

|||||
 論 文
 |||||

フェライト系ステンレス鋼の耐すきま腐食性に及ぼすNiの影響

河野明訓* 溝口太一朗** 原田和加大***

Effect of Ni Content on Crevice Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steels

Akinori Kawano, Taichiro Mizoguchi, Wakahiro Harada

Synopsis:

Effect of Ni content on crevice corrosion resistance under wet/dry cyclic conditions in ferritic stainless steels was investigated. And, the mechanism of it was discussed by depassivation pH (pH_d) and dissolution rate in hydrochloric acid. The results are as follows:

- (1) Crevice corrosion area and maximum corrosion depth in wet/dry cyclic corrosion test was decreased with increase of Ni content.
- (2) The oblateness of pit increased with increasing Ni content. This result suggests that corrosion pit shapes changed wide-shallow from narrow-deep with increase of Ni content.
- (3) pH_d slightly dropped with the increase of Ni and ineffective more than 1.4%. It indicates that Ni barely improve crevice corrosion resistance in initiation process.
- (4) The dissolution rate in hydrochloric acid solution was remarkably reduced with increase of Ni content, and was closely correlated with estimated maximum crevice corrosion depth in wet/dry cyclic corrosion test using extreme value statistics.
- (5) Main factor influencing crevice corrosion resistance by containing Ni in the ferritic stainless steel is improvement of acid resistance properties to suppress the growth of crevice corrosion.

1. 緒言

フェライト系ステンレス鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼で問題となる応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking: SCC) の懸念が少ないことや熱膨張率が小さいことなどから、温水器缶体や自動車排気系部材などをはじめ、様々な用途に用いられている¹⁾。

耐SCC性に優れる一方で、フェライト系ステンレス鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼と比較して耐すきま腐食性に劣ることが知られている²⁾。

フェライト系ステンレス鋼の耐すきま腐食性に関して、過去に様々な研究がなされており³⁻²²⁾、オーステナイト系ステンレス鋼の場合と同様に、Cr, Ni, MoおよびCuが耐すきま腐食性を向上させると報告されている。ただし、Niについては1%程度の添加量までの評価が多

く、フェライト単相系に2%以上添加した場合の影響についての研究は少ない。

そこで本報では、19%Cr鋼に1~4%のNiを添加したフェライト系ステンレス鋼を用いて、耐すきま腐食性に及ぼすNi添加の影響について検討した。特にフェライト系ステンレス鋼のすきま腐食が進行しやすい塩乾湿繰返し環境における耐すきま腐食性を評価し、水溶液中での試験と併せて考察した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1に供試材A~H鋼の化学成分を示す。供試材はいずれも30kg真空溶解にて製造した。基本組成はSUS430LX相当とし、Cr量はフェライト単相組織を得や

*日新製鋼大阪大学共同研究講座

**技術研究所 研究企画チーム 主任部員

*** 技術研究所 ステンレス・高合金研究部 材料第二研究チーム チームリーダー

Table 1 Chemical composition of the samples (mass%)

Sample	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Nb	Phase
A(0.2Ni)	0.010	0.20	0.21	0.2	19.0	0.22	0.21	α
B(0.6Ni)	0.009	0.20	0.21	0.6	19.1	0.21	0.19	
C(1.0Ni)	0.010	0.20	0.21	1.0	18.9	0.22	0.20	
D(1.4Ni)	0.010	0.21	0.22	1.4	19.1	0.21	0.19	
E(1.9Ni)	0.010	0.21	0.22	1.9	18.9	0.21	0.18	
F(3.0Ni)	0.010	0.20	0.20	3.0	18.7	0.22	0.20	
G(4.0Ni)	0.010	0.20	0.21	4.0	18.8	0.23	0.19	
H(11.3Ni)	0.011	0.20	0.21	11.3	18.7	0.22	0.17	γ

すいよう， SUS430LX規格の上限の19%とした。A鋼からG鋼までは， フェライト単相においてNiを0.2~4.0%まで変えた。H鋼はオーステナイト系の比較材である。板厚 1 mmの冷間圧延材を1050℃で焼鈍した後， 銅板水冷を行い， フェライトまたはオーステナイト単相の完全再結晶組織となっていることを光学顕微鏡観察により確認した。G鋼のみ， 1050℃ではフェライト+オーステナイトの二相組織となったため， フェライト単相組織を得るために1200℃での焼鈍を行った。

焼鈍後のサンプルは， 30×30mmおよび20×20mmに切削加工し， 全面を#600まで湿式研磨して酸化スケールを除去した。24h大気中で放置した後， すきま試験片として試験に供した。

2.2 塩乾湿繰返し試験 (CCT)

耐すきま腐食性を評価するため， 金属/金属すきまを有するすきま試験片を用いた塩乾湿繰返し試験 (以下， CCTと称す)を行った。

Fig. 1 にすきま試験片の模式図を示す。同材を重ね， チタンボルトおよびナットを用いて締付トルク3.92N・mで固定することで， 金属/金属すきまを形成した。

Fig. 2 にCCTサイクルを示す。すきま試験片を35℃に保持して 5%NaCl水溶液を噴霧した後， 温度60℃， RH30%で 1 hの乾燥過程， 温度50℃， RH95%の湿潤過

