

# 琉球大学学術リポジトリ

## ステンレス鋼の大気中孔食に及ぼす相対湿度と付着塩の影響

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学 公開日: 2007-08-16 キーワード (Ja): キーワード (En): Stainless steel, Pitting, Atmospheric corrosion, Relative humidity (RH), Chloride 作成者: 押川, 渡, 糸村, 昌祐, 福島, 敏郎 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/1391">http://hdl.handle.net/20.500.12000/1391</a>

## ステンレス鋼の大気中孔食に及ぼす相対湿度と付着塩の影響

押川 渡\* 糸村 昌祐\* 福島 敏郎\*\*

## Effect of Relative Humidity and Kind of Chlorides on Pitting in Atmosphere of SUS304 and SUS430 Stainless Steel.

Wataru OSHIKAWA\* Shosuke ITOMURA\* and Toshiro FUKUSHIMA\*\*

## Abstract

In order to evaluate the effect of relative humidity (RH) and kind of chlorides on pitting in atmosphere of SUS304 and SUS430 stainless steel, pitting test were carried out in RH controlled environment by surface of specimens deposited sea water or NaCl and MgCl<sub>2</sub> solutions for 6 months.

It was concluded that pitting occurred at low RH, such as RH 33%, rather than high RH as a whole. Because it became higher concentration of chlorides in low RH under the thin layer of electrolyte. The tendency of occurrence on pitting in case of attached sea water governed by MgCl<sub>2</sub> which is sub element of sea water.

**Key Words :** Stainless steel, Pitting, Atmospheric corrosion, Relative humidity (RH), Chloride

## 1. はじめに

ステンレス鋼は、プラント類、化学装置類、原子力発電関係の部材、自動車などの構造材料および装飾用から家庭用品にいたるまで、あらゆる方面で使用されている。最近では、ウォーターフロントの開発にともない、建築物の屋根材および外壁材としての需要も高まりつつある。このようにステンレス鋼が広く使用されているのは耐食性、機械的性質、表面の美観などが優れているためであり、それは表面に30~60Åの薄い不動態皮膜が形成されているためである。

ステンレス鋼とは、“錆びない鋼”という意味ではなく、ステンレス鋼でもある特定の環境におかれた場合には局部腐食（孔食、すきま腐食、粒界腐食、応力腐食割れ等）を起こすことがある。したがって環境に

よっては使用を制限される場合がある。自然水環境に必ず含まれる塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) はステンレス鋼に腐食をもたらす代表的な有害イオンであり、特に海岸地域などのように海塩粒子等を多く含む環境においては、発錆や応力腐食割れ等の問題が報告されている<sup>1)2)</sup>。これらはいずれも孔食が起点となっていると考えられている。しかし、大気中における応力腐食割れに及ぼす相対湿度および塩化物の影響に関しては報告されているものの<sup>3)</sup>、その起点となる孔食の発生および成長に関しては、あまり検討されていないようである。

本研究では大気中でのステンレス鋼の表面に海塩粒子等の塩化物が付着した場合の孔食の成長過程における相対湿度と付着塩化物の種類の影響について検討した。

受理：1994年11月10日、本研究の一部は腐食防食協会第40回腐食防食討論会において平成5年11月発表済み

\*工学部機械システム工学科 Dept. of Mechanical Systems Eng., Fac. of Eng.

\*\*カンメタエンジニアリング(株) Kanmeta Engineering Co., Ltd.

