
海岸環境におけるフェライト系ステンレス鋼の耐候性に及ぼすC r , M o , C u の影響
Effects of Cr, Mo and Cu on Atmospheric Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steels in Coastal Environment

矢沢 好弘 (Yoshihiro Yazawa) 吉岡 啓一 (Keiichi Yoshioka) 富樫 房夫 (Fusao Togashi)

要旨 :

海岸環境におけるフェライト系ステンレス鋼の耐候性に及ぼす合金元素 (C r , M o , C u) の影響を, 大気暴露試験および実験室的促進試験により検討した。大気暴露試験時の発錆は食孔が起点であり, 耐候性はC r の増量ならびにM o , C u の添加により向上する。耐候性向上には特にM o の添加が有効であり, M o 添加高C r 鋼, たとえば 30C r ? 2M o 鋼は腐食環境が厳しい海岸地域において優れた耐候性を有する。また, 実験室的な検討から, C r とM o は食孔の発生を抑制し, M o とC u は食孔の成長を抑制するため耐候性を向上させるものと考えられた。一方, 大気暴露試験と実験室的促進試験のそれぞれの試験結果の相関性を検討した結果, 暴露環境ごとに発錆が生じなくなる臨界孔食電位が存在することが明らかとなった。この電位は耐候性の観点からのステンレス鋼選定に役立つ環境因子の指標となるものである。

Synopsis :

Effect of alloying elements on the resistance of ferritic stainless steels to atmospheric corrosion in coastal environment was evaluated by atmospheric exposure tests and laboratory corrosion tests. Atmospheric exposure tests showed that pitting corrosion resulted in rusting and that atmospheric corrosion resistance of the steels increased with an increase in Cr content and with addition of Mo and/or Cu. Ferritic stainless steels with higher Cr and Mo contents, such as 30Cr-2Mo steel, were also shown to have excellent resistance to atmospheric corrosion in coastal environment. Laboratory corrosion tests showed that Cr and Cu were effective in preventing the generation and growth of pits respectively, while Mo played a significant role in both processes. From the results of both atmospheric exposure and laboratory corrosion tests, it was concluded that steels with pitting potentials higher than the critical values, which depended on the aggressiveness of environments, exhibited no rusting. These critical values can be used as one of the criteria for selecting exterior materials of buildings in various areas.

本文は次のページから閲覧できます。

海岸環境におけるフェライト系ステンレス鋼の 耐候性に及ぼすCr, Mo, Cuの影響*

川崎製鉄技報
25 (1993) 2, 131-137

Effects of Cr, Mo and Cu on Atmospheric Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steels in Coastal Environment



矢沢 好弘
Yoshihiro Yazawa
鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室



吉岡 啓一
Keiichi Yoshioka
鉄鋼研究所 鋼材研究
部鋼管研究室長(部長
補)・工博**



富樫 房夫
Fusao Togashi
鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室
長(課長)・工博

要旨

海岸環境におけるフェライト系ステンレス鋼の耐候性に及ぼす合金元素(Cr, Mo, Cu)の影響を、大気暴露試験および実験室的促進試験により検討した。大気暴露試験時の発錆は食孔が起点であり、耐候性はCrの増量ならびにMo, Cuの添加により向上する。耐候性向上には特にMoの添加が有効であり、Mo添加高Cr鋼、たとえば30Cr-2Mo鋼は腐食環境が厳しい海岸地域において優れた耐候性を有する。また、実験室的な検討から、CrとMoは食孔の発生を抑制し、MoとCuは食孔の成長を抑制するため耐候性を向上させるものと考えられた。一方、大気暴露試験と実験室的促進試験のそれぞれの試験結果の相関性を検討した結果、暴露環境ごとに発錆が生じなくなる臨界孔食電位が存在することが明らかとなった。この電位は耐候性の観点からのステンレス鋼選定に役立つ環境因子の指標となるものである。

Synopsis:

Effect of alloying elements on the resistance of ferritic stainless steels to atmospheric corrosion in coastal environment was evaluated by atmospheric exposure tests and laboratory corrosion tests. Atmospheric exposure tests showed that pitting corrosion resulted in rusting and that atmospheric corrosion resistance of the steels increased with an increase in Cr content and with addition of Mo and/or Cu. Ferritic stainless steels with higher Cr and Mo contents, such as 30Cr-2Mo steel, were also shown to have excellent resistance to atmospheric corrosion in coastal environment. Laboratory corrosion tests showed that Cr and Cu were effective in preventing the generation and growth of pits respectively, while Mo played a significant role in both processes. From the results of both atmospheric exposure and laboratory corrosion tests, it was concluded that steels with pitting potentials higher than the critical values, which depended on the aggressiveness of environments, exhibited no rusting. These critical values can be used as one of the criteria for selecting exterior materials of buildings in various areas.

