ステンレス鋼活用の基礎知識 ー歴史, 特性, 耐食性ー

3. ステンレス鋼の耐食性[†]

梶 村 治 彦*

Fundamentals for Better Use of Stainless Steels ー Development History, Characteristics and Resistance to Corrosion ー Ⅲ : Corrosion Resistance of Stainless Steels

by

Haruhiko KAJIMURA*

Key words : Stainless steel, Corrosion resistance, General corrosion, Localized corrosion, Passivation

1 緒 言

ステンレス鋼はCrを10.5%以上含む鉄基の合金である。¹⁾その優れた耐食性, 機械的特性, 意匠性等を生かして, 家庭用電化製品, 厨房機器, 自動車, 建築用外装材, 各種プラント機器など幅広い分野において利用されている。現在, 日本工業規格 (JIS) において規定されているものは80鋼種以上あるが, 規格鋼以外でも用途や要求特性に応じてメーカー各社の独自鋼種が数多く開発されている。また, ステンレス鋼が使用されている環境も多種多様である。その腐食については大きく分けて水溶液が関係する湿食, 高温で使われる場合の乾食がある。ステンレス鋼の腐食についてもその材質, 使用環境によって腐食形態や耐食性が大きく異なる。ここでは水溶液が関係する湿食について概説する。

2 ステンレス鋼の組織と不動態化

2・1 ステンレス鋼の組織

ステンレス鋼の耐食性は合金元素の種類と量に大きく依存する。また, これらの合金元素は組織に対しても大きく影響する。このためステンレス鋼の耐食性を述べる前に簡単にステンレス鋼の種類と組織について記述する。

ステンレス鋼はFeにCrをはじめ必要に応じて金属元素を加えた合金であるが, その添加量により組織が異なる。図1にステンレス鋼の種類を示す。大きく分けてCr系ステンレス鋼とCr-Ni系ステンレス鋼に分けることがで

きる。Cr系ステンレス鋼はフェライト系とマルテンサイト系, Cr-Ni系ステンレス鋼はオーステナイト系, オーステナイト・フェライト系 (二相系), 析出硬化系がある。これらの組織はフェライト (α) 相を生成しやすいCr, Mo, Siなどの元素と, オーステナイト (γ) 相を生成しやすいNi, C, Mnなどの元素の組成バランスにより決定される。溶接時の溶着金属の組織と合金組成の関係を定量的に調べたシェフラーの状態図²⁾はその代表的な組織図である。ここではシェフラー状態図に代表的なステンレス鋼をプロットしたものを図2に示す。

オーステナイト系ステンレス鋼として, SUS304 (18Cr-8Ni), SUS316 (17Cr-12Ni-2Mo), SUS310S (25Cr-20Ni), フェライト系ステンレス鋼としてSUS444 (19Cr-2Mo), マルテンサイト系ステンレス鋼としてSUS410 (13Cr)を示した。なお, 二相系ステンレス鋼ではオーステナイト生成元素であるNを積極的に添加しており, SUS329J4L (25Cr-6Ni-3Mo-N) などがあるが, シェフラー状態図ではNは考慮されていないためここでは記載していない。

ステンレス鋼	金属組織	JIS規格
Cr系	フェライト系	400系
	マルテンサイト系	400系
Cr-Ni系	オーステナイト系	300系
	オーステナイト・フェライト系 (二相系)	329系
	析出硬化系	600系

図1 ステンレス鋼の分類

図2 代表的鋼種の組織
(シェフラー状態図²⁾に加筆)

[†] 原稿受理 平成22年12月24日 Received Dec. 24, 2010 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

* 新日鐵住金ステンレス(株)研究センター 〒743-8550 光市大字島田, Res. & Development Center, Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corporation, Shimata, Hikari, 743-8550

2・2 ステンレス鋼の腐食と電気化学反応

ステンレス鋼の腐食反応の一例として、中性溶液中あるいは酸溶液中における腐食反応を図3に模式的に示す。Fe およびCr は(1)、(2)の反応（アノード反応）によって溶解し、溶解反応による電子（ e^- ）は中性溶液中では溶液中の溶存酸素との反応（3）、酸性溶液中では水素イオンとの反応（4）（カソード反応）によって電子を消費する。

