

5. ステンレス鋼

日本冶金工業(株) さとう まさあき
ソリューション・マーケティング部 次長 佐藤 正昭

まえがき

ステンレス鋼の使用中的損傷としては、腐食、疲労破壊、延性・脆性破壊など様々なものがありますが、ステンレス鋼の定義でもある『Cr含有率が10.5%以上、C含有率が1.2%以下とし、耐食性を向上させた合金』であることから、耐食性を要求される環境に使用されることが多く、自ずと腐食に起因する損傷も多くなります。

ステンレス鋼の腐食は大きく分けて「乾食」と「湿食」に分けられ、「乾食」は高温酸化、高温ガス腐食（硫化、窒化、ハロゲン化、浸炭）、熔融塩腐食等が挙げられ、「湿食」は大気腐食（さび）、孔食、すきま腐食、応力腐食割れ、粒界腐食、全面腐食、微生物腐食、腐食疲労、異種金属接触腐食、エロージョン・コローション等が挙げられます。

ここで、当社では過去にステンレス鋼・耐熱鋼の損傷に関して調査した結果があり、図1に示します¹⁾。この調査結果では腐食形態は応力腐食割れが最も多く、次いで孔食、すきま腐食の順とな

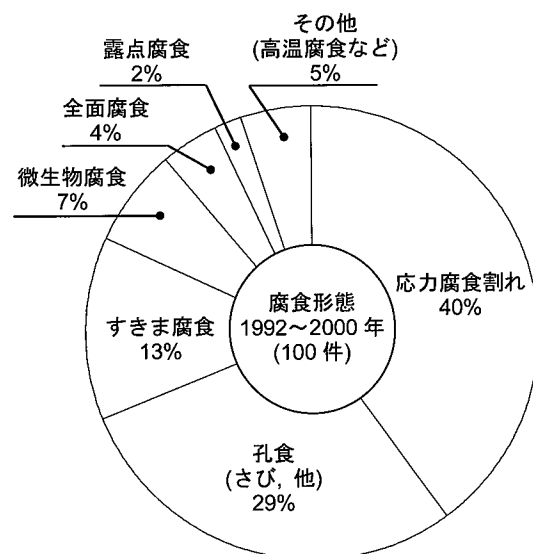


図1 ステンレス鋼・耐熱鋼の腐食事故材の分類¹⁾

り、この3形態で8割を占め、ステンレス鋼に特徴的な局部腐食による腐食事例が多いことを示しております。今回は「湿食」に焦点を絞り主な腐食のメカニズムやその対策を紹介しますが、先にステンレス鋼に特徴的な局部腐食について簡単に説明すると、局部腐食はステンレス鋼、Crを含有するニッケル耐食合金など、金属表面に不動態皮膜を有する金属に特有の腐食形態であり、塩化物イオンなどの腐食性物質により不動態皮膜の一部が破壊されると、その部分で局所的に進行する腐食を言います。

◇ 孔食・すきま腐食

孔食は、水溶液中などで不動態化している状態において塩化物イオン等により局所的に不動態皮膜が破壊され、ごく限られた部分で孔状に腐食が進行する局部腐食です。すきま腐食は、ボルト締め部やフランジ接合部、あるいは貝付着下部や沈殿物など構造的なすきまが生じる部分で発生し、接触部の比較的広い範囲で腐食が進行する局部腐食となり、いずれも予想外に短期間で突然孔が開き漏洩に至ることがあります。

孔食やすきま腐食の発生メカニズムは、幾何学的な条件が異なるだけで本質的に同じであり、いずれも電気化学的反応により進行しますので、孔食の発生メカニズムについて模式図を図2に示し、詳しく説明します。

孔食は表面の不動態皮膜が攻撃的陰イオンであるハロゲン化物イオン、例えば塩化物イオン(Cl^-)によって局所的に破壊され(介在物や組織などの局部的不均一部で発生しやすい)、下地金属(新生面)が露出してミクロなピットが生成することから始まります。ミクロピット内では金属の溶解反応(アノード反応: $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$)と溶存酸素の還元反応(カソード反応: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$)が同時に進行し、その後ピット内で溶存酸素が消費されてしまうと、ピット内の電気的中性を保つ