1 緒 言

近年、ウォーターフロント開発にともない海岸環境における建築物外装材としてフェライト系ステンレス鋼の評価が高まっている¹⁾。これは高価なNiを含むオーステナイト系ステンレス鋼に比べフェライト系ステンレス鋼は経済的であり、しかも18%以上の高Cr鋼にMoやCuを添加した場合、SUS 304以上の優れた耐候性を有することが知られていること^{2,3)}、さらにステンレス鋼が持つ高耐候性、美観、高級感、メンテナンスフリーなどの特長が一般に認められてきたからといえる⁴⁻⁶⁾。

このような背景から当社でも、今後特に長尺屋根材や外装パネルを中心にその需要増加が期待されるフェライト系ステンレス鋼の耐候性について系統的な研究を行ってきた⁷⁾。

本報告では、大気暴露試験によりフェライト系ステンレス鋼の耐候性に及ぼすCrの増量、MoおよびCu添加の影響を調べるとともに、不動態皮膜分析を行い、耐候性向上メカニズムを考察した。さらに、耐候性と実験室的促進試験結果との相関関係の調査をもとに、実験室的促進試験による耐候性評価方法を検討し、30Cr-2Mo鋼に代表されるようなMo添加高Cr鋼が、海岸環境のような厳しい腐食環境においても十分使用できるとの知見を得た。

2 実験方法

Table 1に示す化学組成の50 kg小型鋼塊を真空高周波炉にて溶製し、0.6 mm厚の冷延焼鈍板として各種実験に供した。ここで供試材の成分は、耐候性改善に有効であることが期待されるCr, Mo, Cu各元素の影響調査を主目的とし、Crを11~30%、Moを0~4.0%、Cuを0~0.8%の範囲で変動させた。

大気暴露試験(JIS Z 2381)は、当社千葉製鉄所内生浜地区の暴露試験場(護岸壁から約10 mの位置)にて2年間、地面に対して南向

* 平成5年2月1日原稿受付

** 前鉄鋼研究所薄板研究部ステンレス鋼研究室長

Table 1 Chemical composition ranges of specimens (mass%)

C	N	Cr	Mo	Cu	Nb	Ti
0.001	0.003	11	0	0	0	0
}	}	}	}	}	}	}
0.02	0.05	30	4.0	0.8	0.5	0.4

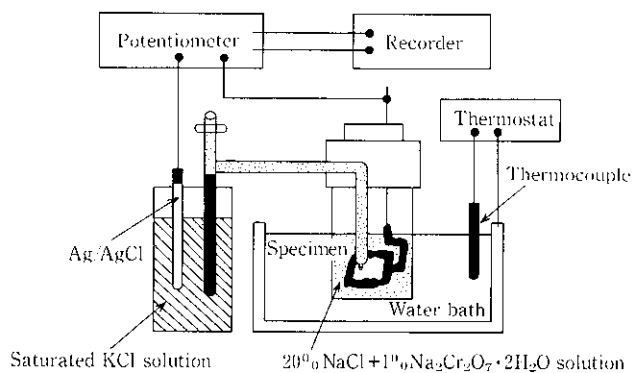


Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

き 36 度の傾きで 15 cm×10 cm の大きさの湿式 1000 番仕上げ研磨材を用いて行った。また、30 Cr-2 Mo 鋼に代表される高耐食ステンレス鋼について行った暴露試験は、千葉(生浜)、四日市、潮岬の各暴露試験地に 3 年間実施した。耐候性は、試験片の外観写真を画像処理して求めた発錆面積率 (%) および顕微鏡と粗度計により測定した食孔の形態および深さで評価した。

実験室的な調査としては、孔食電位測定試験 (JIS G 0577) およびアノード分極曲線測定 (JIS G 0579) の 2 種類の電気化学的試験を行ったが、前者の試験では溶液温度を 70℃ に上げた方法でも行った。また、いずれの試験においても、掃引速度は 20 mV/min の動電位法とし、孔食電位の値は、電流密度が 10 μ A/cm² に達した電位 (V'_{c10}) で表わした。

Mo, Cu 添加量の異なる 20 Cr 系の材料については湿式 800 番仕上げ研磨後に、30℃ の 5 % H₂SO₄ 溶液中で活性溶解させた後、表面に生じた皮膜の組成について μ -AES, XPS により分析した。

食孔の発生と成長挙動に及ぼす Cr の増量および Mo, Cu 添加の影響は、20% NaCl + 1% Na₂Cr₂O₇ · 2 H₂O 試験溶液中で 30℃ → 90℃ → 30℃ を 1 サイクル (4 時間) とする昇温・降温繰り返し試験時の鋼の自然浸漬電位の経時変化を測定する方法 (繰り返し孔食試験⁹⁾ で調べた。Fig. 1 に装置の概略図を示す。

3 実験結果

3.1 大気暴露試験

3.1.1 大気暴露後の発錆形態

2 年間の大気暴露試験後の試験片外観を Photo 1 に示す。発錆形態は赤錆 (red rust) としみ状錆 (stain rust) の 2 種類に分別されるが、いずれの発錆も Photo 2 に示すようにその起点は食孔を伴うものである。また、赤錆を伴う腐食部には大きな食孔の発生が見られるのに対し、しみ状発錆部には多数の微細な食孔が認められた。一方、赤錆を生じた試験片では赤錆部以外の部分も全てしみ状に発錆しているが、しみ状発錆のみの試験片では、発錆部以外は金属光沢を残している。

