

海水環境における窒素添加ステンレス鋼の局部腐食特性 に及ぼす合金元素の影響とすき間腐食の発生評価

相良 雅之*・宇野 秀樹*²・片田 康行*・小玉 俊明*

Effect of Alloy Elements on Localized Corrosion Characteristics of Nitrogen-bearing Stainless Steels and Evaluation of Crevice Corrosion in Seawater Environment

Masayuki SAGARA, Hideki UNO, Yasuyuki KATADA and Toshiaki KODAMA

Synopsis : In the use of stainless steels at seawater environment, pitting or crevice corrosion of stainless steels become a problem. It was reported that the potential of stainless steel in natural seawater environment rises more noble than in artificial seawater. On the other hand, it is well known that alloying chromium, molybdenum or nitrogen are effective in order to improve pitting and crevice corrosion resistance of stainless steel. The purpose of this study is to obtain a guideline for creation of high nitrogen-bearing stainless steel with excellent localized corrosion resistance. For that reason, it was investigated the effect of alloy elements on localized corrosion resistance for nitrogen bearing stainless steels. 17%Cr-14%Ni-2%Mo-0.2%N based stainless steels were used as test samples. Chromium, molybdenum and nitrogen contents were changed. Pitting potential in artificial seawater was measured. And crevice corrosion loss in simulated environment for seawater was estimated. As a result, chromium, molybdenum and nitrogen improve pitting and crevice corrosion resistance. It was shown that there was a synergistic effect between molybdenum and nitrogen. Crevice corrosion resistance of nitrogen bearing stainless steels was electrochemically investigated. It was cleared that crevice corrosion potential measured in potentiostatic after potentiodynamic method showed higher potential than in potentiostatic method. This behavior is probably caused by difference of surface statement. The guideline for creation of high nitrogen-bearing stainless steel used in seawater environment was obtained.

Key words: stainless steel; localized corrosion; seawater; nitrogen; chromium; molybdenum.

1. 緒言

鋼は強度と靱性を有し、加工性に優れることから、鋼構造物を使用するメリットは大きいと考えられる。しかし海洋、海浜におけるインフラストラクチャーとしては、その腐食環境が非常に厳しいために適切な材料選定や十分な防食対策が必要となる。海水環境での防食対策としては塗装、めっき、ライニングおよび溶射などの表面処理や電気防食あるいはその両者がなされているのが現状である¹⁾。海水中では防食表面処理が劣化するとメンテナンスができず、また電気防食においては保守管理などの長期的メンテナンスが必要となる。そこで近年、メンテナンスフリー材料として、高Cr、高Moのフェライト系、2相系ステンレス鋼や高Cr、高Ni、高Moのオーステナイト系ステンレス鋼が実用化されている²⁾。さらに高MoのNi基合金やTiなどは海水中でほぼ完全な耐食性を有することから、こうした材料が海水環境に使用されることもある。

海水環境においてステンレス鋼を使用する場合、その全面腐食性は優れていると考えられるが、孔食・すき間腐食や応力腐食割れなどの局部腐食が問題となる。常温の海水

環境のような、50°C以下の塩化物環境では応力腐食割れ事例が少なく³⁾、また、その起こりやすさから孔食よりはすき間腐食が問題となる場合が多い。海水中で発生するすき間腐食は、存在する微生物の影響によるものが多いと言われている。自然海水中では人工海水中で再現できないほどステンレス鋼の電位が貴化することが報告されている⁴⁾。この現象は自然海水における特徴の一つであり、フィルターによりろ過した自然海水中では電位の貴化の程度が小さいことが確認されている⁵⁾。さらに、自然海水中のステンレス鋼表面に形成された生物皮膜の存在によって電位が約0.3V程度貴化するという報告もある⁶⁾。以上のことから実海水環境におけるステンレス鋼の耐食性を実験室において評価することは容易でなく、実験条件を十分に検討する必要があると考えられる。

