

Sn添加ステンレス鋼の耐食性

Corrosion Resistance of Sn-added Stainless Steels

平出信彦* 松山宏之 坂本俊治 梶村治彦
Nobuhiko HIRAIDE Hiroyuki MATSUYAMA Shunji SAKAMOTO Haruhiko KAJIMURA

抄 録

フェライト系ステンレス鋼を対象に硫酸環境および塩化物環境における耐食性に及ぼすSnの影響を調査した。鋼中へのSn添加は、硫酸環境における腐食速度を低減させる。Snにはアノード溶解抑制効果があり、その効果は Sn^{2+} イオンの作用によることを電気化学測定により明らかにした。硫酸環境と同様、ピット内やすきま内を想定した酸性塩化物環境においてもSnはアノード溶解抑制効果を示した。そして、中性塩化物環境におけるサイクル腐食試験において最大腐食深さが低減し、Snは耐孔あき性改善に有効な元素であることが確認された。

Abstract

The effect of Sn alloying on corrosion resistance of ferritic stainless steels in sulfuric acid solutions and under chloride environment was investigated. The addition of Sn was effective in decreasing the corrosion rate in sulfuric acid solutions. Electrochemical measurements has revealed that Sn has an anodic dissolution inhibiting effect and that this effect is due to the action of Sn^{2+} ions. Similar to the sulfuric acid environment, Sn was an effective alloying element for suppressing the anodic dissolution in the acidic chloride environment assuming the inside of the pit and the crevice. The maximum corrosion depths decreased after the cyclic corrosion tests, and it was confirmed that Sn is an effective alloying element for improving corrosion resistance in the neutral chloride environment.

1. 緒 言

ステンレス鋼は、FeにCrまたはCrとNiを含有させた合金鋼であり、前者はフェライト系、後者がオーステナイト系に分類される。ステンレス鋼の優れた耐食性は、基本的にCrが濃化した不動態皮膜の存在により発現されており、必要に応じてNiやMoといった元素を含有させて耐食性を向上させている。ステンレス鋼は、強度、加工性、溶接性などの必要特性を併せ持つので、家電製品、厨房用品、輸送用機器および各種プラント機器などに広く用いられており、現在の生活に欠かせない材料といっても過言ではない。なかでもNiがほとんど添加されていないフェライト系ステンレス鋼は、価格的な優位性に加え熱膨張係数が小さいので、家電や厨房製品、自動車排気系部材、建築外装部材、貯水タンクなどに広く用いられている。フェライト系ステンレス鋼の耐食性を向上させるにはCr含有量の増加やMoの添加が一般的であるが、いずれの元素もレア

メタルであるので省資源の観点から他の元素で代替することができればフェライト系ステンレス鋼の優位性が向上すると考えた。そこで著者らはSnに着目し、フェライト系ステンレス鋼におけるSnの耐食性向上機構を明らかにしたので、その内容について述べる¹⁻³⁾。

これまでSnを添加したステンレス鋼の耐食性については、オーステナイト系を対象に硫酸等の非酸化性酸環境において多くの例があり、Snには全面腐食を抑制する効果があることが知られている⁴⁻¹²⁾。ここで、Snの効果としてカソード反応抑制^{3,6)}、臨界不動態化電流密度 I_{crit} 低下^{7,8)}といったカソード、アノード両面の効果が指摘されている。二相ステンレス鋼¹³⁾、マルテンサイト系ステンレス鋼¹⁴⁾、および純鉄¹⁵⁾についてもオーステナイト系と同様の効果が確認されているが、フェライト系ステンレス鋼では詳細な検討例が見当たらなかった。鋼材に関しては、塩化物が存在する大気腐食環境における塗装欠陥部の腐食機構が詳細に検討され、Sn添加鋼CORSPACE[®]が開発されている¹⁶⁻¹⁹⁾。

