

腐食センタ - ニュ - ス

腐食センタ - ホ - ムペ - ジ新装開局

(社)腐食防食協会および同腐食センタ - が新しいドメイン名と専用サ - バ - を持ちましたのを機に、腐食センタ - ホ - ムペ - ジも新装開局しました。新しいURLアドレスは；
<http://www.corrosion-center.jp/index.html>
です。コンテンツは従来のを継承していますが、「腐食センタ - ニュ - ス」のバックナンバー - を pdf ファイルで収録しつつある、など新しいコンテンツを加え、充実を図りつつあります。ご訪問をお待ちしています。(MA)

ステンレス鋼の Cr 欠乏と鋭敏化*

明石正恒

石川島播磨重工業株式会社基盤技術研究所

Type 304 鋼に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は常温における固溶限界以上の濃度の炭素 (C) を含有している。従って、常温ではオーステナイト一次固溶態と Cr 炭化物 (Cr_{23}C_6) とが共存する状態が熱力学的に安定である。しかしながら、我々は 1,000 以上に加熱後急冷する固溶化熱処理により Cr 炭化物を分解、固溶し、オーステナイト一次固溶態単相組織とすることにより、その優れた性質を利用している。このため、これらを炭素固溶限界温度以下の温度に再加熱すると、過飽和に固溶していた C が Cr 炭化物として結晶粒界に析出し、成長することになる。Cr₂₃C₆ における Cr 濃度比は 94% 程度であって、マトリクスにおける約 18% に比して顕著に高いから、その成長過程でマトリクスからの Cr の拡散に遅れが生じ、図 -1 に模式的に示すように、結晶粒界に Cr 欠乏域が形成され、耐食性を失う。この現象を“鋭敏化 (sensitization)”と呼ぶ。ステンレス鋼の鋭敏化はある種の環境で粒界腐食の原因となるばかりでなく、孔食、すきま腐食抵抗を損ない、また粒界応力腐食割れの原因となることから、工学的にきわめて重要である。