一方、ステンレス鋼の耐局部腐食性を向上させる合金元素としてはCr、Mo、Nなどが知られている。これら有効元素のうちCrやMoについては資源に限りのある元素である。また、材質コストの点ではCrやMoの占める割合は高い。そこでステンレス鋼中のN量を高めることにより耐局部腐食性を向上させることは、省資源あるいは低コストと

平成14年3月5日受付 平成14年6月23日受理 (Received on Mar. 5, 2002; Accepted on June 23, 2002)

* 物質・材料研究機構材料研究所 (Materials Engineering Lab., National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen Tsukuba 305-0047)

*² 住友金属工業(株) ステンレス・チタン技術部 (Stainless Steel & Titanium Technology Department, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

いう点からもメリットが大きいと思われる。さらにオーステナイト系ステンレス鋼では、鋼の高N化により、オーステナイト形成元素であるNiを節約できるというメリットも考えられる。ただし、ステンレス鋼の高N化により溶接性や加工性に問題が生じうることも知られているところである。

また、Nによるステンレス鋼の耐局部腐食性向上効果に関しては多くの研究がなされてきた⁷⁻¹²⁾。その結果、溶出したNがピットやすき間内溶液中で耐局部腐食性向上に寄与することや、表面にNが濃縮していることなどが報告されている¹³⁾が、耐食性向上機構については必ずしも十分に明らかになっていないのが現状である。その原因としてはNの挙動が特異であることはもちろん、ステンレス鋼へのNの添加量を極端に増やすことができないことから、評価や分析に限界があることも一因になっていると考えられる。

以上のような点から本研究では、Nを多量に添加した耐孔食・すき間腐食性に優れたステンレス鋼を創製する指針を得ることを目的とした。そのため、ステンレス鋼にNを添加することを前提にCrやMoの耐局部腐食性向上効果について検討した。また、実験室的に耐すき間腐食性を評価する手法についても併せて考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には16.5%Cr-14%Ni-2%Mo-0.2%N鋼をベースとしてCr量、Mo量、N量を変化させた鋼を用いた。Table 1に供試材の化学組成を示す。①~⑧鋼は材料に高純度原料を用い、高周波真空誘導炉にて溶製した。得られた鋼塊を鍛造、熱間圧延、冷間圧延により板厚を2~3mmに調製し、1150°Cで20minの溶体化熱処理を施し、試験に供した。①N~⑤N鋼は高温窒素ガス雰囲気中で窒素ガス置換を行ったもので、約2mm厚の①~⑤鋼をマッフル炉に挿入し、マッフル中に窒素ガスを5l/minの流量で連続供給しながら電気炉を用いて1200°C、24hの熱処理を行い作製した。窒

素ガス置換を行った鋼は窒素が均一に固溶しており、Cr窒化物の粒界析出もないオーステナイト単相組織であることを計算状態図、断面のEPMAプロファイルおよび光学顕微鏡観察により確認した。

2.2 孔食電位測定

N添加ステンレス鋼の耐孔食性を評価するために孔食電位測定を実施した。溶液として人工海水(pH: 8.2)を用いた。2~4mm×20mm×30mmの試験片をエメリー紙で#600まで湿式研磨、不動態化処理を行った後、試験面以外をシリコン樹脂によりコーティングした。コーティングが乾燥した後、アセトンおよびイオン交換水で脱脂、洗浄した。

人工海水中にてJIS G 0577に準拠した方法で、自然浸漬電位から20mV/minの速度で電位をアノード方向に掃引し、孔食発生に伴い $10\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の電流が生じた電位を孔食電位(V_{C10})とした。試験後には試験面での孔食発生を目視および光学顕微鏡により確認した。分極測定における参照電極には飽和カロメル電極(saturated calomel electrode, SCE)を、対極にはPtを用いた。

