

高純度 SUS316L ステンレス鋼の耐硝酸腐食に及ぼすリン、硫黄、酸素の影響

櫻谷 和之*・木村 隆*・岩崎 智*

Influence of Phosphorus, Sulphur and Oxygen on 65% Nitric Acid Corrosion Resistance of Super High-clean SUS316L Stainless Steel

Kazuyuki SAKURAYA, Takashi KIMURA and Satoshi IWASAKI

Synopsis : For the purpose to verify the effect of decreasing phosphorus on corrosion properties of stainless steels, corrosion resistant tests in 65% nitric acid solutions were carried out for super-low phosphorus content SUS316L type stainless steels which were manufactured by cold crucible type levitation melting method using Ca-CaF₂ flux for aiming at the dephosphorization. By decreasing phosphorus content in these steels from 0.026 to 0.0002 mass%, the corrosion rate in 65% nitric acid solutions decreased remarkably. Especially even under 0.001% phosphorus content, this decreasing phenomenon could be observed. Thus extreme dephosphorization improves the corrosion resistance of stainless steels marvelously.

As for the non-metallic tramp elements, there were linear relations between corrosion rate and the very small amount of sulfur and oxygen contents in the super-low phosphorus stainless steels containing under 0.0002 mass% phosphorus. So the super high purification of these elements is also very effective for the improvement of corrosion resistance against nitric acid solutions.

It is known that the corrosion of austenitic stainless steels containing over 0.003 mass% phosphorus in nitric acid solutions is intergranular corrosion. In the present work, it is confirmed that the corrosion of super-low phosphorus content SUS316L type stainless steels even at 0.0002 mass% is not uniform corrosion but intergranular corrosion.

Key words: Corrosion resistance; 316L type stainless steel; 65% nitric acid test; super-low phosphorus; super high-clean stainless steel; intergranular corrosion.

1. 緒言

ステンレス鋼にPが不純物として混入すると、諸性質が大きく劣化する¹⁻⁵⁾ことが知られている。しかし、従来のステンレス鋼の精錬法では、主要成分のCrの原料となるフェロクロムからのPの混入が避けられない。また、一般的な鋼の脱リン法である酸化脱リン精錬では、PよりもCrが優先的に酸化されるため、P濃度の低いステンレス鋼を製造することは、技術的に困難であった。そこで還元脱リン法によるPの低減化が行われたが、金属Ca、CaC₂による高Cr鋼の脱リン法では0.01 mass% P、中村らが開発したCa-CaF₂系フラックスによるESR法^{6,7)}では0.003 mass% Pが限界であった。

このような理由により、極低濃度域、特に0.0005 mass% P以下におけるPの極低減化がステンレス鋼材質に及ぼす機械的あるいは化学的効果について報告は見当たらない。

著者らは、コールドクルーシブル浮揚溶解法⁸⁾により、ステンレス鋼中のPを除去する方法として、Ca-CaF₂系フラックスを用いて、ステンレス鋼中のP濃度を0.0002 mass%まで低減する方法を開発した⁹⁾。この方法によれば、

Pを極低濃度まで低減できるだけでなく、付随的にS、O、Nも極低濃度まで低減化することもでき、超高純度ステンレス鋼の製造が可能となった。

そこで、本研究では、この方法によって製造した各種P濃度のSUS316Lステンレス鋼の耐硝酸腐食試験を行い、極低P濃度域におけるPの耐食性に及ぼす影響について検討を行った。更に、極低Pステンレス鋼中の微量不純物元素のO、S及び脱リン処理過程で残留するCaの耐食性に及ぼす影響についても調べた。

2. 実験方法

2.1 実験試料

前報⁹⁾で述べたコールドクルーシブルによる浮揚溶解法で、Ca-CaF₂系フラックス量、脱リン処理回数を変化することにより、種々のP濃度のSUS316Lを溶製した。溶解原料は、P濃度0.026%の市販SUS316L材である。Table 1, 2にそれぞれ実験に使用した試料の金属成分の分析値及び非金属成分の分析値を示す。前報で述べたように、金属成分は脱リン処理を行っても分析値の変化はほとんど見られ

ない。

試料No. 1は、溶解原料をCaF₂フラックスだけを使用して浮揚溶解したもの、No. 2, 3, 4はCa-CaF₂フラックスの添加量の効果を調べるため、Ca-CaF₂フラックスをそれぞれ10, 25, 40g添加し脱リン処理を行ったもの、No. 5, No. 6, No. 7は、脱リン用フラックス25g添加の脱リン処理をそれぞれ2, 3, 4回繰り返して、リン濃度を低減化したものである。

