フェライト系ステンレス鋼の SO_2 ガス環境における発錆機構

山 本 章 夫*

*新日本製鐵(株)中央研究本部室蘭技術研究部

Mechanism of Rust Corrosion in SO_2 Gas on Ferritic Stainless Steel

Akio Yamamoto*

*Muran Research and Development Lab., Nippon Steel Corp

Mechanism of corrosion on ferritic stainless steels in SO_2 -bearing wet atmosphere and effects of Cu and Ni addition on corrosion resistance in SO_2 gas were investigated by analysing the corrosion products. From the electron diffraction studies, the corrosion products in SO_2 gas were consisted of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and Fe_3O_4 mainly, but no sulfates were detected. From these facts, it was considered that the corrosion in SO_2 -bearing atmosphere on ferritic stainless steels occurred as following stages. At first stage, SO_2 gas is oxidized on surface of specimen and the passivation film is reduced in the opposite reaction. At next stage, an only little formed H_2SO_4 and other sulfates decrease pH of surface and disturb from repassivating into hold at active state. At last stage, corrosion is started by O_2 and H_2O in surroundings with same mechanism as the case of ordinary carbon steels. Rust resistance in SO_2 -bearing atmosphere has no relation with corrosion resistance in H_2SO_4 solution in a strict sense. Cu and Ni addition to ferritic stainless steel improves the rust resistance in SO_2 -bearing atmosphere.

1. 緒 言

SUS 430 鋼をはじめとするフェライト系ステンレス鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼に比べ澄んだ色調をしており、また鏡面のような美しい表面を工業的に製造しやすいこともあって、家電製品や自動車などの内外装部品として広く用いられている。しかし、使用環境によっては「しみ」「くもり」などと称される微細な腐食を起こして美観を損ねることがしばしば発生し、素材の耐錆性の向上が望まれている。

ステンレス鋼の発錆事例は、海岸地帯と並んで SO_2 ガス濃度の高い工業地帯¹⁾に多いことが認められている。そのため、腐食原因には Cl^- イオンと並んで SO_2 ガスが挙げられている²⁾。 Cl^- イオン環境での耐錆性の評価は、例えば JIS-Z2371 に定められた塩水噴霧試験や JIS-D0201 に定められた CASS 試験などで行われる。一方、 SO_2 ガス環境での腐食試験としては、西独規格 DIN-50018 に耐錆性評価試験が規格化されているが³⁾、一般的に広く適用されているとは言えない状況である。

ステンレス鋼の腐食機構については、 Cl^- イオン環境で腐食の起点となる介在物に着目した研究は多い³⁾⁻⁶⁾が、 SO_2 ガス環境の腐食に関する報告はない。また、耐錆性に及ぼす合金元素の影響についても、Cr, Mo, Ni 等に関して規格が変わる程の多量添加の場合の報告⁷⁾⁻⁹⁾は多いものの、Ni も含めて Cu などの微量添加の影響について論じた報告は見当たらない。このため、ステンレス鋼の耐錆性向上対策は、Mo, Cr の添加増量や介在物減少対策^{10), 11)}が中心であった。

ところで、実環境で見られる発錆は、微細な腐食が群落状に集合した形態が多い。この様子は、塩水噴霧試験などの発錆形態とは著しく異なっているが、西独規格の DIN-50018 に定められた SO_2 環境での耐錆性試験での発錆形態とよく似ている。この原因は、塩水噴霧試験などでは常時試料表面がぬれた状態であるため、生成した錆が流れた状態になるのに対して、DIN-50018 に定められた耐錆性試験では、試料表面はぬれているのではなく単に湿潤環境に放置された状態、すなわち実際の大気環境に近い状態で発錆したためと考えられる。従って、実環境で見られるものと同様の SO_2 ガスによる発錆は、

* 〒050 北海道室蘭市仲町 12 (12 Nakamachi, Muroran, Hokkaido, 050 Japan)

