



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



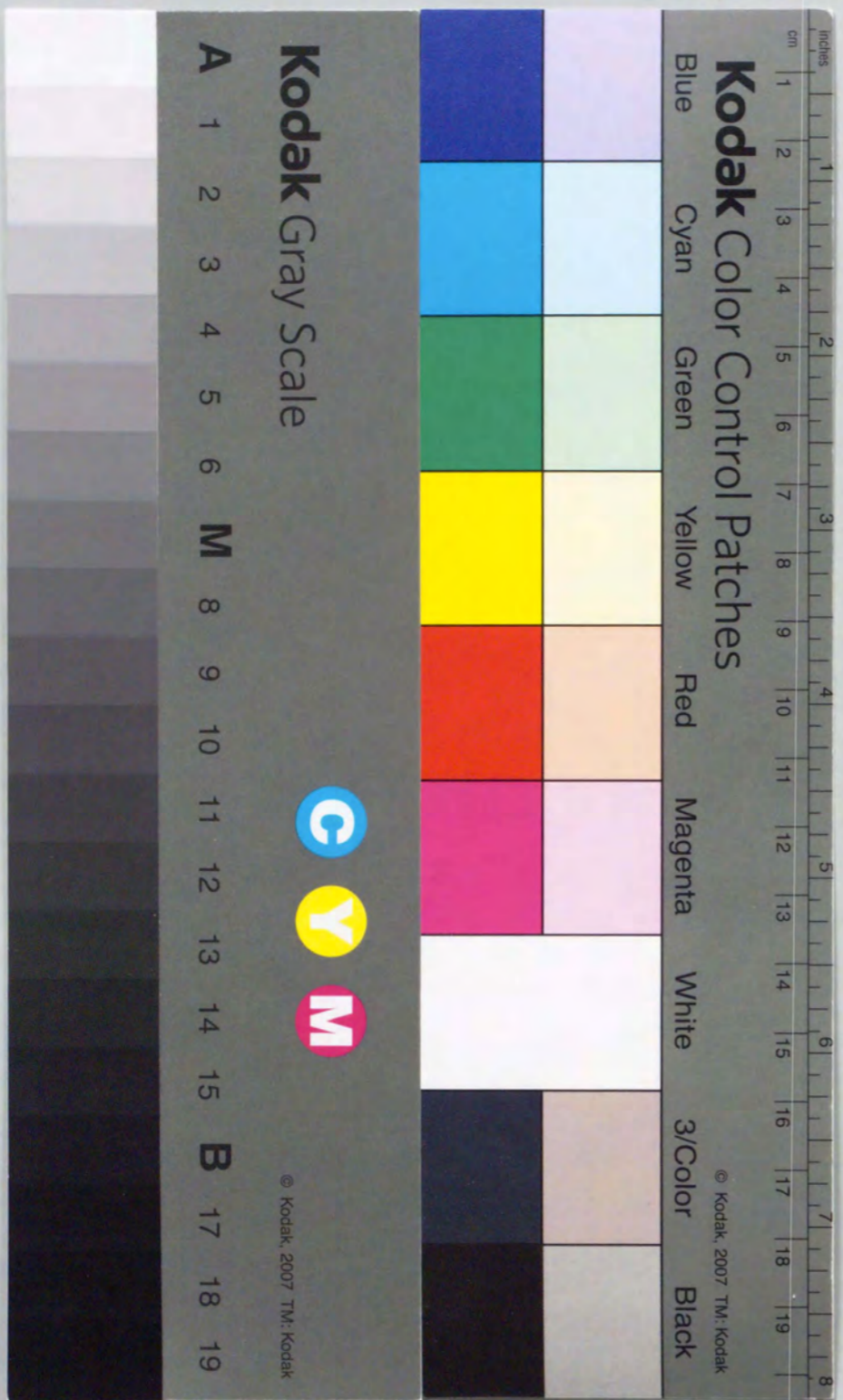
## 構造用鉄鋼材料の耐食性に及ぼすクロムの影響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-05-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 幸, 英昭 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/2074">http://hdl.handle.net/10258/2074</a>



構造用鉄鋼材料の耐食性に及ぼすクロムの影響

幸 英 昭





①

構造用鉄鋼材料の耐食性に及ぼすクロムの影響

1998年3月

幸 英 昭



## 目 次

第1章 序論	1
1. 1 緒言	1
1. 2 従来の研究と問題点	1
1. 3 本研究の目的と内容	3
1. 3. 1 本研究の目的	3
1. 3. 2 本研究の内容	5
第2章 耐候性鋼のさび層の安定化過程と安定さび層の防食作用に及ぼすクロムの影響	7
2. 1 長期大気腐食による耐候性鋼さび層の安定化過程	7
2. 1. 1 緒言	7
2. 1. 2 実験方法	8
2. 1. 3 実験結果	9
2. 1. 4 考察	11
2. 1. 5 まとめ	13
参考文献	14
2. 2 各種さび膜の選択的イオン透過性とクロム置換ゲージサイト安定さび層の防食作用	21
3. 2. 1 緒言	21
2. 2. 2 実験方法	21
2. 2. 3 実験結果および考察	23
3. 2. 4 まとめ	27
2. 3 結言	28
参考文献	29
第3章 高Cr高Mo含有耐海水性ステンレス鋼の耐局部腐食性のクロム当量による評価	36
3. 1 緒言	36
3. 2 実験方法	36
3. 3 実験結果および考察	37
3. 4 結言	41
参考文献	43



第4章 油井用高合金の高温高圧H <sub>2</sub> S-C1 <sup>-</sup> 水溶液環境下における耐全面腐食性向上に及ぼすクロムの影響	49
4.1 緒言	49
4.2 実験方法	49
4.3 実験結果	50
4.4 考察	52
4.5 結言	54
参考文献	55
第5章 粒界クロム炭化物析出のオーステナイト鋼の耐局部腐食性に及ぼす影響	66
5.1 粒界クロム炭化物の圧延クラッド鋼用オーステナイトステンレス鋼の耐局部腐食性に及ぼす影響	66
5.1.1 緒言	66
5.1.2 実験方法	66
5.1.3 実験結果および考察	67
5.1.4 まとめ	72
参考文献	73
5.2 粒界クロム炭化物析出のクロム含有高マンガンオーステナイト鋼の応力腐食割れに及ぼす影響	81
5.2.1 緒言	81
5.2.2 実験方法	81
5.2.3 実験結果	83
5.2.4 考察	85
5.2.5 まとめ	88
5.3 結言	90
参考文献	91
第6章 ボロン含有ステンレス鋼の耐局部腐食性に及ぼすクロムほう硼化物の影響	98
6.1 緒言	98
6.2 実験方法	98
6.3 実験結果および考察	99
6.4 結言	103
参考文献	105
第7章 総括	111
謝辞	114

## 第1章 序論

### 1.1 緒言

鉄鋼材料には炭素鋼，低合金鋼からステンレス鋼，高合金鋼まで多くの種類があり，使用される腐食環境に応じて適正な耐食材料を選択して使われる。しかしながら，実際には多くの腐食損傷が発生している。現実の材料選定に際しては，経済性の観点からの制限があり，たとえ耐食性が良いと判っていても，高価な材料が採用されるとは限らず，耐食性の観点からはできるだけ安価な材料をぎりぎりまで使わざるを得ないことになる。従って装置の運転条件が変動したり，あるいは構造物であれば平均の環境条件のみを考えて悪化時の環境を考慮しなければ，使用環境の過酷化と共に材料の耐食性が維持できなくなる恐れがある。このような場合を想定し，材料の耐食性にどれくらいの余裕を最初から見込まねばならないかを予測して，材料選定を行う必要がある。そのためには，各々の材料に関しその使用される環境下での，腐食挙動を明らかにしておく必要がある。

このような背景のもとで，本研究においては低合金鋼，ステンレス鋼および高ニッケル合金のような汎用鉄鋼材料に関して，鉄鋼材料の耐食性を高める有効基本合金元素としてよく知られているクロムの耐食性への影響を中心として，それぞれの使われる環境下での全面腐食と局部腐食の腐食形態別に，その防食作用を明らかにしようとした。材料側に不均一がない場合と，析出物により不均一が存在する場合との2つに分類して，各種鉄鋼材料の耐食性に及ぼすクロムの影響を系統的に取り扱うことにする。

### 1.2 従来の研究と問題点

#### 1.2.1 材料側に不均一がない場合

##### (1) 低合金鋼の全面腐食

耐食低合金鋼として代表的なものに耐候性鋼があり。前者は近年橋梁用にメンテナンスフリー材料として使用され注目されつつある。しかし，実際的には海岸地帯では層状剥離さび層が生成し激しく全面腐食を受け，普通炭素鋼と比較して何ら耐食性上のメリットはない。一方，田園地帯あるいは工業地帯ではさび層が安定し，それに伴って腐食速度は著しくて低下する。しかしながら，さび層の安定化過程および安定さび層の保護性に対するクロムの役割については必ずしも明らかにされておらず，その



解明が今後の耐海塩粒子性を有する耐候性鋼の開発に際し必要である。

### (2) ステンレス鋼の局部腐食

ステンレス鋼は13 mass%以上のCrを含有し、炭素鋼、低合金鋼と比較して、その表面に生成する薄い不働態被膜の存在により高耐食性を示す。しかし、塩化物の多い環境、例えば海水中では通常のSUS304やSUS316ステンレス鋼では容易に孔食・すき間腐食等の局部腐食を発生する。Cr、Mo等の合金元素量を高めることによってステンレス鋼の耐海水性が改善することは経験的によく知られているが、その詳細については必ずしも十分には理解されていない。

### (3) 高ニッケル合金の全面腐食

近年の油井環境の過酷化に伴って、サワー油井が多くなり、高温H<sub>2</sub>S-Cl<sup>-</sup>水溶液環境の耐食性が問題となってきた。このような環境下では、全面腐食対策として材料のNi量を高くする必要があり、高ニッケル合金が油井材料として使用される。しかし、このような環境下での耐食性に及ぼす合金元素に関する系統的な研究は見あたらない。通常の中性塩化物環境(O<sub>2</sub>-Cl<sup>-</sup>環境)と比較して、H<sub>2</sub>S-Cl<sup>-</sup>環境下におけるCr、NiおよびMo等の合金元素の効果並びにその作用機構を明らかにし、耐食性を維持するための基本を解明する必要がある。

## 1. 2. 2 析出物の存在により材料に不均一がある場合の局部腐食への影響

### (1) 粒界クロム炭化物析出の影響

オーステナイト系ステンレス鋼は通常溶体化処理して使用される。鋼中のC量が高いと溶接熱影響部には粒界にクロム炭化物が析出し、その周囲の粒界にクロム欠乏層が形成され耐食性が劣化する、いわゆる鋭敏化が問題となる。クラッド鋼としてオーステナイト系ステンレス鋼が使われる場合、母材である普通鋼側の制約から溶体化が困難で、そのため、溶体化材と比較して鋭敏化が促進される可能性があるものの、これまで系統だった研究はない。クロム含有マンガン鋼が非磁性用に使用される場合があるが、耐食性が良くないため通常は塗装され、欠陥部が存在すると環境に曝され腐食を受ける。例えば0.4% C-18% Mn-5% Cr鋼では、600℃付近で応力除去焼鈍(SR)されると粒界応力腐食割れ(IGSCC)が発生する場合がある。しかし、割れ発生の条件、材料側からの対策についての詳細な検討はなされていない。

### (2) その他の析出物の影響

ボロン含有ステンレス鋼は中性子吸収断面積が大きいいため、最近原子力発電所の使用済み核燃料の保管用プールのラック材料として使われるようになった。しかし、この鋼は製造中にクロムを含むボライドが析出するため、その耐食性への影響が懸念さ

れる。しかし、その耐食性についてはこれまで十分には知られておらず、特に塩化物イオンが含まれる場合について、ボライド析出の耐食性への影響をマトリックス中のクロム濃度の低下と関連させて明らかにする必要がある。

## 1. 3 本研究の目的と内容

### 1. 3. 1 本研究の目的

以上に述べたように、本研究では鉄鋼材料に関して材料側に不均一がない場合と、ある場合との2つについて、それぞれ全面腐食および局部腐食(孔食、すき間腐食、応力腐食割れ)に及ぼすクロムの影響とその防食作用機構を系統的に明らかにする。下記に研究対象をそれぞれ分類して示す。

Table 1.1 Classification of study items.

Inhomogeneity of material	Material	Cr content (mass %)	Inhomogeneous	Environment	Type of corrosion	Chapter	
Homogeneous	Low alloyed weathering steel	0.5~1.0	-	Atmosphere (O <sub>2</sub> -Cl <sup>-</sup> )	General corrosion	2	
	Seawater resistant stainless steel	20~30	-	Seawater (O <sub>2</sub> -Cl <sup>-</sup> )	Pitting, Crevice corrosion	3	
	High nickel alloy	15~30	-	High temperature water (H <sub>2</sub> S-Cl <sup>-</sup> )	General corrosion	4	
Inhomogeneous	Austenitic steel	As rolled stainless steel	18	Intergranular Cr carbide	Neutral chloride solution (O <sub>2</sub> -Cl <sup>-</sup> )	Pitting, Crevice corrosion, SCC	5
		High manganese steel	2~5	Intergranular Cr carbide	Neutral chloride solution (O <sub>2</sub> -Cl <sup>-</sup> )	IGSCC	
	Boron containing stainless steel	18	Boride (M <sub>2</sub> B)	Boric acid solution (O <sub>2</sub> -Cl <sup>-</sup> )	Pitting, Crevice corrosion	6	

IGSCC: Intergranular stress corrosion cracking

次に、本研究の流れと、研究対象とした各種鉄鋼材料のクロム量による位置付けを示す。



研究の流れ

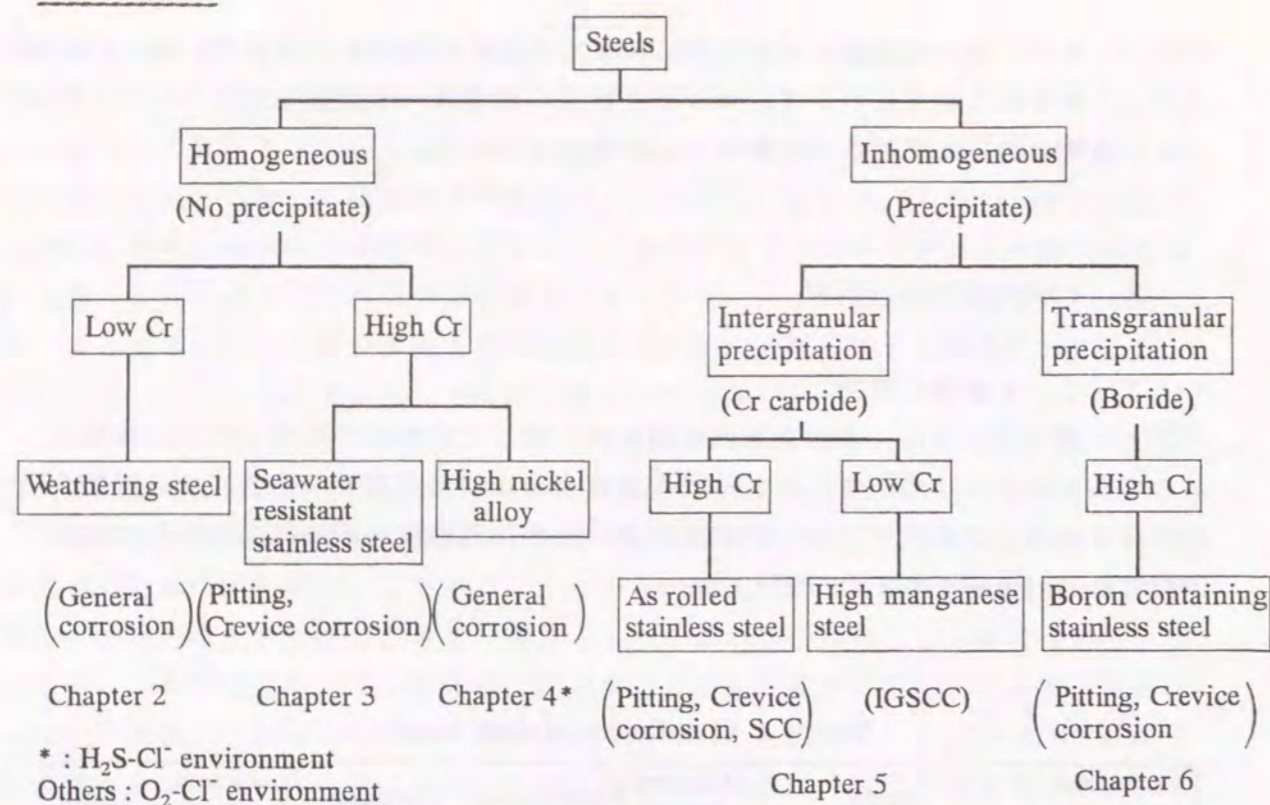


Fig. 1.1 Flow of study.

Cr 量による位置付け

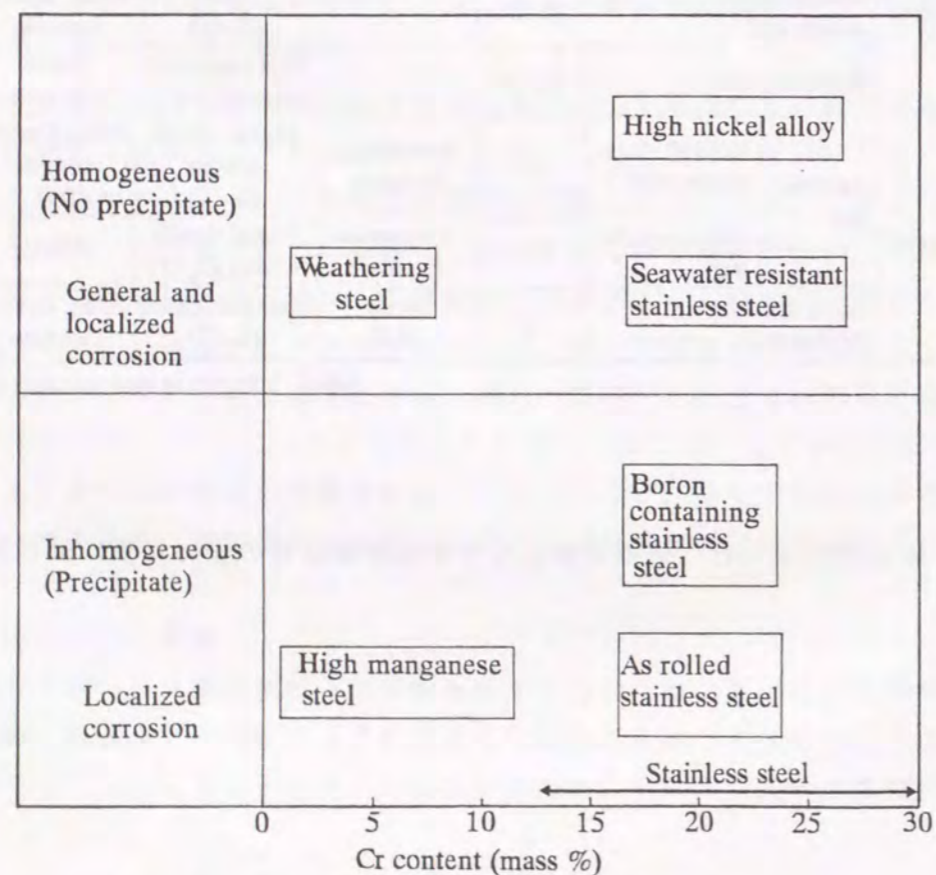


Fig. 1.2 Chromium content of materials investigated.

1. 3. 2 本研究の内容

以下に、第2章以降における本研究の内容を示す。

第2章はクロムを少量含有する低合金耐候性鋼の大気腐食環境下における全面腐食に関するもので、さびの安定化過程並びに安定さび層の構造およびその機能とクロムとの関連に着目して検討した。その結果、長期暴露により耐候性鋼の表面に生成する最終安定さび層はクロム置換微細ゲージサイトからなることを明らかにした。さらに、さび層の安定化プロセスとして、初期数年間で生成するレピドクロサイトからなるさび層が、従来最終安定さび層と考えられていた内層非晶質さび層からなる数年から10年以上後の準安定状態を経て、最終安定さび層へと10年ないし20年間以上かけて変化する長期さび安定化プロセスを明らかにした。また、最終さび層はカチオン選択的なクロム置換微細ゲージサイト内層とカチオン選択的なレピドクロサイト外層を合わせて全体として、一種のバイポーラ膜として機能しカソード反応を抑制すると共に、内層の安定さび層は鋼表面への塩化物イオンの透過を抑制する機能を有するため、安定さび層は保護性を発揮するものと結論した。

第3章は各種ステンレス鋼の海水中での耐局部腐食性に及ぼすCr、Mo等合金元素の影響に関するもので、耐孔食性・耐すき間腐食性は合金成分のクロム当量(Cr + 3Mo + 10N)量で決定され、この値が大なるほど耐食性は改善され、特に40mass%を越えると著しく向上することを明らかにした。この値が40mass%以上でかつ数%のNiを含有するフェライト系スーパーステンレス鋼(例えば29%Cr-4%Mo-2%Ni鋼)では、すき間腐食感受性がなくなる。この原因として、フェライト系の方がオーステナイト系ステンレス鋼よりも脱不動態化pHおよび不動態保持電流密度がわずかに低いことがあげられる。Crは酸化物被膜を表面に生成することで耐食性を高め、Moは被膜の強化に寄与しているものと考えられた。さらに、発電プラントの復水器管材料として、上記のフェライト系スーパーステンレス鋼は実機による長期試験において優れた耐久性を示すことを明らかにした。

第4章は油井管用高ニッケルオーステナイト合金の高温・高圧H<sub>2</sub>S-Cl<sup>-</sup>水溶液環境下における全面腐食および孔食に関するもので、Cr含有量の増大と共に耐食性は向上することが判明した。表面に生成する被膜は外層Ni-S、内層Cr-Oからなる2層構造を呈し、Cr量の増大につれCr-O単層被膜に近いものとなる。このような環境下においても基本的には中性塩化物溶液環境と同様に、Cr-O被膜の形成によって耐食性が決まることを明らかにした。この環境下ではCrおよびMoと共にNiも耐食性を決定する重要な元素である。Ni量が20mass%以上の合金では耐食性はCr+Mo量に依存し、この量の増大につれ耐食性が向上する。NiおよびMoはCr-O被膜の安定強化に寄与するものと考えられた。



第5章はオーステナイト鋼の耐局部腐食性に関するもので、加工過程での粒界へのクロム炭化物の析出と、それに伴う粒界のクロム欠乏層の形成いわゆる鋭敏化により耐食性が劣化する現象について検討した。圧延のままの状態で使用されるクラッド用 SUS304 および 316 ステンレス鋼では、固溶化処理材に比較して鋭敏化が加速されるので、炭素量の 0.02% 以下という極低レベルへの低減が耐局部腐食性改善に有効であることを明らかにした。これは圧延のままでは Cr 炭化物析出の核が存在し、その後の熱履歴により Cr 炭化物の析出が容易になるためと考えられた。粒界への Cr 炭化物の析出とその後の粒内からの Cr の拡散が遅れるため、Cr 炭化物の周辺の粒界では Cr 量が低下した Cr 欠乏層が形成され、粒界の耐食性が粒内よりも劣る。極低 C 化により Cr 炭化物析出が抑制され、その結果として Cr 欠乏層の形成も抑制されるため、対策として有効である。

また、高マンガン鋼である 0.4%C-18%Mn-5%Cr 鋼では溶接 HAZ あるいは 500~900°C の範囲の熱履歴によりステンレス鋼と同様に鋭敏化され、粒界応力腐食割れ (IGSCC) 感受性が高まる。しかも、海水はもとより常温の純水中においても割れが発生することが判明した。これは粒界への Cr 炭化物の析出とそれに伴う近傍の粒界での Cr 欠乏層の連続形成により、粒界の耐食性が粒内に比較して劣ることによる。Cr 量の 2% 以下への低減が耐 IGSCC 性の向上に効果的であることを明らかにした。その結果、耐 IGSCC 性 0.4%C-18%Mn-2%Cr 鋼を提案した。

第6章は原子力プラントの使用済み核燃料の保管装置に使用されるボロン含有ステンレス鋼の耐局部腐食性に関するものであり、鋼の製造過程でボライド [M<sub>2</sub>B (M: Fe, Cr, Mo, Ni)] が析出し、マトリックス中の有効 Cr 量が著しく低下するため、B 添加量の増大と共に耐食性が劣化することが明らかになった。ボライド中の各元素の含有量は Cr > Fe > Mo > Ni の順である。1 mass%B の添加でマトリックス中の有効固溶 Cr 量は約 5 mass% の割合で低下し、それに伴って耐食性が劣化するが、有効 Cr 量の低下分だけ Cr 量を補えば耐食性は回復する。耐食性高ボロン含有ステンレス鋼の成分系として、0.01% C-22%Cr-10%Ni-1.5B 鋼を提案した。

第7章では以上の結果を総括し、本研究の範囲内では低合金鋼、ステンレス鋼および高 Ni オーステナイト合金全般にわたって、また O<sub>2</sub>-Cl<sup>-</sup> および H<sub>2</sub>S-Cl<sup>-</sup> 水溶液環境の別とによらず、クロムは鉄鋼材料の耐食性を左右する基本有効元素であり、いずれの材料においてもそのマトリックス濃度あるいは粒界における濃度で耐食性が決定されることを結論した。

また、ステンレス鋼および高 Ni 合金においては、Cr と同様 Mo も耐食性改善に寄与する有効元素であり、それらの耐食性は一般に Cr + α Mo 量で決定される。ここで、α は材料、環境あるいは腐食形態に依存し 1~3 の値をとる。

## 第2章 耐候性鋼のさび層の安定化過程と安定さび層の防食作用に及ぼすクロムの影響

本章においては、クロムを含む低合金鋼である耐候性鋼の長期大気暴露により生成した安定さび層の構造と性状、並びに安定さび層の形成過程について検討する。次に、人工さび膜のイオン選択性を調べ、安定さび層の防食に及ぼすクロムの作用機構について考察する。

### 2. 1 長期大気腐食による耐候性鋼さび層の安定化過程

#### 2. 1. 1 緒言

大気中に暴露された鉄鋼材料は、降雨や結露により表面に形成される薄膜水の乾湿繰り返しによる腐食に伴い、主としてオキシ水酸化鉄 (FeOOH)、酸化鉄 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) および X 線的に非晶質な化合物からなるさび層を生成する。生成したさび層は、鋼のその後の大気腐食挙動に影響を及ぼすため、その構造および性状を明らかにすることは重要である。

耐候性鋼は Cr、Cu、P 等の合金元素を少量含有する低合金鋼で、大気腐食に伴い保護性を有するいわゆる安定さび層を形成することが知られている。安定さび層は、数年間の大気暴露により形成し始めることから、その構造や形成過程に及ぼす合金元素の役割および環境因子の影響に関し、これまで主として数年間の暴露試験結果に基づいて調査されてきた。安定さび層は、外層および内層の二層構造を有しており、防食性を発現するのは内層であると考えられている。岡田ら<sup>1), 2)</sup> と Kihira ら<sup>3)</sup> は、内層の Cr、Cu、P 等有効添加元素の濃化した緻密で X 線的に非晶質なスピネル型酸化物層が、その後の腐食反応を抑制する機能を有する安定さび層であるとした。三沢ら<sup>4)~6)</sup> は、結合水を多く含む非晶質オキシ水酸化鉄が緻密で密着性の良い安定さび層を形成することを指摘している。Keiser と Brown<sup>7)</sup> は、工業地帯で数年間の暴露により形成した安定さび層は主として δ-FeOOH からなり、10~20% の γ-FeOOH および少量の α-FeOOH が共存していると報告している。

このように、耐候性鋼の表面に形成される安定さび層の実体については必ずしも共通した認識が得られておらず<sup>8)</sup>、また数年~10年以上もの長期間にわたる耐候性鋼安定さび層の性状・構造の経年変化過程を詳細に調べた研究はほとんどない。

耐候性安定さび層の研究が活発に行われてから今日まで 15~20 年が経過し、長期間暴露され十分に安定化したさび層を有する耐候性鋼のサンプルの調査が現在可能となっている。本節では、四半世紀にわたり工業地帯の大気腐食環境中に暴露した Cr、Cu を含有する耐候性鋼のさび層の性状について詳細に解析するとともに<sup>9)</sup>、種々の期間暴露した耐候性鋼を用いて生成したさび層の主要構成化合物の存在割合の経年変化を調査し、さび



化合物の形成過程に関して検討を加え、耐候性鋼の長期間にわたる安定さび層形成過程を明らかにする<sup>10)</sup>。さらに、人工的にCr、Cuイオンを添加して育成した $\alpha$ -オキシ水酸化鉄の性状を電子顕微鏡観察およびX線回折により調べ、Cr、Cuイオンの安定さび層形成に及ぼす効果について考察する<sup>10)</sup>。

## 2. 1. 2 実験方法

### (1) 試験片およびさび層の調査

Table 2. 1に示す化学組成を示す23種類の低合金鋼の板状試験片(60×100×4 mm<sup>3</sup>)を、0.5~26年間にわたって工業地帯(兵庫県尼崎市:試験片No.16およびNo.19~23)および田園地帯(北海道千歳市:試験片No.17, 18)の大気中に暴露した。これらの低合金鋼は耐候性に有効なCr、Cuなどの合金元素を含有しており、以後耐候性鋼として取り扱う。寸法60×100×3 mm<sup>3</sup>の普通鋼試験片(No.24)についても、最も長い期間である26年間暴露の耐候性鋼と比較するために暴露した。試験片は南向きに水平面より30°傾斜するように陶製の碍子により固定した。

長期間(24年、26年)暴露した試験片については、切断後常温硬化型エポキシ樹脂に埋め込み断面研磨した。得られたさび層の断面を、走査型電子顕微鏡(SEM)、光学顕微鏡および偏光顕微鏡により観察するとともに、元素分布状態をX線マイクロアナライザーにより調査した。

### (2) X線回折測定

さび層を構成する物質について平均的な情報を得るために、内層および外層を含むさび層全体をかき落として粉碎し粉末試料とした。得られた試料を真空デシケーター中において96h乾燥後、CoをターゲットとしたX線回折法によりさび層構成化合物の定量分析を行った。定量は、結晶性化合物の主成分が $\alpha$ -FeOOHおよび $\gamma$ -FeOOHであることから、KCl(200)反射を使った内部標準法<sup>5)</sup>により、 $\alpha$ -FeOOH(011)反射と $\gamma$ -FeOOH(020)反射とを定量した。 $\alpha$ -FeOOHおよび $\gamma$ -FeOOH以外の物質は、後に述べるように主としてX線的に非晶質なさび物質であるとみなし、3種類のさび層構成化合物の暴露期間にともなう存在割合の変化を調べた。

### (3) 透過電子顕微鏡観察

JOEL JEM 200 CXの透過電子顕微鏡および日立HU-700H型の分析透過電子顕微鏡を用いてさび粉末形態の観察を行った。試料作製のため、さび粉末をアセチルセルロース膜に付着させ、カーボン蒸着した。アセチルセルロース膜を除去後、カーボン蒸着膜上に付着している微粉末を、Moメッシュ上に固定して電子顕微鏡試料を作製した。

### (4) Cr、Cuを添加した $\alpha$ -FeOOHの人工育成

安定さび層形成に重要な役割を果たすと考えられるCr、Cuがさび粒子の形態に及ぼ

す影響を調べるために、Cr、Cuイオンを添加しながら人工的に $\alpha$ -FeOOHを育成した。まず、FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O(モール塩)の0.6 kmol/m<sup>3</sup>水溶液を2.50×10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup>作製し、攪拌しながら4 mass% NaOH水溶液を少量ずつ加えてpHを13.0~13.5に調整し、室温で30h加水分解させた<sup>11)</sup>。さらに、Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、CuSO<sub>4</sub>をFe<sup>2+</sup>に対してCr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>のモル比がそれぞれ10:1となるように添加した。これにイオン交換水を加えて1.0×10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>とし攪拌後、室温で10日間熟成させる。その後、静置して上澄み液を捨てる操作を繰り返した。最後にピフネルロートに濾紙を付けて濾過し、フェノールフタレインによるアルカリ性反応がなくなるまでイオン交換水で洗浄した後乾燥した。育成した $\alpha$ -FeOOH中に含まれるCrおよびCuを化学分析により定量した。Cr、Cuイオン無添加で作成した $\alpha$ -FeOOHについては、10日間熟成して比較標準物質とした。

## 2. 1. 3 実験結果

### (1) 長期暴露さび層性状

24年間および26年間工業地帯に暴露し十分に安定化した耐候性鋼(No.23)のさび層、および比較のために同じ条件で26年間暴露した普通鋼(No.24)に生成したさび層について、それぞれ観察した。

耐候性鋼は主として黒褐色で強固に付着したさび層で被われており、他方、普通鋼のさび層は赤褐色を基調とし赤さびが点在している。26年間で耐候性鋼の平均板厚減少量は355  $\mu$ mであり、普通鋼の場合の1025  $\mu$ mと比較すると3分の1であり、耐候性鋼のさび層は普通鋼のさび層に比べて防食性に優れているといえる。

さび層断面の偏光顕微鏡観察結果をFig. 2. 1に示すように、耐候鋼のさび層は内層と外層からなる二層構造を有しており、それぞれ消光層(内層)および赤黄色に輝く偏光層(外層)に相当する。耐候性鋼のさび層が二層構造となっていることは、岡田ら<sup>2)</sup>の5年間の大気暴露さび層についての報告とよく一致している。一方、普通鋼さび層については消光部と偏光部により構成されているが、両者は混在しており二層構造とはなっていないことが明らかとなった。

さび層断面のSEMによる形態観察結果をFig. 2. 2に示すように、耐候性鋼の外層(偏光層)は0.5  $\mu$ m程度のさび粒子が集合して構成され粒子の凝集状態は悪く隙間の多い構造であるが、内層(消光層)は、外層に比べて微細なさび粒子が密に凝集し構成されていることが明らかとなった。一方、普通鋼のさび層は、概して空隙や割れの多い構造となっている。

長期間暴露した耐候性鋼さび層の内層は、後に述べるように防食性のある安定さび層であり、X線回折法、赤外吸収スペクトル測定および顕微レーザーラマン分光分析を用いた調査により、主としてゲーサイト( $\alpha$ -FeOOH)構造さび成分で構成されている<sup>9)</sup>。岡田ら<sup>2)</sup>が5年間暴露したさび層について推定しているX線的に非晶質なスピネル型酸化



物ではないようである。X線マイクロアナライザー (EPMA) によるさび層中のCr, Cu, P, Ni, Mn, S, Cl, Si, O, Feの元素分析の結果を Fig. 2, 3に示すように、 $\alpha$ -FeOOHから構成される内層 (消光層) には、添加合金元素の中でCrのみが濃化していることが明らかとなった。一方、 $\gamma$ -FeOOHを主体とする外層 (偏光層) には、添加元素の濃縮は特に見られず、Siが存在しているのが特徴的である。このSiは、微細な粉塵として付着し、さび層がこれらの付着物を含めて成長したと推定される。以上から、長期間暴露後に耐候性鋼に形成する防食能力を有する安定さび層の実体は、ゲーサイト ( $\alpha$ -FeOOH) 構造さびであるといえる。しかしながら、腐食量の大きい普通鋼のさび層中の偏光部においても $\alpha$ -FeOOHは生成しており<sup>9)</sup>、耐候性鋼の $\alpha$ -FeOOHからなる内層の防食性には、Crの濃化が大きく寄与していることが推定される。

耐候性鋼に生成したさび内層を構成する $\alpha$ -FeOOHの微視形態を、外層を構成する $\gamma$ -FeOOHおよび普通鋼に生成した $\alpha$ -FeOOHとを比較して調べた。透過電子顕微鏡による観察結果を Fig. 2, 4に示す。耐候性鋼の内層 $\alpha$ -FeOOHは、外層の $\gamma$ -FeOOHおよび普通鋼の $\alpha$ -FeOOHに比較して結晶粒径がほぼ二桁小さく数十nmのオーダーである。さらに分析透過電子顕微鏡によるCrの分析結果より、内層 $\alpha$ -FeOOHさび中には約3 mass%のCrが含まれていることが明らかとなった。内層の電子線回折パターンから同定される化合物は、 $\alpha$ -FeOOHのみであることから、Cr化合物が結晶化学的に独立した粒子として存在していることは考え難い。

## (2) 大気暴露によるさび層構成化合物の経年変化

以上に示したように、いずれの暴露期間においても、耐候性鋼さび層の主要な結晶性構成物質は $\alpha$ -FeOOHおよび $\gamma$ -FeOOHであり、わずかにFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が存在することがX線回折結果より明らかとなった。KeiserとBrown<sup>7)</sup>が、4, 5および8年間の工業地帯の暴露により形成した耐候性鋼さび層の主要構成物質として指摘した $\delta$ -FeOOHの存在は認められなかった。

そこで、KCl粉末を用いた内部標準法によりX線回折強度の測定を行い、No. 1~23の各耐候性鋼試験片に生成したさび層中の $\alpha$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOHおよび残りのその他の物質の3種類について定量を行った。ここで、その他の物質には、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、大気中から進入する粉塵、飛来海塩粒子などが微量に含まれることが考えられる。しかしながら、これらのうちFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>がわずかに存在するものの、他の物質はX線回折結果では見い出されなかった。したがって、 $\alpha$ -FeOOHおよび $\gamma$ -FeOOHのような結晶性さび物質以外のその他の物質の大部分は、X線的に非晶質な鉄化合物であるとみなすことができ、以下X線的に非晶質な物質として取り扱うこととする。

$\alpha$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH, X線的非晶質物質からなるとして分析したさび層中のそれぞれの質量割合の経年変化を、Fig. 2, 5に示す。 $\gamma$ -FeOOHは初期に存在割合が最も大きく、約10年の暴露期間まで減少し、その後はほとんど変化していない。一

方、 $\alpha$ -FeOOHは初期10年間の暴露期間においてはその存在割合に変化は認められないが、その後は増加している。X線的に非晶質な物質は、暴露初期より時間の経過とともにその存在割合が増加し、約10年後に最大となり、その後20年以上の暴露により形成するさび層中では減少する。

以上に得られたそれぞれのさび構成成分の経年変化を、3成分系図にまとめて、Fig. 2, 6に示す。この結果から耐候性鋼のさび層構成物質の経年変化は、3領域に大別できる。すなわち、暴露数年以内の初期には破線で示す $\gamma$ -FeOOHの多い領域Iに属し、数年~10年の暴露期間ではX線的に非晶質な物質の多い領域IIとなり、さらに10~20年以上の長期暴露により $\alpha$ -FeOOHが主成分となる領域IIIへ移行するさび構成化合物の経年変化が明らかとなった。

## (3) Cr, Cuイオンを添加して育成した $\alpha$ -FeOOH粒子の形態

さび粒子の形態に及ぼすCr, Cuの影響を調べるために、人工的に育成した $\alpha$ -FeOOHの透過電子顕微鏡観察を行った結果を、Fig. 2, 7に示す。Cr, Cuイオン無添加の $\alpha$ -FeOOH粒子は、長軸が300~500nmの針状結晶により構成されており、回折パターンに見るように良い結晶性を示している。Cuイオンを添加した場合 (Fig. 2, 7 (b)) は、結晶の長軸および短軸の比が無添加の場合とほぼ同じく針状形態となり、長軸が約200nmとほぼ均一で無添加の場合と比べてやや細かい粒子である。Crイオンを添加すると、Fig. 2, 7 (c)に見るように無添加の場合に比べて長軸と短軸の寸法の差は著しく減少するとともに、微細化し長軸が100nm以下のナノサイズの $\alpha$ -FeOOH粒子が多く形成される。さらに、CrおよびCuイオンを添加すると、それぞれFig. 2, 7 (b) および (c)に見るように $\alpha$ -FeOOH微粒子は凝集する傾向にある。これらの人工育成 $\alpha$ -FeOOH粉末について行った化学分析から、粉末中のCrおよびCuの含有量は、それぞれ5.0および6.3 mass%であった。

Cr, Cuイオンを添加して人工育成した $\alpha$ -FeOOHのX線回折結果を、Fig. 2, 8に示す。Cuイオンを添加した場合は、 $\alpha$ -FeOOHの回折ピークのほかに、CuOの回折ピークが認められ、添加したCuイオンの多くはCuOとなり $\alpha$ -FeOOH粒子と混在している。一方、Crイオンを添加した場合の回折ピークは、ほぼ $\alpha$ -FeOOHの場合と一致する。KCl内部標準法により定量を行うと、ほぼ100%に近い $\alpha$ -FeOOHであることから、 $\alpha$ -FeOOH以外にX線回折測定から同定されるCr化合物粒子の生成は認められない。したがって、十分に洗浄し乾燥後の $\alpha$ -FeOOH中に5.0 mass%含有されるCrは、 $\alpha$ -FeOOH中のFeの格子位置を一部置換して、 $\alpha$ -(Fe<sub>1-x</sub>, Cr<sub>x</sub>)OOH (以下、クロム置換微細ゲーサイトと呼ぶ) を形成しているものと推定される。