2.3 すき間腐食試験

耐すき間腐食性の評価にはマルチクレビスを用いたすき間腐食試験を行った。試験片形状としては2~4mm×50mm×50mmの大きさで中央に10mmφの穴が開いた試験片を用いた。すき間形成材にはFig. 1(a)に示すASTM G78と同一形状のポリサルホン樹脂を使用した。試験片は孔食電位測定試験と同様、全面を#600まで湿式研磨し、アセトンおよびイオン交換水で脱脂、洗浄した。また、すき間腐食試験片のすき間部以外での腐食発生を避けるために、端面および穴部も研磨を行った。最後に、Fig. 1(b)に示すように、すき間形成材をチタン製のボルト、ナット、ワッシャーにて固定し、トルクレンチを用いて8.5N・mのトルクで締め付けた。

海水環境におけるステンレス鋼の耐すき間腐食性を評価するためには、電位の貴化挙動を模擬することが重要であると考えられる。実海水環境ではステンレス鋼の自然電位はSCE基準で+400mV付近まで貴化するという報告もある¹⁴⁾。この自然海水中で起こるステンレス鋼の電位の貴化

Table 1. Chemical composition of specimens (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
①	0.004	0.01	0.02	0.003	0.001	14.12	16.69	0	0.19
②	0.003	0.02	0.01	0.001	0.001	14.08	16.36	2.29	0.17
③	0.004	<0.01	0.02	<0.001	0.001	14.13	16.54	3.93	0.17
④	0.004	0.02	0.01	0.002	0.001	13.90	16.42	5.86	0.19
⑤	0.005	<0.01	0.02	<0.001	0.001	14.05	20.28	1.95	0.23
⑥	0.005	<0.01	0.02	<0.001	0.001	14.17	25.27	2.06	0.23
⑦	0.004	0.01	<0.01	<0.001	0.001	14.23	16.64	2.25	0
⑧	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	14.10	16.40	2.23	0.11
①N	0.004	0.01	0.02	0.003	0.001	14.12	16.69	0	0.37
②N	0.003	0.02	0.01	0.001	0.001	14.08	16.36	2.29	0.51
③N	0.004	<0.02	0.02	<0.002	0.001	14.13	16.54	3.93	0.45
④N	0.004	0.02	0.01	0.002	0.001	13.90	16.42	5.86	0.29
⑤N	0.005	<0.02	0.02	<0.002	0.001	14.05	20.28	1.95	0.63

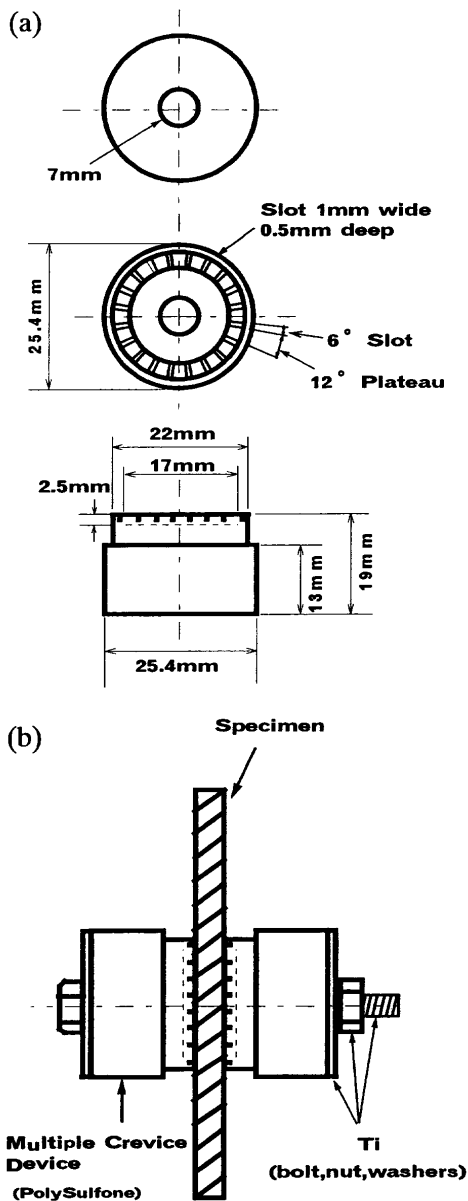


Fig. 1. Scheme of crevice corrosion test specimen. (a) Multiple crevice device, (b) assembled specimen.

