

建築・土木科講師用補助教材

第5章

ステンレスの耐食性

ほとんどの材料は時間が経てば腐朽する

材料	木材	鉄鋼	コンクリート
			
腐朽のタイプ	菌 虫 日光＋雨	錆	割れ/ 破碎
対策	化学薬品 塗装／ニス	亜鉛メッキ 塗装	耐食性棒鋼

ほとんどの材料は時間が経てば腐朽する

材料	石	ガラス	ポリマー
			
腐朽のタイプ	摩耗 汚染による破損	割れ	紫外線の下でもろくなる
対策	通常対策なし	強化ガラス	ポリマーの品質改良

ほとんどの材料は時間が経てば腐朽する

材料	アルミニウム*	銅	ステンレス
			
腐朽のタイプ	時間が経つと孔食が発生 電解腐食	時間が経つと緑青が発生	腐朽無し
対策	電解腐食は防止可能	無	不要

* アルミもステンレスのような薄い酸素保護被膜を形成するが耐食性ははるかに劣る。

コンクリートの腐食

(腐食の問題は表面だけには限らない！)



ステンレスはコンクリート内部に強度と耐食性を付与し、構造物のメンテナンス不要の耐用年数延長に寄与する。

- 防食処理されていない普通鋼の腐食は、環境(海岸沿い／除氷)に塩素が介在するため鉄筋コンクリートの内部でも発生する。
- 腐食物(錆)は金属より容積が大きく、内部張力を発生させコンクリート外被が砕ける原因となる。
- 鉄筋コンクリートの腐食を防止する対策は不可欠である。
- コンクリート外被を厚くする、カソード防食、被膜、エポキシ塗装、また普通鋼の代わりにステンレスを使用する、等様々な対策が取られている。

ステンレス



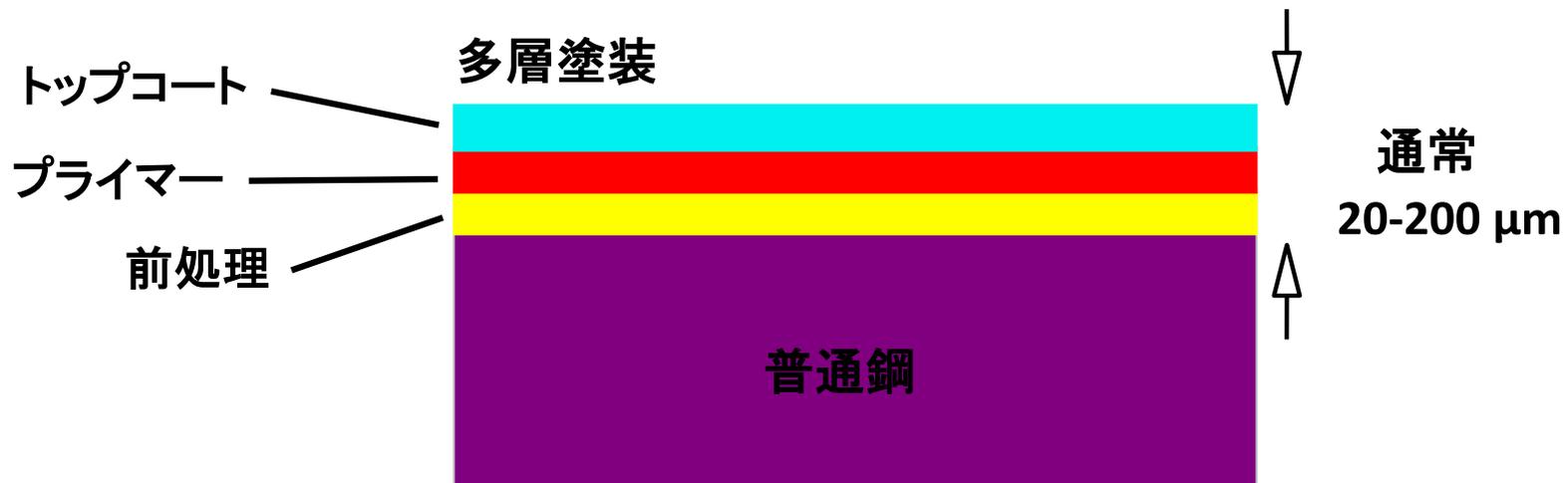
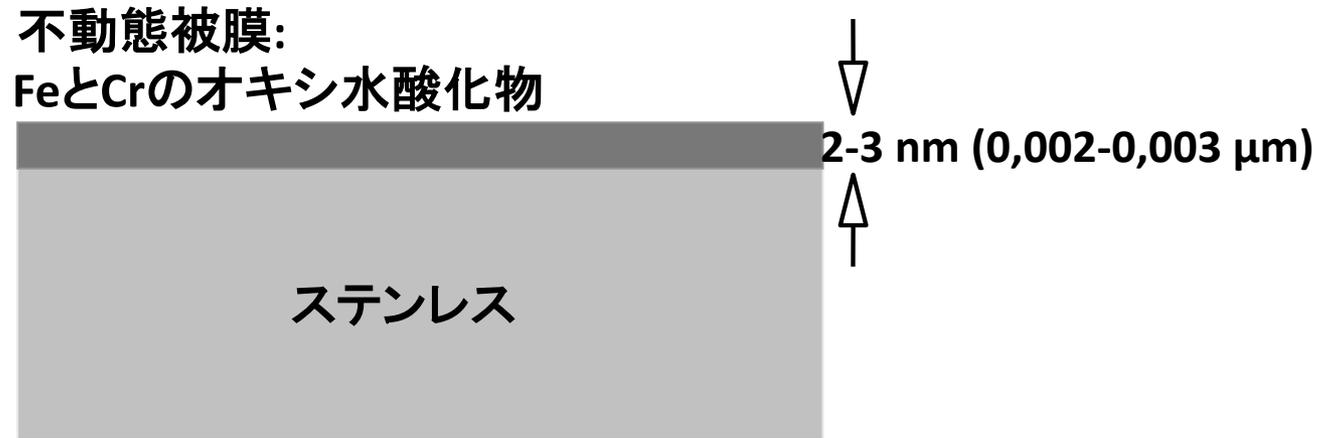
不動態被膜の自然発生がステンレスの耐食性のカギである。

