海浜環境におけるステンレス鋼の孔食進展挙動と耐穴あき性評価法*

武藤 泉**, 佐藤 栄次**, 伊藤 敏**

** 新日本製鐵株式会社鉄鋼研究所

Pitting Corrosion Behavior of Stainless Steels in a Marine Environment and Its Estimation Method*

Izumi Muto**, Eiji Sato** and Satoshi Ito**

** Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corporation

The exposed specimens in a marine atmosphere for 10 years were examined to know the pitting behavior of stainless steels. The linear relation was observed between the logarithm of the maximum pit depth and the logarithm of the exposure year, and the slope of the line was around 0.6. The pitting resistance of stainless steels depends on the alloy index, $[\text{Cr}] + 2[\text{Mo}]$, which was derived from multi-regression analysis. Here $[\text{Cr}]$ and $[\text{Mo}]$ mean chromium and molybdenum concentration in mass% respectively. The same pitting behavior was observed in the specimens tested with the newly developed cyclic corrosion test. The cyclic conditions are as follows: a synthetic seawater spray (14.4 ks), drying (7.2 ks), and wetting (7.2 ks). The maximum pit depth in the actual environment can be estimated from the results of this test.

Key words: atmospheric corrosion, marine environment, stainless steels, maximum pit depth, exposure test, accelerated test, cyclic corrosion test, Gumbel distribution

1. 緒 言

ステンレス鋼は、建築物の外装材や屋根材などとして大気環境下で広く使用されている。しかし海浜地域などの腐食性因子の多い環境でステンレス鋼を長期間使用した場合には、孔食などの局部腐食が生じ、発錆や穴あき損傷などを起こすことがある。

ステンレス鋼の耐錆性に関しては、既に多くの報告があり¹⁾、著者らも耐錆性と発錆評点を推定できる試験法を提案している²⁾。しかし、大気中での耐孔食性、特に孔食深さ進展に対する耐食性(耐穴あき性)に関する研究は少なく^{3)~7)}、加速試験法や孔食深さ推定法は確立していないのが現状である。

本研究では、(1) 海浜環境での各種ステンレス鋼の孔食進展挙動の解析、(2) 実海浜環境での孔食深さを推定できる加速試験法の開発を目的としている。

2. 実験方法

2.1 大気暴露材の孔食進展挙動解析

試験片は、1978年から1988年にかけて兵庫県赤穂市の海岸で1~10年間大気暴露したものである。暴露地点は海岸線から約150mの地点で、JIS H 0521のガーゼ法で計測した平均海塩粒子量は $15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ であった。暴露試験片の大きさは $100 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ で、南向きに配置し 30° の勾配を付けて暴露した。Table 1に、大気暴露材の化学組成を示す。表面仕上げはすべて2Bとした。2Bとは冷間圧延・焼鈍酸洗後に調質圧延を行ったものである。

孔食深さは、試験片を希硝酸に浸漬して、さびを除去した後に測定した。その際、Fig. 1のように試験片を $25 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ の大きさの20個の単位区画に分割し各区画ごとに最も深い孔食の深さを金属顕微鏡にて計測した。観察倍率は400倍とした。そして、各区画ごとの最大孔食深さをグンベル分布で整理し再帰期間を30とし、試験片上に発生する可能性のある最も深い孔食の深さを推定した。このような統計処理を用いた理由は、測

* 第37回腐食防食討論会、長野(1990)で発表

** 〒299-12 千葉県富津市新富 20-1 (20-1 Shintomi, Futtsu, Chiba-ken, 299-12 Japan)

Table 1 Chemical compositions of the stainless steels exposed to the marine atmosphere (mass%).

Specimen	Type/Tradename	C	Mn	Cr	Ni	Mo	other
Fe-18Cr-6Ni	YUS27A	0.050	1.09	17.58	6.40		
Fe-17Cr-7Ni	SUS301	0.100	1.20	17.49	7.57		
Fe-18Cr-8Ni	SUS304	0.050	0.91	18.03	9.17		
Fe-17Cr-12Ni-2.5Mo	SUS316	0.060	1.02	17.00	12.60	2.21	Cu:0.30
Fe-18Cr-7Ni-2Cu-1Mo	YUS316C	0.050	1.03	17.80	7.35	0.97	Cu:1.80
Fe-25Cr-13Ni-0.8Mo	YUS170	0.022	1.50	24.25	12.97	0.82	N:0.345
Fe-11Cr	YUS409D	0.009	0.33	11.00			Ti:0.28
Fe-13Cr	SUS410	0.090	0.24	12.85			
Fe-17Cr	SUS430	0.058	0.17	16.60			
Fe-19Cr-2Mo	YUS190	0.005	0.12	19.00	Mo:1.78	Nb:0.29	Ti:0.12