* 腐食防食セミナーと公開相談会 (2001年11月15日、いわき地区鉄工業協同組合会館研修室) における講演より抜粋

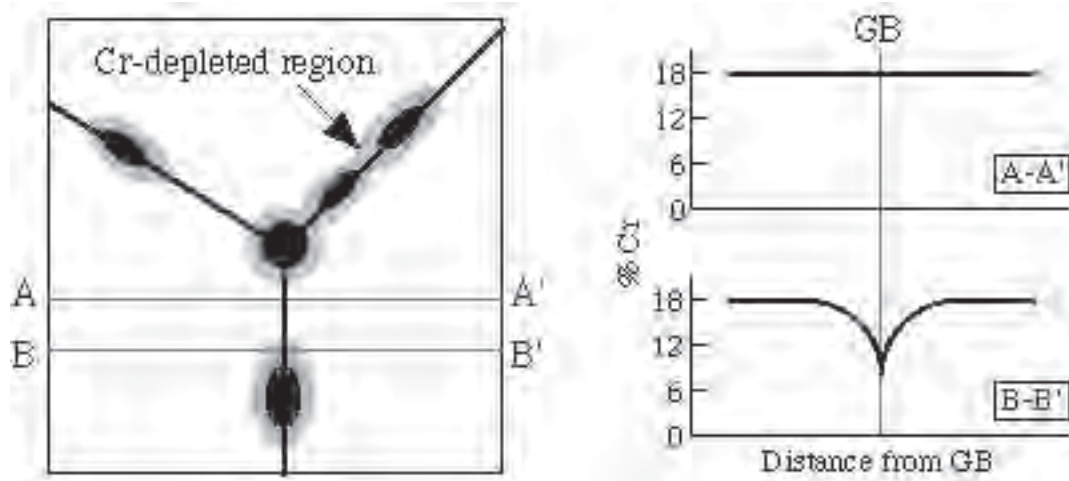


図-1 Cr炭化物の粒界析出に起因するCr欠乏域の形成（鋭敏化）

オーステナイト系ステンレス鋼固溶化熱処理材を再加熱した場合の熱処理温度/時間条件とCr炭化物析出および鋭敏化との関係を図-2に模式的に示す。炭化物固溶限界濃度以下の特定の温度に再加熱されると、特定の時間経過後に $Cr_{23}C_6$ が結晶粒界に析出し、成長する。 $Cr_{23}C_6$ の成長に伴って、結晶粒界近傍にCr欠乏域が形成されるから、粒界腐食感受性が出現（鋭敏化）することになる。さらに長時間加熱されると、やがて $Cr_{23}C_6$ が析出し終わることになるから、 $Cr_{23}C_6$ の析出、成長は飽和してくる。このころになると結晶粒界近傍に形成されたCr欠乏域はマトリクスからのCrの拡散により補填され、耐食性を回復する。従って、 $Cr_{23}C_6$ 析出曲線はC-型になるが、粒界腐食感受性領域（鋭敏化領域）は右下がりの形態をとることになる。

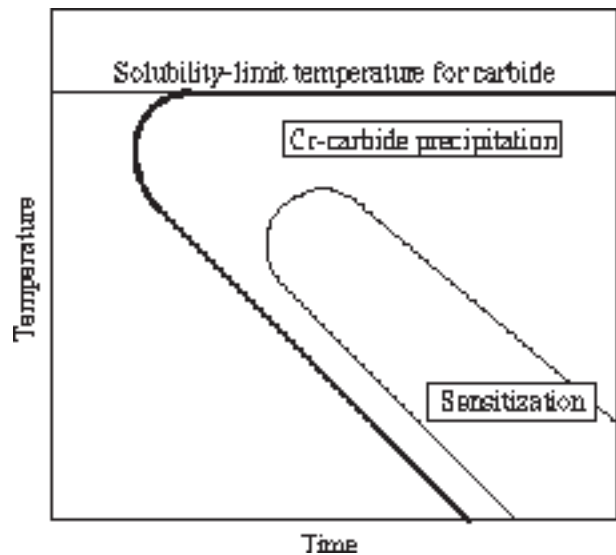


図-2 鋭敏化熱処理温度/時間 - 炭化物析出 - 鋭敏化曲線（模式図）

Cr炭化物析出曲線の上限である炭素固溶限界温度は鋼中C濃度の減少とともに低下するから、鋭敏化領域も鋼中C濃度の減少とともに低温、長時間側に後退する^{1),2)}。従って、鋭敏化の抑制には鋼中C濃度の低減が効果的であり、TiあるいはNbの合金化によりCをTiCあるいはNbCとして固定（安定化）することも同様に効果的である。また、Moの合金化はCr炭化物の成長を抑制するため、とくに低温側で鋭敏化を遅らせる^{2),3)}。Nの添加はCr炭化物の粒界析出を抑制する^{4),5)}ので、C濃度との適当な組み合わせは鋭敏化特性を改善する。

引用文献

- 1) H.J. Rocha: *DEW Tech Reports*, **2**, 16 (1966).
- 2) V.G. Herbsleb, K.J. Westerfeld: *Werk u. Korros.*, **27**, 404 (1976).
- 3) M. Akashi, T. Kawamoto: *防食技術*, **27**, 165 (1978).
- 4) 行俊照夫, 吉川州彦, 榎木義淳, 加藤信一郎: *鉄と鋼*, **65**, S1044 (1979).
- 5) 小林未子夫, 宇野秀樹: *日本ステンレス技報*, **16**, 13 (1981).

Q 中性塩化物水溶液環境におけるオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れは貫粒型であるから, 材料の鋭敏化は割れ感受性に影響しない.

A Type 304 鋼に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化はある種の環境で粒界腐食の原因となるばかりでなく, 孔食, すきま腐食抵抗を損ない, また粒界応力腐食割れの原因となることから, 工学的にきわめて重要である.