Ca-CaF₂フラックスを使用して脱リン処理したステンレス鋼中には、No. 3からNo. 7に示されるようにCaが残留する。そのため、No. 8, No. 9は、4回脱リン処理を行った後カルシウム濃度を低減する目的で、脱カルシウム処理を行ったもので、No. 8はCaF₂フラックスを使用しないもの、No. 9は使用したものである。更に、No. 10は5回脱リン処理を行った後に、脱カルシウム処理を行ったもので、このシリーズではもっとも高純度なものである。

また、極低リン濃度におけるSの耐食性への影響をみるために、No. 8と同じ処理を行った試料に、所定の量の高純度Sを添加することによりS濃度だけを変化した試料が、No. 11, No. 12である。

2.2 腐食試験用試験片

コールドクルーシブル浮揚溶解で脱リン処理及び脱カルシウム処理等を行って溶製したインゴット(φ60×40mm)は、1200°Cで熱間鍛造・圧延で厚さ7mm、幅30mmまで加工し、1100°Cで1h保持後水冷の中間熱処理を行った後、冷間で厚さ4.9mmまで加工した。更に、固溶化熱処理として1150°Cで20min保持後空冷、鋭敏化処理として650°Cで24h保持後空冷の熱処理を行った。この板材から3×10×40mmの形状に機械加工で試験片を切り出した。試験片の表面を600番の研磨紙で湿式研磨した後、アセトン脱脂、エタノール洗浄して腐食試験に供した。試料の初期重量は、機械加工精度より9.2gから9.3gの間であった。

Table 1. Chemical composition of metallic elements of SUS316L samples. (mass%)

Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Cu
16.82	13.78	2.16	0.56	0.66	0.21

Table 2. Chemical composition of non-metallic elements of dephosphorized SUS316L samples. (mass%)

Sample No.	P	S	O	C	N	Ca	Remarks
1	0.025	0.001	0.0008	0.014	0.0228	0.001	Levitation melting with CaF ₂ flux
2	0.017	0.001	0.0005	0.014	0.0180	0.005	De- P treatment (10g Ca- CaF ₂ flux)
3	0.0055	0.0002	0.0003	0.015	0.0092	0.010	One de-P treatment (25g Ca- CaF ₂ flux)
4	0.0026	0.0002	0.0004	0.017	0.0037	0.022	De- P treatment (40g Ca- CaF ₂ flux)
5	0.0013	0.0001	0.0003	0.016	0.0029	0.018	Twice de-P treatment
6	0.0004	0.0001	0.0002	0.018	0.0010	0.017	Three times de-P treatment
7	0.0002	0.0001	0.0002	0.019	0.0003	0.019	Four times de-P treatment
8	0.0002	0.0001	0.0006	0.018	0.0010	0.002	Four times de-P and de-Ca treatments (without CaF ₂ flux)
9	0.0002	0.0002	0.0002	0.019	0.0009	0.003	Four times de-P and de-Ca treatments
10	0.0002	0.0001	0.00003	0.020	0.0006	<0.001	Five times de-P and de-Ca treatments
11	0.0003	0.0008	0.00009	0.019	0.0006	<0.001	Four times de-P and de-Ca treatments and S addition
12	0.0003	0.0026	0.00007	0.019	0.0008	<0.001	Four times de-P and de-Ca treatments and S addition

2.3 硝酸腐食試験

ステンレス鋼の腐食試験はいわゆる Huey 試験で、JIS G 0573:1999「ステンレス鋼の65%硝酸腐食試験方法」¹⁰⁾に基づいて行った。各試験片について48h毎に硝酸腐食液を更新し、これを5回繰り返す腐食試験を行った。腐食試験はすべて沸騰温度で行い、48h毎に重量測定を行い、重量減少から腐食速度を求めた。試験は2回行い、その平均値をとった。

2.4 長時間鋭敏化処理

更に、粒界腐食を支配するとされている Laves 相の存在を確認するため、650°C、4800h保持の熱処理を行い、粒界近傍のEPMA観察を行った。観察に供したのは、試料No. 1, 3, 5, 7で、試料の各元素の濃度変化がないように石英アンブル中にAr封入した後熱処理を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 リンの低減化による耐食性向上

Fig. 1に65%沸騰硝酸腐食による試験片の重量減少と腐食時間の関係を示した(試料No. 1からNo. 7まで)。SUS316Lステンレス鋼は硝酸による粒界腐食に対しては比較的良好な挙動を示すとされているが、P濃度0.025mass%では、腐食時間186.5h(腐食液更新4回目)で試験片全体が溶解した。JIS規格¹¹⁾によるとSUS316LのP濃度は0.045mass%以下となっているが、一般的に市販材では0.02から0.03mass%のP濃度となっている。市販材とほぼ同じP濃度レベルの試料No. 1ではJIS法による硝酸腐食試験の240h以内でほとんどが溶損する。しかしながらP濃度が低下するにしたがい、腐食による重量減少は小さくなっている。特にP濃度が0.001mass%以下になると、重量減少が顕著に小さくなり、耐硝酸腐食性が大きく向上している。