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材には、市販のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 (厚さ 3 mm) とフェライト系ステンレス鋼 SUS430 (厚さ 2 mm) の受入れ材そのままを用いた。両鋼種とも表面仕上げは 2B であった。その化学成分を表 1 に示す。試料は 50mm×50mm に機械加工して実験に供した。一部の実験には耐食性をさらに高めるために Mo を添加している SUS316 および SUS444 も用いた。

### 2.2 脱脂方法

試験片の脱脂はアセント中で超音波洗浄を 15 分間行った。その後、水洗し、乾燥後、実験に供した。

### 2.3 塩の付着方法

大気中におけるステンレス鋼の表面では、付着した海塩粒子が乾燥していく過程で塩の濃縮とともに、温度や湿度の影響で吸湿と乾燥を繰り返すと考えられる。これらを模擬するため、塩化物スポット試験法を用いた。すなわち、1枚の試験片の9カ所にマイクロピペットを用い各種塩化物溶液を 5 $\mu$ l 滴下した後、シリカゲル入りデシケータ中 (RH 10% 以下) で約 1 日、自然乾燥させた。この方法により試験片表面に直径約 3 mm の液滴を再現性良く付着させることができた。

小林らは、SUS304 と SUS430 の 2B 材に種々のサイズの人工海水の液滴を付着させた場合、発錆が起こる最小の液滴径 (臨界スポット径) が存在することを報告している<sup>4)</sup>。それによると、SUS304 では 1.3~2.9mm、SUS430 では 0.25~0.5mm で、臨界スポット径は鋼種により異なり、SUS304 より SUS430 の方が小さい。本実験では両鋼種の条件を十分に満足する値を選んだ。

まず第一に海塩粒子の影響を調べるために、付着塩化物の種類として、実海水を用いた。また主成分である NaCl および副成分の MgCl<sub>2</sub> をそれぞれ単独で付着させた場合の影響についても検討を加えることにした。その際、付着塩化物イオンの量を一定にするために NaCl は 0.5mol/l、MgCl<sub>2</sub> は 0.25mol/l 溶液を用いた。

付着面積と付着量から計算した単位面積あたりの付着塩化物イオン量は約 1.27mg/cm<sup>2</sup> となる。

### 2.4 腐食環境

本研究では、大気腐食の基本的環境因子である相対湿度に着目した。相対湿度の調整には、塩類の水溶液と平衡して共存する気体中の水蒸気分圧が溶質の種類、濃度、温度によって定まる湿度定本法を利用した。湿度調整に用いた飽和塩と 30℃ におけるその飽和溶液平衡湿度を表 2 に示す。これらの恒湿槽内で、1週間、2週間、1か月、2か月、3か月および 6か月の腐食試験を行った。試験は室温で行ったため、温度の変化により恒湿槽の温度は ±5% 前後の変動が確認された。また試験期間中の温度は約 25~30℃ の範囲内であった。

### 2.5 孔食深さ測定方法

実験終了後、付着塩化物を水洗で取り除き、試験片を 60℃ の 10% 硝酸に浸漬し、腐食生成物を除去した。その後、光学顕微鏡による焦点深度法 (素地とピット底部の焦点距離の差を測定する) で孔食深さを測定した。試験片 1枚あたり 9つのデータが得られるが、孔食が発生したものみの平均を求め、平均孔食深さとした。また、1枚の試験片の最大孔食深さおよび孔食発生率 (%) も求めた。

表 2 飽和塩の種類と 30℃ における相対湿度

飽和塩	RH (%)
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	33
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	50
NaCl	75

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 孔食の発生状況

試験片に各種塩化物溶液を付着させ、乾燥させた後、RH 33%、RH 50% および RH 75% の各恒湿槽内で最長 6 か月間の実験を行った。実験終了後の表面を観察

表 1 供試材の化学成分 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N
SUS430	0.061	0.52	0.30	0.025	0.003	0.26	16.20	0.01	0.04	0.022
SUS304	0.046	0.49	0.80	0.030	0.008	8.68	18.20	0.11	0.14	0.024