濃厚塩化物水溶液のような過酷な環境におけるType 304鋼の応力腐食き裂は結晶粒を貫く経路(貫粒型: TGSCC)で進展するから, 結晶粒界近傍のCr欠乏に起因する材料の鋭敏化は割れ感受性に影響しない. しかしながら, 自然の淡水環境に代表される中性低濃度塩化物水溶液環境のような穏和な環境における鋭敏化ステンレス鋼のそれは粒界型(粒界応力腐食割れ: IGSCC)となることは実環境経験としてよく知られている. この場合のき裂発生条件および寿命は材料の鋭敏化度に強く依存するから, 穏和な実環境で使用されるステンレス鋼の応力腐食割れに対しては, 材料の鋭敏化はきわめて重要な材料因子である.

実環境データの一例として, ステンレス鋼製熱交換器伝熱管の冷却水側からの応力腐食割れの温度 - [Cl⁻]濃度 - 応力腐食割れ図を図-1¹⁾に示す. TGSCCにおけるき裂発生条件範囲に比して, 材料の鋭敏化に起因すると見られるIGSCCにおけるそれが低温, 低濃度側に大きく広がっているのが分かる. また, 塩化物水溶液環境の実験室試験では, 鋭敏化材の粒界応力腐食き裂発生下限界電位は非鋭敏化材のそれに比して大きく低電位側にずれることが知られている²⁾.

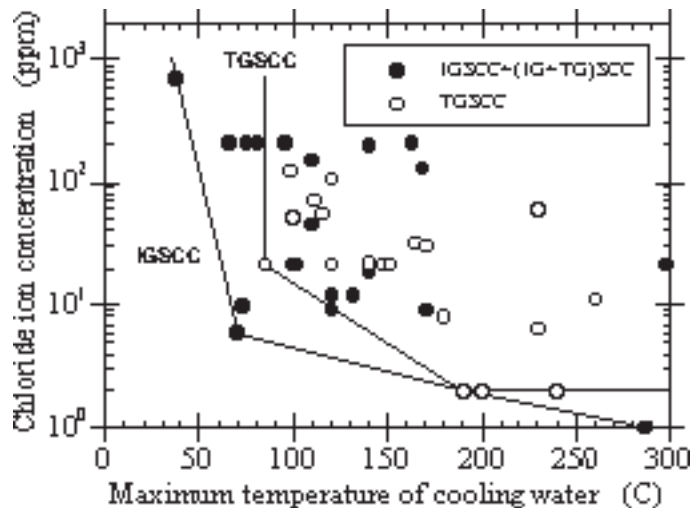


図-1 ステンレス鋼製熱交換器伝熱管の冷却水側からの応力腐食割れ¹⁾

このように, ステンレス鋼/中性塩化物水溶液環境系では, 非鋭敏化鋼が割れ感受性を

示さないような穏和な環境における鋭敏化鋼のIGSCCが問題になる。また、湿潤大気環境の応力腐食割れ(ASCC)、ポリチオン酸応力腐食割れ、あるいは高温鋼純度水環境の応力腐食割れでは、非鋭敏化鋼の(貫粒型)応力腐食割れがほとんど問題にされないにも拘わらず、鋭敏化鋼のIGSCCが問題になる。

【A: 誤り】

(2000年11月 相談会: MA)

引用文献

- 1) 明石正恒: 第56回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, p. 1 (1984).
- 2) 小若正倫, 工藤起夫: 鉄と鋼, **63**, 328 (1977).
- 3) 中山 元, 明石正恒: 材料と環境, **45**, 298 (1996).

Q 海水中に半浸漬されたステンレス鋼の水線部付近に集中した局部腐食が見られた。これは俗に水線腐食と呼ばれるものであって、水線から上部に延びた水のメニスカス部が大気中からの酸素の供給が容易な薄い水膜であるために、水線直下部が酸素濃淡電池の影響を受けて腐食しやすくなったためである。

A 炭素鋼のような普通鋼の場合には、水線直下部に集中した腐食損傷が見られ、題意のような酸素濃淡電池による言われているが、ステンレス鋼のように不動態にある場合には、水線直上のメニスカス部に集中した局部腐食が見られるのが通常である。不動態化している炭素鋼の旗型試験片(旗型の柄の部分に水線がある試験片)による再現例を図-1¹⁾に示すように、脱気環境における定電位保持条件で、孔食電位よりも明確に低い電位で水線腐食が再現されるから、この現象は酸素濃淡とは関係ない。