不動態被膜の特性は:

- Crを多く含む酸化物
- 非常に薄い～20-30オングストローム(2-3nm)
- 非常に高い接着性
- 不活性
- 自己修復力(数分以内)



不動態層と塗装の対比

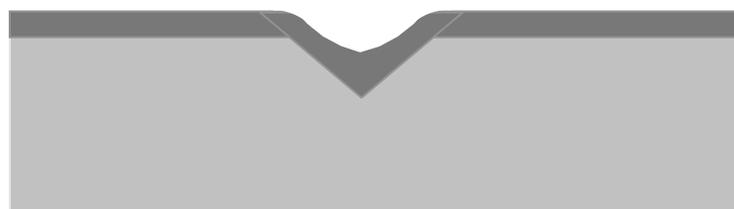


保護被層への損傷

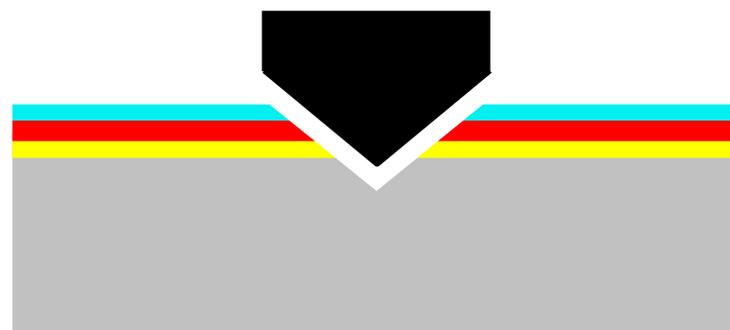
ステンレス



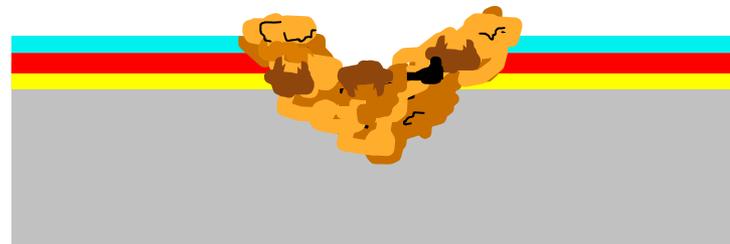
自己修復



