ステンレス鋼の高温塩化物環境における 腐食特性に及ぼす合金元素の影響*

平出 信彦**, 梶村 治彦**

** 新日鐵住金ステンレス株式会社 研究センター

Effect of Alloying Elements on Corrosion Behavior of Stainless Steels in High Temperature Chloride Environment*

Nobuhiko Hiraide**, Haruhiko Kajimura**

** Research & Development Center, Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corporation

Effect of alloying elements on corrosion behavior of austenitic stainless steels in high temperature chloride environment was investigated by hot corrosion test. The test was cyclic test of dipping in NaCl aqueous solution at room temperature and heating in air at 500-700°C. The main corrosion element was Fe and the main corrosion products was α -Fe₂O₃. Over 70 percent of corrosion products of Cr existed as Cr₂O₃ and (Fe, Cr, Ni)₃O₄ on the specimen surface, and Cr₂O₃ was not protective. The rest of corrosion products of Cr dissolved in NaCl aqueous solution. Si improved the corrosion resistance remarkably by concentrating as stable Si oxide at the interface between parent metal and corrosion products. Ni and Mo were also effective elements on improving the corrosion resistance.

Key words : high temperature chloride environment, stainless steels, corrosion resistance, corrosion products, NaCl

1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼は、その優れた耐熱性を活かして高温部材への適用例も多い。燃焼機器、加熱炉部品、熱交換器などにおいては、燃料の燃焼生成物や不純物に起因して、Na₂SO₄やV₂O₅といった低融点の塩が生成する場合がある。また、燃料電池などの電池分野においても媒体として熔融塩を利用する場合がある。こうした熔融塩環境における研究例は多く^{1)~4)}、NaClの共存による影響も検討されている^{5), 6)}。また、熔融NaCl単独環境での腐食特性についても検討されており、NaClの存在は腐食を加速すると報告されている^{7), 8)}。

このように塩の融点以上の温度域における研究が多いが、融点以下の温度域でもNaClによる高温腐食挙動については、いくつかの既存ステンレス鋼を用いて、合金元素の影響について検討されている^{8)~11)}。平松らは、既存のフェライト系、オーステナイト系ステンレス鋼を用いて、450~750°Cの加熱と飽和NaCl水溶液への浸漬を繰り返す試験を行い、オーステナイト系ではSiの添加が最も有効であると共に、Niも有効であると報告している⁹⁾。富士川らは、既存のオーステナイト系ステンレス鋼に、小規模溶解により合金元素添加量を変化させたステンレス鋼を加えて、450~850°Cの加熱とCaCl₂、CaSO₄を含む飽和NaCl水溶液への浸漬とを繰り返す試験を行い、SiとMoが有効な合金元素であると報告している¹⁰⁾。一方、Crについては、有害であると報告されている^{10), 11)}。

本研究では、既存オーステナイト系ステンレス鋼

および小規模溶解により合金元素添加量を変化させてSi、Mo、Crの影響を検討すると共に、腐食生成物に着目して融点以下のNaCl環境における腐食特性に及ぼす合金元素の影響を検討した。

2. 実 験

2.1 供 試 鋼

Table 1に、供試鋼の化学組成を示す。小規模製造材は、3%Si-17%Cr-13%Ni-1%Moを基本組成として、Si、Cr、Mo量を変化させたオーステナイト系ステンレス鋼である。30 kg高周波真空溶解の後、熱延、焼鈍、冷延、仕上焼鈍を経て、板厚0.8 mmの冷延鋼板とした。この冷延鋼板から、幅20 mm、長さ40 mmの試験片を切り出し、エメリー紙にて#600まで湿式研磨後、脱脂して腐食試験に供した。量産製造材には、板厚0.8 mmのSUS304、SUSXM15J1、板厚1.2 mmのSUS316Lの3鋼種を用いた。これから幅20 mm、長さ25 mmの試験片

Table 1 Chemical compositions of stainless steels used (mass%).