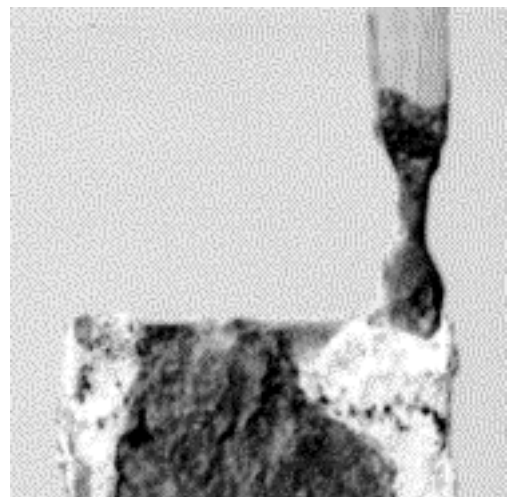


図-1 室温のpH = 12.8の脱気塩化物水溶液環境で0 V vs. SCEに定電位保持された(不動態)炭素鋼における水線腐食の再現¹⁾

メニスカス部は入り口を通しての溶液内の物質移動が制限されている“すきま”であるから、水の蒸発によりメニスカス部の塩化物イオンは濃化されて行くことになる。それに伴って溶存酸素濃度も低下し、さらに溶出金属イオンの濃縮、加水分解による局所的pH低下も期待される。すなわち、ステンレス鋼の水線腐食過程はまさにすきま腐食そのものであると言える。

大気腐食における結露水の溶質濃度と相対湿度との関係²⁾と同様に、メニスカス部の塩化物イオン濃度の到達値は雰囲気相対湿度に依存する。25℃の土泥を含む海水環境に半浸漬されたType 316鋼試験片の水線腐食の電位依存性におよぼす相対湿度の影響を図-2³⁾に示す。

【A: 誤り】
(2000年11月 相談会: MA)

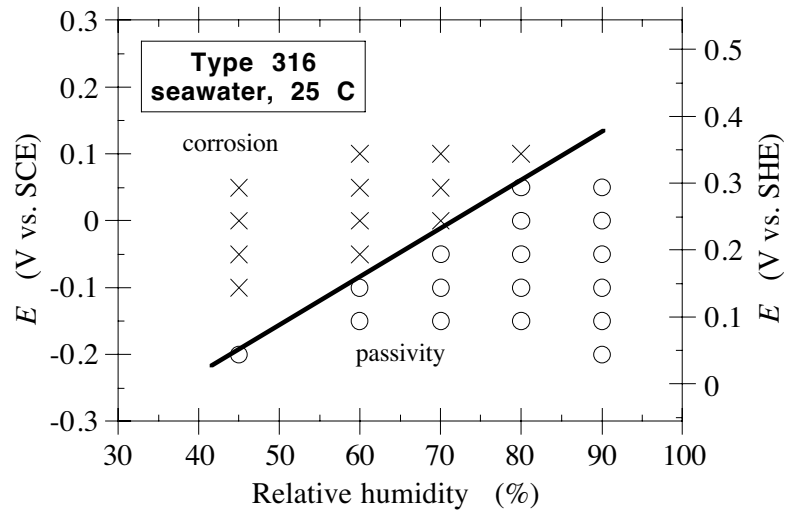


図-2 Type 316 鋼試験片の水線腐食の電位依存性におよぼす相対湿度の影響²⁾

引用文献

- 1) 深谷祐一, 明石正恒: 未発表デ - タ .
- 2) 武藤 泉: までりあ, **38**, 791 (1999).
- 3) 上杉康治, 栗栖孝雄, 唐沢順一, 辻川茂男: 第 47 回材料と環境討論会講演集, 腐食防食協会, No. D-112 (2000). 防食協会, No. D-112 (2000). 防食協会, No. D-112 (2000).