* 日鉄ステンレス(株) 研究センター ソリューション開発室 室長 工学博士 山口県光市大字島田 3434 〒 743-8550

大気腐食環境に代表される中性塩化物環境において、ステンレス鋼は孔食やすきま腐食といった局部腐食を発生する可能性があるが、ピット内など腐食が発生したアノード部は pH が低下した酸性環境になることが知られている。そこで著者らは、硫酸のような酸性環境において Sn によるフェライト系ステンレス鋼の耐食性への効果とその機構を明らかにすれば、孔食やすきま腐食への展開も期待できると考えた。

2. 耐食性に及ぼす Sn 添加の効果

2.1 Sn の電気化学的性質

Sn は、はんだや青銅など合金としてよく知られており、また中性環境で比較的錆びにくいので単体の金属として食器等にも使用される比較的身近な金属の一つである。

図 1 に Sn-H₂O 系の電位 - pH 図を示す²⁰⁾。一般に Sn には価数として +2 と +4 があり、酸性環境では Sn²⁺ および Sn⁴⁺ イオン、中性環境では SnO₂ が安定であり、2 価より 4 価の安定な領域が広い。Fe-H₂O 系の電位 - pH 図と比較したときに、Sn/Sn²⁺ の平衡電位が Fe/Fe²⁺ のそれより高く、Fe²⁺ イオンの安定域にあるのが特徴である。すなわち、鋼が活性溶解したときには金属状態の Sn と Sn²⁺ イオンいずれの状態でも関与する可能性があることを示唆している。

2.2 硫酸中耐食性に及ぼす Sn 添加の効果

14Cr フェライト系ステンレス鋼において、pH0 の H₂SO₄ 水溶液中における腐食速度に対する Sn 添加量の影響を図 2 に示す^{1,3)}。いずれの試験片も全面腐食しているが、0.1 mass% 以上の Sn 添加により硫酸中の腐食速度が明瞭に低下することが確認できた。次に、Sn 無添加の 14Cr 鋼を用いて、5mass% H₂SO₄ 水溶液中の腐食速度に及ぼす Sn²⁺ イオン濃度の影響を調べた^{2,3)}。その結果を図 3 に示すが³⁾、Sn²⁺ イオン添加とともに腐食速度は減少し、Sn²⁺ イオン濃

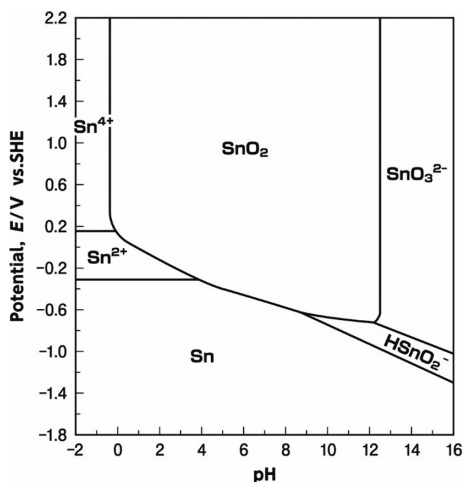


図 1 Sn-H₂O 系の電位 - pH 図 (可溶性金属イオン: 10⁻⁶ mol·l⁻¹)
Potential-pH diagram for Sn-H₂O (soluble metallic ion: 10⁻⁶ mol·l⁻¹)

度 10⁻² mol·l⁻¹ においては試験後の試験片表面は金属光沢を保っていた。この試験後の表面をオージェ電子分光法 (AES) により分析したところ、カチオン分率で約 30at% の Sn が検出され、Sn²⁺ イオンが表面に吸着して耐食性を改善することが示唆された。

14Cr 系の Sn 添加鋼を用いて測定した 5 mass% H₂SO₄ 水溶液中における分極曲線を、図 4 に示す^{1,3)}。0.1Sn 鋼では活性態が二つに分離しており、Sn 無添加鋼に比べ、卑側のアノード電流密度が大きく低下するとともに、貴側の最大アノード電流密度、すなわち臨界不働態化電流密度 I_{crit} も低下した。0.5Sn 鋼では、卑側の活性態におけるアノード電流密度がさらに低下するとともにカソードループが観察された。一方、貴側の最大アノード電流密度は 0.1Sn 鋼より増加し、臨界不働態化電位も貴側にシフトした。以上より、Sn 添加によって腐食電位 E_{corr} 近傍におけるアノード溶解が抑制されることがわかった。浸漬試験と同様に、Sn 無添加の 14Cr 鋼を用いて、5 mass% H₂SO₄ 水溶液中の分極曲線に及ぼす Sn²⁺ イオン濃度の影響を調べた^{2,3)}。カソード分極曲線については -0.3V (電位は標準水素電極 (SHE) 基準、以降同様) におけるカソード電流密度、アノード分