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N
A	0.019	1.01	0.82	17.18	12.48	0.97	0.058
B	0.020	2.00	0.82	17.30	12.57	0.97	0.043
C	0.018	3.19	0.83	17.12	12.56	0.99	0.045
D	0.019	4.08	0.82	17.23	12.62	0.98	0.043
E	0.019	3.19	0.82	15.19	12.59	0.99	0.030
F	0.018	3.20	0.82	19.16	12.51	0.99	0.039
G	0.019	2.81	0.81	17.03	12.99	0.49	0.031
H	0.019	2.82	0.81	17.08	13.01	1.51	0.035
I	0.019	3.03	0.82	17.22	13.04	2.47	0.043
SUS304	0.061	0.36	1.12	18.45	8.26	0.24	0.031
SUS316L	0.011	0.48	0.80	17.18	11.90	2.04	0.015
SUSXM15J1	0.050	3.29	0.88	18.95	13.88	0.06	0.023

* 材料と環境 2006 (東京, 2006 年) にて一部発表

** 〒743-8550 光市島田 3434 (3434, Shimata, Hikari, 743-8550 Japan)

Fig. 1 Hot corrosion test condition.

Fig. 2 Apparatus for NaCl-induced hot corrosion tests.

を切り出し、エメリー紙にて#600まで湿式研磨後、脱脂して腐食試験に供した。

2.2 腐食試験

2.2.1 小規模製造材

Fig. 1に、小規模製造材ならびに量産製造材の腐食試験条件をあわせて示す。小規模製造材の腐食試験では、Fig. 2に示す高温複合サイクル腐食試験機を用いて、加熱温度は650, 700℃とし、NaCl水溶液浸漬をサイクルに含む大気中繰り返し加熱試験を60サイクル実施した。この試験機には、加熱ゾーン、乾燥・冷却ゾーン、浸漬ゾーンの3つのゾーンが縦に配列されており、試験片が上下に移動する。NaClは特級試薬を用い、1条件あたりの試験片数は1とした。なお、NaCl水溶液浸漬を含まない試験は行わなかった。

試験終了後、クエン酸2水素アンモニウム水溶液と、苛性ソーダ+過マンガン酸カリウム混合溶液を用いて腐食生成物を除去した。その後、ポイントマイクロメータにより板厚を測定すると共に、顕微鏡による断面観察により内部侵食深さを測定した。試験片の40 mm長さLを3等分し、1/3Lと2/3Lの位置について、幅方向に10点ずつ板厚と内部侵食深さを測定した。これらの測定から得られた板厚減少量と内部侵食深さから、侵食深さを下式のように求めた。

侵食深さ =

$$(\text{平均板厚減少量})/2 + \text{最大内部侵食深さ} \quad (1)$$

2.2.2 量産製造材

量産製造材での試験も小規模製造材と同じFig. 1に示す腐食試験条件としたが、試験はマuffle炉により行った。加熱温度は500, 600, 700℃の3温度とし、加熱終了後、自然空冷で20分冷却したのち、常温の5%NaCl水溶液に20分浸漬した。その後、乾燥機を用いて50℃にて25分乾燥させた。これら加熱-冷却-浸漬-乾燥を1サイクルとして、5サイクルの試験を行った。後述する腐食生成物の化学分析精度を十分に確保するために、鋼種、加熱温度に応じて1条件あたり4~16個の試験片を用いた。NaClは特級試薬を用い、溶液量は150 mlとした。比液量は、試験片数に応じて80~360 ml・mm⁻²となる。

比較のため、NaCl水溶液浸漬を含まず、大気中加熱と空冷のみを繰り返す試験を行った。700℃にて110分加熱後、20分自然空冷するサイクルを、5サイクル行った。1条件あたりの試験片数は2とした。

NaCl水溶液浸漬をサイクルに含む大気中繰り返し加熱試験の場合には、5サイクルの試験終了後、まず、試験片表面上の腐食生成物をナイフにて注意深くそぎ落とした。その後、表面上にわずかに残存した腐食生成物をクエン酸二水素アンモニウム水溶液と苛性ソーダ+過マンガン酸カリウム混合溶液を用いて除去した。NaCl水溶液浸漬をサイクルに含まない大気中繰り返し加熱試験の場合には、直接クエン酸二水素アンモニウム水溶液と苛性ソーダ+過マンガン酸カリウム混合溶液を用いて腐食生成物を除去した。こうして腐食生成物を除去した後秤量し、試験前後の質量変化から腐食減量を求めた。