## 2. 1. 4 考察

### (1) CrおよびCuの安定さび形成過程における役割



耐候性鋼の大気腐食抵抗性を発現する安定さび層の形成に及ぼす有効元素CrおよびCuの作用機構について、次のように考察できる。

Cuの効果については、これまでに多くの考察がなされてきた。指摘されている効果は、2つに大別できる。一つは、Cuの存在によりさび粒子が微細となり、物理的に緻密なさび層の形成に寄与する緻密さび層形成効果である<sup>2), 4), 13)~17)</sup>。一方、鋼の均一溶解とさび形成反応の促進効果や金属Cuの表面濃化によりさび層の防食性が向上するとする電気化学的効果である<sup>4)~18)</sup>。本研究において、人工的に育成した $\alpha$ -FeOOHの形態に及ぼすCuイオン添加効果を調べた結果、Cuの共存は $\alpha$ -FeOOHの結晶成長を抑制するとともに、粒子を凝集させる効果があることがわかった。添加したCuは、CuOとして $\alpha$ -FeOOH微粒子中に存在していることから、CuOの形成と $\alpha$ -FeOOH微粒子の凝集を促進させる効果があるものと推測できる。しかしながら、本研究において調査した26年間の耐候性鋼安定さび層中には、Cuの濃化はとくに確認されなかったことから、長期間暴露後の最終安定さび層形成にはCuの直接的な効果はないものと考えられる。長期暴露した耐候性鋼の最終安定さび層中に多く濃化していたCrは、最終安定さび層中およびCrを含有した人工育成 $\alpha$ -FeOOH中にはCr化合物の存在が認められなかった実験事実からして、独立したCr化合物粒子を形成しておらず、すなわち、Crは $\alpha$ -FeOOH中のFeの格子位置を一部置換して $\alpha$ -(Fe<sub>1-x</sub>, Cr<sub>x</sub>)OOHを形成していることが示唆される。最近、SchwertmannとCornell<sup>19)</sup>は、人工的に $\alpha$ -FeOOHを育成し、Crが置換することが可能であり、Cr添加量の増加は $\alpha$ -FeOOH結晶を微細にすることを報告しており、本研究結果と一致している。長期暴露後の耐候性鋼の安定さび層であるCrを含有した $\alpha$ -FeOOHは、微細なさび結晶化合物で構成されており、さび微粒子が密に充填され物理的、かつ熱力学的<sup>4), 19)~21)</sup>に安定化した最終安定さび層である。

## (2) 耐候性鋼の長期間にわたる安定さび層形成過程

大気腐食の暴露期間にともなう耐候性鋼さび層の構成化合物の存在割合の経年変化に着目して調べた結果、以下に示す安定さび層形成過程が新しく明らかとなる。すなわち、暴露初期に形成する $\gamma$ -FeOOHは暴露期間の経過にともない非晶質オキシ水酸化鉄を主成分とするX線的に非晶質な物質<sup>4)~6)</sup>を経由して、最終的には $\alpha$ -FeOOHに安定化する経年変化過程である。

長期暴露した耐候性鋼と普通鋼のさび層の観察から、最終的に安定化した耐候性鋼の内層の安定さびである微細ゲーサイト( $\alpha$ -FeOOH)は、普通鋼の $\alpha$ -FeOOHに比べて粒径が極めて小さく、Crを含むことを示した。耐候性鋼の大気腐食の最終安定生成物である $\alpha$ -オキシ水酸化鉄は、 $\alpha$ -(Fe<sub>1-x</sub>, Cr<sub>x</sub>)OOHからなる緻密なゲーサイトさび化合物となっている。本研究で確認した最終安定さび層である $\alpha$ -(Fe<sub>1-x</sub>, Cr<sub>x</sub>)OOHには、Crが約3 mass%含まれており、原子割合でCr/Feが0.032であることより、Xは約0.03であると計算される。

すでに報告されている三沢ら<sup>5)</sup>のこれまでの鉄さび形成過程に加えて、本研究において実験的に明らかとなった、耐候性鋼さび層の性状およびさび層構成化合物の経年変化に関する知見から得られる「長期間の安定さび層形成過程の新しい模式図」を、Fig. 2. 9に示す。まず、暴露初期に鋼表面には $\gamma$ -FeOOHを主成分とするさび層を形成する(Fig. 2. 9(a))。その後、工業地帯環境や酸性雨により促進される $\gamma$ -FeOOHの溶解を伴いながら数年~10年暴露により非晶質オキシ水酸化鉄を主体とする準安定さび層が形成される(Fig. 2. 9(b))。この時期、鋼中より溶出するCr, Cu, Pの有効添加元素<sup>1)~6), 11)~17)</sup>は、均一で緻密な準安定さび層の形成を助長する。さらに長期間の暴露により、非晶質オキシ水酸化鉄さびは、熱力学的に安定<sup>4), 19)~21)</sup>で、したがって電気化学的にも還元されにくい<sup>22)~24)</sup> $\alpha$ -FeOOHへと固相変態により変化する(Fig. 2. 9(c))。こうして形成される耐候性鋼の最終安定生成物の実体は、安定さび層中にCrが濃化している事実から、微細な $\alpha$ -(Fe<sub>1-x</sub>, Cr<sub>x</sub>)OOHからなる緻密なゲーサイトであるといえる。

## 2. 1. 5 まとめ

本節では、5~26年間の長期にわたり大気暴露した耐候性低合金鋼に形成したさび層およびさび構成化合物の量比の経年変化を調査し、あわせてCr, Cuイオンを添加して育成した $\alpha$ -FeOOH型ゲーサイト構造人工さび粒子の性状を調べ、長期間にわたる安定さび層形成過程およびCr, Cuが安定さび層の性状に及ぼす効果を検討した結果、以下の知見を得た。

1) 耐候性鋼に生成するさび層の主要構成化合物は、暴露初期の $\gamma$ -FeOOHから暴露期間の経過にともない、非晶質オキシ水酸化鉄を主成分とするX線的に非晶質な物質を経由して最終的には微細なゲーサイトへ安定化する。この3種類のさび層構成化合物の量比の経年変化を、3成分系図に整理した。

2) 耐候性鋼のさび層は上記過程を経て、長期暴露後には最終安定大気腐食生成物である $\alpha$ -FeOOH型ゲーサイト構造安定さび層となる。最終安定さび層を構成するゲーサイト中にはCrが鋼中よりも高い濃度で含まれており、さび層構成粒子は微細で密に凝集している。

3) さび層の緻密さにはCr, Cuなどの添加元素が効果的に作用し、長期暴露により生成する最終安定さび層の実体は、微細なクロム置換ゲーサイト $\alpha$ -(Fe<sub>1-x</sub>, Cr<sub>x</sub>)OOHからなる緻密なゲーサイト型構造さび層である。



参考文献

- 1) 岡田秀弥: 材料, 17, 705 (1968).
- 2) 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光: 鉄と鋼, 55, 355 (1969).
- 3) H.Kihira, S.Ito and T.Murata: *Corros.Sci.*, 31, 383 (1990).
- 4) 三沢俊平, 橋本功二, 下平三郎: 防食技術, 23, 17 (1974).
- 5) T.Misawa, K.Asami, K.Hasimoto and S.Simodaira: *Corro.Sci.*, 14, 279 (1974).
- 6) 三沢俊平: 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, 17, 1 (1978).
- 7) J.T.Keiser and C.W.Brown: *Corro.Sci.*, 23, 251 (1983).
- 8) 三沢俊平: 防食技術: 37, 501 (1988).
- 9) 三沢俊平, 山下正人, 松田恭示, 幸 英昭, 長野博夫: 鉄と鋼, 79, 69 (1993).
- 10) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平: 材料と環境, 43, 26 (1994).
- 11) 井上勝也, 滝洋一郎, 金子克美: 防食技術, 33, 446 (1984).
- 12) J.King and N.Davidson: *J.Am.Chem.Soc.*, 80, 1542 (1958).
- 13) 菅原英夫, 高野道典, 蛭子栄坊, 橋本功二, 末高治, 下平三郎: 材料, 17, 710 (1968).
- 14) K.Inoue, S.Ishii, K.Kaneko and T.Isikawa: *Z.Anorg.Allg. Chem.*, 391, 86 (1972).
- 15) K.Inoue, K.Ishimura, K.Kaneko and T.Ishikawa: *Corro.Sci.*, 16, 507 (1976).
- 16) 増子 昇, 久松敬弘: 防食技術, 17, 539 (1968).
- 17) 増子 昇, 久松敬弘: 防食技術, 17, 465 (1968).
- 18) M.Stratmann, K.Bohnenkamp and T.Ramchandran: *Corro.Sci.*, 27, 905 (1987).
- 19) U.Schwertmann and R.M.Cornell: "Iron Oxides in the Laboratory", VCH, Weinheim, (1991).
- 20) 三沢俊平: 防食技術, 32, 657 (1983).
- 21) 三沢俊平: 日本金属学会会報, 24, 201 (1985).
- 22) J.T.Keiser, C.Brown and R.H.Heidersbach: *J.Electrochem.Soc.*, 129, 2686 (1982).
- 23) C.D.Stockbridge, P.B.Sewell and M.Cohen: *J.Electrochem.Soc.*, 108, 928 (1961).
- 24) M.Cohen and K.Hashimoto: *J.Electrochem.Soc.*, 121, 42 (1974).

Table 2.1 Chemical compositions (mass%) and exposure years of weathering low-alloy steels tested.

No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Period
1	0.004	0.26	0.75	0.012	0.001	0.34	0.15	0.49	0.5
2	0.003	0.24	0.76	0.100	0.001	0.33	0.15	0.50	0.5
3	0.78	0.24	0.75	0.011	0.001	0.36	0.15	0.50	0.5
4	0.81	0.27	0.77	0.097	0.001	0.33	0.15	0.50	0.5
5	0.13	0.25	0.76	0.010	0.001	0.35	0.15	0.49	0.5
6	0.13	0.25	0.76	0.010	0.001	0.35	0.15	0.49	0.5
7	0.13	0.25	0.76	0.010	0.001	0.35	0.15	0.49	0.5
8	0.13	0.25	0.76	0.010	0.001	0.35	0.15	0.49	0.5
9	0.12	0.26	0.77	0.099	0.001	0.34	0.16	0.52	0.5
10	0.12	0.26	0.77	0.099	0.001	0.34	0.16	0.52	0.5
11	0.12	0.26	0.77	0.099	0.001	0.34	0.16	0.52	0.5
12	0.12	0.26	0.77	0.099	0.001	0.34	0.16	0.52	0.5
13	0.10	0.18	0.43	0.018	0.004	0.30	0.12	0.46	0.5
14	0.07	0.30	0.60	0.065	0.003	0.51	0.47	0.50	0.5
15	0.07	0.30	0.60	0.065	0.003	0.51	0.47	0.50	1
16	0.07	0.30	0.58	0.064	0.003	0.30	0.45	0.01	1
17	0.04	0.32	0.28	0.074	0.011	0.28	0.07	0.44	7
18	0.11	0.24	0.75	0.014	0.005	0.33	0.12	0.49	8
19	0.15	0.41	1.30	0.020	0.014	0.07	0.04	0.06	24
20	0.10	0.48	0.54	0.011	0.014	0.56	0.50	0.86	24
21	0.08	0.65	0.76	0.069	0.019	0.41	0.21	0.40	24
22	0.10	0.44	0.37	0.081	0.014	0.29	0.16	0.55	24
23	0.12	0.49	0.50	0.149	0.020	0.57	0.49	1.19	26
24	0.12	0.01	0.09	0.018	0.026	0.01	0.01	0.01	26



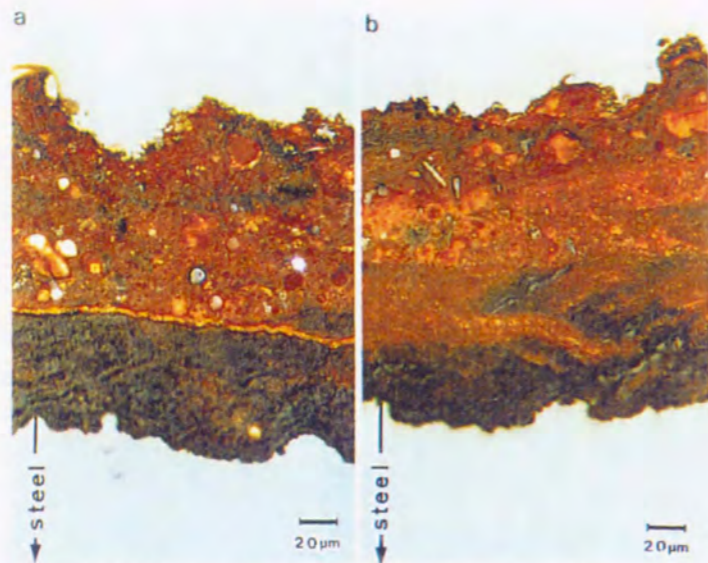


Fig. 2.1 Observations of polished cross-sections of the rust layers formed on the weathering (a) and mild (b) steels by reflected polarized light.

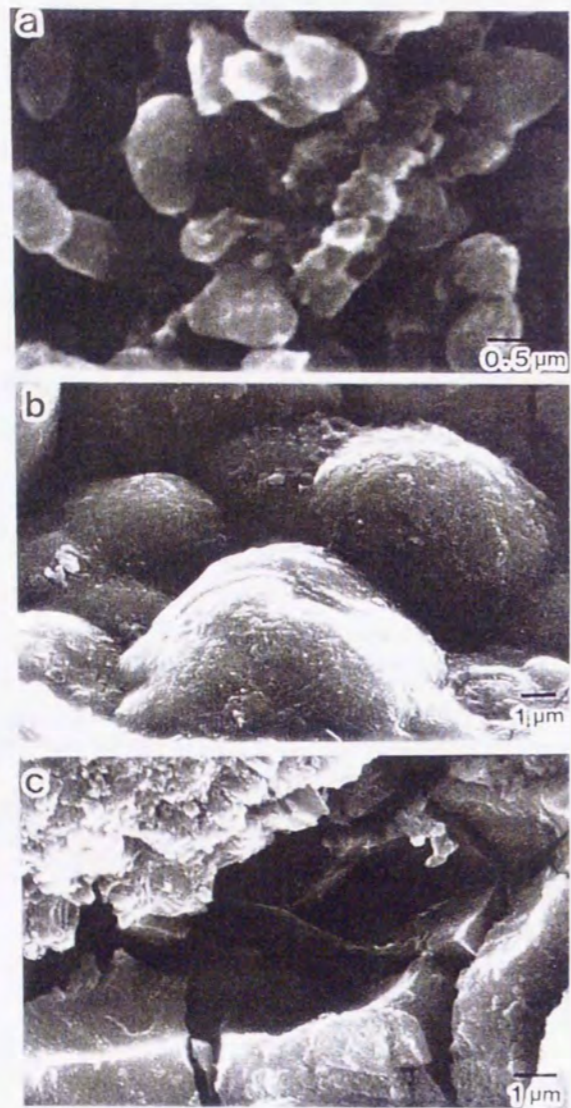


Fig. 2.2 Scanning electron micrographs of the outer (a) and inner (b) layers formed on the weathering steel, and that of the rust layer formed on the mild steel (c).

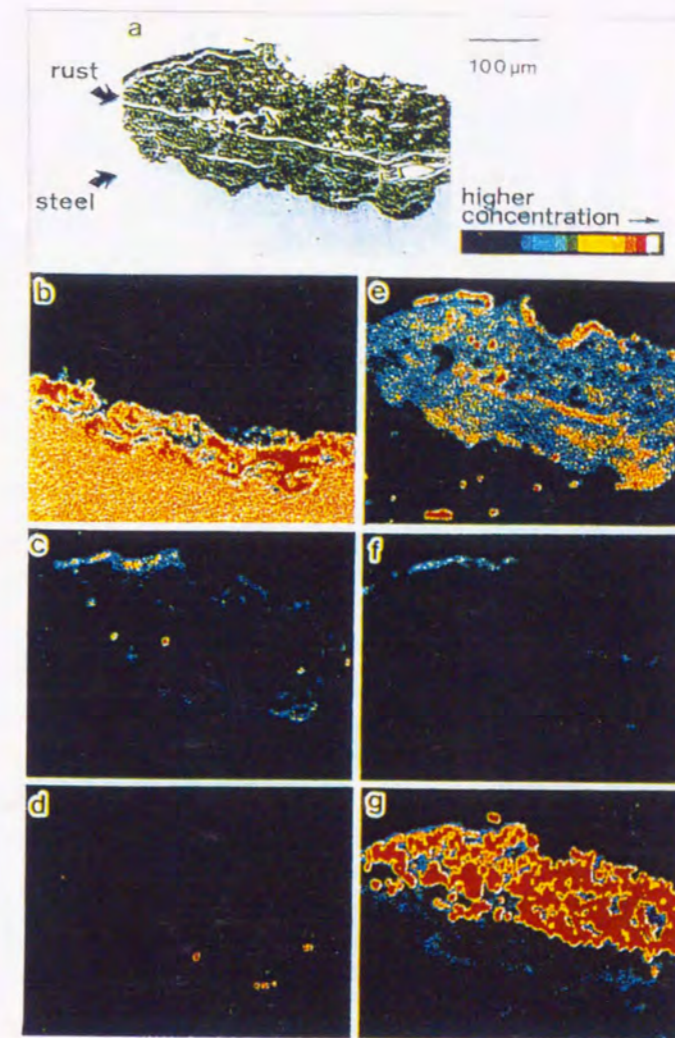


Fig. 2.3 EPMA analysis of the rust layer formed on the weathering steel. Scanning electron micrograph of the analyzed portion is shown in (a). The distribution charts of Cr, P, Cu, S, Cl and Si are shown in (b), (c), (d), (e), (f) and (g), respectively.

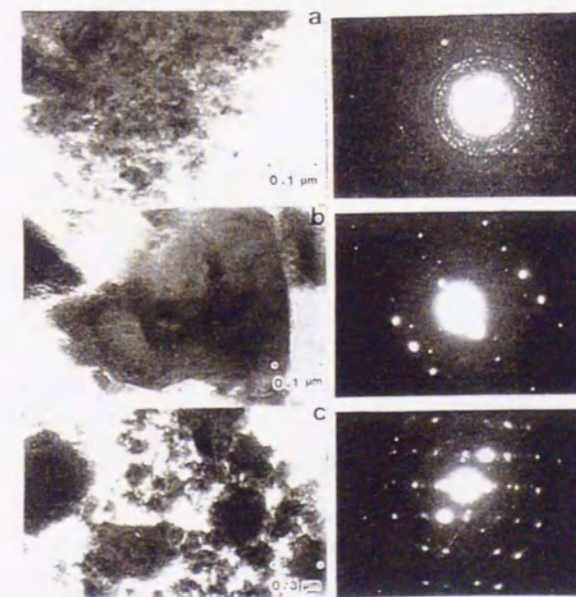


Fig. 2.4 Transmission electron micrographs and the selected area electron diffraction patterns of  $\alpha$ -FeOOH (a) in the inner stable rust layer and  $\gamma$ -FeOOH (b) in the outer rust layer formed on the weathering low-alloy steel, and of  $\alpha$ -FeOOH (c) in the rust layer formed on the mild steel.



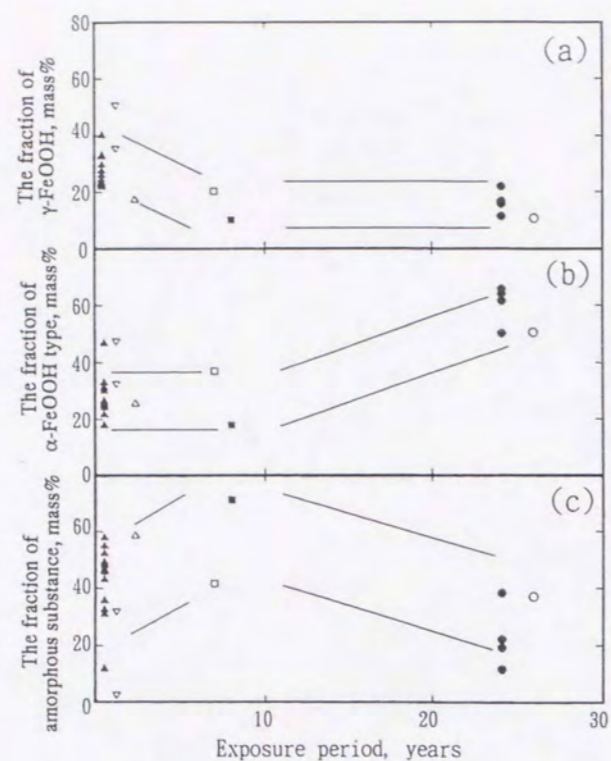


Fig. 2.5 Each mass fraction of the three rust constituents of  $\gamma$ -FeOOH (a),  $\alpha$ -FeOOH type (b) and the amorphous substance (c) formed on the weathering low-alloy steels by atmospheric corrosion in an industrial and a rural regions, as a function of the exposure period.

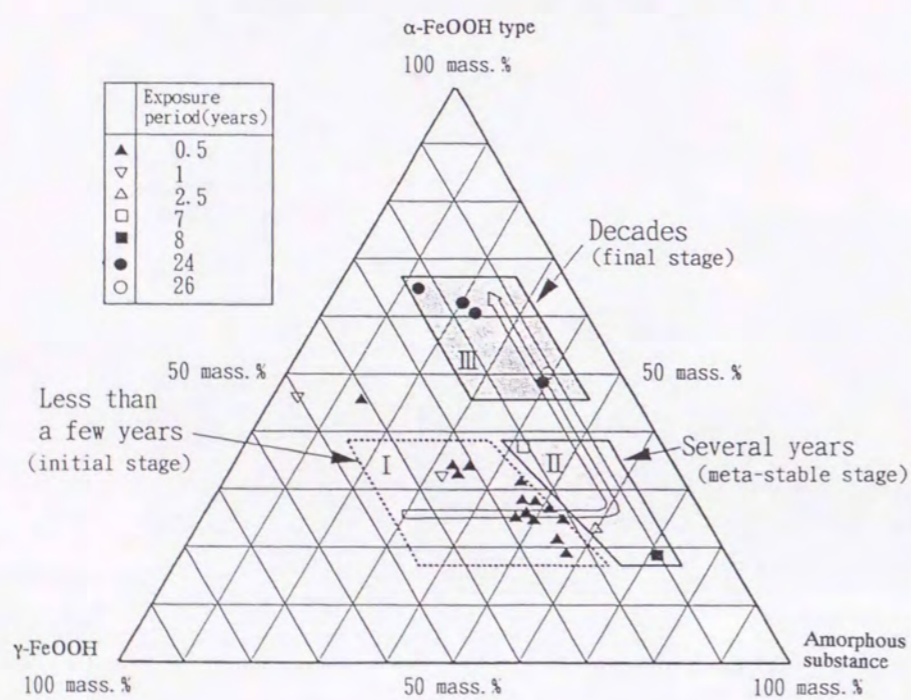


Fig. 2.6 The exposure-time dependence of the fractions of the three system of rust constituents formed on the weathering low-alloy steels by atmospheric corrosion in an industrial and rural region. The fraction changes along an open arrow.

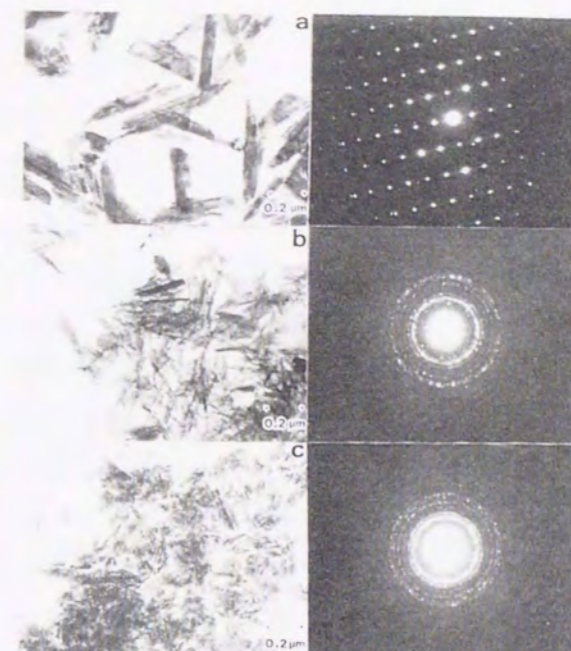


Fig. 2.7 Transmission electron micrographs and the selected area electron diffraction patterns of the synthetic  $\alpha$ -FeOOH type precipitated without Cr and Cu addition (a), with Cu addition (b) and with Cr addition (c).

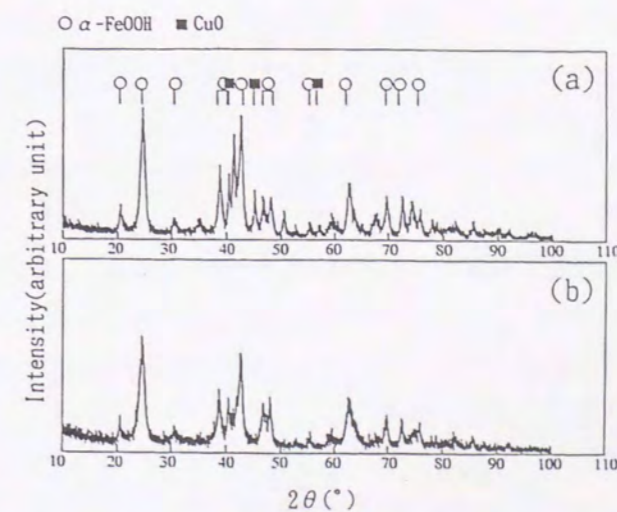


Fig. 2.8 X-ray diffraction patterns of the synthetic  $\alpha$ -FeOOH type precipitated with Cu (a) and Cr (b) additions.



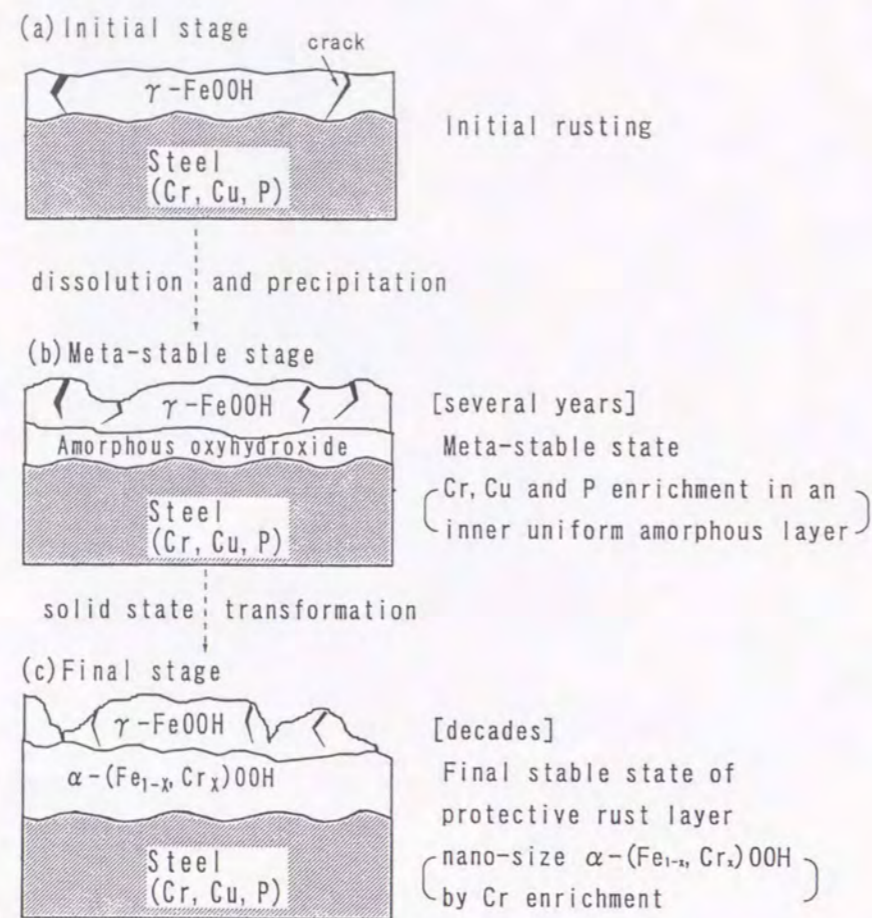


Fig. 2.9 Newly proposed schematic progress of growth of stable and protective rust layer consisting of  $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{, Cr}_x\text{)OOH}$  formed on a weathering steel.

## 2. 2 各種さび膜の選択的イオン透過性とクロム置換ゲーサイト安定さび層の防食作用

### 2. 2. 1 緒言

耐候性鋼は表面に生成する安定さび層により耐大気腐食性が保持されていることが知られている。従来、安定さび層の構造に関しては数年間の大気暴露試験後のさび層の観察結果に基づき、Cr、Cu、Pの濃縮した内層の非晶質さび層が安定さび層であると考えられてきた<sup>1) 2)</sup>。しかし、前節において示したように、四半世紀にわたる長期大気暴露試験材のさび層の詳細分析結果から、最終安定さび層は $\alpha\text{-FeOOH}$ 型ゲーサイト構造を有し、上記の非晶質さび層はさびの長期変化プロセスにおける中間段階であることを明らかにした<sup>3)</sup>。すなわち、長期暴露後の最終安定さび層はCrを含む微細なさび結晶が密に凝集した $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{, Cr}_x\text{)OOH}$  (クロム置換微細ゲーサイト) からなることを先に明らかにした<sup>3) ~5)</sup>。

大気腐食においてさび層は電解質の拡散を抑制する。そのため、さび層で被われた耐候性鋼は沖合の降雨あるいは凝縮液とは組成の異なる電解質環境に接することになる。また耐候性鋼は海岸地帯では飛来塩分、特に塩化物の表面への付着により安定さび層が生成し難く層状剥離さびとなり、その使用が制限されている。したがって、さび層への塩素イオンの透過挙動が、耐候性鋼の腐食に大きく影響していると考えられる。腐食時にアノードとカソードとの間を流れる電流はさび層を透過するイオンによって運ばれる。そのため、耐候性鋼とさび層(膜)との界面で進行する電気化学的反応は、さび膜のイオン選択性に支配されるといえる。このイオン選択性を明らかにするには耐候性鋼から剥離したさび膜の膜電位を実測すればよい。鈴木ら<sup>6)</sup>はX線的に非晶質な人工さびの膜電位をKC1溶液中で測定し、アニオン選択性を示すことを明らかにした。また、坂下と佐藤<sup>7)</sup>および余村ら<sup>8)</sup>は人工的な沈殿法により作製した各種の酸化鉄(II)、酸化鉄(II, III)および酸化鉄(III)膜のKC1溶液中での膜電位を測定し、酸化鉄(II)および酸化鉄(III)膜はアニオン選択的であるが、酸化鉄(II, III)膜はカチオン選択性を示すことを明らかにした。さらに、彼ら<sup>8)</sup>はリン酸イオンおよびモリブデン酸イオンは酸化鉄膜に吸着して、膜のイオン選択性を変化させることを示した。

耐候性鋼のさび層の主要構成物質は各種のオキシ水酸化鉄であるが、そのイオン選択性は明らかでない。そこで、本節においてはさび層の重要な機能であるイオン選択透過性に注目し、さび層構成物質である各種のオキシ水酸化鉄を中心に、酸化鉄のマグネタイトおよびヘマタイトをあわせて、そのイオン選択性および各種の酸素酸イオン吸着の影響について検討した<sup>9) 10)</sup>。さらに、Cr含有量を傾斜組成的に増加させたクロム置換ゲーサイトのイオン選択性から、耐候性鋼の安定さび層の防食作用機構を考察する<sup>10)</sup>。

### 2. 2. 2 実験方法

#### (1) 人工さび試料



膜電位測定用の人工さびとして、 $\alpha$ -FeOOH (ゲーサイト)、 $\beta$ -FeOOH (アカガナイト)、 $\gamma$ -FeOOH (レピドロサイト)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト)、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ヘマタイト) および  $\alpha$ - $(\text{Fe}_{1-x}, \text{Cr}_x)\text{OOH}$  (クロム置換ゲーサイト) を用いた。このうち、 $\gamma$ -FeOOH (レアメタリック製)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (いずれも和光純薬製) は特級試薬をイオン交換水で水洗後試験に供試した。

その他のさび物質は、実験室的に作製した。 $\alpha$ -FeOOH および  $\alpha$ - $(\text{Fe}_{1-x}, \text{Cr}_x)\text{OOH}$  は次の手順で合成した<sup>4)</sup>。すなわち窒素で脱気した  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (モール塩) の  $0.6 \text{ kmol/m}^3$  水溶液を  $2.50 \times 10^{-4} \text{ m}^3$  作成し、攪拌しながら  $4 \text{ mass\%}$  の NaOH 溶液を少量ずつ加えて混合し、pH を  $13.2 \sim 13.5$  に調整した後、室温にて  $30 \text{ h}$  加水分解させた。その後 Cr (III) と Fe (II) とのモル比 Cr (III) / Fe (II) が  $0 \sim 1.0$  となるように  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  を添加し、さらにイオン交換水を加えて全容積を  $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  とし、十分に攪拌後、窒素の流通を止めて  $20 \text{ h}$  空気酸化し室温で  $14$  日間熟成させた。その後、攪拌、静置して上澄液を捨てる操作をくり返し、最後にピフネルロートを用いてろ紙にてろ過し、フェノールフタレインによるアルカリ性赤色呈色反応がなくなるまでイオン交換水で洗浄した後乾燥した。育成したゲーサイト中に含まれる Cr 量を化学分析にて定量し、X線回折測定およびラマン分光分析にて、いずれもゲーサイト型結晶構造であることを確認した<sup>15)</sup>。

$\beta$ -FeOOH の作成は Weiser と Milligan の報告<sup>11)</sup> している次の方法に従った。すなわち  $0.1 \text{ kmol/m}^3 \text{ FeCl}_3$  溶液  $10^{-3} \text{ m}^3$  中に  $40^\circ\text{C}$  で尿素  $60 \text{ g}$  を加えて溶解し、徐々に昇温させ  $90^\circ\text{C}$  で  $6 \text{ h}$  ゆっくり攪拌しながら加熱して加水分解させ、 $\beta$ -FeOOH を沈殿生成させた。そのあと、静置し上澄液を捨て、更に水を加えて  $10^{-3} \text{ m}^3$  とし、攪拌後静置し上澄液を捨てるという操作を  $3 \sim 4$  回くり返した。その後ピフネルロートにろ紙を付け吸引ろ過し、イオン交換水で  $4 \sim 5$  回洗浄して塩素イオンがないことを硝酸銀溶液にて確認し、 $100^\circ\text{C}$  で乾燥した。 $\beta$ -FeOOH および市販試薬 ( $\gamma$ -FeOOH,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) は X線回折測定により純物質であることを確認した。

## (2) さび膜と膜電位の測定

人工さびに  $3 \text{ mass\%}$  の PTFE (4 弗化テフロン) 製粉末状繊維 (ダイキン製) を混合させ、めのう製乳ばちを用いて細かく粉碎しねりこめた後、油圧装置を用いて  $200 \text{ N/mm}^2$  で加圧圧縮することで、直径  $20 \text{ mm}$ 、厚さ  $1.5 \text{ mm}$  の円板状の膜を作成した。なお、 $\gamma$ -FeOOH を用いて PTFE 粉末の混合比は  $1 \sim 10 \text{ mass\%}$  の範囲で膜電位に影響しないことを予め確認した。Fig. 2. 10 に示すように、基準となる溶液 II 側を  $1 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$  に濃度を固定した KCl 溶液とし、溶液 I 側は  $10^{-4}$ 、 $10^{-3}$  および  $10^{-2} \text{ kmol/m}^3$  と濃度を変化させた KCl 溶液とした。溶液 I と溶液 II の間に人工さび膜を設置し、 $25^\circ\text{C}$  において膜を介した 2 つの KCl 溶液間の電位差を 2 つの飽和カロメル電極間の電位差として、電位差計を用いて測定することで膜電位を求めた。また比較のため市販のアニオンおよびカチオン交換膜 (徳山ソーダ製、AM および CM 膜) についても測定し

た。なお、膜電位はほぼ定常状態に達する約  $10 \text{ min}$  後の値を採用した。

使用した KCl 溶液の pH は濃度に依存せずほぼ一定値を示し、約  $5.4 \sim 5.5$  であった。次に、膜電位の pH 依存性を一部のさび膜を用い、KCl 溶液濃度比 ( $C_I / C_{II} = 0.1$ ) で調査した。この場合、 $\text{Cl}^-$  以外のイオンの影響が及ぶのを避けるべく、pH  $5.5$  以上では  $10^{-1} \text{ kmol/m}^3$  NaOH 溶液を滴下して pH を調整する一方、低 pH 側では  $10^{-3} \text{ kmol/m}^3$  HCl 溶液と同濃度の KCl 溶液との混合比を適当に変えることで pH を  $4.0$  および  $5.0$  の溶液を作成し、I 側と II 側における塩素イオン濃度を一定に保った。

さらに、吸着酸素酸イオンの影響を明らかにするべく、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  および  $\text{MoO}_4^{2-}$  をそれぞれ吸着させた膜を次のようにして作成した<sup>8)</sup>。例えば  $\text{SO}_4^{2-}$  を吸着させる場合、Fig. 2. 10 に示した装置を用いて膜の両側を  $0.1 \text{ kmol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  溶液で満たし、両側に設置した白金電極間に、 $10 \text{ min}$  間ずつカソードおよびアノード電流を膜を介して  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で通電した。 $\text{PO}_4^{3-}$  および  $\text{MoO}_4^{2-}$  の吸着ではそれぞれ濃度  $0.1 \text{ kmol/m}^3$  の  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  および  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  溶液を用いて同様の操作を行った。なお、 $\beta$ -FeOOH における  $\text{PO}_4^{3-}$  の吸着に関しては、カソードおよびアノード処理時間が  $30$  分の場合も追加した。

## 2. 2. 3 実験結果および考察

### (1) 膜電位とイオンの輸率

定温・定圧の電流が流れていない条件下で、KCl 溶液/膜/KCl 溶液間のような 1 価—1 価型でかつ一種類の電解質のみの場合、膜/溶液界面で Donnan 膜平衡が成り立ち、液中の化学種の活量が濃度に等しいような低濃度溶液条件下において、膜電位は次式で示される<sup>12)</sup>。

$$\Delta\phi = \phi_I - \phi_{II} = -(t_+ - t_-) \cdot (RT/F) \cdot \ln(C_I/C_{II}) \quad (1)$$

$$t_+ + t_- = 1 \quad (2)$$

ここで、 $\Delta\phi$ : 膜電位、 $\phi_I$ : 溶液 I の内部電位、 $\phi_{II}$ : 溶液 II の内部電位、 $R$ : ガス定数、 $t_+$ : カチオン ( $\text{K}^+$ ) の輸率、 $t_-$ : アニオン ( $\text{Cl}^-$ ) の輸率、 $T$ : 絶対温度、 $C_{II}$ : 基準になる II 側の KCl 溶液濃度、 $C_I$ : I 側の KCl 溶液濃度

したがって、 $\Delta\phi$  を  $\log(C_I/C_{II})$  に対してプロットすれば、 $t_+ = 1$  すなわち理想的なカチオン選択膜ならば勾配  $-59.2 \text{ mV/decade}$  の直線が得られ、また逆に  $t_- = 1$  すなわち理想的なアニオン選択膜であれば直線の勾配は  $59.2 \text{ mV/decade}$  となる。

### (2) 人工さびのイオン選択性

Fig. 2. 11 に各種さび膜および比較として用いた市販のアニオンおよびカチオン交換膜の膜電位測定結果を示す。いずれのさび膜も  $\Delta\phi$  と  $\log(C_I/C_{II})$  との間に直線関係が存在する。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  膜の勾配はほぼ  $0$  で明瞭なイオン選択性が認められないのを除けば、 $\alpha$ -FeOOH、 $\beta$ -FeOOH および  $\gamma$ -FeOOH のようなオキシ水酸化鉄、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$



のような酸化鉄膜のいずれも直線の勾配は正でアニオン選択的である。その選択性は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 < \alpha\text{-FeOOH} < \gamma\text{-FeOOH} < \beta\text{-FeOOH}$ の順に強くなる傾向にある。ここで塩化物環境でのみさび物質として生成する $\beta\text{-FeOOH}$ のアニオン選択性が最も強いのは興味深いことである。さて、得られた直線の勾配から、(1)(2)式を用いてアニオン( $\text{Cl}^-$ )およびカチオン( $\text{K}^+$ )の輸率が求まる。その結果をTable 2, 2に示した。

なお、余村ら<sup>7)</sup>は酸化鉄(III)膜はアニオン選択的であると報告しており、本結果と一致するが、酸化鉄(II, III)膜はカチオン選択的であるとしており、本結果とは若干異なる。この理由は不明であるが、酸化鉄(II, III)膜の作成法が異なることが影響しているものと考えられる。一方、鈴木ら<sup>6)</sup>は、 $\gamma\text{-FeOOH}$ を主体とするさび膜の膜電位測定結果から、初期に生成する耐候性鋼のさび層はアニオン選択性を有すると推定しており、本結果と一致する。