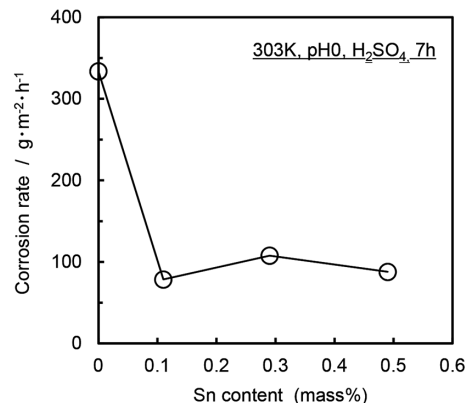


図 2 硫酸水溶液中における腐食速度に及ぼす Sn 量の影響³⁾
Effect of Sn content on corrosion rate in H₂SO₄ solution³⁾

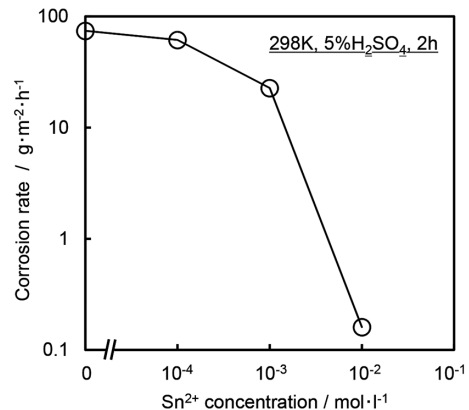


図 3 硫酸水溶液中における腐食速度に及ぼす Sn²⁺ イオン濃度の影響³⁾
Effect of Sn²⁺ concentration in H₂SO₄ solutions on corrosion rate³⁾

極曲線については最大アノード電流密度を、 Sn^{2+} イオン濃度に対して図 5 に示す。 Sn^{2+} イオン添加によりカソード電流密度、最大アノード電流密度ともに低下しており、 Sn^{2+} イオンにはカソード反応とアノード反応の両方を抑制する効果があることがわかった。

H_2SO_4 水溶液に続いて、同様の酸性環境でかつ少し高めの pH 範囲である pH0.5~2 の Na_2SO_4 水溶液中において、14Cr 系の分極曲線に及ぼす Sn の影響を調べた³⁾。図 4 と同様に活性態が二つに分離したので、卑側 (First) と貴側

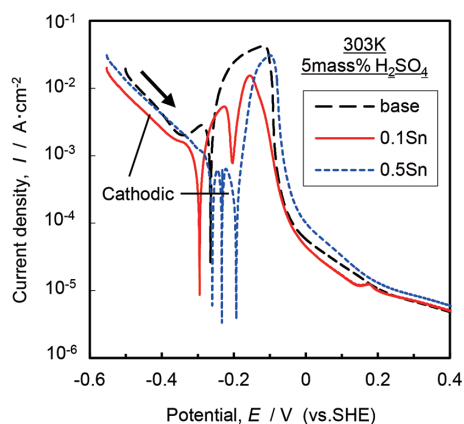


図 4 硫酸水溶液中における分極曲線に及ぼす Sn の影響³⁾
Effect of Sn on polarization curves in H_2SO_4 solutions³⁾