Table 3に今回行ったすべての65%沸騰硝酸腐食試験による重量減少から計算した腐食速度の結果を示した。Table 3より腐食時間とともに腐食速度が増加しているのがわかる。しかし、試料No. 1からNo. 5では、腐食試験の最

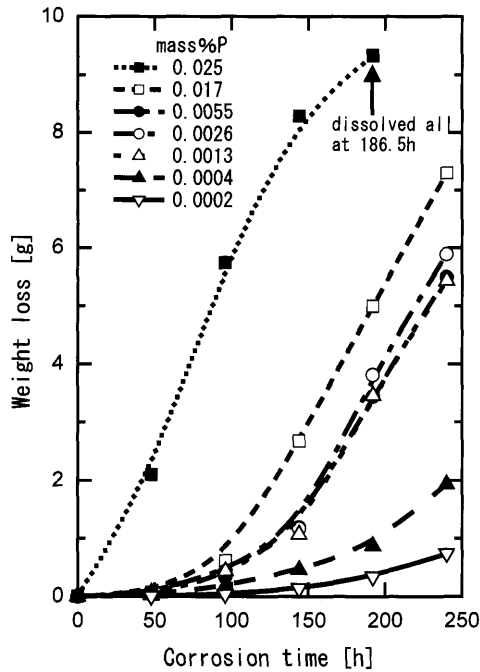


Fig. 1. Relation between weight loss of de-phosphorized SUS316L stainless steel samples and corrosion time.

Table 3. Corrosion rate of samples by 65% HNO₃ test for SUS316L stainless steels.

Sample No.	Corrosion rate g/m ² h				
	48h	96h	144h	192h	240h
1	39.30	68.90	47.44	(solved)*	
2	1.400	12.11	41.01	45.37	40.52
3	0.910	5.809	16.61	43.11	37.94
4	0.832	6.542	13.44	42.68	37.70
5	1.160	6.245	11.50	36.09	34.12
6	0.505	2.968	5.579	8.830	18.56
7	0.241	0.929	2.100	5.597	9.957
8	0.179	0.332	1.630	4.223	7.261
9	0.182	0.195	0.246	0.313	0.887
10	0.178	0.184	0.207	0.247	0.483
11	0.180	0.349	1.788	5.110	10.23
12	0.194	0.994	3.742	7.615	13.42

*Sample No.1 was all solved into a boiling nitric acid solution at 186.5h.

終段階でその直前の段階よりも腐食速度の減少が見られた。これは腐食が大きく進行したため、試料の初期形状に比較して表面積が減少し、見掛け上、腐食速度が減少している。

Fig. 2に腐食時間48hにおけるP濃度と腐食速度の関係を示した。試料No. 1の0.025 mass% Pでは39.3 g/m²hであるが、試料No. 2の0.017 mass% Pでは、1.4 g/m²hとおよそ1/30に減少する。しかし試料No. 2からNo. 5の間ではP濃度が0.0013 mass%に減少しても、腐食速度は、ほとんど変化しなかった。ところが、P濃度が0.0004, 0.0002 mass% (試料No. 6, No. 7)と減少すると、腐食速度は、それぞれ0.505, 0.241 g/m²hと大きく減少する。すなわち、腐食速度は、P濃度が0.025から0.01 mass% Pにかけて大きく減少する範囲、0.01から0.001 mass% Pのほとんど腐食速度が変化しない範囲、及び0.001 mass% P以下でさらに減少

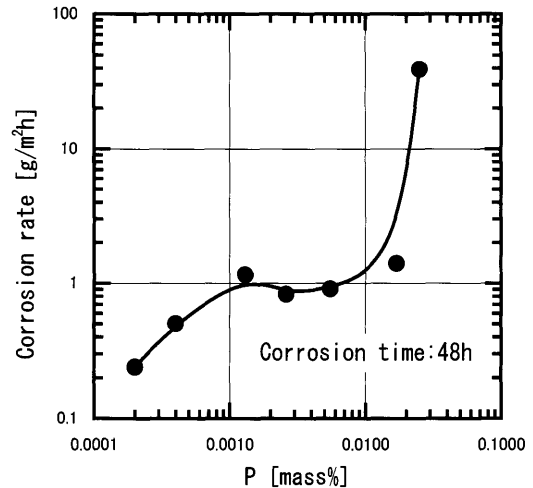


Fig. 2. Corrosion rate change by phosphorus concentration in dephosphorized SUS316L stainless steels.