Table 1 Chemical composition of specimens. (wt%)

No	Base	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	Nb	sol-Al	N	O
1	434	0.070	0.453	0.61	0.024	0.005	16.06	0.095	1.024	0.02	tr	tr	0.079	0.0102	0.0020
2	434	0.064	0.465	0.57	0.026	0.006	16.11	0.098	1.011	0.24	tr	tr	0.081	0.0115	0.0028
3	434	0.076	0.446	0.54	0.026	0.007	16.08	0.444	1.052	0.39	tr	tr	0.058	0.0116	0.0020
4	19Cr-Ti	0.021	0.273	0.15	0.029	0.004	19.64	0.009	0.004	0.01	0.411	tr	0.049	0.0119	0.0052
5	19Cr-Ti	0.016	0.263	0.15	0.029	0.003	19.64	0.423	0.001	0.01	0.412	tr	0.043	0.0151	0.0047
6	19Cr-Ti	0.018	0.354	0.15	0.032	0.003	19.59	0.421	0.001	0.45	0.404	tr	0.037	0.0115	0.0031
7	19Cr-Nb	0.009	0.319	0.15	0.025	0.003	19.21	0.288	0.008	0.01	tr	0.375	0.027	0.0106	0.0042
8	19Cr-Nb	0.012	0.462	0.15	0.026	0.003	19.29	0.262	0.006	0.45	tr	0.398	0.018	0.0188	0.0066
9	430	0.051	0.445	0.50	0.036	0.005	16.60	0.084	0.005	0.01	tr	tr	0.017	0.0126	0.0080
10	304	0.055	0.547	1.40	0.034	0.006	18.73	9.35	0.004	0.02	tr	tr	0.017	0.0087	0.0057

DIN-50018 に定められた耐錆性試験で再現可能であると考えた。

本報では、以上の考えに基づき、SO₂ ガス中での腐食生成物を調査してその発錆機構を考察するとともに、耐錆性に及ぼす Cu, Ni の添加効果を検討した。

2. 試験方法

2.1 供試材

供試材は 10 kg ないし 300 kg の実験室真空溶解により製造されたフェライト系ステンレス鋼で、その化学組成を Table 1 に示した。ベース成分系として SUS 434 (17Cr-1Mo) 鋼、Ti 添加極低 C, N 19Cr 鋼及び Nb 添加極低 C, N 19Cr 鋼を選び、それぞれに 0.2~0.5% の Cu, Ni を単独あるいは複合で添加した。これらの真空溶解材は、実験的に熱延冷延を行い 0.4~1.2 mm の冷延焼鈍板として供試した。最終焼鈍は、820°C-5 min 空冷とした。また、比較材として市販の SUS 430 鋼と SUS 304 鋼の熱延焼鈍板を同様に実験的に冷延し、やはり 0.4~1.2 mm の冷延焼鈍板として試験に加えた。比較材の最終焼鈍は、SUS 430 鋼では試験材と同条件、SUS 304 鋼では 1050°C-2 min 水冷とした。

2.2 試験方法

試験片は、100 mm×100 mm に切断した冷延焼鈍板を #600 エメリー研磨紙で湿式研磨仕上げた後、水洗しさらに試験直前にアセトンにて脱脂した。腐食試験の条件は、DIN-50018 に規定された試験条件に準拠して Table 2 のように定めた。但し、規格では 24 h の周期を 5 回繰り返すことが規定されているが、本試験では 1 回のみとした。耐錆性は、旧 JIS-Z 2912 に準じて測定した発錆面積率で評価した。この場合、腐食の有無の規準は、単なる変色も含めて肉眼で見えるものはすべて腐食としたが、水滴痕のようにガーゼで容易にとることができ跡も残らないものは健全表面と判定した。

腐食生成物の同定は、EPMA と電子線回折で行った。試料とした腐食生成物は、量が比較的多い場合は 10% I₂-エタノール溶液 (常温) を用いて剝離し、微小な腐食生成物の場合はアセチルセルロースフィルムを用いて抽

Table 2 Test condition of corrosion test in SO₂-bearing atmosphere, modified from German industrial standard DIN 50018.