すると、付着塩の種類により異なっていた。すなわち実海水を付着させた場合は、RH33%では薄い水膜が張っており、RH50%では水膜と結晶が混在している状態であった。結晶は海水中のNaClが析出したものと考えられる。RH75%では水滴のように半球状になっていた。NaClを付着させたものは、RH33%、50%で結晶が析出しており、MgCl<sub>2</sub>付着では、RH33%で薄い水膜があり、湿度の上昇とともに水分が多くなっていった。孔食は付着させた塩の中心部からではなく、ほとんど外周部から発生していた。これは外周部の方が酸素の拡散速度が速いためと考えられる。食孔の形態としては、SUS304には口径が小さく、深いピットが発生し、その周りに小さな食孔が分布していたのに対し、SUS430には口径の大きな浅いピットが1つだけ観察されることが多かった。その一例を写真1に示す。

3.2 実海水を付着させた場合

図1にSUS430に実海水を付着させた場合の孔食深さの経時変化を示す。縦軸は9個のスポットのうち、孔食の観察されたものみの平均値をプロットしたものである。また標準偏差も同時に示している。初期には、時間の経過とともに深くなる傾向にあるが、その後はそれほど深くならず、約100 $\mu$ mで飽和状態となっている。これは深くなるにつれて、カソード面積が小さくなるためと考えられる。RH33%およびRH50%に保持した場合は、ほぼ100%の孔食発生率を示したものの、RH75%に保持した場合は、6カ月を経過しても9個のスポットすべてにおいて、孔食は観察されなかった。なお、9個のスポットの最大値をプロットしても傾向はほとんど同様であった。

図2にSUS304に実海水を付着させた場合の結果を

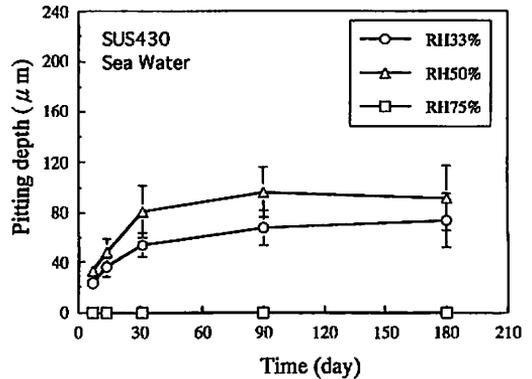


図1 SUS430に実海水を付着した場合の孔食深さの経時変化

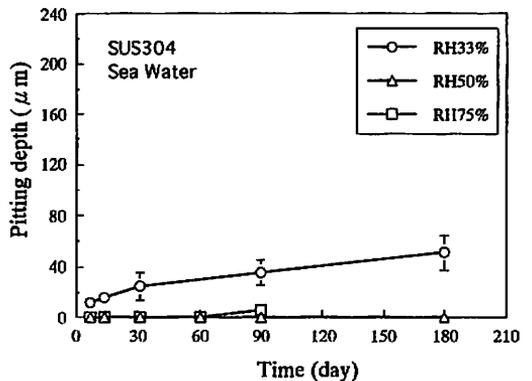


図2 SUS304に実海水を付着した場合の孔食深さの経時変化

示す。時間の経過とともに深くはなるが、6カ月経過で約50 $\mu$ mとSUS430に比べると浅く、耐食性はSUS430よりも良好であるといえる。SUS304ではRH33%の低湿度でのみ100%の孔食発生率を示しており、RH50%、RH75%の高湿度では全く観察されなかった。