する範囲の3段階の変化挙動を示している。この挙動は、腐食時間が長くなった場合でも、0.025 mass% Pと0.0002 mass% Pの腐食速度の差は減少するものの、同じ傾向を示した。

このように、0.025 mass% P (試料No. 1)から0.0002 mass% P (試料No. 7)までリンの低減化を図ることにより、耐硝酸腐食性はおよそ160倍の向上が見られた。

Fig. 3は、脱リン処理を繰り返してリンを低減化したSUS316L材の腐食試験時間240h後の試料の表面及び横断面の顕微鏡観察である。No. 3, 5, 7は前述の脱リン処理をそれぞれ1, 2, 4回行ったものである。P濃度0.0013 mass%の試料No. 5までは、目視では試料外観に金属光沢は見られず黒色を呈していた。P濃度が0.0013 mass%の試料No. 5では、粒界腐食の進行が速く、粒界侵食によって小径となった結晶粒が試料表面から脱落し、試料の原形を留めていなかった。断面観察では、No. 3で見られるように粒界侵食が完全に試料中心部まで進行し、No. 5では、初期厚さ3mmに対し、その10%を残す程度にまで粒界侵食が進行していた。

更に、脱リン処理を4回行ったP濃度が0.0002 mass%まで低下した試料No. 7では、脱落部はかなり減少して試料は原形を留め、金属光沢も若干黄色の着色はあるが試験開始前とほとんど変わらなかった。断面観察でも、粒界侵食は試料表面から0.5mm程度までしか進行していなかった。このように、脱リン処理を行いP濃度を0.0002 mass% Pまで低減すると、耐硝酸腐食性は顕著に向上することがわかる。

3.2 Ca及びOの耐食性への影響

前報でも指摘したように、Ca-CaF₂フラックスを使用して脱リン処理を行うと、未反応のカルシウムが溶鋼中に残留し、Ca濃度の増加が避けられない。しかしながら、CaF₂のみを使用して再度浮揚溶解を行うと脱カルシウム

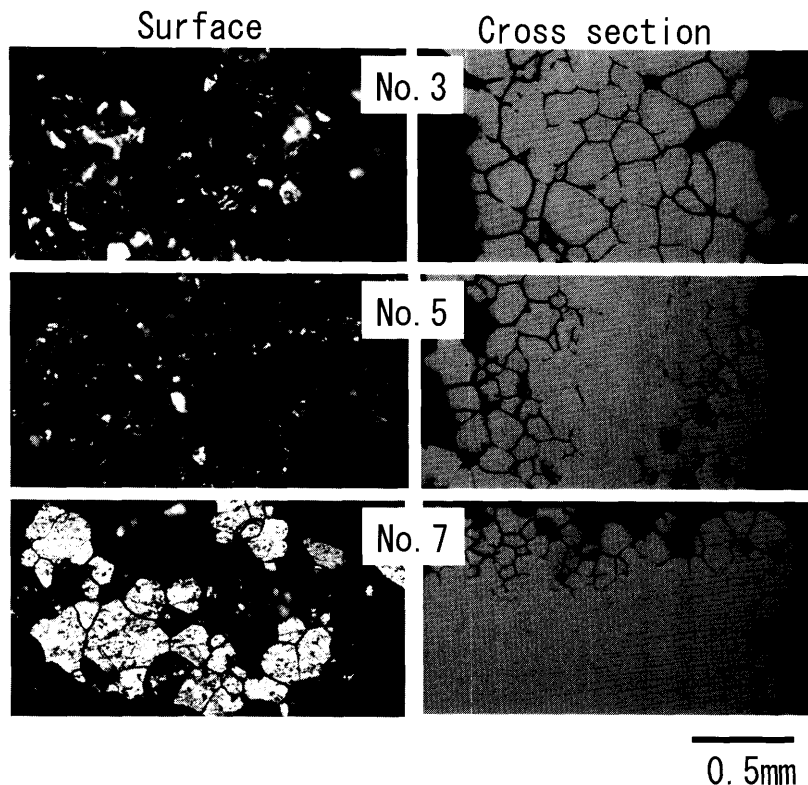


Fig. 3. Corrosion behavior of dephosphorized SUS316L stainless steels after 240 h 65% HNO₃ corrosion test. No. 3: 0.0055 mass% P, No. 5: 0.0013 mass% P, No. 7: 0.0002 mass% P, 240 h corrosion time.