大気中で耐候性鋼の表面に生成するさびは $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ その他非晶質さびからなり、海岸地帯の飛来海塩粒子量が多く安定さびが生成されにくい場合には $\beta\text{-FeOOH}$ が含まれる。このことと、先の結果とを合わせて考えると、いずれにしても耐候性鋼のさびは基本的にはカチオンよりもアニオンの方が透過しやすいことが判る。ただ、本研究の結果は人工さびを加圧成形作成した膜を用いて得られたものであり、その緻密さが実際の耐候性鋼のさび層と同一とはいえず、輸率の絶対値は異なるものの、その傾向は一致すると考えてよいであろう。

なお、一般にステンレス鋼は含 $\text{Cl}^-$ 水溶液環境において、 $\gamma\text{-FeOOH}$ を主体とするもらいさびの下で孔食等の局部腐食感受性が高まることが経験的に知られているが<sup>13)</sup>、上述の結果からはもらいさびがアニオン選択性を有するため、 $\text{Cl}^-$ がさび/鋼界面で濃縮しやすくなることが原因していると考えられる。

次に、Fig. 2, 12に $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{, Cr}_x\text{)OOH}$ 膜の膜電位に及ぼすCr量の影響を示す。Cr含有量の低い場合には直線の勾配は正でありアニオン選択的であるが、Cr濃度が3.8 mass%以上では直線の勾配は逆転して負となり、カチオン選択性を示すようになる。直線の勾配から求めた塩素イオンの輸率をFig. 2, 13にプロットした。このことは純粋なゲーサイト( $x=0$ )では固定電荷が正であるのに対し、Cr濃度のゲーサイト型傾斜組成の増大と共に正の固定電荷が減少し、さらにCr濃度が増すと負の固定電荷を有するようになることを示唆している。この原因としては、Crが一部解離し $\text{CrO}_2^-$ のようなアニオンとして存在し、膜の負の固定電荷を増している可能性が考えられる。

### (3) イオン選択性に及ぼす吸着酸素酸イオンの影響

$\alpha\text{-FeOOH}$ の膜電位に及ぼす各種吸着酸素酸イオンの影響をFig. 2, 14に示す。 $\text{SO}_4^{2-}$ の吸着により $\alpha\text{-FeOOH}$ のアニオン選択性は弱まり、 $\text{PO}_4^{3-}$ および $\text{MoO}_4^{2-}$ が吸着する場合には逆転しカチオン選択性を示すようになる。このことは正の固定電荷を有する $\alpha\text{-FeOOH}$ 膜がこれらの負の電荷を有するアニオンの吸着により、 $\text{SO}_4^{2-}$ ではその正の固定電荷が低下し、 $\text{PO}_4^{3-}$ および $\text{MoO}_4^{2-}$ では正の固定電荷を

打ち消して負の固定電荷を有すようになるためと考えられる。

さらに、1.5 mass%Crを含む $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{, Cr}_x\text{)OOH}$ 膜の膜電位に及ぼす酸素酸イオンの影響をFig. 2, 15に示す。この場合には同じゲーサイト型結晶構造を有する $\alpha\text{-FeOOH}$ と異なり、 $\text{SO}_4^{2-}$ の吸着によっても弱いカチオン選択性を示し、 $\text{MoO}_4^{2-}$ および $\text{PO}_4^{3-}$ の吸着ではさらにカチオン選択性が強まる。これは元来の $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{, Cr}_x\text{)OOH}$ が純粋の $\alpha\text{-FeOOH}$ よりも正の固定電荷量が少ないことを示唆している。

$\gamma\text{-FeOOH}$ の膜電位に及ぼす吸着酸素酸イオンの影響をFig. 2, 16に示す。 $\text{SO}_4^{2-}$ の吸着ではアニオン選択性は弱まるもののカチオン選択的になるまでには到らないが、 $\text{PO}_4^{3-}$ の吸着ではカチオン選択的となる。

$\beta\text{-FeOOH}$ の膜電位に及ぼす吸着 $\text{PO}_4^{3-}$ の影響をFig. 2, 17に示す。 $\text{PO}_4^{3-}$ の吸着によりアニオン選択性からカチオン選択性へと変化し、電解処理時間が長くなるとその効果もより大となっている。

これに関連して、酸化鉄膜では $\text{MoO}_4^{2-}$ および $\text{PO}_4^{3-}$ の吸着は膜をアニオン選択性からカチオン選択性へと変化させることが報告されており<sup>7)</sup>、本研究のオキシ水酸化鉄膜についても同様な作用が見い出された。

以上に述べた4種類のさび膜の $\text{Cl}^-$ の輸率に及ぼす酸素酸イオンの影響を、まとめてTable 2, 3に示す。 $\text{PO}_4^{3-}$ の吸着により、いずれの種類の場合にも $\text{Cl}^-$ の輸率は0.15~0.40程度低下しており、さび膜はアニオン選択性からカチオン選択性へと逆転する現象が見られる。低下の度合いは $\beta\text{-FeOOH}$ の場合が最も大きい。 $\text{MoO}_4^{2-}$ の吸着では、いずれの種類の場合にも $\text{Cl}^-$ の輸率は0.15~0.20程度低下し、さび膜はアニオン選択性からカチオン選択性へと逆転する現象が見られる。これに比較して $\text{SO}_4^{2-}$ の影響はかなり小さい。 $\text{PO}_4^{3-}$ が吸着するといずれのさび膜でも $\text{Cl}^-$ の輸率は0.35~0.41とほぼ一定で、 $\text{PO}_4^{3-}$ の吸着による影響が支配的であることを示唆している。特に、塩化物環境で生成する $\beta\text{-FeOOH}$ においても、 $\text{PO}_4^{3-}$ の吸着によりカチオン選択性へと変化することは、 $\text{Cl}^-$ のさび層への浸透を抑制する作用を有することを意味し、防食上の観点からは非常に興味深い。

### (4) ゲーサイト型さび膜のイオン選択性に及ぼすpHの影響

$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{, Cr}_x\text{)OOH}$ を用いて行った膜電位とpHとの関係をFig. 2, 18に示す。Crを含まない場合には膜電位は溶液のpHに依存せずほぼ一定である。一方、Crを1.2 mass%および10.2 mass%含有した場合には、pHが6以上の中性およびアルカリ性域では、pH上昇と共にやや膜電位が大きくなる傾向にある。これは、アルカリ側で $\text{CrO}_2^-$ や $\text{CrO}_3^{2-}$ が存在し易くなるためといえる。しかし、pHが6以下ではpHの低下と共に膜電位も大きく低下し、中性では弱いカチオン選択性を示した10.2 mass%Crのゲーサイトでさえ、pH5以下では膜電位が負となり弱いアニオン選択性を示すようになる。この原因として、 $\text{H}^+$ 濃度の高い低pHの溶液中では $\text{H}^+$ がさび膜に吸着し、



正の固定電荷量が増大するためと考えられる。

#### (5) さび膜のイオン選択性と耐候性鋼安定さびのバイポーラ膜モデル

これまでの検討結果から、Crを含まない場合には $Fe_3O_4$ を除き、いずれのさび膜もアニオン選択的であり、その選択性はさびの種類によって変化すること、またゲーサイト型のさびの場合にはCr量の増加と共に膜がアニオン選択性からカチオン選択性へと変化すること、並びに酸素酸イオンの吸着によりアニオン選択性が弱まるか逆にカチオン選択的となることが判明した。ここでアニオン選択性膜は正の固定電荷を有し、カチオン選択性膜は負の固定電荷を有することを意味する。

耐候性鋼は鋼中に添加された耐候性改善元素であるCr、Cu、P等の合金元素が、大気中で生成するさび層にも初期段階では濃縮することが知られている<sup>1)</sup>。この場合Pは $PO_4^{3-}$ として存在するものと考えられる。また、安定さび層中にはEPMAによる元素分析の結果Sが濃化していることが観察されており<sup>3)</sup>、おそらく $SO_4^{2-}$ として存在することが考えられる。以上に示した結果からして、これらの $PO_4^{3-}$ および $SO_4^{2-}$ 等の酸素酸イオンはさび層に吸着することで、外部からの $Cl^-$ の透過を抑制する作用を有し、 $\alpha-(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH$ の生成を容易にすることで安定さび層の生成に寄与していると推定される。

実際の耐候性鋼のさび内層に生成した安定さび層中 ( $\alpha-(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH$ ) にはCrがさび層/鋼界面から外部に傾斜して5.6~0.4 mass%含まれており<sup>14)</sup>、安定さび層膜はカチオン選択的であるといえる。さらに、先に示したように $\gamma-FeOOH$ 膜はアニオン選択的であった。これらのことから、長期大気暴露された耐鋼性鋼のさび層において、 $\gamma-FeOOH$ からなる外層はアニオン選択的、内層の安定さび層はカチオン選択的であり、さび層全体としては一種のバイポーラ膜<sup>15)</sup>として作用しカソード反応が抑制されるものと考えられる。その結果、腐食が抑制され耐候性が維持されるわけである。この様子をFig. 2. 19に模式的に示す。この図でアノード電流は容易に流れるが、カソード電流は抑制されることが判る。腐食はアノード反応とカソード反応とが等量で進行するため、カソード反応が抑制されれば全体としての腐食反応も抑制されるわけである。坂下と佐藤<sup>16)</sup>、LuとClayton<sup>17)</sup>はアノード溶解抑制タイプのアニオン選択性の内層とカチオン選択性の外層からなるバイポーラ膜を提案しているが、本報告とは内層と外層のイオン選択性が逆である。天谷と幸はステンレス鋼を含Cr(VI)・Fe(III)溶液中で電解処理することにより生成する表面被膜は、内層カチオン選択性膜/外層アニオン選択性膜からなるタイプのカソード反応(酸素還元反応)抑制型のバイポーラ膜からなるモデルを提唱している<sup>15)</sup>。耐候性鋼のさび層は後者のタイプのカソード反応抑制型バイポーラ膜である。

さらに、酸性雨の影響に関しては、Fig. 2. 18に示したように内層のクロム置換ゲーサイトは弱酸性域ではカチオン選択性が弱まるため、安定さび層全体としてのバイポーラ膜の性質はなくなるが、外層の $\gamma-FeOOH$ がアニオン選択性膜として水素イオンの透過を抑制するため、酸性雨の影響は小さいと考えられる。

#### 2. 2. 4 まとめ

本節では、大気中で耐候性鋼の表面に生成する $\alpha-(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH$ からなる安定さび層による防食メカニズムを解明するため、さび膜の機能をイオンの選択透過性の観点から着目し、各種人工さび膜を用いてそのKCl溶液中における膜電位を測定することで、さび層のイオン選択透過性を検討し、以下のことを明らかにした。

1) オキシ水酸化鉄および酸化鉄ともにアニオン選択性を有する。 $\beta-FeOOH > \gamma-FeOOH > \alpha-FeOOH > \alpha-Fe_2O_3 > Fe_3O_4$ の順にアニオン選択性能は低下し、 $Fe_3O_4$ ではほとんど選択性はなくなる。

2)  $\alpha-(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH$ 中のCr含有量が傾斜組成的に増大するにつれてアニオン選択性は弱まり、Cr量が3.8 mass%以上ではカチオン選択的となる。すなわち、耐候性鋼の安定さび層であるクロム置換ゲーサイト $\alpha-(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH$ はカチオン選択性を有し、 $Cl^-$ のさび層中への侵入を抑制する作用を発現する。

3) 酸素酸イオンの吸着は $\alpha-FeOOH$ 、 $\alpha-(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH$ 、 $\gamma-FeOOH$ および $\beta-FeOOH$ 膜とも、そのアニオン選択性を弱めるか、もしくはカチオン選択性へと変化させる。

その作用は $\alpha-FeOOH$ では、 $SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < MoO_4^{2-}$ の順に、 $\alpha-(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH$ では $SO_4^{2-} < MoO_4^{2-} < PO_4^{3-}$ の順に、 $\gamma-FeOOH$ では $SO_4^{2-} < PO_4^{3-}$ の順に強くなる傾向にある。 $\beta-FeOOH$ でさえも $PO_4^{3-}$ の吸着によりカチオン選択性を有するようになる。すなわち、 $PO_4^{3-}$ の吸着はさび層中への $Cl^-$ の透過防止に効果を有する。

4) イオン選択透過性に及ぼすKCl溶液のpHの影響に関し、Crを含めゲーサイト型結晶 $\alpha-FeOOH$ 膜ではpH依存性はなく膜電位は一定でありアニオン選択的であるのに対し、Crを含有するとpH5以下では大きく膜電位に影響し、Cr量が12 mass%のゲーサイト膜では中性~アルカリ性ではカチオン選択性を有するにもかかわらず、pH5以下では弱いアニオン選択性を有するようになる。

5) さび層のイオン選択性の観点から、耐候性鋼の安定さび層の保護性は内層クロム置換ゲーサイトのカチオン選択性膜/外層 $\gamma-FeOOH$ のアニオン選択性膜からなる一種のバイポーラ膜の形成により、カソード反応が抑制されることによるものと結論される。



### 2. 3 結言

本章では、クロムを含む低合金鋼である耐候性鋼の、長期大気暴露により生成した最終安定さび層の構造と性状およびその形成過程について検討するとともに、人工さび膜を用いてそのイオン選択性の観点から安定さび層の防食作用機構について考察し、以下の知見を得た。

- 1) 最終安定さび層は $\alpha$ -FeOOH (ゲーサイト) からなり、数%のCrが含まれかつさび層構成粒子は微細で密に凝集している。
- 2) さび層の緻密さにはCr、Cuなどの合金元素が作用し、長期暴露により生成する安定さび層の実体は緻密なクロム置換微細ゲーサイト [ $\alpha$ -(Fe<sub>1-x</sub>, Cr<sub>x</sub>)OOH] である。
- 3) 耐候性鋼に生成するさび層の主要構成物質は、初期の $\gamma$ -FeOOHから数年でX線的に非晶質なオキシ水酸化鉄を経て、最終的には微細クロム置換ゲーサイトへと安定化する。
- 4) さび層のイオン選択性の観点から、耐候性鋼の安定さび層の保護性は、内層クロム置換ゲーサイトからなるカチオン選択性膜と外層 $\gamma$ -FeOOHからなるアニオン選択性膜とよりなる一種のバイポーラ膜形成により、カソード反応およびCl<sup>-</sup>の透過が抑制されることによるものと結論された。

### 参考文献

- 1) 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光: 鉄と鋼, 55, 355 (1969).
- 2) 三沢俊平, 橋本功二, 下平三郎: 防食技術, 23, 17 (1974).
- 3) 三沢俊平, 山下正人, 松田恭司, 幸 英昭, 長野博夫: 鉄と鋼, 79, 69 (1993).
- 4) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平: 材料と環境, 43, 26 (1994).
- 5) M.Yamashita, H.Miyuki, Y.Matsuda, H.Nagano and T.Misawa: *Corros. Sci.*, 36, 283 (1994).
- 6) 鈴木一郎, 増子 昇, 久松敬弘: 防食技術, 20, 319 (1971).
- 7) 坂下雅雄, 佐藤教男: 防食技術, 28, 450 (1975).
- 8) 余村吉則, 坂下雅雄, 佐藤教男: 防食技術, 28, 64 (1979).
- 9) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平: 鉄と鋼, 83, 448 (1997).
- 10) 幸 英昭, 山下正人, 藤原幹男, 三沢俊平: 材料と環境, 47, 101 (1998).
- 11) H.B.Weiser and W.O.Milligan: *J. Amer. Chem. Soc.* : 57, 1238, (1935).
- 12) 花井哲也: “膜とイオン”, 化学同人 (1978) p. 285.
- 13) 幸 英昭: 腐食防食協会, 腐食防食'91講演集, B-301, 225 (1991).
- 14) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平: 鉄と鋼, 83, 448 (1997).
- 15) 天谷 尚, 幸 英昭: 日本金属学会誌, 61, 475 (1997).
- 16) M. Sakashita and N. Sato: *Corro. Sci.*, 17, 473 (1977).
- 17) Y. C. Lu and C. R. Clayton: *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2517 (1985).



Table 2.2 Transport numbers of anion and cation obtained from the membrane potentials of various synthetic rust in KCl solution at 25°C.

Membrane	$t_-$	$t_+$
$\alpha$ -FeOOH	0.66	0.34
$\beta$ -FeOOH	0.84	0.16
$\gamma$ -FeOOH	0.77	0.23
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.52	0.48
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.63	0.37
Commercial anion selective membrane	0.95	0.05
Commercial cation selective membrane	0.06	0.94

Table 2.3 Transport numbers of anion and cation obtained from the membrane potentials of various synthetic rusts with adsorbed oxyanions in KCl solution at 25°C.

Membrane	Adsorbed ion	$t_-$	$t_+$
$\alpha$ -FeOOH	-	0.66	0.34
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.54	0.46
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.38	0.62
	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.37	0.63
$\alpha$ -(Fe <sub>1-x</sub> ,Cr <sub>x</sub> )OOH	-	0.56	0.44
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.47	0.53
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.35	0.65
	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.42	0.58
$\gamma$ -FeOOH	-	0.77	0.23
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.55	0.45
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.37	0.63
$\beta$ -FeOOH	-	0.84	0.16
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.41	0.59

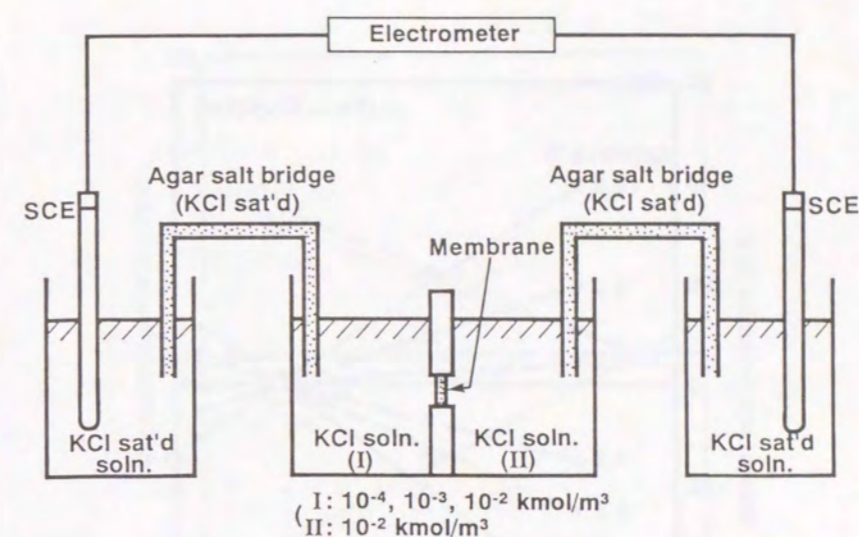


Fig. 2.10 Apparatus for measuring membrane potential.

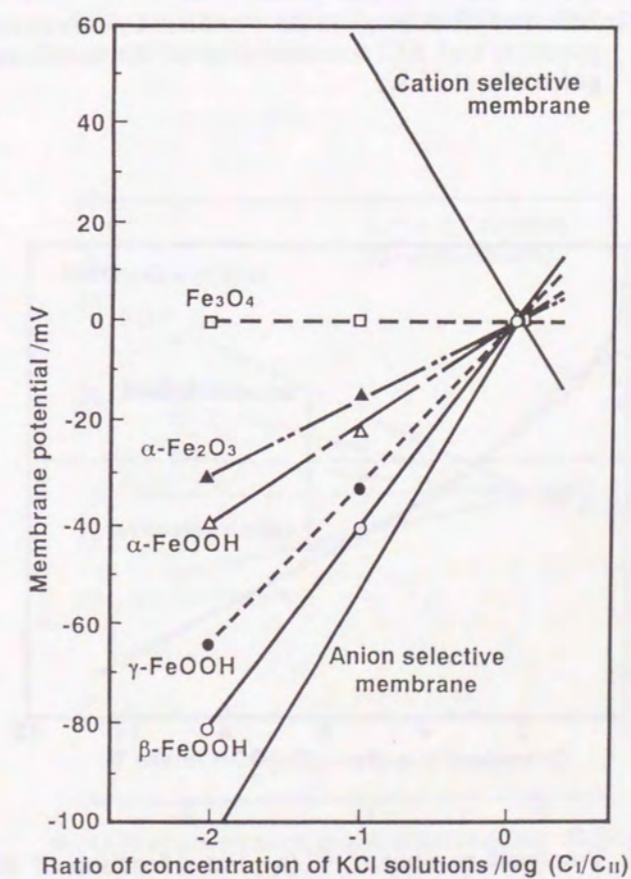


Fig. 2.11 Membrane potentials of various synthetic rusts and commercial ion-selective membranes at 25°C.



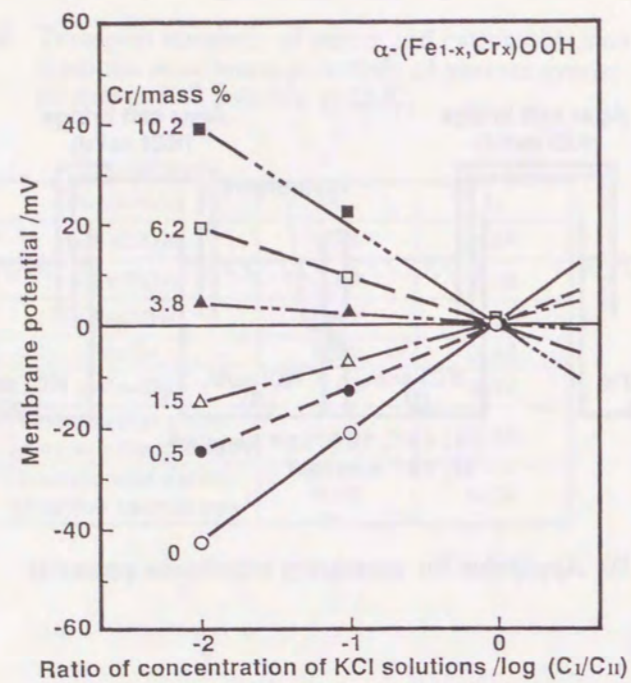


Fig. 2.12 Effect of Cr content in the synthetic Cr-substituted goethites and KCl concentration on the membrane potentials at 25°C.

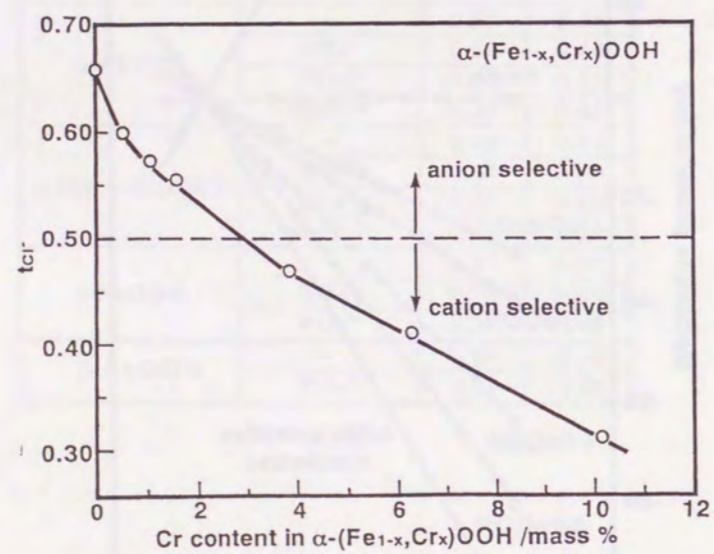


Fig. 2.13 Transport number of  $\text{Cl}^- (t_{\text{Cl}^-})$  as a function of the Cr content in the synthetic Cr-substituted goethite membrane.

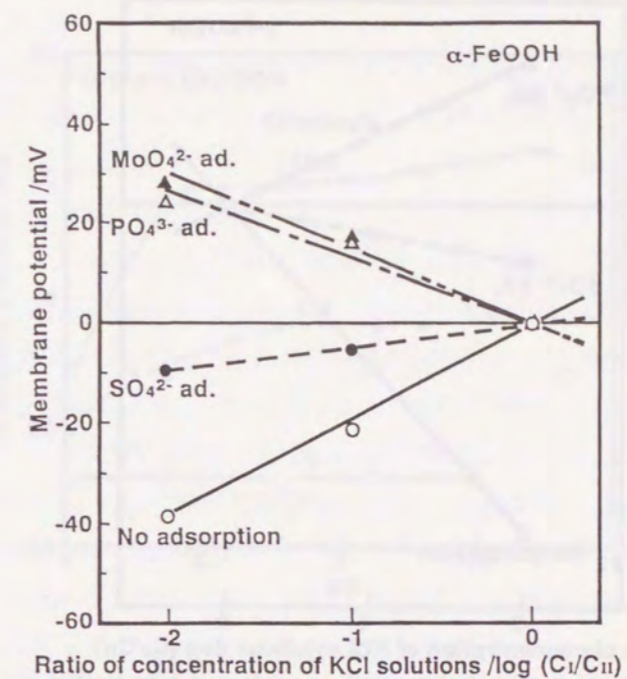


Fig. 2.14 Effect of adsorbed oxyanion and KCl concentration on the membrane potentials on the synthetic goethite at 25°C.

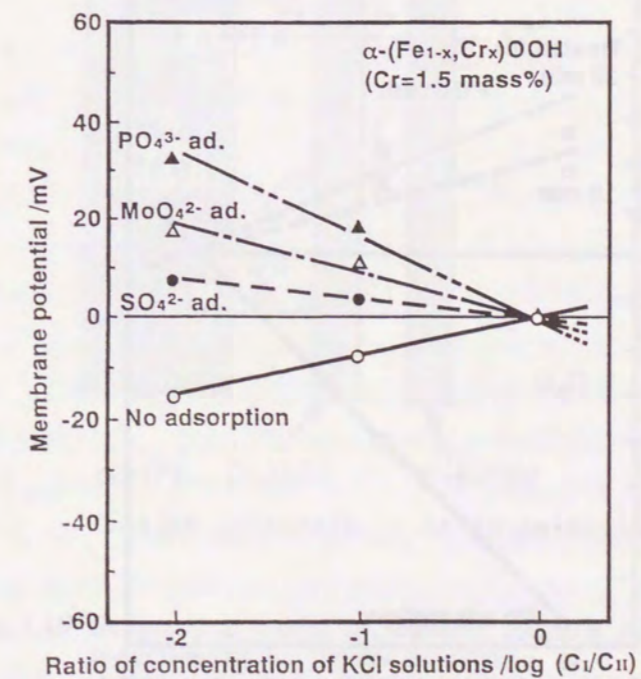


Fig. 2.15 Effect of adsorbed oxyanions and KCl concentration on the membrane potentials of synthetic Cr-substituted goethite (1.5 mass% Cr) at 25°C.



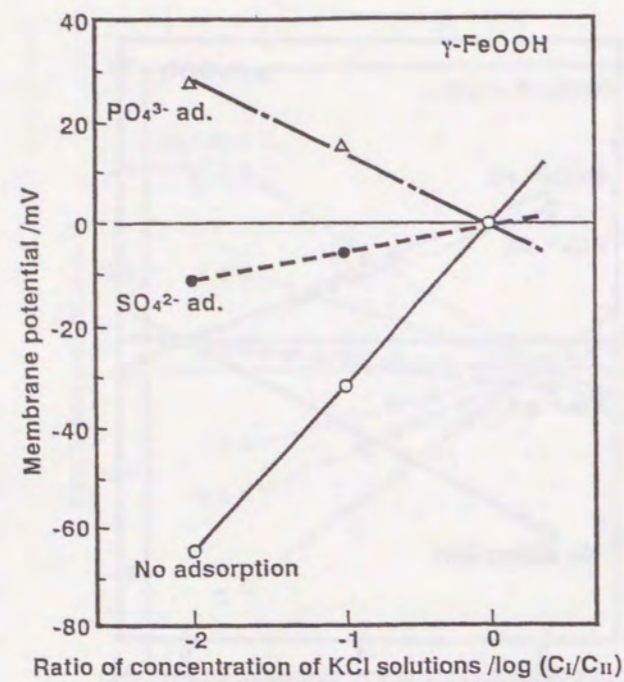


Fig. 2.16 Effect of adsorbed oxyanions and KCl concentration on the membrane potentials of the synthetic  $\gamma$ -FeOOH at 25°C.

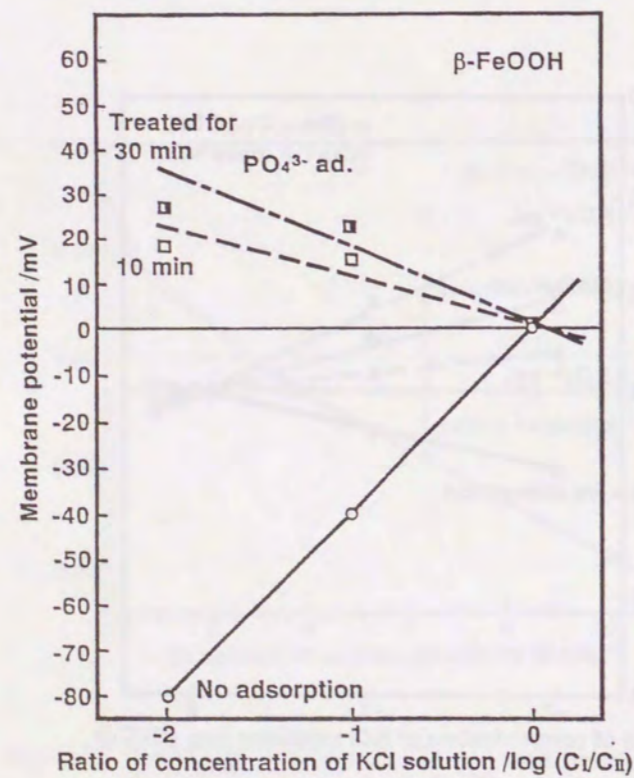


Fig. 2.17 Effect of adsorbed  $\text{PO}_4^{3-}$  ion and KCl concentration on the membrane potentials of the synthetic  $\beta$ -FeOOH at 25°C.

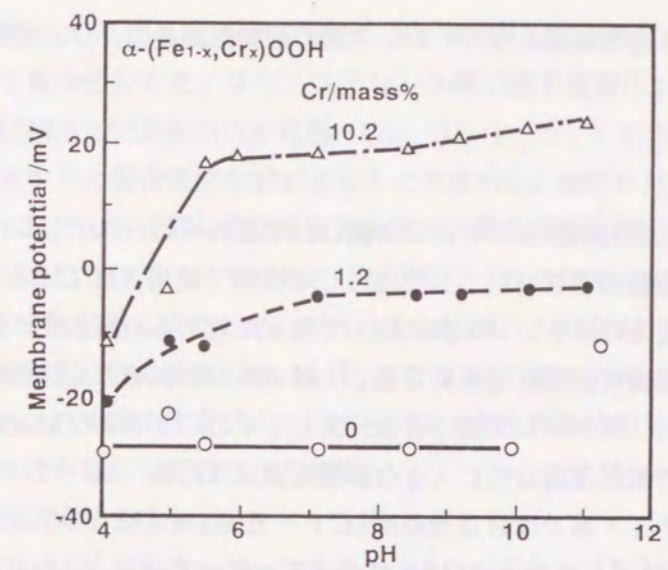


Fig. 2.18 Effect of Cr content in the synthetic Cr-substituted goethites and pH on the membrane potentials between  $10^{-3}$  ( $C_I$ ) and  $10^{-2}$  ( $C_{II}$ ) kmol/m<sup>3</sup> KCl solutions at 25°C.

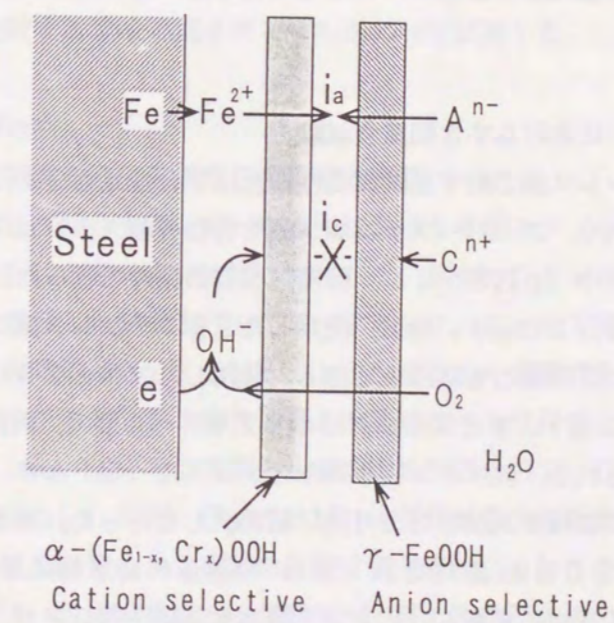


Fig. 2.19 Suppression model of cathodic reaction (oxygen reduction) by the bipolar membrane.

[ Anodic reaction : Possible  
 Cathodic reaction : Impossible  
 $A^{n-}$  : Anion,  $C^{n+}$  : Cation ]



### 3. 1 緒言

近年、高Cr高Mo含有耐海水ステンレス鋼いわゆるスーパーステンレス鋼が、海水配管や発電所の海水冷却復水器管材料として主として欧米で使用されている<sup>1)~11)</sup>。スーパーステンレス鋼は従来のステンレス鋼に比して海水に対する耐海水性に優れ、孔食およびすき間腐食等の局部腐食感受性が極めて低く、純チタンと同等の高信頼性を有する安価材料として採用された。ステンレス鋼の合金元素としてのCrおよびMoは海水のような塩化物水溶液環境での耐局部腐食性に大きな影響を及ぼすため、スーパーステンレス鋼の基本組成はオーステナイト系では20 mass%Cr-6 mass%Mo、フェライト系では25~29 mass%Cr-3.5 mass%Moがベースとなっている。しかしながら、日本国内での使用実績は全くなく、さらに系統的な耐食性の評価も十分ではない。

そこで、本章においては、スーパーステンレス鋼を含めて各種ステンレス鋼の海水における耐局部腐食挙動について、すき間腐食浸漬試験、電気化学的測定および発電プラント復水器による長期実地テストにより検討すると共に、耐局部腐食性に及ぼすCr、NiおよびMo等合金元素の役割について電気化学的に考察を加える<sup>1) 2)</sup>。

### 3. 2 実験方法

#### 3. 2. 1 海水中におけるすき間腐食試験

海水中でのステンレス鋼の耐すき間腐食性に及ぼす合金元素Cr、NiおよびMoの影響を明らかにするべく、スーパーステンレス鋼を含む各種ステンレス鋼18材質のすき間腐食試験を自然海水中(pH8.1)、温度35℃の条件で行った。試験材の種類とその化学組成をTable 3.1に示す。なお、使用した2相ステンレス鋼のオーステナイトとフェライトの相比は、3鋼種ともほぼ1である。使用したマルチクレビス付き腐食試験片をFig. 3.1(a)に示す。すき間形成材はポリアセタール製で、両側で2×2 mm<sup>2</sup>のすき間が40個形成される。純チタン製ボルト・ナットで一定トルク(0.3 kgf·cm)で締め付けた。半年間の浸漬試験中3カ月後に締め直しを行った。海水は和歌山県海南市の海岸から採取し、100 m離れた0.2 m<sup>3</sup>の容量の海水槽に導入した。海水は2×10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/minの割合で更新し、ポンプで海水を試験中攪拌させ、ヒーターにて一定温度に保った。浸漬試験後、すき間腐食の発生個数および最大すき間腐食深さについて観察した。

#### 3. 2. 2 電気化学測定

Fig. 3.1(b)に示す形状のステンレス鋼すき間付き電極を使用して、脱気人工海水(ASTM-D-1141-86準拠、pH8.1)中80℃で、ポテンショスタットを用い電位掃引速度5 mV/minの動電位アノード分極曲線を測定し、各種ステンレス鋼のす

き間腐食発生電位( $V_{crev}$ )を測定した。参照電極には飽和甘こう電極(SCE)を用い、対極はPt板を使用した。また、ステンレス鋼の脱不動態化pH( $pH_d$ )を、すき間腐食発生電位測定と同形状の円板電極(Fig. 3.1(b))を用いて、pHを変化させた脱気人工海水中での腐食電位を測定することで求めた。液のpHは濃塩酸の添加により調整した。各pHで15分間保持後の定常状態での腐食電位を測定した。さらに、脱気下で0V vs. SCEにアノード分極させた状態で15分保持した後の不動態保持電流密度( $i_p$ )のpH依存性を調査した。pHは先と同様、人工海水中に濃塩酸を滴下して、pH5、3および1.5に調整した。 $pH_d$ および $i_p$ の測定をArガス吹込みの脱気条件下で行った理由は、実際のすき間内ではすき間腐食発生時には脱気条件下にあるとみなすことができ、それを想定してのことである。

#### 3. 2. 3 長期実地テスト

復水器管用フェライト系スーパーステンレス29%Cr-4%Mo-2%Ni鋼製およびオーステナイト系スーパーステンレス20%Cr-18%Ni-6%Mo-0.2%Ni鋼製薄肉管の実用耐食性能を調べるべく、和歌山製鉄所自家発23,000 kwプラントの海水冷却復水器に管を装着し、5年間の実地テストを行った。その際の復水器の運転条件をTable 3.2に示す。即設のアルミ黄銅管外面の管支持板部にリング状のアンモニアアタックを受けた空気抽出部に試験管をその防食対策を兼ねて装着した。また、スーパーステンレス鋼管と比較する意味で純チタン管もあわせて試験した。

### 3. 3 結果および考察

#### 3. 3. 1 耐すき間腐食性に及ぼす合金元素の影響

マルチクレビス付き試験片を用いて、海水中における各種ステンレス鋼18種類の材質のすき間腐食試験を行い合金元素の影響を検討した。鋼中のCr+3Mo+10N量ですき間腐食発生個数を整理した結果をFig. 3.2に示す。Cr+3Mo+10N量で整理したのは経験的に孔食電位がCr+3Mo+10N量で良く整理できるからである<sup>2)</sup>。ここで、正確にはオーステナイト系の場合はCr+3Mo+10Nとし、フェライト系の場合はCr+3Moとした。後者では実際上N量は極めて低いので、Cr+3Mo+10Nとしてもほとんど差はない。以後、Cr+3Mo+10N量を耐食性に関するクロム当量と呼ぶことにする。なお、MoおよびNの係数は研究者によりいく分異なっており、Cr+3Mo+13N<sup>12)</sup>、Cr+3Mo+20N<sup>13)</sup>等の報告がある。さて、すき間腐食発生個数の割合はクロム当量の増大と共に減少しており、クロム当量の高い程耐すき間腐食性が向上する。この値が38%以上のステンレス鋼はスーパーステンレス鋼と呼ばれるが、海水中では高い耐すき間腐食性を有することが判る。特にクロム当量が40%以上のフェライト系のスーパーステンレス鋼ではすき間腐食感受性はなくなる。一方、オーステナイト系ではクロム当量が40を超えてもすき間腐食がわずかに発生するものが見られる。このような現象は他の研究者によっても報告されている<sup>10) 11)</sup>。合金元素としてのCrと



Moは、良く知られているようにステンレス鋼の塩化物溶液中での耐食性を向上させる元素である。さらに、この結果からオーステナイト系ステンレス鋼においては、Nも耐食性を高める有効元素であることが判る。Nの効果に関しては、従来からNは $\text{NH}_4^+$ となって溶解し局部アノードのpH低下を抑制するため、耐局部腐食性を高めるとする説<sup>14)</sup>が有力である。また、不動態化被膜とメタルの界面にNが濃縮し、アノード溶解を抑制すると考える説もある<sup>15)</sup>。なお、 $\text{NO}_3^-$ 生成によるインヒビター作用による抑制も考えられるものの、電位的に見て何故電位の低下したアノードで $\text{NO}_3^-$ が生成するのか理由が不明であり説得性に欠ける。さて、Fig. 3. 2に示す結果をすき間腐食に及ぼすマイクロ組織の観点からながめると、フェライト系のすき間腐食の発生個数がオーステナイト系および2相系より少ない傾向にあるといえる。

また、次節で示すように、すき間腐食発生電位もクロム当量( $\text{Cr}+3\text{Mo}+10\text{N}$ 量)に依存することから、クロム当量はステンレス鋼の耐すき間腐食を示す指標とみなして良いであろう。

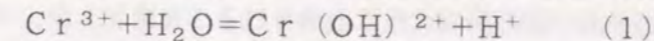
さて、すき間腐食の発生頻度と最大すき間腐食深さを、クロム当量が36~43%の高Cr高Moステンレス鋼に関して、Ni量で整理した結果をFig. 3. 3に示す。明らかに、Ni量が2~4%で耐すき間腐食性が最高となっている。29%Cr-4%Mo-2%Ni鋼のようなNiを数%含むフェライト系スーパーステンレス鋼は海水中でのすき間腐食の発生が全く認められず、著しく耐海水性に優れている。しかし、オーステナイト系のスーパーステンレス鋼はすき間腐食感受性を有するといっても極めてわずかであり、進行速度も著しく低く軽微である。これらのことから、クロム当量が40%近くになると、耐すき間腐食性がオーステナイト系もフェライト系も著しく改善されるが、わずかにフェライト系の方がまさっているといえる。これはマイクロ組織の差というよりもCr量の差によるものと考えられ、後述の $\text{pH}_d$ や不動態保持電流密度と関連させて考察したい。