ために陰イオンである Cl^- が外部から侵入します。 Cl^- は金属イオンと塩化物 MCl を形成し、これが加水分解($\text{M}^{n+} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{OH})_n + n\text{H}^+$)されることにより H^+ が生成して塩酸が形成されることでミクロピット内のpHが低下して溶解する金属イオンの濃度が増大していき、このような反応が自己触媒的に進行し、ついにはマクロな孔食に成長していきます。

すきま腐食の場合は、すきま内と外部との液交換が制限されるため、カソード反応を担うすきま内の溶存酸素が消費されると、電気的中性を保つために外部から Cl^- が侵入し、以下孔食と同様なメカニズムですきま腐食が発生し進行します。

孔食及すきま腐食ともに、腐食の開始となる表面不動態皮膜のミクロ的な破壊と、その後の微小ピットやすきま内溶液のpH低下により腐食が進行することから、不動態皮膜が強固なこと、およびpHが低下しても不動態皮膜を維持できることが対応策となります。

では、どのような材質選定が必要になるかですが、不動態皮膜はCr及びNiの含有量が高いほど薄

く緻密になり強固になることが知られています。また、Cr、Mo及びNの含有量から算出する孔食指数(Pitting Resistance Equivalent: $\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3.3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N}$)があり、このPRE値が高いほど孔食やすきま腐食に対する感受性が低下し、良好な耐食性を示しますので、材料選定に活用ください。

◇ 応力腐食割れ

応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking: SCC)は、①腐食環境、②引張応力、③材料の3要素が特定の条件を満たして初めて発生するものであり、どれか一つでも条件を満たさなければSCCの発生を回避することができます。

ではSCCの発生メカニズムについて、活性経路型腐食(Active Path Corrosion: APC)と水素脆性割れ(Hydrogen Embrittlement: HE)を例として模式図を図3に示し、詳しく説明します。

APC型SCCは結晶粒内割れと結晶粒界割れに分かれるが、いずれの場合も引張応力の存在下で表面にすべりステップが現出し、さらに攻撃型陰イ

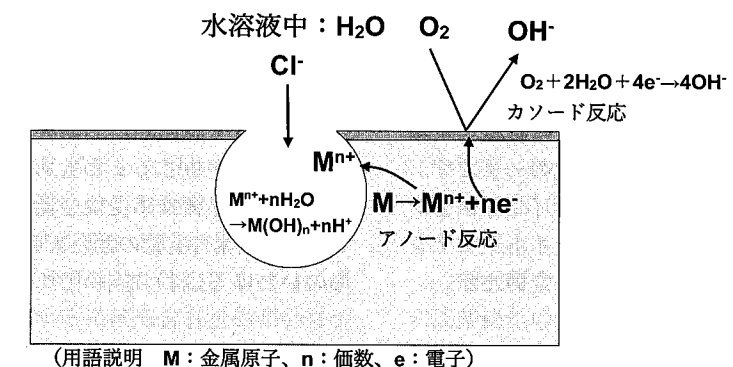


図2 孔食の発生メカニズム(模式図)

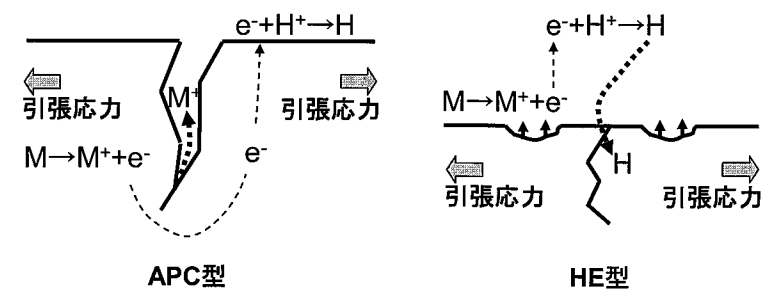


図3 応力腐食割れの発生メカニズム(模式図)

オンである塩化物イオンなどによって不動態皮膜が局所的に破壊される結果、活性な新生面が微小割れとして表面に露出することからSCCは始まり、その微小割れの先端では金属の活性溶解（アノード反応： $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ ）が生じると同時に応力が集中するので、割れが脆性的に進展します。一方、SCCも電気化学的反応であるので、対になるカソード反応（ $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ 、または $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$ ）は割れ先端部以外の自由面などで進行し、その結果アノード反応は割れ先端に集中し割れが進展します。鋭敏化されていないステンレス鋼の場合、SCCは結晶粒内を進展するが、鋭敏化されている場合は結晶粒界をSCCが進展します。