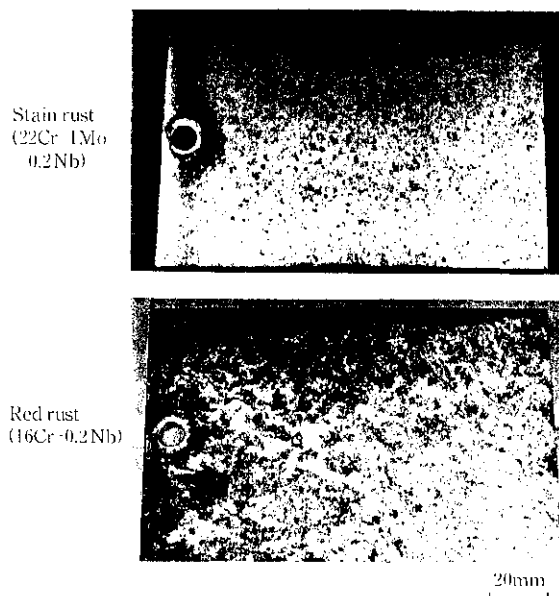


Photo 1 Typical appearance of corroded area after atmospheric corrosion test in Chiba for 2 years (Sample size : 15cm×10cm)



Photo 2 Appearance of specimens after atmospheric corrosion test at Oihama coastal area in Chiba for 2 years (Sample size : 15cm×10cm)

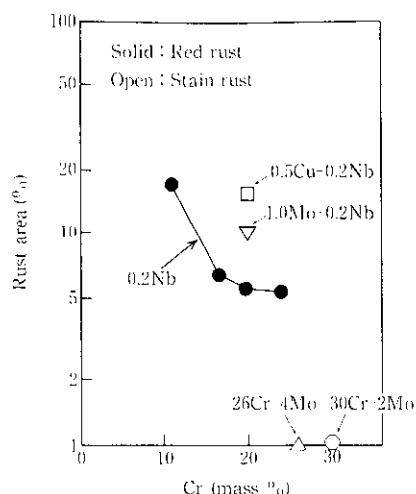


Fig. 2 Relationship between the rust area after atmospheric corrosion test for 3 months in Chiba and alloying elements

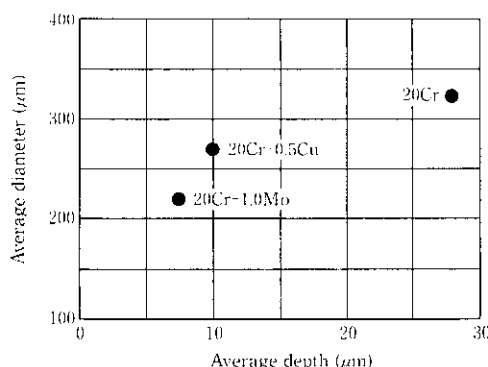


Fig. 3 Geometrical shape of pits observed on the specimens after 2 years of atmospheric corrosion test in Chiba

3.1.2 耐候性に及ぼす合金元素の影響

ステンレス鋼では特に1年末満の初期発錆の優劣がそのまま耐候性の優劣に対応することが報告されているため^{9,10)}、初期発錆に着目した。Fig. 2に暴露試験3箇月後の試験片の発錆面積率、発錆形態に及ぼすCr, MoおよびCuの影響を示す。Crの増量により耐候性は改善されるが、24%までのCrの単独増量では赤錆の防止能力は不十分であり、26~30Cr以上が赤錆を完全に防止するためには必要である。一方、MoやCuの添加は赤錆防止に対し、極めて有効であり、特に26Cr-4Moおよび30Cr-2Mo鋼においては発錆が全く認められない。また、NbおよびTiの添加も赤錆防止に有効なことから、これらC, N安定化元素の適量の添加が不可欠である。

Fig. 3に暴露試験2年後の試験片に生じた食孔の形状に及ぼすMo, Cuの影響を示す。MoまたはCu添加鋼は、無添加鋼に比べ食孔の径および深さがいずれも小さく、これら元素は食孔の成長を抑制する効果を持つことがわかる。

3.1.3 耐候性経時変化に及ぼす合金元素の影響

耐候性の向上に、Crの増量、MoやCuの添加が有効なことが明らかになった。そこで、耐候性の経時変化に及ぼすこれら元素の影響を評価する目的で、しみ発錆面積率に対するCr, Mo, Cu各元素の影響度について暴露試験期間ごとに重回帰分析を行った。Fig. 4に試験期間と各元素の偏回帰係数の関係を示す。それぞれの係数は、

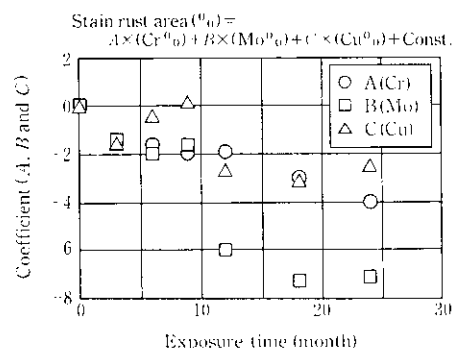


Fig. 4 Relationship between the coefficients of multiple regression equation obtained by atmospheric corrosion test in Chiba and exposure time.

