オーステナイト・ステンレス鋼の JIS 5 % 硫酸試験結果 に及ぼす微量元素の影響

遅沢浩一郎* 深瀬 幸重* 横田 孝三*

Effects of Minor Elements on Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel in Dilute Sulphuric Acid

Koichiro Osozawa, Yukishige Fukase and Kozo Yokota

Fe-18Cr-20Ni-2Mo alloy prepared in vacuum induction furnace by melting electrolytic iron, chromium, nickel and metallic molybdenum showed an unusually high corrosion rate (i.e. 100 ~ 200 g/m²·hr), compared with the commercially produced molybdenum stainless steels, in 5 per cent sulphuric acid test designated by JIS.

Among thirty kinds of elements added to the above alloy up to 0.1 per cent, the most beneficial in reducing the corrosion rate were rhodium, palladium, platinum, copper and lead, followed by cerium, hafnium, thorium, uranium, indium and tin. Titanium, niobium, tungsten and silver were also beneficial if added more than 0.1 per cent. No minor alloying elements tested increased

the corrosion rate of the base alloy. The mechanism of the beneficial effects were discussed. It was pointed out that minor additions of tin and lead had a beneficial effect although these elements did not influence the corrosion potential and anodic polarization of the base alloy.

By considering the characteristics of elements in melting operations and by analysing the impurities in the commercial austenitic stainless steels containing molybdenum, it is concluded that the relatively low corrosion rate of the commercially produced stainless steel in 5 per cent sulphuric acid test is attributed to the beneficial effect of residual elements, especially copper and tin.

1. 緒 言

Mo 含有オーステナイト・ステンレス鋼に対しては JIS により沸騰 5 % 硫酸腐食試験が規定されているものがあり、たとえば SUS 33 に対してはその腐食度が 4.5 g/m²·hr 以下のものが合格とされている¹⁾。上記鋼は Mo を含有しないステンレス鋼に比べて非酸化性酸に対する耐食性がすぐれていることを特徴とし、たとえば希硫酸中においては Mo を含有しない鋼よりも容易に不動態化するとともに、活性状態においても一般にはより耐食性がすぐれている。したがって非酸化性条件と考えられる JIS 5 % 硫酸腐食試験条件下においても Mo を含有しないものに比べて腐食度ははるかに小さく、市販の SUS 33 は上記規格値をほぼ満足する。しかし筆者らが純粋な溶解原料を用いて真空誘導溶解炉により溶製して

得た Mo 含有の Cr-Ni オーステナイト鋼について JIS 5 % 硫酸腐食試験を行なったところ 100 ~ 200 g/m²·hr という著しく高い腐食度を示した(後述)。このように市販鋼との差が著しいのは、市販鋼の腐食値がその主要元素である Fe, Ni, Cr および Mo 以外の元素の存在に影響されているためと推定される²⁾。本報では、オーステナイト・ステンレス鋼に通常混入すると考えられる不純元素を含めた各種元素を原則として 0.1 % 以下、場合によってはそれ以上添加し、5 % 硫酸腐食試験値がいかに改善されるかを検討し、市販鋼の腐食値が比較的低い理由を考察した。

2. 供試材および実験方法

腐食試験用試料の溶製のために用いた配合原料としては原則として工業純度以上の純金属を用いた。すなわちオーステナイト・ステンレス鋼の基本成分元素である Fe, Cr および Ni 源としては各電解材料を、また Mo

* 日本冶金工業(株)川崎製造所(川崎市小島町4の2)

表 1 主原料の混入元素分析結果

原 料 名	C	Si	Mn	P	S	Cu	Fe	ほ か
電 解 鉄	0.015	0.004	0.007	0.002	0.005	0.010	—	—
電 解 ク ロ ム	0.018	0.010	—	0.002	0.024	0.001	0.11	Pb 0.0001
電 解 ニ ッ ケ ル	0.01	0.01	0.001	0.002	0.001	0.001	0.03	Co 0.20
金属モリブデン	0.01	0.01	—	0.001	tr	0.001	—	—

