

二相ステンレス鋼の優先溶解機構

青 木 聡*

1. はじめに

二相ステンレス鋼(Duplex Stainless Steel; 以下 DSS と記す)は通常フェライト(α)相のマトリックスに島状のオーステナイト(γ)相から成り、その組成と組織により、フェライト系ステンレス鋼とオーステナイト系ステンレス鋼の特性を併せ持ち、高い耐食性を有する。このことから近年、DSS は新たな工業用汎用ステンレス鋼として注目されており、SUS304鋼や SUS316鋼などでは対応することができない高塩化物環境、油井、ガス井などの厳しい腐食性環境においてその用途が拡大しつつある⁽¹⁾。しかしながら、高耐食材料である DSS といえどもすき間腐食の発生が問題となっており、その対策の確立の重要性が指摘されている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。すき間腐食は、金属の表面に構成される幾何学的すき間部で発生する局部腐食形態であり、物質移動を制限する閉塞環境が予め存在するため自由表面で発生する孔食に比べ、より腐食性の弱い環境においても容易に生起し得る。すき間腐食は一度発生するとその進展速度は概して大きく、時には応力腐食割れの起点にもなる⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。また実際の構造物においては、すき間構造は不可避なものである。したがって、機器装置および構造物の腐食防止の見地からの信頼性を高めるには、すき間腐食の発生防止、および正確な成長速度評価に基づく寿命判断が重要である。

しかしながら、DSS は環境に依存した優先溶解挙動を示すため、DSS のすき間腐食成長段階における腐食機構が解明されていない。耐すき間腐食鋼開発指針や防食設計指針の考案へ繋がる評価方法の確立のために、すき間腐食成長段階の腐食機構解明が急務である。

本稿では、すき間腐食成長段階へ至るまでの腐食部優先溶解挙動の推移、すき間内腐食環境を模擬した環境における

DSS および α , γ 各相の溶解挙動、すき間の幾何学形状および溶液抵抗を解析することで DSS のすき間腐食成長段階における優先溶解機構を解明することを目的とした研究について述べる。

2. すき間腐食の腐食部優先溶解挙動の推移

DSS のすき間腐食優先溶解機構を解明するためには、環境条件を規定できる定電位状態で生ずるすき間腐食の成長段階での腐食部の優先溶解挙動を明らかにすることが必要不可欠である。

本章では、すき間付与 DSS 試料を一定時間定電位保持することによりすき間腐食を発生、成長させ、すき間内腐食部の優先溶解挙動の推移を明らかにすることを目的とした研究について述べる。

本稿で報告する研究では、試料に熱間圧延後、溶体化処理を施した SUS329J4L の板材を用いた。すき間付与材には、ポリメチルメタアクリレート、あるいはポリカーボネイトを用い、それぞれ Ti 製のボルト、ナット、およびワッシャーを用いて試料面に押し当て締め付けることによってすき間を付与した。試験溶液には、0.6 mol/L NaCl 水溶液を用い、溶液温度は 323 ± 2 K とした。また、対極には Pt、参照電極には飽和カロメル電極(SCE)を用いた。本稿では以下、電位は全て SCE 基準で示す。試料を試験溶液に浸漬後、直ちに定電位保持した。保持電位は当該環境におけるすき間腐食発生臨界電位⁽⁹⁾より貴な電位である 0 mV とした。定電位保持開始時から終了時点までの電流値の経時変化を記録した。試験終了後、試料腐食部を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、各相のエネルギー分散型 X 線分光分析装置(EDX)による分析を行い、溶解相の同定を行った。

定電位保持すき間腐食試験において試料に流れたアノード

* 早稲田大学助教；理工学術院基幹理工学研究科機械科学・航空学科(〒169-0051 東京都新宿区西早稲田 2-8-26 各務記念材料技術研究所42-3-404)

Preferential Dissolution Mechanism on Crevice Corrosion of Duplex Stainless Steels; So Aoki(Department of Applied Mechanics and Aerospace Engineering, Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