Duration of One Cycle	24 h	
Duration of Individual Action	8 h Including Heating	16 h Including Cooling
Temperature	40±3 °C	R.T.
Relative Humidity	100%	Below 75%
Concentration of SO ₂ Gas	0.67%	0%

Fig. 1 Appearance of test pieces after corrosion test in SO₂-bearing wet atmosphere by German industrial standard DIN-50018 (SFW2.0). Specimens are made from SUS 434 stainless steel (No. 1).

出剝離した。抽出方法は、腐食試験の終了した試験片を乾燥させることなくエタノール中に浸漬して一旦水分をエタノールに置換し、さらに酢酸メチルを滴下してエタノールを酢酸メチルに置換した上で、試料採取部位に直接アセチルセルロースフィルムを貼付して剝離抽出する手順で行った。その後は、常法により電子顕微鏡試料とした。

3. 試験結果

3.1 腐食試験結果

Fig. 2 Ratios of corrosion area rusted by corrosion test in SO_2 -bearing atmosphere.

Fig. 3 Relationship between results of corrosion test in SO_2 -bearing atmosphere and weight losses in 1%- H_2SO_4 solution at 50°C .

Fig. 1 に、腐食試験後の SUS 434 鋼試験片の外観写真を代表例として示した。腐食は点状に発生し、部分的に変色が起きている。 SO_2 ガスによって激しく発錆した試料と発錆の程度の軽い試料の発錆状況の違いは、小さな点状の錆の密度の差であり、腐食が激しい試料でも塩水噴霧試験などで見られるような激しい流れ錆にはならなかった。このような発錆形態は、実環境で発生する発錆形態とよく合致している。

Fig. 2 は、腐食試験の発錆面積率を示した結果である。Cu, Ni, Mo のいずれをも含有しない No. 4, 7, 9 の各鋼はベース成分系にかかわらず 100% の発錆率で、他の鋼に比べて耐錆性が劣っていることが認められた。これに対して、Cu, Ni, Mo のすべてを含んでいる SUS 434 鋼 (No. 3) では腐食が認められず、SUS 304 鋼 (No. 10) と同じレベルの耐錆性を示した。

SO_2 ガス環境での耐錆性は、耐 H_2SO_4 性と良好な相関関係があると考えられている¹²⁾。Fig. 3 は、1% H_2SO_4 水溶液 (50°C) 1 h 浸漬による重量減少量と、Fig. 2 に示した腐食試験による発錆面積率との関係を示した図である。同じベース成分系の間では (No. 1~3 または No. 4~6)、 SO_2 ガス環境での耐錆性と耐 H_2SO_4 性は比較

Fig. 4 PH change of water rinsing away the SO_2 gas corrosion test samples against washing area.

的良い相関関係を示したが、ベース成分系が異なる鋼の間では必ずしも傾向は一致しなかった。

3.2 腐食生成物の同定

SO_2 ガス環境での発錆によって生じた点状の錆は黒褐色を呈しており、母材との密着性は大半が不良であった。また、肉眼的には腐食生成物の存在は認められず、一見激しいテンパーカラーのように単に薄い黒色ないし黒褐色に変色した程度の部分も存在した。

腐食生成物中の pH と SO_4^{2-} イオンの有無を調べるために、乾燥後の点状に生成した腐食生成物をナイフで剝離してイオン交換水中に浸漬した。腐食生成物は、試験鋼種にかかわらずいずれも溶解する様子は見られなかった。例えば発錆面積率の高い 19Cr-Ti 鋼 (No. 4) の場合、採取した腐食生成物 116 mg (ナイフでかき取ったので母材が含まれている可能性が高い) を 20 ml のイオン交換水中に浸漬したが、pH はほとんど変化せず、 SO_4^{2-} イオンは $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液滴下による定性的方法では検出されなかった。また、イオン交換水の色も目視では変化が認められなかった。

