445M は JFE434LN2 に比較して孔食電位が高く、JFE445M 鋼は、温水器使用環境においても良好な耐孔食性を示すと考えられる。

3.2.2 隙間腐食再不動態化電位

50℃, 200 ppmCl⁻ 溶液中での各分極線図より読み取った隙間腐食再不動態化電位を表 4 に示す。なお、表 4 中には、

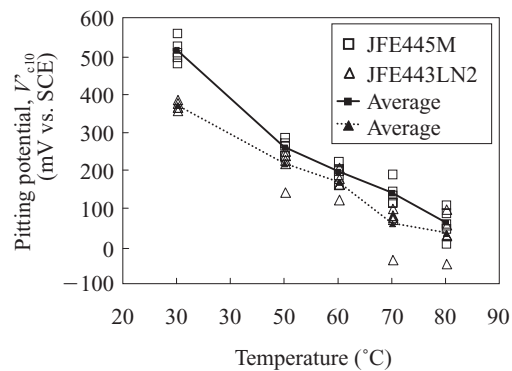


図 6 3.5% NaCl 溶液中での各鋼種の孔食電位
Fig.6 Pitting potential of the steels in 3.5% NaCl solutions

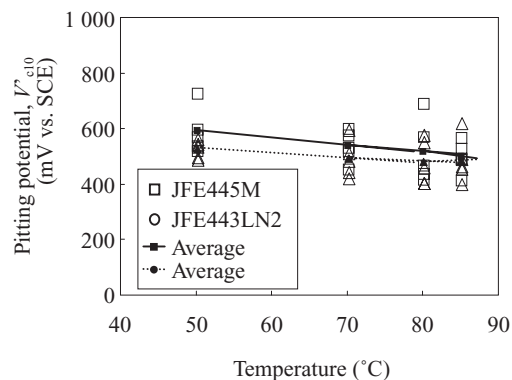


図 7 200 ppm Cl⁻ 溶液中での各鋼種の孔食電位
Fig.7 Pitting potential of the steels in 200 ppm Cl⁻ solutions

表 4 腐食隙間再不動態化電位, $E_{R,crev}$. (mV vs. SCE)

Table 4 The repassivation potential for crevice corrosion, $E_{R,crev}$. (mV vs. SCE)

Specimen	Temperature (°C)	n=1	n=2
JFE445M	50	-227	-211
JFE434LN2	50	-225	-227
SUS316	50	-47	-56

本試験方法の正確性を確認するために行った SUS316 についての測定値も示した。表 4 に示す様に、隙間腐食再不動態化電位は、50°C では両鋼種とも、ほぼ同じであった。

3.2.3 脱不動態化 pH

図 8 に pH を変化させた溶液中に 16 時間浸漬した後に測定した電位を示す。図 8 より読み取れる JFE445M の脱不動態化 pH は 0.9, JFE434LN2 の脱不動態化 pH 1.2 となり、JFE445M は JFE434LN2 より良好な値を示した。

3.2.4 CCT 試験

写真 1 に 2B 材の JASO 試験・200 サイクル後の試験片の外観を示す。なお、参考として SUS316 の 2B 材の結果も合わせて示す。写真から JFE445M は、ほとんど錆が発生しておらず、他の二鋼種に比較して、良好な耐食性を示した。宇都宮ら⁶⁾は、22Cr-0.7~1.2Mo 鋼などと SUS444, SUS316 などの鋼種の大気暴露試験などを行い、22Cr-0.7~