Keywords: duplex stainless steel, preferential dissolution, crevice corrosion, IR drop, solution resistance

2012年7月12日受理

電流値の経時変化を図1⁽¹⁰⁾に示す。試験開始直後に研磨直後のやや活性な試料表面がこの環境中で不働態化していく過程を反映して電流値が減少した。試験開始後 6.0×10^2 s で電流値は上昇し始めた。すき間腐食はすき間外縁部から数百 μm 程度奥に入った箇所が発生し、腐食領域をすき間内部方向とすき間外縁部に沿う2方向に拡大しながら成長し、深さ方向への腐食の成長は見られなかった。

7.8×10^3 s 経過後の試料外観写真を図2⁽¹⁰⁾に示す。すき間内部に5箇所の腐食部が観察できた。腐食部1-1および腐食部1-2のSEM観察像をそれぞれ図3⁽¹⁰⁾および図4に示す。そして、●点および▲点の化学組成をEDXを用いて確認した。腐食部1-1および腐食部1-2におけるEDX分析結

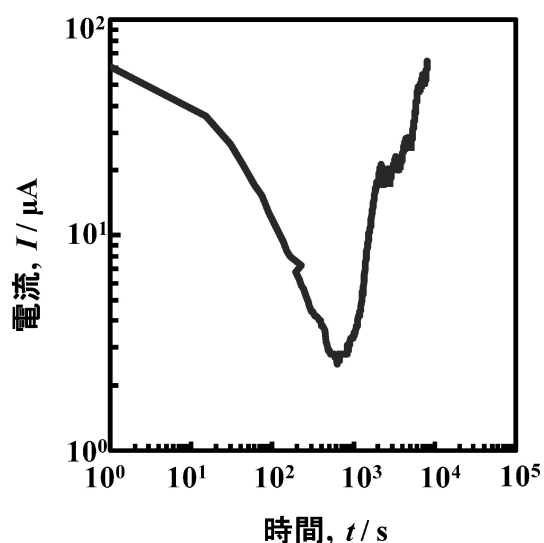


図1 定電位すき間腐食試験における試料に流れたアノード電流値の経時変化(0.6 mol/L NaCl 溶液, 323 ± 2 K)。

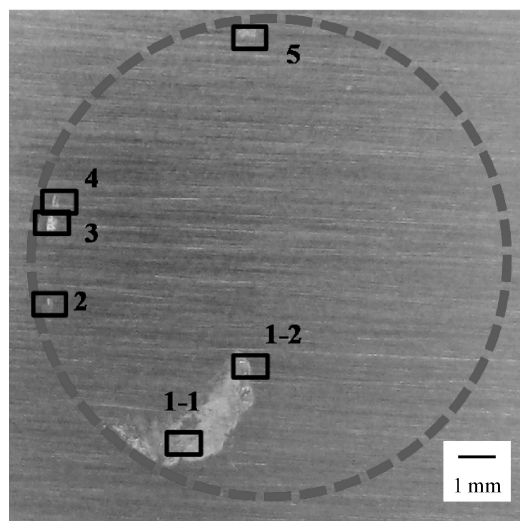


図2 定電位すき間腐食試験後の DSS 試料の顕微鏡観察写真(0.6 mol/L NaCl 溶液, 323 ± 2 K)。破線内部：すき間領域。

果を表1⁽¹⁰⁾および表2に示す。 α , γ 各相の化学組成の割合と比較し、図3および図4において島状に残存している相は γ 相であり、優先溶解している相は α 相であると判断した。図2に示した腐食部2、腐食部3、腐食部4、および腐食部5のSEM/EDX分析も同様に行った。その結果、これら全て腐食部において α 相の優先溶解を確認した。すなわち、すき間腐食発生時では α 相が優先溶解を起こすことを明らかとした。