Table 2 Chemical compositions of stainless steels tested in the accelerated test (mass%)

Specimen	Type/Tradename	C	Mn	Cr	Ni	Mo	Other
Fe-11Cr	YUS409D	0.013	0.35	10.74	0.06		Ti:0.34
Fe-17Cr	SUS430	0.058	0.13	16.01	0.10		Al:0.10
Fe-19Cr	YUS180	0.019	0.14	19.44	0.34		Cu:0.40 Nb:0.41
Fe-19Cr-2Mo	YUS190	0.011	0.15	19.02	Mo:1.81	Nb:0.29	Ti:0.18
Fe-18Cr-8Ni	SUS304	0.069	0.15	18.29	8.74		
Fe-17Cr-12Ni-2.5Mo	SUS316	0.072	0.70	17.62	11.30	2.19	Cu:0.29
Fe-25Cr-13Ni-0.8Mo	YUS170	0.019	0.43	24.68	12.78	0.73	N:0.35

Fig. 1 Schematic illustration of the unit area for measuring a maximum pit depth and the specimen.

定誤差を最少限にすることと、後に述べるような孔食進展の様子を深さ分布の時間変化から解析することを目的としたためである。以下、特に断らないかぎり、最大孔食深さとは、このグンベル分布から推定した値を意味するものとする。

2.2 促進試験での孔食進展挙動解析

実環境での孔食進展挙動を促進評価するため、サイクル腐食試験でのステンレス鋼の孔食進展挙動を調べた。Fig. 2 に、使用したサイクル条件を示す。実験は複合腐

Fig. 2 Cyclic conditions of the accelerated test.

食試験装置（スガ試験機製，ST-12L-CYH）で行い、噴霧液としては、人工海水（ASTM D-1141-52）を使用した。このサイクル腐食試験を人工海水複合サイクル腐食試験と呼ぶことにする。

Table 2 に、促進試験に使用した試験片の化学組成を示す。試験片の大きさは、大気暴露材と同じく、100 mm × 150 mm とした。最大孔食深さは、5, 20, 50, 161, 246 サイクルを終了した時点で、大気暴露試験片と同様にして求めた。また、試験片の表面仕上げは、Fe-19Cr 鋼のみが光輝焼鈍仕上げで、他はいずれも大気暴露材と同じ 2B とした。

3. 実験結果と考察

3.1 海浜環境での孔食進展挙動

ステンレス鋼の大気環境中での孔食進展挙動を把握するために、試験片の各区画での最大孔食深さをグンベル分布で整理し、分布形状の経時変化を調べた。Table 3

Table 3 The maximum pitting depth of stainless steels exposed to the marine atmosphere.

Specimen	Type/Tradename	Maximum pit depth / μm				
		1	2	3	4	10year
Fe-11Cr	YUS409D	37	63	114	110	134
Fe-13Cr	SUS410					139
Fe-17Cr	SUS430	12	45	63	115	92
Fe-19Cr-2Mo	YUS190	11	28	31	30	40
Fe-18Cr-6Ni	YUS27A					86
Fe-17Cr-7Ni	SUS301					49
Fe-18Cr-8Ni	SUS304	11	22	33	28	47
Fe-17Cr-12Ni-2.5Mo	SUS316					34
Fe-18Cr-7Ni-2Cu-1Mo	YUS316C					51
Fe-25Cr-13Ni-0.8Mo	YUS170	4	10	11	11	16

Fig. 3 Change with time in the Gumbel distribution of the maximum pit depth of the stainless steels exposed to the marine atmosphere.