次に、腐食試験後の試験片を直接イオン交換水中にて洗浄し、同様に pH の変化と SO_4^{2-} イオンの検出を試みた。Fig. 4 は、SUS 434 鋼 (No. 1) の場合の pH 測定結果である。pH の値は洗浄面積の増加に伴わずかではあるが低下し、 $8 \text{ cm}^2/\text{ml}$ (500 ml の水に対して試験片 20 枚) で約 0.6 低下した。しかし、pH の低下した溶液でも $\text{Ba}(\text{OH})_2$ による方法では SO_4^{2-} イオンの検出はできなかった。

腐食試験で生成した腐食生成物の組成は、EPMA により分析した。19Cr-Ti 鋼 (No. 4) の結果を Fig. 5 に示した。腐食生成物の主成分は、Fe, Cr, O であり、濃化する可能性のある S は、鋼のマトリックスのレベルと何ら変らなかった。腐食した他の鋼 (No. 1, 2, 5~7, 9) の腐食生成物の組成も、全く同様の結果であった。

Fig. 5 Results of EPMA for corrosion products on Ti stabilized 19Cr (No. 4) by corrosion test in SO_2 -bearing atmosphere.

Fig. 6 Typical example of electron micrograph and diffraction pattern from corrosion products on almost all specimens rusted in SO_2 gas atmosphere, identified as FeO shown in Table 3. This pattern detected from SUS 434 stainless steel (No. 1).

Fig. 7 Typical example of electron micrograph and diffraction pattern from corrosion products on almost all specimens rusted in SO_2 gas atmosphere, identified as Fe_3O_4 shown in Table 4. This pattern detected from SUS 434 stainless steel (No. 1).

Table 3 Identification of electron diffraction pattern from corrosion products accompanied with Fig. 6, analysed as cubic type of $a_0=4.218$ [Å] indicate the diffraction lines of FeO.

Obs. Data		FeO					
$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0	h	k	l	
2.455	s	2.486	80	1	1	1	
2.123	s	2.153	100	2	0	0	
1.482	s	1.523	60	2	2	0	
1.270	m	1.299	25	3	1	1	
		1.243	15	2	2	2	
1.061	w	1.077	15	4	0	0	
		0.988	10	3	3	1	
0.931	w	0.9631	15	4	2	0	
$a_0=4.218$ Å		$a_0=4.307$ Å					
Cubic		Cubic					

Table 4 Identification of electron diffraction pattern from corrosion products accompanied with Fig. 7, analysed as cubic type of $a_0=8.425$ [Å] (Spinel type) indicate the diffraction lines of Fe_3O_4 .

Obs. Data		Fe_3O_4					
$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0	h	k	l	
		4.85	8	1	1	1	
2.981	m	2.967	30	2	2	0	
2.540	s	2.532	100	3	1	1	
		2.424	8	2	2	2	
2.103	w	2.099	20	4	0	0	
1.723	w	1.715	10	4	2	2	
1.617	m	1.616	30	5	1	1	
1.492	m	1.485	40	4	4	0	
$a_0=8.425$ Å		$a_0=8.396$ Å					
Cubic		Cubic					

腐食生成物の結晶構造を知るために、電子線回折を行った。電子線回折用の試料は、腐食後の試験片表面に肉眼でわずかに認められる程度の大きさ（約 0.1 mm ϕ ）の点状の腐食部分から剝離抽出した。すべての鋼種から比較的多数認められた電子線回折パターンの例を Fig. 6 及び Fig. 7 に示した。その解析結果を Table 3 及び Table 4 に示したが、それぞれ FeO 及び Fe_3O_4 の回折線と一致した。このほか、わずかではあるが無定型の腐食生成物も存在した。しかし、存在すると思われた硫酸塩（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ など）や亜硫酸塩と一致する回折パターンは認められなかった。