1.2×10^4 s 経過後の試料すき間内腐食部のSEM観察像を図5に示す。図のいずれの領域もすき間内部を表しており、左側がすき間外縁方向、図の右側がすき間内部方向である。最もすき間外縁部に近い左端の領域は、どちらの相も大きく溶解していないことから、不働態を保持していた領域である。中央付近の領域では、フェライト相はほとんど溶解して

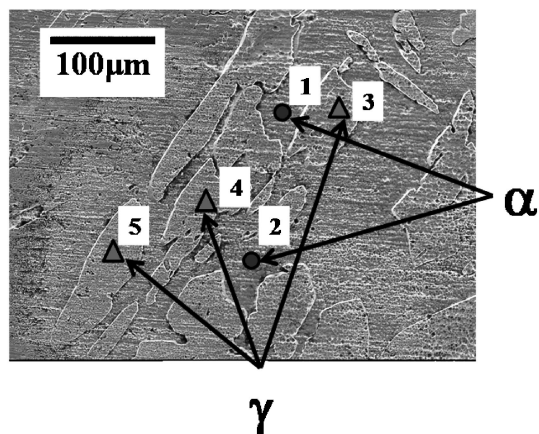


図3 定電位すき間腐食試験後のすき間内腐食部のSEM観察像(0.6 mol/L NaCl 溶液, 323 ± 2 K)(図1の箇所1-1)。●および▲：これらの点の化学成分をEDXにより分析。

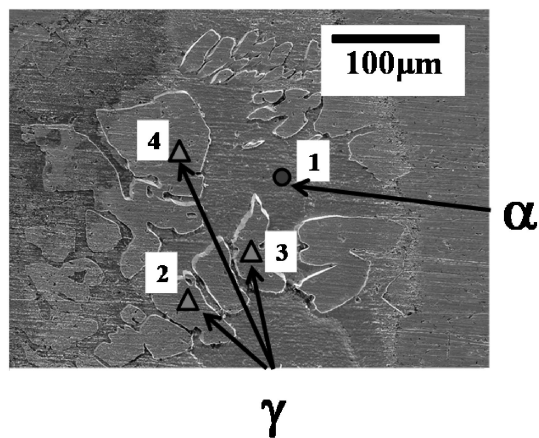


図4 定電位すき間腐食試験後のすき間内腐食部のSEM観察像(0.6 mol/L NaCl 溶液, 323 ± 2 K)(図1の箇所1-2)。●および▲：これらの点の化学成分をEDXにより分析。

表1 EDX分析による各相，各点の化学成分(図1の箇所1-1)(mass%)．

	Cr	Ni	Mo
α 相	27	5.6	3.9
●1	28	5.3	3.9
●2	28	5.2	3.8
γ 相	24	8.5	2.5
▲3	24	8.7	2.2
▲4	25	8.5	2.4
▲5	24	8.8	2.6

表2 EDX分析による各相，各点の化学成分(図1の箇所1-2)(mass%)．

	Cr	Ni	Mo
α 相	27	5.6	3.9
●1	28	4.9	3.9
γ 相	24	8.5	2.5
▲2	25	7.6	2.3
▲3	25	7.8	2.7
▲4	26	7.7	2.3

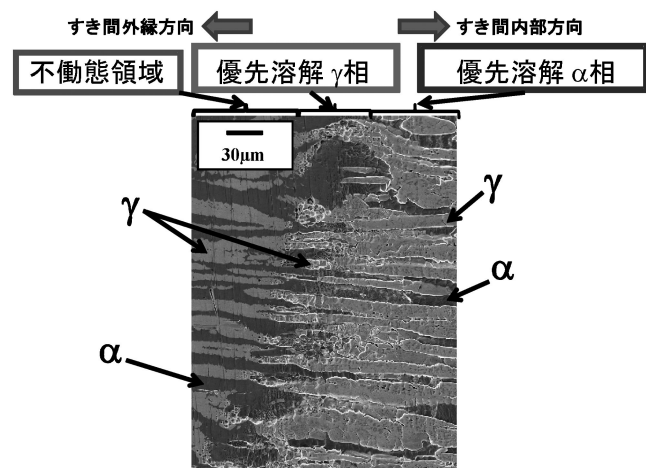


図5 定電位すき間腐食試験後のすき間内腐食部のSEM観察像(0.6 mol/L NaCl 溶液， 323 ± 2 K)．

おらず不動態を保持していたことが認められるが，オーステナイト相は溶解していたということがSEM観察像から確認できる．最もすき間内部である右端の領域については，フェライト相が優先溶解していた．