このようにステンレス鋼は溶液中において電気化学反応によって腐食し、アノード反応による電子生成量とカソード反応による電子の消費量が等価になるように腐食が起こる。つまり腐食速度（金属の溶解速度）は電流密度（電子の流れ）として測定できる。

2・3 ステンレス鋼の不動態化

ステンレス鋼の耐食性は環境との関わりが大きく、溶液の酸化性（電位）に対応した金属溶解反応（電流密度）の依存性を電気化学的に表したものがアノード分極曲線である。環境の酸化性が高くなることは金属の酸化（イオン化）が起こりやすくなることであり、一般的には金属の溶解は環境の酸化性が高くなると大きくなると考えられる。図4に脱気硫酸中におけるステンレス鋼のアノード分極曲線の模式図を示すが、電位が高くなるに従い電流密度が増加していく電位域（活性態）があるが、ある電位を過ぎると電流密度が極めて小さくなる電位領域があり、これを不動態域といい、その状態にあることを不動態化（Passivation）という。また、不動態域より電位が高くなるとまた電流密度が増加する電位域があり過不動態域と呼ぶ。

図3 ステンレス鋼の溶液中での腐食反応

図4 ステンレス鋼のアノード分極曲線模式図

ステンレス鋼は通常環境では自然に不動態化しており、ステンレス鋼の高耐食性はこのように不動態化していることにより発現している。

不動態域ではステンレス鋼の表面は nm オーダーの酸化膜（不動態皮膜）によって覆われており、その酸化膜組成はステンレス鋼の合金組成よりもCrが濃縮したCrの酸化膜であり、非晶質構造を示す³⁾。このように不動態皮膜は合金中にCrを含有することにより生成される。図5は脱気硫酸中でCr量を0～18%まで変化させたCr-11%Ni オーステナイト系ステンレス鋼のアノード分極曲線である⁴⁾。Cr量が10%を超えると不動態化が促進され、低い電位域より電流密度が小さくなる。また、Cr量が多いほど不動態域の電位が広くなるとともにその電流密度（不動態保持電流密度）も小さくなる。これは、Cr含有量が多いステンレス鋼ほど耐食性が高いことを意味する。

過不動態域ではこの不動態皮膜が安定でなくこのCr酸化皮膜が溶解する電位領域となる。このためこの電位領域ではCr含有量が多いステンレス鋼の方が電流密度は大きくなるが、このような環境になるのは酸化性が高い極めて特殊な環境である。

3 ステンレス鋼の合金元素と耐食性

3・1 合金元素

ステンレス鋼の耐食性に対してCrがもっとも重要な元素でありその不動態化について述べてきたが、ステンレス鋼にはCr以外にも種々の元素が添加されている。主要元素や不純物元素の耐食性への効果について述べる。

Niは図2に示したようにオーステナイト形成元素であり、Cr-Ni系ステンレス鋼では必ず添加される元素である。Niの効果は基本的にはオーステナイト相の安定化のために添加されているが、耐食性に関しては活性態域での電流密度を低下させる効果があり、硫酸環境のような活性態領域の環境中での耐食性を向上させる。また、孔食や隙間腐食が発生した場合、腐食している箇所の電位は活性態域となっていると考えられ、Niを含有することにより腐食進展速度が低下する効果がある。

Moはフェライト形成元素であるが、Niと同様に活性

図5 (0～18) Cr-11Ni 合金のアノード分極曲線のCr含有量依存性⁴⁾

態域での電流密度を低下させる効果がある。⁵⁾また、耐孔食性を向上させる元素でもある。

Cu も Ni と同様におステナイト形成元素であり活性態域での耐食性を向上させる。

N はおステナイト形成元素であり Ni の代替として添加される。また、一方で耐孔食性を向上させる元素であり、おステナイト系や二相系ステンレス鋼では積極的に活用されている。おステナイト相中でも N の固溶量は限られるため自ずと添加量には制限があるが、近年加圧 ESR 装置で 1% もの N を添加したステンレス鋼も開発され、耐食性が飛躍的に向上するとともに Mo との相乗効果により耐隙間腐食性がさらに向上すると報告されている。⁶⁾