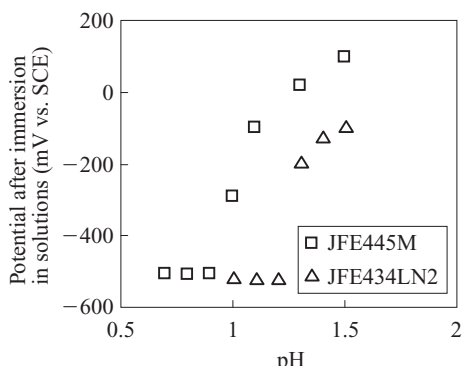


図 8 各 pH 溶液中に 16 時間浸漬した後の各鋼種の浸漬電位

Fig. 8 The rest potential after 16 hour immersion in solutions with several pH

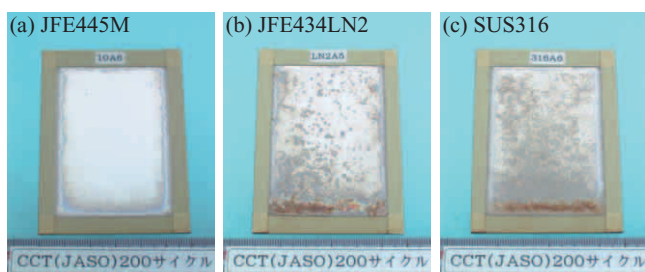


写真 1 乾湿繰り返し腐食試験 (JASO 法, JASO: 日本自動車工業規格協会)・200 サイクル後の試験片外観

Photo 1 Appearance of the specimens after cyclic corrosion test (JASO method: 200 cycles, JASO: Japanese Automobile Standards Organization)

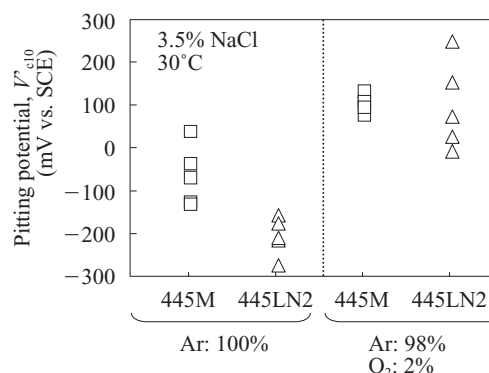


図 9 溶接ビード面裏側の孔食電位

Fig.9 Pitting potential at the reverse side of welding bead

1.2Mo 鋼は、SUS444 や SUS316 に比較して良好な耐食性を示すことを報告しており、本実験の結果と一致する。

3.2.5 TIG 溶接部の孔食電位

100% Ar ガスシールド条件下では、溶接部より離れた箇所極薄いテンパーカラーが生じているのに対し、98%Ar ガス-2%O₂ ガスシールドの条件下では溶接部を中心としたテンパーカラー酸化物が多量に生成した。図 9 に TIG 溶接部ビード裏面の 30°C, 3.5% NaCl 溶液中での孔食電位測定結果を示す。どちらの鋼種でも、孔食電位は図 6 に示した研磨板より低くなるものの、JFE445M の方が JFE434LN2 に比較して孔食電位は高く、良好であった。また、200 ppmCl⁻ 溶液中においても、JFE445M では、すべての温度域において溶接部の孔食電位が JFE434LN2 より高く、良好な値を示した。

4. 考察

4.1 テンパーカラー部の腐食特性

3 章での TIG 溶接部での耐食性の差の要因を考えるため、TIG 溶接時に生成するテンパーカラーを大気中での熱処理 (均熱時間 30 s) によって生成させ、その耐食性、生成する酸化物、素地の状態を調査した。

熱処理後の外観は、両鋼種であまり差はなく、1000°C 程度まではテンパーカラー、1100°C を超えたあたりから Cr₂O₃ 起因と考えられる緑色が濃くなり、酸化物自体の色彩となっていた。また、TIG 溶接部の外観と比較したところ、溶接中央部から距離が離れるにつれ、より低い温度で生成したテンパーカラーと色調が一致した。したがって、熱処理によりテンパーカラーを生成した試験片の耐食性を検討することにより、TIG 溶接部の耐食性を間接的に推定することができると思われる。

図 10 にテンパーカラー熱処理材の孔食電位を JIS に準拠し、測定した結果を示す。いずれの温度で熱処理した場合でも、JFE445M は、JFE434LN2 に比較して孔食電位が高く、テンパーカラーが発生した時の耐食性に優れることが