APC型SCCはフェライト系ステンレス鋼や二相ステンレス鋼では発生しにくく、またオーステナイト系ステンレス鋼であってもNi含有量が高いほど発生しにくくなることが知られています。またSCCの起点は孔食やすきま腐食の場合が多いことから、先ほど述べた孔食指数（ $PRE = \%Cr + 3.3 \times \%Mo + 16 \times \%N$ ）の高い材料はAPC型SCCを生じにくくなります。

HE型SCCは、孔食やすきま腐食などが表面で発生したときのカソード反応、あるいは電気防食によるカソード反応で生成した水素原子が金属表面に吸着後内部に拡散侵入し、それが引張応力存在下で微小割れ先端の応力の高い部分に蓄積した場合に発生するものであり、水素脆化の一種です。HE型のSCCは強度の高いマルテンサイト系ステンレス鋼に発生しやすく、オーステナイト系ステンレス鋼では生じにくいことが知られています。

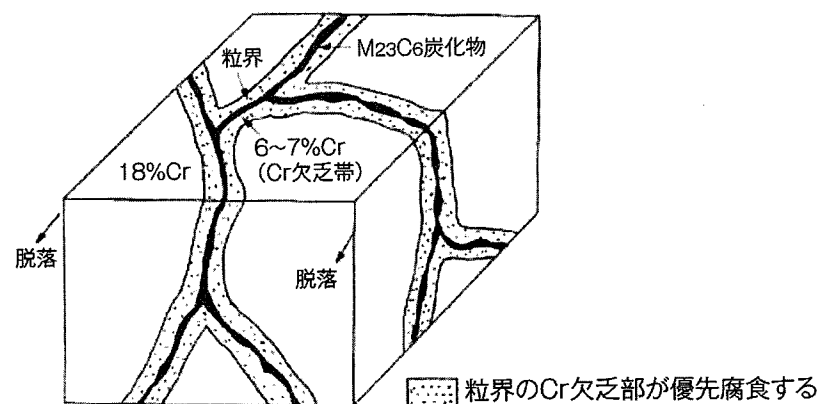


図 4 粒界腐食の発生メカニズム（模式図）

また使用環境の変更が行えると良いのですが、使用環境の変更は比較的制約条件もあり難しいことが多いので、先ほど述べたような材料変更を採用されるか、またはAPC型SCC及びHE型SCCともに引張応力（成型加工や溶接による残留応力など）の軽減を検討します。引張応力を軽減する方法としては、応力除去の熱処理を施すか、引張応力がある部分にショットピーニング等を施して表面に圧縮応力を付与するなどの方法があります。

◇ 粒界腐食

粒界腐食は、腐食性環境において金属の結晶粒界に沿って腐食が進行し、結晶粒が脱落する局部腐食となります。粒界腐食のメカニズムを図4に示し、詳しく説明します。

粒界腐食は、特殊な環境を除き鋼種にもよりますが約450～850℃の温度域（鋭敏化温度域とも言います）に長時間晒されることで、鋼中の炭素（C）が粒界近傍のクロム（Cr）と結合して、結晶粒界にクロム炭化物（ $Cr_{23}C_6$ ）が析出（鋭敏化とも言います）し、結晶粒界近傍にCr欠乏帯が生じます。このCr欠乏帯の不動態皮膜が破壊されCr欠乏帯が優先して腐食することにより結晶粒が金属本体からぼろぼろと脱落することとなります。この鋭敏化が生じている状況で引張応力があつた場合には、先ほど説明した結晶粒界に沿って応力腐食割れの進展が生じることもあります。

従って粒界腐食感受性を低減させるためには、一般的に炭素含有量の低いステンレス鋼（SUS304L等のいわゆるL材）を使用する及びニオブ（Nb）

やチタン（Ti）添加した安定化ステンレス鋼を使用することが対策のひとつとなります。

また、この事例として溶接による熱影響部（溶接二番部とも言います）等が鋭敏化により粒界腐食を受けることが良く事例として挙げられますが、鋭敏化してしまった材料への対応策として鋭敏化された材料を溶体化処理することで耐食性を改善する方法を用いることがあります。加工品の変形や結晶粒の粗大化など注意も必要となります。