(Second) の最大アノード電流密度に対する Sn の影響を整理した。図 6 に結果を示す。0.5Sn 鋼は pH0.5 における貴側アノード電流密度に上昇傾向がみられるものの、Sn 添加量の増加とともに最大アノード電流密度が低下している。これにより、より広い pH 範囲の酸性硫酸環境において、Sn にはアノード溶解抑制効果があることが明らかとなった。次に、pH0.5~2 の Na_2SO_4 水溶液中においてアノード溶解抑制効果が発現する電位範囲を調べた。pH0.5~2 の範囲について 0.1Sn 鋼と無添加鋼とのアノード電流値の差を求め、両者の差が $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上となる下限電位 E_1 と上限電位 E_h を求めた。その結果を図 7 に示す³⁾。図中には、 Sn^{2+} イオン濃度が $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ および $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の場合について、 Sn^{2+} イオンの熱力学的安定域を示した²⁰⁾。図 7 に示すように、電流値の差が $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上となる範囲、すなわちアノード溶解抑制効果の大きい電位範囲は Sn^{2+} イオンが安定な範囲とよく対応している。ここで、Sn による溶解抑制機構として、平衡電位よりも貴な電位で析出する、いわゆる UPD (Under Potential Deposition) が挙げられ²¹⁻²³⁾、ステンレス鋼に対してもあてはまる可能性がある。大きなアノード溶解抑制効果が認められた上限の電位 E_h には明瞭な pH 依存性があるとともに、下限電位 E_1 にも pH 依存性がみられる。これは、UPD にはみられない特徴であり、フェ

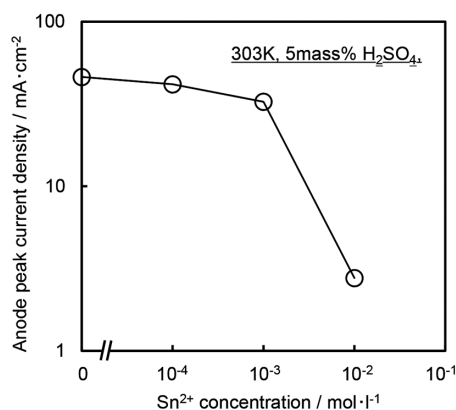
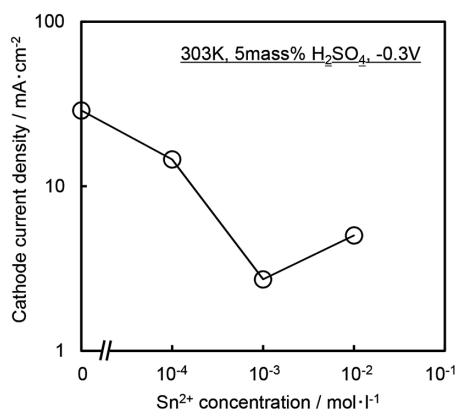


図 5 硫酸水溶液中における分極曲線に及ぼす Sn^{2+} イオン濃度の影響
Effect of Sn^{2+} concentration in H_2SO_4 solutions on polarization curves

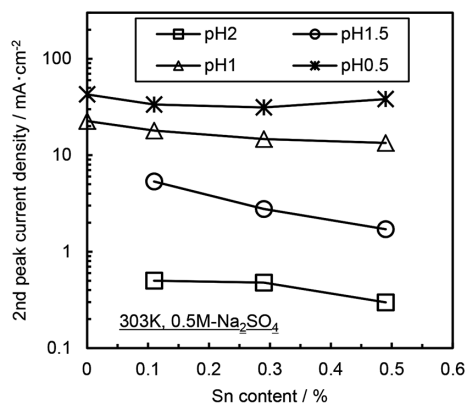
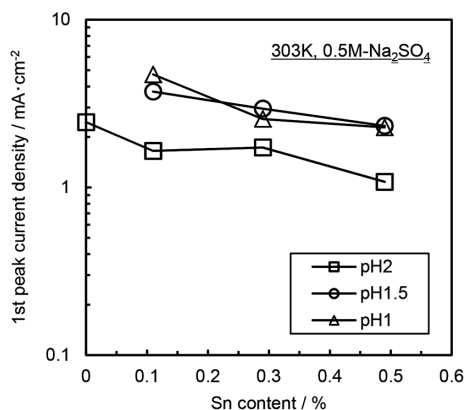