2.3 腐食生成物の分析

SUS304, SUS316L, SUSXM15J1について、NaCl水溶液浸漬をサイクルに含む大気中繰り返し加熱試験を5サイクル行った後、X線回折、化学分析、電子プローブマイクロアナライザ(以降、EPMA)により、腐食生成物を分析した。Fig. 3に、分析方法を示す。

試験片上の腐食生成物は、試験片よりナイフにてそぎ落とした腐食生成物を対象として、X線回折と化学分析を行った。したがって、次項以降に示すX線回折、化学分析の結果は、ナイフで採取できた腐食生成物に限定される。化学分析では、まず沸騰させた純水に浸漬して水溶性成分を抽出させた後、残渣を王水、二硫化カリウム

Fig. 3 Procedure for corrosion products analysis.

Fig. 4 Effect of Si, Cr, and Mo on corrosion depth of stainless steels after NaCl-induced hot corrosion tests at 650°C and 700°C for 60 cycles.

などを用いて完全に溶解させた。こうして得られた試験片上の腐食生成物の水溶性成分と非水溶性成分を含む溶液について誘導結合プラズマ発光分光分析（以降、ICPS）を用いて、定量分析を行った。一方、NaCl水溶液浸漬時に溶出した腐食生成物については、ICPSを用いて、試験後のNaCl水溶液を定量分析した。試験片表面上、NaCl水溶液中の腐食生成物共に、分析元素はFe, Cr, Ni, Mo, Siとした。

また、一部の試験片を用いて、EPMAにより、腐食生成物から母材表面にかけて断面の元素分布状態を調査した。

3. 結 果

3.1 腐食減量，侵食深さ

Fig. 4に、NaCl水溶液浸漬をサイクルに含む大気中繰り返し加熱試験を60サイクル実施した後における小規模製造材の侵食深さに及ぼすSi, Cr, Moの影響を示す。Si量, Mo量の増加に伴い侵食深さが低減しており、特にSiの効果が大きい。一方、Crの侵食深さに対する影響は小さい。

Fig. 5に、NaCl水溶液浸漬をサイクルに含む場合と、NaCl水溶液浸漬をサイクルに含まない場合の2通りについて、大気中繰り返し加熱試験を5サイクル実施した後における量産製造材の腐食減量を示す。ここで、Fig. 4

Fig. 5 Corrosion loss of commercial stainless steels after hot corrosion tests at 500°C, 600°C, and 700°C for 5 cycles.

に示す侵食深さに変えて腐食減量としたのは、後述する腐食生成物の組成と関連が深いためであり、各試験に供した試験片の腐食減量の平均値で示している。NaCl水溶液浸漬をサイクルに含まない場合における腐食減量は、SUS304, SUS316L, SUSXM15J1の順に小さくなり、最も腐食減量が多いSUS304でも加熱温度700°Cにおいて $0.88 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。NaCl水溶液浸漬をサイクルに含む場合、加熱温度の上昇と共に腐食減量が増加し、700°Cの腐食減量は500°Cの10倍以上と腐食が顕著となる。NaCl水溶液浸漬のない場合に比べ、700°Cの腐食減量は20倍以上となる。しかし、耐食性の鋼種間序列は、NaCl水溶液浸漬がない場合と同様、SUS304, SUS316L, SUSXM15J1の順に腐食減量が小さい。Fig. 4の結果とあわせ、Si, Ni, Moが耐食性向上に有効な元素であることを示唆している。

3.2 X線回折

Table 2は、X線回折により、NaCl水溶液浸漬をサイクルに含む大気中繰り返し加熱試験後における量産製造材の試験片表面上の腐食生成物を同定した結果である。

SUS304の腐食生成物は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, M_3O_4

Table 2 XRD results of corrosion products on commercial stainless steels after NaCl-induced hot corrosion tests at 500°C, 600°C, and 700°C for 5 cycles.