### 3. 3. 2 電気化学的特性と合金元素

耐すき間腐食性を評価する観点から種々の電気化学測定を行った。まず最初に動電位法によるすき間腐食発生電位( $V_{\text{cor}}'$ )を測定した。Fig. 3. 4にすき間腐食発生電位に及ぼす合金元素の影響を示す。すき間腐食発生電位も孔食電位<sup>2)</sup>と同様クロム当量( $\text{Cr}+3\text{Mo}+10\text{N}$ 量)で整理でき、この値の増大と共にすき間腐食発生電位も貴化し耐すき間腐食性が向上する。このことは先に示したマルチクレビス付き試験片を用いたすき間腐食浸漬試験によるすき間腐食の発生割合とも一致し、これら両者の結果から耐すき間腐食性はクロム当量により決定されるといえる。

さて、すき間腐食の開始は、まずすき間内で溶存酸素がすき間面での酸素還元反応の進行により消費されかつ補給が追いつかないため、酸素が欠乏し脱気状態となりすき間内外ですき間内がアノード、すき間外の自由表面がカソードとなる一種の酸素濃淡電池が形成されることが引き金となる。アノードとなるすき間内では溶液の出入りが制限されるため溶解したメタルイオンが蓄積されると共に、電気的中性条件を満足するべくすき間外から

泳動によって $\text{Cl}^-$ がすき間内に侵入してくる。従って時間の経過と共に $\text{Cl}^-$ およびメタルイオンが濃縮される。Crは溶解して $\text{Cr}^{3+}$ となり次式の水和平衡が進行する。



水和すると $\text{H}^+$ が放出されるため、すき間内のpHが低下する。また、すき間内溶液は時間の経過と共に $\text{Cl}^-$ が高濃度となり、メタル塩化物の高濃度溶液環境となる。高濃度塩化物溶液中では $\text{H}^+$ の活量係数が1より異常に高くなり<sup>16)</sup> pHは著しく低下する<sup>17)</sup>。すき間内溶液のpHがそのステンレス鋼の $\text{pH}_d$ より低下すれば $\text{Cr}-\text{O}$ からなる不動態被膜が酸により破壊され活性溶解し、事実上のすき間腐食が開始する。このようなすき間腐食発生メカニズムを考慮すると、 $\text{pH}_d$ は耐すき間腐食性の1つの重要な評価指標となると考えられる。このような観点から、人工海水中での各種ステンレス鋼の $\text{pH}_d$ を測定し、 $\text{pH}_d$ に及ぼす合金元素の影響を調べた。スーパーステンレスの29%Cr-4%Mo-2%Ni鋼と20%Cr-18%Ni-6%Mo-0.2%N鋼の腐食電位とpHとの関係をFig. 3. 5に示す。不動態から不動態被膜の破壊により活性状態となり腐食電位が低下するpHを $\text{pH}_d$ とすれば、前者では0.7、後者では0.9とそれぞれの $\text{pH}_d$ が求まる。このようにして求めた各種ステンレス鋼の $\text{pH}_d$ と合金元素との関係をFig. 3. 6にまとめて示す。 $\text{pH}_d$ とクロム当量とは直線関係にあり、クロム当量の増大と共に $\text{pH}_d$ も低下し、耐すき間腐食性は $\text{pH}_d$ の低下と共に向上することを示唆している。また、フェライト系の方がオーステナイト系および2相ステンレス鋼よりわずかに $\text{pH}_d$ が低いことを示している。このことは前述のすき間腐食浸漬試験結果およびすき間腐食発生電位の測定結果ともよく一致する。さらに、先のすき間腐食のメカニズムにおいて、すき間内pHが $\text{pH}_d$ 以下に低下し、すき間内の不動態化被膜が破壊された時点ですき間腐食が開始するとした。しかし、すき間内pHが低下する際の時間変化は反応1式からして、溶解により生成する $\text{Cr}^{3+}$ の量に依存する。 $\text{pH}_d$ に達するまではすき間内では不動態が一応保持されているのであるから、ステンレス鋼の溶解速度はその不動態保持電流密度に等しいはずである。従って、 $\text{pH}_d$ 以上のpH域での不動態保持電流密度の大きなステンレス鋼ほど、すき間内pHの低下速度が大となると考えてよい。そこで、クロム当量がほぼ同一のスーパーステンレス鋼のフェライト系29%Cr-4%Mo-2%Ni鋼とオーステナイト系20%Cr-18%Ni-6%Mo-0.2%N鋼について、不動態保持電流密度をpHを変化させて測定した。その結果をFig. 3. 7に示す。pH5においては両者に差がないのに対し、pH3と1.5では前者よりも後者の方がわずかに大となっている。このことはクロム当量のほぼ等しい両鋼において、Cr量が低くNi量の多いオーステナイト系ステンレス鋼の方がすき間内pHの低下がいく分速まることを示唆している。しかし、両鋼ともpHの低下と共に、不動態保持電流密度が増加傾向にあることは一致している。Fig. 3. 2に示したすき間腐食浸漬試験結果においても、同一のクロム当量で比較すればフェライト系よりもオーステナイト系および2相ステンレス鋼の方がすき間腐食感受性が高く、不動態保持電流密度のpH依存性と良く一致している。



### 3. 3. 3 合金元素の作用機構

ステンレス鋼の海水中での耐食性は基本的に耐食性に関するクロム当量 ( $\text{Cr} + 3\text{Mo} + 10\text{N}$ 量) で決定され、この値の高いほど耐海水性は改善されることを示した。さらにクロム当量が40%程度のスーパーステンレス鋼と呼ばれる高Cr高Mo含有鋼は、海水環境で最も問題となるすき間腐食の感受性が極めて低く、数%のNiを含むフェライト系スーパーステンレス鋼では疫役となることが判明した。CrはCr酸化物からなる不動態被膜を海水中で生成しステンレス鋼の耐食性を維持しているものと考えられる。鋼中のCr量の増大と共に表面酸化物被膜中のCr量も増大するため耐海水性はCr添加量と共に向上する。すなわち、Cr量の高い被膜ほどCl<sup>-</sup>によるアタックに強いものと考えられる。

ステンレス鋼中のMoの作用については従来から色々議論されており、Moがいったん溶解して生成する $\text{MoO}_4^{2-}$ のインヒビター作用による説<sup>18)</sup>や表面酸化物被膜中に存在し被膜を強化しているなどの説<sup>19)</sup>がある。 $\text{MoO}_4^{2-}$ を溶液中に添加すればステンレス鋼の孔食、すき間腐食ともに抑制されることからして、インヒビター作用説が有力である。すなわち、 $\text{MoO}_4^{2-}$ が不動態被膜の欠陥部に優先的に吸着し、Cl<sup>-</sup>によるアタックを抑制するものと考えられる。いずれにしても、MoはCr酸化物からなる不動態被膜の強化に何らかの作用をしているのであろう。

次にNiの影響に関しては、前節の検討結果から、フェライト系とオーステナイト系ステンレス鋼の比較において、すき間腐食の感受性はオーステナイト系の方が高く、かつ前者の方が $\text{pH}_d$ も若干低い傾向にあった。 $\text{pH}_d$ が低いということはすき間内溶液のpHが低下し不動態被膜が破壊されすき間腐食が開始するまでの過程において、より長く不動態が維持されることを意味している。また、フェライト系29%Cr-4%Mo-2%Ni鋼とオーステナイト系20%Cr-18%Ni-6%Mo-0.2%N鋼において前者の方が弱酸性域において不動態保持電流密度がわずかに低かった。このことはすき間内において、pHの低下がフェライト系ステンレス鋼の方がオーステナイト系ステンレス鋼より、わずかでも遅れることにつながり、その分すき間腐食の発生を抑制する方向に作用する。オーステナイト系ステンレス鋼は同一クロム当量のフェライト系ステンレス鋼と比較して、 $\text{pH}_d$ が若干高いためすき間でフェライト系よりpHが少し高いところで被膜の破壊によりすき間腐食が発生するのと、さらに不動態保持密度もわずかに高いため $\text{pH}_d$ にまで低下するのが速まるという2つの理由で、オーステナイト系の方がフェライト系ステンレス鋼よりも若干耐すき間腐食性に劣るものと考えられる。このプロセスにおけるNi量の影響は次のように考えられる。不動態被膜が生成する過程でFe、Cr、Niはいったん海水中に $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、および $\text{Ni}^{2+}$ のようなイオンとなって溶解するが、Cr水酸化物の溶解度積が最も小さく表面に沈殿析出しCr酸化物からなる不動態被膜を生成しやすいのに対し、FeおよびNiの水酸化物はCr水酸化物よりも溶解度積が大きいため、バルク溶液側に拡散しやすいと考えられる。実際、それぞれの溶解度積は $[\text{Cr}^{3+}] \cdot$

$[\text{OH}^-]^3 = 7.0 \times 10^{-31}$ 、 $[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 8.0 \times 10^{-16}$ および $[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 2.0 \times 10^{-15}$ であり<sup>20)</sup>、Cr水酸化物の溶解度積が最も小さい。例えば海水のpHを8とすると、その際にイオンとして存在できるのは $[\text{Cr}^{3+}] = 7 \times 10^{-13} \text{ g ion/l}$ 、 $[\text{Fe}^{2+}] = 8 \times 10^{-4} \text{ g ion/l}$ および $[\text{Ni}^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ g ion/l}$ となり、 $\text{Fe}^{2+}$ および $\text{Ni}^{2+}$ と比較して溶液中に存在できる $\text{Cr}^{3+}$ 濃度は極めて低く、実際上ほとんどの $\text{Cr}^{3+}$ は $\text{Cr}(\text{OH})_3$ として沈殿し、Cr酸化物被膜の形成に寄与することになる。残りの $\text{Fe}^{2+}$ および $\text{Ni}^{2+}$ については両方で可溶イオン濃度はそれほど差がない。しかし、 $\text{Fe}^{2+}$ は安定ではなく海水中に溶存している $\text{O}_2$ により容易に酸化され $\text{Fe}^{3+}$ となる。その溶解度積は $[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 6.0 \times 10^{-38}$ であり<sup>20)</sup>、 $\text{pH} = 8$ とすれば可溶 $\text{Fe}^{3+}$ 濃度は $6 \times 10^{-20} \text{ g ion/l}$ となりほとんど沈殿してしまう。 $\text{Ni}^{2+}$ は最も水酸化物として沈殿しにくく、Cr量の等しいステンレス鋼ではNi量の多少によらず表面に生成する被膜はほとんど影響しないはずである。実際に、先のFig.3-4に示したように、すき間腐食の発生電位にはNi量の影響は全く見られなかった。これらのことを考慮すると、すき間腐食の発生段階においては、Niの影響はないものといえる。

さらに、フェライト系スーパーステンレス鋼の方がオーステナイト系スーパーステンレス鋼と比較して一般にCr含有量が高いことも原因しているのではないかと考えられるが、本研究においては詳細は明らかにできなかった。

### 3. 3. 4 実発電プラント復水器による耐久性評価

以上の述べた各種腐食試験結果から、ステンレス鋼の耐海水性は基本的にクロム当量によって決定されることが明らかとなった。クロム当量は耐海水性ステンレス鋼の材料設計に有用な指針を与える。これらの結果を基に、実機復水器において、クロム当量が40%を超える2種類のスーパーステンレス鋼管の5年にわたる長期実地テストを行った。その結果はTable 3. 3に示すように、フェライト系29%Cr-4%Mo-2%Ni鋼管およびオーステナイト系20%Cr-18%Ni-6%Mo-0.2%N鋼管とも何ら損傷もなく純チタン管<sup>21)</sup>と同等の耐食性を有することが判明した。これらのことは、スーパーステンレス鋼管が、空気抽出部においてアンモニアアタックを受けるアルミ黄銅管の代替復水器管材料として、優れた耐久性を有することを実証するものといえる。

### 3. 4 結言

本章では、海水中でのステンレス鋼の耐局部腐食性に及ぼすCr、Ni、Mo等合金元素の影響および高Cr高Moスーパーステンレス鋼の耐久性について検討し、以下の結果を得た。

1) ステンレス鋼の耐すき間腐食性は耐孔食性と同様、耐食性に関するクロム当量 ( $\text{Cr} + 3\text{Mo} + 10\text{N}$ 量) に依存し、この値の高いほど耐すき間腐食性は向上する。クロム当量は耐海水性材料開発に有用な指標となる。



- 2) クロム当量が38%以上のスーパーステンレス鋼は高耐すき間腐食性を有し、数mass%のNiを含むフェライト系スーパーステンレス鋼(29%Cr-4%Mo-2%Ni鋼)ではすき間腐食の感受性はなくなる。
- 3) 一般的に、同一クロム当量であれば、フェライト系ステンレス鋼の方がオーステナイト系ステンレス鋼よりわずかに耐すき間腐食性は良好である。これは、フェライト系ステンレス鋼の方が少し $pH_d$ および不働態保持電流密度が低いためである。
- 4) 海水のような $O_2$ -Cl<sup>-</sup>水溶液環境下におけるステンレス鋼の耐食性はほぼCrとMo量で決定され、オーステナイト系ではN添加も有効である。Crは酸化物被膜を形成することで耐食性を高め、Moは被膜の強化に寄与しているものと考えられる。
- 5) 実機発電プラント復水器を用いた長期実地テストにおいて、フェライト系スーパーステンレス29%Cr-4%Mo-2%Ni鋼管は純チタン管と同等の優れた耐食性を示した。

#### 参考文献

- 1) H.Miyuki, K.Ohta and N.Yano: "Evalmat 89", ISIJ, Kobe, Japan, p.325(1989).
- 2) N.Haruki, T.Kimura, M.Kuroda, H.Miyuki and T.Kudo: *Proceedings of International Conference on Stainless Steels*, ISIJ, Chiba, Japan, p.1175 (1991).
- 3) I.A.Franson, G.E.Moller and H.E.Deverell: *Corrosion*/88, Paper No.314, NACE, St.Louis, 1988.
- 4) C.W.Kovach and J.C.Thackray: *International Colloquium, "Choice of Material for Condenser Tubes and Plates"*, Avinion, France, 1982.
- 5) H.P.Hack: *Corrosion*/82, Paper No.65, NACE, Houston, 1982.
- 6) 渡辺英暉: 火力原子力発電, 35, 167 (1984).
- 7) 木村泰二, 黒田 稔, 春木仁朗, 幸 英昭, 工藤越夫: 火力原子力発電, 42, 1748 (1991).
- 8) 西 道夫: 配管技術, 30, 62 (1988).
- 9) 幸 英昭: "コロージョントゥデイ", 腐食防食協会編, p.194 (1991).
- 10) A.P.Bond and H.J.Dundas: *Corrosion*/84, Paper No.26, New Orleans, 1984.
- 11) A.P.Bond: *Corrosion*
- 12) /85, Paper No.206, Boston, 1985.
- 13) N.Suutala and M.Kurkela: "Stainless Steels '84", Goteburg, Sweden, p.240 (1984).
- 14) J.Charles, P.Soullignac, J.P.Audouard and D.Catelin: "Stainless Steels '87", York, U.K., p.259 (1987).
- 15) K.Osozawa, N.Okato, Y.Fukase and K.Yokota: *Bosyoku Gijyutu*, 24, 1 (1975).
- 16) Y.C.Lu, R.Bandy, C.R.Clayton and R.C.Newman: *J.Electrochem. Soc.* 130, 1774 (1983).
- 17) 高橋正雄: 防食技術, 23, 625 (1974).
- 18) J.Mankowski and Z.Szklarska-Smialowska: *Corrosion Science*, 15, 493 (1975).
- 19) K.Sugimoto and Y.Sawada: *Corrosion*, 32, 347 (1976).
- 20) J.N.Wanklyn: *Corrosion Science*, 21, 211 (1981).
- 21) H.Freiser and Q.Fernando: "イオン平衡", 藤永太一郎, 関戸栄一共訳, 化学同人, p.250 (1970).
- 22) チタニウム協会技術委員会耐食性分科会: チタニウム、ジルコニウム, 35, 223 (1987).



Table 3.1 Chemical compositions of materials tested (mass%),

	Material	Principal elements					Cr + 3Mo + 10N
		Cr	Ni	Mo	N	Others	
γ	316L	16.2	13.7	2.1			22.5
	825	20.8	42.0	3.2		Cu-Ti	30.4
	A	20.1	25.4	4.6		Cu	33.9
	B	22.1	25.0	5.0			37.1
	254*	19.8	18.6	6.4	0.2	Cu	41.0
	C*	22.0	25.2	6.0	0.2	Cu	42.0
	D*	24.9	48.6	5.9		Cu-Ti	42.6
α	625	21.5	63.1	8.8		Nb-Ti	47.9
	444	19.2	0.4	2.2		Nb	25.8
	XM27	25.6	0.3	1.0		Nb	28.6
	25-3-3	25.4	3.0	3.1		Ti	34.7
	447J1	29.7	0.2	2.3			36.6
	26-4-4*	26.0	4.0	4.1		Ti	38.3
	29-4*	28.3	0.2	4.1		Ti	40.6
	29-4-2*	28.4	2.6	4.2			41.0
α + γ	18	18.0	4.7	2.6	0.08		26.6
	22	22.7	5.4	3.0	0.15		33.2
	329J2L	25.2	7.1	3.0	0.14	Cu-W	35.6

\* Super stainless steel

Table 3.2 Field test conditions of super stainless steels as condenser tubes at a power plant of 23000kW.

Item	Condition	
Test condition	Tube plate	Naval brass
	Tube	Aluminium brass (22.2φ x 1.24 <sup>t</sup> x 6100 <sup>l</sup> , 4300 pieces)
	Cathodic protection	Zn anode placed at water box
	Steam	35°C, 40mmHg.ab.
	Sea water	Flow velocity: 2m/sec Chemical injection { Fe <sup>2+</sup> : 0.7ppm, 1h/day NaClO: 13ppm, 6h/day
	Test duration	21 months
	Test tube	29Cr-4Mo-2Ni <sup>1)</sup>
20Cr-18Ni-6Mo-0.2N <sup>2)</sup>		22.2φ x 1.2 <sup>t</sup> x 6100 <sup>l</sup> , 75 pieces
Pure titanium <sup>1)</sup>		22.2φ x 0.7 <sup>t</sup> x 6100 <sup>l</sup> , 28 pieces

- 1) TIG welded tube  
2) Seamless tube

Table 3.3 Field test results of super stainless steels at a condenser cooled with seawater for 21 months.

Tube material	Corrosion (Tubes pulled out)	Eddy current inspection (Non-destructive)
29Cr-4Mo-2Ni	0/2	0/130
20Cr-18Ni-6Mo-0.2N	0/2	0/75
Pure titanium	0/2	0/28

a/b { a: Number of tubes in which localized corrosion was observed.  
b: Total number of tested tubes.

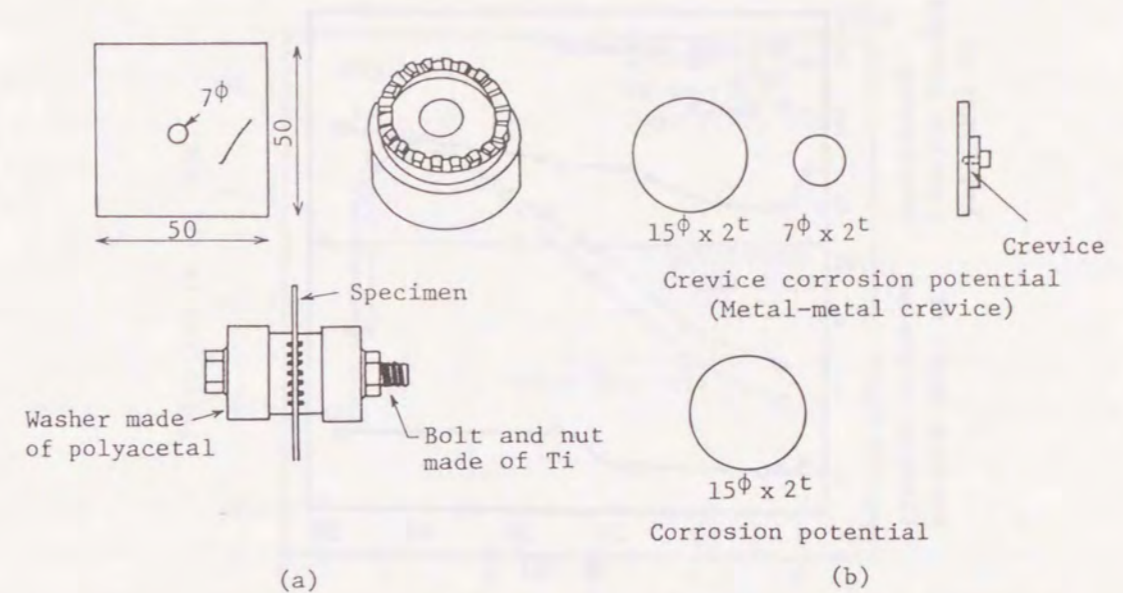


Fig. 3.1 Test specimens for (a) immersion test and (b) electrochemical measurements for crevice corrosion potential and corrosion potential. (specimen size: mm unit)

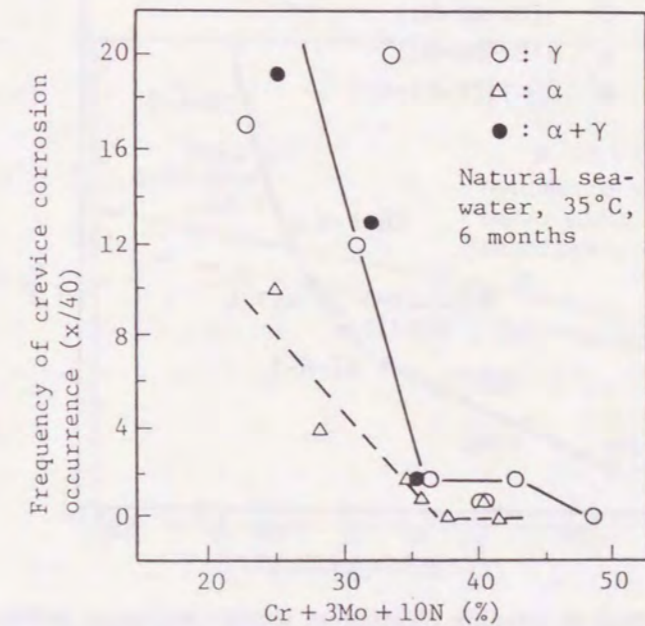


Fig. 3.2 Effect of alloying elements on crevice corrosion resistance.



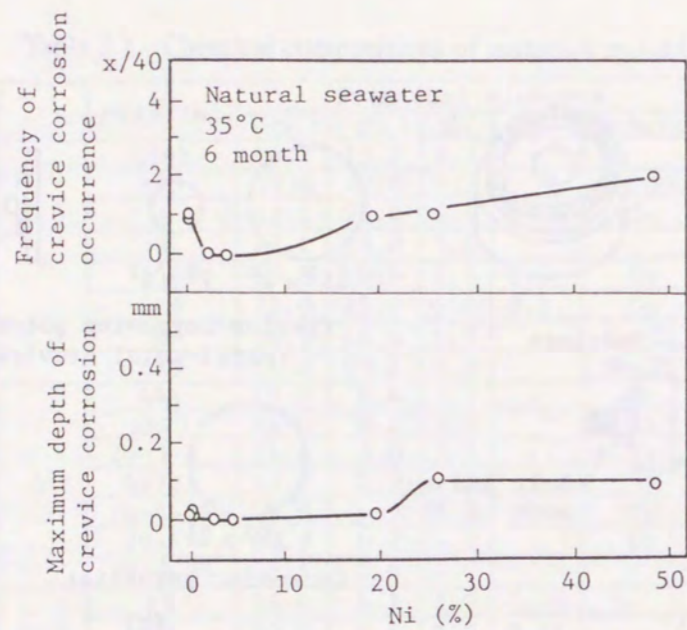


Fig. 3.3 Effect of nickel content on crevice corrosion resistance. (Cr + 3Mo + 10N = 36~43%)

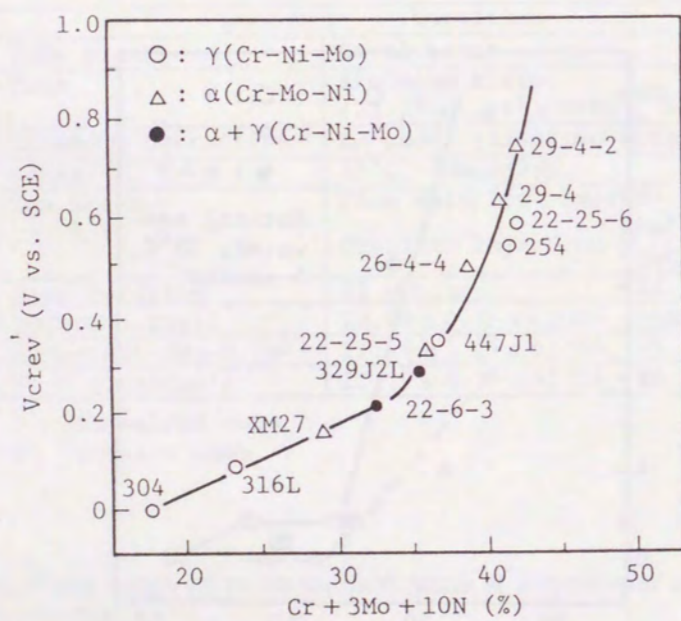


Fig. 3.4 Effect of alloying element on crevice corrosion potential ( $V_{crev}$ ) of various stainless steels. (Deaerated synthetic seawater, 80°C, 5mV/min)

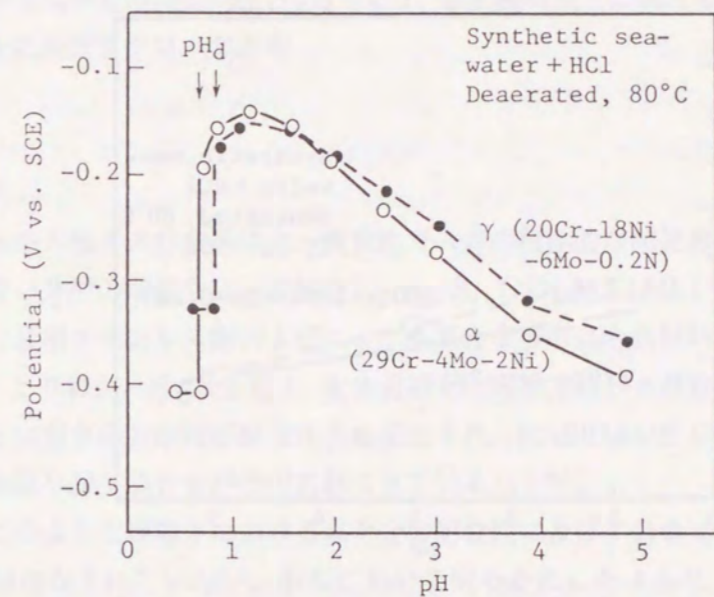


Fig. 3.5 Relationship between corrosion potential and pH (Cr + 3Mo + 10N = 41 mass %).

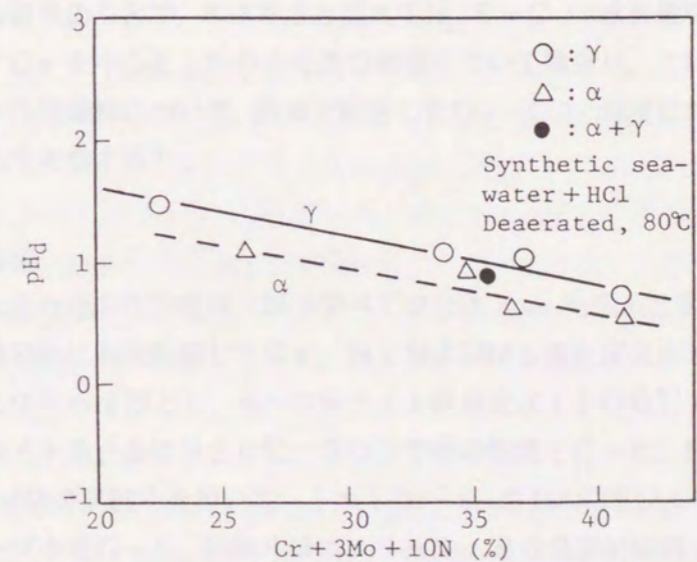


Fig. 3.6 Effect of alloying element on depassivation pH ( $pH_d$ ).



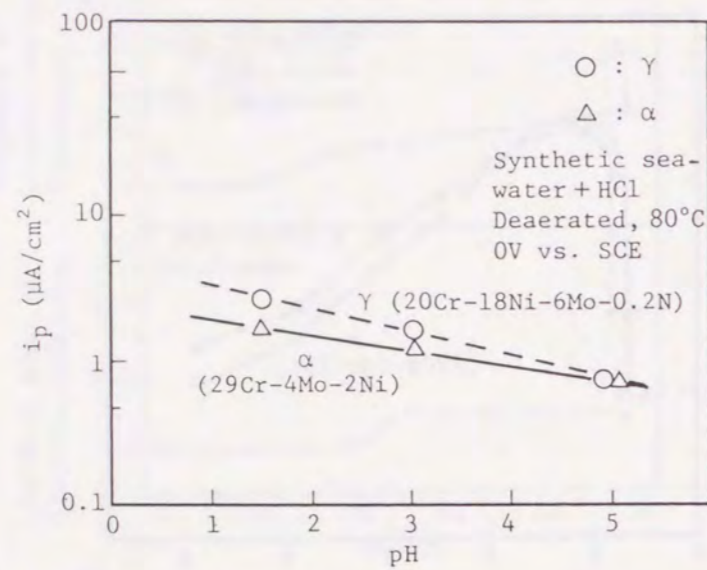


Fig. 3.7 Relationship between passive current density ( $i_p$ ) at 0 V vs. SCE and pH ( $\text{Cr} + 3\text{Mo} + 10\text{N} = 41.0 \text{ mass}\%$ ).

#### 第4章 油井用高合金の高温高圧 $\text{H}_2\text{S}-\text{Cl}^-$ 水溶液環境下における耐全面腐食性向上に及ぼすクロムの影響

##### 4.1 緒言

近年、石油や天然ガス井の深井化、腐食性ガス井の積極的な開発および2次、3次回収の活発化に伴い井戸の環境も益々苛酷化し、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$ および $\text{Cl}^-$ を含むようになり、13Cr鋼、2相ステンレス鋼およびニッケル基合金等の高合金材料が使用されるようになってきた。とりわけ、 $\text{H}_2\text{S}$ と $\text{Cl}^-$ を多量に含む環境ではFe基合金では腐食速度が大きく、高Ni含有合金の使用が耐食性上必須とされ、HASELLOY C-276やAlloy 825のような既存Ni基合金が使用されてきている<sup>1)~8)</sup>。

しかし、このような環境下における高合金の耐食性に及ぼす合金元素の効果についての系統的な検討はなされていない。前章において明らかにしたように、海水に代表される $\text{O}_2-\text{Cl}^-$ 環境下におけるステンレス鋼の耐食性は鋼中のCrおよびMo量ではほぼ決定され、Niの影響はわずかであった。しかし、本章で取り扱う $\text{H}_2\text{S}-\text{Cl}^-$ 環境においてはNiの影響が大きいことが指摘されている<sup>1)</sup>。このように塩化物溶液環境においても、 $\text{H}_2\text{S}$ の有無によって合金元素の影響が大きく異なるものの、その原因については十分に解明されているとはいえない。

以上のような背景のもとで、本章では高温高圧 $\text{H}_2\text{S}-\text{Cl}^-$ 水溶液環境における耐全面腐食性に及ぼすCrを中心とした合金元素の影響について検討し、これらの元素の耐全面腐食性に及ぼす作用機構について、前章で検討した $\text{O}_2-\text{Cl}^-$ 環境におけるステンレス鋼の場合と比較して考察する<sup>9)</sup>。

##### 4.2 実験方法

実験に供した高合金の化学組成（以下すべて成分はmass%表示とする）をTable 4.1に示す。実験室的に真空溶製したCr、NiおよびMo量を変化させた合金であり、鍛伸後、熱延により7mm厚とし、オーステナイト系合金は1100°Cで30分水冷の固溶化処理、フェライト系合金は950°C、30分空冷の焼鈍を行った。腐食試験は15×30×3mm<sup>3</sup>の寸法の試験片を用いて、1×10<sup>-3</sup>m<sup>3</sup>のHASELLOY C-276製内張りオートクレーブ中で行った。試験片はエメリーNo. 600番研磨紙で湿式研磨し、水洗後アセトンにて脱脂した。試験片はオートクレーブ中にセットし、試験溶液を注入し、密閉した。その後窒素ガスを吹き込み脱酸素させ、 $\text{H}_2\text{S}$ ガスにてパージし、所定圧まで加圧した。浸漬試験は336h行い、その間溶液は回転翼にて攪拌した。試験後、試験片は沸騰アルカリ $\text{KMnO}_4$ 溶液にて脱スケールした後重量測定し、試験前後の腐食重量減から腐食速度を求めた。

また、表面に生成する腐食被膜の抵抗性を明らかにする意味から、材料の孔食電位をFig.



4. 1に示す電気化学測定用オートクレーブを用いて測定した。この装置は圧力平衡型のオートクレーブで参照電極には飽和KClのAg/AgCl電極を用い、その平衡電位は $-0.045\text{ V vs. SCE}$  ( $25^\circ\text{C}$ )である。下部の参照電極室は常温で、圧力は上部の試験室と同一に保たれている。試験電極は直径15 mm、厚さ2 mmの円板状電極であり、試験片ホルダーにセットされる。対極にはPt板を使用した。アノード分極曲線はポテンシオスタットを用いて、電位掃引速度 $20\text{ mV/min}$ の動電位法により求めた。

さらに、生成した被膜性状を明らかにするべく表面分析をSIMS (2次イオン質量分光分析)により実施した。被膜の深さ方向のCr, Ni, MoおよびFeの定量分析を行った。なお、Sについては質量数32で検出されるイオン強度には $^{32}\text{S}^-$ と $^{32}\text{O}_2^-$ の両者が重なるため両者の分離は不可能であること、また他の金属元素とは異なる陰イオン検出であることから、 $^{16}\text{O}^-$  2次イオン強度を基準として求めた $^{32}\text{S}^-$ の強度 $[I(^{32}\text{S}^- + ^{32}\text{O}_2^-) / I(^{16}\text{O}^-)]$ を定性的に図示した。さらに、 $^{16}\text{O}^+$ についてもその定量分析法は確立していないので、検出イオン強度として1次イオン照射時間と対応させてそのまま図示した<sup>10)</sup>。

#### 4. 3 実験結果

##### 4. 3. 1 全面腐食

高温 $\text{H}_2\text{S}-\text{Cl}^-$ 水溶液環境における高合金材料の全面腐食に及ぼすCr, NiおよびMo量の影響について検討した。10 atm  $\text{H}_2\text{S}$ を含む20%NaCl+5% $\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液中 $200^\circ\text{C}$ および $300^\circ\text{C}$ において336 hの浸漬試験を行った。40%Ni-3.5%Mo合金の腐食速度に及ぼすCr量の影響をFig. 4. 2に示す。腐食速度はCr量の増大と共に減少し、特にこの傾向は $300^\circ\text{C}$ において著しく、Cr量が15 mass%から25 mass%への増加により腐食速度は1/100に低下した。このことは、より高温ほどCrが耐食性保持に必要な元素であることを示唆するものである。次に、15%Cr-3.5%Moと25%Cr-3.5%Mo合金の耐食性に及ぼすNi量の影響をFig. 4. 3に示す。Ni量が20 mass%以上になると顕著に腐食速度が減少しており、従来からのNiを含めフェライト系ステンレス鋼は $\text{H}_2\text{S}-\text{Cl}^-$ 高温水環境下で全面腐食が著しいとの指摘<sup>1)</sup>とよく一致を示している。しかし、20 mass%をこえるNiの添加はさほど耐食性の向上には影響していない。以上のように、 $\text{H}_2\text{S}$ 含有環境下ではNiは耐食性を高めるための有効な基本元素の1つであるといえる。さらに、腐食速度に及ぼすMo量の影響について検討した結果をFig. 4. 4に示す。Mo含有量の増大と共に耐食性は向上し、3.0 mass%以上では高耐食性を有する。この結果から、MoもCrおよびNiと同様に $\text{H}_2\text{S}-\text{Cl}^-$ 環境下における高合金材料の耐食性を保つための基本有効元素であることが明らかとなった。

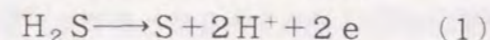
また、Ni量20 mass%以上の材料の腐食速度を耐食性に関するCr当量(Cr+Mo量)で整理した結果をFig. 4. 5に示す。明らかに、腐食速度とCr+Mo量とは

良好な相関性を示す。 $200^\circ\text{C}$ および $300^\circ\text{C}$ のいずれにおいても、腐食量のCr+Mo量依存性は2つの領域に分けることが出来、 $200^\circ\text{C}$ ではCr+Mo量が20 mass%以下、 $300^\circ\text{C}$ では25 mass%以下で耐食性が極度に劣化することが判る。

次に、耐食性に及ぼす温度の影響について調べた。15%Cr-40%Ni-3.5%Moおよび25%Cr-40%Ni-3.5%Mo合金についての結果をFig. 4. 6に示す。温度上昇につれ腐食速度は増大している。さらに腐食速度を温度の逆数で再プロットすると、両者の間には良い直接関係が認められ、活性化エネルギーとして15%Cr-40%Ni-3.5%Mo合金では14.1 kcal/mol (59.6 kJ/mol)、25%Cr-40%Ni-3.5%Mo合金では16.9 kcal/mol (197.0 kJ/mol)が得られた。この値は腐食の律速段階は化学種の拡散ではなく金属/溶液界面の反応律速であることを示唆している。

##### 4. 3. 2 孔食

孔食電位に及ぼすCr, Ni, およびMo量の影響について検討した。アノード分極曲線は0.5% $\text{CH}_3\text{COOH}$ を含む5%NaCl溶液中0.1 atm  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $200^\circ\text{C}$ 環境下で測定した。Fig. 4. 7に25%Cr-40%Ni-3.5%Mo合金と合わせてPt電極のアノード分極曲線を示す。 $-0.2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ においてPt電極のアノード電流は極度に増大しているが、Ptの腐食は観察されなかった。それに加えて、X線回析によりSと同定された黄色物質の生成が分極曲線測定後の表面に認められた。これらのことから、 $-0.2\text{ V}$ におけるアノード電流の増加は下記の $\text{H}_2\text{S}$ からSへの酸化反応であると見なすことができる。



他方、25%Cr-40%Ni-3.5%Mo合金は $-0.4 \sim -0.2\text{ V}$ の電位域で不動態域にある。 $-0.2\text{ V}$ での急激なアノード電流密度の増大(A点)はPt電極の場合と同様反応(1)式の進行によるものであり、 $-0.1\text{ V}$ での増大(B点)は孔食発生に基づくものである。従って、孔食電位は $-0.1\text{ V vs. Ag/AgCl}$ である。このようにして得られた孔食電位に及ぼすCr, NiおよびMo量の影響をFig. 4. 8~Fig. 4. 10に示す。CrおよびNi量が20 mass%以下でかつMo量も3 mass%以下の場合、孔食電位は $-0.2\text{ V}$ より卑である。しかし、Cr, NiおよびMo量の増大と共に孔食電位は貴化する。この様子はこれらの結果をまとめた次のFig. 4. 11でも明らかである。これらの結果から、Cr, NiおよびMoとも高温 $\text{H}_2\text{S}-\text{Cl}^-$ 水溶液環境下において耐孔食性向上に必要な基本元素といえる。特に前章で述べたように、 $\text{O}_2-\text{Cl}^-$ 環境ではCrとMoが基本元素であったのに対し、 $\text{H}_2\text{S}-\text{Cl}^-$ 環境下ではさらにNiも必須元素である。耐孔食性も耐全面腐食性と同様にCr+Mo量で整理できる。その結果をFig. 4. 12に示す。Cr+Mo量と孔食電位とは直線関係を有し、Cr+Mo量の増大につれ孔食電位も貴化する。ただし、Ni量が20 mass%以下でかつMo量も3 mass%以下の合金についてはこの直線関係から逸脱しており、耐孔食性が劣る。



従って表面に生成した被膜が耐食性を有するにはNi量20 mass%以上、Mo量3.0 mass%以上が必要といえる。このように、耐孔食性の観点からも耐全面腐食性の場合と同様、Cr、NiおよびMoが耐食性を維持するための必須基本元素であることが明らかとなった。なお、前章で述べたように海水環境下ではステンレス鋼の耐局部腐食性はクロム当量(Cr+3Mo+10Ni量)に依存した。これと比較して高温H<sub>2</sub>S-C1<sup>-</sup>環境下ではCr+Mo量で決定され、Crと比較したMoの寄与が小さいといえる。