には、各ステンレス鋼の最大孔食深さと暴露年数の一覧を示した。Fig. 3 に、代表的な鋼種の最大孔食深さ分布を暴露年数ごとに示した。孔食深さ分布図の横軸は各単位区画内での最大孔食深さ x (μm) で、縦軸はグンベル分布の基準化変数 y である。変数 y と累積分布関数 $F(y)$ との関係は、次式で与えられる⁸⁾。

$$F(y) = \exp(-\exp(-y)) \quad (1)$$

Fig. 3 の縦軸は変数 y が -3 から 4 の範囲を表示してある。縦軸の最小値は、累積確率 $1.9 \times 10^{-7}\%$ に対応しており、累積確率が 0% に極めて近い値となっている。

分布形状の経時変化は、Fig. 4 に示した 3 タイプに分類できる。Fe-11Cr 鋼は、(a) タイプで暴露年数につれて回帰直線と $y = -3$ での横軸との接片が大きくなると共に分布の傾きが小さくなる。SUS 430 は、(b) タイプで回帰直線と $y = -3$ での横軸との接片はあまり変化せずに分布の傾きだけが小さくなる。SUS 304 鋼は、(c) タイプで $y = -3$ での横軸接片および分布の傾き共にほとんど変化しない。

ここで、年数の経過とともに最大孔食深さ分布の傾きが小さくなるということは、深い孔食と浅い孔食との深さの差が大きくなったことを示しており、この場合は深

Fig. 4 Relation between pitting behavior and the change with time in the Gumbel distributions of the maximum pitting depth.

Fig. 5 Pits observed on the specimens exposed to the marine atmosphere for 10 years.

い孔食が優先的に成長したために浅い孔食との深さの違いが広がったことを示唆しているものと考えられる。また、 $y=-3$ (累積確率 $F(y)=0$) の横軸との接点が大きくなるということは浅い孔食も深いものと同程度の成長を続けているということであり、全面腐食を伴った孔食進展が生じているものと推察される。

以上の孔食進展挙動を確認するために、大気暴露試験片の孔食の状況を観察した。Fig. 5 に、10 年間暴露した試験片の典型的な孔食の写真を示す。Fe-11Cr 鋼では、さび層の存在に対応した腐食溝があり、その中に孔食が存在しているのに対して、SUS 430 や SUS 304 では、このようなさびの堆積に起因する腐食溝は存在せず、試験片表面から直接孔食が成長していることがわかった。

以上の解析から、Fe-11Cr 鋼のように比較的 Cr 量が少ない鋼種ではさび層下での全面的な侵食を伴いながら孔食は進展するのに対して、SUS 430 の場合には孔食は試験片表面から直接成長を開始し、その後特定の孔食のみが優先的に成長してゆくものと考えられる。SUS 304 では、孔食の成長速度が遅いため深さ分布の時間的な変化が少なかったものと考えられる。孔食進展の形態は、

本質的には SUS 430 と同じではないかと思われる。また、Fig. 4 の (a) タイプの孔食進展は、本研究の範囲内では、Fe-11Cr と Fe-13Cr 鋼についてのみ確認された。

3.2 海浜環境での孔食進展則

大気環境でのステンレス鋼の孔食進展則を把握するために、最大孔食深さの経時変化を調べた。Fig. 6 に、最

Fig. 6 Change of the maximum pitting depth with the exposure time.

Fig. 7 Dependence of the exposure time on the maximum pitting depth of the stainless steels exposed to the marine environment.

大孔食深さと暴露年数との関係を示す。いずれのステンレス鋼でも、孔食深さは時間に対して放物線的に変化することがわかる。そこで、最大孔食深さの対数と暴露年数の対数との関係を調べた。その結果、Fig. 7 に示したように、最大孔食深さの対数と暴露年数の対数との間には直線関係が成り立ち、その勾配は約 0.6 となることがわかった。SUS 430 については、1 年目の結果が極めて浅いため、結果として回帰式の勾配がやや大きくなったものと推察され、基本的には Fig. 7 のような整理をした場合、傾きは 0.6 程度になるものと考えられる。Fig. 7 より、本暴露試験環境での t_1 年後の最大孔食深さ D_1 (μm) は、

$$\log D_1 = 0.6 \log t_1 + a \quad (2)$$

または、

$$D_1 = A \cdot t_1^{0.6} \quad (3)$$

ただし $A = 10^a$

と表せることがわかった。ここで、 a と A は定数である。ここで、鋼種間での耐穴あき性の違いは、この定数 a および A の違いとして表れている。また、この海洋環境以外では、孔食進展則の直線の勾配が 0.6 以外の値になることが知られている⁹⁾。したがって、この直線の勾配は、環境に依存して変化するものと推定される。

海洋環境でのステンレス鋼の耐穴あき性に及ぼす合金元素量の影響を把握するために、(2) 式の定数 a と Cr, Ni, Mo 量 (mass%) との関係を多重回帰分析により求めた。Fig. 8 に多重回帰分析の結果を示す。ここで、

Fig. 8 Relation between the alloy contents and the pitting resistance to perforation of the stainless steels exposed to the marine atmosphere.