回帰式

しみ状の面積率(%) = $A \times (\text{Cr}\%) + B \times (\text{Mo}\%) + C \times (\text{Cu}\%) + \text{定数}$

A, B, C: 係数

から求めた。

いずれの係数もマイナスの値となり、これら元素の増量もしくは添加は耐候性向上に有効であるが、特に試験期間が長くなるとMoの係数がマイナス側に大きく、Mo添加の効果が顕著になることがわかる。

3.2 電気化学的試験

Fig. 5に11~30%Crフェライト系ステンレス鋼の孔食電位(V'_{c10})に及ぼすCr, Mo, Cuの影響を示す。Crの増量ならびにMoの添加は孔食電位を上昇させ、耐孔食性を向上させるが、Cuの添加は孔食電位を上昇させず、耐孔食性の向上に寄与しない。

一方、アノード分極曲線から求めた活性態ピーク電流密度(i_{crit})に及ぼすこれら元素の影響を調べた結果、Crの増量ならびにMoやCuの添加はいずれも i_{crit} を低下させ食孔の成長を抑制することがわかった。

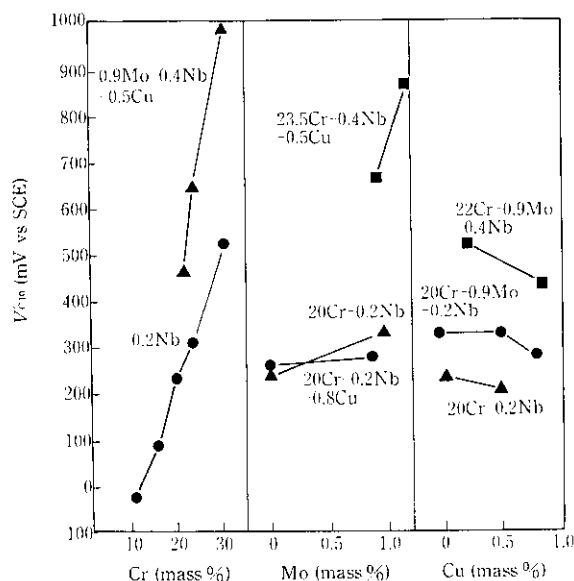


Fig. 5 Relationship between pitting potential (V'_{c10}) in 3.5% NaCl aqua solution at 30°C and alloying elements

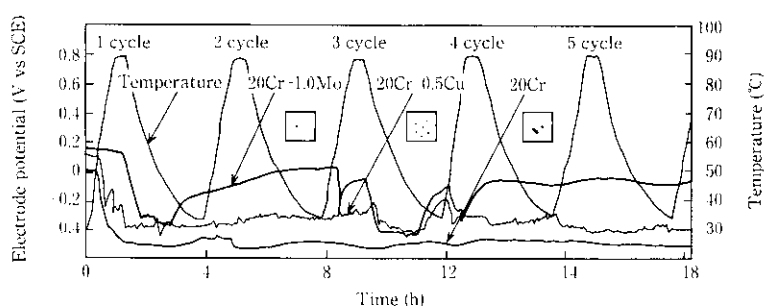


Fig. 6 Spontaneous electrode potential-time (temperature) curves of 20Cr, 20Cr-1.0Mo and 20Cr-0.5Cu steels in 20% NaCl + 1% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution

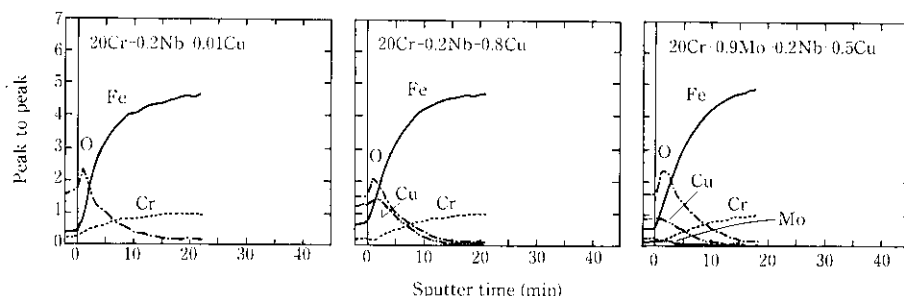


Fig. 7 μ -AES depth profile of chemical elements on the surface of the steels subjected to active dissolution by electrochemical polarization

3.3 繰り返し孔食試験

Fig. 6 に 20Cr, 20Cr-1.0Mo, 20Cr-0.5Cu 鋼について、繰り返し孔食試験を行った時の自然浸漬電位の終時変化を示す。最初の 1 サイクルではいずれの試料とも自然浸漬電位が開始直後に低下し、短い周期で上下の振幅を繰り返すことから、この範囲では表面欠陥や介在物等、不働態皮膜の脆弱部で食孔が発生、成長しその後停止するといった過程を繰り返しているものと考えられる。一方、2 サイクル目以降になると 20Cr 鋼ではいったん電位が低下すると液温が低下しても元の電位まで回復しないのに対し、1.0%の Mo を添加した鋼ではサイクル数が増すにつれ電位の低下が少なくなり、電位は低下しても短時間で元の電位に回復する。また、0.5%の Cu 添加鋼については前述した 2 鋼種のほぼ中間の電位で小さな電位変動を繰り返す。

試験後の試料表面に生じた食孔の形状および数を観察した結果、20Cr 鋼では 1～2 個の大きく成長した食孔が見られたのに対し、1.0%Mo 添加鋼では 1～2 個の小さな食孔が、0.5%Cu 添加鋼では数多くの小さな食孔が認められた。

本試験ならびに先に述べた電気化学的測定の結果から、Cr の増量ならびに Mo の添加は食孔の発生を抑制し、また Cr の増量および Mo, Cu の添加は食孔の成長を抑制する作用を持つと考えられる。