試料の円状すき間部のどの位置においても外縁部から中心部へかけて同様の溶解傾向が観察できた．また，このような溶解挙動はすき間腐食が発生した全ての保持電位において同様に再現性良く観察された．

3. すき間内模擬環境中における二相ステンレス鋼および α ， γ 各相の溶解挙動

DSSのすき間腐食定常成長時では， α 相が優先溶解する領域もあれば， γ 相が優先溶解する領域もあり，すき間内部

では優先挙動を示すことを前章で示した．DSSを構成する α 相および γ 相は，凝固時の元素分配によりそれぞれ含有する化学組成が異なる⁽¹¹⁾ので種々の腐食環境における耐食性が相により異なる^{(12)–(23)}．すなわち，DSSを構成する α 相と γ 相とで種々の環境における溶解特性，分極挙動が異なることが考えられる．

本章では，すき間内を模擬した溶液を作製し，その腐食環境におけるDSSおよび α 相， γ 相の各相が示す溶解挙動を明らかにし，溶解挙動の電位依存性および各電位における優先溶解挙動の経時変化を明らかにすることを目的とした研究について報告する．

すき間腐食が成長している過程でのすき間内溶液は，高塩化物濃度，低pH状態である．本章では，これらの液性の影響を明確にするために，4.3 mol/L NaCl水溶液を作製し，さらにHClを添加してpH 0に調整したものをすき間内の敵しい腐食環境を模擬した試験溶液とした．定電位保持溶解により一方の相を選択溶解させた後，その溶解相を樹脂被覆する方法を用い単一相試料を得た． γ 相のみが表面に露出した試料を以下 γ 相試料と称す．一方， α 相のみが表面に露出した試料を以下 α 相試料と称す．そして，SUS329J4L母材は二相試料と呼ぶ．これら試料を用いて腐食電位測定およびアノード分極曲線測定を行った．また，母材である二相試料のみに対し定電位保持溶解を 9.0×10^2 sおよび 8.6×10^4 s行い，優先溶解挙動を原子間力顕微鏡(AFM)およびSEMを用いて観察した．保持電位は動電位法における分極曲線上で，活性態領域に対応する -370 ， -300 ，および -260 mV，並びに不動態領域に対応する -200 および -150 mVとした．

腐食電位測定では， α 相試料の腐食電位は γ 相試料の腐食電位に比べ試験期間中，常に卑に位置した．そして二相試料の腐食電位の経時変化は，測定期間を通じて両相試料の間に位置した．各試料のアノード分極曲線測定結果を図6⁽²⁴⁾に示す．アノード分極曲線においても，活性態ピーク電位は α 相試料の方が卑であり，より卑な電位から電流値が減少し始めた．二相試料の分極曲線の活性態領域は α ， γ 相試料の分極曲線の間に位置した．またこれらの分極曲線を足し合わせた仮想分極曲線は，二相試料の分極曲線とよく一致した．すなわちDSSが示す腐食挙動を α 相と γ 相の溶解挙動の重ね合わせとして表現できることを明らかにした．

二相試料のアノード分極曲線において活性態領域の卑側の電位である -370 mVでは，15分間の定電位保持によって α 相の優先溶解が確認された．また，24時間まで定電位保持した後の試料表面のSEM観察像からも，優先溶解相は α 相であることを確認した．活性態のピーク電位である -300 mVでは15分間の定電位保持によって両相が溶解した様子が観察された．24時間の定電位保持試験後のSEM観察像ではわずかに γ 相が優先的に溶解しているが，両相が激しく溶解した様子を確認した．活性態領域の貴側の電位である -260 mVでは，15分間の定電位保持によって γ 相が優先溶解していることが確認できた．24時間定電位保持した後の試料表