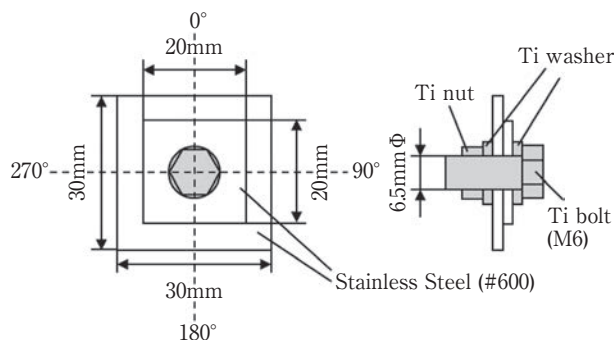


Fig. 1 Schematic diagram of crevice specimen.

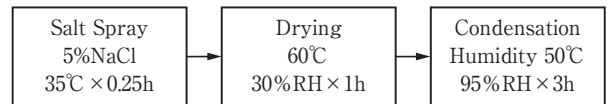


Fig. 2 Operating modes of CCT.

程に順次保持した。これを 1 サイクルとし， 200 サイクルまで試験を実施した。

試験後に30% HNO_3 水溶液にて試験片を除錆した後， 外観写真を撮影し， 画像解析によりすきま腐食面積率を求めた。

試験片について， 外観から腐食が深いと判断した10箇所以上の侵食深さを焦点深度法によって測定し， その中で最も深いものを最大侵食深さとした。

2.3 最大侵食深さの極値解析

腐食現象は確率的な性質を有しており， 材料の寿命予測などの定量評価には， 確率論的あるいは統計論的な手法が用いられる²³⁾。ステンレス鋼の局部腐食による侵食深さは極値分布にしたがうと報告されている²⁴⁾。有限回の試験結果から， 真の最大侵食深さを推定する， すなわち部分標本から全体の最大値を得るためにはGumbel分布(二重指数分布)が用いられる。Gumbel分布において， 最大侵食深さの分布は， 分布関数をF(x)で表現して以下の形で与えられる。

$$F(x) = \exp \left[-\exp \left(-\frac{x-\lambda}{\alpha} \right) \right] \dots\dots\dots (1)$$

ここで， xは一区画あたりの最大侵食深さ， λは位置パラメータ (一区画あたりの最大侵食深さの最頻値)， αは尺度パラメータである。

塩乾湿繰返し環境におけるすきま腐食の最大侵食深さについて， CCT結果を基に統計解析を行った。n=2の試験片のすきま形成面をそれぞれ 8 区画に等分割し， 各区画における最大侵食深さを測定した。得られた16点の実測値を用いて極値解析を行い， 推定最大侵食深さを算出した。なお， 再帰期間T=100 (100倍のすきま形成面積における最大侵食深さの推定値)とした。

2.4 浸漬試験

供試材から， 15mm×20mmの試験片を切削加工により切り出し， シリコン被覆剤 (信越シリコン製， KE-44) で評価面 (10mm×10mm) 以外を被覆して試験片とした。試験溶液には脱イオン水とHClにより調整したpH1~0.5の酸性水溶液を用いた。試験片をAr飽和した50℃の試験溶液の中に浸漬し， 24h後の自然浸漬電位と重量減を測定した。24h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 (pH_d)とした。また、試験前後における試験片の重量変化より溶解速度を求めた。

3. 実験結果

3.1 すきま試験片のすきま間隔分布

Fig. 3にA鋼のすきま試験片における、すきま部断面写真の一例を示す。すきま間隔は、開口部近傍では $31\mu\text{m}$ であり、開口部から3mm付近で $6\mu\text{m}$ 、そして5.5mm付近でほぼ $0\mu\text{m}$ であった。

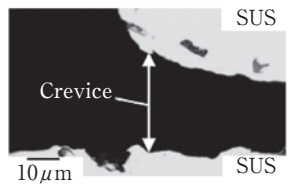
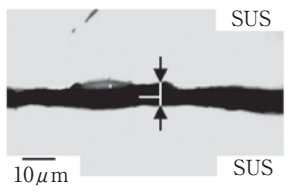
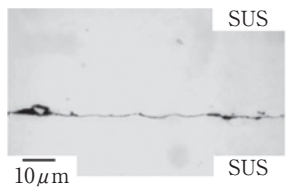
Distance from aperture	0mm (aperture)	3mm	5.5mm
0° direction section			
Clearance	$31\mu\text{m}$	$6\mu\text{m}$	$0\mu\text{m}$ (contact)

Fig. 3 Optical micrograph showing a cross section of crevice specimen (steel A).