3.4 表面分析

食孔内の活性溶解部をシミュレートするために、5% H_2SO_4 水溶液中で活性溶解させた試料を用い、表面皮膜の組成および原子の結合状態を μ -AES および XPS で分析した。Fig. 7 に μ -AES による皮膜組成の深さ方向の分析結果を示す。Mo あるいは Cu 添加鋼ではその表面にこれら元素の濃化が認められた。また、濃化元素の存在状態を XPS により調べた結果を Table 2 に示す。Cr は Cr_2O_3 として、Mo は MoO_3 (molybdate) の形で、また Cu はそのほとんどが金属 Cu として存在することが確認された。

Table 2 Results of XPS analysis on the surface of the steels subjected to active dissolution by electro-chemical polarization (metal/oxide ratio)

Steel	Fe	Cr	Cu	Mo
11Cr-0.2Nb-0.01Cu	0.30	0.36	—	—
20Cr-0.2Nb-0.01Cu	0.37	0.27	—	—
24Cr-0.2Nb-0.01Cu	0.45	0.44	—	—
20Cr-0.9Mo-0.2Nb-0.01Cu	0.44	0.41	metal only	oxide only
20Cr-0.9Mo-0.2Nb-0.52Cu	0.26	—	metal only	oxide only
20Cr-0.9Mo-0.2Nb-0.8Cu	0.30	—	5.67	oxide only
20Cr-0.2Nb-0.8Cu	0.27	—	5.75	—

Cr oxide : Cr_2O_3

Cu oxide : Cu_2O

Mo oxide : MoO_3

4 考察

4.1 Mo, Cu 添加鋼の耐蝕性向上機構の考察

前述のように、耐蝕性の改善、とりわけ赤錆発生防止には Mo や Cu の添加が有効であり、しかも Mo の添加効果は時間とともに顕著になる。そこで以下その原因を考察した。

鋼の耐蝕性の優劣は食孔の発生と成長の 2 つの因子に依存し、耐蝕性は

$$(\text{耐蝕性}) \propto (\text{孔食発生抑制能}) \times (\text{孔食成長抑制能})$$

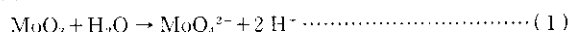
で表すことができると考えられる。ここで、孔食発生抑制能は食孔の発生しにくさに対応すると考えられる孔食電位 (V'_{c10}) と、また孔食成長抑制能は食孔の成長に対応すると考えられる活性態ピーク電流密度 (i_{crit}) と関係づけられる。 V'_{c10} および i_{crit} に及ぼす Mo, Cu の効果については先に述べたように、Mo は V'_{c10} を上昇させるとともに i_{crit} を低下させ、また Cu は i_{crit} を低下させることから、前者は食孔の発生ならびに成長の両方を抑制することにより、また後者は食孔の成長を抑制することより耐蝕性を向上させるものと考えられる。

次に、Moの添加効果の暴露期間依存性について食孔の発生と成長の面から考察した。食孔の発生については、柴田ら¹⁰⁾によると、不動態皮膜の破壊電位は不動態域で保持される電位に依存し、不動態域の高電位側で生成する皮膜ほどその破壊電位が高くなることと示されている。これは高電位側で生成する皮膜ほどその皮膜が厚くしかも皮膜中のCr濃縮割合が高く、強固な皮膜構造になるためと考えられている。また、皮膜構造に及ぼすMo添加効果については、皮膜中には濃化しないものの、Mo添加は同一電位で形成された皮膜中のCr濃縮割合を増加させる効果を持つことが報告されている¹²⁾。ここで皮膜構造の時間変化を考えると鋼の耐孔食性は不動態化処理時の浸漬時間とともに貴側に変化することから、暴露試験においても同様に暴露期間とともに不動態皮膜の強さは強固になることが推察される。

暴露試験により厳しい腐食環境電位にさらされて皮膜構造が変化する場合、Mo添加Cr鋼は、Cr鋼あるいはCu添加Cr鋼より同一電位で形成された皮膜中のCr濃度が高く、しかも経時変化を考えると孔食電位が高い(不動態域が高電位側に広がる)ため、暴露期間の長期化に伴う皮膜構造変化においてより高電位域で皮膜が成長し、Cr濃度の高い皮膜が形成されることが考えられる。

これに対し、Cu添加では、孔食電位の高電位側への拡張がなく、しかも皮膜中へのCr濃化もないので、特にCl⁻イオン環境下など皮膜を破壊しやすい雰囲気中にさらされたとき、食孔発生確率はMo添加鋼に比べ高くなる。また、食孔発生阻止能が暴露期間とともに大きくなる傾向は、皮膜の成長とともに大きくなることを推察されるので、食孔発生阻止能向上の時間変化はMo添加が無添加鋼に比べ大きいと考えられる。

一方、食孔の成長については、CuやMoは金属溶解に伴う加水分解によって低pH化された活性状態の食孔内で溶出する¹³⁾が、3.4で述べたようにMoはMoO₄²⁻(モリブデン酸)となり以下の反応によって、安定な難溶性化合物を形成し、食孔内面の溶解している箇所から析出して、相対的にアノード面積を減少させることで食孔の成長を抑制するものと推察される。