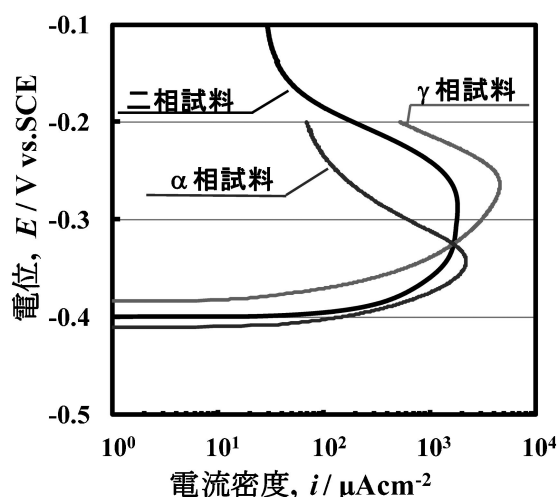


図6 α 相試料、 γ 相試料および二相試料のアノード分極曲線(4.3 mol/L NaCl 溶液, pH 0).

面のSEM観察像においても、 γ 相の優先溶解を確認出来た。-200および-150 mVでの15分間の定電位保持溶解では、表面の変化は確認できなかった。この電位は不働態領域であり、流れる電流密度の値は非常に小さいので、本試験条件では、両相間の高低差はほとんど形成されなかった。

4. すき間の幾何学形状およびすき間内溶液抵抗

すき間腐食成長時にはすき間内外にマクロセルが形成され、すき間形状に伴う大きな溶液抵抗に因るIR dropによってすき間内部に電位勾配が形成されていることが考えられる。したがってすき間形状とそれに伴う溶液抵抗を解析し、それらがすき間腐食挙動に及ぼす影響を明らかにすることが出来れば、すき間内の腐食環境の明確化さらにはDSSのすき間腐食における優先溶解機構の詳細な解明へ向けた一助となると考える。

本章では、すき間隙隙とそれに伴う溶液抵抗がすき間腐食挙動に及ぼす影響を有限要素法解析(FEM; Finite Element Method)を用いて明らかにすることを目的とした研究について報告する。

FEMには、ANSYS Ver.10を使用した。解析対象はステンレス鋼平板試料、ポリカーボネイトディスク、Tiワッシャーの3種類とした。Tiワッシャーとポリカーボネイトディスク間およびポリカーボネイトディスクと試料間に生ずるすき間隙隙量を求めた。解析条件は以下の通りとした。①試料を円板近似して軸対称問題とする。②上下対称とし上片側のみ対象とする。③M5六角ボルト・ナットは円形近似し変形は無いものとする。④ねじの公式にしたがって締付トルクから軸力を算出する $T = 0.2F \cdot d$ (d : ねじの直径 5 mm, T : 締付トルク 1.96 N・m, 軸力: F)。⑤Tiワッシャーとポリカーボネイトディスク間の摩擦およびポリカーボネイトディスクと試料との摩擦は無いものとする。ここで、Tiワッシャー半径は 6 mm から 10 mm まで 1 mm 刻みで変化さ