3・2 不純物元素

不純物元素としてもっとも重要な元素は C である。C は図 2 に示したように強力なおステナイト生成元素である。マルテンサイト系ステンレス鋼などでは焼き入れ性を高めるため積極的に添加する場合もあるが、おステナイト系やフェライト系では Cr 炭化物形成により耐食性を劣化させる元素である。これらのステンレス鋼では C を固溶させるため通常 1000℃ 以上で固溶化熱処理が行われる。固溶化熱処理を施したおステナイト系ステンレス鋼が 500℃ ～ 800℃ の温度領域に曝されると結晶粒界に Cr_{23}C_6 の炭化物が生成する。図 6 (a) に示すように、結晶粒界に Cr_{23}C_6 が析出すると炭化物中の Cr 濃度が高いため、図 6 (b) のように Cr_{23}C_6 が析出した粒界近傍のステンレス鋼の Cr 量は不動態化に必要な Cr 量以下に低下する。このため十分な耐食性を確保できなくなる。この領域を Cr 欠乏層 (Cr depleted zone) といい、腐食感受性の高い組織になったことを鋭敏化 (Sensitization) という。溶接熱影響部ではこのような温度域に曝されるため鋭敏化が起こることがあり注意が必要である。

Cr 炭化物の析出時にマトリックスからの Cr の拡散が

図 6 650℃ 近傍の熱処理により粒界に析出した Cr_{23}C_6 と Cr 欠乏層の模式図 (a: Cr_{23}C_6 の粒界析出と分析箇所, b: 熱処理時間 t_1 における Cr 濃度, c: 熱処理時間 t_2 における Cr 濃度)

遅いためこのような Cr 欠乏層が生成されるが、長時間の熱処理では図 6 (c) のようにマトリックスから Cr が拡散し不動態化可能な Cr 濃度となり鋭敏化は解消される。

温度と熱処理時間により Cr_{23}C_6 の析出領域を示した図が TTP (Time-Temperature-Precipitation) 図であり、鋭敏化領域を示したのが TTS (Time-Temperature-Sensitization) 図である。おステナイト系ステンレス鋼の TTP および TTS を図 7 に示す。図 7 の (a) 時間 t_1 では鋭敏化が起こっている状態を示し、(b) では長時間の熱処理で Cr 欠乏層が無くなり鋭敏化が解消されている。また、C 量を低減することにより鋭敏化域を低温、長時間側に移行できる。Ti, Nb などを添加し、TiC, NbC などの析出物として固定化させ実質的に固溶 C 量を下げることでも鋭敏化を抑制するためには有効である。

ステンレス鋼の鋭敏化を検出する方法として、図 5 のように Cr 量により電流密度の電位依存性が異なることを利用した試験方法が JIS 化されている。図 8 に粒界腐食試験法とその電位領域を示す。⁷⁾ 活性態を利用する方法は硫酸・硫酸銅 (Strauss) 腐食試験法、不動態域を利用する方法は硫酸・硫酸第二鉄 (Streicker) 腐食試験法、過不動態域では 65% 硝酸 (Huey) 腐食試験法、Cr 欠乏層と析出物の両方を検出するしゅう酸エッチ試験法などがある。フェライト系ステンレス鋼では、おステナイト系ステンレス鋼と異なり、900℃ 以上の高温域からの急冷で Cr 炭化物が析出し Cr 欠乏層を生成する。これはフェライト相中では C の固溶量が小さいため Cr 炭化物が形成されやすいことに加え、フェライト相中の Cr の拡散係数がおステナイト相中比べて 2 けた程度大きいことため冷却速度が遅い場合には Cr の拡散が十分に起こり Cr 欠乏層が解消されるためである。