#### 4. 3. 3 表面生成被膜性状

H<sub>2</sub>S-C1<sup>-</sup>環境での高合金の腐食挙動を表面に生成する被膜との関連で考察するべく、Cr、NiおよびMo量を変化させた高合金群を対象に表面生成被膜性状を系統的に調べた。20%NaCl、10 atm H<sub>2</sub>Sの条件下で200℃で48 h浸漬させた試験片に関し、その表面を深さ方向にSIMSにより元素分析した。Fig. 4. 13に典型例として40%Ni-3.5%Mo一定でCr量を15、20、25 mass%と変化させた材料のSIMS分析結果を示す。表面被膜はCr量に大きく依存していることが明らかである。すなわち、15 mass%Cr含有合金では内層Cr-O (Cr酸化物) / 外層Ni-S (Ni硫化物) からなる2層構造被膜であるが、20 mass%Cr合金では外層Ni-Sは非常に薄くなり、25 mass%Cr合金では実質的にCr-O単層被膜となっている。このように、外層Ni-Sの厚さは含有量と共に薄くなり、25 mass%Cr合金では外層Ni-Sはほぼ消失する。表面被膜厚に及ぼすCrおよびMo量の影響をFig. 4. 14に示す。被膜厚はCrおよびMo量の増大と共に減少し、Cr量が25 mass%以上ではほぼ一定値となる。このことは先にFig. 4. 2とFig. 4. 4に示した全面腐食速度の結果と一致し、全面腐食速度は表面被膜の薄い合金ほど低下することが判る。25%Cr-40%Ni-3.5%Mo合金は高耐食性を示しかつ被膜はCr-O単層被膜であるのに対し、Ni量の多い25%Cr-60%Ni-3.5%Mo合金は外層Ni-Cr-S内層Cr-Oからなる2層被膜を呈し、耐食性も良好である。また、Moは表面被膜構造には影響せず、CrとNiとが被膜構造を決定することが判る。

#### 4. 4 考察

##### 4. 4. 1 表面被膜と耐食性

以上述べてきたように、Cr、NiおよびMoは高温H<sub>2</sub>S-C1<sup>-</sup>水溶液環境下における高合金の耐食性を維持するための基本元素であった。特にNi量は耐食性に大きく影響し、本環境で耐全面腐食性を向上せしめるには20 mass%以上の添加が必須であることが判った。実際、近年Ni基合金のHASELLOY C-276が厳しいサワー油井環境で使用されている。以下、この環境下での高合金の腐食挙動に関し、その表面被膜との関係で合金元素Cr、NiおよびMoの作用機構について考察する。

Fig. 4. 15に表面被膜構造と耐食性に及ぼすCrおよびNi量の影響を示した。被膜構造はCr量とNi量との比(Cr/Ni)に依存しており、Cr/Niが0.6以上で

はCr-O単層被膜構造を呈し、0.6以下では外層Ni-S内層Cr-Oの2層被膜構造をとっている。しかし、耐食性は被膜構造には依存せず、合金成分によって決定されCr量25 mass%でNi量が20 mass%以上であれば良好な耐食性を示す。2層構造をとらなくとも25Cr-40Ni-3.5Mo合金のようにCr-O単層被膜でも高耐食性を示すことから、高温H<sub>2</sub>S-C1<sup>-</sup>水溶液環境下においても、基本的に耐食性は海水のようなO<sub>2</sub>-C1<sup>-</sup>環境と同様Cr-O被膜で維持されていることが示唆される。Cr-O被膜は一種の不動態被膜として作用するものと見なすことができる。

Fig. 4. 16は表面被膜厚さに及ぼす溶液中Cl<sup>-</sup>濃度の影響を示す。単層被膜構造を呈する合金の被膜厚はNaCl濃度が1 mass%以上になると急激に厚さを増す一方で、NaCl濃度が1 mass%未満では被膜は極めて薄い。他方、2層被膜構造を有する合金では、内層Cr-O被膜の厚さはほとんどNaCl濃度に依存しない。このことは外層Ni-SはCl<sup>-</sup>の透過を抑制する作用を有することを示唆する。

##### 4. 4. 2 合金元素の作用機構

以上のように、高温H<sub>2</sub>S-C1<sup>-</sup>水溶液環境においてCr、NiおよびMoは耐食性維持に必要な基本元素であることが判明した。さらに、これらの元素の作用を考察するべく純クロム、純ニッケルおよび純モリブデンのアノード分極特性について検討した。純クロムとモリブデンのアノード分極挙動をFig. 4. 17に示す。純クロムは脱気塩化物水溶液中では不動態を維持しており、Cr-O被膜が表面に生成しているものと考えられる。さらに、H<sub>2</sub>S-C1<sup>-</sup>水溶液中においても、純クロムは不動態を維持しており、腐食電位近傍で見られるその不動態保持電流密度は脱気塩化物溶液中での値とほぼ同一である。-0.2 V vs. Ag/AgClでの電流密度の増大は、先にPt電極のところで示したようにH<sub>2</sub>SからSへの酸化反応の進行によるものである。これらの結果は、純クロムが中性塩化物溶液中(O<sub>2</sub>-C1<sup>-</sup>環境)と同様に、H<sub>2</sub>S-C1<sup>-</sup>環境下においても表面Cr-O被膜の存在により耐食性が維持されていることを示すものである。次に、純モリブデンは高合金の腐食電位近傍において急速に溶解し、H<sub>2</sub>Sの存在条件下にあってもアノード分極挙動は脱気塩化物溶液の場合とほぼ同様である。分極測定後に表面にその存在が観察される硫化モリブデンはその後の溶解を抑制する作用は認められない。しかし、前述したように、MoはH<sub>2</sub>S-C1<sup>-</sup>水溶液環境下では耐食性維持に必要な元素である。Moは硫化モリブデンのような被膜としてではなく、MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のようなイオンとして耐食性維持に有効に作用しているのではないかと考えられる。25%Cr-40%Ni-3.5%Mo合金のアノード分極挙動に及ぼすMoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>添加の影響をFig. 4. 18に示す。MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の添加は孔食電位を貴測に移行させており、耐孔食性すなわち被膜のCl<sup>-</sup>抵抗性を増大させることを示唆する。従って、Moの耐食性向上作用は溶解して生成するMoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が、よく知られている中性塩化物溶液中の場合と同様<sup>1)</sup>、一種のインヒビターとしてCr-O被膜に作用することに基づくものと考えられる。

純ニッケルおよび純鉄のアノード分極挙動をFig. 4. 19に示す。H<sub>2</sub>S-C1<sup>-</sup>水溶



液中の純鉄の挙動は脱気塩化物溶液中でのものとはほぼ同一であり、硫化鉄の表面生成による鉄の溶解反応への影響はほとんど認められない。他方、純ニッケルは $H_2S$ 含有溶液中では腐食電位が卑化すると共に激しく活性溶解する。しかし、純鉄の場合と異なり硫化ニッケルの表面生成はその後の溶解を押さえる傾向にある。 $H_2S-C1^-$ 水溶液環境で鉄合金上に生成する硫化鉄被膜はポーラスとされており<sup>1), 10)</sup>、 $C1^-$ によるアタックを受けやすく、そのため高ニッケル合金よりも鉄合金の耐食性が劣るものと考えられる。

#### 4. 5 結言

本章では、高温 $H_2S-C1^-$ 水溶液中における高合金の全面腐食挙動に及ぼす合金元素としてのCr, NiおよびMoの効果について、 $O_2-C1^-$ 環境下におけるステンレス鋼の場合と比較して、表面に生成する被膜性状と、純クロム、純ニッケルおよび純モリブデンの電気化学的挙動を基に検討し以下の結果を得た。

- 1) 耐全面腐食性はCr, NiおよびMo量の増加と共に向上する。Ni量が20 mass%以上の合金では耐食性はCr+Mo量に依存する。
- 2) Cr, NiおよびMoとも耐食性を維持する基本合金元素である。特に $O_2-C1^-$ 水溶液環境下ではあまり顕著でなかったNiも、 $H_2S-C1^-$ 水溶液環境下では重要な基本元素である。
- 3)  $H_2S-C1^-$ 水溶液環境で生成する高ニッケル合金上の被膜は2種類に分類される。1つは内層Cr-O、外層Ni-Sからなる2層構造被膜であり、他の1つはCr-O単層被膜である。被膜構造はCr/Niに依存し、0.6以上では単層被膜構造を呈する。
- 4)  $H_2S-C1^-$ 水溶液環境下においても $O_2-C1^-$ 水溶液環境と同様、Cr-O (Cr酸化物) 被膜の存在によって基本耐食性は決定される。NiおよびMoはこのCr-O被膜の安定強化を助長するものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) T. Kudo, H. Miyuki, H. Okamoto, J. Murayama and T. Moroishi: *Corrosion/82*, Paper No. 127, NACE, Houston, 1982.
- 2) J.A. Harris, and T.F. Leme: *Corrosion/82*, Paper No. 137, NACE, Houston, 1982.
- 3) R.D. Kane and W.K. Royd: *Metal Progress*, Feb. 54 (1981).
- 4) S. Mukai, H. Okamoto, T. Kudo and A. Ikeda: *J. Materials for Energy Systems*, Vol. 5, No. 1, 59 (1983).
- 5) J. Oredsson and S. Bernhardsson: *Corrosion/82*, Paper No. 126, NACE, Houston, 1982.
- 6) A. Desestrel: *Corrosion/83*, Paper No. 165, NACE, Anaheim, 1983.
- 7) J.M. Moyer and R.J. Gerlock: *Corrosion/83*, Paper No. 166, NACE, Anaheim, 1983.
- 8) M. Watkins and J.B. Greer: *Journal of Petroleum Technology*, June, 698 (1976).
- 9) H. Miyuki, J. Murayama, Y. Kudo and T. Moroishi: *Corrosion/84*, Paper No. 209, NACE, New Orleans, 1984.
- 10) 村山順一郎, 幸英昭, 工藤起夫: 日本金属学会誌, 52, 112 (1988).
- 11) K. Sugimoto and Y. Sawada: *Corrosion*, 32, 347 (1976).



Table 4.1 Chemical compositions of materials used. (mass%)

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
Standard	0.017	0.40	0.62	0.008	0.002	40.87	25.10	3.47
Range of variation	0.01	0.40	0.60	0.010	0.001	0.01 ~ 59.77	15.08 ~ 30.48	0.02 ~ 11.02

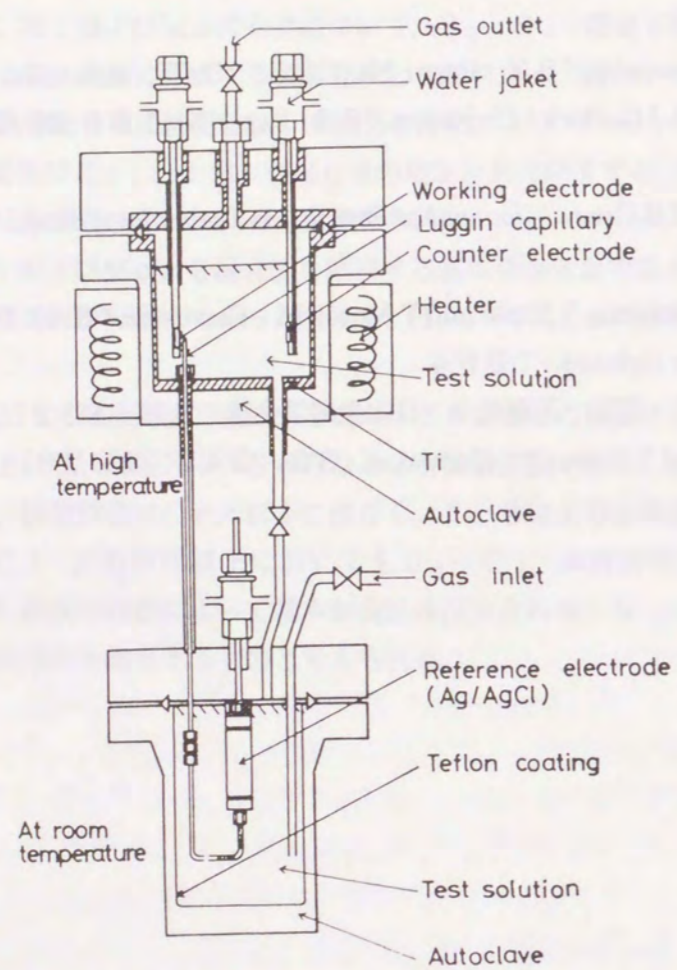


Fig. 4.1 Test apparatus for electrochemical measurements at elevated temperatures.

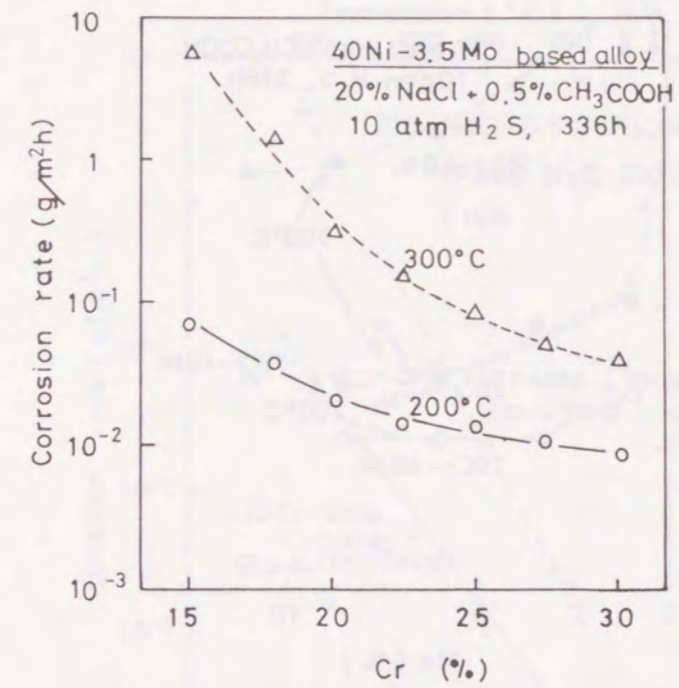


Fig. 4.2 Effect of Cr content on the corrosion rates of 40Ni-3.5Mo based alloys.

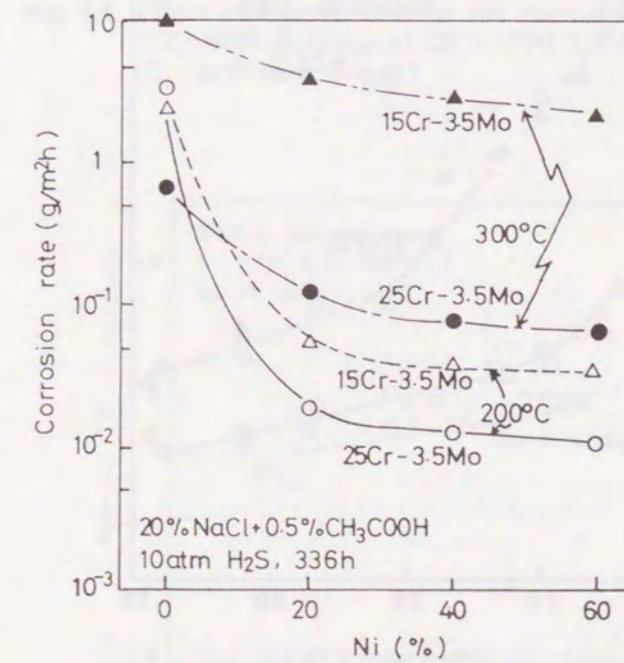


Fig. 4.3 Effect of Ni content on the corrosion rates of 15Cr-3.5Mo and 25Cr-3.5Mo based alloys.



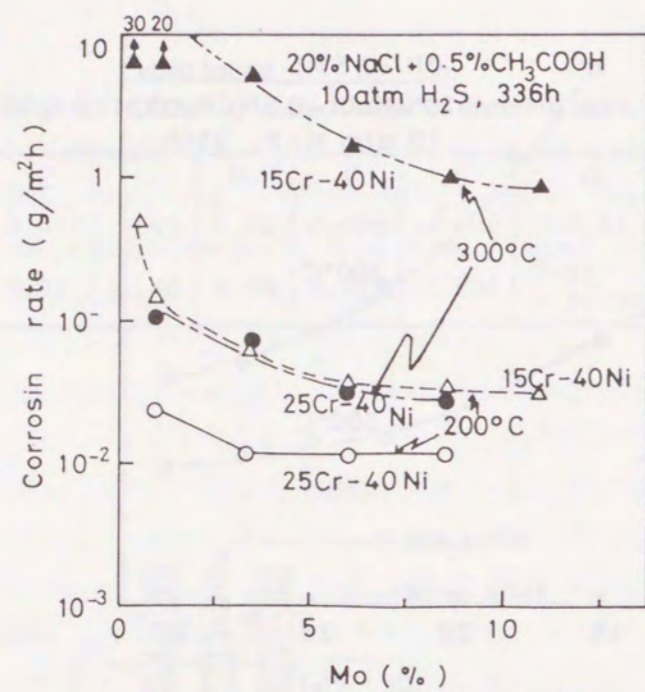


Fig. 4.4 Effect of Mo content on the corrosion rates of 15Cr-40Ni and 25Cr-40Ni based alloys.

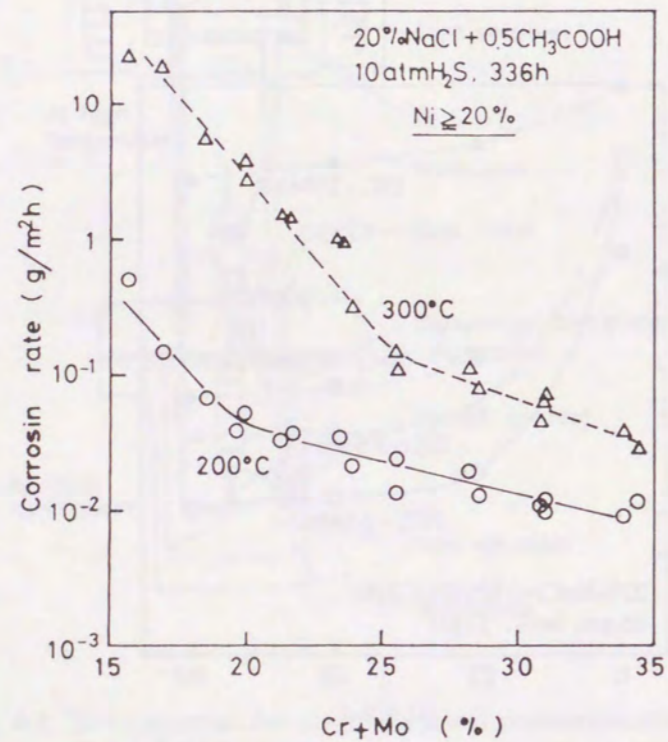


Fig. 4.5 Relationship between Cr + Mo content and the corrosion rates of the alloys with Ni content above 20%.

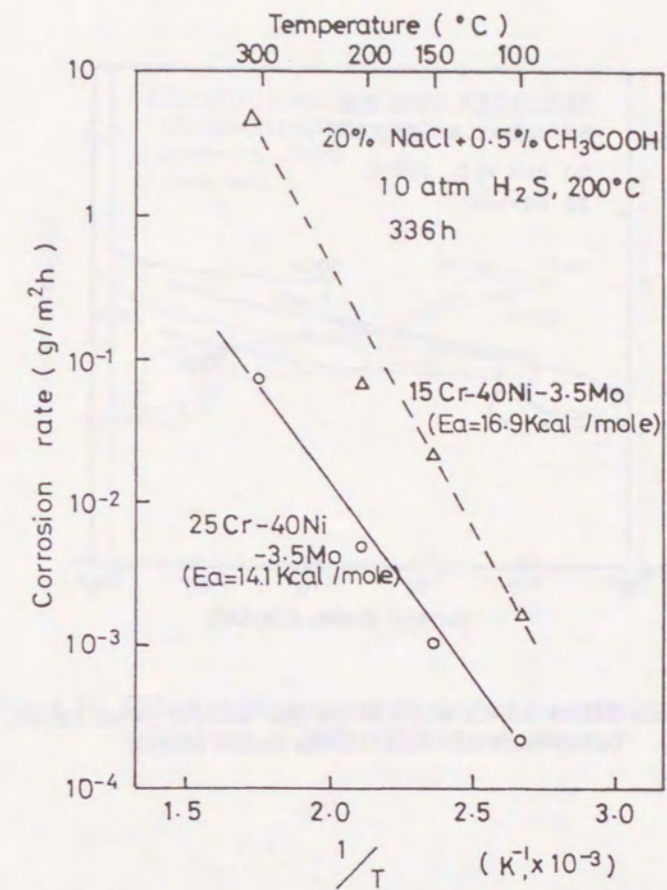


Fig. 4.6 Effect of temperature on the corrosion rates of 15Cr-40Ni-3.5Mo and 25Cr-40Ni-3.5Mo alloys. ( $E_a$ : activation energy)

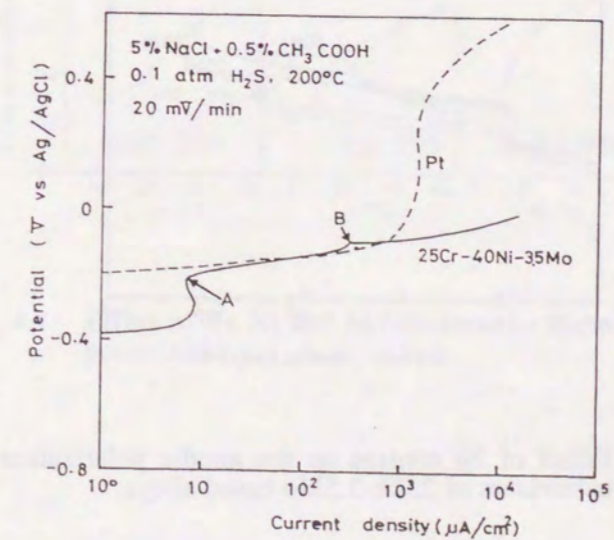


Fig. 4.7 Anodic polarization behaviour of platinum in the  $H_2S-Cl^-$  environment.



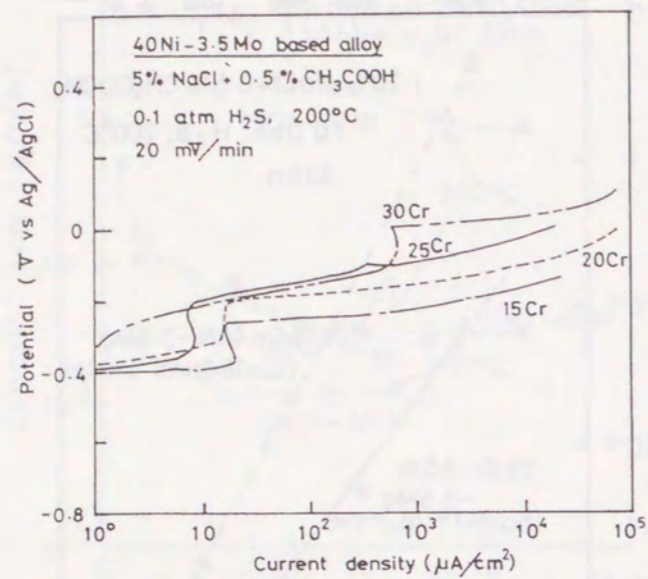


Fig. 4.8 Effect of Cr content on the anodic polarization behaviours of 40Ni-3.5Mo based alloys.

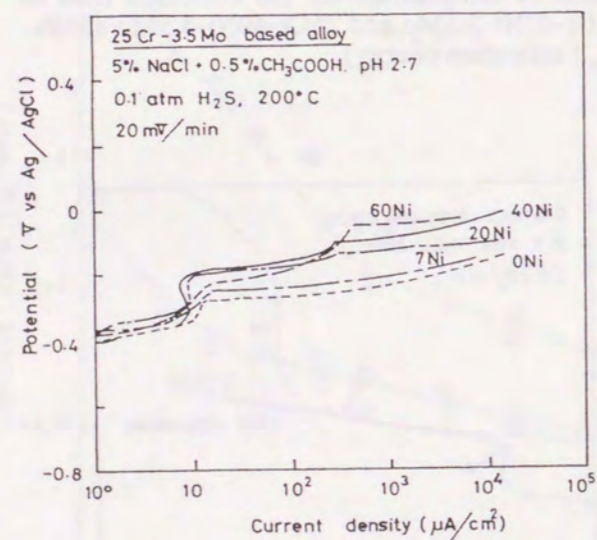


Fig. 4.9 Effect of Ni content on the anodic polarization behaviours of 25Cr-3.5Mo based alloys.

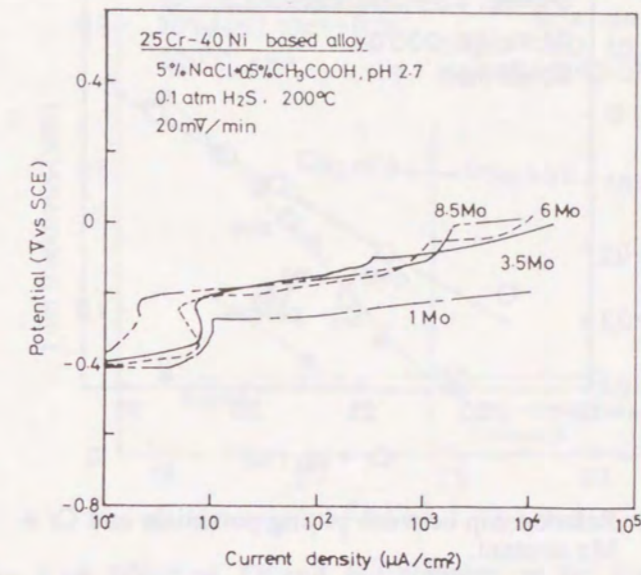


Fig. 4.10 Effect of Mo content on the anodic polarization behaviours of 25Cr-40Ni based alloy.

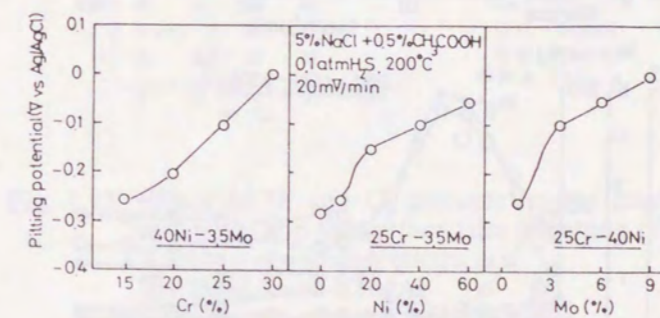


Fig. 4.11 Effect of Cr, Ni and Mo contents on the pitting potentials.



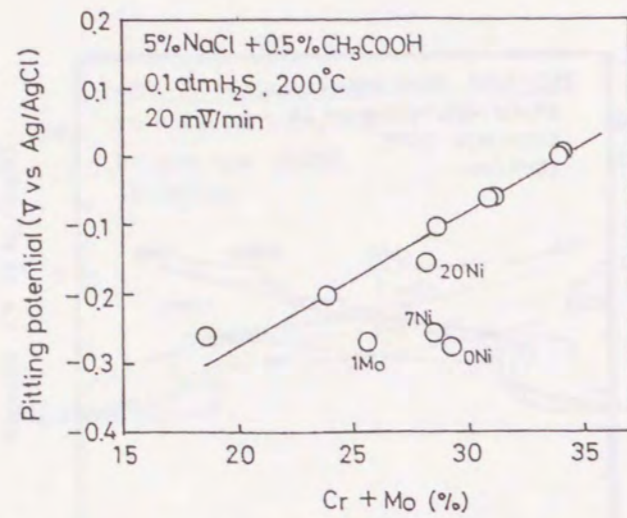


Fig. 4.12 Relationship between pitting potentials and Cr + Mo content.

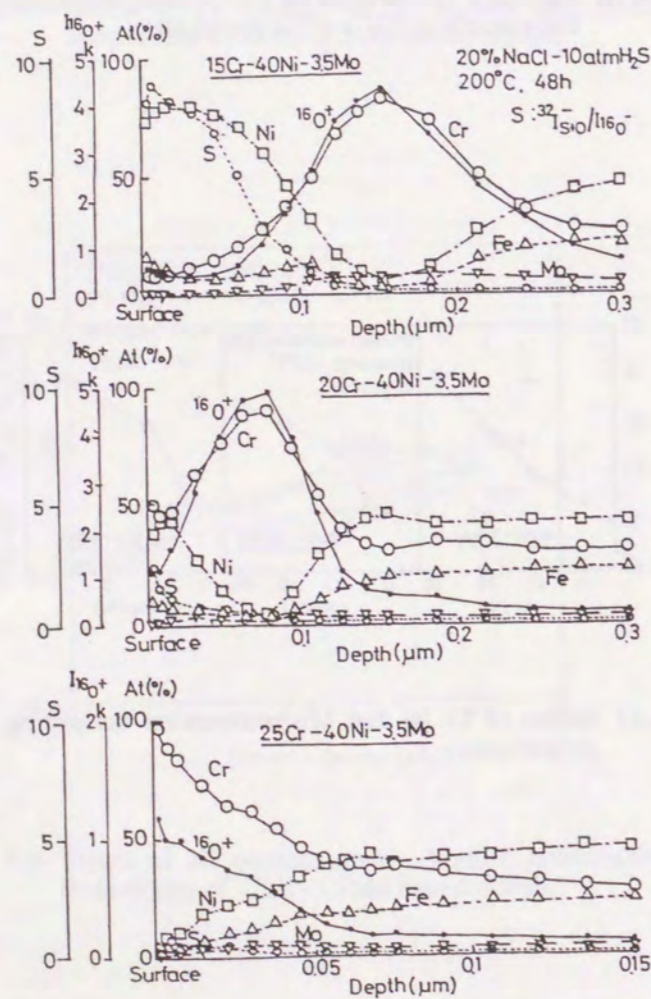


Fig. 4.13 Effect of Cr content on the surface film structure of 40Ni-3.5Mo based alloys. (by IMMA)

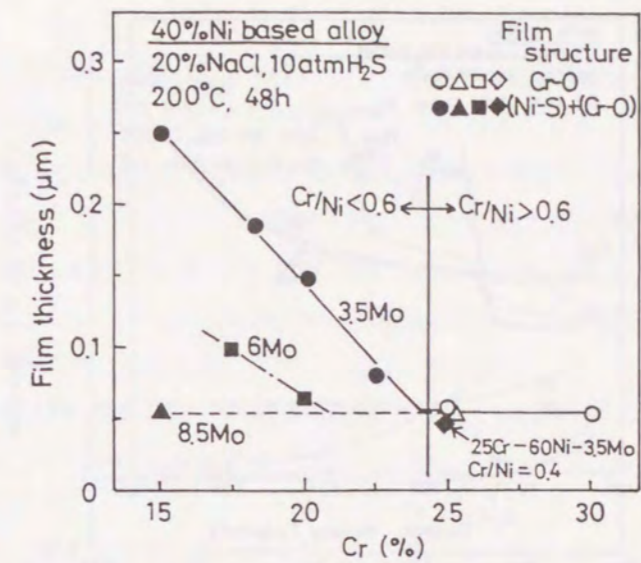


Fig. 4.14 Effect of Cr and Mo contents on the surface film thickness and the film structure of 40%Ni based alloys. (by IMMA)

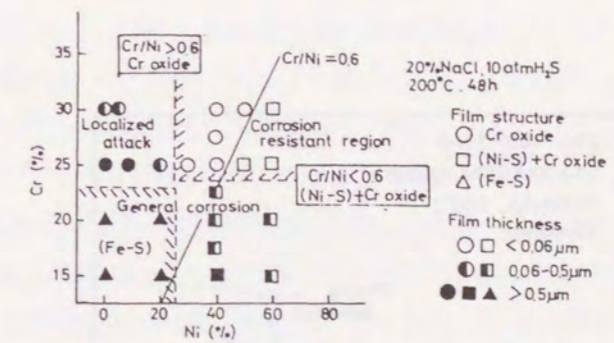


Fig. 4.15 Effect of Ni and Cr contents on the corrosion resistance and the surface film structure of 3~3.5%Mo containing alloys. (by IMMA and EPMA)

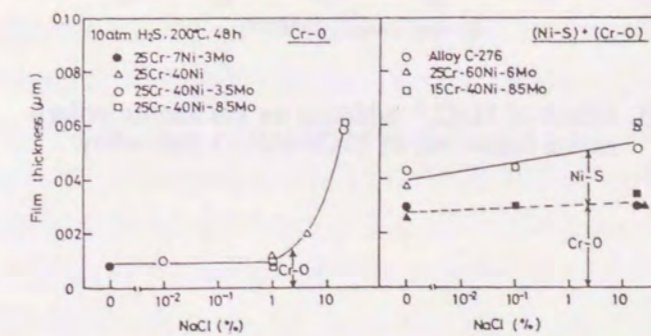


Fig. 4.16 Effect of chloride concentration on the surface film thickness. (by IMMA)



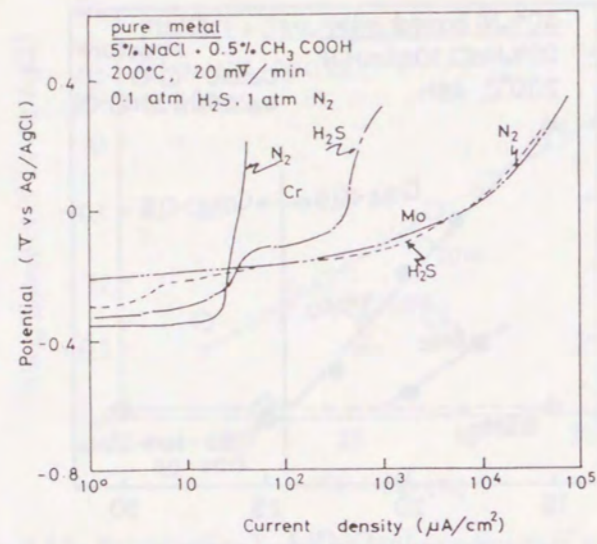


Fig. 4.17 Anodic polarization behaviours of pure Cr and Mo in N<sub>2</sub>-Cl<sup>-</sup> and H<sub>2</sub>S-Cl<sup>-</sup> environments.

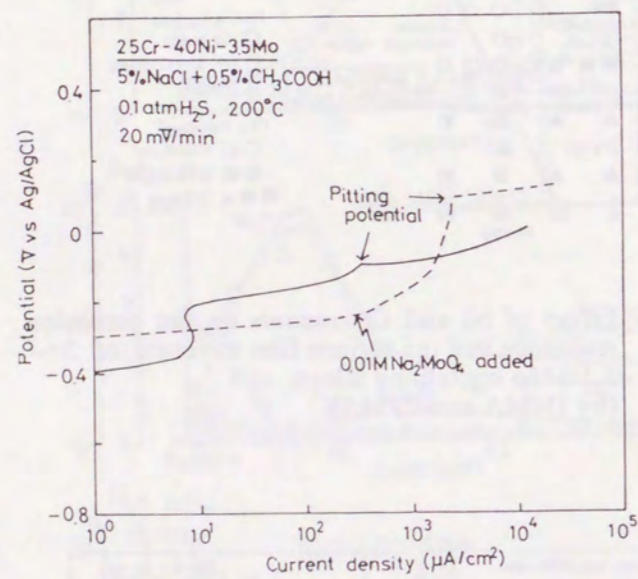


Fig. 4.18 Effect of MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> addition on the anodic polarization behaviour of 25Cr-40Ni-3.5Mo alloy.

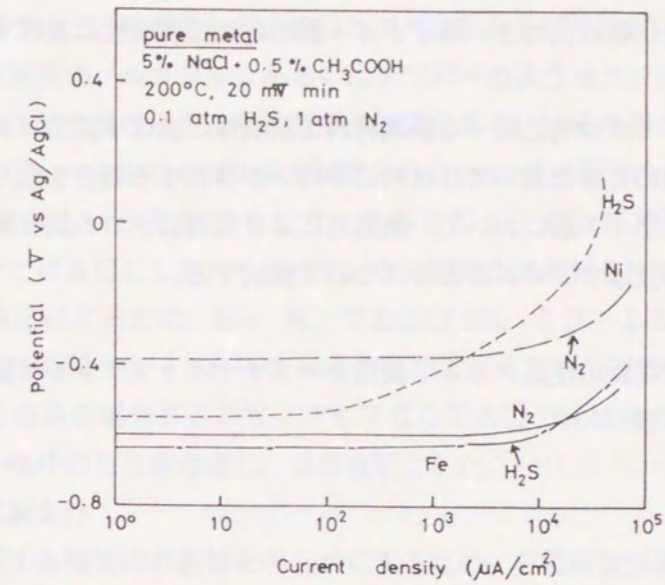


Fig. 4.19 Anodic polarization behaviours of pure Ni and Fe in N<sub>2</sub>-Cl<sup>-</sup> and H<sub>2</sub>S-Cl<sup>-</sup> environments.