普通鋼



腐食物



Crの大気耐食(均一腐食)効果

腐食率

mmpy

0.200

0.175

0.150

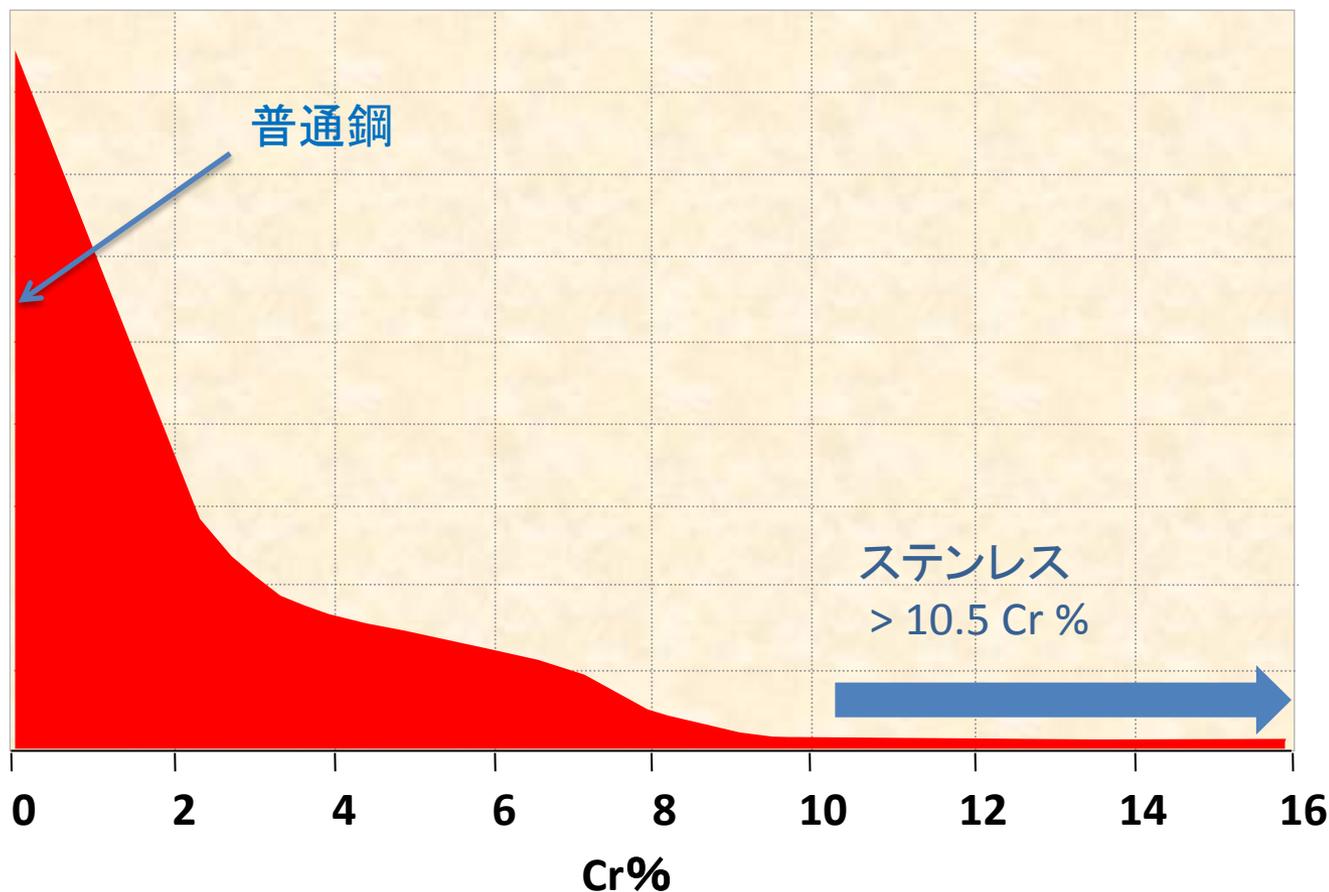
0.125

0.100

0.075

0.050

0.025

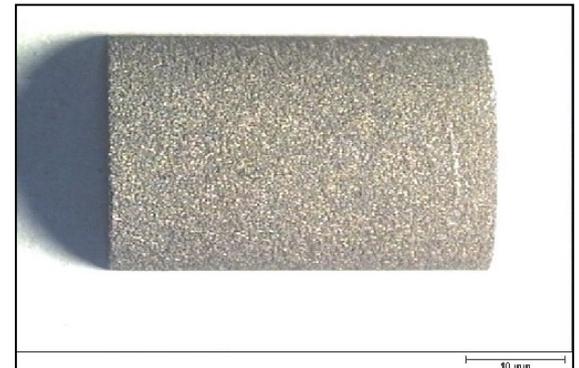


3-1 ステンレスの腐食の種類

- 均一腐食
- 孔食
- 隙間腐食
- 電解腐食
- 粒間腐食
- 応力亀裂

均一腐食とは?