によるすき間腐食発生を模擬する試験法として天谷らが報告した方法を用いた¹⁵⁾。すなわち、温度を一定にした空気飽和状態の人工海水中に 10 g/l の glucose と 1 mg/l の glucose oxidase (グルコースオキシダーゼ, GOD) を添加し、すき間を形成したステンレス鋼を 48~96 時間浸漬した。

3. 結果

3.1 N 添加鋼の耐孔食性

Fig. 2 に、人工海水中での孔食電位に及ぼす Cr 量、Mo 量および N 量の影響を示す。図中の矢印は、電位が +900 mV vs. SCE に達しても孔食が発生しなかったことを示している。各元素で耐孔食性の改善効果が認められ、Cr, Mo, N がいずれも耐孔食性向上に有効であることがわかる。N についてはガス置換処理により N を富化させた材料

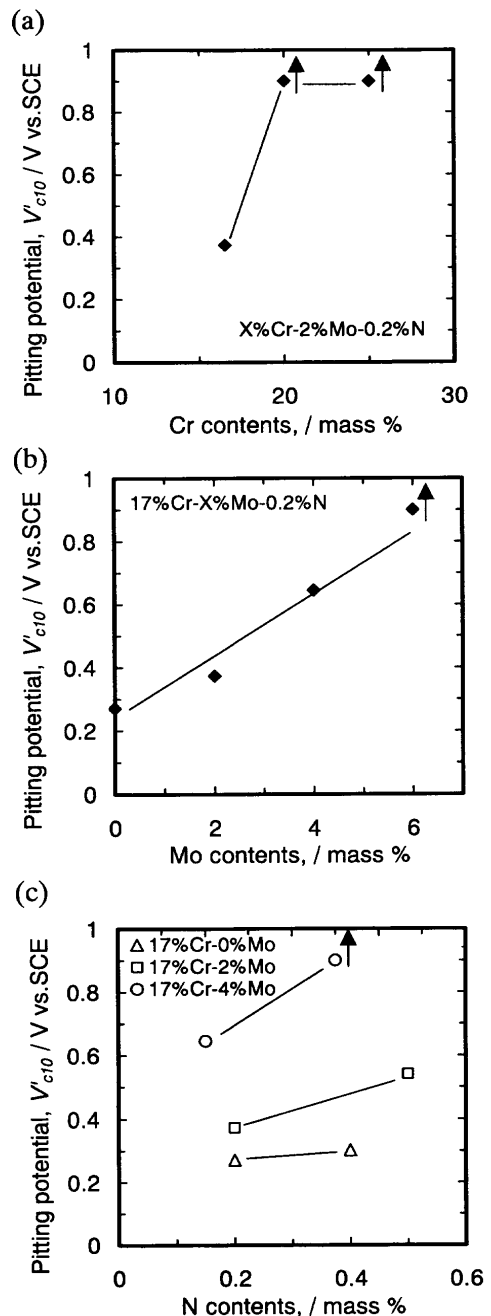


Fig. 2. Relationship between pitting potential and alloy elements in artificial seawater at 45°C. (a) Cr, (b) Mo, (c) N.