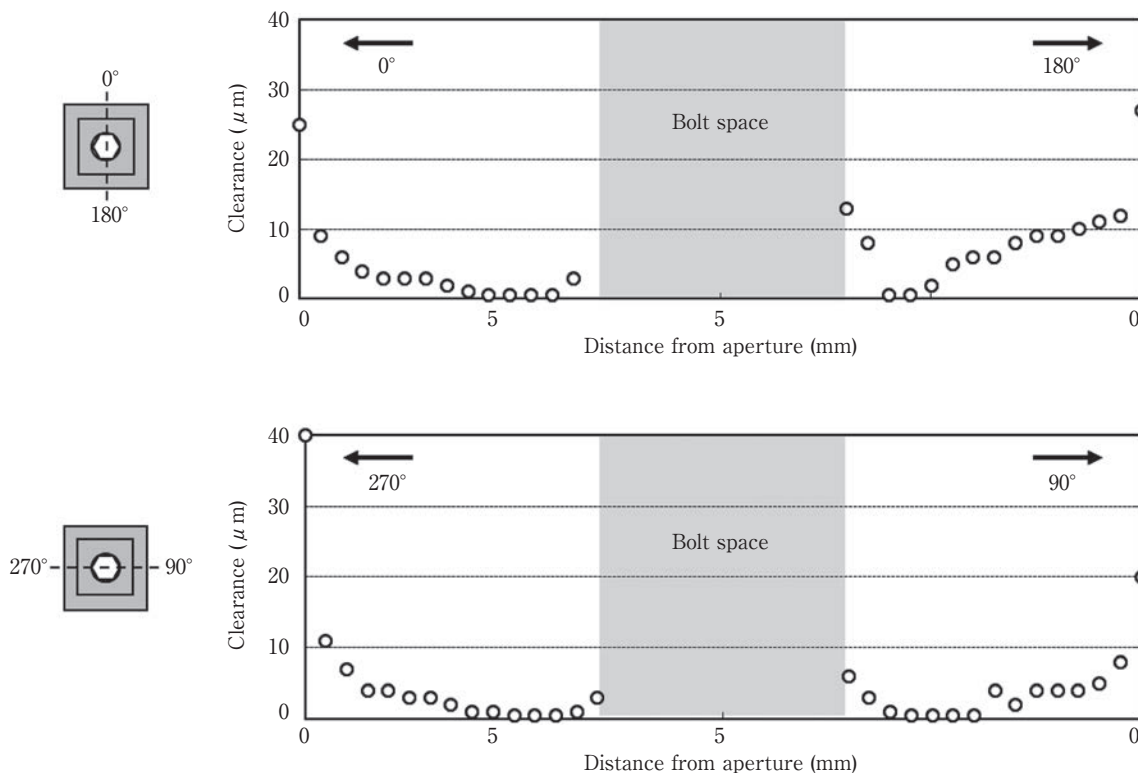


Fig. 4 The distribution of clearance with crevice specimen (steel A).

Fig. 4にA鋼のすきま間隔分布を 0° , 90° , 180° および 270° の4箇所について測定した結果を示す。いずれの箇所においても、すきま間隔は開口部から0.5mm以上奥側で $10\mu\text{m}$ 以下であり、開口部から5mm付近で $0\mu\text{m}$ であった。開口部近傍とボルト部付近で急激にすきま間隔が広がっているのは、試験片作製時の研磨に伴う端だれの影響である。他の試験片においても、すきま間隔分布は同様であった。

3.2 塩乾湿繰返し試験におけるすきま腐食形態に及ぼすNiの影響

Fig. 5にCCT100サイクル後における除錆後のすきま試

試験片の外観と、すきま腐食面積率を示す。F鋼(3.0% Ni), H鋼(11.3% Ni)では、開口部から5mm程度の部分にリング状の腐食が認められ、すきま腐食面積率はいずれも約20%でほぼ同等であった。腐食が生じた箇所はすきま間隔が0μmである位置である。それよりも外側では、すきま間隔が広くなるため、液交換が活発に行われるようになり、pHの低下が抑えられた結果、すきま腐食が抑制されたと考えられる。一方、A鋼(0.2% Ni)においては、すきま形成面のほぼ全面で腐食が発生した。Ni量が少ないと、すきま間隔が広く、pHが低下しにくい箇所においても、腐食が生じたと考えられる。

Fig. 6にCCT200サイクル後における除錆後のすきま試験片外観を示す。100サイクル後と同様、Niを3%以上含むF鋼とH鋼は、A鋼と比較してすきま腐食面積率が低く、すきま腐食の発生箇所は開口部から5mm以降の

内周側(すきま間隔0μm部分)を中心に、円状のすきま腐食が認められた。

Fig. 7にCCT後の各試験片において最大侵食深さを示した腐食ピットの断面写真を示す。図中のbは最大侵食深さ、fは腐食ピットを半楕円体として近似した扁平率であり、以下の式で表される。

$$f = 1 - \frac{b}{a} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、aは開口部半径、bは最大侵食深さである。本研究で観察された腐食ピットは、いずれも開口部半径aが侵食深さbと比較して大きかった。100サイクル後と200サイクル後の双方でNi量が多いほど最大侵食深さが浅く、fが1に近づき、より扁平になった。また、全ての鋼種において、200サイクル後は100サイクル後と比較して侵食深さが深いものの、fはほぼ同等であった。