- 不動態被膜が侵攻的環境により破壊されると鋼表面の全体が均一に腐食し、金属ロスは $\mu\text{m}/\text{年}$ で表示される。
- この腐食は通常保護被膜などのない普通鋼で発生する。
- この腐食は、腐食条件がそこまで侵攻的にはならないので建材に使用されるステンレスには発生しない(通常、酸への浸漬が必要となる)。



孔食とは?

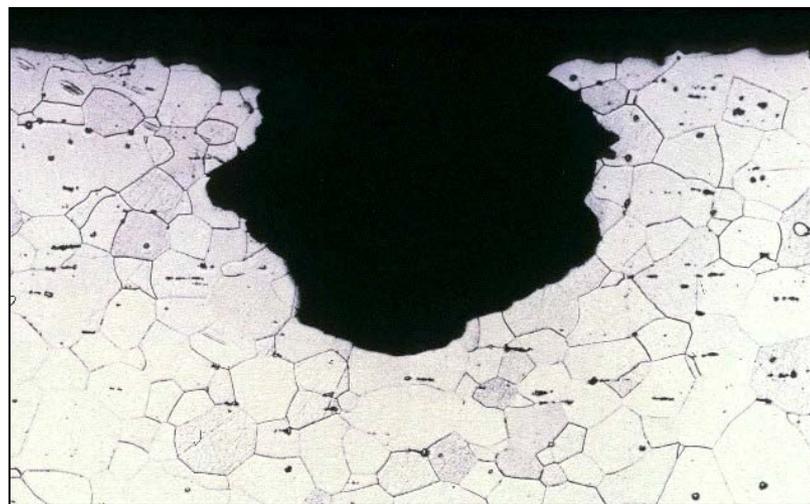
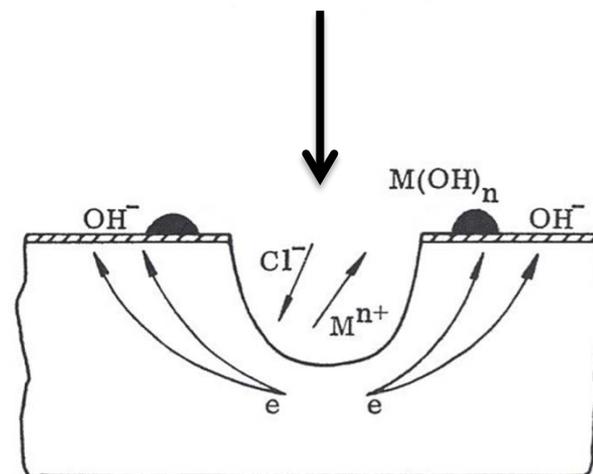
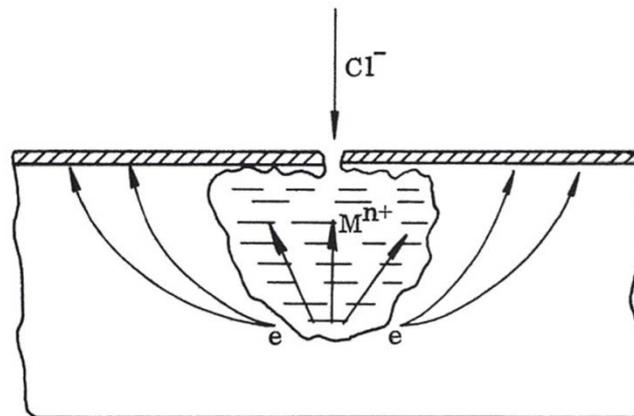
孔食またはピittingは金属に小さな孔が開くことにつながる非常に局所的な腐食である。

