

(討17) ステンレス鋼の耐海水性について

新日本製鐵(株)基礎研究所 ○岡田秀弥・細井祐三
小川洋之

1 緒言

ステンレス鋼は、一般に酸化剤の存在する環境において、表面に不働態膜を形成するため腐食の進行が抑制されている。しかしCl⁻イオンなどの存在下においては選択的に不働態膜の破壊が行われ、孔食あるいは隙間腐食をおこす事はよく知られている。ステンレス鋼の耐孔食性は環境により影響をうけるが、通常のステンレス鋼では海水中において満足すべき耐孔食性をもっていない。そのため耐海水性の優れたステンレス鋼の開発研究が活発に行われている。本報告においては、ステンレス鋼の耐孔食性に対する考え方および合金元素の影響について述べ、ついで耐海水性および隙間腐食と孔食との関係について述べる。

2 供試材料および実験方法

供試材料は主としてフェライト系ステンレス鋼を用い、比較のためSUS316, 329 JI等も試験に供した。主な供試材料の化学成分を表1に示す。

実験方法は次の条件により孔食試験および隙間腐食試験を行った。

(1) 孔食試験

(50g FeCl₃ + 1.83g HCl) / l, 50°C, 48h 浸漬による腐食減量の測定。

(2) 孔食発生電位測定

3% NaCl + 5% H₂SO₄, 35°C, 窒素飽和, 電位掃引速度 10mV/min による陽分極曲線の測定。

(3) 隙間腐食試験

図1に示すような試験片を重ね合わせて、人工海水 80°C, 31 日間浸漬後の表面の隙間腐食の状況観察および腐食減量の測定。

3 ステンレス鋼の耐孔食性について

ステンレス鋼の耐孔食性は、使用環境において孔食が発生するか否かにより評価すべきである。従つて孔食発生電位の測定においても、たんに孔食発生電位の貴卑により、耐孔食性の優劣を決めるのは適切でないと考えている。測定条件下で酸素発生電位まで孔食がおこらないことが必要である。図2に孔食発生電位測定結果の一例を示す。図に示すように、試料 No. 3 は孔食をおこさず(図示されていないが No. 2 も孔食をおこさない。)、+1.0V (vs SCE) 附近より酸素発生をするのに対し、No. 5 および 6 は+0.6V 附近より、また No. 4 は+0.2V 附近より孔食を発生し電流が増加し始める。この場合、No. 3 は他の三鋼種に比し、耐孔食性が優れていると評価で

表1 主な供試材料の化学成分

試料番号	Cr	Mo	Nb	Ni	C	Si	Mn	P	S	備考
No 1	24.90	3.27			0.045	0.52	1.00	0.013	0.017	
No 2	24.94	3.21	0.72		0.030	0.56	0.99	0.012	0.016	
No 3	25.37	3.12	0.82	5.10	0.020	0.36	1.04	0.012	0.020	
No 4	26.91	1.10			0.004	0.25	0.02	0.011	0.012	EB 26-1
No 5	17.57	2.60		12.1	0.066	0.55	1.75	0.032	0.004	316
No 6	25.0	1.51		4.61	0.027	0.47	0.52	0.025	0.006	329 JI

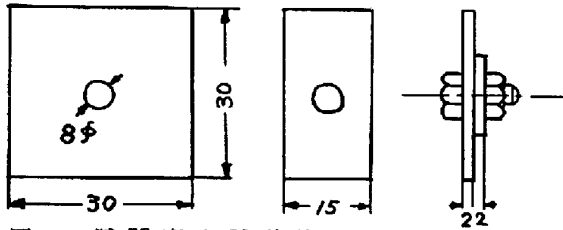


図1 隙間腐食試験片

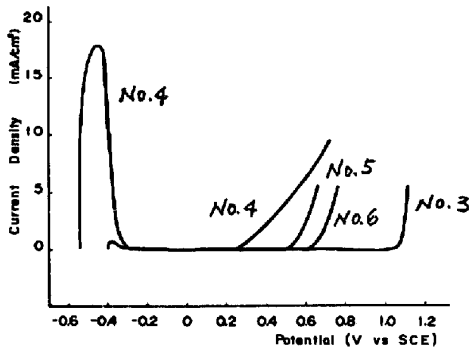


図2 各種ステンレス鋼の陽分極曲線
3% NaCl + 5% H₂SO₄, 35°C
N₂ 飽和, 10mV/min

表2 孔食試験結果
(50g FeCl₃ + 1.83g HCl) / 1, 50°C, 48h

試料番号	腐食量 (mg/cm ²)
No. 1	粒界孔食甚だし
No. 2	0
No. 3	0
No. 4	208
No. 5	87
No. 6	26

きるが、No. 4, 5, 6の間における耐孔食性の優劣は決め難い。

表2は上記試料の(50g FeCl₃ + 1.83g HCl) / 1中における孔食試験の結果を示すが、No. 2および3は孔食をおこさず、極めて優れた耐孔食性を示すことがわかる。

