

## 技術論文

## Moフリーフェライト系ステンレス鋼NSSC® 180の特性と適用

## Properties of the Ferritic Stainless Steel NSSC® 180 Which Contains No Mo and Its Applications

松橋 透\* 高橋 明彦 梶村 治彦  
Tooru MATSUHASHI Akihiko TAKAHASHI Haruhiko KAJIMURA

## 抄 録

フェライト系ステンレス鋼の大気腐食性改善を目的に、その腐食挙動を評価した。乾湿を繰り返す大気腐食環境では、SUS304でも孔食が発生してしまうため、ピットの成長を評価することが重要である。ピットの成長性では、Ni, Cu, Nbの添加がピット内模擬液中の溶解速度を低減することを明らかにした。これより、Moや過剰のNiを含まないフェライト系ステンレス鋼NSSC® 180 (19Cr-0.3Ni-0.4Cu-Nb) は大気腐食環境においてSUS304に匹敵する耐食性を有することを示した。これらの特徴を有するNSSC 180は塩化物イオンを含む環境における用途への適用が拡大している。

## Abstract

For the improvement of corrosion resistance of ferritic stainless steel in atmospheric environment, the atmospheric corrosion behavior of stainless steel was evaluated. It was clarified that the pitting corrosion inevitably occurs in either type 304 in an atmospheric environment with wet-dry processes. It indicates that the atmospheric corrosion resistance should be evaluated in view of the growth of the corrosion pit. The growth of pit is suppressed by the addition of Ni, Cu, and Nb in solution simulating the corrosion pit. These results shows that NSSC® 180 (19Cr-0.3Ni-0.4Cu-Nb steel), which contains no Mo and a very limited amount of Ni, have the same corrosion resistance to SUS304 in atmospheric corrosion. From these excellent properties, this steel has been widely applied to some of equipments exposed to an aqueous chloride environment.

## 1. 緒 言

今世紀に入ってからのアジア地域の急激な経済成長は、ステンレス鋼の生産量増加を引き起こし<sup>1)</sup>、同時に原料価格暴騰も引き起こしてきた。とりわけ、ステンレス鋼の主要添加元素であるNi, Moは、その高騰が著しく<sup>2)</sup>、汎用ステンレス鋼の代表であるSUS304 (18Cr-8Ni) では、まれに見る価格高騰に見舞われた。2008年末現在では世界的不況により原料価格高騰は落ち着いてはいるが、Niは希少資源でもあり今後も価格変動の可能性が大きい。このような背景からNiを含む汎用鋼SUS304は、同等の性能を有したより価格安定性に優れた材料へと切替えられる動きがある。この代替材料としては、フェライト系ステンレス鋼やNiをMnで代替したCr-Mn-Ni鋼<sup>3)</sup>、Nを添加した省Ni二相ステンレス鋼<sup>4)</sup>、等が挙げられる。このうちフェライト系ステンレス鋼は、コスト、汎用性の観点から、特に日本を中心にその適用が拡大している。

本稿では、そのフェライト系ステンレス鋼のなかでも、

一般的な大気腐食環境でSUS304と同等の耐食性を有するNSSC 180 (19Cr-0.3Ni-0.4Cu-Nb)<sup>5,6)</sup>の成分設計思想と、大気腐食を適切に模擬可能な加速試験方法の開発について述べる。さらに、NSSC 180の直近における適用状況を紹介する。

## 2. 本 論

## 2.1 大気腐食環境におけるステンレス鋼の腐食機構と合金元素の効果

2.1.1 大気腐食環境におけるステンレス鋼の腐食機構  
海塩が飛来する屋外環境におけるステンレス鋼の大気腐食は、ステンレス鋼の表面に飛来した海塩粒子中の塩化物イオンCl<sup>-</sup>を含む水滴が、環境の変化に伴い乾湿を繰り返すことで生じる。従って、大気腐食を理解するには、この環境下でのさび進展挙動を詳細に調査することが重要である。まず、大気腐食環境下でのステンレス鋼に生じるさび進展挙動を、マクロ的に評価した。図1に、日本における