写真は非常に侵攻的な塩素環境で耐食性が不十分なためステンレス1.4310に発生した孔食を示している。



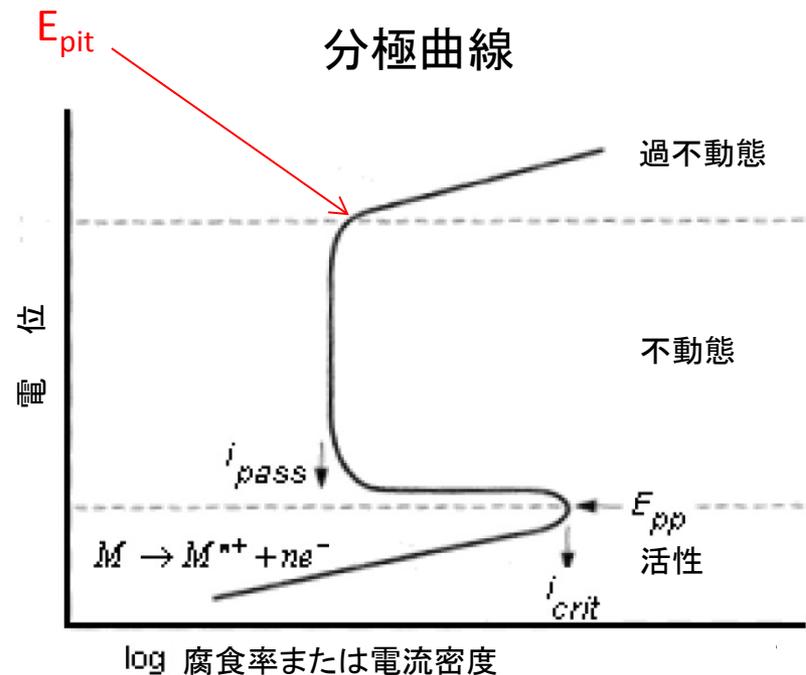
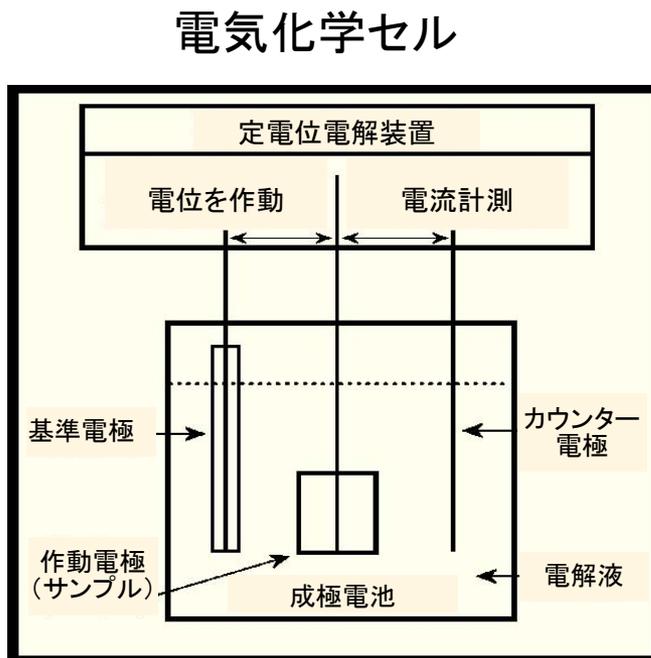
孔食のメカニズム