## 第5章 粒界クロム炭化物析出のオーステナイト鋼の耐局部腐食性に及ぼす影響

前章までにおいて、ミクロ的に均一な鉄鋼材料の耐食性に及ぼす固溶クロムの影響について述べた。本章以降の各章においては材料に不均一が存在する場合を取り扱う。本章では、2種類のオーステナイト鋼において、熱処理により粒界にクロム炭化物が析出する場合について、耐食性に及ぼすクロムの影響について検討する。

### 5.1 粒界クロム炭化物の圧延クラッド鋼用オーステナイトステンレス鋼の耐局部腐食性に及ぼす影響

#### 5.1.1 緒言

最近、ステンレスクラッド鋼が化学工業用の各種反応容器、貯蔵タンク等の用途に広範囲にわたって使用されている。ステンレスクラッド鋼の大量生産方式としては圧延による方法がある<sup>1)</sup>。しかし、圧延クラッド鋼はステンレス鋼単体と異なり、炭素鋼あるいは低合金鋼等の母材側からの制約上、製造後の固溶化熱処理の実施が困難である。したがって、多くの場合に熱延のまま(As Roll)で使用されることになり、その耐食性能が影響を受けることが考えられる。特に、鋭敏化が加速されることが考えられ、その耐食性への影響が懸念される。

しかしながら、これまでのステンレス鋼の耐食性に関する研究は、固溶化処理材をその対象としており、圧延のまま材についての研究はほとんどないといってよい。そのため、本報においては、圧延ステンレスクラッド鋼の製造条件を模擬して作成したSUS304および316系ステンレス鋼圧延のまま材の耐食性に及ぼす各種要因、とりわけ耐食性に及ぼす製造条件、成分元素(C量)および後熱処理条件の影響について、粒界クロム炭化物析出との関係で検討した<sup>2)</sup>。以下その結果について述べる。

#### 5.1.2 実験方法

##### (1) 供試材

Table 5.1に化学組成を示すC量を約0.01~0.06 mass%の範囲で変化させた実験室的に溶製したSUS304および316系の14種類の材質を試験に供した。なお、No. 6, 7, 13および14の4材質は現場溶製のピレットを用いた。1250°Cに加熱後鍛造し25 mm厚とし、再度1250°Cに加熱後熱延した。これら14材質に関して、熱延条件および熱処理条件を変化させたものについて、各種腐食試験を行い、耐食性を評価した。熱延条件はクラッド鋼の現場製造条件をシミュレートした工程で、熱延仕上げ温度700°C(最終パス温度750~700°C)および800°C(最終パス温度850~800°C)の2条件で5パス圧延し、4.5 mmの板厚とした。この工程により作

成した試験材について、各種熱処理を施したのち試験片を切り出し、試験に供した。熱処理としては、圧延後のノルマライズあるいはテンパーのようなクラッド製造時の処理と、実機における施工時に受ける溶接熱影響部の鋭敏化あるいはその後の応力除去焼鈍(SR)を考慮した。650~1100°Cの温度域での30 min保持後空冷(AC)処理と、これらの熱処理後に厳しいSRを想定して、650°C×10 h保持後炉冷(FC)処理(400°C以下ではACとした)を行った。また固溶化処理材と圧延のまま材との鋭敏化のされやすさを比較するため、No. 6, 7およびNo. 13, 14の材料については、650°Cでの保持時間を3~1800 minの範囲で変化させた鋭敏化処理を行った。ただし、SUS316系の場合650°Cよりも700°Cの方が鋭敏化されやすいが、SUS304系と同一条件のSRを考慮し、650°Cとした。

##### (2) 腐食試験条件

耐食性に及ぼす各種要因の影響を明らかにするため、各種腐食試験を行い、耐粒界腐食性、耐酸性、耐孔食性、耐すき間腐食性および耐応力腐食割れ性(耐SCC性)を評価した。このうち、耐酸性を除く他の4つのものは、ステンレスクラッド鋼の使用される環境でも実際に問題となるものである。

耐粒界腐食性は10×40×3 mm<sup>3</sup>の寸法の試験片を用いて、16 hの沸騰硫酸硫酸銅試験(ストラウステスト, JIS G0575に準拠)を行い、試験後の曲げによる割れの有無により評価した。耐酸性は10×40×3 mm<sup>3</sup>の寸法の試験片を用いて、JIS G0591に示す沸騰5%硫酸試験を5 h行い、腐食速度による評価を行った。さらに、耐孔食性は先に第3章で示した直径15 mm、肉厚2 mmの寸法の円板電極をホルダーにセットし、JIS G0577に準拠し、30°Cあるいは60°Cの脱気人工海水(ASTM-D-1141)中で孔食電位( $V_{c,10}$ )を測定し評価した。耐すき間腐食性は、3,000あるいは10,000 ppmのCl<sup>-</sup>を含むNaCl溶液中に体積比で0.3の活性炭を混合させた環境下で、空気吹き込み、30°Cで720 hの浸漬試験を行い、すき間腐食減量で評価した。なお、試験片としては30×20×2 mm<sup>3</sup>と30×12×3 mm<sup>3</sup>の大小2枚の試片を、PTFE製ボルト・ナットにて締め付けすき間を形成させたものを用いた。耐応力腐食割れ(SCC)性は、75×10×2 mm<sup>3</sup>の同一寸法の2枚の試験片を重ね合わせて25 kg/mm<sup>2</sup>の応力を付加させた4点曲げダブルビームSCC試験片を用いて、オートクレーブ中、500 ppm Cl<sup>-</sup>を含むNaCl溶液中で、150°C、空気飽和環境下で500 hの試験を行い、試験後の割れ発生の有無により評価した。試験片の前処理としては、孔食電位の測定の場合はエメリー紙 No. 600番で、その他の場合には No. 320番で研磨を行った後水洗し、アセトンで脱脂後試験片セットを行い溶液中に浸漬した。

##### 5.1.3 実験結果および考察

通常、クラッド鋼は圧延のまま使用されること、また施工時の溶接やその後のSR等



の実施に伴う熱履歴により、鋭敏化されることによる耐食性の劣化が懸念される。また固溶化処理材と比較して、鋭敏化が促進されやすいかどうかとも問題としてある。これらを明らかにするべく製造条件およびその後の施工条件を考慮して、耐食性の観点からクラッド鋼としての適正C量を求め、鋭敏化と耐粒界腐食性および耐酸性との関係に力点を置き、以下検討した。

#### 1) 耐粒界腐食性

Fig. 5. 1およびFig. 5. 2に、304系および316系のそれぞれ熱延仕上げ温度800℃および700℃の場合の、耐粒界腐食性に及ぼすC量および熱処理条件の影響を示す。ストラウステストは、そもそも粒界へのクロム炭化物析出に伴うクロム欠乏層の粒界での連続的生成による粒界の耐食性劣化（鋭敏化）を検出するための試験である<sup>3) 4)</sup>。304系および316系とも圧延のまま材では粒界腐食は発生しない。

しかし、304系では650~700℃での30 min加熱により、熱延仕上げ温度800℃では $C > 0.02$  mass%の材料に、700℃仕上げ材では $C > 0.03$  mass%の材料で粒界腐食感受性が生ずる。したがって、304系ではC量が高い場合に熱延仕上げ温度の高い方が耐粒界腐食性が劣化する傾向にあるが、 $C \leq 0.02$  mass%にすれば熱延仕上げ温度によらず粒界腐食の発生はなくなる。この場合には、650℃での長時間SRによっても粒界腐食は発生しない。

一方、316系に関しては、304系に比して鋭敏化温度が少し高温側にずれ、650℃よりも700℃の方が短時間処理では鋭敏化されやすくなる。これは従来から報告されている固溶化処理材の鋭敏化挙動と一致している<sup>5)</sup>。しかし、316系では熱延仕上げ温度の影響が304系とは逆になっている。すなわち、800℃処理材では $C < 0.04$  mass%に低減すれば粒界腐食は発生しないのに対し、700℃処理材では、 $C < 0.03$  mass%にしなければ粒界腐食発生は短時間処理といえども防止できない。しかし、316系でも $C \leq 0.02$  mass%に低減すれば、熱延仕上げ温度および熱処理温度によらず粒界腐食の発生はなくなる。また650℃での長時間SRによっても粒界腐食の発生はない。

以上のように、304および316系ともに圧延のまま材でもC量を0.02 mass%以下とすることで耐粒界腐食性が改善され、C量が同一レベルの固溶化処理材並みとなる。また最も鋭敏化されやすい温度域に関しては先に述べたように、304系では650℃、316系では700℃であり、固溶化処理材と同一である。

しかし、通常の固溶化処理材では熱延仕上げ温度の影響がないのに対し、圧延のまま材では認められる。前者では熱延性仕上げ温度が異なっても、その後の1050~1100℃での溶体化処理により、その影響が消失してしまうためである。後者では鋭敏化温度域あるいはそれより高温側で熱延が終了するため、その後の冷却過程における鋭敏化温度域の通過時間の長いほど、粒界クロム炭化物の微細核の形成が促進され、その後の再加熱時の鋭敏化が助長されるものと考えられる。そのため304系の場合、700℃よりも800℃仕上げ材の方が粒界腐食感受性が高まるわけである。

ところが316系では逆であった。304系とのちがいは鋭敏化温度域が若干高温側にずれているため、700℃仕上げでは鋭敏化温度域で加工を受けることが考えられる。熱間加工中の鋭敏化挙動についてはほとんど知らされていないが、10%程度の冷間加工は鋭敏化を促進させることが報告<sup>6)</sup>されている。

Fig. 5. 3に示すようにSUS316圧延のまま材の650℃処理では、700℃仕上げ材の方が800℃仕上げ材よりも粒界炭化物の析出が促進されている。写真1の圧延のまま材で700℃仕上げのものでは、粒界および粒内に極微細析出が認められるが、800℃仕上げ材ではほとんど観察されない。316系では800℃熱延仕上げ後の冷却過程時よりもむしろ、700℃仕上げの加工時に炭化物析出の核生成が促進されやすいものと考えられる。このようにして生成した微細核の存在がSR等の後熱処理時にクロム炭化物析出を促進させ、鋭敏化されることになる。

#### 2) 耐酸性

耐酸性の観点から、圧延のまま材の耐食性に及ぼすC量および熱処理条件の影響を明らかにするため、沸騰5%硫酸試験を行った。Fig. 5. 4にSUS316圧延のまま材および700℃鋭敏化処理材の耐酸性に及ぼすC量の影響を示す。圧延のまま材では、C量の増大とともに少し腐食速度が低下する傾向にある。

一方、鋭敏化材では、C量が0.02 mass%を超えると急激に腐食量が増大する。Fig. 5. 1およびFig. 5. 2に示した鋭敏化との関係でみると、耐酸性の劣化と鋭敏化とが密接に関連しており、鋭敏化により耐酸性が極度に低下することが判る。しかし、304系では腐食量そのものが大であり、650℃鋭敏化の影響はほとんど認められなかった。またC量を0.03 mass%まで低減しても耐酸性に及ぼす熱処理の影響は認められなかった。316系では、Fig. 5. 5に示すようにC量によって熱処理の影響が著しく異なる。すなわち、0.021 mass% C鋼では圧延のまま材あるいは650℃での短時間熱処理後に650℃での長時間SRを施すと耐酸性が著しく劣化するが、0.009 mass% C鋼ではこうした腐食速度の増大はなく、安定した耐食性を示す。しかし、0.021 mass% C鋼でも、あらかじめ900℃以上の温度域で処理しておけば、その後の650℃における長時間SRによっても耐酸性の劣化はない。したがって、実際のクラッド鋼においても、900℃以上でのノルマライズを実施しておけば、施行時のSRによっても耐酸性の低下は防止されるといえる。以上から耐酸性の観点からも極低C化が有効であること、また鋭敏化と耐酸性とは密接に関連していることが判る。固溶化処理材においては、C量の低下と共に鋭敏化は長時間側にずれることが知られている<sup>7)</sup>。

次に圧延のまま材および1100℃固溶化処理材の耐酸性に及ぼす鋭敏化時間（SR時間）の影響について比較検討した。304系および316系の結果をFig. 5. 6およびFig. 5. 7に示す。304および316系ともに共通してC量の高い方が短時間側で腐食量が増大する。さらに固溶化処理材よりも圧延のまま材の方が短時間側で腐食量が増える。C量0.02 mass%以下では、304Lおよび316Lとも圧延のまま材と固溶化処理



材とはほぼ同様の挙動を示し、両者の差は認められない。また Fig. 5. 5の結果と合わせて考えると、C量を0.02 mass%以下とすれば、316L圧延のまま材でも長時間のSRによっても耐酸性の劣化はなく、安定した耐食性を示すと考えられる。

Fig. 5. 8に316 (0.05 mass%C) 圧延のまま材および固溶化処理材の粒界炭化物析出に及ぼす鋭敏化時間の影響を示す。腐食速度が著しく増大した圧延後600 min 処理材では、粒界炭化物の析出量が著しく増大しているが、固溶化処理を施しておれば、180 min 処理材と比較して析出物量は増大しているものの、量としては少ない。このように固溶化処理材では、粒界炭化物析出が圧延材よりも遅れる。

以上の結果は、先の硫酸腐食試験結果 (Fig. 5. 7) と相関性を有している。粒界にクロム炭化物が析出し、その周囲のクロム欠乏層が耐食性に劣るため硫酸によるアタックを受けることになる。したがって、Fig. 5. 8に示した圧延後60 min 処理材のように、粒界に炭化物の析出が少ない場合においても、Fig. 5. 7に示したように腐食量が少し増大する。

一方、固溶化処理後60 min の鋭敏化処理を施したものは、全く粒界に析出物がなくマトリックスそのものの耐食性を示し、腐食量の増大は認められない。そのため、ストラウステストよりも5 mass%硫酸試験の方がクロム欠乏層の検出に敏感であるといえる。実際、Fig. 5. 4で腐食量の急増した0.035 mass%C材は、Fig. 5. 1に示したストラウステストでは粒界腐食は発生していない。

以上述べたように、極低C鋼ではその傾向は今一つ明らかでないが、通常C量レベルでは明らかに圧延材の方が固溶化処理材よりも鋭敏化が促進される。これは圧延材では熱延による残留ひずみにより炭化物の析出が促進されること、また熱延中およびその後の冷却過程でごく微細な炭化物が析出し、鋭敏化処理時の炭化物析出の核を提供するからと考えられる。304あるいは316系の材料をこのような硫酸環境で使用することは実際上ないと考えられるが、隙間腐食のような局部腐食部でのpH低下等を考えると、耐酸性も考慮する必要がある。

### 3) 耐孔食性

耐孔食性を評価するため、脱気人工海水中において動電位法による孔食電位の測定を行った。試験温度は304系では30℃、316系は60℃とした。温度の高いほど厳しい条件になる。Fig. 5. 9およびFig. 5. 10にそれぞれ304系および316系の孔食電位に及ぼすC量の影響を示す。304系ではC量によらず孔食電位は一定で、しかも鋭敏化による劣化も小さかった。これは650℃で鋭敏化したためと思われる。実際後述するように、650℃よりむしろ700℃で耐孔食性が低下する。

一方、316系では、C量0.04 mass%以下では孔食電位はほとんどC量によらず、圧延材と700℃鋭敏化材との差も小さい。しかし、C量が0.05 mass%を超えると圧延材の耐孔食性は著しく低下しており、耐孔食性と鋭敏化とが関係していることが判る。

次に低C材の耐孔食性に及ぼす熱処理の影響について調べた結果をFig. 5. 11お

びFig. 5. 12に示す。304L材では、700℃の短時間鋭敏化により孔食電位が著しく低下するのに対し316L材では低下は認められなかった。また、900℃以上での短時間処理により耐孔食性はいずれの鋼種ともわずかに改善されている。さらに650℃での長時間鋭敏化処理材では、304Lの場合前処理段階で650℃において処理することにより耐孔食性が劣化することを示している。この耐孔食性の劣化は、あらかじめ900℃以上で予熱処理しておけばかなり防止されることが判る。したがって、実際のクラッド鋼においても、900℃以上の温度域におけるノルマライズ (焼準) の実施は、耐孔食性上からも有効であるといえる。

以上で、耐孔食性に関しても鋭敏化との関係が濃密であることが判った。なお、316Lではこのような効果は顕著でなく、Moがなんらかの作用をしていると考えられるが、詳細は不明である。

### 4) 耐すき間腐食性

耐すき間腐食性を評価するために、迅速試験として活性炭を添加した溶液中でのすき間腐食試験<sup>8)</sup>を行った。Fig. 5. 13およびFig. 5. 14に304Lおよび316Lの耐すき間腐食性に及ぼす熱処理温度の影響をそれぞれ示す。304Lでは、腐食量そのものが大きいため、熱処理温度の影響が明確でないが、316L材では、900℃以上の温度域での処理により若干腐食量が減少している。C量の影響についても検討したが、顕著な影響は観察されなかった。

以上のように、耐孔食性と同様に耐すき間腐食性に関しても、耐粒界腐食性や耐酸性ほどには鋭敏化に対して敏感でないといえよう。この原因として、耐孔食性の劣化は粒界クロム欠乏層の幅と最低Cr量の両者に依存するのに対し、耐粒界腐食性および耐酸性は最低Cr量に関係すること<sup>9)</sup>、あるいは中性および酸性という環境の相違等が考えられる。

### 5) 耐SCC性

耐SCC性を評価するため、高温塩化物溶液中でのダブルビームSCC試験を行った。ダブルビームとして隙間を形成させたのは、隙間の存在によりSCCを加速させる目的からである。Table 5. 2に耐SCC性に及ぼすC量の影響を示す。304および316系ともに高Cの鋭敏化材にのみSCCが発生した。割れはすべて粒界割れであった。

なお304系では多数の孔食が発生したのに対し、316系では、この環境下では孔食の発生は認められなかった。316系の結果では、熱延仕上げ温度700℃の方が800℃の場合よりも厳しくなっており、この傾向はFig. 5. 1およびFig. 5. 2に示した粒界腐食感受性と一致しており、粒界割れは鋭敏化によるものと考えられる。

次に、304Lおよび316L材の耐SCC性に及ぼす熱処理条件の影響をTable 5. 3に示すが、もともと鋭敏化しておらず、SCCは発生しなかった。しかし、304L材では前記と同様はげしい孔食が多数発生した。この環境では、304系では孔食が多数発生したため実際の使用は不可能と思われる。

一方、316系では孔食の発生もなく、C量さえ低減すれば耐SCC性は改善されるが、



さらに環境が厳しい場合には、孔食やSCCを発生することが予想される。なお耐SCC性に関しては、実際のクラッド鋼における残留応力が密接に関係するので、その点の考慮が必要である。

#### 5. 1. 4 まとめ

本節においては、圧延ステンレスクラッド鋼の製造条件および施工条件を考慮し、粒界クロム炭化物の析出との関連で、SUS304および316系ステンレス鋼圧延のまま材の耐食性に及ぼす各種要因について検討し、以下のことが明らかとなった。

- 1) 圧延のまま材では、固溶化処理材よりも粒界クロム炭化物の析出が早まり、鋭敏化が促進される傾向にあるが、低Cとすることで両者の差がなくなる。
- 2) C量0.02 mass%以上の材料の650~900℃での熱処理による耐食性の劣化は、クロム欠乏層の形成に起因する。耐食性は粒界Cr欠乏層によって決定される。
- 3) 溶接あるいはSR等の施工時の熱履歴による圧延のまま材の耐粒界腐食性劣化防止のため、SUS304および316系ともにC量を0.02 mass%以下とすることが有効である。
- 4) 低Cにすれば、耐粒界腐食性、耐酸性、耐孔食性、耐すき間腐食性および耐SCC性のいずれも圧延のまま材と固溶化処理との差は認められず、熱延仕上げ温度の影響はほとんどない。
- 5) 鋭敏化の検出は、ストラウステストよりも沸騰5 mass%硫酸試験の方が敏感である。耐孔食性、耐すき間腐食性等は鋭敏化に対してかなり鈍感である。

#### 参考文献

- 1) 稲垣道夫：圧力技術, 19, 225 (1981)。
- 2) 幸 英昭, 中村保行, 工藤起夫, 中村 剛, 善永 悠：圧力技術, 21, 139 (1983)。
- 3) A. Baumell：Werkstoffe und Korrosion, 26, 433 (1975)。
- 4) 梶山正孝編：“ステンレス鋼腐食試験方法の現状”，ステンレス協会 (1968)。
- 5) 小若正倫, 小林大機, 工藤起夫：住友金属, 30, 93 (1978)。
- 6) 小若正倫, 長野博夫, 工藤起夫：防食技術, 28, 631 (1979)。
- 7) H. J. Roch：DEW Technical Report, 2, 16 (1966)。
- 8) 小若正倫, 長野博夫, 鈴木英次郎：鉄と鋼, 65, 1953 (1979)。
- 9) 小川洋之：“フェライトステンレス鋼の孔食、隙間腐食”，金属学会シンポジウム，“フェライトステンレス鋼の諸性質に及ぼす微量不純物元素の影響”p. 11, 東京 (1978)。



Table 5.1 Chemical compositions of the materials used (mass%).

Steel	No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
304	1	0.064	0.58	1.19	0.003	0.004	—	9.81	18.45	—
	2	0.046	0.59	1.20	0.003	0.005	—	9.69	18.53	—
	3	0.034	0.54	1.15	0.003	0.003	—	9.68	18.35	—
	4	0.026	0.55	1.17	0.003	0.003	—	9.68	18.49	—
	5	0.013	0.56	1.19	0.003	0.005	—	9.67	18.49	—
	6	0.050	0.44	1.50	0.026	0.004	—	9.10	18.45	—
	7	0.016	0.49	1.50	0.025	0.003	—	11.45	18.40	—
316	8	0.052	0.54	1.18	0.004	0.004	0.24	12.46	16.97	2.18
	9	0.038	0.50	1.10	0.004	0.002	0.24	12.92	16.95	2.16
	10	0.035	0.55	1.19	0.004	0.004	0.25	12.29	16.97	2.17
	11	0.021	0.51	1.12	0.004	0.002	0.24	12.73	16.97	2.16
	12	0.009	0.50	1.17	0.004	0.004	0.24	12.60	17.00	2.13
	13	0.050	0.50	1.55	0.023	0.006	0.26	13.05	16.50	2.15
	14	0.017	0.42	1.71	0.025	0.004	0.26	13.80	16.80	2.43

Table 5.2 Effect of carbon content on the SCC resistance of as-rolled stainless steels. (500ppm Cl<sup>-</sup>, 150°C, 500h, Double bent beam method)

SUS 304		C (mass%)				
H.T.		0.013	0.026	0.034	0.046	0.064
H.R.F.T.	As Roll	○	○	○	○	○
700°C	700°C × 30min AC	○	○	○	○	×
H.R.F.T.	As Roll	○	○	○	○	○
800°C	700°C × 30min AC	○	○	○	○	×

SUS 316		C (mass%)				
H.T.		0.013	0.026	0.034	0.046	0.064
H.R.F.T.	As Roll	○	○	○	○	○
700°C	700°C × 30min AC	○	○	○	×	×
H.R.F.T.	As Roll	○	○	○	○	○
800°C	700°C × 30min AC	○	○	○	○	×

H.T. : Heat treatment  
 H.R.F.T. : Hot rolling finishing temperature  
 ○ : No SCC, × : Cracked

Table 5.3 Effect of heat treatment of the SCC resistance of as-rolled stainless steels. (500ppm Cl<sup>-</sup>, 150°C, 500h, Double bent beam method)

SUS 304L(0.013%C)		Temp.(T°C)							
H.T.		As Roll	650	700	800	900	950	1000	1100
H.R.F.T.	T°C × 30min AC	○	○	○	○	○	○	○	○
700°C	T°C × 30min AC → 650°C × 10h FC	○	○	○	○	○	○	○	○
H.R.F.T.	T°C × 30min AC	○	○	○	○	○	○	○	○
700°C	T°C × 30min AC → 650°C × 10h FC	○	○	○	○	○	○	○	○

SUS 316L(0.021%C)		Temp.(T°C)							
H.T.		As Roll	650	700	800	900	950	1000	1100
H.R.F.T.	T°C × 30min AC	○	○	○	○	○	○	○	○
700°C	T°C × 30min AC → 650°C × 10h FC	○	○	○	○	○	○	○	○
H.R.F.T.	T°C × 30min AC	○	○	○	○	○	○	○	○
700°C	T°C × 30min AC → 650°C × 10h FC	○	○	○	○	○	○	○	○

H.T. : Heat treatment  
 H.R.F.T. : Hot rolling finishing temperature  
 ○ : No SCC, × : Cracked

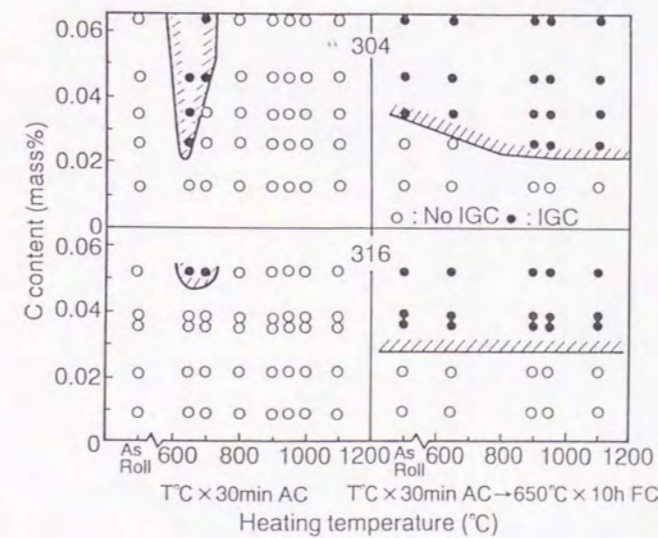


Fig. 5.1 Effect of carbon content and heat treatment on the intergranular corrosion (IGC) resistance of as-rolled stainless steels. (Strauss test, Hot rolling finishing temperature: 800°C)

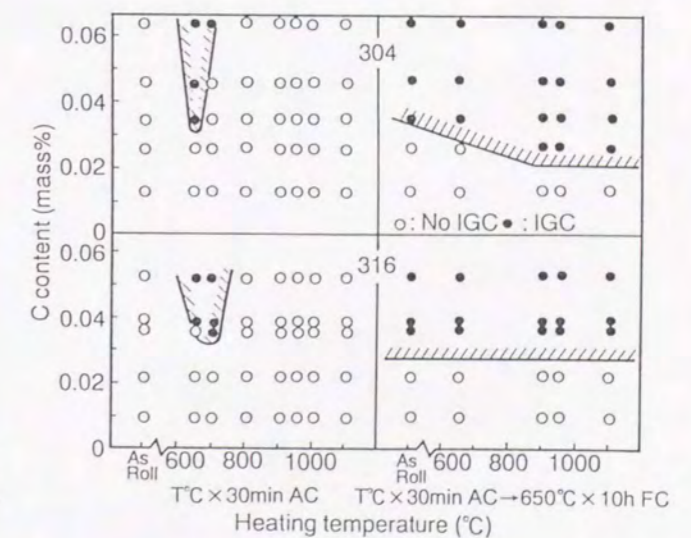


Fig. 5.2 Effect of carbon content and heat treatment on the intergranular corrosion (IGC) resistance of as-rolled stainless steels. (Strauss test, Hot rolling finishing temperature: 700°C)



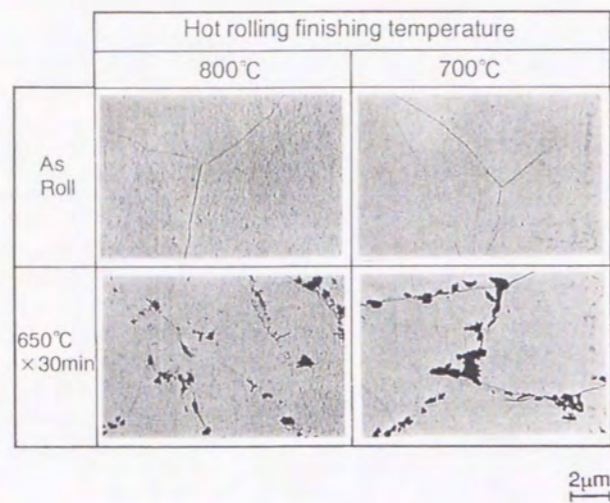


Fig. 5.3 Effect of hot rolling finishing temperature and heat treatment on the grain boundary precipitation of carbides of as-rolled SUS 316 (0.035 mass% C) stainless steels. (Observation by electron micrograph, extracted replica)

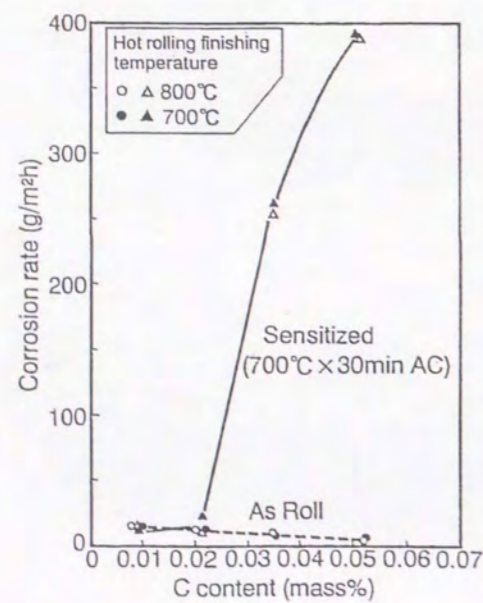


Fig. 5.4 Effect of carbon content on the acid corrosion resistance of as-rolled and sensitized SUS 316 stainless steels. (Boiling 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6h)

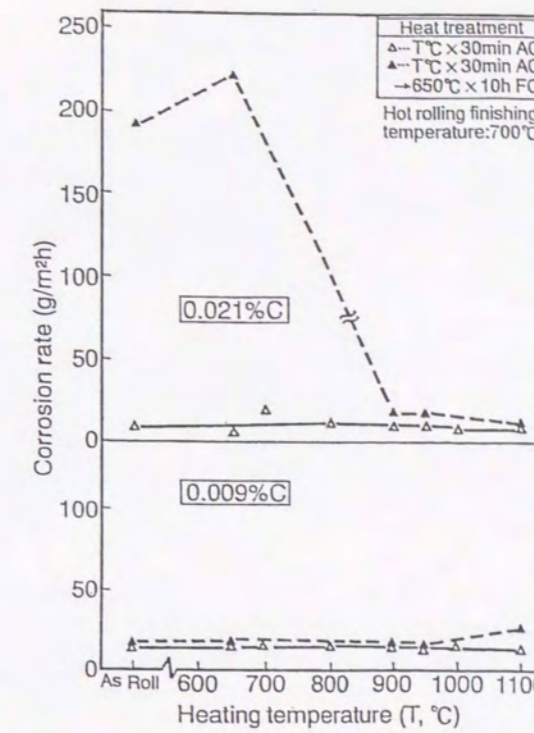


Fig. 5.5 Effect of carbon content and heat treatment on the acid corrosion resistance of as-rolled SUS 316 stainless steels. (Boiling 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6h)

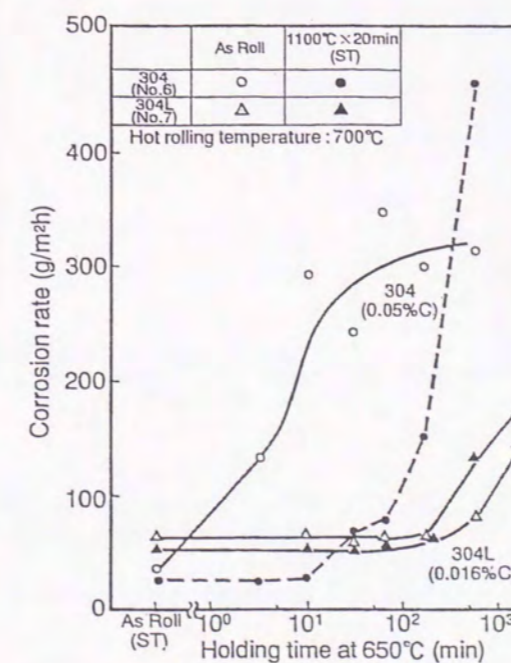


Fig. 5.6 Effect of carbon content and solution heat treatment on the sensitization of as-rolled SUS 304 stainless steels. (Boiling 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6h)

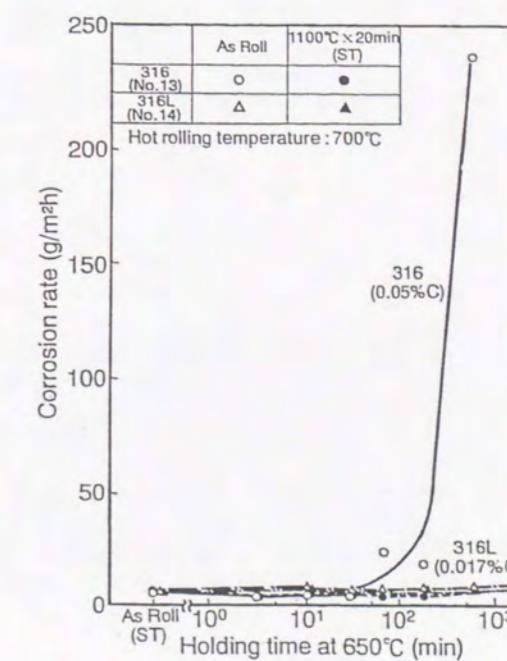


Fig. 5.7 Effect of carbon content and solution heat treatment on the sensitization of as-rolled SUS 316 stainless steels. (Boiling 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6h)



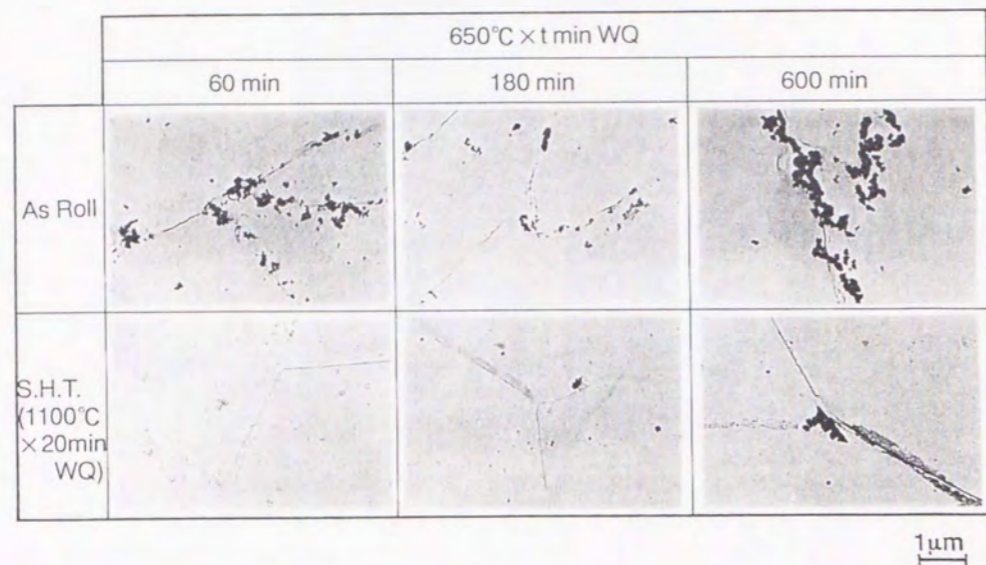


Fig. 5.8 Effect of heat treatment on the grain boundary precipitation of carbides of as-rolled SUS 316 (0.050 mass% C) stainless steels. (Hot rolling finishing temperature : 700°C, Observation by electron micrograph, extracted replica)

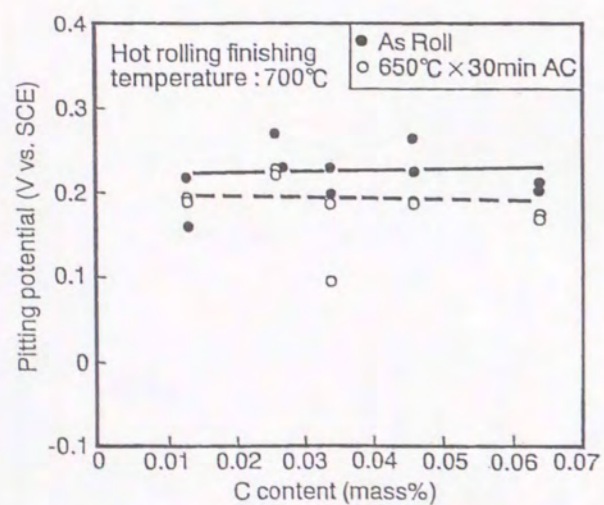


Fig. 5.9 Effect of carbon content on the pitting corrosion resistance of as-rolled SUS 304 stainless steels. (Deaerated synthetic seawater, 30°C, 20 mV/min)

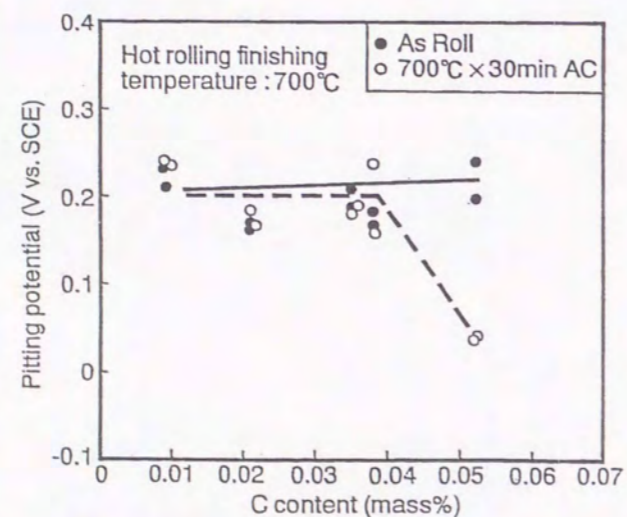


Fig. 5.10 Effect of carbon content on the pitting corrosion resistance of as-rolled SUS 316 stainless steels. (Deaerated synthetic seawater, 60°C, 20 mV/min)

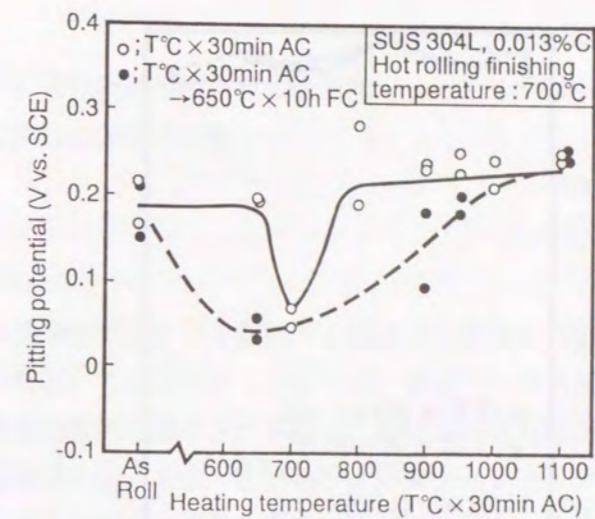


Fig. 5.11 Effect of heat treatment on the pitting corrosion resistance of as-rolled SUS 304L stainless steels. (Deaerated synthetic seawater, 30°C, 20mV/min)

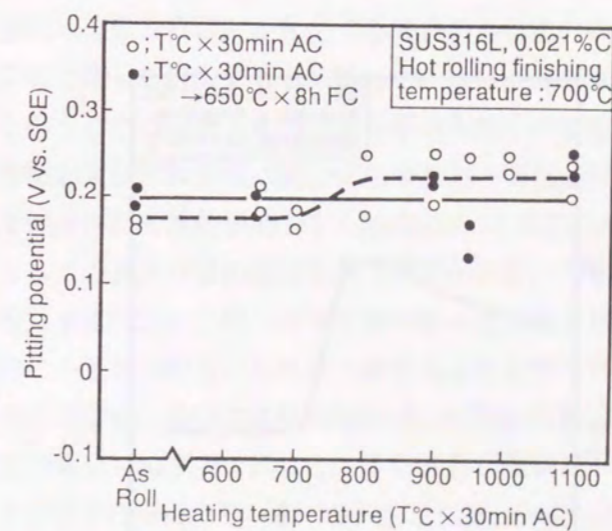


Fig. 5.12 Effect of heat treatment on the pitting corrosion resistance of as-rolled SUS 316L stainless steels. (Deaerated synthetic seawater, 60°C, 20mV/min)



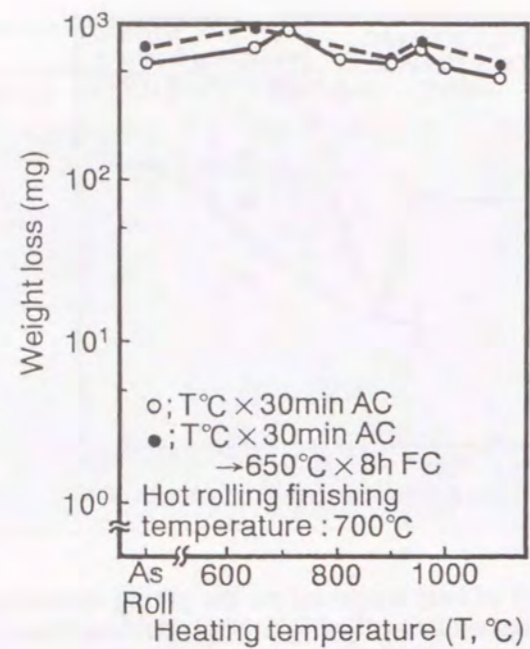


Fig. 5.13 Effect of heat treatment on the crevice corrosion resistance of as-rolled SUS 304L(0.013 mass% C) stainless steel. (3,000ppm Cl<sup>-</sup>+activated carbon, Aerated, 30°C, 720h)

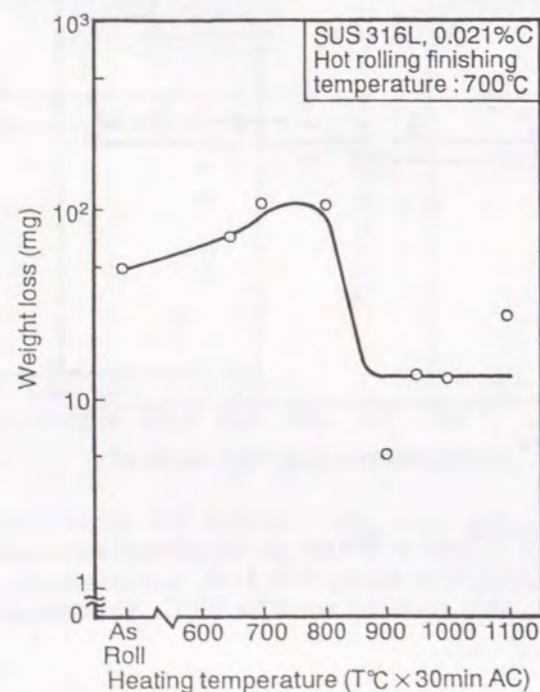


Fig. 5.14 Effect of heat treatment on the crevice corrosion resistance of as-rolled SUS 316L (0.021 mass% C) stainless steel. (10,000ppm Cl<sup>-</sup>+activated carbon, Aerated, 30°C, 720h)

## 5. 2 粒界クロム炭化物析出のクロム含有高マンガンオーステナイト鋼の応力腐食割れに及ぼす影響

### 5. 2. 1 緒言

高マンガン鋼は核融合実験装置や磁気浮上超高速鉄道等の分野で、非磁性でかつ高強度を有する構造用材料として注目されている<sup>1)</sup>が、最近では屋外構造物、海中構造物あるいは船舶関係のような耐食性を要求される環境における用途も開かれつつある。高マンガン鋼の腐食環境への適用に際しては、従来のCr-Ni系オーステナイトステンレス鋼と比較してCr含有量が低く耐食性が劣るため、通常は塗装して使用される。しかし、塗装欠陥、使用中の塗膜の損傷、ブリストアの発生等により鋼表面が直接腐食環境にさらされることは避けられない。従って、その部分での耐食性が当然問題となる。

高マンガン鋼の耐食性に関する最大の問題は耐応力腐食割れ性である<sup>2)~9)</sup>。高マンガン鋼の実機における応力腐食割れ(以下SCCと略す)事例として、発電機のリテイナールリング<sup>5) 6)</sup>および潜水艦構造物<sup>4) 7)</sup>におけるものが知られている。これらはいずれも18%Mn-5%Cr鋼製であった。これまでに高マンガン鋼のSCCに関しては、Cr含有鋼が溶接熱影響部(HAZ)<sup>2) 8) 9)</sup>や300~1000°C<sup>3) 4) 8)</sup>での熱処理により粒界応力腐食割れ(IGSCC)が発生する場合のあることが報告されているが、後者の割れ感受性温度域に関しては必ずしも一致していない。粒界におけるクロム炭化物の析出がこのようなIGSCCと関連していることが知られているものの、SCC発生に及ぼす環境側因子の影響および割れ機構に関しては今なお不明な点が多い。今後、高マンガン鋼が腐食性環境で使用される機会が増加する傾向にあり、SCC発生の条件を明らかにし、かつSCC対策としての適正材質の選定を行う必要がある。

以上の観点から、本章においては、前章で取り扱ったステンレス鋼と比較してCr含有量の低い0.4%C-18%Mn-5%Cr鋼を中心として、クロム含有高マンガンオーステナイト鋼のSCC挙動に及ぼす各種環境因子、付加応力および熱処理等の影響について粒界クロム炭化物析出との関連で調査し、IGSCC機構について考察した<sup>10)</sup>。また検討の結果、耐SCC性に優れた0.4%C-18%Mn-2%Cr鋼を見出した。以下、これらの結果について述べる。