NSSC®は新日鐵住金ステンレス(株)の登録商標である

亜熱帯気候の海浜地域で実際に暴露試験したSUS304およびSUS430の表面に発生したさびの面積率と単位面積当たりのさび個数(密度)を測定した結果を示す<sup>7)</sup>。さびの面積率と密度は暴露後の試験片を画像処理してさび部を個々に分離することで測定した。その結果、ステンレス鋼の大気腐食におけるさび進行は以下の3過程を経ることを明らかにした。すなわち、(1) さびの発生、(2) 成長、(3) 合体、である。

大気腐食の初期は、ステンレス鋼表面で小さな点状のさびが発生する(1)発生。このさびは個々に成長する前にその数が増加するためさび面積率と密度の関係は直線関係を示す。時間の経過と共に、個々のさびが広がることが支配的になり(2)成長)、グラフの傾きが小さくなる。更にさびが進行すると、隣接するさび同士が見かけ上合体していき(3)合体)、さび面積率は増加するがその密度が低下する。このようなさびの進展挙動はSUS304、SUS430の鋼種によらず同傾向を示した。ただし、各過程を移行する時間は耐食性に優れるSUS304の方が長くなる。

この一連のさび発生挙動を、個々のさびに注目して模式化したものを図2に示す。付着した飛来海塩粒子は、夜間の結露等により、Cl<sup>-</sup>を含有した液滴となる。この液滴のCl<sup>-</sup>濃度が日中の乾燥などである臨界濃度を越えた場合に孔食が発生する。孔食発生直後のピット(孔食で生じた穴:食孔)はごく小さいが、濃縮した液によりピットが成長することで点状のさびとして認識される。このピット

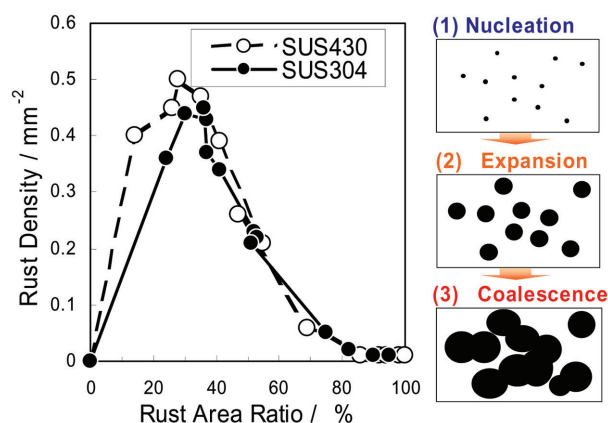


図1 屋外環境での暴露試験におけるさび進行挙動  
Atmospheric corrosion behavior in the field exposure test

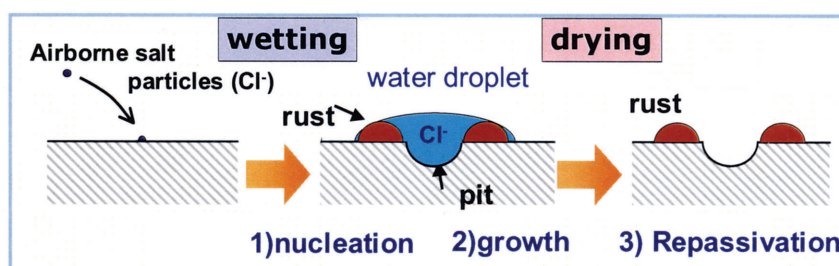
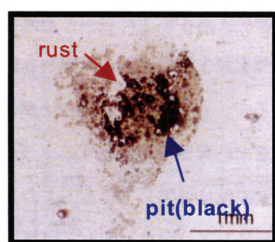


図2 大気腐食環境下におけるさび発生機構  
Corrosion mechanism in an atmospheric corrosive environment