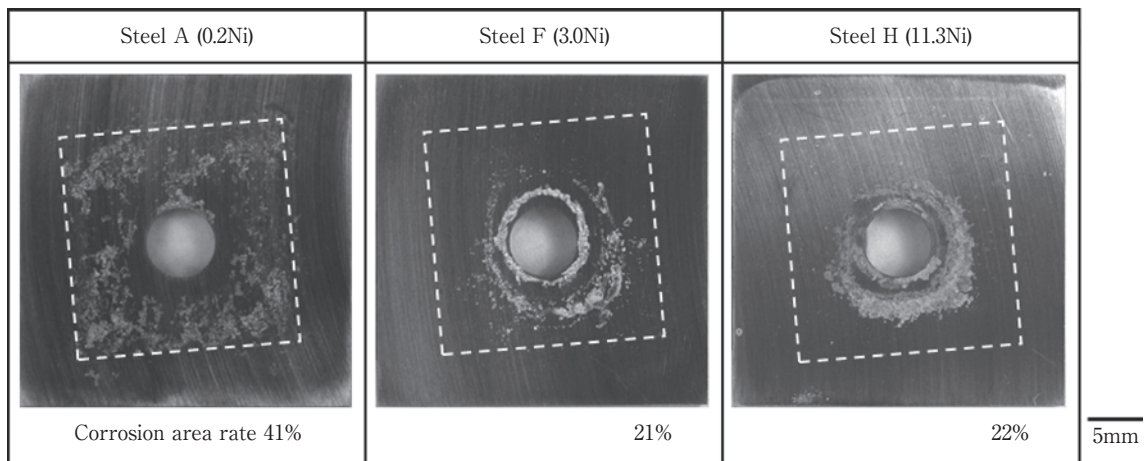


Fig. 5 Crevice corrosion morphology of stainless steel after CCT 100cycle.

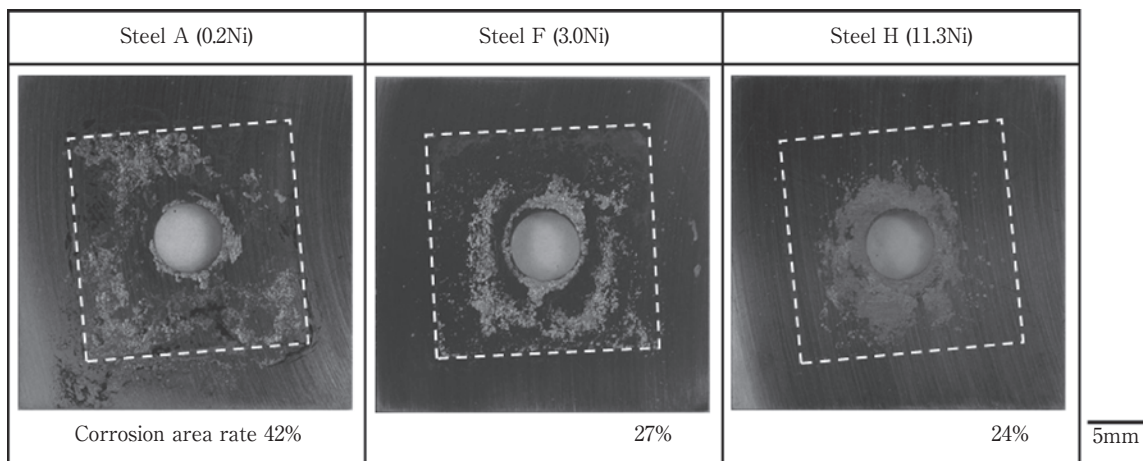


Fig. 6 Crevice corrosion morphology of stainless steel after CCT 200cycle.

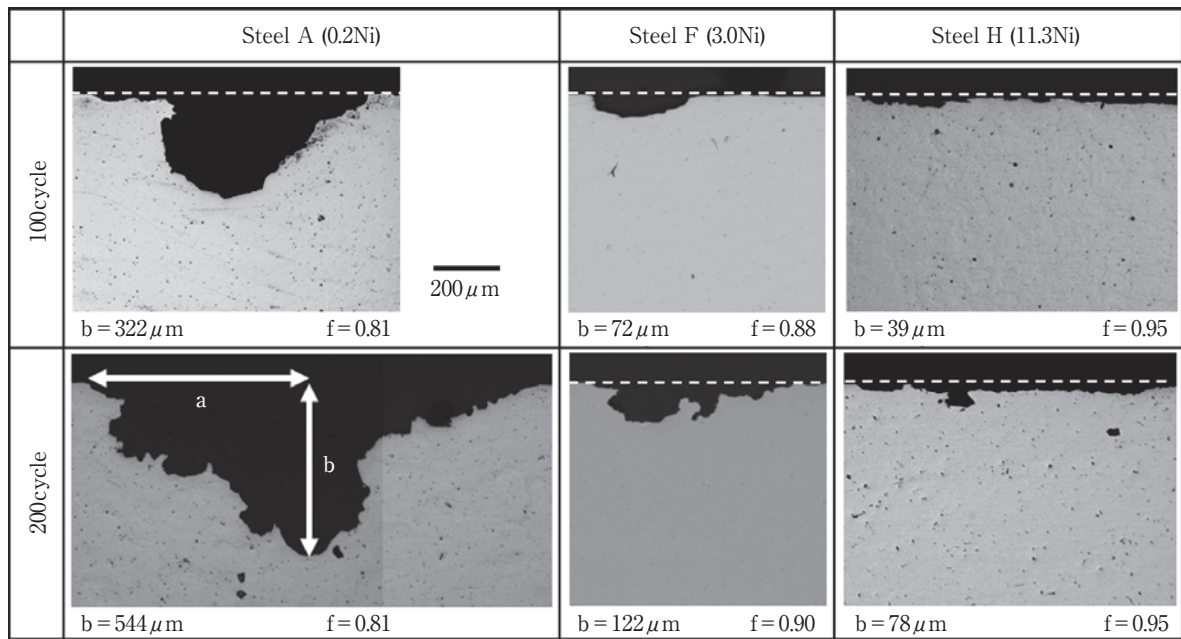


Fig. 7 Optical micrograph showing a cross section of max crevice corrosion pit in CCT.