### 5. 2. 2 実験方法

#### (1) 供試材

Table 5. 4に供試材の化学組成を示す。0.4%C-18%Mn-5%Crを基本組成として、C、Mn、Cr量を変化させたものを使用した。製造工程として、25kg大気高周波炉にて溶製した鋼塊を1250°C加熱後鍛造により厚さ30mmの板とし、再び1250°C加熱後熱延により7mm厚の板を製作した。試料は熱延後空冷のままのもの



(As Rolled 材) . As Rolled 材を650℃で熱処理したもの、さらに As Rolled 材を溶体化処理 (1050℃, 1 h, WQ) したものと溶体化処理材を650℃で熱処理したものを使用した。ここで650℃での熱処理は溶接後の応力除去焼鈍 (SR) および粒界割れ感受性を高める鋭敏化を想定したものである。なお粒界割れ感受性に及ぼす熱処理温度と時間の影響を明らかにする目的で、一部の鋼種については400~1050℃で10 min~100 hの熱処理を行った。

## (2) 試験条件

SCC試験には2種類の試験片を使用した。すなわち、応力・破断時間曲線を求める場合にのみ定荷型の試験片 (平行部の直径3 mm, 長さ20 mm) を使用し、一定荷重により引張応力を付加させて試験した。その他の場合にはシングルUベンド試験片 (2×10×75 mm<sup>3</sup>) を使用した。なおUベンド後の拘束量は4 mmとした。前処理として、いずれの試験法による場合も、湿式エメリー紙600番研磨を行いエチルアルコールで脱脂後使用した。試験溶液は脱イオン水 (比抵抗10<sup>6</sup> Ω cm 以上) と特級試薬より調整した。試験溶液として人工海水 (ASTM-D-1141-52に準拠) , NaClより作成した500 ppm Cl<sup>-</sup>溶液および18000 ppm Cl<sup>-</sup> (3 mass% NaCl) 溶液並びに脱イオン水の4種類の溶液を用いた。温度は恒温槽にて10~80±2℃の所定の温度に保持した。

耐海水性の調査のため人工海水中で浸漬試験および乾湿繰り返し試験を行い、その腐食速度から耐海水性の評価を行った。試験片は寸法3×30×50 mm<sup>3</sup>の溶体化処理材を用いた。乾湿繰り返し条件は、浸漬30 min (50±2℃) —乾燥3 h (室温) を1サイクルとした。乾燥は自然乾燥によった。この繰り返しはタイマーとポンプの作動により、一定時間ごとに液溜めタンク内の試験溶液 (ヒーターにて所定温度に保持) を試験槽内に出し入れさせる方法により行った。

SCC発生電位領域を明らかにするための定電位SCC試験は、シングルUベンド試験片の片側の脚に銅製のリード線をはんだ付けし、その接合部はシリコーン樹脂コーティングを施したものを使用し、ポテンショスタットにより所定の電位に保持させた。

腐食挙動の電気化学的調査のためアノードおよびカソード分極曲線の測定を行った。3×20×30 mm<sup>3</sup>の寸法の試験片を600番エメリー研磨紙にて湿式研磨後、リード線をはんだ付けし、シリコーン樹脂にて10×10 mm<sup>2</sup>角の電極面を残してコーティングした。溶液は人工海水を使用し恒温槽にて50±2℃に保持した。アルカリ性ピロガロール溶液にて精製したArガスを、流量200 CC/minで吹き込み約30 min 溶液の予備脱気を行った後、アセトンで脱脂後水洗した試料電極を浸漬し、その後1 h脱気を継続させた上で、ポテンショスタットにより腐食電位 ( $E_{c.o.r}$ ) から電位掃引速度50 mV/minで分極させた。また空気飽和下でのカソード分極線の測定を行った。

粒界析出物の析出状況の観察および析出物の同定は抽出レプリカの電子顕微鏡観察によった。また析出物の同定は5 mass%ブロムアルコール溶液による抽出残渣のX線回折も

併用した。SCC割れ破面の観察はSEMにより行った。腐食生成物の同定はX線回折によった。

## 5. 2. 3 実験結果

### (1) 0.4% C—1.8% Mn—5% Cr 鋼のSCC

#### 1) 溶接部のSCC

0.4% C—1.8% Mn—5% Cr 鋼溶接部の試験片の人工海水中での乾湿繰り返し試験後の割れ発生状況を Fig. 5. 15に示す。この場合特に応力は外部から付加していないが、溶接ボンドより2~3 mm離れたHAZに粒界割れが発生している。溶接による残留応力と組織変化とが影響したものと考えられる。

#### 2) SCCに及ぼす熱処理の影響

Fig. 5. 16に人工海水中におけるSCC感受性に及ぼす熱処理の影響を示す。ここで、950℃以上の温度域での熱処理はAs Rolled 材に施したものである。As Rolled 材を900℃以下で熱処理した場合、ことごとく粒界割れを発生したため、Fig. 5. 16に示す900℃以下での熱処理はすべて1050℃, 1 h, WQの溶体化処理後に行ったものである。溶体化処理の有無によらず900℃以下で熱処理すれば粒界割れ感受性が生じ、割れは720 hで肉厚2 mmを貫通していた。As Rolled でも粒界割れが発生するが、950℃以上の温度域での熱処理により割れ感受性がなくなる。従って、溶体化処理は950℃以上の温度域で行う必要がある。通常、溶接後のSRは600~700℃の温度域で行われるが、以上の結果からすればこの温度域での処理は粒界割れ感受性を高めることになり耐食性上有害であるといえる。

#### 3) 割れ感受性に及ぼす温度およびCl<sup>-</sup>濃度の影響

粒界割れ感受性に及ぼす影響因子の役割として温度およびCl<sup>-</sup>濃度の影響について調べた結果を Fig. 5. 17に示す。溶体化処理材は温度およびCl<sup>-</sup>濃度によらず割れの発生はないが、650℃熱処理では試験温度30℃以上ではCl<sup>-</sup>濃度によらず粒界割れが発生する。低温の10℃においては3 mass% NaCl溶液中では微小粒界割れが発生するが、脱イオン水および500 ppm Cl<sup>-</sup>溶液中では割れ発生は観察されなかった。このように、常温の純水のような比較的腐食性の低いと考えられる環境においても粒界割れが発生することが判明した。

次に、このような温和な環境におけるSCC感受性に及ぼす熱処理温度および時間の影響を Fig. 5. 18に示す。試験時間は Fig. 5. 16の場合よりも短い250 hとした。粒界割れ感受性領域は、純水では600~700℃および500℃の長時間領域であり、Cl<sup>-</sup>濃度が高くなると高温側でも割れが生ずる。1000℃以上の領域ではCl<sup>-</sup>濃度によらず割れに対する免疫性を有する。長時間側での割れ発生の下限熱処理温度はこの結果からして400~500℃と考えられる。以上のように、粒界割れ感受性を有する熱処理温度域は500~900℃であるが、最も感受性の高いのは600~700℃の範囲であ



り、よく知られているSUS304鋼のそれに類似している。

#### 4) 割れ感受性に及ぼす電位およびpHの影響

人工海水(pH8.1)にHClあるいはNaOHを添加してpHを変化させた溶液中で、シングルUバンド試験片を一定電位に保持させて割れ発生に及ぼす電位とpHの影響を調べた。結果をFig. 5. 19に示す。中性付近で最も粒界割れ感受性領域が広がっている。-0.4V vs SCEより貴側では、全面腐食が著しくなり割れの発生は認められなくなる。一方、 $E_{corr}$ より大きくカソード分極させた場合には、水素ガスが発生するが割れ発生は認められない。このことから、粒界割れは水素によるものではなく、活性溶解タイプのSCCによるものであるといえる。強酸性域では全面腐食が大となるため割れなくなり、一方強アルカリ域においては粒界および粒内のいずれの耐食性も向上し、両者の耐食性の差がなくなるため割れなくなるものと思われる。以上のように、粒界割れは全面腐食が著しい場合やきわめて耐食性の良好な場合には発生せず、比較的軽い全面腐食状態にある場合に発生する傾向にある。

#### 5) 付加応力の影響

650℃熱処理材の人工海水での応力破断時間曲線の測定結果をFig. 5. 20に示す。この試験材の0.2%耐力は35.0 kgf/mm<sup>2</sup>であり、耐力以上の引張付加応力により比較的短時間で破断することを示している。そのため耐力がこの環境下での粒界割れ発生の臨界応力となっている。一方、溶体化処理材では耐力以上の付加応力によっても破断しない。なお650℃熱処理材においては付加応力のない状態においても割れが発生する場合があるが、これは試験片加工時の残留応力の影響によるものと考えられる。

#### (2) 耐SCC性に及ぼす合金元素の影響

0.4%C-18%Mn-5%Cr鋼を基本組成として、C、Mn、Cr添加量を変化させた材料のSCC試験を行った。Fig. 5. 21に18%Mn-5%Cr鋼および18%Mn-10%Cr鋼の耐SCC性に及ぼすC量の影響を示す。いずれの場合も0.11 mass%まで低減させても720hでは肉厚2mmを貫通する粒界割れが発生し、割れ感受性は軽減されないことがわかる。Fig. 5. 22にはCr、Mnの影響を示す。Cr添加量が2.5 mass%以上では粒界割れが発生するが、それ以下では割れに対する感受性はなくなる。従って、ISGSCC防止対策として、割れに有害なCr量を2.5 mass%以下に低減させることが望ましい。

Fig. 5. 23はCr量を変化させた0.4%C-18%Mn鋼の粒界割れ感受性に及ぼす熱処理の影響を示したものである。3.3 mass%Cr添加鋼ではFig. 5. 16に示した5 mass%Cr鋼と同様粒界割れ感受性が著しく高く、割れの発生する場合はいずれも500hの試験で肉厚2mmを貫通する。しかし、5 mass%Cr鋼と異なり、900℃で30h以上の長時間熱処理により割れなくなる。このような回復現象は従来SUS304鋼で報告されているような粒界クロム炭化物の周囲のクロム欠乏層の存在と関係しているものと考えられる。さらにCr量を低減させた2 mass%Cr鋼およびCr無添加鋼で

は、いずれの熱処理によっても割れの発生はない。

#### (3) 割れ破面および粒界析出物の観察

人工海水中で割れの発生したシングルUバンド試験片の割れ破面のSEMによる観察結果の一例をFig. 5. 24に示す。明らかに粒界割れ破面を呈しており、断面のマイクロ観察とよく一致している。

0.4%C-18%Mn-5%Cr鋼の粒界析出物の電子顕微鏡による観察結果をFig. 5. 25に示す。1050℃溶体化材では粒界の析出物は認められないが、950℃処理材では粒界に析出物が点状に存在している。しかし、As Rolled材および650℃熱処理材では粒界析出物が連続して生成している。後者の2つは粒界割れ感受性の高いものであり、粒界割れ感受性と粒界析出状況とが密接に関連しているといえる。また、この粒界析出物はFig. 5. 26に同定結果を示すようにクロム炭化物(Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>)である。さらにブロムアルコールによる抽出残渣のX線回折によってもCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>を同定した。これまでCr含有高マンガン鋼の粒界析出物に関しては多くの報告がなされているが、18%Mn-5%Cr鋼においてはCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>(750℃で10min, 650℃で1hおよび10h)<sup>8)</sup> およびCr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(650℃で2h)<sup>4)</sup> が検出されている。本報告においては、As Rolled材および950℃熱処理材、溶体化処理後の650℃処理材のいずれもCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>のみを同定した。

#### (4) 浸漬試験および乾湿繰り返し試験結果

Cr添加量を変化させた材料の人工海水による腐食試験結果をFig. 5. 27に示す。浸漬試験および乾湿繰り返し試験のいずれにおいても、Cr量の低減とともに耐食性が劣化するが、特にCr量2 mass%以下においてその程度が著しい。なお5 mass%Cr鋼では乾湿繰り返し試験により孔食を伴った全面腐食となる。Table 5. 5には乾湿繰り返し試験による腐食生成物のX線回折結果を示した。腐食生成物として鉄およびマンガンの酸化物が同定された。

#### 5. 2. 4 考察

以上のように、0.4%C-18%Mn-5%Cr鋼は溶接HAZおよび500~900℃の温度域での熱履歴によりIGSCC感受性が高まる。特に常温純水のような比較的温和と思われる腐食環境下においても割れ感受性が高い。以下、この鋼を中心としてクロム含有高マンガン鋼のIGSCC機構について、粒界クロム炭化物との関連で考察するとともに、この鋼の耐SCC性を改善した材料についても言及する。

#### (1) IGSCC機構

前章で述べたように、粒界割れ感受性の高い場合には粒界にクロム炭化物がほぼ連続して生成し、クロム炭化物と粒界割れとが密接に関連していることがわかった。

従来から、高温水中でSUS304鋼の溶接HAZに発生するIGSCCに関して、HAZの粒界に析出するクロム炭化物の周囲に形成されるクロム欠乏層の選択的な腐食に



よるとするいわゆるクロム欠乏層説がよく知られている。高マンガン鋼のIGSCC機構についてはこれまで明らかにされてはいないが、上記のクロム欠乏層説が当てはまるものが予想される。

熱処理温度・時間・粒界割れ領域線図における粒界割れ発生領域は Fig. 5. 18に示したように、0.4% C-18% Mn-5% Cr 鋼では500~900°Cの温度域である。Kohlによれば割れ領域は1 min~100 hまでの熱処理で0.5% C-19% Mn-5% Cr-0.1% N-0.2% Ni 鋼では300~1000°C<sup>4)</sup>、0.5% C-18% Mn-5% Cr-0.1% N-0.6% Ni 鋼では450~800°C<sup>2)</sup>と報告されており、本報告で得られた結果とは必ずしも一致していない。

Fig. 5. 28はCr添加量の異なる0.4% C-18% Mn 鋼の分極曲線の測定結果である。一定電位での溶解速度に及ぼすCr量の影響をみると、Cr添加量の高いほどアノード分極が著しくなり、5 mass% Cr 鋼ではその不動態化保持電流密度は通常のSUS 304等のステンレス鋼よりも高いものの、不動態領域が-0.6 V vs SCEよりも卑な電位域で認められる。-0.6 V vs SCE付近での急激な電流の立ち上がりは、測定終了後の電極表面に食孔の生成が認められたことからして、孔食発生によるものと考えられる。-0.6 V vs SCEよりも貴な電位に長時間保持すると、孔食が多数発生し電極表面を覆ってしまい全面腐食と型態上区別が難しい。650°C処理材ではこの孔食電位は40 mVほど低下する。A. Bäuml<sup>9)</sup>も0.2% C-8% Mn-5% Cr-5% Ni 鋼の海水中でのアノード分極曲線において急激な電流の増大を報告しており、その電流の立ち上がり電位は650°Cでの熱処理時間の増大とともに卑側に移行するとしている。Fig. 5. 28でCr含有量の低い2% Cr 鋼およびCr添加なし鋼では、通常の炭素鋼と同様に活性溶解する。先にFig. 5. 19に示したように、大気開放下での5% Cr 鋼の $E_{corr}$ はおおよそ-0.6 V vs SCEであった。Fig. 5. 28において-0.6 V vs SCEでの電流密度とCr量との関係を見ると、2~3 mass% Cr 鋼では5 mass% Cr 鋼と比較して100~200倍に達している。Fig. 5. 19に示したSCC発生電位領域との関連からいうと、SCC発生電位領域ではCr量の低いほどアノード電流密度が高くなっている。以上から、5 mass% Cr 鋼において粒界炭化物の周囲にCr欠乏層が形成されているとすれば、そのCr欠乏層が優先的に腐食されるといえる。さらにFig. 5. 22に示したようにCr量がIGSCC感受性に影響しており、その含有量を2.5 mass%以下に低減させることによりIGSCCに対して免疫的となる。これはCr含有量が2 mass%程度でも5 mass% Cr 鋼と同様クロム炭化物(Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>)が650°C付近での熱処理により粒界に析出するが、その周囲にCr欠乏層が形成されてもFig. 5. 28に示したようにCr量が2 mass%程度ではCr量による溶解速度の差が小さいため粒界割れ感受性が低下するものと考えられる。またFig. 5. 23に示したように、3.3 mass% Cr 鋼では900°Cでの長時間熱処理により割れなくなる回復現象が認められる。このような回復現象は従来SUS 304等で報告されている<sup>10)</sup>ように、Crの粒内から粒界へ

の拡散によりCrが補給されクロム炭化物周囲のクロム欠乏層が消失することによると考えれば説明可能である。

以上のように、クロム欠乏層の存在によりIGSCCが発生するとすれば、当然Cr量と同様C量の低減によっても割れ感受性は低下することが期待される。しかし、Fig. 5. 21に示した結果ではC量を0.11~0.72 mass%の範囲で変化させてもその影響はほとんど認められず、いずれの材料も720 hで2 mmの肉厚を割れが貫通した。これは試験時間が長かったため割れ感受性の比較的低い材料も破断してしまい、差が生じなかったためと思われる。しかし、C量0.11 mass%までの低減によっても割れ感受性がなくならないため、この範囲内のC量の低減は割れ対策としてあまり有効ではないといえる。なお、H. Kohl<sup>2)</sup>は18% Mn-12% Cr 鋼のC量を0.2 mass%から0.07 mass%へと低減させることにより、IGSCC感受性領域が長時間熱処理側へずれると報告している。従って、18% Mn-5% Cr 鋼においてもC量を極力低減させれば耐IGSCC性が改善される可能性はある。しかし、組織上Ni当量が低下するためオーステナイト相からはずれるので、非磁性を保つためにはオーステナイト生成元素の成分調整が必要となる。

このように、クロム含有高マンガン鋼のIGSCCは従来のCr-Ni系オーステナイトステンレス鋼の場合と同様、クロム欠乏層説で説明可能である。すなわち、粒界に連続してあるいは近接して析出したクロム炭化物(Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>)の周囲にクロム欠乏層が形成され、それが粒界に連続して存在する場合、そのクロム欠乏層が粒内に比較して著しく耐食性が劣るため優先的に腐食されるものと考えられる。

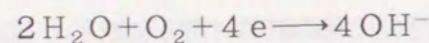
なお、650°Cで強い鋭敏化を受けた試験片では外部からの付加応力が存在しなくとも粒界割れが発生する場合があります。試験片加工時の残留応力が原因と考えられた。従来の文献によると、付加応力は粒界割れの発生に必ずしも必要でないとする報告<sup>8)</sup>もあれば、付加応力が存在しなければ粒界割れは発生しないとする報告<sup>2)</sup>もあり一致した結果は得られていない。またさらに高マンガン鋼のSCCの破壊力学的研究によればプレクラック付きの場合にはSCC発生の臨界応力レベルが低下する<sup>7) 11)</sup>ことが報告されている。本研究においては付加応力のない場合の割れは他の試験片からのもらい錆の下で発生する傾向にあり、今後臨界応力に関しては環境側要因とからめての検討の余地が残されている。

## (2) 耐SCC鋼

4% C-18% Mn-5% Cr 鋼のSCC性を改善するためには、原理的には先に述べたようにCあるいはCr量を低減させることが有効である。しかし、C量の低減は0.1 mass%までではあまり効果的とはいえなかった。Cr量は2.5 mass%以下では割れ感受性がなくなる。しかし、Cr量の低減によりFig. 5. 27に示したように、耐全面腐食性は劣化する。またさらに、5 mass% Cr 鋼では乾湿繰り返し試験により孔食を発生するため、耐孔食性の考慮も必要である。Fig. 5. 28に示したように5 mass% Cr 鋼の-0.6 V vs SCEでの電流の立ち上がりは孔食発生によるものであった。浸漬テスト



では  $E_{c_{orr}}$  が孔食電位より少し卑であったのが、乾湿繰り返し試験では乾燥時に酸素の補給が良好となるため  $E_{c_{orr}}$  が孔食電位よりも貴となるため孔食が発生するといえる。Fig. 5. 28 のカソード分極曲線に示すように空気飽和の場合  $-0.8$  V vs SCE 付近に限界電流が認められかつ液の攪拌により高電流密度側にずれることおよび脱気すれば消失してしまうという事実からして、この限界電流は次の酸素による表面への拡散が律速している酸素還元反応によるものと考えられる。



従って、不働態化していなければ腐食速度は鋼の組成によらず一定となるはずであるが、実際には Cr 量に依存している。これは活性溶解において Table 5. 5 に示したような腐食生成物が Cr 量の増大につれ、通常の低合金系耐海水鋼の場合<sup>1,2)</sup>と同様、酸素の拡散障害となりやすくなるためと思われる。また耐孔食性に関しては、Cr 量 5 mass% 以下では Cr 量の低下とともに全面腐食が大となり孔食発生はなくなる。さらに Cr 量 2 mass% 以下となれば特に全面腐食性が著しく劣化する。以上の点に鑑み、従来の 0.4% C-18%Mn-5%Cr 鋼の耐食性を改善した材料として、Cr 量を低減した 0.4% C-18%Mn-2%Cr 程度の成分が望ましい。この鋼の溶接部の耐 SCC 性を調査したが、Fig. 5. 29 に示すように HAZ においても SCC は発生せず耐 SCC 性に優れた性能を有することが判明した。

### 5. 2. 5 まとめ

本節では、前節で述べたステンレス鋼よりもクロム含有量の低い高マンガンオーステナイト鋼として、0.4% C-18%Mn-5%Cr 鋼を中心として、粒界クロム炭化物析出との関連で、SCC 発生に及ぼす各種要因の影響ならびに IGSCC 機構について検討した。また上記鋼の耐 SCC 性を改善した材料を見出した。これらの結果をまとめると、以下ようになる。

- 1) 0.4% C-18%Mn-5%Cr 鋼は溶接 HAZ あるいは 500~900℃ の温度範囲の熱履歴により、オーステナイト系ステンレス鋼の場合と同様に鋭敏化され IGSCC 感受性が高まる。海水はもとより常温の純水中においても割れ感受性が高い。
- 2) 鋭敏化は粒界へのクロム炭化物 ( $Cr_{23}C_6$ ) の析出と、その後の粒内からの Cr の拡散が遅れるために、クロム炭化物の周囲にクロム欠乏層が形成され、それが粒界に連続して存在するためと考えられる。粒界割れは、このクロム欠乏層が粒内に比較して著しく耐食性が劣るため、優先的に腐食されるために発生すると考えられる。
- 3) 950℃ 以上の温度域で溶体化すれば割れ感受性がなくなる。
- 4) 500~900℃ の温度域で鋭敏化されるが、特に 600~700℃ の範囲で著しく割れ感受性が高まる。
- 5) 18%Mn-5%Cr 鋼では C 量を 0.11 mass% まで低減させても粒界割れの発生はなくなる。

6) 0.4% C-18%Mn 鋼の Cr 量を 2.5 mass% 以下に低減させることにより IGSCC の防止は可能となる。

7) 耐 SCC 性、耐孔食性、耐全面腐食性を考慮して、耐 SCC 性鋼の組成としては 0.4% C-18%Mn-2%Cr が適当である。



### 5. 3 結言

本章では、鉄鋼材料において粒界にクロム炭化物が析出する不均一系を取り扱った。すなわち、1) 固溶化処理をせず圧延のまま使用されるクラッド用オーステナイト系 SUS304 および SUS316 ステンレス鋼、2) Cr 量の少ない 0.4% C-18% Mn-5% Cr 鋼を中心とした高マンガンオーステナイト鋼の 2 材質について、粒界クロム炭化物析出の耐食性に及ぼす影響に関して検討し、以下の知見を得た。

1) SUS304 および SUS316 鋼とも圧延のまま材は、固溶化処理材よりも鋭敏化が促進される。これは粒界クロム炭化物の析出が促進されるため、クロム欠乏層が容易に生成されやすいためである。C 量を 0.02% 以下にすれば鋭敏化による耐食性の劣化は防止でき、かつ固溶化処理材並みの耐食性が得られる。

2) 0.4% C-18% Mn-5% Cr 鋼はオーステナイトステンレス鋼と同様に、500~900℃ の温度域での熱履歴により容易に鋭敏化され、海水はもとより常温の純水中でも IGSCC 感受性が高まる。0.4% C-18% Mn-2% Cr 鋼の使用、あるいは 950℃ 以上の温度域で溶体化すれば割れに対して有効な対策となる。

3) いずれの場合も、鋭敏化は粒界クロム炭化物の析出に伴い、その周囲に耐食性の劣るクロム欠乏層が形成されることが原因であり、共通の現象である。従って、耐食性はクロム欠乏層で決定される。

### 参考文献

- 1) 沢 繁樹：日本金属学会会報, 18, 573 (1979) .
- 2) H.Kohl: *Werkstoffe und Korrosion*, 14, 831 (1963) .
- 3) V.Cihal, F.Poboril, A.V.Rjabcenkov, and V.I.Gerasimov: *Werkstoffe und Korrosion*, 31, 34 (1980) .
- 4) H.Kohl: *Werkstoffe und Korrosion*, 11, 984 (1972) .
- 5) K.E.Fritz and D.R.Deforest: *J. Mat.*, 4, 646 (1969) .
- 6) R.A.Bandry and G.D.Cooper: *J. Basic Engineering*, 87, 245 (1965) .
- 7) M.O.Speidel: *Corrosion*, 32, 187 (1976) .
- 8) A.Bäumel and O.Tramposch: *Werkstoffe und Korrosion*, 17, 110 (1966) .
- 9) A.Bäumel: *Werkstoffe und Korrosion*, 17, 299 (1966) .
- 10) 幸 英昭, 諸石大司: 鉄と鋼, 68, 2029 (1982) .
- 11) 新井 宏: 鉄と鋼, 56, 44 (1970) .
- 12) H.Kohl: *Proceedings of 5th International Congress on Metallic Corrosion*, NACE, Tokyo, p. 349 (1974) .
- 13) 門 智, 渡辺常安: 防食技術, 25, 173 (1976) .



Table 5.4 Chemical compositions of the steels investigated. (mass %)

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Sol.Al
Standard	0.40	0.41	17.96	0.016	0.004	0.04	5.02	0.012
Range of variations	0.05		12.0			0.01	0.01	
	0.60		24.5			1.40	14.0	

Table 5.5 Result of X-ray diffraction analysis of the deposit formed on 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel after cyclic immersion test in synthetic seawater at 50°C for 720h.

Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O	Quartz SiO <sub>2</sub>
m	mw	w	w

Intensity : s > ms > m > mw > w

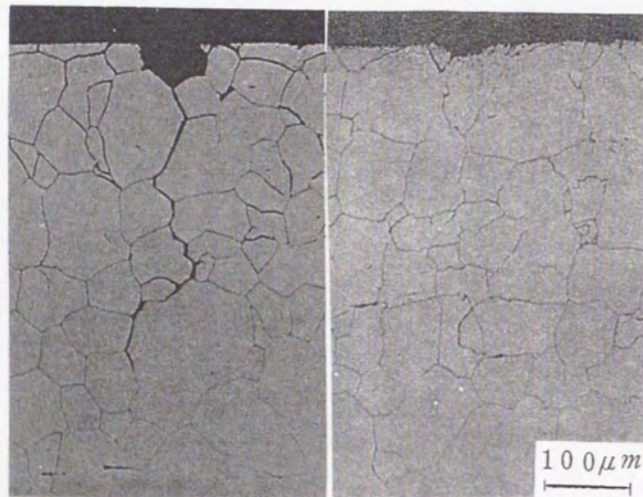


Fig. 5.15 Intergranular cracking of a weldment of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel after cyclic immersion test in synthetic sea water at 50°C for 456 h.

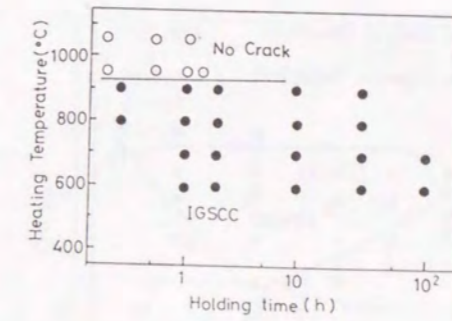


Fig. 5.16 Effect of heat treatment on the SCC susceptibility of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel. (SCC test ; immersion in synthetic seawater at 50°C for 720 h)

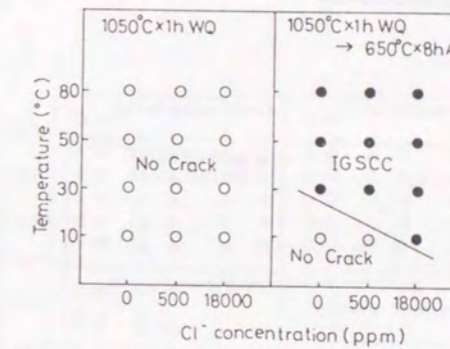


Fig. 5.17 Effects of Cl<sup>-</sup> concentration and temperature on the SCC susceptibility of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel. (SCC test ; immersion for 168 h)

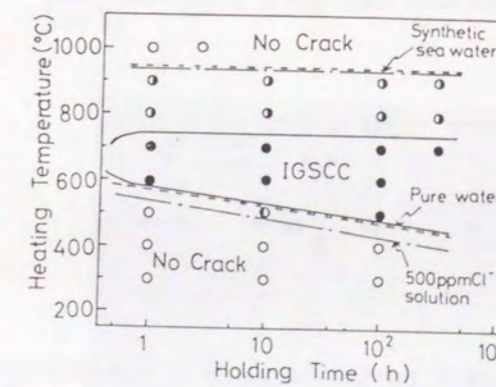


Fig. 5.18 Effects of Cl<sup>-</sup> concentration and heat treatment on the SCC susceptibility of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel. (SCC test ; immersion at 50°C for 250 h)



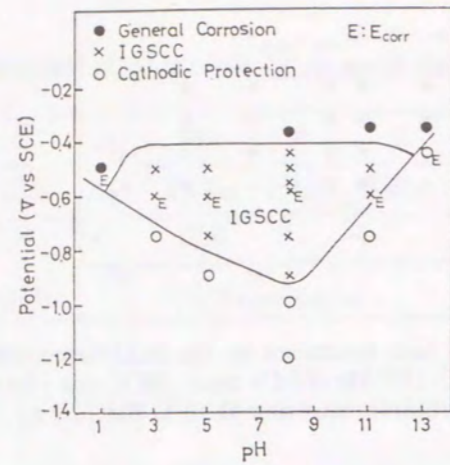


Fig. 5.19 Effects of applied potential and pH on the SCC susceptibility of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel. (Synthetic seawater, 50°C, pH adjusted with HCl or NaOH addition)

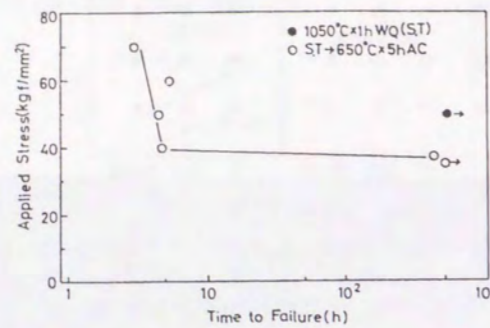


Fig. 5.20 Relation between applied stress and time to failure of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel. (Synthetic seawater, 50°C, Constant load method)

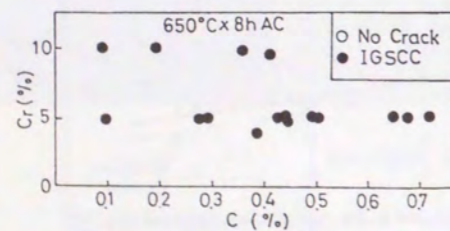


Fig. 5.21 Effect of C content on the SCC susceptibility of 18%Mn-5%Cr and 15%Mn-10%Cr steels. (SCC test; immersion in synthetic seawater at 50°C for 720 h)

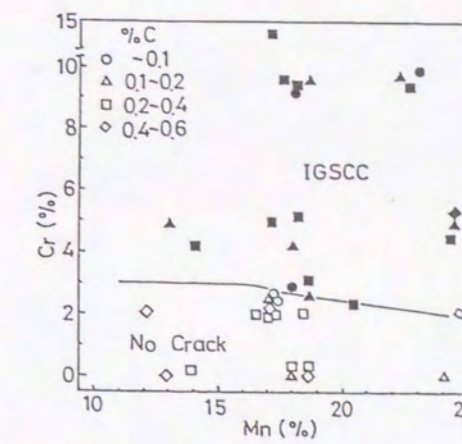


Fig. 5.22 Effect of Cr and Mn content on the SCC susceptibility of high manganese steels. (Heat treatment; 650°C × 8h AC, SCC test; immersion in synthetic seawater at 50°C for 720 h)

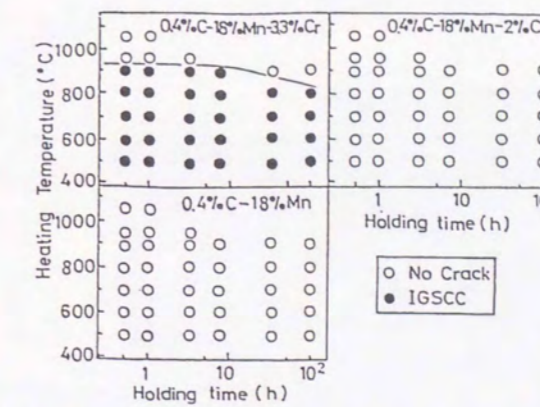


Fig. 5.23 Effects of Cr content and heat treatment on the SCC susceptibility of 0.4%C-18%Mn steels. (SCC test; immersion in synthetic seawater at 50°C for 500 h)

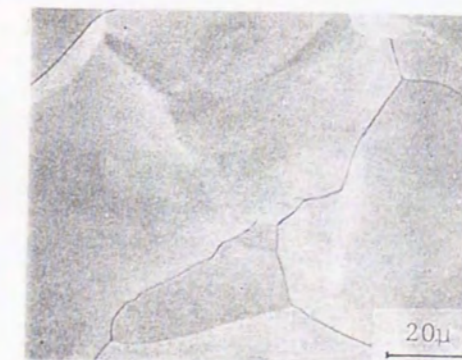


Fig. 5.24 Fractograph of fractured surface of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel by SCC. (Heat treatment; 650°C × 8 h, AC, SCC test in synthetic seawater at 50°C)



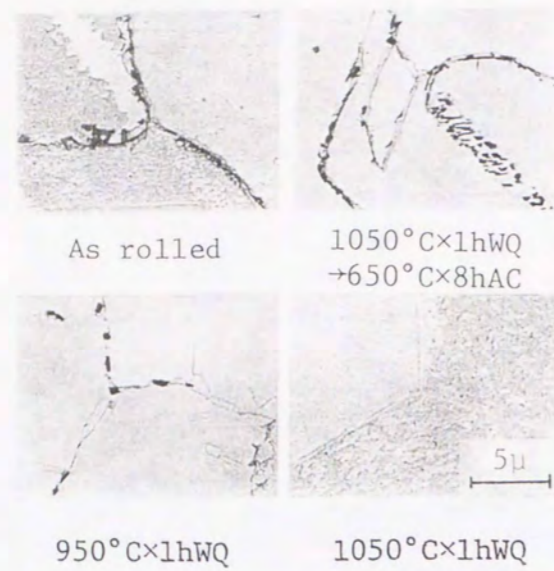


Fig. 5.25 Electromicrographs of grain boundary precipitation of 0.4% C-18% Mn-5% Cr steel under various heat treatment conditions.

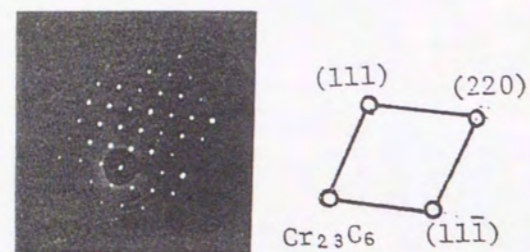


Fig. 5.26 Electron diffraction pattern of grain boundary precipitation of 0.4% C-18% Mn-5% Cr steel. (Heat treatment ; 650°C x 8 h, AC)

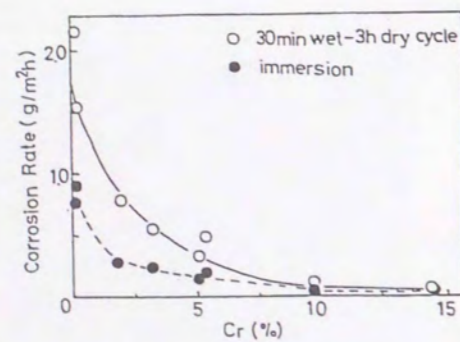


Fig. 5.27 Relation between Cr content and corrosion resistance to sea water. (Synthetic seawater, 50°C, total test duration ; 720 h)

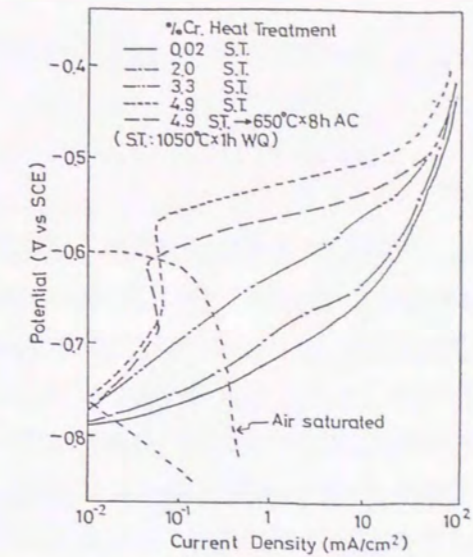


Fig. 5.28 Effect of Cr content on the polarization behaviours of 0.4% C-18% Mn steels. (Deaerated synthetic seawater, 50°C, sweep rate ; 50 mV/min)

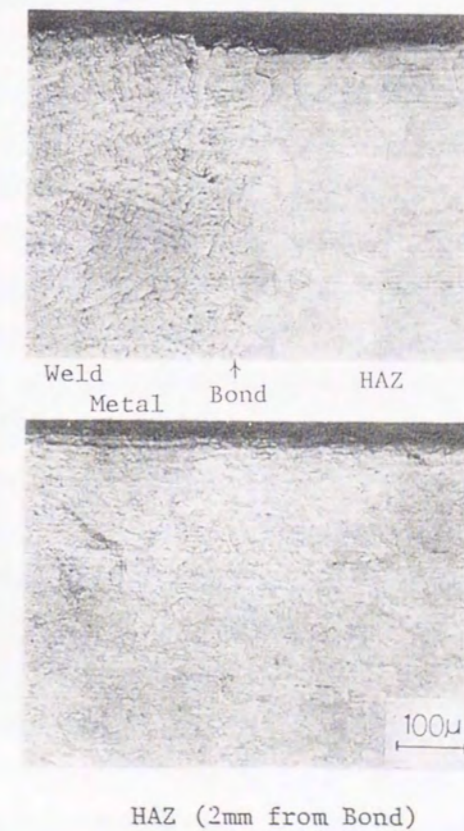


Fig. 5.29 Immunity of weldment at 0.4% C-18% Mn-2% Cr steel to SCC test in synthetic seawater at 50°C for 360 h.