孔食は従来、ステンレス鋼の粒内、粒界を問わず、材料の不均一領域、環境のゆらぎ的な濃度偏析などを原因として、確率的におこると考えられていた。事実 SUS 304, 316等のオーステナイト系ステンレス鋼の孔食は粒内に分散しておこる。しかしながらCr量が増加しステンレス鋼の耐孔食性が向上してくると、孔食はCrの欠乏領域においておこり易くなる。このCr欠乏領域は粒界にCr炭化物等が析出することによりその周辺に生じる。写真1はその一例で25Cr-3Mo-0.045C鋼(試料No. 1)の粒界に析出したCr炭化物によるCr欠乏領域に生じた孔食である。

このように耐孔食性に関してはCr量をもつとも重要であり、Cr欠乏領域を形成しない合金設計が耐孔食性向上の一つのポイントと考えられる。オージェ電子分光による表面不働態膜の解析結果によると、合金中のCrが25%になると不働態膜中には30%近いCrが濃縮し、著しく耐孔食性を増し、25% Crが耐孔食性に関する一つの臨界値ではないかと考えている。

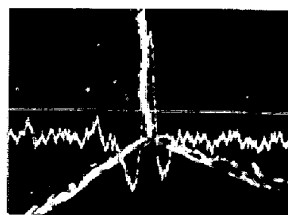
4 耐孔食性に対する合金元素の役割

前章で示したように、Crは耐孔食性を増すための基本的成分であり、実用的にピットレスとするためには、24~25%のCrが必要である。しかしながらCr量のみを増加した場合には、不働態膜の補修能力は大きくなるが

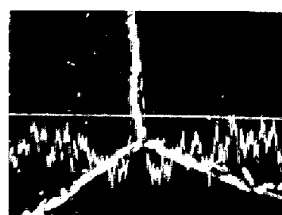
アノード溶解量は増加する。従つて高Cr単独添加のステンレス鋼は、酸化性の強い、弱い酸性の環境では高い耐孔食性を示すが、強い酸性の比較的弱い酸化性の環境ではあまり優れた耐孔食性を示さない。即ちCr



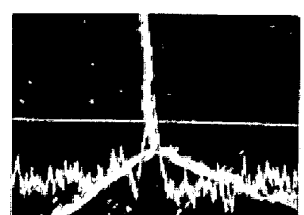
粒界隣接部に発生した孔食



(Cr)



(Mo)



(C)

写真1 合金元素の粒界近傍における濃度変化のEPMAによる測定結果と粒界の孔食。25Cr-3Mo-0.045C, 1200°C, 1h, AC

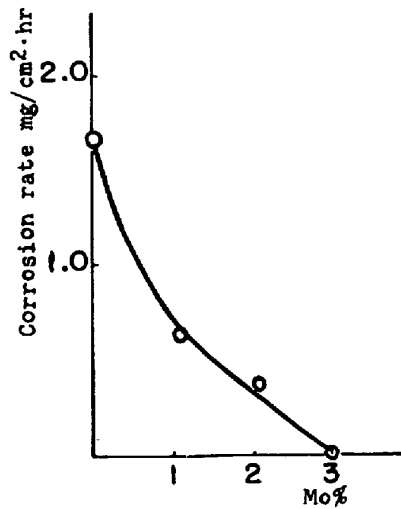


図3 25Cr-1Nb鋼のHCl腐食(室温10%)におよぼすMoの影響

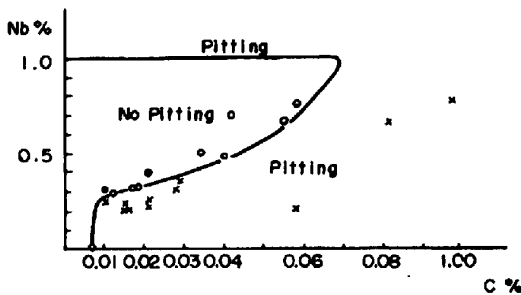


図4 孔食発生に対するCとNbの添加効果

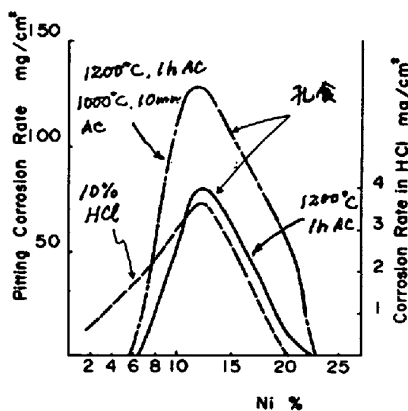


図5 25Cr-3Mo-0.7Nb鋼の孔食におよぼすNiの影響

とともにアノード溶解を抑える元素の添加が必要である。

Moはこの目的のためにはもつとも適した元素である。図3に示すように、Moの添加量と共に25Cr鋼のHCl中の腐食量は減少し、3%Moでは極く微量となる。即ち、Moの添加はアノード溶解を抑制するのに非常に有効であることがわかる。