図 6 酸性 Na_2SO_4 水溶液中における分極曲線に及ぼす Sn 量の影響
Effect of Sn content on polarization curves in acidic Na_2SO_4 solutions

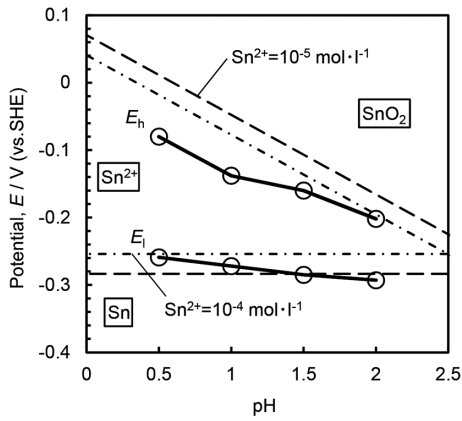


図7 酸性 Na_2SO_4 水溶液中において Sn によりアノード溶解が抑制される領域³⁾
Effective area of Sn to suppress anodic dissolution in acidic Na_2SO_4 solutions³⁾

ライトステンレス鋼においては Sn^{2+} イオンが関与したアノード溶解抑制機構が働いているものと考えられる。 H_2SO_4 水溶液に Sn^{2+} イオンを添加した場合(図5)や酸性 Na_2SO_4 水溶液に Sn^{2+} イオンを添加した場合^{2,3)}にもアノード溶解が抑制されており、 Sn^{2+} イオンが関与したアノード溶解抑制機構を支持している。

この Sn^{2+} イオンが関与したアノード溶解抑制機構をさらに調査するために、電気化学インピーダンス測定を行った。 $5\text{mass}\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中における 0.1Sn 鋼の定電位分極曲線と複素インピーダンスプロットを図8に³⁾、 $10^{-2}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の Sn^{2+} イオンを添加した $5\text{mass}\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中における Sn 無添加の 14Cr 鋼の定電位分極曲線と複素インピーダンスプロットを図9に示す^{1,3)}。ここで、複素インピーダンスプロット中に示した数字は測定周波数である。 0.1Sn 鋼の場合、腐食電位より貴な -0.178V (B点)、 -0.173V (C点)および -0.163V (D点)において二つの容量性半円に加え低周波数側に明瞭な誘導性半円が認められる。一方、 Sn^{2+} イオンを $10^{-2}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 添加した場合にも、腐食電位(A点)、腐食電位より貴な -0.115V (B点)および -0.103V (C点)において容量性半円一つと低周波数側にも明瞭な誘導性半円が認められる。ここで、 0.1Sn 鋼および Sn^{2+} イオンを $10^{-2}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 添加した場合に現れた誘導性半円が特徴的であり、吸着過程の存在を示唆している²⁴⁻²⁸⁾。以上の結果から得られた硫酸環境における Sn によるアノード溶解抑制効果の模式図を、図10に示す。ステンレス鋼に添加された Sn は素地の溶解により Sn^{2+} イオンとして溶出し、 Sn^{2+} イオンに由来する Sn 化学種が表面に吸着してアノード溶解を抑制する効果を発現していると考えられる。

図5に示したように Sn^{2+} イオンには H_2SO_4 水溶液中においてカソード反応も抑制する効果がある。したがって、Sn によりアノード反応、カソード反応ともに抑制された結果、 H_2SO_4 水溶液中における腐食速度が低減したと考えられる。