表 2 添加合金元素の原料*

族	添 加 元素名	原 料
Ⅲ a	Ce	金属セリウム (>90%)
	Th	純トリウム (99.99%)
	U	フェロウラン (90%)
Ⅳ a	Ti	スポンジチタン
	Zr	スポンジジルコニウム (RG)
	Hf	純ハフニウム (99%, RG)
Ⅴ a	V	金属バナジウム (99.5%)
	Nb	金属ニオブ (99.5%)
	Ta	金属タンタル (EBM)
Ⅵ a	W	金属タングステン (EBM)
Ⅶ a	Mn	電解マンガン
Ⅶ	Rh	純ロジウム (99.99%)
	Pd	純パラジウム (99.99%)
	Pt	純白金 (99.99%)
Ⅰ b	Cu	電解銅
	Ag	純銀
	Au	純金 (99.99%)
Ⅲ b	B	フェロボロン
	Al	純アルミニウム (99.9%)
	In	純インジウム
Ⅳ b	C	炭素電極 (分光分析用)
	Si	金属シリコンまたはフェロシリコン
	Ge	純ゲルマニウム (99.999%)
	Sn	純スズ (試薬用)
	Pb	純鉛 (試薬用)
Ⅴ b	N	窒化フェロクロム (1.35%)
	As	純ヒ素 (試薬用)
	Sb	純アンチモン (試薬用)
	Bi	純ビスマス (試薬用)
Ⅵ b	O	大気

* RG: Reactor Grade, EBM: 電子ビーム溶解材

源としては金属モリブデンを利用した。これら原料中の不純元素の分析結果を表1に示す。また第5元素添加のために用いた原料は表2に示したとおりである。

基本成分のうち Cr および Mo 含有量は SUS 33 (Cr

=16~18%, Mo= 2~3%) に準じてそれぞれ17.0% および2.5%を標準としたが、Ni 含有量は SUS 33 の規格値 (12~16%) よりも高く20%とした。Ni 量をこのように高めたのはC含有量の低下および他の合金元素の添加または除去によっても組織がオーステナイト単相に保たれるようにするためである。まず Mo を含有しない組成に対する Mo 量の影響を調べるために Mo を 0~3 %含む合金を溶製し、さらに Mo を 2.5%含む合金に対し表2に示した各種元素を各単独添加した合金を溶製した。

溶解には10 t 真空誘導溶解炉を用い高純度マグネシアルツボ中で、まずアルゴン雰囲気 (圧力=20 mmHg) で電解鉄、電解ニッケル、電解クロム、金属モリブデン、さらに脱酸剤として炭素0.20~0.40%を装入し、ポイリング後はアルゴンを除いて真空 (圧力=5~50 μHg) として、精練過程の最終期に第5元素を装入した。溶湯は真空中において直径 40 mm の銅製鑄型に鑄込み、熱間鍛造により直径 22 mm の丸棒とし、これから 8 mm ×20 mmφ の試験片を切り出し、各試験片を 1,050°C で30分加熱後水冷した。表3に Mo 量の異なる基本組成合金の分析値を示す。

上記試験片は全表面を04エメリー紙で研磨仕上げしたのち水洗し、さらにエチルアルコールで脱脂後、逆流コンデンサー付き丸底フラスコにいれ沸騰した5 ±0.1% H₂SO₄ 中に6時間浸漬した。試験液量は試験片の単位表面積あたり 40 cc とした。浸漬試験後の試験片を水洗・乾燥後秤量し、重量変化量から平均腐食度を算出した。さらに、Mo 含有量の異なる合金および腐食度低下に有効であった微量合金元素を含む合金について 80°C の 5 %H₂SO₄ 中においてポテンショスタット (日亜計器製 N-FP 2 型) を用いてアノード分極曲線を測定した。なお溶存酸素は液中へ高純度アルゴンを通ずることにより除去した。照合電極としては飽和甘汞電極を用い、電位値は水素標準電極に対する値に換算して示した。