◇ 全面腐食

全面腐食は、ステンレス鋼の表面に形成されている不動態皮膜が還元性の酸や強アルカリ環境によって不動態皮膜が溶解し、表面が広い範囲にわたって均一に浸食される腐食となります。全面腐食のメカニズムを図5に示し、詳しく説明します。

全面腐食は、金属の溶出反応（酸化反応またはアノード反応：電子を放出する反応（ $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ ））と水素の発生反応（還元反応またはカソード反応：電子を受け取る反応（ $nH^{+} + ne^{-} \rightarrow H_2$ ））の二つの電気化学的反応が対になって進行します。ミクロ的にみると凹凸はありますが、この反応が金属表面の各所で生じることにより、結果としてマクロ的にみると均一な腐食形態となります。

全面腐食が生じる場合の対策としては、硫酸、磷酸、塩酸などの還元性の酸環境による全面腐食性を改善するにはモリブデン（Mo）や銅（Cu）などを添加した、あるいはニッケル（Ni）含有量の高いステンレス鋼の選定が有効となり、濃度や温度の高い水酸化ナトリウムなどのアルカリによる全面腐食性を改善するにはNi含有量の高いステンレス鋼の選定が有効となります。

また、全面腐食は表面が広い範囲にわたって均

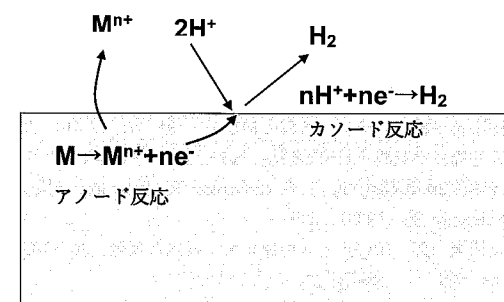


図 5 全面腐食の発生メカニズム（模式図）

一に腐食されるため、腐食減量（mm/year）として評価が行えるため、腐食減量分を加味した設備設計やライフサイクルコスト（LCC）を考慮した材質選定も一つの手段として用いられます。

◇ 微生物腐食

微生物腐食は、海水、河川水あるいは工業用水等に存在する微生物がステンレス鋼表面に付着し、その代謝により腐食性の物質が生成、あるいは表面の電位が異常に上昇して、通常（微生物が付着しない）ならば起こり得ない条件で生じる腐食です。微生物の代謝は酸化還元反応であり、その代謝過程あるいは代謝の産物がステンレス鋼表面のアノード反応やカソード反応に関与しこれを促進、または微生物及びその代謝産物がステンレス鋼表面に付着することで幾何学的（すきま構造の形成等）に関与するために腐食が進行します。従って微生物が直接ステンレス鋼を腐食するものではありません。

微生物腐食の主な特徴としては、以下の通りです。

- ①菌やスライム状のバイオフィルムの付着が認められる場合が多い。
- ②塩化物イオン濃度が低くても発生することがある。
- ③微生物が代謝を行うのに適した温度で生じやすく、特に15～40℃で発生しやすい。
- ④溶接部（溶着金属部、熱影響部）で発生しやすく、オーステナイト相やδ-フェライト相の選択腐食が生じやすい。
- ⑤茶褐色の錆こぶを伴い、内部が大きくえぐられることが多い（腐食速度が異常に大きい）。
- ⑥スプリンクラーの配管など通常内部液が停滞している場合に発生しやすい。

微生物は大別して二種類あり、主に海水中に存在する好気性菌と、自然界に広く存在する硫酸塩還元菌（sulfate-reducing bacteria: SRB）に代表される嫌気性菌があります。

海水中のステンレス鋼の電位が異常に上昇して孔食やすきま腐食が生じるのは好気性菌の作用によるものであり、代謝反応により過酸化水素（ H_2O_2 ）が生成して電位を上昇させます²⁾。また河川水などを利用した冷却装置などに見られる腐食は、