も含めて耐孔食性を比較しているが、Fig. 2(c) に示すように、母材成分によって N の添加効果が異なることがわかる。Mo レスの材料については N の富化効果が明瞭に認められず、Mo と N のシナジー効果があるものと考えられる。Mo と N のシナジー効果については Levy¹⁶⁾ ら、Olsson¹⁷⁾ などによっても指摘されており、Mo と N を同時添加することによる孔食電位の貴化などが報告されている。

3.2 N 添加鋼の耐すき間腐食性

Fig. 3 に、海水環境を模擬したすき間腐食浸漬試験での腐食減量に及ぼす Cr 量、Mo 量、N 量の影響を示す。なお、試験は 25°C で実施した。Fig. 3 より Cr, Mo, N は耐すき間

腐食性向上に有効な元素であることがわかる。ただし Fig. 3(c)より、48hの試験ではNの添加効果が比較的低いと考えられたが、96hの試験では効果が明瞭に現れた。今回検討した3種類の元素についてはそれぞれ耐すき間腐食性を向上させる効果が認められた。ある環境で十分な耐食性を得るためにはCrやMoの増量により明瞭な効果が期待できる。ただし、Nの多量添加によりCrとMoの増量を節減できる可能性があることがわかった。

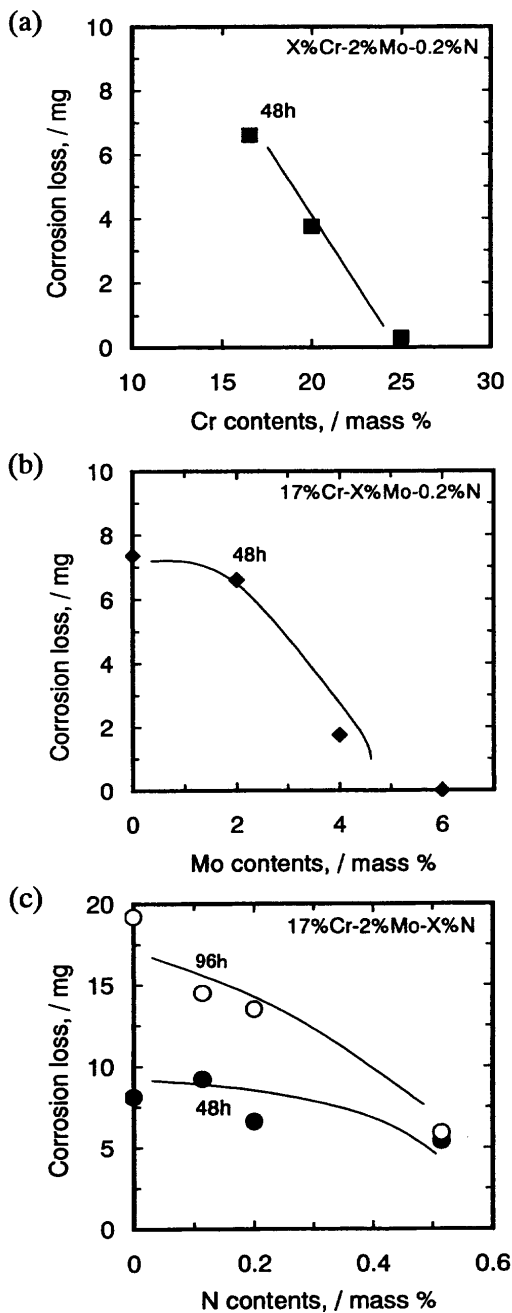


Fig. 3. Relationship between crevice corrosion resistance and alloy elements in artificial seawater + 10g/l glucose + 1mg/l GOD at 25°C. (a) Cr, (b) Mo, (c) N.

4. 考察

4.1 すき間腐食に及ぼすアノード、カソード因子の影響

耐すき間腐食性に及ぼすCr, Mo, Nの影響を電気化学的に検討した。すき間腐食に影響を及ぼすアノード側の因子としては不働態皮膜が破壊した場合の活性溶解速度が挙げられる。そこでアノード分極曲線についてはすき間腐食発生時のすき間内部の環境を模擬するため、塩化物が存在しかつ低pHの環境での試験を行った。すなわち人工海水に