Cu を添加した No. 2, 3 及び 6 の鋼からは、他には認められない特有の回折パターンが認められた。そのパターンの一例と解析結果をそれぞれ Fig. 8 と Table 5 に示した。このパターンは、 $a_0=3.6$ Å の cubic 構造であり、その値から金属 Cu であると同定した。

Fig. 8 Typical example of electron micrograph and diffraction pattern from corrosion products on Cu added alloys rusted in SO_2 gas atmosphere, identified as metallic Cu shown in Table 5. This pattern detected from Cu added and Ti stabilized 19Cr stainless steel (No. 6).

Table 5 Identification of electron diffraction pattern from corrosion products accompanied with Fig. 8, analysed as cubic type of $a_0=3.608$ [Å] indicate the diffraction lines of metallic Cu.

Obs. Data		Cu					
$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0	h	k	l	
2.096	s	2.088	100	1	1	1	
1.809	m	1.808	46	2	0	0	
1.274	m	1.278	20	2	2	0	
1.084	m	1.0900	17	3	1	1	
1.037	w	1.0436	5	2	2	2	
		0.9038	3	4	0	0	
		0.8293	9	3	3	1	
		0.8083	8	4	2	0	
$a_0=3.608$ Å		$a_0=3.615$ Å					
Cubic		Cubic					

4. 考 察

4.1 腐食生成物の同定

電子線回折の結果、腐食試験で生成した腐食生成物は主として FeO 及び Fe_3O_4 であると同定された。EPMA の結果では Cr の存在も確認されているので、おそらく Fe_3O_4 の中に固溶しているものと考えられる。また、 Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電子線回折パターンのうち強度の強い回折線は非常に近く、それぞれを特徴付ける回折線はいずれも弱いので、両者を区別することは電子線回折の精度上困難である。腐食生成物中には、おそらく両者が存在する¹³⁾ものと思われるが、雰囲気が SO_2 の還元雰囲気であることを考えると、 Fe_3O_4 の方が多いことも推定される。

Cu , Ni を添加した鋼の場合、 Cu , Ni の化合物の存在の可能性もある。特に、 Cu_2O , NiO は FeO と同じ F.C.C で格子定数もほとんど同じであるため (いずれも $a_0=4.2\sim 4.3\text{ \AA}$)、電子線回折では区別することができない。しかし、本試験材の Cu , Ni の添加量はせいぜい 0.5% で Fe に比べると圧倒的に少ないことや、EPMA でも特に検出されないことから、これらの酸化物は存在しないか、または存在しても非常にわずかであると推察される。

ところで従来の知見からは、常温付近で発生した錆が、 FeO や Fe_3O_4 の酸化物のみから構成されているとはとても考えられない。例えば炭素鋼の場合、通常の大気腐食で生成する腐食生成物は主として $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ である¹⁴⁾ことが知られているように、常温付近で発生した錆は、大半が含水酸化物であると考えられてきたのである。ところで湯川ら¹⁵⁾によると、 FeOOH は腐食の進行に伴って Fe_3O_4 に還元されることが認められている。調査した錆が還元性の強い SO_2 環境で生成したことを考慮すると、 Fe_3O_4 は FeOOH の還元生成物であるとも考えられる。

しかし、3 価の含水酸化物が 2 価の酸化物まで還元されるとの報告は見当たらない。本試験においては、 FeO は電子線回折によって同定された。すなわち、電子線回折用の試料は、真空中で観察するために脱水乾燥されることになる。従って、同定された酸化物は電子線回折測定の前には水酸化物であった可能性が考えられる。2 価の Fe の水酸化物には不安定ではあるが $\text{Fe}(\text{OH})_2$ があり、分解脱水されると FeO になる。本試験で同定された FeO は、観察前には $\text{Fe}(\text{OH})_2$ として存在していたが、これが測定のための処理過程で脱水されたために生成したものと推察される。