3. 実験結果および考察

3.1 真空溶解した Fe/18Cr/20Ni/Mo の5%硫酸中腐食度の異常性に関して

Mo 含有量と JIS 5% 硫酸腐食試験による腐食度の関係を図1に示す。これによると腐食度は Mo 含有量にほとんど関係なく 100~200 g/m²・hr の範囲にあり事実上

表 3 Mo 量の異なる供試材の化学組成*

No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo
1	0.008	<0.01	<0.01	20.28	17.23	0.04
2	0.006	<0.01	<0.01	20.14	17.40	0.56
3	0.006	<0.01	<0.01	20.18	17.57	2.04
4	0.005	0.03	<0.01	20.19	16.97	2.12
5	0.003	0.05	<0.01	20.40	16.95	2.47
6	0.007	0.01	<0.02	19.81	17.25	2.56
7	0.005	0.01	<0.01	21.08	16.96	2.76
8	0.008	0.01	<0.01	22.20	16.10	2.88

* P < 0.005, S = 0.007 ~ 0.010

図 1 真空溶解した Fe/18Cr/20Ni 合金の沸騰 5 % 硫酸中の腐食度に及ぼす Mo 含有量の影響

表 4 80°C, 5% H₂SO₄ における Fe/18Cr/20Ni の腐食電位, 不動態化臨界電流密度と Mo 量との関係

No.	Mo 量	腐食電位 mV(<i>E_h</i>)	不動態化臨界 電流密度 mA/cm ²	JIS 5% H ₂ SO ₄ 試験結果 g/m ² ·hr
1	0.04	-200	44	180, 193
2	0.56	-150	8.8	111, 112
4	2.12	-110	1.9	186, 210
6	2.56	-100	0.96	111, 130

Mo 添加の効果があらわれていない。JIS 規定の SUS 32 および SUS 33 の腐食度はそれぞれ 5.5 および 4.5 g/m²·hr 以下であるので、本実験材の値は異常に高いといえる。ただし Cr 含有量を規格値よりもさらに上昇させれば腐食度は低下する傾向がある。いっぽう 80°C の 5 % H₂SO₄ における腐食電位および不動態化臨界電流密

1: Mo 無添加合金アノード部分電流, 1': 同カソード部分電流, *I*₀: 同全電流, *i*₁: 同腐食電流, 2: Mo 添加合金アノード部分電流, 2': 同カソード部分電流, *I*₂: 同全電流, *i*₂: 同腐食電流

図 2 沸騰 5 % H₂SO₄ における Fe/18Cr/20Ni の部分電流-電位曲線に及ぼす Mo の影響 (模式的)

度は表 4 のとおりで、従来から知られているように Mo 量の増大とともに不動態化臨界電流密度は著しく減少し、また腐食電位は貴側へ移動する。

Mo 含有量の増大により特に硫酸に対する耐食性が改善されることは広く認められており^{3,4)}、また市販の Mo 含有ステンレス鋼が Mo を含有しない市販鋼に比して非酸化性酸中においてすぐれた耐食性を有するのは 2 ~ 3 % Mo の存在のためと考えられており、両鋼種の識別は JIS 5 % 硫酸腐食試験によって容易にできる。本実験において Mo 量を増すと不動態化臨界電流密度が低くなるので溶存酸素または酸化剤の存在下では Mo 量の多いほど不動態化しやすいが、JIS 5 % 硫酸試験においては

図 5 脱気 5 %硫酸 (80°C) 中における Fe/18Cr/20Ni/2Mo 系合金の準定常分極曲線 (各電位に 30分保持)