せその影響を明らかにした。

FEMによるすき間隙隙量解析結果、Tiワッシャー径が 6 mm から 8 mm になるにつれてすき間隙隙生成位置はすき間外縁部方向へ移動したが、Tiワッシャー径が 8 mm から 10 mm になってもすき間隙隙分布はすき間外縁部方向に移動しなかった。また、すき間隙隙量はすき間外縁部に向かうほど大きくなり、Tiワッシャー半径が 6 mm の場合のすき間外縁部における隙隙量はおよそ 7.5 μm となった。すき間外縁部における隙隙量はTiワッシャー半径が大きくなるにつれて減少し、Tiワッシャー半径が 10 mm 場合はおよそ 4 μm となった。このことから、すき間外縁部からすき間中心部に向かって溶液抵抗は増加していき、その傾向はすき間隙隙量が小さいTiワッシャー半径が大きくなるほど大きいと考えられる。溶液の電気伝導度を $1.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$ とすると、すき間中心部から 9 mm 地点、すなわちすき間外縁部から 1 mm 地点とすき間外部間との溶液抵抗はおよそ $2 \sim 4 \times 10^3 \Omega$ 程度と見積もれた。すき間内部で腐食が進行し、すき間内溶液が初期の 0.6 mol/L NaCl 溶液から金属イオンを含んだ高塩化物、低 pH のすき間内腐食溶液へ変化した場合、その電気伝導度はおよそ 5 倍程度になるので、その場合は 2 mm 地点とすき間外部との溶液抵抗がおよそ $1 \times 10^3 \Omega$ となると考えられる。したがって、すき間腐食成長段階におけるすき間内部のアノードとすき間外部のカソードの間のマクロセルは $1 \sim 10 \times 10^3 \Omega$ といった溶液抵抗による大きな IR drop を持つて成り立っていると考えられる。

5. すき間腐食成長段階における優先溶解機構

本章では、各章で得られた試験結果に基づきDSSのすき間腐食における定常成長段階の優先溶解について総合的に考察を行うとともに、その機構を提案する。

DSSのすき間腐食はすき間内で点状に生じし、すき間腐食発生時では α 相が優先溶解を起こす。さらに、成長段階へ推移していく過程で、腐食部は異なる優先溶解領域へと別れていく。

すき間腐食定常成長時には、カソード反応は広大なすき間外表面における酸素の還元反応が受け持つため、すき間内部の溶解は大きな電流値で進行する。すき間内外の物質移動はその隙隙量が数 μm 程度であるすき間形状に制限されるため、すき間内外のマクロセルは大きな溶液抵抗に因るIR dropをもって成り立つ。

したがって、すき間内外の反応に関わる溶液抵抗は、すき間の形状、特にすき間隙隙量およびすき間内溶液の電気伝導度によって定まる。すなわち $1 \sim 10 \times 10^3 \Omega$ といった大きな溶液抵抗に因るIR dropによってすき間外縁部からすき間中心部へかけて電位勾配が形成されていることになる。したがって、すき間の外縁部は電位が貴であり、すき間の中心部へ行くほど電位は卑化する。優先溶解相と電位領域の関係に対応させて考えると、すき間外縁部からすき間中心部に向かって、両相不働態保持領域、 γ 相優先溶解領域、そして α 相優

先溶解領域へと遷移するという事になり、実験的に得られた腐食部の優先溶解挙動を電気化学的に理解出来る。

6. お わ り に

本稿では二相ステンレス鋼のすき間腐食優先溶解機構を解明すべく、成長段階へ至るまでのすき間内腐食部の優先溶解挙動の推移の実態の解明、二相を構成するフェライト、オーステナイト各相の溶解特性の解明、および優先溶解挙動と電位領域の関係の解明といった研究成果に基づき二相ステンレス鋼のすき間腐食優先溶解機構モデルを提案した。この研究成果は、これまで現象論的な報告に止まっていた二相ステンレス鋼のすき間腐食や優先溶解に対し、統一の見解を与えるものであり、二相ステンレス鋼の汎用化や、今後のステンレス鋼の発展において貢献することを期待している。

本研究では、早稲田大学理工学術院酒井潤一教授にその遂行にあたって終始懇切なる御指導、御助言を頂いた。また、荏原製作所宮坂松甫博士、八鍬浩博士をはじめとした皆様方、新日鐵住金ステンレス梶村治彦博士をはじめとした皆様方には度重なる議論、討論の機会を与えて頂き、貴重で有益な大変多くの御指導、御助言を頂いた。本研究の大部分は早稲田大学各務記念材料技術研究所で行ったものであり、多くの職員の方々から御協力、御支援を受けて遂行された。関係各位に感謝の意を表する。