は、日中における気温上昇による乾燥や、雨などでの洗い流しによるCl<sup>-</sup>の濃度低下等により再不働態化すると、さびの成長は停止する。このさびが再度結露が生じた場合には、前述の繰り返しにより孔食が発生・進展し、さびは広がっていく。

以上より、大気腐食環境下におけるステンレス鋼のさび進展過程は、(1) 孔食の発生、(2) 孔食の成長、(3) 再不働態化、の3つに分類できることを明らかにした。次に、各過程における、合金元素の影響を電気化学的に検討した。

## 2.1.2 孔食発生過程に及ぼす添加元素の効果

孔食発生の評価方法としては、孔食電位が簡便な試験で値が得られることから広く用いられている。孔食電位はCr、Moと相関があることが一般に知られており、一例として図3に示すように、PRE (Pitting Resistance Equivalent Number =  $Cr + 3.3Mo + nN$ ,  $n = 8 \sim 30$ ) と孔食電位(以下Vc'と表記)はほぼ直線関係を示す。ただしこの相関関係は0.1~0.2V程度の幅を有している。このVc'の幅は、本試験が汎用鋼を用いていることから、Cr、Mo、N以外の元素も関連することを示唆しており、その他耐孔食性を向上させる可能性のある元素としてはNb、Ti等が挙げられている<sup>8,9)</sup>。

孔食電位Vc'が貴な鋼種ほど耐孔食性が高いと判断されるが、これは鋼種間の相対的な評価であり、実環境で孔

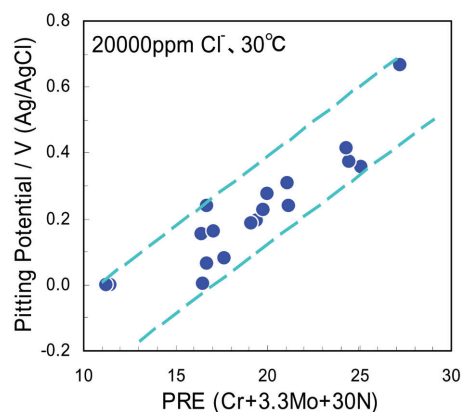


図3 孔食指数PRE値と孔食電位  
Pitting resistance equivalent Number (PRE) and pitting potential

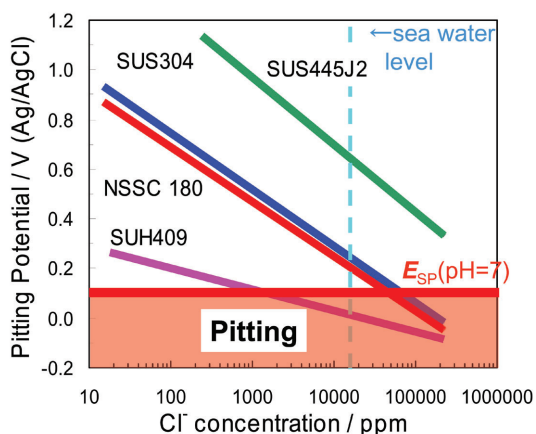


図4 孔食電位のCl<sup>-</sup>濃度依存性  
Effects of Cl<sup>-</sup> concentration on pitting potential

食が発生するか否かを判断するには、孔食電位を使用環境の酸化性を示す電位 $E_{sp}$ と比較することが重要である。すなわち孔食をはじめとする局部腐食は、その臨界電位(孔食の場合は孔食電位 $V_c'$ )が、 $E_{sp}$ を下回った場合に発生する可能性があるとして理解されている<sup>10)</sup>。大気腐食環境における $E_{sp}$ は、液滴中における溶存酸素の還元反応でほぼ決定され、pH=7の水中における不働態化されたステンレス鋼の $E_{sp}$ は約0.12V (Ag/AgCl 以下全て同じ)となる<sup>11)</sup>。