一方、CuはCuイオンとして溶出した後、金属Cuとして再析出し、活性溶解を抑制するものと考えられる。しかし、腐食環境によつては金属Cuとして安定に存在せず、Cu²⁺イオンとして溶出する可能性がある¹⁴⁾ため食孔の成長を完全に停止させることは難しいと推察される。このように食孔の発生抑制能と成長抑制能の両面から考えると、耐候性の向上にはMoの添加が有効である。さらに、Mo添加による耐孔食性向上効果は高Cr鋼ほど顕著になることから、高Cr鋼へのMo添加が耐候性向上に特に有効といえる。

4.2 大気暴露試験による耐候性と実験室的促進試験の相関

耐候性評価方法の確立を目的として大気暴露試験による耐候性と実験室的促進試験との相関について検討した。

発錆はいずれも食孔に起因していることから、発錆面積率(%)は、暴露試験片に生じた全食孔での総腐食量と関係があり、次式の関係で示されると考えられる。

$$\text{発錆面積率}(\%) \propto (\text{食孔数}) \times (\text{食孔の平均サイズ}) \quad (3)$$

ここで食孔の平均サイズは食孔からの金属の溶解量すなわち、食孔の成長速度に依存するため、(3)式は(4)式で表すことができる。

$$\text{発錆面積率}(\%) \propto [\text{食孔数}(N_{\text{pit}})] \times [\text{食孔成長速度}(V_{\text{pit}})] \quad (4)$$

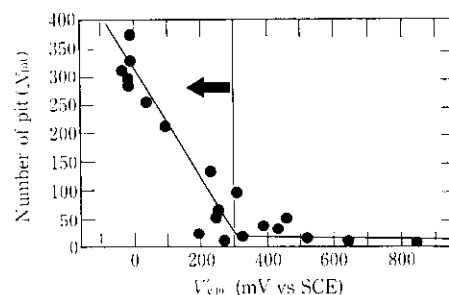


Fig. 8 Relationship between the number of pit by CASS test and the pitting potential (V'_{pit}) in 3.5% NaCl aqua solution at 30°C

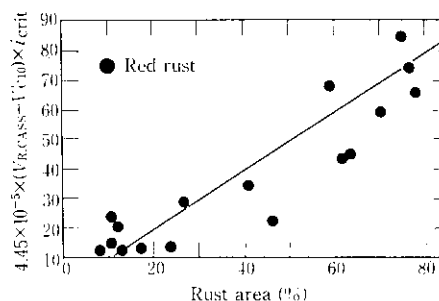


Fig. 9 Relationship between the value of $(V_{R,CASS} - V'_{\text{pit}}) \times i_{\text{crit}}$ and the rust area by CASS test

ところで、先にも述べたように食孔内では活性状態での溶解が進むと考えられるので食孔の成長速度は、基本的には鋼自身の活性溶解速度と対応関係にあると考えられる。したがって、鋼の活性溶解速度として、5% H₂SO₄水溶液中でのアノード分極曲線から得られる活性態ピーク電流密度(i_{crit})を用いると、(4)式は(5)式で表される。

$$\text{発錆面積率}(\%) \propto (N_{\text{pit}}) \times (i_{\text{crit}}) \quad (5)$$

Fig. 8に種々の孔食電位を有する試料をCASS試験(JIS H 8502)に供し、それらの試験片に生じた食孔数と各鋼の示す孔食電位の関係を示す。各鋼の孔食電位が、CASS試験での腐食電位とみられる300 mV vs SCEよりも低い場合、生じた食孔数は鋼の示す孔食電位と逆比例するが、鋼の孔食電位が300 mV vs SCEよりも大きい場合にはほとんど発錆が見られない。この結果から、鋼の示す孔食電位の大小により腐食挙動は2種類に分別できる。

すなわち、 $V'_{\text{pit}} > V_{R,CASS}$ (CASS試験での臨界孔食電位)の場合には、ほとんど発錆が見られないのに対し、 $V'_{\text{pit}} < V_{R,CASS}$ の場合には、

$$(N_{\text{pit}}) \propto (V_{R,CASS} - V'_{\text{pit}}) \quad (6)$$

が成立し、(5)式は

$$\text{発錆面積率}(\%) \propto (V_{R,CASS} - V'_{\text{pit}}) \times (i_{\text{crit}}) \quad (7)$$

と示すことができる。

Fig. 9に種々の孔食電位を有する試料をCASS試験に供し、それらの試験片に生じた錆の面積率(%)と $(V_{R,CASS} - V'_{\text{pit}}) \times (i_{\text{crit}})$ の関係を示す。発錆面積率は $[(V_{R,CASS} - V'_{\text{pit}}) \times (i_{\text{crit}})]$ と直線的な相関関係を持つ。そこで次に同様な考え方を実環境における耐候性に適用した。Fig. 10に大気暴露試験3箇月後の初期発錆と孔食電位の相関を示す。その中で、 V_1 , V_2 はそれぞれ大気暴露試験において赤錆ならびにしみ状錆が生じなくなる時の鋼の示す孔食電位(臨界孔食電位 V_{crit})を示すが、各々の形態の発錆面積率(%)は、 V_1 , V_2 以下の電位域で孔食電位(V'_{pit})と逆比例関係にある。Fig.