Table 3 に示したように、1~4 年の最大孔食深さを求めている鋼種については、(2) 式に 10 年目のデータを代入して、定数 a を算出し、多重回帰分析に用いた。

多重回帰分析によると、合金元素の寄与する度合を $[\text{Cr}] + 0.16[\text{Ni}] + 1.81[\text{Mo}]$ とすると、定数 a との間に最も良い直線関係が成り立つことがわかった。

$$a = 2.24 - 0.056 Y_1 \quad (4)$$

ただし、 $Y_1 = [\text{Cr}] + 0.16[\text{Ni}] + 1.81[\text{Mo}] \div [\text{Cr}] + 2[\text{Mo}]$

Y_1 : 耐穴あき性合金指標

$[\text{Cr}], [\text{Ni}], [\text{Mo}]$: Cr, Ni, Mo 含有量 (mass%) の値。

この合金指標の係数は、各元素が耐穴あき性に寄与する割合を表していると考えられる。Ni の係数が Cr や Mo に比べて零に近いことから、今回暴露した環境では Ni は耐穴あき性改善にあまり寄与しないものと考えられる。ステンレス鋼の耐穴あき性の合金指標に Ni が関与しないことは、他の海洋環境での暴露試験 (合金指標は、 $[\text{Cr}] + 3[\text{Mo}] + 16[\text{Ni}]$) においても確認されている¹⁰⁾。また、本研究の合金指標 Y_1 は、近似的に $[\text{Cr}] + 2[\text{Mo}]$ と表せるものと考えられる。

ステンレス鋼の大気腐食においては、Cr の添加量とともに全体的な侵食量が減り¹¹⁾、Mo は孔食深さとともに孔食の密度を減少させる^{12), 13)} ことなどが知られている。今回求めた合金指標は、このように各元素の異なった作用の結果をひとまとめにして評価しているものと考えられる。また、本研究では N や Cu などの孔食進展に影響すると思われる他の元素の効果を定量化することはできなかった。

3.3 人工海水複合サイクル試験での孔食進展則

ステンレス鋼の耐穴あき性は、今回把握できなかった微量元素の影響や表面仕上げの効果などによっても変化するものと考えられる。そこで、孔食進展則において、鋼種間の違いが表れる (2) 式の定数 a を促進試験により求める手法について検討した。

人工海水を使用し、Fig. 2 の試験条件下での孔食進展挙動を調べた。Fig. 9 に、最大孔食深さの対数とサイクル数の対数との関係を示す。直線の傾きは、やや鋼種に依存した広がりはあるものの、いずれの鋼種に対しても約 0.3 で近似できるものと考えられる。したがって、大気暴露材の解析結果と同じ形の次式が成り立つことになる。

$$\log D_2 = 0.3 \log N + b \quad (5)$$

但し、 D_2 は促進試験での最大孔食深さ (μm)、 N はサイクル数、 b は定数。

次に、促進試験での孔食進展則の定数 b と合金元素量との関係を多重回帰分析により調べた。Fig. 10 に、解析結果を示す。耐穴あき性合金指標 Y_2 を $[\text{Cr}] + 0.004[\text{Ni}]$

Fig. 9 Dependence of the number of cycles on the maximum pitting depth of stainless steels tested in the accelerated test.

Fig. 10 Relation between the alloy contents and the pitting resistance to perforation of the stainless steels tested in the accelerated test.

+2.02[Mo] とすると、定数 b との間に最も良い直線関係が成り立つ。

$$b = 1.96 - 0.049 Y_2 \quad (6)$$

この場合、合金指標は大気暴露試験結果と同じく、

$$Y_2 = [\text{Cr}] + 2[\text{Mo}] \quad (7)$$

と表せるものと考えられる。

以上の結果において、今回用いた促進試験（人工海水

複合サイクル試験）における最大孔食深さと試験時間（サイクル数）の関係と耐穴あき性合金指標が共に実環境のものと同しくなった。このことは、本法の試験条件が促進試験として適切であることを示唆しているものと考えられる。

3.4 促進試験による最大孔食深さ推定方法

促進試験での合金指標 Y_2 と大気暴露試験での合金指標 Y_1 とが一致したことから、この関係を利用して促進試験の結果から実環境での最大孔食深さを推定する方法について検討した。