この $E_{sp}$ と各鋼種の孔食電位のCl<sup>-</sup>濃度依存性を図4に示す。SUS304とSUS430J1Lは、海水相当のCl<sup>-</sup>濃度(約19 000ppm Cl<sup>-</sup>)では、孔食は生じないが、乾燥による濃縮によりCl<sup>-</sup>濃度が上昇した場合、約50 000ppm以上で孔食電位が自然電位 $E_{sp}$ と交差する。すなわち、SUS304、SUS430J1Lの何れも、大気腐食環境下で乾燥を伴う場合には、孔食発生が避けられないことを示している。この環境で孔食発生を抑制するには、SUS445J2 (22Cr-1.5Mo)のような高Cr、Mo鋼を選定する必要がある。以上のように、SUS304相当のステンレス鋼において、屋外環境でのさび進展を抑制するには、孔食発生だけでなく、ピットの成長を抑制することが重要となる。

### 2.1.3 孔食の成長過程

一般的な孔食発生機構は、前章でも述べたがステンレス鋼表面にCl<sup>-</sup>を含有する液滴が乾燥によりCl<sup>-</sup>濃度がある臨界濃度以上になると不働態皮膜が破壊される。破壊された皮膜下では素地が溶解され金属イオン( $Me^{n+}$ )を溶出し、この $Me^{n+}$ が加水分解反応を生じて、金属水酸化物とH<sup>+</sup>を生成するため、ピット内の溶液のpHが低下する。このpH値が素材の脱不働態化pH (Depassivation pH:  $pH_d$ )より大きい場合はピットは成長せず不働態化するが、 $pH_d$ を下回った場合にはピットは成長を続ける。従ってピット成長の評価方法のひとつとして、ピット内の溶液組成を模擬した低pH-高Cl<sup>-</sup>濃度溶液中での溶解特性を評価する方法がある。

そこでピット成長におよぼす合金元素の影響を調べるために、pH=1.5に調整した20mass%NaCl中での溶解速度を比較した。本試験での溶解速度指標としては、図5中に図示したように、上記試験液中で測定したアノード分極曲線の活性溶解ピークを示す電流密度値 $I_{crit}$ を用いた。この $I_{crit}$ が小さくなるほどピットの成長速度が遅いことを示す。この結果、図5に示したように、 $I_{crit}$ はNi、Cu、Nb、Crの添加と共に低下した。特にNiの効果が大きく、0.4%の添加で $I_{crit}$ はほぼ半減した。一方Crは他元素に比較し抑制効果が大きくない。更にNi、Cuの組み合わせ効果を示したのが図6であり、CuとNiを複合添加した場合はその効果が重畳される。以上より、孔食の成長抑制にはNi、Cu、Nbの微量添加が有効であることが示された。なお、Moの添加も $I_{crit}$ を低下させる効果大きい。

またNi、Cuの添加は、2.1章で議論した(3)孔食の再

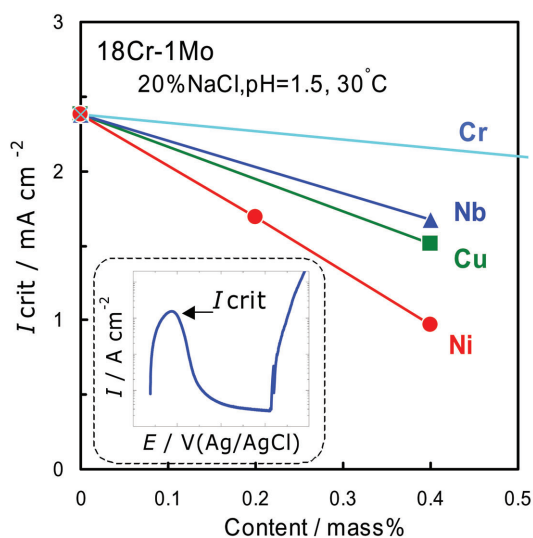


図5 高Cl<sup>-</sup>低pH液中での極大電流値 $I_{crit}$ に及ぼす添加元素の影響

Effects of alloying elements on current density ( $I_{crit}$ ) in high-Cl<sup>-</sup> and low-pH solution