1. 非常に小さな表面欠陥または非金属混入から始まる
2. 孔の空洞における電気化学反応が再不動態化により防止されないため伝播していく。



孔食は電気化学セルで再現できる

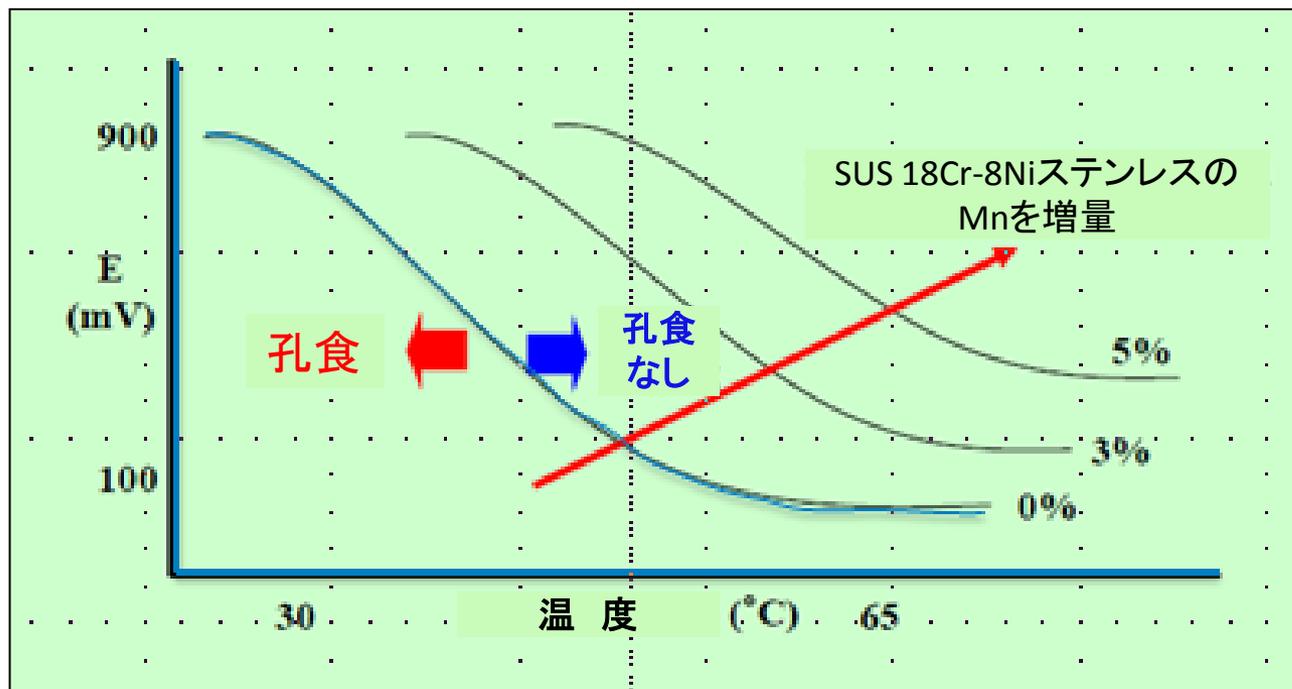
- 腐食には金属溶解—つまりa)金属表面における電気化学反応とb)腐食が進行する金属とカソード部分の電流—が関係してくる。
- このプロセスはこうした腐食過程の研究が可能な機器である電気化学セルでシミュレーションできる。



孔食に影響する主要因

(孔食電位 E_{pit} は一般的に孔食の測定基準として用いられる)