が可能であり、数min程度の再溶解処理によりCa濃度は0.003 mass%以下に減少する。

そこでCaの耐硝酸腐食への影響を見るために、Ca以外の非金属不純物(P, O, N, S)がTable 2に示すようにほぼ同じ極低濃度域である試料No. 7, 9, 10を選び、Ca濃度と腐食速度の関係をFig. 4に示した。Ca濃度が0.019から0.001 mass% Caに低下すると240h試験後の腐食速度は9.9から0.48 g/m²hと約1/20に低下し、Caの存在もその濃度に比例して耐食性が低下する傾向が見られる。

Fig. 5は脱リン処理、脱カルシウム処理を施し、超高純度化したSUS316Lステンレス鋼の腐食試験時間240h後の試料の表面及び横断面の顕微鏡観察である。脱カルシウム処理を行ったNo. 9と行わないNo. 7を比較すると、No. 9では腐食速度が低いので腐食の進行もわずかであるが、それでも腐食の形態としてはNo. 7と同様に粒界侵食による粒子脱落であり、試料の表面に脱落による穴が見られた。粒界侵食の深さもNo. 7が0.5mmであるのに対し、No. 9では0.2mm程度であった。目視による試料外観は、多少のくもり程度で試験開始前とほとんど変わらなかった。

更に、No. 10では腐食速度はいっそう低下し、試料表面からの結晶粒脱落はまったく観察されなかった。粒界侵食の程度もNo. 9に比較して更に少なくなり、目視による試料外観は、金属光沢も色も試験開始前とほとんど変わらなかった。

このように超高純度化処理を行うことにより、SUS316L

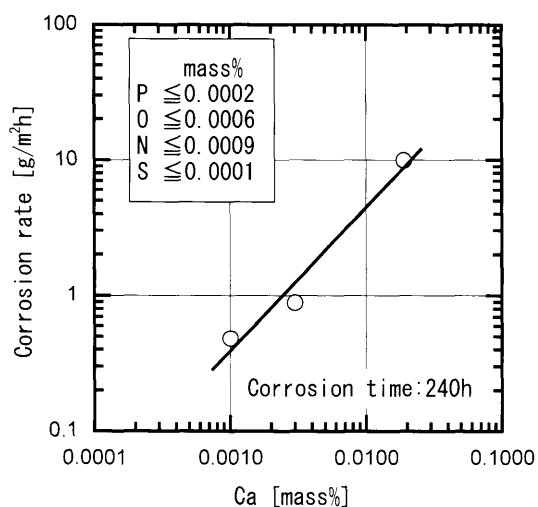


Fig. 4. Influence of calcium contents on the corrosion rate of super high-clean SUS316L stainless steels.

ステンレス鋼の耐硝酸腐食性は顕著に向上し、市販材と同じP濃度レベルの試料No. 1と比較すると、48hの腐食時間の時点で39.3対0.178 g/m²hと200倍を、96hの時点で68.9対0.184 g/m²hと300倍を超える結果が得られた。

Fig. 6は、脱リン処理、脱カルシウム処理を行った後の試料で、O以外の不純物濃度がほぼ同じ低濃度域である試料No. 8, 9, 10を選び、Oの耐硝酸腐食性に及ぼす影響を示したものである。図に示されるように、0.00003 mass% Oの場合の240h試験後の腐食速度が0.48 g/m²hであるのに