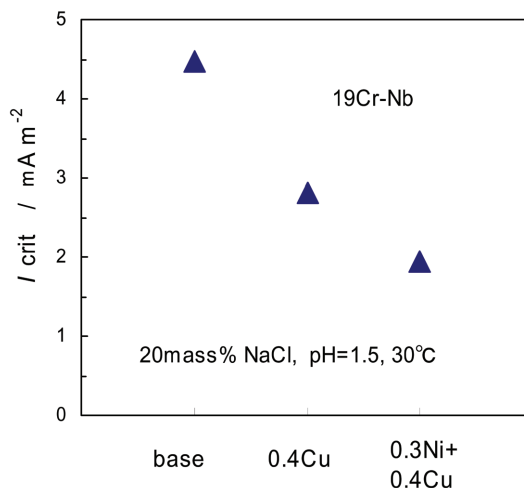


図6 NiおよびCuと極大電流値 $I_{crit}$ の関係  
Effects of Ni and Cu on current density ( $I_{crit}$ ) in high-Cl<sup>-</sup> and low-pH solution

不働態化効果も向上させる効果もある。これは $I_{crit}$ の低下、およびNiについては水素過電圧の低減によるカソード反応の促進によると推定される。

## 2.2 大気腐食加速試験方法の開発

大気腐食機構の各過程を個別に評価したが、実際の大気腐食環境が複雑なため、各過程の単純な積算では評価が困難である。従って大気腐食性評価には、実際に暴露試験することが最も重要かつ本質的ではあるが、長期間を要するなどの問題も多い。このため実験的に大気腐食を加速模擬できる方法として、人工海水を用いた腐食サイクル試験(CCT)を開発・採用している<sup>12)</sup>。

この方法の特徴は人工海水の適用、最適腐食環境の再現、の2点である。人工海水は、海塩粒子中の塩化物組成(NaCl, MgCl<sub>2</sub>等)からなっており、実環境の湿潤条件をほぼ再現可能(塩が飽和する相対湿度: NaCl 約75%, MgCl<sub>2</sub> 約35%)であるため、大気腐食試験として適している。また最適腐食環境の再現については、実際の大気腐食環境を、人工海水の噴霧、乾燥、および湿潤の3過程に分類し、各々の条件を最適化することにより、実際のさび発生挙動を適切に模擬することを可能とした。その挙動を沖縄での暴露試験材と比較した結果を図7に示す。これより人工海水CCTにおけるさび面積率とさび密度の関係は、実際の暴露試験のそれを良く再現できることがわかる。

この方法を用いてCrとさび面積率との関係の評価した結果を図8に示す。これより、Moを含まない16~22Cr-0.3Ni-0.4Cuフェライト系ステンレス鋼のさび発生面積率は、Crの増加により低減するが、19%以上ではほぼ飽和する傾向を示した。本結果は、前章まで述べたように大気腐食性は孔食電位の比較だけでなく孔食の成長等の因子を評価する必要があることを示唆している。図9に19Cr鋼

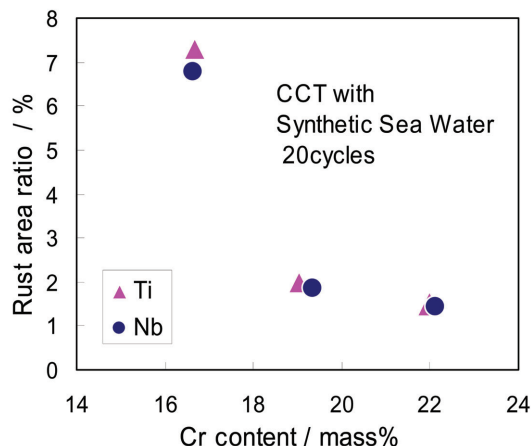
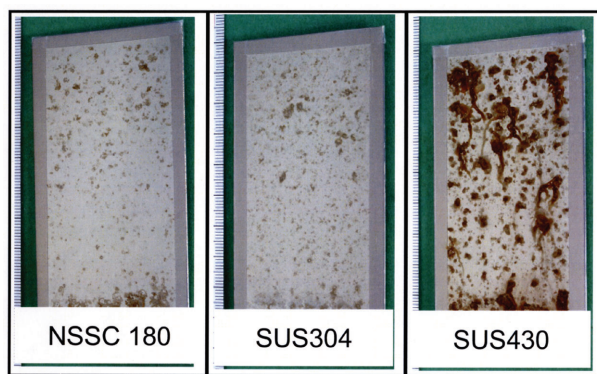