Q Type 304鋼を塩素系の潤滑油で機械加工しているが、それが加工疵等に残り、錆が発生する。特に梅雨時に多い。どのような対策法があるか。なお、材料、潤滑油の変更は出来ない。

A ステンレス鋼用の潤滑油、表-Iに示すようにほとんどが極圧添加剤のClを含む工作油が使用されており、本件もそれが使用され、加工疵などに残り錆が発生する問題が生じた。2つの原因が考えられる。

機械加工後の洗浄までの時間にもよるが、Type 304鋼が常温で短時間に錆を生じるとは考え難く、加工治具のカジリによって鉄粉がステンレス鋼に付着し、その鉄粉が腐食し錆となっている(もらい錆)ことがまず考えられる。当然、湿度が高い梅雨時に起こりやすい。この鉄粉が付着しているか否かを調べるには、簡便な検知液が市販されている。

鉄粉が原因でないとすると、塩素系有機溶剤が加水分解反応を生じるように、梅雨時に結露してHClを生成し酸性となり、これが錆の原因になる。古い潤滑油はこの変化が生じ易

く、また、鉄粉の含有量も多い。

対策としては加工後に出来るだけ早く脱脂洗浄を行うか、潤滑油は出来るだけ頻繁に交換して古いものを使用しないことである。(2000年11月 相談会：UN/ma)

表 -I ステンレス鋼用潤滑油の一例¹⁾

No.	動粘度 (mm ² /s, 40 C)	耐荷重能 (MPa, 200 rpm)	摩擦係数 (μ) 25 C 200 C		添加剤	板厚 (mm)	適用作業
44-1	23	≥ 1.47	0.13	0.09	S, Cl	0.3~2.0	一般絞り加工, トランスファに最適, スピンドル油程度の粘度
44-2	140	≥ 1.47	0.12	0.11	S, Cl, P	0.8~3.6	一般絞り加工用, 板厚2前後可, 粘度はマシン油の約3倍
44-3	550	≥ 1.47	0.10	0.08	S, Cl, P	1.0~3.0	極深絞り用, 濃縮形でしごき, 曲げ加工に最適, 型かじり, 焼付き防止効果大, 溶剤にて希釈可, 粘度はマシン油の約10倍
44-4	520	≥ 1.47	0.11	0.08	S, Cl, P	1.0~3.0	極深絞り用, しごき, 曲げ加工, 型かじり, 焼付き防止に最適, 溶剤にて希釈し, 粘度の調整可能
44-5	960	≥ 1.47	0.12	0.09	Cl	0.8~3.0	ステンレス鋼の他に洋白, りん青銅の加工も可, マシン油の約12倍で溶剤にて希釈可
44-6	8800	≥ 1.47	0.11	0.12	Cl, P	1.0~5.0	高粘度にて強しごき加工におけるきず, 焼付き防止に適する
44-7	45	≥ 1.47	-----	-----	油性剤 合成油	0.3~3.0	溶剤希釈形, 水で簡単に除去できる, ニッケル, 洋白可

1) 伊藤正巳: プレス技術, 26 [13], 65 (1986).

Q ステンレス鋼の鏡面仕上げに電解研磨を行っているが、ときどき細かなピットが発生していることがある。この原因は、電解研磨条件が悪いのか、Cr炭化物等の介在物が剥離したものなのか。また、解析法はあるのか。

A 一般に電解研磨や化学研磨において、仕上がり状態は、被研磨金属材料の材質(純度, 組成, 組織)さらには加工、熱処理の程度の影響を受けると言われている¹⁾。市販されているステンレス鋼板などをパンチング加工したものなどであれば、材料側からすれば非金属介在物の影響があげられる。例えば、代表的な非金属介在物のMnSは酸などに溶解しやすいため孔

食の起点となることが知られており、電解研磨時に溶解してピットを形成することが考えられる。また、Tiを添加した鋼種などは比較的大きな酸化物や硫化物や窒化物などが多く存在するため、電解条件によってはピットを形成する可能性がある。これら鋼種差に加え、材料メ - カ - によって脱酸方法の違いにより非介在介在物の組成や大きさ、数も異なっている。例えば、図 -1²⁾は鏡面研磨したType 430鋼板の孔食電位測定後の光学顕微鏡写真を示したものであり、 Al_2O_3 や MnS の部分がピット状に侵食されている。