(a) SUS304

Temperature	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	M_3O_4^*	Cr_2O_3	NaCl
500°C	S	M	M	W	S
600°C	S	M	M	W	S
700°C	S	W	M	M	S

(b) SUS316L

Temperature	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	M_3O_4^*	Cr_2O_3	NaCl
500°C	S	W	M	VW	S
600°C	S	—	M	W	S
700°C	S	—	M	M	S

(c) SUSXM15J1

Temperature	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	M_3O_4^*	Cr_2O_3	NaCl
500°C	S	—	M	VW	S
600°C	S	—	M	W	S
700°C	S	—	M	M	S

S : strong M : medium W : weak VW : very weak

* M_3O_4 M = Fe, Cr, Ni

Fig. 6 Chemical compositions of corrosion products on commercial stainless steels after NaCl-induced hot corrosion tests at 500°C, 600°C, and 700°C for 5cycles.

(M=Fe, Cr, Ni), Cr_2O_3 からなり、主体は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ である。加熱温度の上昇と共に、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の強度が低下し、 Cr_2O_3 の強度が増加した。SUS316L の場合、600°C, 700°C において $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が検出されない以外、SUS304 と同様の結果であった。SUSXM15J1 の場合、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が検出されない以外、SUS304, SUS316L と同様の結果であった。

3.3 化学分析

SUS304, SUS316L, SUSXM15J1 について、NaCl 水溶液浸漬をサイクルを含む大気中繰り返し加熱試験を 5 サイクル実施し、腐食生成物中における各元素の組成を、水溶性成分と非水溶性成分とに分けて、化学分析により求めた。このうち水溶性成分については、NaCl 水溶液中に溶出した分と試験片表面上に存在する分について分析した。得られた分析値から、以下の手順で腐食生成物の組成を求めた。

まず、ICPS で得られた NaCl 水溶液中における分析値から各元素の溶出量を求めた。次に、試験片表面上の腐食生成物中における水溶性成分の分析値から各元素の溶出量を求めた。NaCl 水溶液中への溶出量 $W_{M(s)}$ と試験片表面上腐食生成物の水溶性成分の質量 $W_{M(sol\ on\ sp)}$ との和を同一試験に供した試験片の質量変化の総和 ΔW で割って、各元素の水溶性成分の割合 $C_{M(sol)}$ とした。

$$C_{M(sol)} = (W_{M(s)} + W_{M(sol\ on\ sp)}) / \Delta W \quad (2)$$

一方、各元素の非水溶性成分の割合 $C_{M(insol)}$ は、試験片表面上腐食生成物における各元素の非水溶性成分の質量 $W_{M(insol\ on\ sp)}$ より、(3)式にて求めた。試験片上の腐食

生成物は、ナイフによりその大部分を採取したものではあるが、全量ではない。そのため、試験片の質量変化の総和 ΔW から水溶性成分の質量 ($W_s + W_{sol\ on\ sp}$) を差し引いた分を非水溶性腐食生成物の全量として、採取された試験片上の非水溶性腐食生成物の質量 $W_{insol\ on\ sp}$ を非水溶性腐食生成物の全量 ($\Delta W - W_s - W_{sol\ on\ sp}$) で割った値、すなわち回収率で補正することにより、各元素の非水溶性成分の割合 $C_{M(insol)}$ を求めた。なお、各元素の回収率は一定であると仮定した。

$$C_{M(insol)} = \left\{ \frac{W_{M(insol\ on\ sp)}}{\Delta W} \right\} / \left\{ \frac{W_{insol\ on\ sp}}{(\Delta W - W_s - W_{sol\ on\ sp})} \right\} \quad (3)$$