これらの結果から、Ni添加により塩乾湿繰返し環境におけるすきま腐食が抑制されるとともに、腐食ピットは扁平状に変化し、腐食進行後もその傾向は維持されたと考えられた。

3.3 塩乾湿繰返し試験におけるすきま腐食深さに及ぼすNiの影響

Fig. 8にCCT100サイクル後、200サイクル後における最大侵食深さにおよぼすNiの影響を示す。100サイクル後、200サイクル後ともに、Ni量の増加に伴い、最大侵食深さが浅くなる傾向にあった。

Fig. 9はA鋼のCCT200サイクル後について、単位区画あたりの最大侵食深さをGumbel分布の累積確率分布図にプロットした結果である。プロットが直線状であることから、フェライト系ステンレス鋼のCCTにおける最大侵食深さはGumbel分布に従うことが示唆された。

Fig.10に極値解析より得られた推定最大侵食深さにおよぼすNi量の影響を示す。Ni量が多いほど推定最大侵食深さは浅くなり、特に2%程度までのNi添加において影響が顕著であった。

Fig.11にCCTの各サイクル数における、極値解析より得られた推定最大侵食深さを示す。いずれのNi量においても傾きはほぼ直線であり、Ni量が多いほど傾きは小さかった。

塩乾湿繰返し環境における腐食速度の定量評価は困難であるものの、今回の実験条件において、最大侵食を示

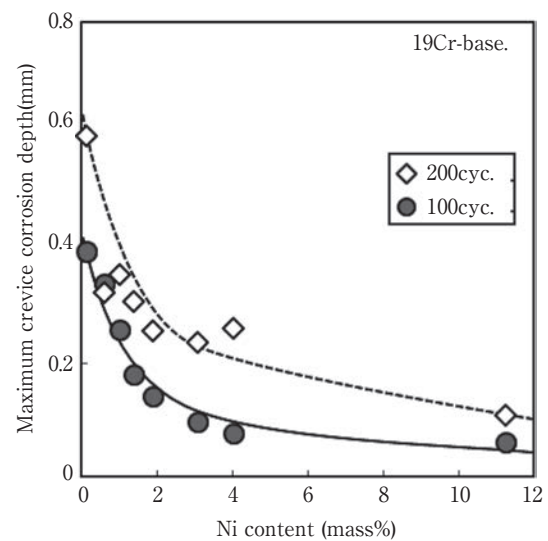


Fig. 8 Effect of Ni content on maximum crevice corrosion depth in CCT.

す腐食ピットは長期的にほぼ一定の速度で成長を続け、Ni量が多いほど成長速度が遅いことが示唆された。

4. 考察

4.1 すきま腐食の素過程

すきま腐食の発生と進行は、3つの素過程に分解できると考えられる²⁵⁾。

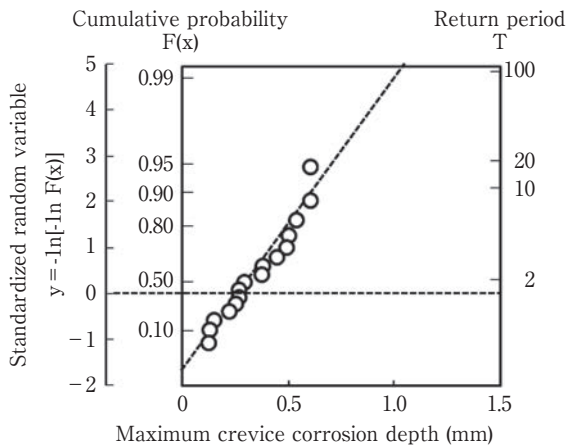


Fig. 9 Gumbel distribution of maximum crevice corrosion depth.

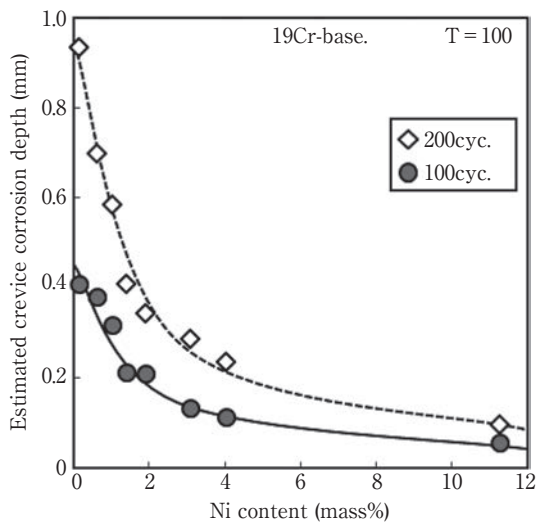


Fig.10 Effect of Ni content on estimated crevice corrosion depth in CCT.