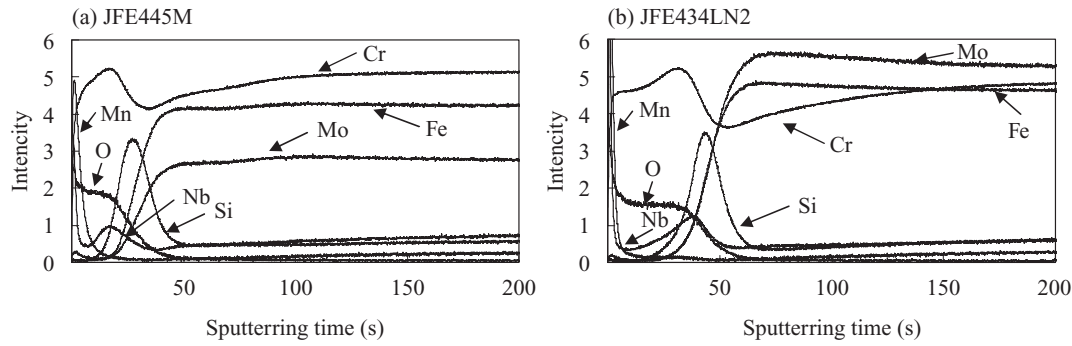


図 11 各鋼種に 1 200°C で熱処理を行った後の GDS による各元素の表面深さ方向の濃度プロファイル
Fig. 11 The depth profile of the elements at surface of specimens heat treated at analyzed 1 200°C by GDS

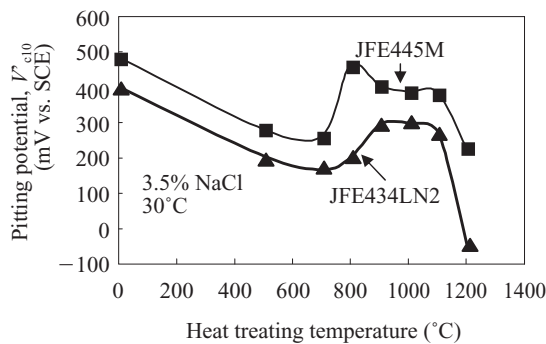


図 10 各鋼種の孔食電位に及ぼす熱処理温度の影響
Fig. 10 The effect of heat treating temperature on pitting potential

分かる。

また、図 11 に 1 200°C 熱処理材の表面を GDS (グロー放電発光分光分析) により分析した結果を示す。JFE445M は、JFE434LN2 に比較して、地鉄とスケール界面での Cr 濃度が高かった。また、その傾向はほぼ全温度において同じで、熱処理温度が高くなるほど両鋼種の Cr 濃度の差は大きくなった。

図 12 に 3.5% NaCl 溶液中での各テンパーカラー熱処理材の分極曲線の結果を示す。両鋼種とも、未処理 (研磨面) では、低電位側では電流値も非常に小さく、孔食電位を境にして、電流が急激に増加する。これに対し、テンパーカラー熱処理材では、低電位側で一時的に電流値が上がるが、再度不動態化し、電流値が落ち着く箇所が数点存在する。この一時的に電流値が高くなるのは、テンパーカラー (酸化物) が一時的に溶解していると考えられる。これらのテンパーカラーがある程度溶解しても下地の Cr 濃度が、再不動態化が起こるのに十分な Cr 濃度であれば、孔食はおきずに、再度電流値は低い値で安定する。しかし、下地の Cr 濃度が低い場合は再不動態化が起こらず、孔食となって電流値は増大すると考えられる。このためテンパーカラー材での耐食性は地鉄ままの状態より劣り、界面での Cr 濃度が高いほど、またテンパーカラーが厚く保護性が高いほど、耐食性の劣化は少なくなると考えられる。本実験の結