4 ステンレス鋼の腐食形態

ステンレス鋼の水溶液環境における腐食形態は大きく分けて、全面腐食と局部腐食に分けることができる。図 9 にステンレス鋼の典型的な腐食形態の模式図を示す。局部腐食には種々の形態があるが、図 9 では孔食、すき間腐食、粒界腐食、応力腐食割れ (粒内型と貫粒型) を示した。

図 7 おステナイト系ステンレス鋼の Cr_{23}C_6 析出領域と鋭敏化領域の模式図

図8 Cr 欠乏層を検出する腐食試験とその電位領域⁷⁾

4・1 全面腐食

全面腐食 (General Corrosion) は均一腐食であり、表面から金属元素が溶液中に溶出していく現象である。大きな腐食が起こる電位領域としては不動態皮膜がない活性領域の腐食である。全面腐食は、その腐食速度が定義できるため、腐食による溶出量を考慮した設計が可能である。

4・2 孔食、すき間腐食

孔食 (Pitting Corrosion) とすき間腐食 (Crevice Corrosion) は、ステンレス鋼の局部腐食の中で代表的な腐食形態である。図9に示したようにステンレス鋼の大部分の表面の腐食は軽微であるが、局所的に腐食が大きくなっている。孔食の場合は食孔の中であり、すき間腐食の場合はすき間の中である。これらはステンレス鋼が不動態皮膜という高耐食な皮膜を表面に形成していることによる。孔食やすき間腐食はハロゲンイオンを含む溶液中で生じやすく、孔食の場合は溶液に接したステンレス鋼の自由表面の不動態皮膜が Cl^- のようなハロゲンイオンにより局所的に破壊されその部分が局所的に腐食し、すき間腐食は構造物の狭い間隙に発生する。すき間は特異なものではなく、ボルトやナットの締結部、パッキン

図9 ステンレス鋼の典型的な腐食形態

やガスケットなど金属との合わせ部、スケールなどの腐食生成物や付着物の下など、身近なところに数多くのすき間があり注意を要する。

孔食およびすき間腐食が発生している状態とその腐食反応を模式的に示したのが図10である。 Cl^- を含む中性塩化物環境中では、食孔の中およびすき間内部の腐食発生部において式(5)のアノード反応が起こっている。また、カソード反応はアノード反応とは分離されており食孔の外、すき間外の溶液に接する自由表面において式(6)の酸素還元反応が起こっている。食孔の中、すき間の中の溶存酸素は消費されており、溶出した金属イオンの加水分解反応(式(7))によりpHは低下する。pH低下と溶出した金属イオン濃度の増加により電気的中性を保つため外部より Cl^- が電気遊動により内部に入ってくる。また、進入した Cl^- は金属塩化物形成し、この金属塩化物がさらに加水分解反応を起こすため、腐食発生部では、低pH、高濃度塩化物環境となりさらに腐食が進むことになる。

このように、孔食とすき間腐食は似た腐食機構で起こるが、孔食の場合はもとの自由表面の不動態皮膜が破壊されその後腐食による閉鎖環境を形成する必要があるが、すき間腐食の場合は構造的にもともとすき間という閉鎖環境が存在するために孔食の場合よりも容易に腐食が発生する。

材料の孔食発生のし易さは、使用する溶液中におけるアノード分極曲線により判断できる。図11に示すように、孔食が発生しない場合は過不動態域で電流密度が増加するが孔食が発生する場合は不動態域であっても電流密度が増加する。電流密度が立ち上がりその後持続的に増加し続ける電位を孔食電位 (V_p) といい、動電位法によるアノード分極曲線から測定される電位は動電位法孔食

図10 孔食、すき間腐食の模式図

電位 (V_c) として区別するが、十分遅い電位挿引速度の場合は、ほぼ等しくなる。 V_c が材料の腐食電位 (E_{corr}) より十分高ければ耐孔食性があるといえる。なお、 V_c に至る前に電流密度が一旦増加するがすぐに下がる領域がある。この電流密度の微小振動は、小さな孔食の発生と再不動態化による死滅を意味している。JIS の孔食電位測定では電流密度が $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ あるいは $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ になる一番高い電位を V_{c10} あるいは V_{c100} として孔食電位と定義している。