文 献

- (1) 日本ステンレス協会編：ステンレス鋼便覧，日刊工業新聞社，(1995)，632.
- (2) S. Valen, P. O. Gartland and U. Steinmo: Corrosion '93, No. 496 (1993).
- (3) 佐藤道生，梅崎修司：第51回材料と環境討論会講演集，(2004)，139-143.
- (4) H. Yakuwa, K. Sugiyama, M. Miyasaka, A. U. Malik, I. N. Andijani, M. Al-Hajri, K. Mitsuhashi and K. Matsui: Proc. of the Middle East Mechanical Engineering Conference, No. 134

- (2007).
- (5) 増尾 誠，小野 寛，大橋延夫：防食技術，**26**(1977)，573-581.
- (6) 辻川茂男，玉置克臣，久松敬弘：鉄と鋼，**66**(1980)，2067-2076.
- (7) 筒井光範，山田隆志：防食技術，**35**(1986)，521-523.
- (8) 中山 元，梁成 浩，明石正恒：Zairyo-to-Kankyo, **45**(1996)，298-304.
- (9) 辻川茂男，広瀬幸雄，岡山 伸，久松敬弘：防食技術，**32**(1983)，707-711.
- (10) 名田勇史，青木 聡，江橋辰哉，八鍬 浩，宮坂松甫，酒井潤一，第58回材料と環境討論会講演集，(2011)，155-158.
- (11) L. Weber and P. J. Uggowitzer: Mater. Sci. Eng. A, **242**(1998)，222-229.
- (12) 酒井潤一，本田正春，松島 巖，高岡達雄：鉄と鋼，**69**(1983)，S542.
- (13) 金子 智，栗本昭仁，新居一男，佐藤義和，竹田誠一：日本金属学会誌，**48**(1984)，534-541.
- (14) Y. H. Yau and M. A. Streicher: Corrosion, **43**(1987)，366-373.
- (15) N. Sridhar and J. Kolts: Corrosion, **43**(1987)，646-651.
- (16) J. W. Fourie and F. P. A. Robinson: Proc. of Inter. Conf. on Stainless Steels, (1991)，111-117.
- (17) I.-Hsuang Lo, Y. Fu, C.-Jian Lin and W.-Ta Tsai: Corrosion Science, **48**(2006)，696-708.
- (18) R. A. Perren, T. A. Suter, P. J. Uggowitzer, L. Weber, R. Magdowski, H. Bohni and M. O. Speidel: Corrosion Science, **43**(2001)，707-726.
- (19) R. Merello, F. J. Botana, J. Botella, M. V. Matres and M. Marcos: Corrosion Science, **45**(2003)，909-921.
- (20) E. Symiotis: Corrosion, **46**(1990)，2-12.
- (21) W.-Ta Tsai and J.-Rong Chen: Corrosion Science, **49**(2007)，3659-3668.
- (22) Z. Cvijovic and G. Radenkovic: Corrosion Science, **48**(2006)，3887-3906.
- (23) V. S. Moura L. D. Lima, J. M. Pardal, A. Y. Kina, R. R. A. Corte and S. S. M. Tavares: Materials Characterization, **59**(2008)，1127-1132.
- (24) 青木 聡，伊藤淳貴，八鍬 浩，宮坂松甫，酒井潤一：Zairyo-to-Kankyo, **60** (2011)，363-367.



青木 聡

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2009年～2012年 早稲田大学各務記念材料技術研究所 助手
 2012年3月 早稲田大学大学院基幹理工学研究科機械科学専攻博士課程修了
 2012年4月～現職
 専門分野：環境材料学，腐食防食工学，電気化学
 ◎ステンレス鋼の局部腐食解析に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★