$$W_s = \sum (W_{M(s)}) \quad (4)$$

$$W_{sol\ on\ sp} = \sum (W_{M(sol\ on\ sp)}) \quad (5)$$

$$W_{insol\ on\ sp} = \sum (W_{M(insol\ on\ sp)}) \quad (6)$$

上記の方法により求めた腐食生成物の組成を、合金元素ごとに Fig. 6, Fig. 7 に示す。Fig. 6 は、水溶性成分と非水溶性成分とをあわせた腐食生成物全体の組成、Fig. 7 はそのうち水溶性成分の組成を示している。なお、試験片表面上における腐食生成物中の水溶性成分は最大でも 0.04% と小さく、ほとんどは NaCl 水溶液中に存在する水溶性成分であった。また、Si は、試験片表面上、NaCl 水溶液中の腐食生成物いずれにおいても検出限界以下であった。

SUS304, SUS316, SUSXM15J1 いずれの鋼種も腐食生成物の主体は Fe である。水溶性の Fe は最大でも 0.01% と小さく、ほとんどは試験片表面上に存在する非水溶性の Fe であった。

Fig. 7 Chemical compositions of water-soluble corrosion products on commercial stainless steels after NaCl-induced hot corrosion tests at 500°C, 600°C, and 700°C for 5cycles.

Cr は、試験片表面上と NaCl 水溶液中とあわせて腐食生成物全体の 15.9~20.6%を占めており、母材中の Cr 量が多いほど、また加熱温度が高いほど多くなる傾向にある。水溶性成分は、1.4~5.4%の範囲で認められ、加熱温度が高いほど減少する傾向にある。Fig. 8 に、腐食生成物全体に占める Cr の割合 $[Cr]_{C.P.}$ に対する水溶性成分 $C_{Cr(sol)}$ の割合を示す。腐食生成物中の Cr 全体に占める水溶性成分の割合は 500°C で 18.9~28.1%であるのに対し、700°C で 7.2~10.9%であり、鋼種によらず加熱温度が高いほど減少する傾向にある。加熱温度が高いほど、

Fig. 8 Ratio of water-soluble corrosion products to corrosion products of Cr on commercial stainless steels after NaCl-induced hot corrosion tests at 500°C, 600°C, and 700°C for 5cycles.

腐食生成物中の Cr 全体に占める水溶性成分の割合が減少することは、非水溶性成分の増加を示しているが、これは、加熱温度の上昇と共に Cr_2O_3 の X 線回折強度が増加したことに対応している。

腐食生成物全体に占める Ni の割合は、2.0~9.6%であった。加熱温度 500°C の場合において、0.5~1.7%の Ni の水溶性成分が認められた。加熱温度 500°C における腐食生成物全体に占める Ni の割合が 5.3~7.1%であることから、腐食生成物中の Ni 全体に占める水溶性成分の割合は 8.5~23.7%となる。一方、加熱温度 600, 700°C における水溶性成分は最大で 0.1%と、ほとんどが非水溶性成分であった。

SUS316L の腐食生成物に占める Mo は、0.6~0.9%であった。この値は母材の Mo 量の半分以下である。水溶性成分は最大で 0.3%であり、主体は非水溶性成分であった。

Fig. 9 に、腐食生成物に含まれる Cr の割合 $[Cr]_{C.P.}$ と母材中の Cr 量 $[Cr]_M$ との比を示す。その比は、いずれの鋼種も、加熱温度の上昇と共に上昇する傾向が認められるものの約 1 であり、Cr が化学量論組成で腐食していることがわかる。

Fig. 10 に、腐食生成物に含まれる Ni の割合 $[Ni]_{C.P.}$ と母材中の Ni 量 $[Ni]_M$ との比を示す。その比は最大でも 0.8 と、いずれの鋼種も 1 より小さく、Mo と同様化学量論組成より低い割合で腐食していることがわかる。

3.4 EPMA

Fig. 11~13 に、加熱温度 700°C にて、NaCl 水溶液浸漬

Fig. 9 Ratio of corrosion products to matrix on Cr contents of commercial stainless steels after NaCl-induced hot corrosion tests at 500°C, 600°C, and 700°C for 5cycles

Fig. 10 Ratio of corrosion products to matrix on Ni contents of commercial stainless steels after NaCl-induced hot corrosion tests at 500°C, 600°C, and 700°C for 5cycles.