保持した相対湿度における平均孔食深さをSUS430およびSUS304についてそれぞれ図3および図4に示

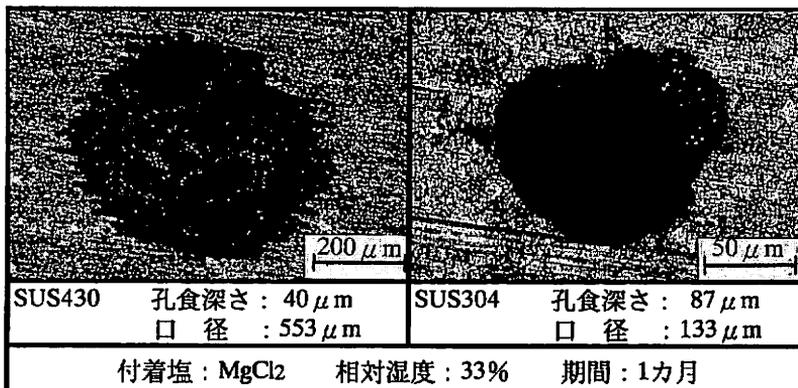


写真1 SUS430およびSUS304に発生したピット

す。どちらもRH75%の高湿度側では孔食は発生せず、低湿度側で発生していることがわかる。特にSUS304ではRH33%でしか発生することができない。

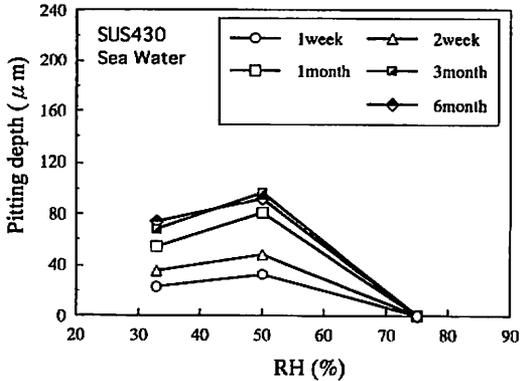


図3 SUS430に実海水を付着させた場合の孔食深さの相対湿度依存性

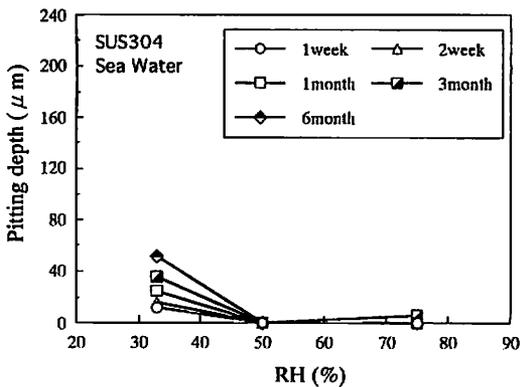


図4 SUS304に実海水を付着させた場合の孔食深さの相対湿度依存性

### 3.3 NaClを付着させた場合

海水の主成分であるNaClを付着させた場合は、SUS304では全く腐食は観察されなかった。これは低湿度では付着させたNaClが結晶となって析出し、腐食を発生させるために十分な電解液が存在しなかったためと考えられる。RH75%では孔食深さが5 $\mu\text{m}$ 程度であったので孔食とは区別した。同様にSUS430でも低湿度では発生せず、RH75%でのみ孔食が観察された(図5)。1ないし2個と孔食発生率としては低いものの、6カ月経過で100 $\mu\text{m}$ を超す深いものとなった。この場合、数は少なくとも致命的な故障等の原因にもなるので十分注意する必要がある。

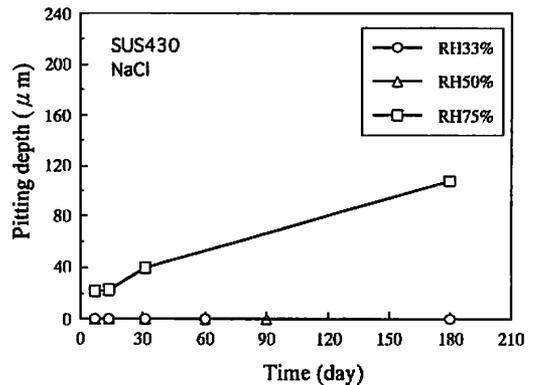


図5 SUS430にNaClを付着した場合の孔食深さの経時変化

### 3.4 MgCl<sub>2</sub>を付着させた場合

海水の副成分のMgCl<sub>2</sub>を付着させた場合のSUS430の結果を図6に示す。SUS430ではどの条件においても孔食が9個すべてについて観察され、RH50%に保持した場合に最大値で240 $\mu\text{m}$ と非常に深いものもあった。