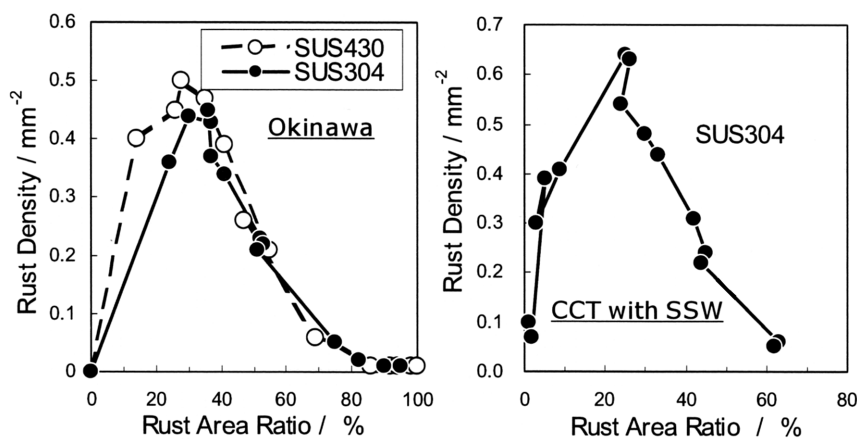
図8 人工海水サイクル腐食試験におけるさび面積率とCr, Mo量の関係

Relationship between percentage of rust spots area ratio and Cr and Mo contents at cyclic corrosion test using synthetic seawater



- (1) synthetic sea water spray (35°C, 4h)
  - (2) drying (60°C, 2h)
  - (3) wetting (50°C, RH95%, 2h)
- 12cycles

図9 NSSC 180の人工海水サイクル腐食試験結果  
Result of cyclic corrosion test with synthetic seawater of NSSC 180 and other steels



Outdoor exposure test (Okinawa) CCT\* with synthetic sea water

\*CCT condition

- 1) spray (35°C, 4h)
- 2) drying (60°C, 2h)
- 3) wetting (50°C, RH95%, 2h)

図7 大気暴露試験と人工海水サイクル腐食試験のさび進展挙動比較

Comparison of atmospheric corrosion behavior in the outdoor exposure test and SSW-CCT using synthetic seawater

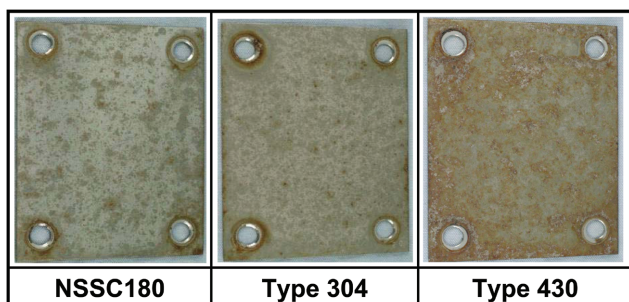
をベースに微量Ni, Cu, Nbを添加したNSSC 180とSUS304を人工海水CCTを実施した後の外観を示す。これよりNSSC 180のさび発生程度はSUS304と同等であり、SUS430より大幅に改善されている。