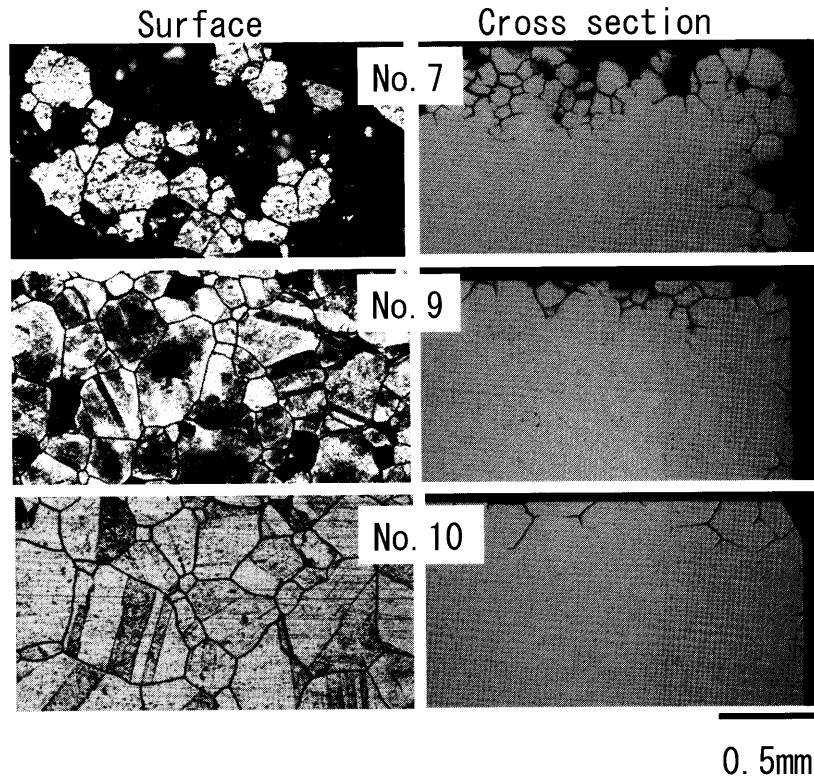


Fig. 5. Corrosion behavior change by the differences of dephosphorizing treatments. No.7: four times de-P treatments, No. 9: four times de-P treatment and de-Ca treatment, No.10: five times de-P treatment and de-Ca treatment, 240 h corrosion test time.

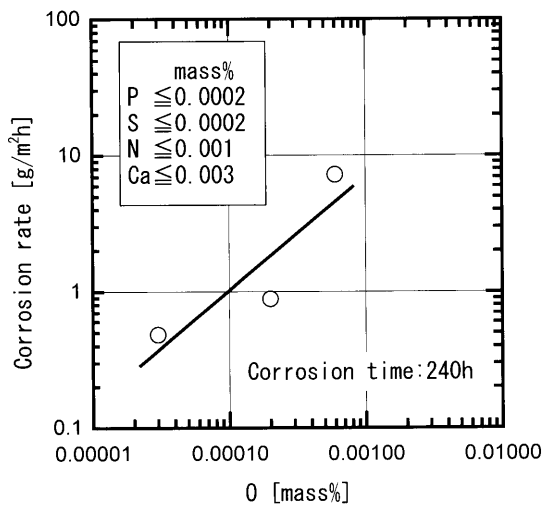


Fig. 6. Influence of oxygen contents on the corrosion rate of super high-clean SUS316L stainless steels.

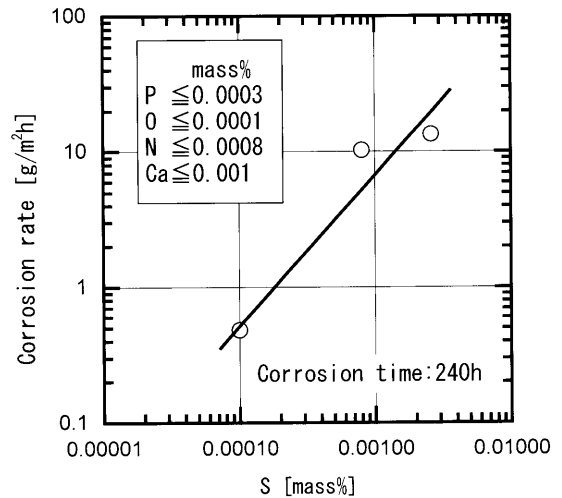


Fig. 7. Influence of sulphur contents on the corrosion rate of super high-clean SUS316L stainless steels.

対し、0.0006 mass% O の場合には 7.26 g/m²h に増加し、極微量の O もその存在量にほぼ比例して耐食性を低下する傾向がある。

3.3 S の耐食性への影響

S は P と同様に耐食性を低下させる元素として知られているが、極低 P 濃度、かつ極低 O 濃度における S の耐食性に及ぼす影響に関する報告はない。そこで、S 濃度と耐食性についての検討を行った。試料 No. 10 に高純度 S を添加することで S 濃度を調整した試料 No. 11 及び 12 を作成し、

腐食試験を行った。S 濃度と腐食速度の関係を Fig. 7 に示す。S 濃度の増加と共に腐食速度はほぼ比例して増加している。このように、極微量の S の存在はほかの不純物元素の存在によらず耐食性を低下させることが明らかとなった。

Fig. 8 に 240 h 腐食試験を行った試料の表面並びに横断面観察結果を示す。いずれの腐食形態も粒界腐食であり、S が増加すると、粒界侵食が進行し試料表面から結晶粒の脱落が増大する。