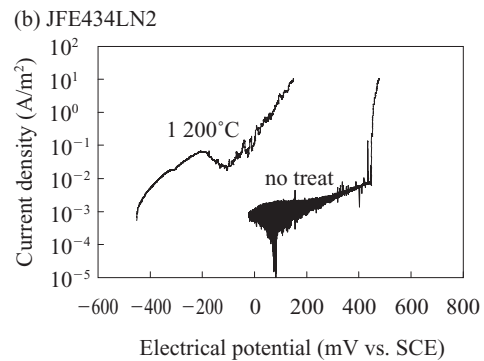
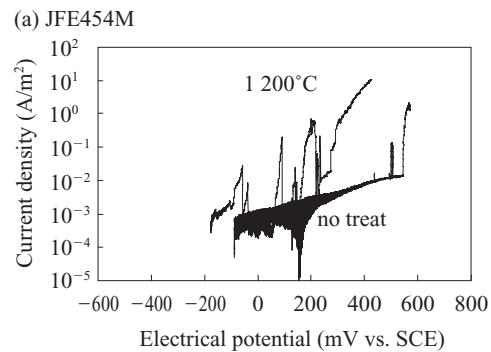


図 12 未処理および 1 200°C で熱処理した試験片の 3.5% NaCl 溶液中での分極曲線

Fig. 12 The polarization curves of heat treated specimens in 3.5% NaCl solutions

果は、GDS などの界面での Cr 濃度の順番と非常によく対応する。また、JFE434LN2 の 1 200°C のテンパーカラー熱処理材では、電位が低い段階から電流値は大きくなり、不動態化されずに孔食を起こしているが、GDS 分析の結果、界面の Cr 濃度は非常に小さくなっていた。このようなテンパーカラー材での耐食性劣化のメカニズムは、溶接部のテンパーカラー部でも同様であると推定される。

すなわち、JFE445M が、JFE434LN2 に比較して、TIG 溶接部の耐食性が良好であったのは、母材の Cr 含有量を増加させた分、テンパーカラーの生成の時に、地鉄とスケール界面での Cr 濃度が低下しにくく耐食性が大きく劣化しなかったためであると考えられる。

5. おわりに

温水器缶体用に、SUS444 を代替する省 Mo 型ステンレス鋼 JFE445M (22.5Cr-1.0Mo-0.35Nb) を開発し、腐食特性を、現行材である JFE434LN2 (19Cr-2Mo-0.35Nb) と比較した。得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) 開発鋼の母材の耐食性は 3.5% NaCl 溶液中および 200 ppmCl⁻ 溶液中でも従来鋼と同等以上の特性を示した。
- (2) TIG 溶接部の孔食電位は、従来鋼に比較して開発鋼の方が高くなった。
- (3) この理由は、従来鋼に比較して Cr 量を増大させた開発鋼では、テンパーカラーの生成の時に、地鉄とスケール界面での Cr 濃度が低下しにくく、耐食性が大きく劣化しなかったためであると考えられる。

参考文献

- 1) 水道法施行規則，昭和 32 年 12 月 14 日厚生省令第 45 号，第 17 条(3)。

- 2) 小野山征生，辻正宣，安保秀雄，小川洋之，青木司郎．高耐食性フェライト系ステンレス鋼の開発．製鉄研究．1977，no. 292，p. 46.
- 3) 水質基準に関する省令．平成 15 年 5 月 30 日厚生労働省令第 101 号．
- 4) 足立俊郎，広津貞雄，星野和夫．日本金属学会会報．1984，vol. 23，no. 6，p. 523.
- 5) 加藤康，吉岡啓一，橋本修．SUS444 の溶接部耐食性に及ぼす Si の影響．CAMP-ISIJ．1989，vol. 2，p. 724.
- 6) 宇都宮武志，杉本育弘，足立俊郎，植松美博．高耐食性フェライト系ステンレス鋼 NSS 445M2 の開発．日新製鋼技報．1994，no. 70，p. 45.



福田 國夫



石川 伸



笠茂 利宏