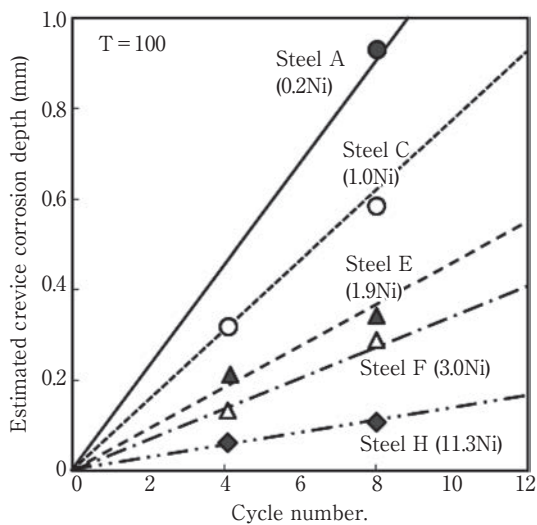


Fig.11 Estimation of crevice corrosion depth in CCT.

Stage I すきま構造により拡散が制限され、すきま外がカソード、すきま内がアノードの酸素濃淡電池を形成し、初期の不動態皮膜が破壊されるまでの期間。これは、すきま腐食の潜伏期間にあたる。

Stage II 初期の不動態皮膜が破壊され、非成長性ピットの形成と再不動態化が発生しながらすきま内溶液のpHが低下していき、材料の再不動態化能（脱不動態化pH）を下回るまでの期間。これは非成長性—成長性遷移域であり、すきま腐食の発生過程にあたる。

Stage III すきま内の環境が材料の再不動態化能を超え、成長性ピットが形成・成長し、板厚を貫通するまでの期間。これはすきま腐食の成長過程にあたる。

耐すきま腐食性は、上記の3つの素過程に対する材料の特性によって決定されると考えられる。

塩乾湿繰り返し環境においては、乾燥による塩濃縮により極めて過酷な腐食環境が形成されているため、Stage Iの影響は小さいと推察される。

したがって、NiはStage II、Stage IIIの段階で有効に作用していると推測される。Stage IIにおける重要な特性は脱不動態化pH (pH_d)、Stage IIIにおける重要な特性は、塩化物イオンの濃縮と金属イオンの加水分解により形成される塩酸環境における溶解速度と考えられる。そこで pH_d と塩酸環境における溶解速度をそれぞれ評価し、CCTの結果と対応させることで、塩乾湿繰り返し環境における耐すきま腐食性に及ぼすNiの影響について考察した。

4.2 Stage II (すきま腐食の発生過程)におけるNiの影響

Fig.12にAr飽和した50℃のHCl水溶液中 (pH1~0.5) における pH_d に及ぼすNi量の影響を示す。1.4%まで

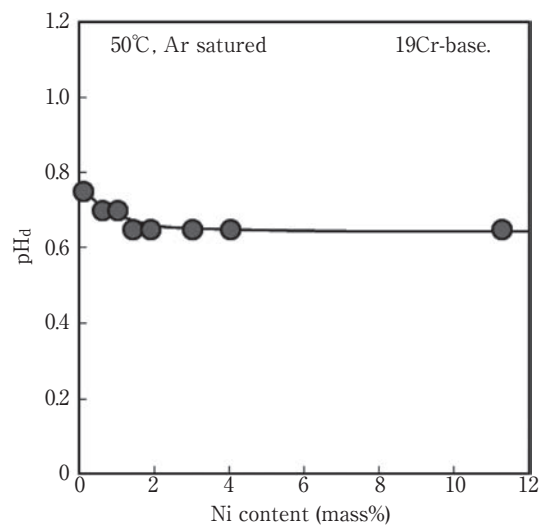


Fig.12 pH_d of stainless steel as a function of Ni content.

はNi量の増加に伴い pH_d はわずかに低下した。Ni添加によって、Stage IIにおけるすきま腐食の発生を遅らせる効果があると推察される。CCTにおいてNi添加量が多いと、すきま間隔が広い箇所でのすきま腐食が抑制された理由も pH_d が低下した効果であると考えられる。ただし、Ni量1.4%以上ではいずれの鋼種も pH_d は0.65であり、Ni量の増加による pH_d の低下効果は認められなかった。

4.3 Stage III (すきま腐食の成長過程)におけるNiの影響

すきま腐食の成長過程におけるピットの成長速度について考察するには、律速過程が何かが問題となる。一般的なすきま腐食環境においては、主要なカソード反応が発生するすきま外解放部の面積は、すきま内部と比較して十分に大きく、系全体の反応速度におよぼすカソード側の物質移動速度および反応速度の寄与は小さいため、カソード反応は律速過程にはならないと推測される。そこで、アノード反応であるステンレス鋼の活性溶解についてのみ反応速度および律速過程の考察を行った。