耐孔食性と耐すき間腐食性を向上させるには、Cr および Mo の増加が有効である。これらの元素量と孔食電位には相関関係があり、式 (8) のような指標が提案されている。これを耐孔食指数 (Pitting Resistance Equivalent: PRE) と呼ばれている。

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3.3 (\% \text{Mo}) + 16 (\% \text{N}) \quad (8)$$

なお、N の係数は研究者により 10 ~ 30 の幅がある。PRE が 40 を超えるステンレス鋼は極めて耐食性が高く、スーパーステンレス鋼と呼ばれている。

孔食と同様にすき間腐食に対してもすき間付きの試験片を用いた電気化学試験が行われ、材料の耐すき間腐食性が評価されている。

4・3 粒界腐食

ステンレス鋼の粒界腐食は特に溶接熱影響部 (Heat Affected Zone: HAZ) で問題となることが多い。粒界腐食の主な原因は、溶接時の熱影響で Cr 炭化物が粒界に析出することによる Cr 欠乏層の形成である。Cr 欠乏層は図 6 あるいは図 7 に示したように、固溶化熱処理を施したステンレス鋼をある温度域に保持したとき、 Cr_{23}C_6 が析出することにより生成し、Cr 欠乏層が生成している鋭敏化状態では Cr 欠乏層部が腐食する。すなわち、粒界にそって Cr 欠乏層が存在するため粒界腐食となる。

溶接部においては図 12 に示すように溶接金属部では溶融状態の高温になるためそれに接する金属は温度の上昇は避けられない。このような溶接熱影響部における温度は溶接金属からの距離によって異なる。図 12 に示すようにオーステナイト系ステンレス鋼では溶融部から少し離れた部分が鋭敏化が起りやすい。図 7 に示した TTS 図からも推察されるように、 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度域になる HAZ が鋭敏化しやすい。一方、フェライト系ステ

図 11 中性塩化物溶液中において孔食が起る場合のアノード分極曲線

ンレス鋼では前述したように高温域からの急冷部分で鋭敏化が起りやすいため、溶接近傍での腐食となる。このような溶接熱影響部での粒界腐食を防止するためには熱影響を受けても Cr 炭化物が形成しにくい合金組成とすることが重要であり、C の低減や Nb, Ti などの安定化元素の添加も有効である。

溶接熱影響部での粒界腐食の原因はこのように Cr 炭化物によるものが多いが、金属間化合物 (σ 相, χ 相, Laves 相など) や Cr 窒化物などの析出によっても Cr 欠乏層が形成されると粒界腐食が発生する。

4・4 応力腐食割れ

応力腐食腐食割れ (Stress Corrosion Cracking: SCC) は、図 13 に示すように材料要因に加えて、環境と応力が重畳することによって起こる局部腐食である。

ステンレス鋼は応力が負荷された状態で使用されることが多い。応力の負荷は、構造材として用いる場合はもちろん想定されているが、溶接の残留応力なども応力腐食割れの原因となる。応力腐食割れは大きく分けて、割れの進展が腐食による金属のアノード溶解による活性経路腐食型応力腐食割れ (Active Pass Corrosion type Stress Corrosion Cracking: APC-SCC) と、割れの進展がカソード反応による水素である場合の水素ぜい性 (Hydrogen Embrittlement: HE)、厚い皮膜の機械的破壊と皮膜成長の繰り返しによる変色皮膜破壊応力腐食割れ (Transiature type Stress Corrosion Cracking: TR-SCC) に分けることができる。水溶液中でのステンレス鋼の皮膜は薄く SCC は AP-SCC か HE となる。