をサイクルに含む大気中繰り返し加熱試験を5サイクル試験した後の断面元素分布を、それぞれ、SUS304, SUS316L, SUSXM15J1について示す。

Fig. 11 に示すように、SUS304 の腐食生成物には、最も外側に Fe の濃化域が認められ、その内側に Fe, Cr, Ni が濃化した領域があり、最も内側、すなわち母材部との境界部には Si の濃化域が認められる。これら Fe, Cr, Ni, Si の分布と O の分布は対応しており、いずれも酸化物として存在していると考えられる。一方、母材側ではその最表面に Ni が濃化し、逆に Cr が欠乏している。Na, Cl は、腐食生成物中と侵食を受けた粒界に存在している。両者はほぼ同じ位置に分布していることから、NaCl として存在していると考えられる。

Fig. 12 に示すように、SUS316L の腐食生成物中の Fe, Cr, Ni, Si, O の分布は SUS304 と同様である。Mo は、Fe,

Cr, Ni, O が濃化した領域と Ni が濃化した領域の間に濃化しており、Si の濃化域とほぼ一致している。また Mo は、Fe, Cr, Ni, O が濃化した領域にも存在しており、化学分析の結果と対応している。

Fig. 13 に示すように、SUSXM15J1 の腐食生成物中ならびに母材表面における Fe, Cr, Ni, O の分布は SUS304 と同様である。ただ、腐食生成物と母材との境界部に存在している Si の濃化が明瞭であり、層状に厚く分布している。Si と O の分布は対応しており、酸化物として存在していると考えられる。

4. 考 察

SUS304, SUS316L, SUSXM15J1 を用いて、加熱温度 500~700°C の範囲で、NaCl 水溶液浸漬をサイクルに含

Fig. 11 Secondary electron image and element distribution at the cross section of corrosion products on SUS304 after NaCl-induced hot corrosion test at 700°C for 5cycles.

Fig. 12 Secondary electron image and element distribution at the cross section of corrosion products on SUS316L after NaCl-induced hot corrosion test at 700°C for 5cycles.

Fig. 13 Secondary electron image and element distribution at the cross section of corrosion products on SUSXM15J1 after NaCl-induced hot corrosion test at 700°C for 5cycles.

む大気中繰り返し加熱試験を行うと、NaCl 水溶液浸漬を含まない場合に比べ、著しく腐食が加速された。SUS316L, SUSXM15J1 について、X 線回折と化学分析の

結果より、NaCl 水溶液浸漬を入れた繰り返し加熱試験における腐食生成物の組成模式図を Fig. 14 に示す。SUS304 の場合、Mo を含まないため、SUS316L から Mo

Fig. 14 Schematic composition diagram of corrosion products on SUS316L and SUSXM15J1 after NaCl-induced hot corrosion tests at 500-700°C.

を除いた場合と同じ組成模式図となる。

SUS304, SUS316L, SUSXM15J1 いずれも腐食生成物に含まれる合金成分の主体は Fe であり、非水溶性の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, M_3O_4 (M = Fe, Cr, Ni) として存在し、主体は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ である。

Cr は、化学量論組成で腐食し、このうち 71.9~92.8% が試験片表面上に非水溶性の Cr_2O_3 あるいは M_3O_4 (M = Fe, Cr, Ni) として存在し、残りの 7.2~28.1% が NaCl 水溶液中に溶出する。これは、 Na_2CrO_4 として存在すると考えられる⁹⁾⁻¹²⁾。また、Table 2, Fig. 7 に示すように、加熱温度の上昇と共に、 Cr_2O_3 の X 線回折強度が増加すると共に、Cr の水溶性成分が減少しており、Cr が Cr_2O_3 になる反応が加速されていると考えられる。NaCl 水溶液浸漬をサイクルに含まずに大気中で加熱すると、表面に保護性の Cr_2O_3 を生成して優れた耐食性を発現するのに対して、NaCl 水溶液浸漬をサイクルに含む大気中加熱試験では顕著に腐食が加速されていることから、生成した Cr_2O_3 は保護性に乏しいと考えられる。このことは品田ら⁸⁾、平松ら⁹⁾の指摘とも一致する。その結果、Fig. 4 に示すように、NaCl 溶液浸漬をサイクルに含む大気中加熱試験において、Cr は耐食性向上に寄与しなかったと考えられる。これは、富士川ら¹⁰⁾、平松ら¹¹⁾の結果とも対応する。