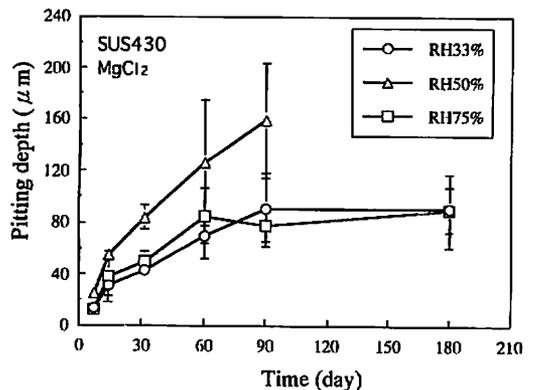


図6 SUS430にMgCl<sub>2</sub>を付着した場合の孔食深さの経時変化

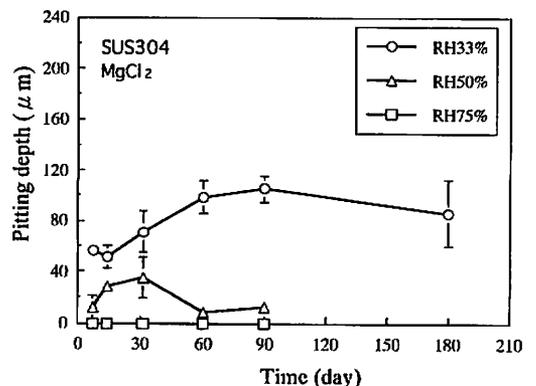


図7 SUS304にMgCl<sub>2</sub>を付着した場合の孔食深さの経時変化

RH 33%およびRH 75%は3カ月を経過した時点からほぼ100 $\mu\text{m}$ 前後で一定となり、それ以降深くならない。同様にSUS 304の場合を図7に示す。SUS 304は初期はSUS 430より深いものの、その後の成長は遅いことがわかる。SUS 304も約100 $\mu\text{m}$ で一定値となり、それ以上深くならないことがわかる。

保持した相対湿度における平均孔食深さをSUS 430およびSUS 304についてそれぞれ図8および図9に示す。図8からSUS 430ではRH 33%からRH 75%まで、どの相対湿度においても孔食が発生していることがわかる。特にRH 50%では最も深くなる傾向を示し、RH 33%とRH 75%はほぼ同程度の深さである。一方、SUS 304では低湿度のRH 33%の方が深くなり、高湿度になるにつれて浅くなるか、または発生しない傾向にある。