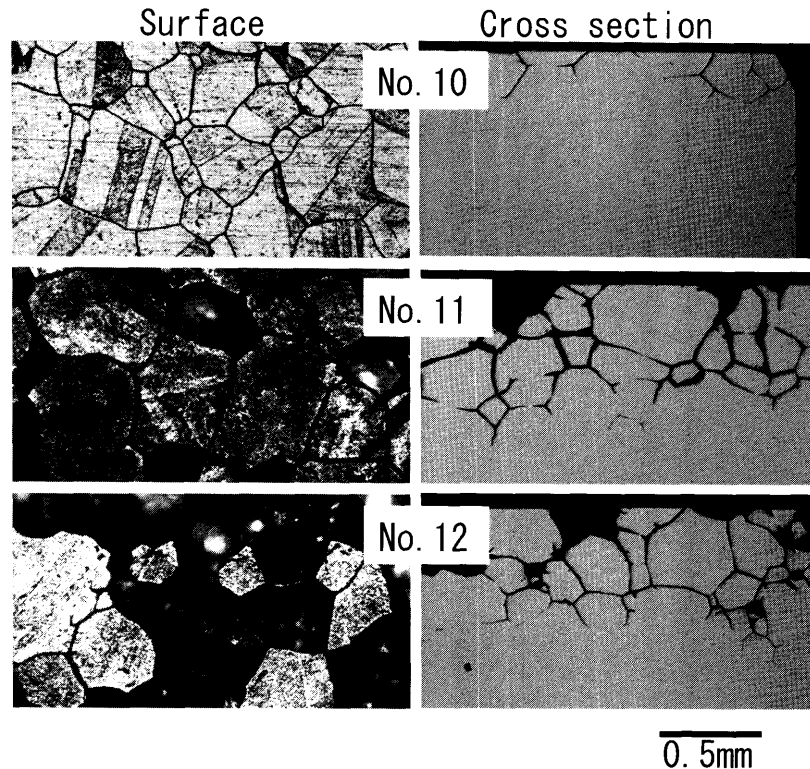


Fig. 8. Corrosion behavior change of super high-clean SUS316L stainless steels after 65% HNO₃ corrosion test in the case of varying sulphur contents. No. 10: 0.0001 mass% S, No. 11: 0.0008 mass% S, No. 12: 0.0026 mass% S, 240 h corrosion test time.

3.4 超高純度ステンレス鋼における粒界腐食の要因

以上述べたように、SUS316L鋼中のP、S、O、Caはそれらの濃度を低減化することにより、耐硝酸腐食性は顕著に向上するが、腐食の形態はいずれの場合も全面腐食ではなく、粒界腐食によるものであった。

ステンレス鋼の粒界腐食機構として、阿部らは、成分依存型¹²⁾と化合物依存型¹³⁾とに分別しその機構を説明している。更に金子ら^{14,15)}はSUS316鋼の粒界腐食性について、不純物元素のPに関しては比較的P濃度が高い場合には、粒界に析出したフィルム状リン化合物(Ni₃P₂)自身が溶解することにより粒界腐食を発生し、P濃度を低減した0.001%P高純度SUS316鋼の高酸化性硝酸溶液中における粒界腐食は主としてLaves相の粒界析出によって引き起こされると報告している。

このように低P濃度域でのLaves相あるいはχ相の粒界析出が硝酸溶液中での粒界侵食の原因とすると、同じ温度、保持時間で鋭敏化熱処理すれば、粒界近傍にこれらの析出相は一定量析出することになる。その結果として、あるP濃度以下では粒界腐食速度はP濃度に依存せず一定の値をとると考えられる。しかしながら、本実験によればFig. 2でしたようにP濃度が0.001%以下の範囲でも、P濃度の減少とともに腐食速度の減少が観察されている。この現象は、上述の硝酸溶液中における粒界腐食は主としてLaves相の粒界析出によるとする説では説明できない。

そこで、粒界腐食の原因を調べるため長時間鋭敏化処理

を行い鋼中元素を十分に拡散させ粒界への偏析を起こさせた。試料No. 1, 3, 5, 7について、現在高精度で検出感度が最も優れたEPMA機種¹⁶⁾による面分析を行った。その結果をFig. 9に示した。0.025 mass% PのNo. 1では、Pは粒界及び粒内の両方に分布し、0.0055 mass% PのNo. 3では粒界にのみ分布している様子が確認された。しかし、0.0013 mass% P, 0.0002 mass% PのNo. 5, No. 7では、Pの粒界偏析は認められない。また、この実験範囲ではP濃度にかかわらず、粒界にはLaves相及びχ相は存在しない。粒界にはCr炭化物、あるいは(CrMo)炭化物、及びMoのケイ化物が検出され、粒界近傍には粒界を挟んで1 μm程度のCr及びMoの欠乏層が確認された。

以上のEPMA分析結果から、極低P濃度域における粒界腐食は、鋭敏化熱処理によるLaves相などの析出物、あるいはCrの欠乏層が粒界で優先的に溶解するよりはむしろ、Pそのものの存在量によって影響されることが示唆された。ただし、このような極低P濃度域においてPの形態(Pがどのような化合物を生成しているのか、あるいはPが生成相中に固溶しているのか)は分析の感度と精度の点で不明確であり、極低P濃度域でのP濃度の低下が腐食速度の減少をもたらす機構の解明が残されている。