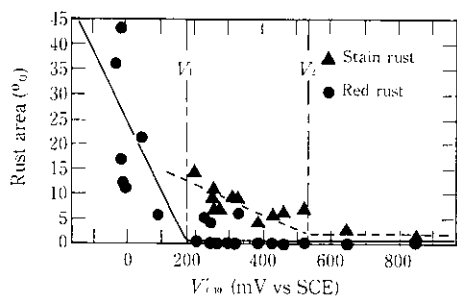


Fig. 10 Relationship between the rust area after atmospheric corrosion test in Chiba for 3 months and pitting potential in 3.5% NaCl aqua solution at 30°C

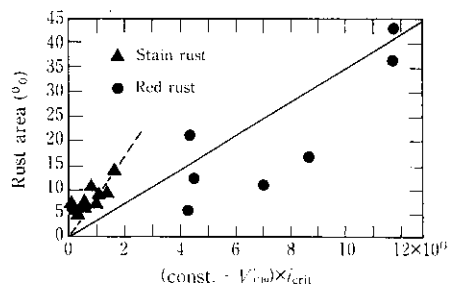


Fig. 11 Relationship between the rust area after atmospheric corrosion test in Chiba for 3 months and the value of $(\text{Const.} - V'_{e10}) \times i_{crit}$.

11に大気暴露試験におけるそれぞれの発錆面積率を前述の(7)式の考え方に基づいて整理した結果を示すが、両者には相関があり、 V'_{e10} が高かつ i_{crit} の低い材料が高い耐食性を示すことになる。Crの増量、Moの添加に伴い V'_{e10} の値は向上しかつ i_{crit} はその値が低下するので、海岸環境のような厳しい腐食環境において十分な耐食性を有する鋼の成分としては、Mo添加高Cr鋼とすることが肝要である。

ところで、Fig.10中の V_1 、 V_2 は各暴露環境での腐食臨界電位に対応すると考えられるため、この臨界孔食電位を各暴露試験期間と試験地ごとに求め、それと SO_2 や Cl^- イオン等の腐食環境因子との関係を求めることにより、目的使用環境における素材の選定基準として使用することが可能であると考え¹⁵⁾。

4.3 使用環境に対する素材の選定基準

前節で述べたとおり、鋼の種類ごとに、与えられた環境下で一定の期間内には発錆が生じない臨界孔食電位(V_{crit})が存在する。そこで V_{crit} の暴露試験期間依存性、腐食環境依存性について検討した。

Fig. 12に千葉(生浜)で暴露試験を行った場合の2年間までのしみ状発錆面積率に及ぼす暴露期間の影響と孔食電位の関係を示す。図中各暴露試験期間ごとに求めた4本のデータ線が横軸と交差する値が V_{crit} であり、その値は暴露期間が延びるとともに増加する。Fig. 13に V_{crit} と暴露期間との関係を示すがその増加傾向は特に1年未満で顕著である。ここで、耐食性の経時変化を調査した遅沢や吉井らの報告によれば^{9,10)}、発錆の進行は暴露初期に速く暴露期間とともに緩慢になる傾向にあることから、 V_{crit} は初期に期間依存性を示すものの、その値は2~3年でほぼ一定の値に近づくものと推察される。Fig. 14に千葉(生浜)において20Cr-1Mo鋼、20Cr-1Mo-0.5Cu鋼を2年間の暴露試験に供し、それらの試料に生じた発錆面積率の経時変化を示す。発錆面積率は暴露期間1年程度でほぼ飽和する。

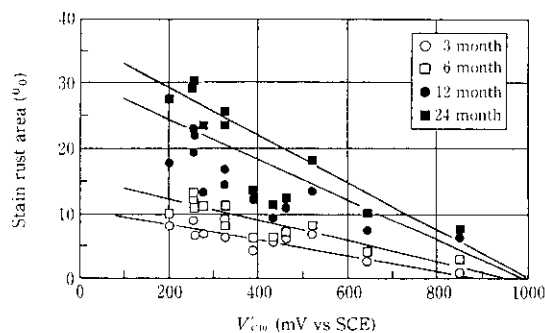


Fig. 12 Relationship between atmospheric corrosion resistance in Chiba and pitting potential in 3.5% NaCl aqua solution at 30°C

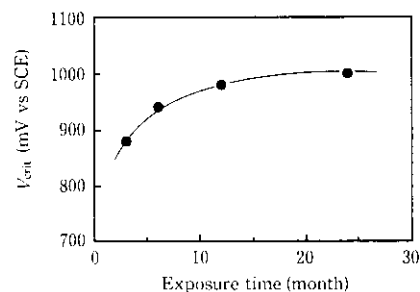


Fig. 13 Relationship between critical pitting voltage (V_{crit}) measurement in 3.5% NaCl solution at 30°C and exposure time