極が基本合金より大きく、いっぽう、Pt を添加すると基本合金よりもカソード分極が小さく、また Cu 添加の場合は基本合金とほぼ同一であることが示唆される。

希硫酸に対する耐食性を合金元素によって改善する方法としては (a) アノード溶解を抑制するような元素を添加する方法, (b) 皮膜を形成して不動態化を容易にさせる元素を添加する方法, (c) カソード反応を増大して不動態化を容易にさせる元素を添加する方法, (d) 逆に、水素発生を抑制して活性溶解を抑制する方法、およびこれらの組合せによる方法が考えられる。Fe/18Cr/20Ni/2Mo に添加した有効元素の多くは (c) または (d) に関係していると思われるので、5 %硫酸腐食試験におけるカソード反応が水素発生だけにと考えて、さきに示した表 5 に各元素の水素交換電流密度の概略値⁷⁾を記入した。これから、Rh, Pd および Pt は水素過電圧を減少させて不動態化を容易にすることにより沸騰 5 %硫酸中の腐食値を減少させている。ステンレス

表 6 微量有効元素添加 Fe/18Cr/20Ni/2Mo の 5 %硫酸腐食試験における腐食電位

添 加 元 素	mV (E_h)
なし	-90
0.21% Cu	-30
0.12% Sn	-90
0.05% Pb	-90
0.04% Pt	-20

鋼の耐食性に対する Pt, Pd の添加効果に関してはすでに Tomashov により論じられている⁸⁾。ただしこれら元素を微量添加しても 5 %硫酸腐食試験液中では完全に不動態となるのではなく、活性/不動態境界域で腐食されるようになるため腐食度が低下するものと考えられる。Ru, Re, Os, Ir などもある量以上含有させれば同様の効果が期待される。これらのうち Re の効果については Cr 鋼の塩酸中の腐食低下に有効なことが認められている⁹⁾。これらの元素の次に水素過電圧の小さいと考えられる元素グループに属するものは、0.1 % 以下の添加によっては腐食値を改善しなかったが、さらに多量添加すると、Ag と W では、効果があった。いっぽう、5 %硫酸腐食試験において腐食抑制に効果のあった元素のうち水素過電圧の大きいものは Sn, Pb, In などであるが、これらは (d) の働きも有するが、Sn または Pb を添加した合金の腐食電位は基本合金のそれとほとんど変わらないことから、他の働きも関与していると推定される。また Cu の影響も水素過電圧のみによっては説明できない*。なお微量添加元素が水素過電圧に変化を与えるためにはそれがなんらかの形で合金表面に析出または付着していなければならない。したがってオーステナイト地に固溶している元素は初期の腐食においてはほとんど寄与しないはずである。図 5 の分極曲線は各電位に 30 分保持した後の電流値をプロットしたものであるが、保持時間を 30 秒にすると Pt 含有合金と基本合金の分極曲線の差はさらに小さくなる。

0.1~0.2% 添加して腐食度低下に効果のあった元素のうち Ti と Nb は (b) による効果があると推定される。また Ce, Hf, Th および U の効果機構は明らかではないが、これらはいずれも S と結合して安定な硫化

* Sn および Cu の影響に関しては別報で検討する。

表 7 オーステナイト・ステンレス鋼における残留元素の分類¹¹⁾

グループ I	グループ II	グループ III	グループ IV
大部分スラグ中に吸収されるもの	スラグと金属中に配分されるもの	大部分金属中に吸収されるもの	大部分金属およびスラグから追出されるもの
Ca, Mg, Ce, La, Ti, Zr, Al, Si	Mn, P, S, Se, Nb, Ta, V, B	Cu, Mo, Co, W, Sn, As, Sb, Ag	Cd, Zn, Bi, Pb

物を形成しやすいことが寄与しているものと思われる。

4. 市販ステンレス鋼の耐食性に寄与している混入元素について

以上の実験の結果5%硫酸腐食試験結果に対する各種微量元素の影響が明らかになったが、市販オーステナイト・ステンレス鋼には原料、炉材、大気などから必然的に混入してくる元素が含有されているので、これら混入元素のうち実際にはどの元素が5%硫酸腐食試験値低下に寄与しているかを考察した。