Fig.13にAr飽和した50°C、pH0.6のHCl水溶液中における溶解速度におよぼすNi量の影響を示す。Ni量が多いほど塩酸環境での溶解速度は遅く、A鋼(0.2%Ni)が $137\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ であるのに対して、F鋼(3.0%Ni)では $43\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ であり、特に2%程度までのNi添加で溶解が顕著に抑制された。

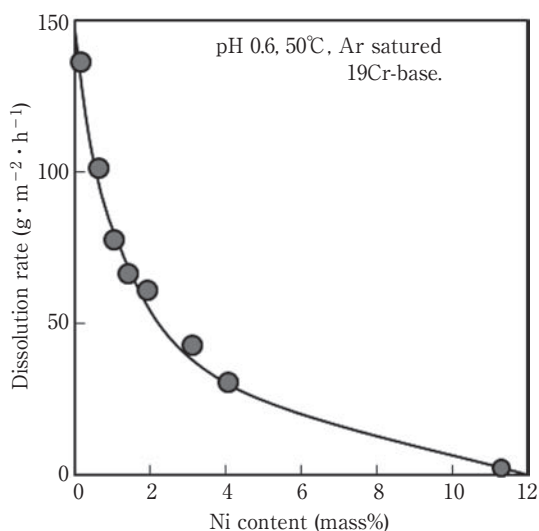


Fig.13 Dissolution rate of stainless steel as a function of Ni content in pH0.6 HCl solution.

Fig.14にHCl水溶液中での浸漬試験より得られたアレニウスプロットを示す。HCl水溶液環境での活性溶解に

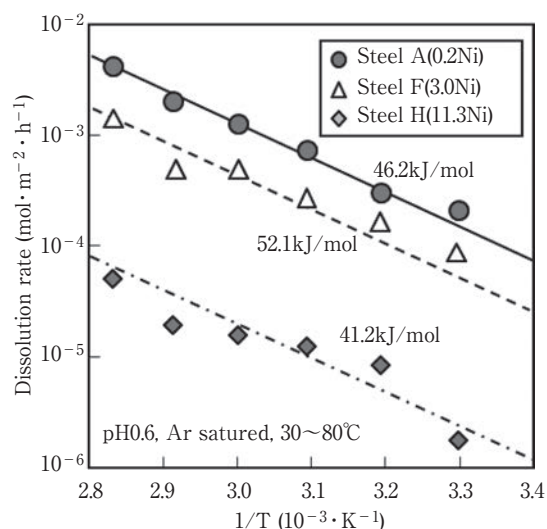


Fig.14 Arrhenius plots for dissolution rate of stainless steel in hydrochloric acid.

における見ための活性化エネルギーは $41.2\sim 52.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、Fe、Cuの浸出における金属錯イオンの拡散など、物質移動律速の場合における一般的な値である $4\sim 25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ より大きいことから²⁶⁾、HCl水溶液環境におけるステンレス鋼の活性溶解は化学反応律速であり、物質移動の影響は小さいことが示唆された。また、Ni量によるアレニウスプロットの傾きの差異はほぼ認められないことから、Ni添加により活性溶解の律速過程は変化しないと考えられる。

実際の塩乾湿繰返し環境におけるすきま腐食では、すきま構造や腐食生成物により液交換が制限されるが、これは腐食ピット内部の低pH、高 Cl^- 環境を維持するように働き、律速過程とはならないと考えられる。これはCCTですきま腐食の成長速度がほぼ一定であること(Fig.11)と矛盾しない。

したがって、HCl水溶液環境の浸漬試験から算出した溶解速度を用いてCCTのすきま腐食における腐食ピットの成長速度を整理できると考え、更に考察を行った。

4.4 Ni添加によるすきま腐食の抑制メカニズム

前述したように、塩乾湿繰返し環境のすきま腐食における最大侵食位置の腐食ピットは、開口部が広い半球状であり、腐食進行後においても、その形状は維持されていた。また、極値解析により最大侵食を示した腐食ピットの深さ方向の成長速度はほぼ一定であった。したがって、すきま環境により腐食ピット内の低pH、高 Cl^- 環境が維持される限り、腐食ピット内部の表面積によらず、一定の成長速度で侵食が進行すると考えられる。

この場合、あるサイクルにおける最大侵食深さは、溶解速度に比例する。Fig.15に極値解析より得られた推定最大侵食深さと溶解速度の関係を示す。溶解速度が遅いほど推定最大侵食深さは浅く、両者に直線関係が認められた。

以上の結果から、Ni添加によるフェライト系ステンレス鋼の塩乾湿繰返し環境における耐すきま腐食性改善効果の主要因は、腐食ピットの成長過程における活性溶解の抑制と考えられる。

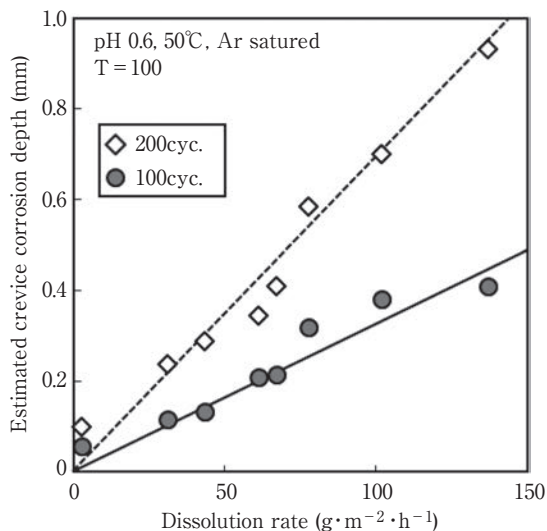


Fig.15 Relationship between dissolution rate and estimated crevice corrosion depth.