以上の結果を総合すると、NSSC 180は、Mo, Niを過剰に含まずに、SUS304と同等の大気腐食性を有することが明らかになった。

### 2.3 NSSC 180の各種特性とその適用事例

前章でNSSC 180の実験室的な耐食性評価結果について述べたが、その他特性の一部について紹介する。まず、NSSC 180/2B材を茨城県の海浜地区で1.5年暴露した結果を図10に示す。この結果、NSSC 180はSUS304と同等のさび程度を示し、SUS430よりも優れた耐大気腐食性を示した。また図11には、TIG溶接を施した場合の人工海水CCT結果を示す。NSSC 180およびSUS304をTIG溶接後に表面を研磨して溶接スケールを除去して試験に供した。なお異材溶接の場合はフィラー材(ER-308L)を用いた。

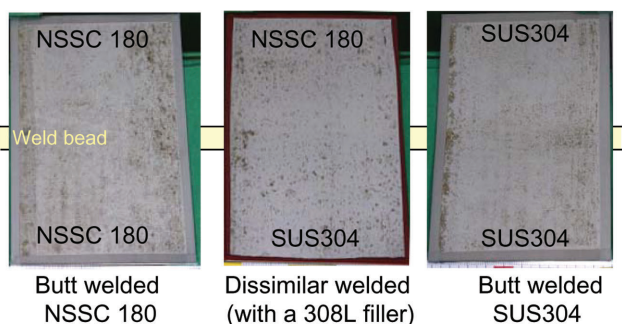
人工海水CCT後における溶接部のさび程度は、NSSC 180, SUS304ともに平面部と同等であった。フェライト系ステンレス鋼であるNSSC 180溶接部の耐食性向上は、NbによりC, Nの安定化能を有するためである<sup>5)</sup>。同様に、



\*Outdoor exposure test for 1.5 years in a marine atmosphere in Japan.

図10 NSSC 180の大気暴露試験結果

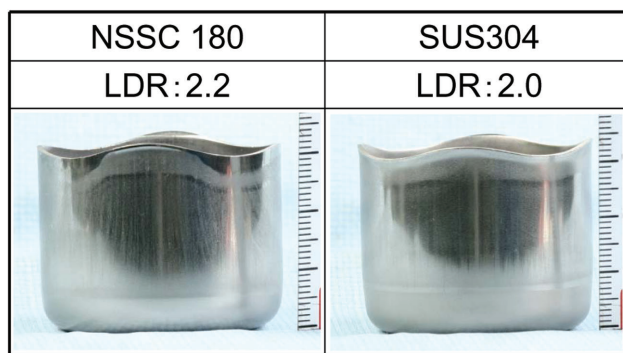
Results of outdoor exposure test of NSSC 180 and other steels (2B finish, exposed for 1.5 years in a marine atmosphere in Ibaraki, Japan)



\*CCT with SSW, 20cycles, polished to remove welding scale

図11 TIG溶接されたNSSC 180の人工海水CCT結果(20サイクル後)

TIG welded joints of NSSC 180 and SUS304 after 20 cycles of CCT using synthetic seawater



\* blank:80mm in diameter, punch: 40mm, BHF: 1ton-using, Johnson-Wax

図12 NSSC 180の深絞り加工性  
Comparison of deep drawability of NSSC 180 steel and SUS304



図13 NSSC 180の適用例  
Application examples of NSSC 180 steel

NSSC 180とSUS304の異材溶接部では、低C量の適切なフィラー材を選定することで、平板部と同等の耐さび性を確保可能である。実用上では、耐食性に加えて加工性および加工後の表面肌の美しさも重要である。

図12は限界深絞り値(LDR)とその深絞り加工後の表面肌をNSSC 180とSUS304で比較したものである。NSSC 180のLDRはSUS304より優れ、また加工後の表面も両者で遜色ない結果であった。これは微量のNbによるC, Nの固定<sup>13)</sup>ならびに製造工程での組織制御による効果である。その他NSSC 180はフェライト系ステンレス鋼のため、SUS304で最も問題となる応力腐食割れにも免疫的特徴も有する。