Ni は、その多くは試験片表面上において非水溶性の M_3O_4 (M = Fe, Cr, Ni) として存在し、500°C においてのみ 0.5~1.7% の水溶性成分が認められた。Fig. 10 に示すように、腐食生成物に含まれる Ni の割合と母材中の Ni 量との比は最大でも 0.8 と、化学量論組成よりも小さい割合で腐食している。SUS316L における腐食生成物中の Mo は、化学分析において、ほとんどが非水溶性成分として検出されたが、これは酸化物の形で存在していると推定される。腐食生成物に占める Mo は 0.6~0.9% であり、母材含有

量の半分以上の割合で腐食している。

SUS316L, SUSXM15J1 について、X 線回折、EPMA の結果より、腐食生成物から母材表面における断面の模式図を Fig. 15 に示す。SUS304 は Mo を含まないため、SUS304 の模式図は、SUS316L の模式図から Mo 濃化域を除いた場合と同じになる。

SUS316L, SUSXM15J1 いずれも、腐食生成物の外側から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を主体とする Fe_2O_3 、その内側には M_3O_4 (M = Fe, Cr, Ni), Cr_2O_3 が存在する。SUS316L の場合には、 M_3O_4 (M = Fe, Cr, Ni), Cr_2O_3 の内側の母材との境界部に Si 酸化物と Mo が、さらにその内側に Ni が濃化している。ここで、Mo については、EPMA の結果から、金属 Mo と Mo 酸化物の 2 つの状態が考えられる。

SUSXM15J1 の場合には、SUS304, SUS316L に比べ、 M_3O_4 (M = Fe, Cr, Ni), Cr_2O_3 の内側に認められる Si 酸化物の濃化が明瞭になり、かつ層状で厚く生成している。溶液分析において、Si は、試験片表面上、NaCl 水溶液中いずれの腐食生成物中からも検出されていないことから、母材/腐食生成物界面に安定に存在していると考えられる。Si が安定な酸化物として界面に濃縮することで、腐食環境から母材を遮断し、耐食性向上に寄与していると考えられる。

SUS316L においては、Si と同様の位置に Mo も金属 Mo あるいは Mo 酸化物として濃化している。これは、溶液分析では検出された Mo が化学量論組成より小さい値であったことと対応している。Mo は、単体では大気中において酸化しやすく、生成する MoO_3 は昇華性であるため、保護性が期待しにくい¹³⁾。また NaCl の存在により Na_2MoO_4 を生成する可能性もあり、この点からも保護性が期待しにくい。一方、フェライト系ステンレス鋼において、Mo は、常温で生成する不動態皮膜を緻密化して、耐酸化性を向上させるとの報告がある¹⁴⁾。本研究における NaCl 溶液浸漬をサイクルに含む大気中繰り返し加熱試験における Mo の腐食抑制効果としては、 Cr_2O_3 の保護性劣化抑制や、保護性 Si 酸化物の生成促進といった間接的な効果が想定される。

SUS304, SUS316L, SUSXM15J1 いずれも Si 酸化物の内側に Ni は金属の形で濃化している。これは、Mo と同様、化学分析で検出された Ni が化学量論組成より小さい値であったことと対応している。Ni は、本環境で腐食しにくい合金元素として、耐食性向上に寄与していると考え

Fig. 15 Schematic structure diagram at the cross section of corrosion products on SUS316L and SUSXM15J1 after NaCl-induced hot corrosion tests at 500-700°C.