またさきに示したように、Crが増加し耐孔食性が向上すると、Cr欠乏領域より優先的に孔食が発生するようになるのでCr炭化物等の生成を防ぐ必要がある。そのためには炭化物生成元素の添加が有効であり、とくにNbの添加が効果的である。図4は25Cr-3Mo鋼において孔食をおこさないためのC量に対する必要Nb量を示したものである。0.03Cに対してはNbは0.5%程度必要であることがわかる。

次にNiの影響を示す。Niはフェライト系ステンレス鋼の機械的性質の改善とくに靱性の改善には非常に有効であるが、耐孔食性に関してはその効果は少い。図5は25Cr-3Mo-0.7Nb-0.03C鋼の耐孔食性に対するNiの影響を示したものである。Ni6%ぐらいまでは(1200°C, 1h ACの場合)孔食をおこさないが、それ以上になるとNi量の増加とともに孔食量が増し、約12%で最大となり、更にNiが増すと減少し始め、22%以上では再び孔食をおこさなくなる。6~22%Niの範囲は $\alpha + \delta$ 二相域である。即ち耐孔食性はあるいは単相域に比し、 $\alpha + \delta$ 二相域では劣ることは注意を要する。1000°C熱処理の場合、1200°C熱処理の場合に比し、孔食量が多いのは、1000°C熱処理により二相組織がより発達するためであろう。

以上の結果から耐孔食性に優れたフェライト系ステンレス鋼の成分として25Cr-3Mo-0.7Nb-0.03C-(0~5Ni)をあげることができる。

5 耐海水性(耐隙間腐食性)と耐孔食性

以上ステンレス鋼の耐孔食性について述べたが、ステンレス鋼を海水環境中で用いる場合、もつとも問題になるのは隙間腐食である。耐孔食性の優れた各種ステンレス鋼の人工海水(pH4, 80°C, 酸素飽和)中および流海水(65°C, 流速1.1m/sec)中における隙間腐食試験結果を孔食試験結果と比較して表3に示した。

表に見るように試料No. 2, No. 3は、これらの海水環境中で隙間腐食をおこさない。またNo. 6も流海水中では隙間腐食が見られなかつた。しかし他の試料はいづれも隙間腐食を発生した。

隙間腐食は試料の重ね合わせによる隙間、形状的に段落のある部分あるいは異物の表面への附着した部分等に生じ、孔食は試料の平坦な部分に生じる。しかしながら、その成長の機構は同一であると考えられることができる。

すなわち孔食の成長初期において、不働態膜の欠陥部分で金属イオンの溶出がおこると、このアノード反応に対応してカソード反応では酸素が還元され OH^- を生じる。孔食の初期におけるカソード反応は大部分は孔の外でおこるが、一部は孔の中でもおこり、この場合は液が孔の中に滞留しているため、酸素の還元により生成した OH^- によつて一次的に pH は上昇する。しかし溶出した金属イオンにより OH^- が消費されると pH は下降する。

このような pH 変化の機構は隙間腐食の場合も同じであり、実際には孔食内部の pH 変化は測定しがたく、隙間腐食において実測されている。¹⁾

孔の中の pH の値が環境の値より小さくなり、かつ、その pH においてアノード溶解量の大きい合金では金属の溶出量が孔食に成長するための臨界量を超えてしまい孔食に成長する。このような環境に対する孔の中あるいは隙間における pH 低下が、孔食あるいは隙間腐食を成長させる条件と考えることができる。

食孔がある程度成長したのち、食孔内部にアノード、カソードが形成し pH が低下して腐食反応が進む状態は、隙間腐食進行の状態と全く同じと考えられる。同じ環境中での初期段階を比較した場合、食孔に比較して隙間の方が内部の溶液と外部の溶液との相互拡散がおこりにくいので、隙間内の pH が低下し易い。従つて海水中で孔食がおこらない場合でも隙間腐食は発生する可能性がある。

6 総括

ステンレス鋼の耐孔食性についての考え方を述べ、高 Cr フェライトステンレス鋼の孔食は Cr の欠乏領域よりおこることを示し、耐孔食性におよぼす合金元素 (Cr, Mo, Ni, Nb, C) の影響を示した。また孔食と隙間腐食の成長は pH 低下によりおこり、両者とも基本的には同一機構で進むことを論じた。

表3 各種ステンレス鋼の人工海水中における隙間腐食

試料番号	腐 食 量		
	80°C, 3 1 日 (mg)	65°C, 2 ヶ月 1.1 m/sec (mg)	FeCl ₃ + HCl (mg/cm ² ・48h)
No. 2	0	0	0
No. 3	0	0	0
No. 4	1.0	—	208
No. 5	0.3	0.5	87
No. 6	1.2	0	26

文献

- 1) Karlberg & Wranglen, Corr. Sci., 11(1971), 499.