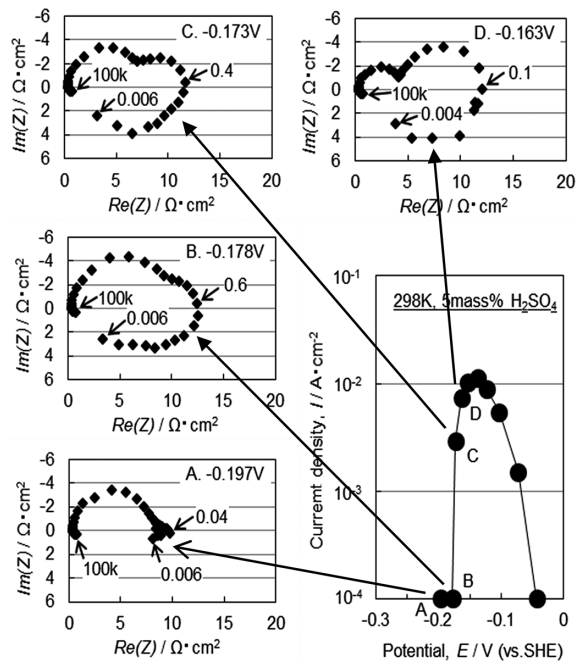


図8 硫酸水溶液中における $14\text{Cr}-0.1\text{Sn}$ 鋼の定電位分極曲線と複素インピーダンスプロット³⁾
Potentiostatic polarization curve and complex impedance plots of $14\text{Cr}-0.1\text{Sn}$ ferritic stainless steel in H_2SO_4 solution³⁾

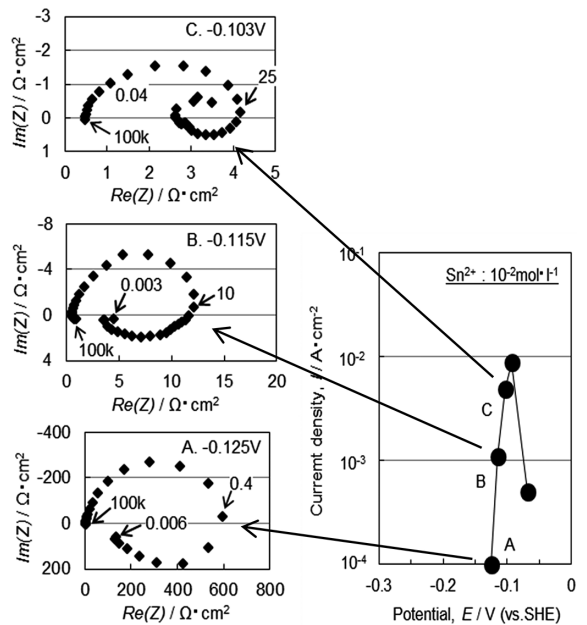


図9 $10^{-2}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ SnSO_4 を添加した硫酸水溶液中における 14Cr 鋼の定電位分極曲線と複素インピーダンスプロット³⁾
Potentiostatic polarization curve and complex impedance plots of 14Cr ferritic stainless steel in $10^{-2}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ SnSO_4 added H_2SO_4 solution³⁾

2.3 塩化物環境における Sn 添加の効果

大気腐食環境に代表される中性塩化物環境において腐食が発生したピット内やすきま内は pH が低下した酸性塩化物環境になることが知られている。そこで、硫酸環境と同様に酸性塩化物環境において電気化学測定により Sn の

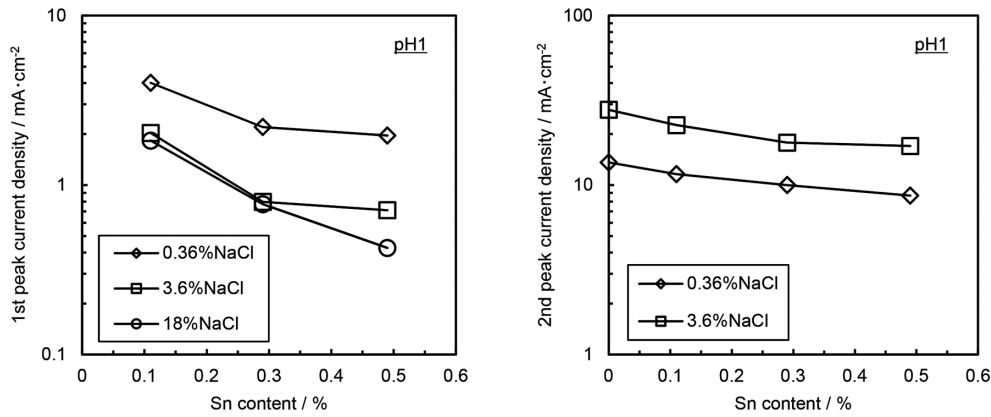


図 11 酸性 NaCl 水溶液中における分極曲線に及ぼす Sn 量の影響
Effect of Sn content on polarization curves in acidic NaCl solutions