### 6. 1 緒言

Bの同位元素である $^{10}\text{B}$ の中性子吸収断面積が大きいことから、従来よりB含有ステンレス鋼が熱中性子の吸収材料として、原子炉の遮蔽材あるいは制御棒に使用されてきた。最近では、更に使用済み核燃料の保管用プールにおけるラック用材料としても適用が試みられている。この場合 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を含む温水環境で使用される。このような環境下における通常のステンレス鋼の耐食性に関しては、古くから検討され何ら問題のないことが明らかにされている<sup>1)</sup>。しかし、B含有ステンレス鋼については機械的性質等の諸性質は種々検討されているが<sup>2)~8)</sup>、耐食性に関する報告は極めて少なく<sup>3) 5) 6)</sup>、特に $\text{H}_3\text{BO}_3$ 溶液中での耐食性に関する研究は見当たらない。

前章においては粒界炭化物析出の耐食性への影響について述べたが、本章においては、製造工程でクロム含有硼化物(ボライド)が多数粒内に析出し、その耐食性への影響が懸念されるボロン含有ステンレス鋼に関し、SUS304L、316Lおよび高Crステンレス鋼の $\text{H}_3\text{BO}_3$ 溶液中での腐食挙動に及ぼすB添加の影響について、主として析出物であるボライドとの関係で検討した<sup>9)</sup>。

### 6. 2 試験方法

#### 6. 2. 1 供試材

試験に用いたB含有ステンレス鋼板の化学組成をTable 6. 1に示す。304L系、316L系及び高Cr系ステンレス鋼15種類でB添加量は0~1. 9 mass%である。いずれも500 kg真空溶解し、熱間鍛造、熱間圧延を経て5 mm厚の板とし、1100°C

×

20 min 水冷の固溶化処理(SHT)を行った。溶接熱影響部を想定した鋭敏化処理(Sen.)として650°C×2 h空冷の熱処理を施した。さらに一部の材料については鋭敏化の影響を明らかにするため、600~900°Cで0. 5~100 h空冷の処理を実施した。またTIG溶接(溶接フィラーなし、溶接熱6. 4 kJ/cm)した材料についても検討した。

#### 6. 2. 2 析出物の調査

Fig. 6. 1にボロン含有ステンレス鋼のマイクロ組織の一例を示す。多量の析出物(ボライド、後述)の存在が認められ、これら析出物の性状を明らかにするべく調査を行った。

① 析出物の面積率：マイクロ組織写真について画像解析を行い、析出物の占める面積率を測定した。

② 抽出残渣分析：析出物の化学組成を明らかにするため、非水溶媒であるTMA(Tetra Methyl Ammonium Chloride)中で試料を電流密度20 mA/cm<sup>2</sup>でアノード電解し、

その抽出残渣の化学分析を行った。

③ 析出物のX線による同定：抽出残渣及び試料そのものについてX線回折を行い析出物を同定した。

#### 6. 2. 3 腐食試験

各種浸漬試験および電気化学測定により腐食挙動を調査した。試験片は浸漬試験の場合は320番、電気化学測定用には600番エメリー紙により研磨し、アセトンによる脱脂後試験に供した。また試験の繰返し数は2とした。溶液は特級試薬( $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、NaCl)と純水とから調整した。

##### (1) 耐酸性及び耐粒界腐食性

耐酸性並びに鋭敏化処理材の耐粒界腐食性を調べるため、16 hの硫酸・硫酸銅試験(JIS G 0575に準拠)を行った。試験片は10×40×3 mm<sup>3</sup>のものを用いた。

##### (2) $\text{H}_3\text{BO}_3$ -Cl<sup>-</sup>環境での耐食性

$\text{H}_3\text{BO}_3$ 溶液中での腐食試験は、2, 000 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$ +10~500 ppm Cl<sup>-</sup>溶液中80°Cで行った。上記(1)と同一寸法の試験片を用いて、空気飽和下720 hの浸漬試験を行い耐全面腐食性を評価した。耐孔食性は、Arガス吹込みにより脱気した溶液中での動電位法(20 mV/min)による孔食電位( $V_c'_{10}$ 、JIS G 0577に準拠)測定により調べた。試験片は直径15 mm、厚さ3 mmの円板で、電極面積は1 cm<sup>2</sup>とし、その他の部分はシリコンゴムにてシールした。浸漬直前に再度600番エメリー紙にて研磨した。耐すき間腐食性は空気飽和下720 hの浸漬試験により調査した。試験片には20×30×3 mm<sup>3</sup>および12×30×3 mm<sup>3</sup>の寸法の大小2枚の試片を重ね、テフロン製ボルトナットにて0. 3 kgf·cmのトルクで締め付けたものを使用した。また同様の環境下でのダブルUバンド試験によりSCC挙動を調査した。試験片には10×75×2 mm<sup>3</sup>の寸法の2枚の試片を重ねてU曲げ後、ステンレス製ボルトナットにて両脚を締め付け5 mm拘束し応力を付加したものを用いた。

### 6. 3 実験結果及び考察

#### 6. 3. 1 析出物の調査

マイクロ組織の画像解析により求めた析出物の面積率とB添加量との関係をFig. 6. 2に示す。B量の増大と共に析出物の占める面積は直線的に増加するが、鋼種間の差はほとんどない。Bの固溶量は、18%Cr-15%Niステンレス鋼の場合最大固溶量を示す1, 125°Cにおいても0. 01 mass%と低く、それ以上の添加ではボライドが析出するとされている<sup>8)</sup>。従って本報告のB含有ステンレス鋼においては、Bのほぼ全量がボライドとして析出し、B添加量に比例してボライドの面積率が増加したものと考えられる。

次に、ボライドの化学組成を明らかにするため抽出残渣分析を行った。B添加1 mass%で抽出残渣量はほぼ10 mass%であり、B量の約10倍の重量のボライドが生成するといえる。Fig. 6. 3にB添加量とボライド中のCr及びMo量との関係を示す。ボライ



ド中のCr、Mo量はB添加量の増大と共に増加するが、Cr量については鋼種間の差は小さい。ここで1 mass% B添加で約5 mass%のCrがボライド中に含まれることになる。従って、耐食性に寄与する基本元素であるCrおよびMoがマトリックス中で低下するわけで、当然B添加により耐食性が影響を受けることが予想される。Fig. 6. 4に316L系材料の残渣分析を行い各種元素とBとの原子比(M/B)を求めた結果を示す。Cr/B+Fe/B+Mo/B+Ni/Bはほぼ2.0であり、析出物は(Cr, Fe, Mo, Ni)<sub>2</sub>BからなるM<sub>2</sub>Bタイプのボライドであることを示している。各元素の含有量はCr>Fe>Mo>Niの順であり、B添加量の増大と共にCr、Moは低下、Feは増大する。Niについては含有量も少なくほぼ一定である。一例として1.5 mass%Bの場合、ボライドはCr<sub>1.05</sub>Fe<sub>0.80</sub>Mo<sub>0.10</sub>Ni<sub>0.05</sub>Bと書ける。304L系についても同様の調査を行ったが、Cr/B+Fe/B+Ni/B~2.0であり、ボライドは(Cr, Fe, Ni)<sub>2</sub>BからなるM<sub>2</sub>Bタイプであった。この場合各元素の含有量はCr>Fe>Niの順であり、1.5 mass%BではボライドはCr<sub>1.20</sub>Fe<sub>0.76</sub>Ni<sub>0.04</sub>Bと書けた。さらに、高Cr鋼の抽出残渣の調査によりボライド中のCr/Fe比はCr添加量の増大と共に増大することが判明した。また、304L-1.64%B及び316L-1.54 mass%B鋼およびその抽出残渣のX線回折では、Cr<sub>2</sub>B及びCr<sub>1.65</sub>Fe<sub>0.35</sub>B<sub>0.96</sub>が同定された。先に述べた分析結果と比較すると、Fe含有量が低くCr含有量が高いことから、Crが一部Feに置換したボライドが他に存在することが考えられる。以上の結果から、B含有ステンレス鋼に見られる析出物は、(Cr, Fe)<sub>2</sub>Bを主体とするM<sub>2</sub>Bタイプのボライドで、Niを少量含みさらに316L系ではMoを含有するといえる。これまで、304系の場合Cr<sub>2</sub>B<sup>3)</sup>及び(Cr, Fe)<sub>2</sub>B<sup>5)</sup>が、20Cr-25Niオーステナイト鋼では(Cr, Fe, Ni)<sub>2</sub>B<sup>7) 8)</sup>が検出されており、本報告の結果とほぼ一致している。

次にマトリックス中におけるCrおよびMo濃度を求める。CrおよびMoのマトリックス中に含まれる割合をa mass%、添加量をb mass%(Table 6. 1)、抽出残渣中(ボライド)への含有量をc mass%(Fig. 6. 3)とすると、

$$a = b - c \quad (\%)$$

であり、マトリックス中の濃度d (mass%)はボライドの面積率をs%(Fig. 6. 2)として、

$$d = 100a / (100 - s) \quad (\text{mass}\%)$$

となる。従ってマトリックス中における濃度の低下量e (mass%)は次式で示される。

$$e = b - d \quad (\text{mass}\%)$$

CrおよびMoの低下量eを求めた結果をFig. 6. 5に示す。B添加量に比例してほぼ直線的にマトリックス中のCr濃度が低下しているが、材質間の差はほとんどない。1 mass%のB添加に対しCrはほぼ2.5 mass%の割合で低下し、316L系ではさらにMoが0.5 mass%の割合で減少する。

以上のように、ボライドの析出によりCrおよびMoはボライド中に濃化するため、マトリックス中の濃度は低下する。一方、Niはボライド中の含有量は極めて少なくマトリックス中に濃化する。

### 6. 3. 2 耐食性

一般に、固溶化処理したステンレス鋼の耐食性はほぼCrおよびMo量に依存することが知られている。そのため、本報告のB含有ステンレス鋼ではマトリックス中のCr及びMo量で耐食性が決定されることが予想される。なおボライド自体が腐食に影響するかどうかについては、以下に示す各種の腐食試験においてボライド自体は溶解せず残されていたことから、その可能性は少ないと考えられる。ただカソード反応に寄与する可能性はあると考えられるが、本研究では明らかとならなかった。さらに、固溶量の範囲内のBについては、オーステナイトステンレス中に含まれる不純物としてのBの腐食への影響に関する文献<sup>4)</sup>から判断して、Bは粒界にM<sub>23</sub>(C)B<sub>6</sub>タイプの炭化物析出を促進させ鋭敏化を加速することが予想される。以上のことから、次に示す耐食性の評価は、ボライドの析出を考慮して計算より求めたマトリックス中の実際のCr及びMo量を基にして行った。

#### (1) 耐酸性および耐粒界腐食性

硫酸・硫酸銅試験結果をFig. 6. 6に示す。Cr+Mo量の低い場合に激しい全面腐食が観察され、その速度はマトリックス中のCr+Mo量に依存し、その増大と共に腐食速度は低下し、18%以上ではほぼ0.1 g/(m<sup>2</sup>・h)と一定に達する。ここでマトリックス中のCr+Mo量で結果を整理した意味は次のとおりである。ステンレス鋼の耐食性にCrとMoは大きく寄与する元素であり、第3章で述べたように、孔食電位はしばしばCr+3Moで整理され<sup>9)</sup>、耐孔食性の指標とされている。本研究では一般にステンレス鋼の耐食性はCr+αMoで決定されるものと考え、腐食環境及び腐食の形態によってα値を変化させ、最も良く結果を整理できる値を採用することとした。上記の結果ではα=1であった。次に、304L系についての耐食性に及ぼす鋭敏化の影響をFig. 6. 7に示す。固溶化処理材ではB添加量の大きいほど腐食量は増大する。C量が0.014 mass%以上の材料では時効により腐食量が著しく増大するが、それ以外の材料は時効時間の長短によらずほぼ腐食量は一定である。前者のうち600 min時効したものについて試験後の表面観察を行ったが、表面が激しく腐食されており粒界の優先的な腐食は確認できなかった。なお、断面マイクロ組織観察では部分的に極めて軽微な粒界腐食が認められた。しかし、この場合にもボライド自体は腐食されずに表面に残されているのが観察された。オーステナイト系ステンレス鋼中のBはクロム炭化物の析出を加速させ、その周囲に形成される粒界のクロム欠乏層の存在による鋭敏化を促進するとされている<sup>4)</sup>。本研究において粒界炭化物析出は確認していないが、B含有ステンレス鋼においては通常の304Lステンレス鋼では鋭敏化されにくい0.014~0.020 mass%程度の低C量であっても、650℃での時効処理によって炭化物が析出し、その粒界近傍のCr量が低下したため腐食速度が著しく増大したものと思われる。なお、ボライド中にはCはほとんど含まれ



ないため、マトリックス中にCが富化することもB含有ステンレス鋼の鋭敏化を加速する原因の一つと考えられる。C量が低く(0.01 mass%)かつCr量が高い(22及び25 mass%) 2材質 (Table 6. 1, No. 01およびNo. 02鋼) について、温度500~900℃ (50℃ピッチ) で0.5, 2, 10, 30および100hの熱処理後硫酸・硫酸銅試験を行ったが、いずれの場合も0.2 g/(m<sup>2</sup>·h) 以下の腐食速度でかつ粒界腐食の発生もなかった。C量の低減とCr量の増加が耐食性改善の必要条件といえる。

溶接部についての試験結果を Fig. 6. 8に示す。母材マトリックス中のCr+Mo量が18%以上では母材と同様に均一全面腐食であるが、それ未満ではボンド部が激しい選択腐食を受ける。この原因は不明である。しかし、この場合でもボンド部のボライド自体は溶解せず残存していることが観察された。また溶接金属部および熱影響部はほぼ母材部並みの耐食性を示した。

#### (2) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Cl<sup>-</sup>溶液中での耐食性

500 ppm Cl<sup>-</sup>溶液中では304L及び316L系とも、B添加量が1 mass%以上でわずかに全面腐食した。その結果をマトリックス中のCr+2Mo量で整理し Fig. 6. 9に示した。Cr+2Moが16.5%以下ではわずかに腐食が見られるが、それ以上では腐食速度は極めて小さく不動態化しているといえる。なお図中比較のために、B無添加でCr量を変化させた304L系(9%Ni-Cr-Fe)及び316L系(12%Ni-2%Mo-Cr-Fe) 材料11材質についての結果を併記した。この場合にはCr+2Moが17.0%以上で不動態化しており、B含有ステンレス鋼での臨界値16.5%に極めて近く、ボライド析出によるマトリックス中のCr及びMo量の低下が耐食性劣化の原因とする考え方を支持する一つの証拠と考えてよい。なお10 ppm Cl<sup>-</sup>溶液中でも上記と同様の試験を行ったが、いずれの材料も腐食速度は0.001 g/(m<sup>2</sup>·h) 以下であり不動態化していた。

Fig. 6. 10に1,000 ppm Cl<sup>-</sup>溶液中での孔食電位の測定結果を示した。ステンレス鋼の孔食電位は第3章で述べたように、Cr+3Mo量<sup>10)</sup>あるいはCr+3Mo+N量<sup>11)</sup>などに依存することが知られているが、B含有ステンレス鋼についてもマトリックス中のCr+3Mo量でうまく整理される。Cr+3Moが18%以上ではCr+3Moの増大による孔食電位の上昇はやや鈍化する。固溶化処理材に比較して鋭敏化処理材は実際に鋭敏化されていた(図中矢印で示すもの)かどうかに依らず全般的に約50 mV孔食電位が卑である。溶接部の孔食電位はこれら両者のほぼ中間に位置している。以上のように、溶接あるいは鋭敏化処理の耐孔食性に及ぼす影響は概して小さい。なお、硫酸・硫酸銅試験で見られたような、溶接ボンドでの優先的な腐食も認められなかった。これらのことから、耐孔食性は熱処理による影響を比較的受けにくいのではないかと考えられる。

次に500 ppm Cl<sup>-</sup>溶液中におけるすき間腐食試験結果を Fig. 6. 11に示す。腐食減量は大小2枚の試片からなる2組の試験片の重量減平均値で示した。耐孔食性と同様、

耐すき間腐食性もマトリックス中のCr+3Mo量に依存する。Cr+3Moが19%未満ではすき間腐食が発生するが、それ以上ではすき間腐食は発生しなかった。

Fig. 6. 12に鋭敏化処理材の500 ppm Cl<sup>-</sup>溶液中でのSCC試験結果を示した。この場合マトリックス中のCr+2Mo量でよく整理でき、この量が16.5%以上ではSCC感受性はないが、それ未満ではSCCを発生した。C量が0.02%以下では鋭敏化処理を施したにもかかわらず50~200 μmの粒内割れのみが認められたが、0.03%C鋼では粒内割れ及び粒界割れが混在し、その割れ深さは最大400 μmに及んだ。なお割れはボライドを迂回して成長していることが、断面ミクロ観察により認められた。粒内割れはCr+2Mo量が16.5%未満の固溶化処理材にも生じた。ただし高C材に生じた粒界割れは固溶化処理材では見られないことから、鋭敏化によるものと考えられる。さらに、10 ppm Cl<sup>-</sup>溶液中で同様のダブルUベンドSCC試験を行った。B添加量が1.5%以上では304L及び316L系で固溶化処理材及び鋭敏化処理材ともに20~120 μm深さの粒内割れを発生した。マトリックス中のCr+2Moで整理すると16.5%以上ではSCCが発生しないことが判明した。

#### (3) Cr+αMo量と耐食材料

以上述べたように、B含有ステンレス鋼はボライドが析出しているため、マトリックス中のCr及びMo量が低下するので、B含有量の増大に伴い耐食性が劣化する。耐食性は一般にマトリックス中のCr+αMo量に依存し、この値の高い程耐食性は向上する。硫酸・硫酸銅溶液中においてはα=1で、SUS304L以上の耐食性を確保するためにはCr+Mo≧18%が必要である。同様にH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Cl<sup>-</sup>溶液中での耐全面腐食性はα=2でCr+2Mo≧16.5%、耐孔食性はα=3でCr+3Mo≧18.0%、耐すき間腐食性は同じくα=3でCr+3Mo≧19.0%、耐SCC性はα=2でCr+2Mo≧16.5%がそれぞれ必要である。またさらに、鋭敏化による耐食性劣化を考慮すると、C≦0.01%とする必要がある。Table 6. 1に示した2種類の高Cr鋼は、本報で検討した範囲内ではSUS304Lとほぼ同等の耐食性を有し、何ら耐食性上問題はなかった。従って、B添加量を1.5%とした場合、以上に述べた条件を満足する成分系として、0.01%C-22%Cr-10%Ni-1.5%B鋼が適当と考えられ、この鋼はTable 6. 1のNo. 01鋼相当で、Cr+αMoは約20%である。

αの意味については今のところ明らかでないが、腐食形態および腐食環境に依存し、その腐食の発生のしやすさを示す1つの指標として考えられるのではないと思われる。

#### 6. 4 結言

本章においては、ボロン含有ステンレス鋼の耐食性に関し、製造工程で粒内に析出するボライドとの関連で、主としてH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Cl<sup>-</sup>環境において検討し、以下のことが明らかになった。

1) B添加によりCrを含むM<sub>2</sub>Bタイプのボライドが析出するため、耐食性を決定するマ



- トリックス中のCrおよびMo濃度が低下し、B添加量の増大と共に耐食性が劣化する。
- 2) ボライド中の各元素の含有量は $Cr > Fe \gg Mo > Ni$ の順で、1.5 mass% B含有316Lステンレス鋼ではボライドの平均組成は $Cr_{1.05}Fe_{0.80}Mo_{0.10}Ni_{0.05}B$ と示される。
  - 3) 耐食性はマトリックス中の $Cr + \alpha Mo$ 量に依存し、この値の高い程耐食性が向上する。 $\alpha$ 値は腐食形態及び環境により1~3の範囲で変動する。
  - 4)  $\alpha$ 値は硫酸・硫酸銅溶液中での全面腐食では1、 $H_3BO_3-CI$ 環境の全面腐食およびSCCについては2、孔食隙間腐食については3である。
  - 5) C量が0.014%以上では鋭敏化により耐食性が劣化する。
  - 6) 耐食性B含有ステンレス鋼として、0.01%C-2.2%Cr-1.0%Ni-1.5%B鋼が適正成分として考えられる。

参考文献

- 1) 前川立夫, 香川 優: 防食技術, 17, 114 (1968).
- 2) K.J. King and J. Wilkinson: STAINLESS STEEL '84, p. 368, The Institute of Metals, London (1985).
- 3) 加藤哲男, 藤倉正国, 市川二郎: 電気製鋼: 49: 108 (1978).
- 4) B.J. Thomas and G. Henry: Proceedings of the International Symposium of Boron Steels, p. 80, TMS-AIME, Milwaukee (1979).
- 5) 三好栄次, 行俊照夫: 住友金属誌, 12, 415 (1960).
- 6) E.A. Loria and H.S. Isaacs: *J. of Metals*, 32, [12] 10 (1980).
- 7) H.J. Goldschmidt: J.I.S.I. Nov., 900 (1971).
- 8) H.J. Goldschmidt: J.I.S.I. Nov., 910 (1971).
- 9) 幸 英昭, 長野博夫: 防食技術, 37, 725 (1988).
- 10) H. Kiesheyer, G. Lennartz and H. Brandis, *Werks. u. Korros.*, 27, 416 (1976).
- 11) N. Haruki, T. Kimura, M. Kuroda, H. Miyuki and T. Kudo: Proceedings of International Conference on Stainless Steels, ISIJ, Chiba, Japan, p. 86 (1991).



Table 6.1 Chemical compositions of the materials used (mass%)

		(wt. %)									
Steel	No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	B	
304L-B	41	0.012	0.60	1.15	0.036	0.007	10.17	18.86	—	—	
	42	0.003	0.31	1.43	0.011	0.007	9.69	19.75	—	0.52	
	43	0.004	0.32	1.48	0.008	0.006	9.69	19.11	—	0.98	
	44	0.003	0.40	1.58	0.016	0.006	9.76	19.96	—	1.64	
	45	0.005	0.40	1.49	0.013	0.005	9.77	19.86	—	1.87	
	46	0.014	1.34	1.79	0.010	0.004	10.86	18.36	—	0.86	
	47	0.038	0.65	0.91	0.008	0.004	12.58	17.66	—	1.05	
	48	0.020	0.35	1.72	0.010	0.004	11.28	18.00	—	1.25	
316L-B	61	0.003	0.30	1.09	0.013	0.005	13.12	16.47	2.57	—	
	62	0.003	0.40	1.38	0.012	0.004	13.56	16.46	2.48	0.52	
	63	0.008	0.39	1.82	0.014	0.004	13.00	16.29	2.37	0.96	
	64	0.005	0.35	1.73	0.013	0.004	12.99	16.55	2.44	1.54	
	65	0.004	0.30	1.74	0.015	0.004	12.75	16.29	2.44	1.74	
High Cr	01	0.009	0.45	1.41	0.003	0.001	9.93	22.14	—	1.56	
	02	0.010	0.41	1.47	0.003	0.002	20.56	25.06	—	1.62	

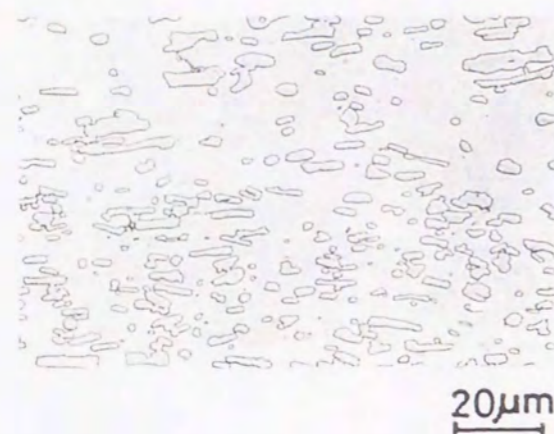


Fig. 6.1 Typical microstructure of a boron-containing stainless steel (Steel No. 01).

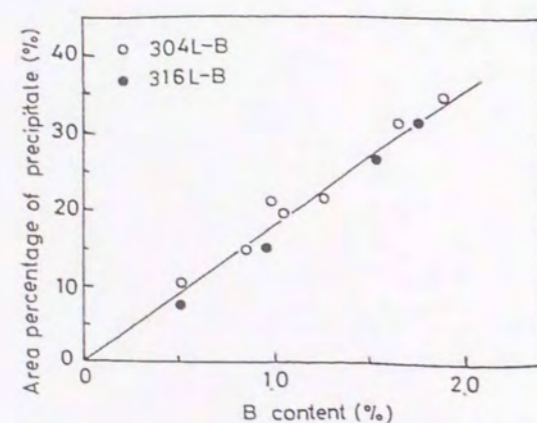


Fig. 6.2 Effect of B content on the area percentage of precipitates in boron-containing stainless steels.

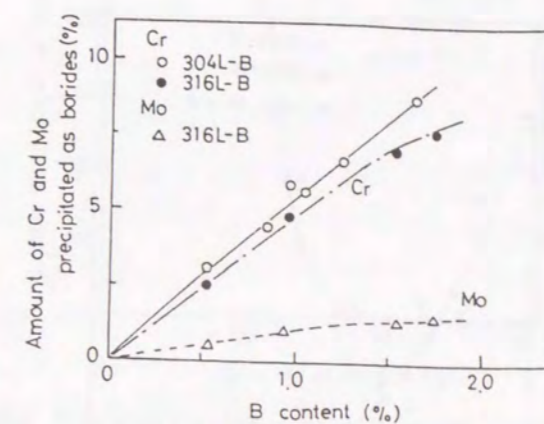


Fig. 6.3 Effect of B content on the amount of Cr and Mo precipitated as borides in boron-containing stainless steels.

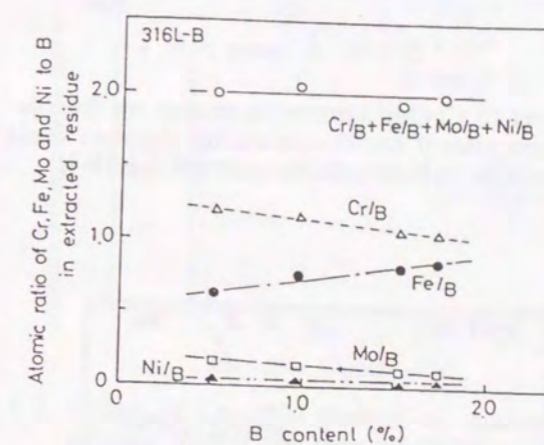


Fig. 6.4 Relationship between B content and the atomic ratio of Cr, Fe, Mo and Ni to B in the extracted residue of boron-containing stainless steels.

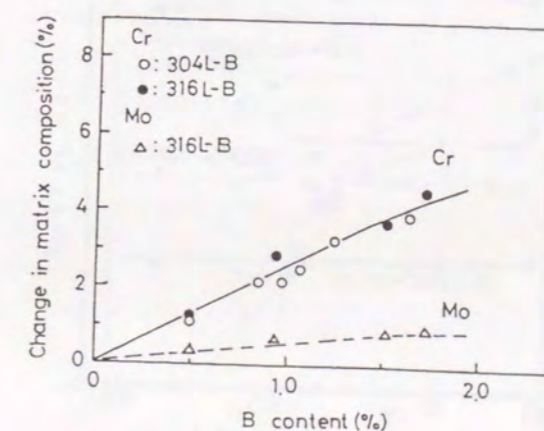


Fig. 6.5 Relationship between B content and change in matrix composition (e) in boron-containing stainless steels. (e = nominal content - actual content in matrix).



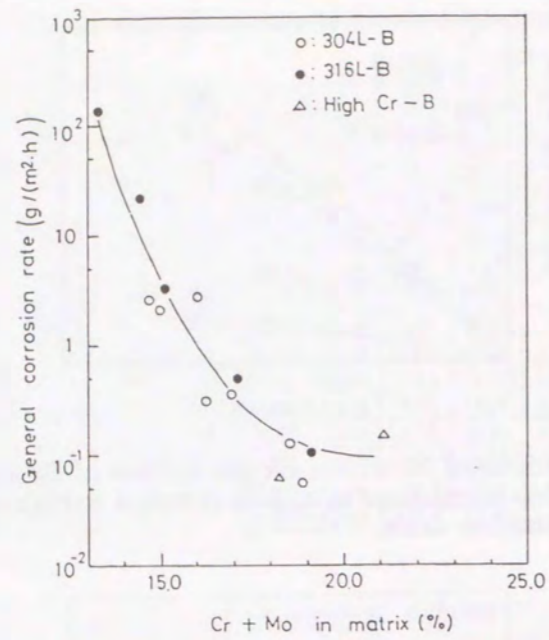


Fig. 6.6 Effect of Cr+Mo content in matrix on the corrosion rate of boron-containing stainless steels in copper sulfate-sulfuric acid test for 16 h.

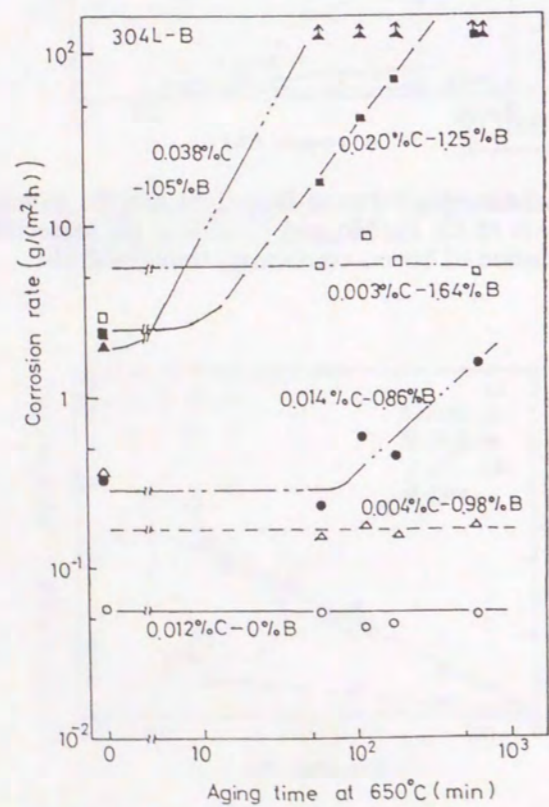


Fig. 6.7 Effect of the aging time at 650°C on the corrosion rate of boron-containing stainless steels in copper sulfate-sulfuric acid test for 16 h.

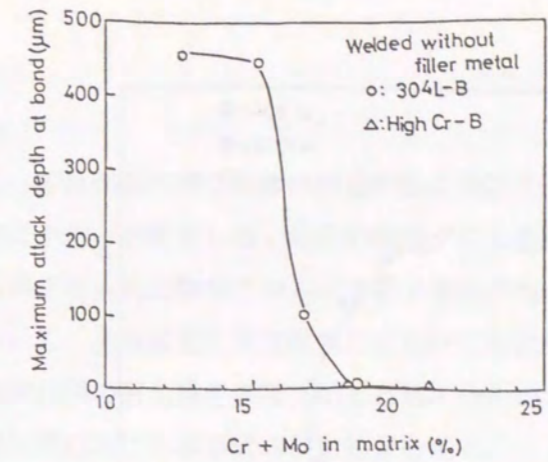


Fig. 6.8 Effect of Cr+Mo content in matrix on the preferential attack at the bond of welded boron-containing stainless steels in copper sulfate-sulfuric acid test for 16 h.

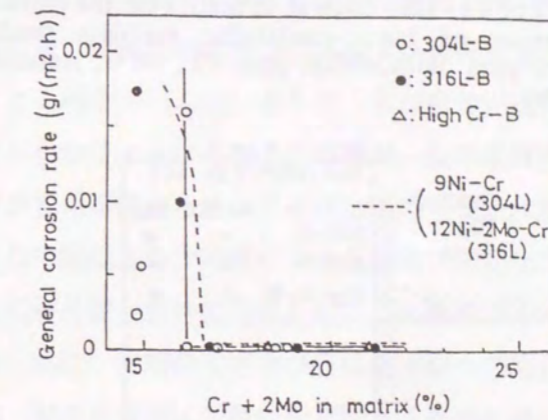


Fig. 6.9 Effect of Cr+2Mo content in matrix on the general corrosion rate of boron-containing stainless steels. (2000 ppm  $H_3BO_3$ +500 ppm Cl, 80°C, Aerated, 720 h).

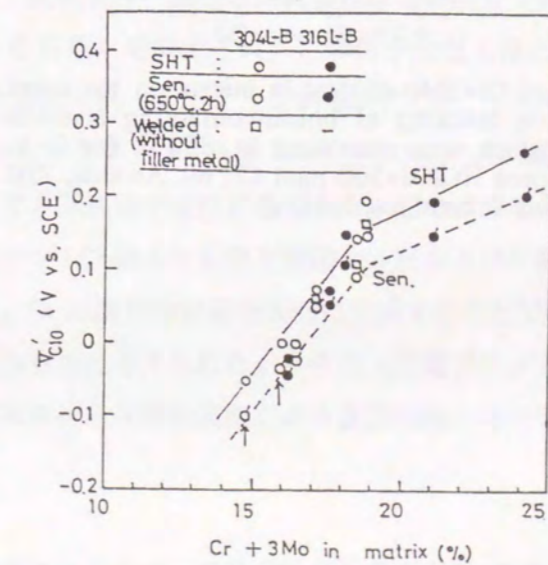


Fig. 6.10 Effect of Cr+3Mo content in matrix on the pitting potential ( $V_{c10}$ ) of boron-containing stainless steels. Arrows show actually sensitized materials by heat treatment. (2000 ppm  $H_3BO_3$ +1000 ppm Cl, 80°C, Deaerated, 20 mV/min)



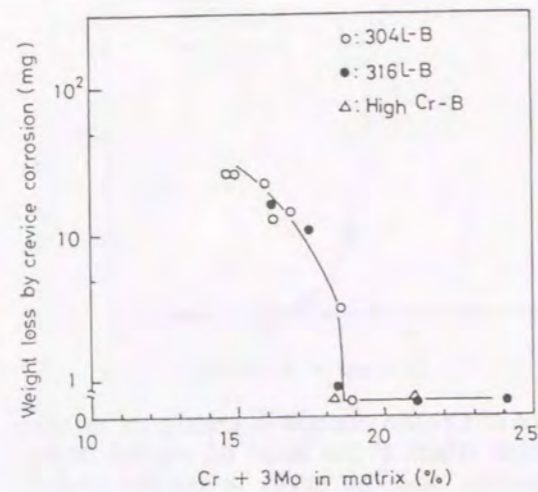


Fig. 6.11 Effect of Cr+3Mo content in matrix on the crevice corrosion of boron-containing stainless steels. (2000 ppm  $H_3BO_3$ +500 ppm  $Cl^-$ , 80°C, Aerated, 720 h)

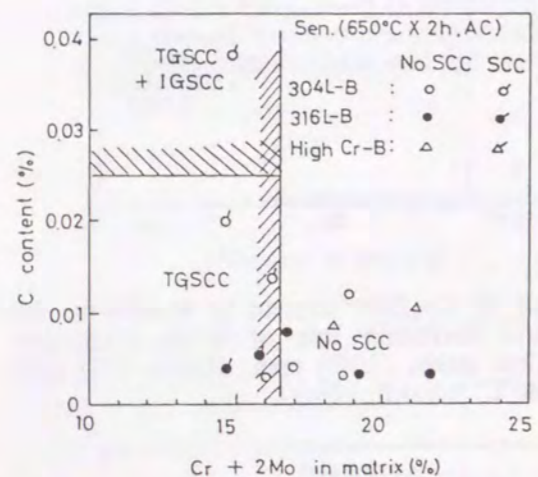


Fig. 6.12 Effect of Cr+2Mo content in matrix on the stress corrosion cracking of boron-containing stainless steels which were sensitized at 650°C for 2 h. (2000 ppm  $H_3BO_3$ +500 ppm  $Cl^-$ , 80, Aerated, 720 h, Double U bend test method)

## 第7章 総括

前章までにおいて、各種鉄鋼材料に関し、腐食挙動に及ぼすクロムの影響とその防食作用について、材料側に不均一が存在しない場合の固溶クロム量の影響（第2章、第3章および第4章）と、粒界クロム炭化物やクロムボライド等の不均一が存在する場合（第5章および第6章）について、全面腐食と局部腐食とに分けて系統的に検討した。その結果、クロムは本質的に鉄鋼材料の耐食性を決定支配する基本合金元素であることを明らかにした。以下に、第2章以降における本研究の検討結果を示す。

第2章はクロムを少量含有する低合金耐候性鋼の大気腐食環境下における全面腐食に関するもので、さびの安定化過程並びに安定さび層の構造とその機能に着目して検討した。その結果、長期暴露により耐候性鋼の表面に生成する最終安定さび層はクロム置換微細ゲージサイトからなることを明らかにした。さらに、さび層の安定化プロセスとして、初期数年間で生成するレピドクロサイトからなるさび層が、従来最終安定さび層と考えられていた内層非晶質さび層からなる数年から10年以上後の準安定状態を経て、最終安定さび層へと10年ないし20年間以上かけて変化する長期さび安定化プロセスを明らかにした。また、最終さび層は内層外層合わせて全体として、一種のバイポーラ膜として機能しカソード反応を抑制すると共に、内層の安定さび層は鋼表面への塩化物イオンの透過を抑制する機能を有するため、安定さび層は保護性を発揮するものと結論した。

第3章は各種ステンレス鋼の海水中での耐局部腐食性に及ぼすCr、Mo等合金元素の影響に関するもので、耐孔食性・耐すき間腐食性は合金成分の耐食性に関するクロム当量（ $Cr + 3Mo + 10N$ 量）で決定され、この値が大なるほど耐食性は改善され、特に40mass%を越えると著しく向上することを明らかにした。この値が40mass%以上でかつ数mass%のNiを含有するフェライト系スーパーステンレス鋼（例えば29%Cr-4%Mo-2%Ni鋼）では、すき間腐食感受性がなくなる。この原因として、フェライト系の方がオーステナイト系ステンレス鋼よりも脱不動態化pHおよび不動態保持電流密度が若干低いことがあげられる。Crは酸化物被膜を表面に生成することで耐食性を高め、Moは被膜の強化に寄与しているものと考えられた。さらに、発電プラントの復水器管材料として、フェライト系スーパーステンレス鋼は実機による長期試験において優れた耐久性を示すことを明らかにした。

第4章は油井管用高ニッケルオーステナイト合金の高温・高圧 $H_2S-Cl^-$ 水溶液環境下における全面腐食および孔食に関するもので、Cr含有量の増大と共に耐食性は向上することが判明した。表面に生成する被膜は外層Ni-S、内層Cr-Oからなる2層構造を呈し、



Cr量の増大につれCr-O単層被膜に近いものとなる。このような環境下においても基本的には中性塩化物溶液環境と同様に、Cr-O被膜の形成によって耐食性が決まることを明らかにした。この環境下ではCrおよびMoと共にNiも耐食性を決定する重要な元素である。Ni量が20mass%以上の合金では耐食性はCr+Mo量に依存し、この量の増大につれ耐食性が向上する。NiおよびMoはCr-O被膜の安定強化に寄与するものと考えられた。

第5章はオーステナイト鋼の耐局部腐食性に関するもので、加工過程での粒界へのクロム炭化物の析出と、それに伴う粒界のクロム欠乏層の形成いわゆる鋭敏化により耐食性が劣化する現象について検討した。圧延のままの状態で使用されるクラッド用SUS304および316ステンレス鋼では、固溶化処理材に比較して鋭敏化が加速されるので、C量の0.02mass%以下という極低レベルへの低減が耐局部腐食性改善に有効であることを明らかにした。これは圧延のままではCr炭化物析出の核が存在し、その後の熱履歴によりCr炭化物の析出が容易になるためと考えられた。粒界へのCr炭化物の析出とその後の粒内からのCrの拡散が遅れるため、Cr炭化物の周辺の粒界ではCr量が低下したCr欠乏層が形成され、粒界の耐食性が粒内よりも劣る。極低C化によりCr炭化物析出が抑制され、その結果としてCr欠乏層の形成も抑制されるため、対策として有効である。

また、高マンガン鋼である0.4%C-18%Mn-5%Cr鋼では溶接HAZあるいは500~900℃の範囲の熱履歴により鋭敏化され、粒界応力腐食割れ(IGSCC)感受性が高まる。しかも、海水はもとより常温の純水中においても割れが発生することが判明した。これは粒界へのCr炭化物の析出とそれに伴う近傍の粒界でのCr欠乏層の連続形成により、粒界の耐食性が粒内に比較して劣ることによる。Cr量の2mass%以下への低減が耐IGSCC性の向上に効果的であることを明らかにした。その結果耐IGSCC性0.4%C-18%Mn-2%Cr鋼を提案した。

第6章は原子力プラントの使用済み核燃料の保管装置に使用されるボロン含有ステンレス鋼の耐局部腐食性に関するものであり、鋼の製造過程でボライド[M<sub>2</sub>B(M:Fe, Cr, Mo, Ni)]が析出し、マトリックス中の有効Cr量が著しく低下するため、B添加量の増大と共に耐食性が劣化することが明らかになった。ボライド中の各元素の含有量はCr>Fe>Mo>Niの順である。1mass%Bの添加でマトリックス中の有効Cr量は約5mass%低下し、その分耐食性が劣化する。有効Cr量の低下分だけCr量を補えば耐食性は回復する。耐食性高B含有ステンレス鋼の成分系として、0.01%C-22%Cr-10%Ni-1.5B鋼を提案した。

第7章では以上の結果を総括し、本研究の範囲内では低合金鋼、ステンレス鋼および高Niオーステナイト合金全般にわたって、またO<sub>2</sub>-Cl<sup>-</sup>およびH<sub>2</sub>S-Cl<sup>-</sup>環境の別とによ

らず、クロムは鉄鋼材料の耐食性を左右する基本有効元素であり、いずれの材料においてもそのマトリックス濃度あるいは粒界における濃度で耐食性が決定されることを結論した。さらに、ステンレス鋼および高Ni合金においてはCrと同様にMoも耐食性に寄与する基本元素であり、耐食性は一般にCr+αMo量で決定される。ここで、αは材料、環境あるいは腐食形態に依存する係数で、1~3の値をとる。



## 謝 辞

本研究をまとめるに当たり御懇切な御指導御教示を賜りました室蘭工業大学 三澤俊平教授、嶋影和宣教授、桑野 寿教授、世利修美教授並びに斎藤英之助教授に厚く御礼申し上げます。

本研究は著者が住友金属工業㈱に入社以来、総合技術研究所において、継続して行なって来たものです。本研究を遂行するに当り、終始深い御理解と御鞭撻をいただきました住友金属工業㈱総合技術研究所の歴代所長に深甚なる感謝の意を表します。

また、本研究の推進に対し終始有益なる御議論と御教示をいただきました住友金属工業㈱総合技術研究所社友諸石大司博士、同上席研究主幹長野博夫博士、同副所長工藤赳夫博士に厚く御礼申し上げます。また、研究遂行上多大の御協力をいただきました(現)姫路工業大学助手山下正人博士に厚く御礼申し上げます。

さらに、実験を行う上で御協力と御助言をいただいた総合技術研究所各位に深く感謝致しますと共に、特に実験の遂行に熱心な御助力をいただきました木山茂氏に厚く御礼申し上げます。