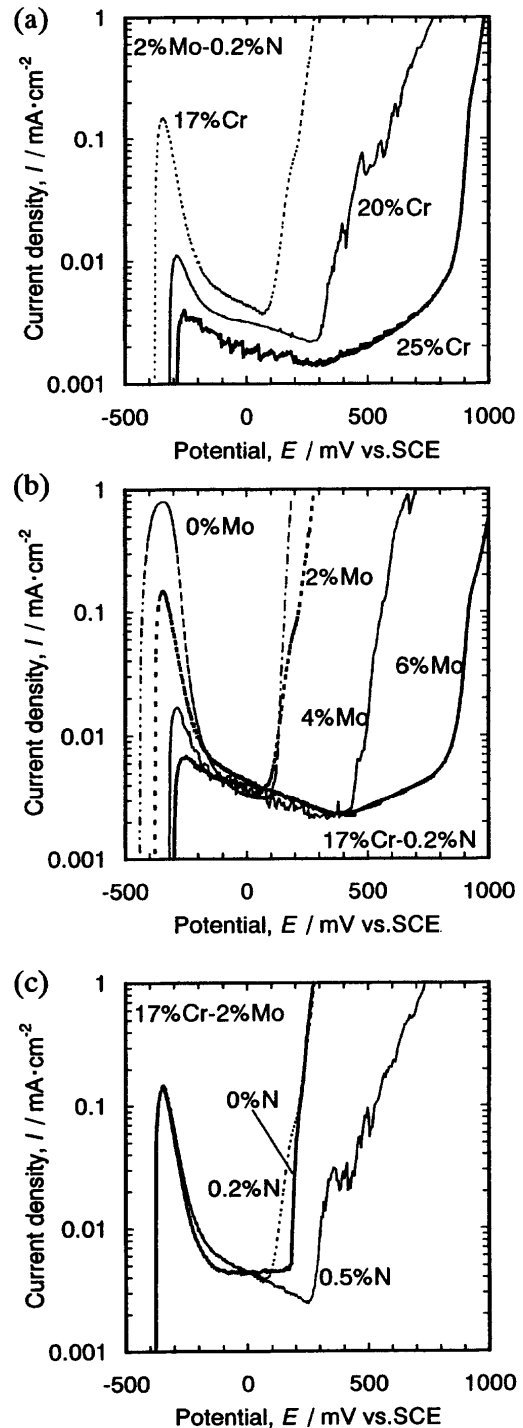


Fig. 4. Effect of alloy elements on anodic polarization curves in artificial seawater with HCl (pH: 1) at 35°C (deaerated). (a) Cr, (b) Mo, (c) N.

塩酸を添加してpHを1に調製した溶液中でアノード分極曲線を測定した。Fig. 4に、各合金元素量を変化させたときの35°Cにおけるアノード分極挙動を示す。Fig. 4(a)によると、Cr量の増加に伴って浸漬電位は貴な方向にシフトし、また、活性溶解ピーク電流密度は低下する傾向にある。また、不動態保持電流密度についてもCr量の増加に伴って減少する傾向が認められた。また、Fig. 4(b)からMo量の増加に伴って浸漬電位は貴化し、活性ピーク電流密度は減少する傾向にあった。不動態保持電流密度はMo量によっては変化が認められず、この点はCrの場合と異なった。さらにFig. 4(c)によるとN量の増加に伴う浸漬電位あるいは活性溶解ピーク電流密度の変化はほとんど認められず、また、不動態保持電流密度も同様にNの増量が効果を示さなかった。

合金元素やその添加量が影響を及ぼすアノード側の因子として活性溶解速度について検討したが、一方、カソード側の因子としては酸素の還元反応速度が考えられる。そこでカソード分極測定として空気曝気した人工海水中の試験を行った。Fig. 5に、ステンレス鋼のカソード分極挙動に及ぼすN量の影響を合金元素の影響の代表例として示す。Fig. 5によると、浸漬電位からカソード電流の立ち上がりが見られ、-600 mV vs. SCEより卑な電位では酸素の拡散限界電流に対応すると考えられるショルダーが観測された。今回、表面に不動態皮膜が存在しないと考えられる電位域で酸素の還元反応速度に及ぼすN量の影響はほとんど認められなかった。このことはCrおよびMoについても同様であった。