AP-SCC の場合は、図 14 に示すように応力が負荷された状態では材料のすべり変形により不動態皮膜が部分的に破壊され、その破壊部分で局所的な腐食が大きく起こる場合に発生する。⁸⁾ ステンレス鋼が完全な不動態域にある場合は例え不動態皮膜が破壊されても大きな腐食が発生せず不動態皮膜の修復がなされるため SCC には至らない。つまり、SCC はステンレス鋼が不動態域にあるがその状態が不安定な場合に発生する。このような状態とな

図 12 溶接熱影響部において鋭敏化が起りやすい領域

図 13 応力腐食割れに及ぼす要因

るのは、活性態域／不動態域の境界の電位域、不動態域／孔食電位の境界の電位域、不動態／過不動態の境界の電位域となる。つまり、耐食性の高い不動態皮膜を形成しているが故に局部的に腐食が進行し、その繰り返しにより割れが進展することになる。不動態皮膜形成が不十分な環境、すなわち全面腐食が大きい環境では SCC は起こらない。

ステンレス鋼が上記のような環境におかれると、一般的には図 9 に示す貫粒（粒内）型応力腐食割れ (Trans-Granular Stress Corrosion Cracking : TGSCC) が起こるが、図 9 の粒界型応力腐食割れ (Inter-Granular Stress Corrosion Cracking : IGSCC) となる場合がある。IGSCC が発生する場合は、粒界鋭敏化や不純物元素の粒界偏析など粒界とその周囲の耐食性に差が生じる場合である。SCC を防止するには材料の耐食性を高める以外に材料にかかる応力を低下させることも有効である。

図 14 活性経路腐食型 SCC 進展の概念図

水素ぜい性 (HE) は、カソード反応などにより金属中に侵入した水素によるぜい化である。侵入した水素は転位、介在物、割れ先端の塑性変形領域などにトラップされ延性の低下を引き起こす。

4・5 その他の腐食

主に水溶液中のステンレス鋼の腐食について述べてきたが、ステンレス鋼が使われる環境として建築外装材のように大気中で使われることも多い。ステンレス鋼は大気中においては良好な耐食性を有しているが、水溶液と同じように塩化物による腐食が問題となることがある。特に、臨海地区では海塩粒子の付着により腐食が起こる。この場合には海塩粒子がステンレス鋼の表面に付着し、結露によって塩分濃度の高い水滴が形成されることによって孔食となるものである。また、乾燥過程でさらに塩化物濃縮が起こり腐食環境としては厳しくなるが、乾燥状態で一旦腐食は停止する。このような湿潤と乾燥の繰り返しによりステンレス鋼は腐食する。生成されたさびは美観を損ねるため、臨海地域や雨などで塩分が流されない軒下などでは高耐食材料の採用が望ましい。

5 結 言

ステンレス鋼の耐食性について概説した。ステンレス鋼の種類も多く、また使われる腐食環境も多種多様であり環境に応じた腐食が発生する。限られた紙面では記述できなかったことも多いが、ステンレス鋼の耐食性理解の一助となれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) ISO/TS15510, "Stainless steels. Chemical composition"
- 2) A. L. Schaeffler, "Constitution diagram for stainless steel weld metal" Metal Progress, Vol.56, No.11, pp.680-680B (1949).
- 3) G. Okamoto, "Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function", Corrosion Science, Vol.13, pp.471-489 (1973).
- 4) H. Nagano and H. Kajimura, "Transpassive corrosion in acidic environments", Materia Japan, Vol.34, No.9, pp.1077-1080 (1995).
- 5) M. B. Rockel, "The effect of molybdenum on the corrosion behavior of iron-chromium alloys", Corrosion, Vol.29, No.10, pp.393-396 (1973).
- 6) Y. Katada and M. Sagara, "Fabrication of HNS and Its properties 2 -improvement of localized corrosion behavior by N-alloying and its mechanism-", Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan, Vol.9, No.2, pp.77-79 (2004).
- 7) K. Osozawa, "Metallurgical aspects of intergranular corrosion of stainless steel (Part 2)", Vol.22, No.8, pp.317-322 (1973).
- 8) J. C. Scully, "Stress corrosion crack propagation : a constant charge criterion", Corrosion Science, pp.207-224 (1975).