この考えから、腐食生成物の生成過程を次のように考察した。まず、腐食 (アノード反応) によって生成した Fe^{2+} イオンは、 SO_2 ガスによって雰囲気が還元性とな

っているため、大半は 2 価のまま $\text{Fe}(\text{OH})_2$ として残る。しかし、一部は通常の大気腐食と同様に酸化されて FeOOH になり、それが SO_2 ガスにより還元され Fe_3O_4 となる。このように、 Fe^{2+} から FeOOH への酸化は抑制されるが、一部の酸化された FeOOH はさらに Fe_3O_4 へと還元が促進された結果、電子線回折では FeOOH が検出されなかったのではないかと考えられる。

ところで、生成すると思われる FeOOH の結晶系はこれまでのデータだけでは不明であるが、永山ら¹⁴⁾の結果を考え合わせると γ タイプ及び α タイプであろうと推定される。

Cu 添加鋼の腐食生成物からは、金属 Cu と同定される結晶が認められた。回折パターンはかなり明瞭なことから、鋼中に固溶している Cu が Cu^+ あるいは Cu^{2+} イオンとなって溶出し、次いでアノード活性点で還元されて金属 Cu になったものと推定される。

4.2 SO_2 ガス環境での発錆の機構

炭素鋼の場合、 SO_2 ガスにより発生した腐食生成物には硫酸塩が認められた¹⁶⁾ことから、腐食は SO_2 が酸化されて生成した H_2SO_4 の腐食であると考えられてきた¹²⁾。特に、炭素鋼では厚い錆層ができるため、その中に蓄積された H_2SO_4 が腐食を一層進行せしめると考察されている¹⁷⁾。しかし、ステンレス鋼の場合「しみ」や「くもり」などと称されることからわかるように厚い錆層はなく、 H_2SO_4 や FeSO_4 が蓄積しているとは思われない。本試験の SO_2 ガス濃度は、工業地帯の大気に比べるとはるかに高い。それにもかかわらず、腐食生成物の中から硫酸塩が検出されなかったし、試験片の表面からも SO_4^{2-} イオンの存在は確認できなかった。しかし、わずかに pH が低下していることから、 H_2SO_4 や FeSO_4 の存在もまた否定できない。従って、 H_2SO_4 や硫酸塩は生成しているものの、その量は非常に少ないものと推定される。さらに、腐食生成物の主たる構成物が硫酸塩ではなく $\text{Fe}(\text{OH})_2$ であると推察されることを考慮すると、 SO_2 ガス環境での発錆の主たる反応は、炭素鋼で推定されているような H_2SO_4 による溶解反応ではないことが明白である。

以上の事実から、ステンレス鋼の SO_2 ガス環境での発錆は、Fig. 9 に示した機構で進行するものと考察した。

①まず、 SO_2 ガスはステンレス鋼表面で酸化され水分と結合して H_2SO_4 となる。

Fe の酸化物は SO_2 の酸化の助触媒のひとつである¹⁸⁾が、 Fe 系の酸化物から構成されている不動態皮膜そのものも SO_2 の酸化に対して触媒の効果を有しているものと考えられる。

②一方、ステンレス鋼の表面では不動態皮膜が還元され

Fig. 9 Ratiocinated mechanism of corrosion in SO_2 -bearing atmosphere on ferritic stainless steels.