5. 結言

フェライト系ステンレス鋼の塩乾湿繰返し環境における耐すきま腐食性に及ぼすNi添加の影響をCCTおよび極値解析にて検討した。さらに耐すきま腐食性改善メカニズムについて、すきま腐食の発生から潜伏期間と成長期間に分けて、それぞれの過程を想定した電気化学試験、浸漬試験により考察した。得られた主な知見を以下に記す。

1. Ni添加量が多いほど、CCTにおけるすきま腐食面積率は低下し、侵食深さは浅くなった。
2. Ni添加量が多いほど、最大侵食を示した腐食ピットを半楕円体として近似した際の扁平率は大きく、試験サイクルが経過した後も同様であった。Ni添加により腐食ピットは広く浅い形状へと変化した、腐食進行後も維持されると考えられる。

3. Ni添加量によって脱不動態化 pH_d はわずかに低下するが、Ni量1.4%以上においては大きな差は認められなかった。すきま腐食における腐食ピット発生過程におよぼすNi添加の影響は小さいと考えられる。
4. Ni量が多いほどHCl環境での溶解速度が低下し、特に2%程度までのNi添加で溶解が抑制された。
5. 極値統計から得られた推定最大侵食深さと材料の溶解速度は比例した。フェライト系ステンレス鋼の塩乾湿繰返し環境における耐すきま腐食性改善におよぼすNi添加効果の主要因は、酸環境の溶解速度を低下させることによるすきま腐食ピットの成長抑制効果と考えられる。

参考文献

- 1) ステンレス鋼の科学と最新技術, 細井祐三監修, ステンレス協会, 東京, (2011), 217.
- 2) M. Onoyama, M. Tsuji, K. Shitan i: Boushoku Gijutsu, 28 (1979), 537.
- 3) 材料電子化学, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (2003), 149.
- 4) H.Ogawa, T.Ito, T.Nakata, Y.Hosoi, H.Okada: Tetsu-to-Hagane, 63 (1977), 606.
- 5) T. Adachi, T. Yoshii, T. Maekita: Tetsu-to-Hagane, 63 (1977), 614.
- 6) M. Onoyama, M. Tsuji, T. Shitan i: Corrosion Eng. Jpn., 28 (197), 532.
- 7) Y. Sugie, M. Shinham, T. Hujii, T. Sakamoto: J. Mater. Sci. Jpn., 34 (1985), 106.
- 8) 深谷祐一, 篠原正: 第52回材料と環境討論会講演概要集, (2005), 403.
- 8) S. Matsuda, K. Sugimoto: Boushoku Gijutsu, 29 (1980), 19.
- 10) S. Okayama, K. Uesugi, S. Tsujikawa: Corrosion Eng. Jpn., 36 (1987), 157.
- 11) S. Okayama, S. Tsujikawa, K. Kikuchi: Corrosion Eng. Jpn., 36 (1987), 702.
- 12) T. Shibata: Zairyo, 41 (1992), 1321.
- 13) 遅沢浩一郎: 熱処理, 36 (1996), 206.
- 14) P. T. Chen, T. Shinohara, S. Tsujikawa: Zairyo-to-Kankyo, 45 (1996), 420.
- 15) S. Azuma, H. Miyuki, T. Kudo: ISIJ Int., 36 (1996), 793.
- 16) 武藤泉, 松橋透, 高橋明彦: 未来材料, 5 (2005), 34.
- 17) N. Washizu, Y. Katada: Zairyo-to-Kankyo, 55 (2006), 70.
- 18) Y. Hosoi: Zairyo-to-Kankyo, 56 (2007), 439.
- 19) Y. Yazawa, K. Ishii, T. Ishii, S. Okada, T. Ujio, H. Yamashita: Zairyo-to-Kankyo, 56 (2007), 454.
- 20) H. Baba, Y. Katada, H. Kimura: J. Jpn. Inst. Met., 71 (2007), 570.

- 21) C. O. A. Olsson, D. Landolt : *Electrochimica Acta*, 48 (2003), 1093.
- 22) R. D. Willenbruch, C. R. Clayton, M. Overshuizen, D. Kim, Y. Lu : *Corrosion Sci.*, 31 (1990), 179.
- 23) 腐食メカニズムと余寿命予測, 三浦健蔵, コロナ社, 東京, (2007), 122.
- 24) 60-1寿命予測(II) 分科会報告 : 防食技術, 37 (1988), 703.
- 25) T. Shinohara, S. Tsujikawa, N. Masuko : *Corrosion Eng. Jpn.*, 39 (1990), 238.
- 26) 矢沢彬, 江口元徳 : 湿式製錬と廃水処理, 共立出版, 東京, (1975), 45.