4.2 すき間腐食発生の電気化学的評価

海水環境におけるステンレス鋼のすき間腐食発生過程で、起点として発生したすき間腐食のうち再不動態化せずに進展に至るすき間腐食を評価する手法として、以下の考えに基づいて試験を行った。緒言でも述べたように、常温の実海水環境で発生するステンレス鋼のすき間腐食は海中

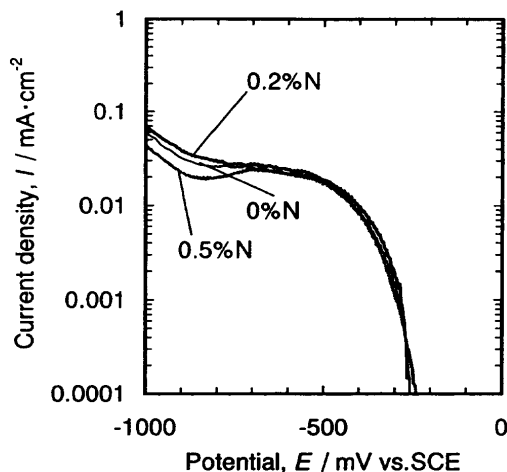


Fig. 5. Effect of nitrogen content on cathodic polarization curves in artificial seawater at 35°C (air open).

に存在する微生物の影響によるものが多いと考えられている。微生物の影響を受けて発生するすき間腐食では電位が徐々に貴化し、人工海水だけでは到達しないほど貴な電位に至る。そこで自然海水中での電位の貴化挙動を模擬することができ、かつすき間腐食が発生する電位を知る方法として次のように電位を規制した。すなわち、試験片を非脱気的人工海水に30分間浸漬した後、ポテンショスタットと関数発生器を用いて自然電位から設定電位 (E_{set}) まで、1 mV/minの走査速度で電位を掃引する。その後、電位を E_{set} において48時間保持し、すき間腐食の発生有無を検知する。 E_{set} を25 mV間隔で設定して、すき間腐食が発生しない最も貴な電位（以下、すき間腐食電位という）を決定した。Fig. 6の②が本法であり、①は比較のための定電位法による電位規制の手順を示している。なお、②による方法ではすき間腐食が発生するのは電位の掃引中ではなく、設定電位に達した後の定電位保持期間中である。Fig. 7にすき間腐食電位に及ぼすN量の影響を示す。Nの効果については、溶解に伴って NH_4^+ を形成する際に H^+ を消費し、ピット内あるいはすき間内部のpH低下を抑制すること⁷⁾、あるいは NO_3^- として孔食内壁に吸着し、貴な電位域での孔食成長を抑制すること¹¹⁾などが言われている。また電位の規制方法の違いについては、定電位ステップ法に比較して電位を sweep した本法ではすき間腐食電位がより貴な値

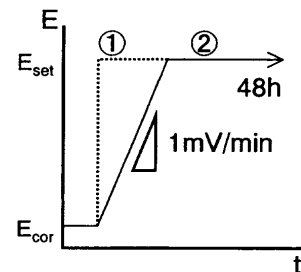


Fig. 6. Two kinds of polarization set up in electrochemical measurement for crevice corrosion.

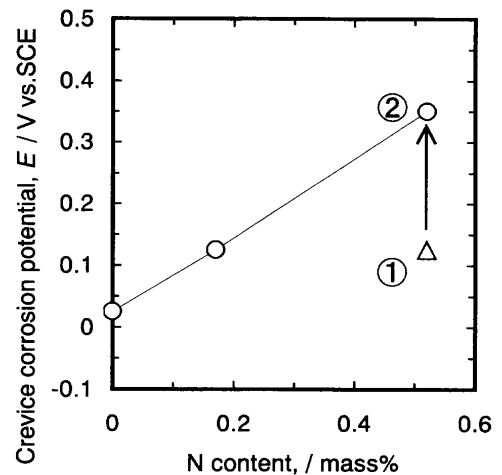


Fig. 7. Relationship between crevice corrosion potential and nitrogen content tested under two kinds of potentiostatic methods.