活性化する。

不動態皮膜の還元は SO_2 の酸化に対する逆反応のほか、 SO_2 の酸化の結果生成した H_2SO_4 によって還元されることも十分に予想される。

- ③生成した H_2SO_4 のために表面の pH が低下して、再不動態化（皮膜の補修）が妨害される。この結果、ステンレス鋼の表面は炭素鋼と同じ活性状態に放置されることになる。
- ④従って、腐食も炭素鋼の通常の大気腐食と同様に、雰囲気中の水分と酸素によって進行する。

以上示したように、ステンレス鋼の SO_2 ガス環境での発錆は、炭素鋼のように H_2SO_4 が地鉄を溶解する反応ではなく、基本的には炭素鋼の大気中での腐食と同じ機構により、 H_2O と O_2 による酸化反応で進行するものと考察した。そして、生成していると推定される H_2SO_4 や硫酸塩の機能は、表面の pH を低下させ再不動態化（皮膜の補修）を妨害し、表面を常に活性状態に保つことによって、 H_2O と O_2 による腐食の進行の場を提供する点にあると考えられる。このために、主たる腐食生成物は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ や Fe_3O_4 となり、硫酸塩などはほとんど検出されないことが理解される。

4.3 耐 H_2SO_4 性との関係

Fig. 3 に示したとおり、異なるベース成分鋼の間では SO_2 ガス環境での耐錆性と耐 H_2SO_4 性には相関関係がなかった。これは、前述したとおり SO_2 ガス環境での発錆は炭素鋼の通常の大気腐食と同じ機構で進行するものと推定されることから、腐食速度は水と酸素で酸化される過程と関係があり、 H_2SO_4 に溶解する過程とは直接の関係はないことに起因するものと考えられる。水と酸素による酸化反応そのものは液膜中の酸素の拡散律速である¹⁹⁾ので、材料側の因子よりも反応の起こり得る活性状態にさらされている時間に影響される。従って、耐

錆性は主として材料の再不動態化 PH に関係があるものと推定される。

4.4 耐錆性に及ぼす Cu, Ni の影響

Fig. 2 に示したとおり、同一ベース鋼の間では Cu, Ni を添加することによって耐錆性が向上する。また炭素鋼の場合、 SO_2 ガス濃度の高い工業地帯での大気暴露試験では、Cu 添加鋼の方が無添加鋼より優れた耐錆性を示す²⁰⁾ことが知られている。この理由としては、Cu には鋼中の S を固定して不溶化する効果と、 SO_4^{2-} あるいは SO_2 との反応により不溶性の塩を生じて錆層を緻密にし、 O_2 や H_2O の拡散侵入を抑制する効果が挙げられている²¹⁾。しかしステンレス鋼の場合、発錆形態が「しみ」とか「くもり」と称されるように微細なものであるため、たとえ腐食生成物に炭素鋼と同じ機能があっても腐食が横に広がる形で進行することになれば、決して腐食を抑制防止することにならない。また、 SO_2 ガスによる腐食の機構からも腐食生成物を緻密にするような生成物の生成も予想されないし、現実にも認められなかった。

Cu 添加鋼の腐食生成物からは、Fig. 8, Table 5 に示したように金属 Cu が検出された。これは、一たんイオン化して溶出した後アノード活性点に還元析出したものと考えられることから、アノード部分のカソード反応が Cu の添加によって促進され再不動態化しやすくなり²²⁾、その結果耐錆性が向上したものと考えられる。

一方、Ni は耐候性鋼に添加されているように、一般に耐食性を向上させる元素であると考えられているが、工業地帯での炭素鋼の大気腐食には本試験で添加した程度の量（～0.5%）では効果がないことが示されている²³⁾。しかしステンレス鋼の場合、Fig. 2 において No. 4 及び No. 5 の鋼の差異に現れているように、炭素鋼では効果が現れない程度の少量の Ni 添加量でも、かなり有為な効果が認められる。従って、耐錆性に及ぼす Ni の影響もまた炭素鋼の場合と異なっていることが予想される。