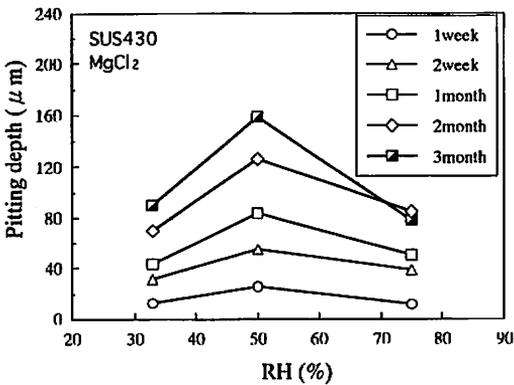


図8 SUS430にMgCl<sub>2</sub>を付着させた場合の孔食深さの相対湿度依存性

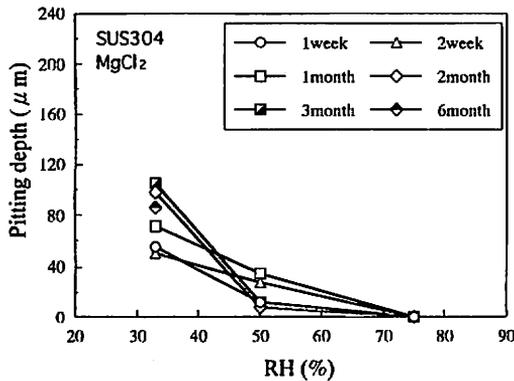


図9 SUS304にMgCl<sub>2</sub>を付着させた場合の孔食深さの相対湿度依存性

これらのことより、MgCl<sub>2</sub>は孔食に対して実海水よりも厳しい条件であるといえる。また、NaClを付着

させた場合に孔食がほとんど発生していないことなどから、実海水の孔食発生傾向はMgCl<sub>2</sub>に支配されているといえる。

遅滞らによると<sup>5)</sup>、大気暴露におけるSUS 304の平均孔食深さは8年間で約40 $\mu\text{m}$ と報告されており、今回の実験値はかなり大きな値を示している。これは大気暴露では付着した海塩粒子等が降雨による洗浄作用を受けるため、本実験における付着塩化物の量(約1.27mg/cm<sup>2</sup>)より、少なくなるためであると考えられる。しかし降雨による洗浄作用のあまりない軒下部では100 $\mu\text{m}$ を越す孔食が確認されている<sup>6)</sup>。

### 3.5 SUS 316およびSUS 444について

図10は実海水を付着させた場合の1カ月経過時点での、孔食深さの相対湿度依存性を鋼種別に示したものである。Moを約2%含有しているSUS 316およびSUS 444についても同時に示してある。オーステナイト系のSUS 304およびSUS 316ではRH 33%でのみ孔食は発生しており、高湿度側では発生していないことがわかる。これはSUS 304とSUS 316Lの室温・恒湿条件下での大気腐食割れ発生作用は、高湿度よりもRH 30%程度という低湿度域のほうが大きいという庄司らの報告<sup>3)</sup>と一致する。Moを添加して耐孔食性に富むSUS 316がSUS 304よりも深いピットが発生するという結果になった。一方、フェライト系のSUS 430およびSUS 444では、RH 75%の高湿度で発生していないのはオーステナイト系と同様であるが、RH 33%およびRH 50%でも発生しており、しかもRH 33%よりもRH 50%の方が孔食は深くなる傾向にあることがわかる。

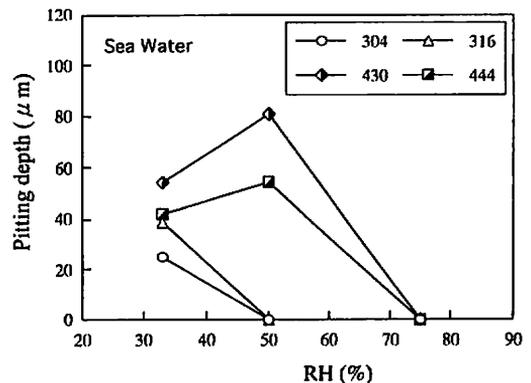


図10 MgCl<sub>2</sub>を付着させた場合の鋼種別の孔食深さの相対湿度依存性

図11はMgCl<sub>2</sub>付着について示したものであるが、実海水の場合と同様のことが言える。ただしSUS430はどの相対湿度においても孔食は発生しており、これら4鋼種のなかでは耐孔食性に劣っているといえる。3%NaCl中での孔食電位もSUS430はこれらの鋼と比較しても低い値である。