られる⁹⁾。

5. 結 言

Si, Cr, Mo 量を変化させた小規模製造材ならびに既存オーステナイト系ステンレス鋼を用い, NaCl 水溶液浸漬と大気中加熱を繰り返す腐食試験を行い, 高温塩化物環境における腐食特性に及ぼす合金元素の影響を検討した。

(1) 大気中加熱に NaCl 水溶液浸漬を加えると, 著しく腐食が加速される。

(2) 腐食した合金成分の主体は非水溶性の Fe であり, その多くは α -Fe₂O₃ として存在する。

(3) Cr は化学量論組成で腐食し, このうち 71.9~92.8%が試験片表面上に Cr₂O₃, M₃O₄ (M=Fe, Cr, Ni) として存在し, 残りは NaCl 水溶液中に溶出する。加熱温度の上昇と共に, Cr の水溶性成分は減少し, Cr₂O₃ の X 線回折強度が増加しており, Cr が Cr₂O₃ になる反応が加速されていると考えられる。生成した Cr₂O₃ は保護性に乏しいと考えられ, その結果, Cr は耐食性向上に寄与しないと考えられる。

(4) Si は, 試験片表面上, NaCl 水溶液中いずれの腐食生成物中からも検出されなかった。母材/腐食生成物界面に安定な酸化物として濃縮して, 耐食性向上に寄与していると考えられる。

(5) Ni, Mo は, 化学量論組成より低い割合で腐食し,

耐食性向上に有効な元素と考えられる。

参 考 文 献

- 1) K. Takehara and T. Ueshima, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn*, **17**, 755 (1968).
- 2) H. Makiura, J. Murayama and H. Fujikawa, *Proc. JIMS-3*, p.623 (1983).
- 3) R. Knodler, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 653 (1988).
- 4) A. A. Attita, S. A. Salih and A. M. Baraka, *Electrochimica Acta*, **48**, 113 (2002).
- 5) D. W. Mckee, D. A. Shores and K. L. Luthra, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 411 (1978).
- 6) D. N. H. Trafford and D. P. Whittle, *Corros. Sci.*, **20**, 509 (1980).
- 7) E. Evans, D. A. Hilton, R. A. Holm and P. W. G. Simpson, *Oxid. Met.*, **16**, 327 (1981).
- 8) Y. Shinata, F. Takahashi and K. Hashiura, *Mater. Sci. Eng.*, **87**, 399 (1987).
- 9) N. Hiramatsu, Y. Uematsu, T. Tanaka and M. Kinugasa, *Mater. Sci. Eng.*, **A120**, 319 (1989).
- 10) H. Fujikawa and N. Maruyama, *Mater. Sci. Eng.*, **A120**, 301 (1989).
- 11) N. Hiramatsu, I. Shimizu and Y. Uematsu, *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **68**, 59 (1993).
- 12) H. W. Pickering, F. H. Beck and M. G. Fontana, *Trans. ASM*, **53**, 794 (1961).
- 13) E. S. Jones, Capt. J. F. Mosher, R. Speiser and J. W. Spretak, *Corrosion*, **14**, 2 (1958).
- 14) H. Kobayashi and M. Fujiwara, *Zairyo-to-Kankyo*, **43**, 640 (1994).

(Manuscript received April 16, 2008;
in final form October 7, 2008)

要 旨

高温塩化物環境におけるオーステナイト系ステンレス鋼の腐食特性に及ぼす合金元素の影響を高温腐食試験により検討した。この試験は, 500~700℃の大気中加熱と NaCl 水溶液浸漬を繰り返す試験である。主要な腐食成分は Fe であり, 主な腐食生成物は α -Fe₂O₃ であった。Cr の腐食生成物の 70%以上は, 試験片表面上に Cr₂O₃ あるいは (Fe, Cr, Ni)₃O₄ として存在し, Cr₂O₃ に保護性は認められなかった。残りの Cr の腐食生成物は NaCl 溶液中に溶出した。Si は, 母材/腐食生成物界面に安定な Si 酸化物として濃縮することによって, 耐食性を顕著に向上させた。Ni と Mo も耐食性に有効な元素であった。

キーワード 高温塩化物環境, ステンレス鋼, 耐食性, 腐食生成物, NaCl