このようにNSSC 180は、一般的な腐食環境においてはSUS304とほぼ同等の耐食性を示し、加工性、溶接性ともに適正に使用することで、SUS304の代替となり得る可能性を有する。これらの特性を生かして、図13に紹介するように、自動車用部品、各種厨房機器や家電製品、外装用部品等に適用が広がっている。

### 3. 結 言

ステンレス鋼の大気腐食機構を解明し、その知見を基に添加元素を最適化した省資源フェライト系ステンレス鋼で

あるNSSC 180 (19Cr-0.3Ni-0.4Cu-Nb) の設計思想とその適用状況を紹介した。その結果を以下にまとめる。

- (1) ステンレス鋼の大気腐食は、孔食の発生、成長、再不働態化の3過程の繰り返しで進展する。
- (2) 孔食の発生にはCr, Moの添加が有効であるが、乾湿繰り返しを伴う大気腐食環境下では、SUS304でも孔食発生が避けられない。
- (3) ピット成長を模擬したピット内部模擬液中での溶解速度は、Ni, Cu, Nb添加が有効であり、特にNiでその効果が大きい。Crではその効果は大きくない。
- (4) 微量Ni, Cu, Nbを含有したNSSC 180 (19Cr-0.3Ni-0.4Cu-Nb) は、一般的な屋外環境においてSUS304と同等の耐食性を有することを、実暴露および実験室での加速評価試験により確認した。
- (5) NSSC 180 (19Cr-0.3Ni-0.4Cu-Nb) は、深絞り性および溶接部の耐食性でもSUS304と同等の特性を有し、自動車用部品、各種厨房機器や家電製品、外装用部品等への適用が広がっている。

## 参考文献

- 1) British Stainless Steel Association: <http://www.bssa.org.uk/latestnews>.
- 2) Stainless Steel Prices & Nickel News: <http://www.estainlesssteel.com/stainless-steel-news.shtml>
- 3) Lula, R.A.: High Manganese High Nitrogen Austenitic Steels. 1993, 229p
- 4) Benson, M.: Stainless Steel World 2005, Houston, USA, p.171
- 5) Yamamoto, A., Ashiura, T., Kamisaka, E.: Proc. Stainless Steels '84, Göteborg, 1984, 181p
- 6) Yamamoto, A., Ashiura, T., Inagaki, H.: Seitetsu Kenkyu. (316), 64(1984)
- 7) Mutou, I., Satou, E., Itou, H.: Zairyo Kankyo. 42, 714(1993)
- 8) Tsuge, H., Tarutani, Y., Kudo, T.: Corrosion. 44, 305(1988)
- 9) Yamamoto, A., Ashiura, T.: Bosyoku Gijutsu. 37, 407(1988)
- 10) Tsujikawa, S., Okayama, S.: Corrosion Science. 31, 441(1990)
- 11) Akashi, M.: Special Topic Report Prepared for the Waste Package Materials Performance Peer Review. The Final Report of the Peer Review was Submitted to US Department of Energy and Bechtel SAIC Company, LLC on February 28, 2002, 14-1
- 12) Muto, I., Sato, E., Ito, S.: Zairyo-to-Kankyo. 42, 714(1993)
- 13) Abe, M.: ISIJ. 191(2000)



松橋 透 Tooru MATSUHASHI  
新日鐵住金ステンレス(株) 研究センター  
薄板・自動車材料研究部 主任研究員  
山口県光市大字島田 3434 〒743-8550  
TEL : (0833)71-5109



高橋明彦 Akihiko TAKAHASHI  
新日鐵住金ステンレス(株) 研究センター  
薄板・自動車材料研究部 部長 (現 研究センター長) 上席研究員 工博



梶村治彦 Haruhiko KAJIMURA  
新日鐵住金ステンレス(株) 研究センター  
製鋼・厚板・棒線研究部 部長 上席研究員