4. 結言

Ca-CaF₂フラックスを使用してコールドクルーシブル浮

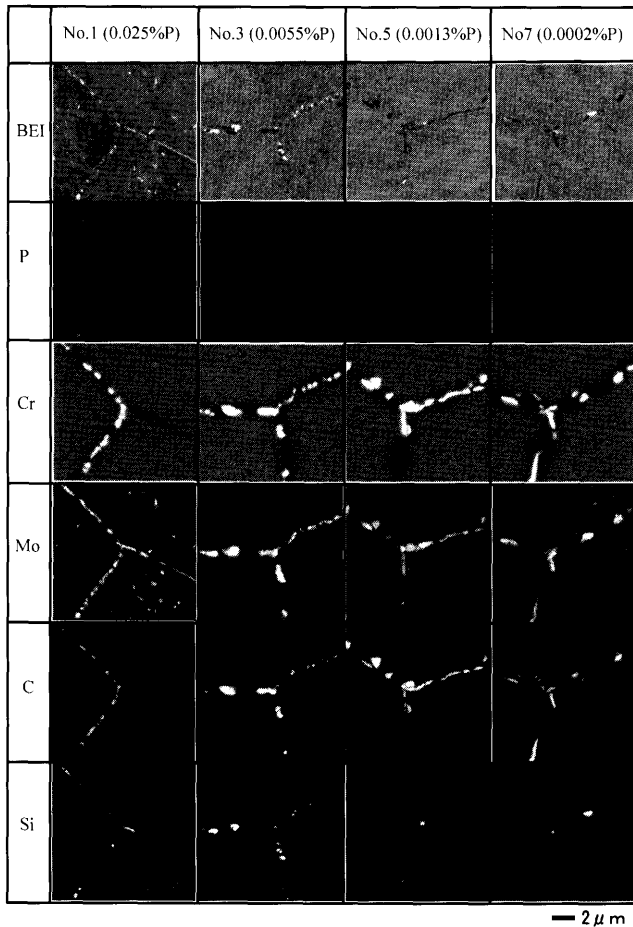


Fig. 9. EPMA images at the vicinity of grain boundary of dephosphorized SUS316L stainless steels after heat treatment at 650°C, 4800 h.

揚溶解法による超高純度 SUS316L ステンレス鋼を溶製し、その硝酸腐食性試験を行い、P 及び微量の S, O, Ca の不純物元素の耐硝酸腐食性に及ぼす影響を調べた結果、以下のことが分かった。

(1) 市販材中の P を 0.026 mass% から 0.0002 mass% まで低減すると、腐食速度は顕著に減少した。

(2) P 濃度が 0.026 から 0.01 mass% まで、及び 0.001 mass% 以下の濃度域では腐食速度は P 濃度が減少すると顕著に減少するが、0.01 から 0.001 mass% までの濃度域では腐食速度の減少は見られなかった。

(3) 極低 P 濃度域 (0.0002 mass% P) においては、微量の S, O, Ca はこれらの濃度が増加するにしたがい、腐食速度をほぼ比例的に増加した。

(4) SUS316L ステンレス鋼の 65% 硝酸腐食試験による腐食形態は、超高純度化しても全面腐食とはならず、粒界から優先的に腐食した。

文 献

- 1) J.S.Armijo: *Corrosion*, **24** (1968), 24.
- 2) M.Kowaka and H.Fujikawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **34** (1970), 1047.
- 3) K.Hoshino: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 659.
- 4) S.Kawashima, Y.Aoyama, F.Fukui, S.Inoue and K.Harada: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 1386.
- 5) F.Abe, T.Mizunuma, M.Kojima and T.Sakakihara: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), A287.
- 6) Y.Nakamura, N.Tokumitsu, K.Harashima and K.Segawa: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **16** (1976), 623.
- 7) N.Tokumitsu, K.Harashima and Y.Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 2172.
- 8) K.Sakuraya, T.Watanabe, S.Iwasaki, A.Fukuzawa, M.Yamazaki, T.Take and M.Fujita: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 179.
- 9) S.Iwasaki, K.Sakuraya and A.Fukuzawa: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 413.
- 10) 日本工業規格 JIS G0573: 1999.
- 11) 日本工業規格 JIS G4303: 1998, JIS G4304: 1999.
- 12) S.Abe, M.Kaneko and T.Mizunuma: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 706.
- 13) S.Abe, M.Kaneko, H.Komatsu and T.Mizunuma: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 713.
- 14) M.Kaneko and S.Abe: *Zairyou-to-Kankyo*, **42** (1993), 700.
- 15) M.Kaneko and S.Abe: *Zairyou-to-Kankyo*, **44** (1995), 391.
- 16) T.Kimura, K.Nishida, S.Tanuma and H.Yamada: *J. surf. Anal.*, **10** (2003), 203.