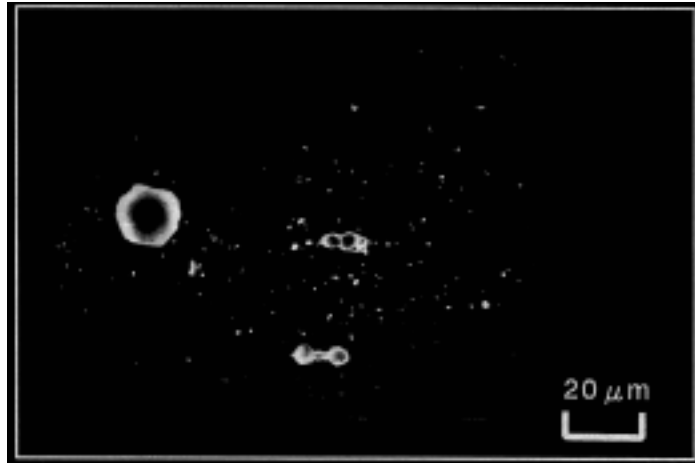


図 -1 Type 430 鋼板の孔食電位測定後の表面状況²⁾

ピットの生成原因を検証するには、対象物を鏡面研磨後に介在物の位置を光学顕微鏡で確認し、電解研磨後にピットとの位置関係を確認することが有効と考えられる。その結果、非金属介在物が原因でないとすれば、電解条件（電流密度や温度）や液種を変えてみる必要がある。また、電解研磨前の洗浄不足もピットの生成原因ともなり、電解液が付着しピット状に見える場合もある。

(2000年11月 相談会： UN/ma)

引用文献

- 1) 最新表面処理技術総覧編集委員会編：“最新表面処理技術総覧,” 産業技術サ - ビスセンタ - , p. 137 (1987).
- 2) 中田潮雄, 伊藤 功, 小野山征生: 鉄と鋼, 65, S329 (1979).

「腐食防食ハンドブック CD-ROM 版」

好評発売中

腐食・防食ハンドブック CD-ROM 版
Windows-Macintosh 対応
(社)腐食防食協会 編
CD-ROM (1枚) + 解説
セットケ - ス入り
本体価格 16,000 円 (税別)
販売元： 丸善株式会社

本ソフトウェアには；

- 1) 『腐食・防食ハンドブック』(2000年2月発行，本体37,000円)をブラッシュアップした全データが収録されています。
- 2) 《全文検索機能》が付加されています。調べたい用語や複数の用語から検索・絞り込みが自由にできます。
- 3) 書籍版に収録されている腐食事例，さらに本CD-ROMで新たに収録された腐食事例の多くがカラ - でご覧になれます。
- 4) 書籍版にはなかった重要な「電位 - pH図」5) ，「単位換算表・基礎物理定数や腐食速度の算出式」6) などが付録として加えられています。

コンパクトなCD-ROM 1枚の中に豊富なデータとさまざまな機能を付加し，パーソナルユ - スにたえるコストパフォーマンスを実現したものです。(MA)

腐食防食協会会員特別頒布

腐食防食協会ホ - ムペ - ジ <www.jcorr.or.jp/> あるいは腐食センタ - ホ - ムペ - ジ <www.corrosion-center.jp/> をご覧ください。

もくじ	No.021 2002年2月21日
ステンレス鋼のCr欠乏と鋭敏化 1	(社)腐食防食協会腐食センタ - 〒113-0034 東京都文京区湯島1-12-5 (小安ビル6F) 電話: 03-5818-7143 Fax: 03-5818-7173 ホ - ムペ - ジ : http://www.corrosion-center.jp/
Q&A: ステンレス鋼の鋭敏化と粒界応力 腐食割れ 3	
Q&A: ステンレス鋼の水線腐食 5	
Q&A: ステンレス鋼の潤滑油による発錆 6	
Q&A: ステンレス鋼の電解研磨時の孔食 7	