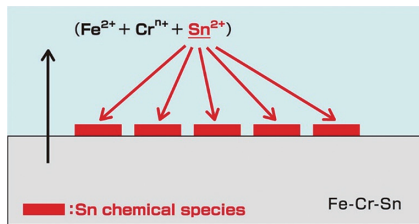


図 10 硫酸環境における Sn によるアノード溶解抑制効果の模式図

Schematic diagram of the anodic dissolution inhibiting effect of Sn in the sulfuric acid environment

効果を調べた。

前項と同様に 14Cr 系のフェライトステンレス鋼を用いて、 H_2SO_4 により pH を 1 に調製した 0.36%、3.6% および 18% NaCl 水溶液中でアノード分極曲線を測定した。硫酸環境と同様活性態が二つに分離したので、卑側 (First) と貴側 (Second) の最大アノード電流密度に対する Sn の影響を整理した。図 11 に結果を示すが、硫酸環境と同様に酸性塩化物環境においても Sn 添加量の増加とともに最大アノード電流密度が低下することがわかった。この結果は、Sn にはピット内やすきま内における溶解を抑制する効果があり、腐食深さを低減させる効果が期待できることを示している。

そこで、13Cr 系のフェライトステンレス鋼を用いてサイクル腐食試験により Sn の影響を調べた。腐食試験の前に 673K で 8h の加熱処理を施した後、日本自動車技術会規格 JASO M611-92 に準拠して 100 サイクルのサイクル腐食試験を実施した。図 12 から明らかなように、Sn 添加量の増加とともに最大腐食深さが低減しており、中性塩化物環境において Sn による耐食性改善効果が示された。

3. 結 言

14Cr フェライト系ステンレス鋼を用いて、硫酸環境および塩化物環境における耐食性に及ぼす Sn の影響を調査した。

鋼中への Sn 添加は、硫酸環境における腐食速度を低減

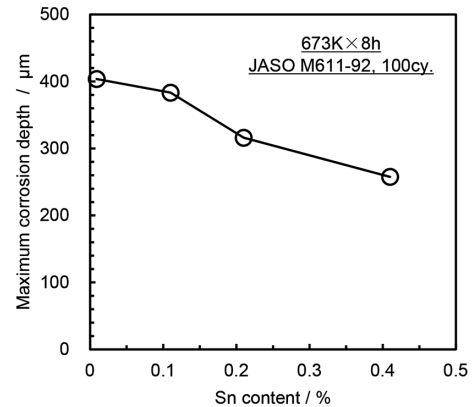


図 12 サイクル腐食試験の最大腐食深さに及ぼす Sn 量の影響

Effect of Sn content on maximum corrosion depths after cyclic corrosion tests

させる。電気化学測定により、Sn にはアノード溶解抑制効果があり、その効果が発現する電位域は Sn^{2+} イオンの熱力学的安定域にあることがわかった。鋼中の Sn は素地の溶解により Sn^{2+} イオンとして溶出し、 Sn^{2+} イオンに由来する Sn 化学種が表面に吸着して活性溶解を抑制する効果を発現していると考えられた。

硫酸環境と同様、ピット内やすきま内を想定した酸性塩化物環境においても Sn はアノード溶解抑制効果を示した。そして、中性塩化物環境におけるサイクル腐食試験において最大腐食深さが低減し、Sn は耐孔あき性改善に有効な元素であることが確認された。