Ni の場合、添加に伴って不動態化電流密度が急激に減少する²⁴⁾が、この効果によって耐錆性も向上したものと思われる。

5. 結 言

フェライト系ステンレス鋼は、海岸地方だけでなく工業地帯で腐食することが多い。また、その発錆形態は、 SO_2 ガス環境での腐食試験で発生する腐食と良く似ている。このような事実に基づき、フェライト系ステンレス鋼の SO_2 ガス環境での発錆機構と耐錆性に及ぼす Cu, Ni の効果を検討した。その結果、次の知見が得られた。

- 1) 腐食による腐食生成物は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 Fe_3O_4 が大多数を占め、硫酸塩は検出されなかった。

- 2) SO_2 ガス環境でのフェライト系ステンレス鋼の発錆の機構は、まず SO_2 ガスが試料表面上で酸化することにより不動態皮膜が破壊し、生成した H_2SO_4 などによって再不動態化が妨害され表面が炭素鋼と同じ活性状態に放置される結果、雰囲気酸素と水によって酸化腐食されたものと考察される。
- 3) SO_2 ガス環境での耐錆性と耐 H_2SO_4 性は厳密には一致しない。
- 4) フェライト系ステンレス鋼への Cu, Ni の添加は、 SO_2 ガス環境での耐錆性を向上せしめる。

(Received August 22, 1986)

文 献

- 1) T. E. Evans: *Werks. Korr.*, **15**(10) 797 (1964).
- 2) 長谷川正義監修: “ステンレス鋼便覧” 日刊工業新聞社, P. 293, 東京 (1973).
- 3) M. Smialowski, Z. S. Smialowska: *Corr. Sci.*, **19**, 216 (1974).
- 4) 門 智, 山崎恒友, 稲垣博己: 鉄と鋼, **63**, 1719 (1977).
- 5) 木下 昇, 大橋延夫, 竹田元彦: 鉄と鋼, **57**, 292 (1971).
- 6) G. Wranglen: *Corr. Sci.*, **114**, 331 (1974).
- 7) J. E. Truman: *Stainless Steel Industry*, **7**(35) 11 (1979).
- 8) S. Henrikson, A. Karlsson, O. Steensland, G. Stenas: 5th Scand, Corr. Cong. (Proceedings), **2**, 2 (1968).
- 9) 遅沢浩一郎: 防錆管理, (2), 34 (1983).
- 10) 岡崎 隆, 山本広紀, 安保秀雄: 鉄と鋼, **60**, S164 (1974).
- 11) 諸石大司, 樽谷芳男, 小林未子夫, 砂山幸夫: 鉄と鋼, **66**, S1166 (1980).
- 12) 日本学術振興会編: “金属防食技術便覧”, 日刊工業新聞社, P. 212, 東京 (1972).
- 13) 鈴木一郎, 増子 昇, 久松敬弘: 防食技術, **23**, 141 (1974).
- 14) 永山政一: 防食技術, **17**, 548 (1968).
- 15) 湯川憲一, 内藤浩光: 腐食防食討論会第 19 回講演予稿集, P. 103 (1972).
- 16) 湯川憲一: 金属材料, **17** (12), 94 (1977).
- 17) G. Schikorr, I. Schikorr: *Z. Metallkunde*, **35**, 175 (1943).
- 18) 日本化学会編: “化学便覧” 基礎編, 丸善株式会社, P. 975, 東京 (1966).
- 19) H. H. Uhlig: “Corrosion and Corrosion Control”, John Wiley & Sons Inc., P. 80, New York (1963).
- 20) C. P. Larrabee: *Corrosion*, **9**, 259 (1961).
- 21) 日本学術振興会編: “金属防食技術便覧”, 日刊工業新聞社, P. 38, 東京 (1972).
- 22) 山本章夫, 芦浦武夫, 神坂栄次: 防食技術, **35**, 448 (1986).
- 23) H. R. Copson: *Proc. ASTM*, **48**, 596 (1949).
- 24) 長谷川正義監修: “ステンレス鋼便覧”, 日刊工業新聞社, P. 204, 東京 (1973).