F12-15

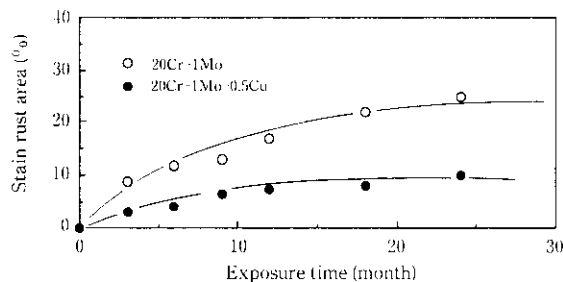


Fig. 14 Relationship between stain rust area and exposure time

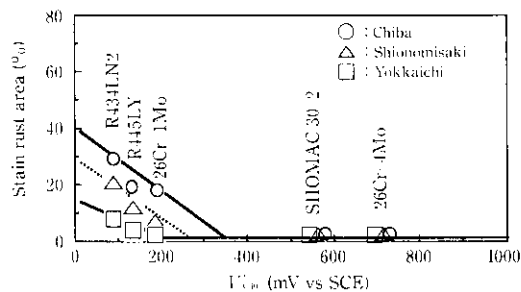


Fig. 15 Relationship between rust area after 3 years exposure in 3 test-fields and pitting potential (V'_{e10}) in 3.5% NaCl aqua solution at 70°C

そこで次に、Mo添加高Cr鋼について、千葉(生浜)、四日市、潮岬各地での3年間の暴露試験結果から求められた臨界孔食電位(V_{crit})と孔食電位(3.5%NaCl, 70°C)との関係をFig. 15に示す。各暴露試験地にはそれぞれ発錆をきたさなくなる臨界孔食電位があり、今

回の3箇所の中では千葉(生浜)での臨界孔食電位が最も高いことから、その腐食環境が他の暴露地に比べ厳しいことがわかる。一方、図中のSIHOMAC 30-2は30Cr-2Mo鋼の孔食電位を示したものであるが、この孔食電位はいずれの暴露試験地での臨界孔食電位よりも高いことから、厳しい海岸環境においても十分な耐候性を有するものと考えられる。

5 結言

フェライト系ステンレス鋼の耐候性に及ぼす合金元素(Cr, Mo, Cu)の影響について、大気暴露試験および実験室的促進試験を行い検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 大気暴露試験後の発錆は赤錆およびしみ状錆の2種類の形態となるが、いずれも食孔が起点である。
- (2) Crの増量により耐候性は向上するが24%までのCrの増量のみでは赤錆を完全に防止することはできない。一方、Mo, Cuの添加は赤錆の防止に有効であるとともに、いずれの元素の添加も食孔の径や深さを小さくする。
- (3) Mo添加による耐候性向上効果は、暴露期間が長くなるにつれてより顕著になる。一方、Cu添加による耐候性向上効果の暴露期間依存性は小さい。
- (4) Crの増量やMoの添加は孔食電位を上昇させて食孔発生を抑制する。また、MoやCuの添加は活性態ピーク電流値を小さくし、食孔の成長を抑制する。
- (5) 溶解したMoおよびCuは食孔内で MoO_3 および金属Cuとして析出し、アノード溶解を抑制することで食孔の成長速度を低下させるものと考えられる。
- (6) 大気暴露試験における耐候性と孔食電位には相関があり、各環境ごとに発錆が生じなくなる臨界孔食電位(V_{crit})が存在する。この臨界孔食電位は各暴露地の腐食環境電位を示すものと考えられる。
- (7) 発錆面積率は発生食孔数と食孔成長速度との積で示され、それは $(V_{\text{crit}} - V_{\text{c10}}) \times (i_{\text{crit}})$ と比例関係にある。
- (8) 海岸環境のような特に厳しい腐食環境下では、Mo添加高Crフェライト系ステンレス鋼を用いることが肝要であり、30Cr-2Mo鋼はこのような環境での使用鋼種として十分な耐候性を有する。

参 考 文 献

- 1) 金子 智: 防錆管理, 34(1990) 6, 207
- 2) 山本章夫, 芦浦武夫, 神坂栄治: 防食技術, 35(1986) 8, 448
- 3) 山本章夫, 芦浦武夫, 稲垣博巳: 製鉄研究, 316(1984), 64
- 4) N. G. Needham, P. F. Freedom, J. Wilkinson, and J. Chapman: "Atmospheric corrosion resistance of stainless steels," Proceeding of International Conference on Stainless Steel '87, The Institute of Metals, York (UK), (1987), 215
- 5) 吉井巖泰, 西川光昭, 林公爾: 日新製鋼技報, 59(1988), 54
- 6) 遅沢浩一郎: ステンレス, 27(1983) 5, 1
- 7) Y. Yazawa, S. Hasuno, Y. Sone, K. Yoshioka, and O. Hashimoto: "Effect of Alloying Elements on Atmospheric Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steels," Proceeding of International Conference on Stainless Steel '91, Chiba (Japan), (1991), 337
- 8) 宮脇哲雄, 木下昇, 小野寛, 大橋延夫: 川崎製鉄技報, 11(1979) 1, 90
- 9) 例えばステンレス協会腐食専門委員会: 「実海域におけるステンレス鋼の耐さび性」, ステンレス, 33(1989) 10, 32
- 10) 遅沢浩一郎: 「工業材料の耐錆性」, 第75回腐食防食シンポジウム資料, (1988), 39
- 11) 柴田俊夫: 「ステンレス鋼の耐さび性」, 第57回腐食防食シンポジウム資料, (1984), 34
- 12) H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh, and H. Okada: Corrosion, 34(1978) 2, 52
- 13) 腐食防食協会編: 防食技術便覧, (1985), 40, [日刊工業新聞社]
- 14) M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions," (1966), 384, [Pergamon Press]
- 15) 矢沢好弘, 大和田哲, 富樫房夫, 吉岡啓一, 広野穂生, 木下昇: 材料とプロセス, 5(1992) 6, 735