参照文献

- 1) 松山宏之, 平出信彦, 松橋透, 梶村治彦, 原信義: 材料と環境講演集. 175 (2012)
- 2) 松山宏之, 平出信彦, 松橋透, 梶村治彦, 原信義: 材料と環境討論会講演集. (2012)
- 3) 平出信彦, 松山宏之, 松橋透, 梶村治彦, 原信義: 材料と環境. 66 (11), 361 (2017)
- 4) 高村昭, 下郡一利: 日本金属学会誌. 33 (2), 219 (1969)

- 5) 遅沢浩一郎, 深瀬幸重, 横田幸三: 防食技術. 20 (2), 69 (1971)
- 6) 遅沢浩一郎: 防食技術. 20 (3), 120 (1971)
- 7) 今井八郎, 森正弘: 鉄と鋼. S-810, 394 (1977)
- 8) Itzhak, D., Harush, S.: Corros. Sci. 25 (10), 883 (1985)
- 9) 滝沢貴久男, 中山佳則, 黒河圭子, 今井八郎: 防食技術. 37 (12), 732 (1988)
- 10) 滝沢貴久男, 中山佳則, 黒河圭子, 平井英次, 今井八郎: 防食技術. 39 (1), 3 (1990)
- 11) Pardo, A., Merino, M.C., Carboneras, M., Viejo, F., Arrabal, R., Munoz, J.: Corros. Sci. 48, 1075 (2006)
- 12) Pardo, A., Merino, M.C., Botella, J., Carboneras, M., Matres, V., Viejo, F., Arrabal, R.: Corros. Eng. Sci. Technol. 41 (2), 122 (2006)
- 13) 今井八郎, 福元一郎: 防食技術. 33 (1), 3 (1984)
- 14) 今井八郎, 福元一郎, 飯沢忠敏: 熱処理. 23 (3), 145 (1983)
- 15) 今井八郎: 表面技術. 40 (9), 1043 (1989)
- 16) Kamimura, T., Kashima, K., Sugae, K., Miyuki, H., Kudo, T.: Corros. Sci. 62, 34 (2012)
- 17) 上村隆之, 西尾大, 前田隆雄, 吉田直嗣, 鹿島和幸, 菅江清信, 幸英昭, 工藤赳夫: 材料と環境. 62 (5), 187 (2013)
- 18) 上村隆之, 鹿島和幸, 菅江清信, 幸英昭, 工藤赳夫: 材料. 62 (3), 207 (2013)
- 19) 菅江清信, 上村隆之, 安藤隆一, 都築岳史: 新日鉄住金技報. (400), 79 (2014)
- 20) Pourbaix, M.: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. NACE, 1966, p.478
- 21) Lamy-Pitara, E., Ouazzani-Benhima, L. El, Barbier, J., Cahoreau, M., Caisso, J.: J. Electroanal. Chem. 372, 233 (1994)
- 22) Zinola, C.F., Rodriguez, J.: J. Solid State Electrochem. 6, 412 (2002)
- 23) 瀬尾真浩: 材料と環境. 61 (9), 341 (2012)
- 24) Keddum, M., Mattos, O.R., Takenouchi, H.: J. Electrochem. Soc. 128, 257 (1981)
- 25) Keddum, M., Mattos, O.R., Takenouchi, H.: J. Electrochem. Soc. 128, 266 (1981)
- 26) Schweickert, H., Lorenz, W.J., Friedburg, H.: J. Electrochem. Soc. 127, 1693 (1980)
- 27) 杉本克久, 結城正弘: 日本金属学会誌. 46 (12), 1156 (1982)
- 28) Zhang, X., Gao, F., Liu, Z.: J. Iron Steel Res. 23 (10), 1044 (2016)



平出信彦 Nobuhiko HIRAIDE
日鉄ステンレス(株)
研究センター ソリューション開発室
室長 工学博士
山口県光市大字島田3434 〒743-8550



松山宏之 Hiroyuki MATSUYAMA
日鉄ステンレス(株)
商品開発部 薄板商品開発Gr 首席主幹



坂本俊治 Shunji SAKAMOTO
日鉄テクノロジー(株)
八幡事業所 専門主幹 工学博士



梶村治彦 Haruhiko KAJIMURA
日鉄ステンレス(株)
研究センター シニアフェロー 工学博士