を示した。定電位ステップ法では浸漬電位からただちに貴な電位にシフトさせるために、不働態溶解が比較的急速に進行し、皮膜が破壊されやすいものと予想される。これに対し、本法ではすき間腐食が発生する電位に到達するまでに時間がかかり、不働態溶解も比較的ゆっくり進行する。また、NやMoの耐すき間腐食性向上効果が各元素の表面における濃化あるいはすき間内における有効イオンの濃化によるものであるとすると、その程度も電位を sweep した本法がより効果が大きいものと推察される。こうしたことから、定電位ステップ法に比較して本方法ではすき間腐食電位がより貴な値を示す傾向があるものと考えられる。

5. 結言

Nを添加したステンレス鋼の耐局部腐食性向上に及ぼすCr, MoおよびNの効果について検討した結果、以下のことがわかった。

(1) Cr, Mo, Nはそれぞれ耐孔食性を向上させる。MoとNは孔食抑制に対して相乗効果が認められ、Moが添加されているステンレス鋼ではNの効果が顕著であった。

(2) Cr, Mo, Nはそれぞれ耐すき間腐食性を向上させる。海水環境を模擬したすき間腐食試験では、CrやMoの添加効果がより明瞭に現れた。また、Nを多量添加することでCrとMoの増量を節減した高耐食材料創製の指針が得られた。

(3) Crは活性溶解ピーク電流および不働態保持電流を低下させる。Moは活性溶解電流を低下させる効果がある。

一方、Nは活性溶解ピーク電流にほとんど影響を及ぼさなかった。酸素の還元反応速度に対しては各元素の効果が認められなかった。

(4) 自然海水での電位の貴化現象を考慮したすき間腐食の発生評価を電気化学的に行った。N添加鋼では本法により得られるすき間腐食電位が、定電位法のそれと比べてより貴な値を示した。これは表面状態あるいはすき間内溶液の状態の違いによるものであると推察された。

文 献

- 1) 侯 保栄：海洋腐食環境と防食の科学，海文堂，東京，(1999)，75.
- 2) 遅沢浩一郎：鉄鋼技術の流れ ステンレス鋼，日本鉄鋼協会，東京，(2000)，142.
- 3) 伊藤伍郎：腐食科学と防食技術，コロナ社，東京，(1969)，197.
- 4) V.Scotto, R.Di Cintio and G.Marcenaro: *Corros. Sci.*, **25** (1985), 185.
- 5) S.C.Dexter and G.Y.Gao: *Corrosion*, **44** (1988), 717.
- 6) N.Washizu, H.Masuda and T.Kodama: *Zairyo-to-Kankyo*, **50** (2001), 330.
- 7) K.Osozawa, N.Okato, Y.Fukase and K.Yokota: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **24** (1975), 1.
- 8) Y.C.Lu, R.Bandy, C.R.Clayton and R.C.Newman: *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983), 1774.
- 9) G.C.Palit, V.Kain and H.S.Gadiyar: *Corrosion*, **49** (1993), 977.
- 10) S.Azuma, H.Miyuki and T.Kudo: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 793.
- 11) H.Ohno, H.Tanabe, A.Sakai and T.Misawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **47** (1998), 584.
- 12) H.Yashiro, D.Takahashi, N.Kumagai and K.Mabuchi: *Zairyo-to-Kankyo*, **47** (1998), 591.
- 13) K.Osozawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **47** (1998), 561.
- 14) M.Akashi: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **32** (1983), 239.
- 15) H.Amaya and H.Miyuki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 775.
- 16) P.R.Levey and A.van Bennekom: *Corrosion*, **51** (1995), 911.
- 17) C.-O.A.Olsson: *Corros. Sci.*, **37** (1995), 467.