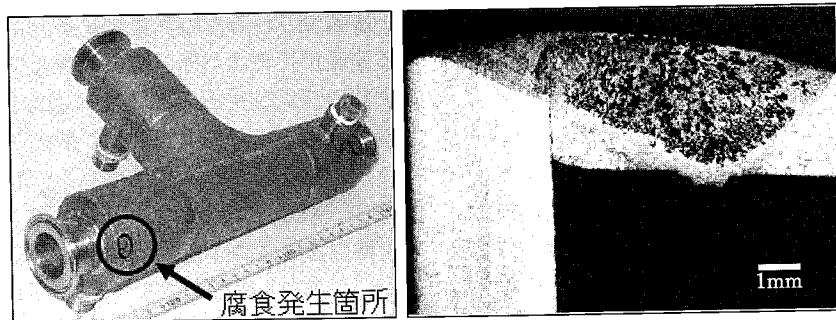


写真1 SUS304製二重配管に発生した微生物腐食
(左：腐食事故材外観、右：腐食部断面ミクロ組織)

SRBによって生成した硫化水素 (H_2S) あるいはチオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) によると考えられています³⁾。ここではSRBによる微生物腐食の発生メカニズムについて具体的に説明します。殆どの実機環境は空気が存在し曝気状態にあるので、装置金属表面には最初に好気性菌が附着しバイオフィルムを形成します。好気性菌の代謝によって酸素が消費されるので、バイオフィルム下では溶存酸素濃度が低下します。この時、環境中に硫酸イオン (SO_4^{2-}) が存在すれば (自然水を使用している装置内には SO_4^{2-} はほぼ普遍的に存在する)、嫌気性菌であるSRBがバイオフィルム下で繁殖します。SRBは更に SO_4^{2-} を還元して H_2S が生成し、 H_2S は腐食性を有する (カソード反応を増大させる) ので、これが金属の溶解反応 (アノード反応) を促進して腐食を進行させます。また硫黄バクテリアにより H_2S から強力な酸化剤で腐食性の高い $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が生成するので、塩化物イオン濃度が低くても腐食が発生させます。

写真1にSUS304製ジャケット付き二重配管に発生した微生物腐食の例を示します。二重管内には常温の水道水が流れますが、数ヶ月滞留させたところ溶接部に著しい腐食が発生し漏水に至りました。水道水中の塩化物イオン濃度は低く、通常であればSUS304に腐食は生じない環境であります。①溶着金属部に δ -フェライト相の選択腐食が見られる、②腐食生成物に多量の硫黄分が検出されたことから、SRBによる微生物腐食が発生したと判断されたものです。

なお微生物腐食を防止するためには、内部液をできるだけ滞留させないことが必要ですが、滅菌処理によりバクテリアを死滅させる方法も有効な

手段となります。一般的に行われているのは塩素殺菌処理 (生物毒である次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) 等の添加) であるが、不連続な添加では有効な NaClO が急速に減少してバクテリアの抑制に効果がなく、連続的な添加が有効である⁴⁾。但し NaClO は酸化剤としても作用して使用材の電位を上昇させるので、濃度が高すぎると逆に使用材料の腐食を促進させる恐れがあります⁵⁾。オゾン (O_3) を使用水に混入させる方法も効果が認められています。材料側の対策としては、孔食やすきま腐食に対する耐食性が良好なステンレス鋼を使用すれば発生の可能性は低減します。

むすび

以上、ステンレス鋼の腐食 (湿食) 損傷の中で発生件数の多い孔食・すきま腐食、応力腐食割れと、酸やアルカリでの全面腐食、鋭敏化による粒界腐食及び特殊ケースとして微生物腐食の発生メカニズムについて詳細に説明しました。ステンレス鋼にはその他にも様々な損傷形態がありますが、冒頭で話した腐食 (乾食) 損傷は紙面の都合上、次の「6.耐熱合金 (Ni基超合金)」で耐熱合金の損傷として紹介されますので、ここでは割愛させていただきます。

参考文献

- 1) 田中良平編：ステンレス鋼の選び方・使い方、(2010)、330
- 2) 天谷尚、幸英昭：材料と環境、46 (1997) 8、481
- 3) A. M. Brennenstuhl, T. S. Gendron, R. Cleland: Corrosion Science, 35 (1993)、699
- 4) 友浦誠一郎、山口正人、中原正大：材料と環境、46 (1997) 8、505
- 5) G. Ventura, E. Traverso, A. Mollica: Corrosion, 45 (1989)、319