実環境と促進試験において、耐穴あき性合金指標が等しくなったことから、

$$Y_1 = Y_2 = [\text{Cr}] + 2[\text{Mo}] \quad (8)$$

とし、これを用いて (4) と (6) 式を整理すると、

$$a = 1.14b \quad (9)$$

となる。

(9) 式により、促進試験においてステンレス鋼の耐穴あき性を示す定数 b から、実環境での耐穴あき性を示す定数 a を求めることができる。したがって、(9) 式を (2) 式に代入することで、 t 年後の最大孔食深さ $D(\mu\text{m})$ を推定できるものと考えられる。

$$\log D = 0.6 \log t + 1.14b \quad (10)$$

この推定式の妥当性を検証するために、(10) 式を用いて促進試験により推定した 10 年後の最大孔食深さと大気暴露試験結果との対応関係を調べた。Fig. 11 に、両者の関係を示す。測定点は少ないものの、推測値と暴露結果との間には比較的良好な対応関係があることから、本評価法により海浜環境での数年後のステンレス鋼の孔食深さを推定できるものと考えられる。

Fig. 11 Comparison of the maximum pitting depth of the exposed specimens and that estimated from the accelerated test.

4. 結 論

(1) 海浜環境においては、比較的 Cr 量の少ない Fe-11Cr や Fe-13Cr 鋼では、孔食はさび層下での侵食を伴って成長し、SUS 430 程度の耐孔食性を有する鋼種では、孔食はさび層下での侵食を伴わずに試験片表面から直接成長する。

(2) 海浜環境での孔食進展則は、次式で与えられる。

$$\log D_1 = 0.6 \log t_1 + a$$

但し、 D_1 は最大孔食深さ (μm)、 t_1 は暴露年数、 a は定数で、

$$a = 2.24 - 0.056 Y_1$$

$$Y_1 = [\text{Cr}] + 2[\text{Mo}]$$

の関係がある。 Y_1 は、耐穴あき性合金指標。

(3) 人工海水を噴霧する複合腐食試験 (人工海水複合サイクル腐食試験) により、海浜環境での孔食進展を促進評価できる。

(4) 海浜環境での t 年後の最大孔食深さ $D(\mu\text{m})$ は、

$$\log D = 0.6 \log t + 1.14b$$

の関係式から推定することができる。但し、定数 b は、人工海水複合サイクル腐食試験での最大孔食深さ (μm) を縦軸、サイクル数を横軸として両対数プロットした際の縦軸接片の値。

(Received March 12, 1993)

文 献

- 1) 遅沢浩一郎: 第 75 回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, p. 39 (1988).
- 2) 武藤 泉, 佐藤栄次, 伊藤 毅: 材料と環境, **42**, 211 (1993).
- 3) 遅沢浩一郎, 藤原最仁: 腐食防食協会 '76 春期学術講演大会講演予稿集, p. 94 (1976).
- 4) C. R. Southwell, J. D. Bultman & A. L. Alexander: Materials Performance, **15** [7], 9 (1976).
- 5) 吉井紹泰, 西川光昭, 林 公爾: 日新製鋼技報, **59**, 54 (1988).
- 6) 中田潮雄, 稲垣博巳, 林 義信, 若曾根肇, 橋本潔, 福来光男, 細羽満男, 柿島孝男: 第 35 回腐食防食討論会講演集, p. 183 (1988).
- 7) 吉井紹泰, 西川光昭, 林 公爾, 川野敏範, 福来光男, 細羽満男, 柿島孝男: 第 36 回腐食防食討論会講演集, p. 221 (1989).
- 8) 腐食防食協会編: 「装置材料の寿命予測入門」, 丸善, p. 81 (1984).
- 9) 武藤 泉, 佐藤栄次, 伊藤 毅, 安保秀雄: 腐食防食 '91, p. 165 (1991).
- 10) 社団法人建築研究振興会編: 「実海域ばくろ 試験評価に関する検討報告書」, p. 121 (1988).
- 11) R. J. Schmitt & C. X. Mullen: ASTM STP 454, p. 124 (1969).
- 12) P. G. Stone, R. M. Hudson & D. R. Johns: Stainless Steels '84, p. 478 (1984).
- 13) N. G. Needham: Steel Research, **13**, p. 49 (1987/88).