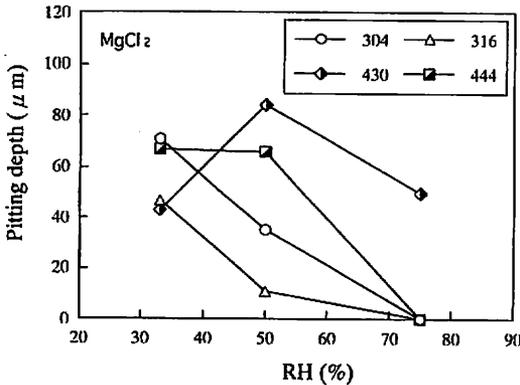


図11 MgCl<sub>2</sub>を付着させた場合の鋼種別の孔食深さの相対湿度依存性

濃 ↑ 塩濃度 ↓ 薄	薄 ↑ 水膜厚さ ↓ 厚	RH33%	○ ○	● ●	○ ○	○ ○
		RH50%	● ●	● ●	○ ×	○ ×
		RH75%	○ ×	● ×	× ×	× ×
		RH84%		×		×
			MgCl <sub>2</sub> Sea	NaCl	MgCl <sub>2</sub> Sea	NaCl
			SUS430		SUS304	

図12 実験結果のまとめ

以上のように、ステンレス鋼の孔食は、高湿度ほど腐食速度が大きいという一般の特性とは異なる傾向にあるといえる。これには図12に示すように塩化物濃度と関係があると考えられる。図12の斜線で示す部分は電解液とならずに塩が析出する範囲を示している。孔食の発生の有無を○、×で示し、●は成長速度の大きい部分を示す。すなわち孔食が発生するためには塩化物濃度がある値（臨界濃度）以上になることが必要であり、これには相対湿度および塩化物の種類により変化する水膜厚さが関係する。同じ塩化物の量であれば相対湿度が高いほど塩濃度は低くなり、孔食は発生できなくなる。SUS304の臨界濃度はSUS430のそれより

も高いということになり、臨界濃度は材料によって異なり、耐食性の指標となるものと考えられる。

#### 4. まとめ

ステンレス鋼の大気中孔食に及ぼす影響について付着塩と相対湿度との観点から検討した。付着塩の種類としては、海水とその主成分であるNaClおよび副成分であるMgCl<sub>2</sub>を取り上げ、相対湿度はRH33%、50%、75%の3つについて検討した結果、以下のことが明らかになった。

- 1) SUS430では、MgCl<sub>2</sub>を付着させた場合は、どの湿度においても高い発生率を示し、RH50%で最も深くなり、最大では159μmを示した。NaCl付着では、RH75%でのみ孔食が発生するが、発生率は低い。海水付着では、RH75%では全く孔食は発生せずRH33%よりRH50%のほうが孔食は深い。
- 2) SUS304では、MgCl<sub>2</sub>を付着させた場合、RH33%で最も深く、平均で約110μmでそれ以上深くない。NaCl付着では、どの湿度においても孔食は発生しなかった。海水を付着させた場合はRH33%で最も深く、平均で約50μmでMgCl<sub>2</sub>を付着させた場合より進展速度は遅い。
- 3) 孔食深さの相対湿度依存性は、オーステナイト系ステンレス鋼のSUS304およびSUS316ではRH33%で最も深くなり、フェライト系ステンレス鋼のSUS430およびSUS444では、RH50%で最も深くなる。
- 4) 孔食が発生するためには、塩化物イオン濃度がある臨界値以上になることが必要であり、その値は材料の耐食性の指標になると考えられる。

#### 謝辞

本実験の遂行にあたり、熱心に実験に取り組んでくれた1993年度エネルギー機械工学科卒業生、照屋公浩君に謝意を表します。

#### 参考文献

- (1) 遅沢浩一郎, 根本力男, 藤原良仁: 腐食防食'82講演予稿集, p. 189 (1982).
- (2) 梅村文夫, 松倉伸二, 中村英之, 川本輝明: 防食技術, 36, p.571 (1987).
- (3) 庄司三郎, 大中紀之, 古谷保正, 斎藤 隆, 防食技術, 35, p.559 (1986).

- (4) 小林未子夫, 木谷 滋, 根本力男, 藤原最仁,  
金子 智, 栗本昭仁, 腐食防食 '85講演予稿集,  
p135-138 (1985).
- (5) 遅沢浩一郎: 防食技術, 29, p.403 (1980).
- (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予稿集, p.183 (1988).