表7はオーステナイト・ステンレス鋼の混入元素を溶解中の挙動によって4グループに分類したものであるが^{10,11)}、このうちグループⅢに属するものは大部分金属中に残留するため最も問題となる。このグループに属する元素、すなわちCu, Mo, Co, W, Sn, As, SbおよびAg, のうちFe/18Cr/20Ni/2Moに微量添加して5%硫酸腐食試験値を改善したものはCu, Sn, WおよびAgであるが、このうち特に改善効果が大きく、しかも原料などからも混入しやすい元素はCuとSnである。事実、市販のSUS32には微量のCuおよびSnが混入している場合が多く、Cuは最大0.40%、Snは最大0.035%も含有する鋼も認められ、またある時期に製造された55チャージのSUS32についてCuおよびSn混入量を分析したところ、それぞれ平均0.24%および0.012%であった。Cuはスクラップのほか新しい原料からも混入し、Snは鉄スクラップのほか脱酸剤として特にZr-Siを用いたときに多量混入しやすい。ただしSnの有無はジルコニウム鉱石の産地に依存する。

5. 総 括

1) 純粋原料を用いて真空誘導溶解炉で溶製したFe/18Cr/20Ni/MoのJIS5%硫酸腐食試験値はMoが0~3%の範囲ではその量に関係なく100~200g/m²・hrの範囲にあり、市販のSUS33の規格値(4.5g/m²・hr以下)と比べ異常に高い。

2) Fe/18Cr/20Ni/2Moに30種類の元素を各単独添加し5%硫酸腐食試験を行なったところ、Rh, Pd, Pt, CuおよびPbを0.1%まで添加すると腐食度は10g/m²・hr以下に減少し、またCe, Hf, Th, U, InおよびSnを0.1%まで添加すると100g/m²・hr以下となる。0.2%まで添加して効果のあった元素はTi, Nb, W

およびAgであり、いっぽう腐食度を特に高くする添加元素はなかった。さらにこれら添加元素の影響について考察し、Sn, PbおよびCuは水素過電圧への影響以外の効果があり、特にSnまたはPbを含有する合金は腐食電位およびアノード分極曲線はこれらを含まない合金のそれとほとんど変わらず、これら元素が5%硫酸腐食試験において特異な腐食抑制作用を有することが示唆された。

3) 市販のMo含有ステンレス鋼に通常の溶解・精練後も不純元素として残留し、しかも5%硫酸腐食度低下に有効な元素はCuとSnであり、また実際に市販のMo含有オーステナイト・ステンレス鋼にもそれぞれ最高0.40%および0.035%も含有する場合があることを認めた。したがって5%硫酸腐食度は主合金元素であるFe, Cr, Ni, Mo以外に必然的に混入してくる元素の存在により著しく抑制されていることが明らかになった。

(昭和45年9月19日受理)

文 献

- 1) JIS G 4301~4307—1964.
- 2) 横田, 深瀬, 遅沢: 第58回日本金属学会講演大会, 1966年10月.
- 3) DRP No. 399, 806 (1922).
- 4) R. Franks, W. O. Binder & C. R. Bishop: *Trans. ASM*, **29**, 35 (1941) ほか.
- 5) K. J. Vetter: “Elektrochemische Kinetik”, p. 467, Springer-Verlag, Berlin (1961).
- 6) H. H. Uhlig: “Corrosion and Corrosion Control”, p. 48, John Wiley & Sons, New York (1963).
- 7) J. M. West: “Electrodeposition and Corrosion Processes”, p. 50, Van Nostrand, London (1965).
- 8) N. D. Tomashov: *Z. Elektrochem.*, **62**, 717 (1958).
- 9) G. P. Chernova & N. D. Tomashov: *Z. Physik. Chem.*, **226**, 136 (1964).
- 10) G. Derge (ed.): “Basic Open Hearth Steel-making (3rd ed.)”, p. 161, Am. Inst. Mining, Metallurgical and Petroleum Engr., New York (1964).
- 12) G. R. Goller: *ASTM STP 418*, 37 (1967).