1. 温度



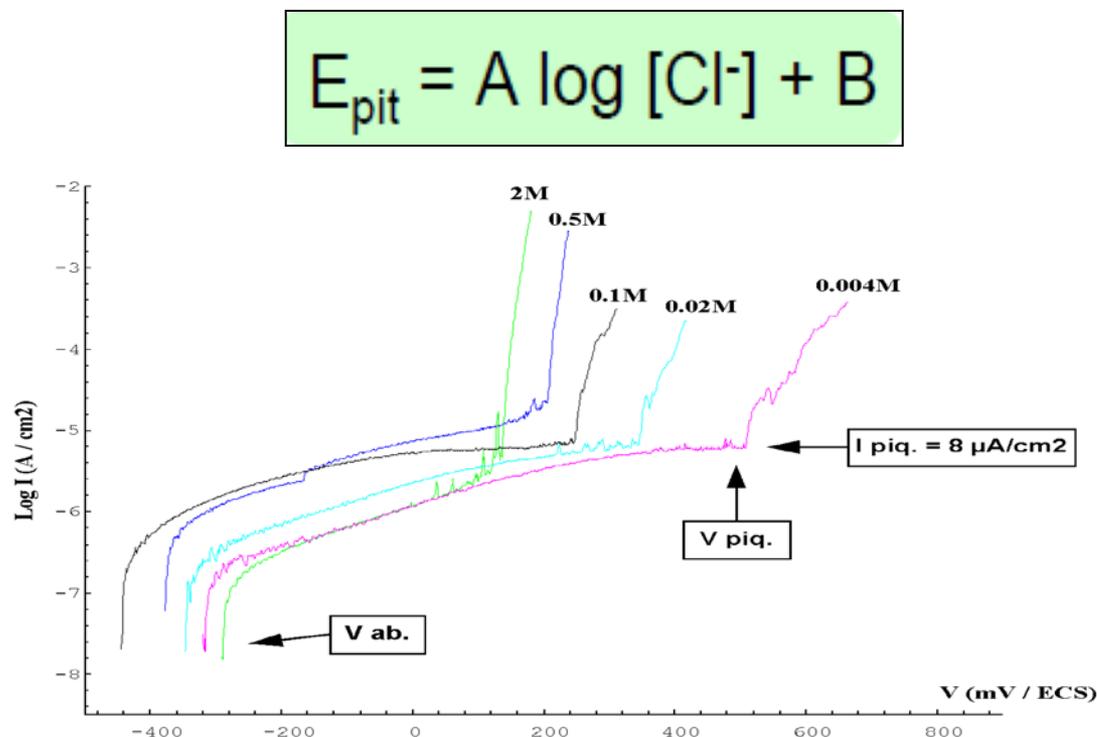
温度を上げると対孔食性が著しく低下する。

孔食に影響する主要因

(孔食電位 E_{pit} は一般的に孔食の測定基準として用いられる)

2. 塩素濃度

対孔食性が低下すると、塩素濃度が上がる。(塩素濃度ログ)

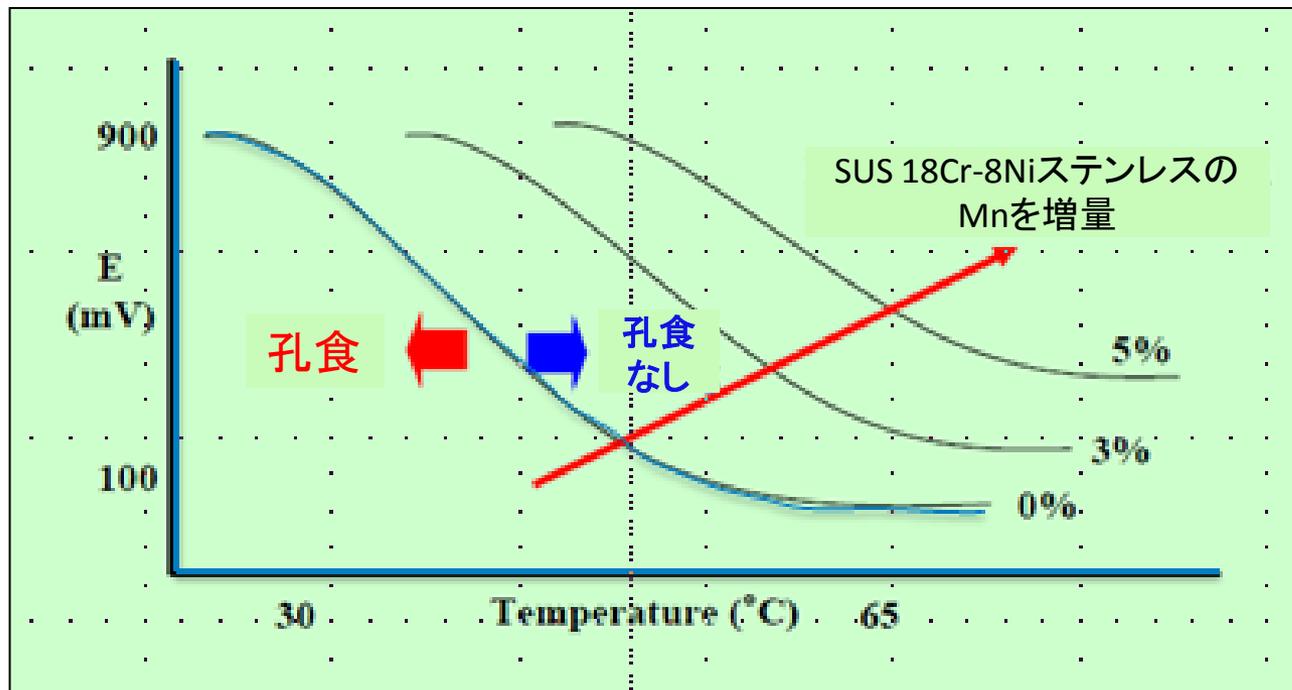


孔食に影響する主要因

(孔食電位 E_{pit} は一般的に孔食の測定基準として用いられる)

2. ステンレス分析

対孔食性はN, Mo, Crなどの合金元素の添加により著しく増加する。



合金元素の効果はPREN(孔食指数)により表示される。

孔食指数 (PREN)

- PRENを計算することでステンレス各鋼種の対孔食性の比較が可能となる。数値の高い方が対孔食性が高い。
- 勿論、PRENだけではある鋼種が特定用途に適しているか否かを判断できない。

$PREN = Cr + 3.3Mo + 16N$, where

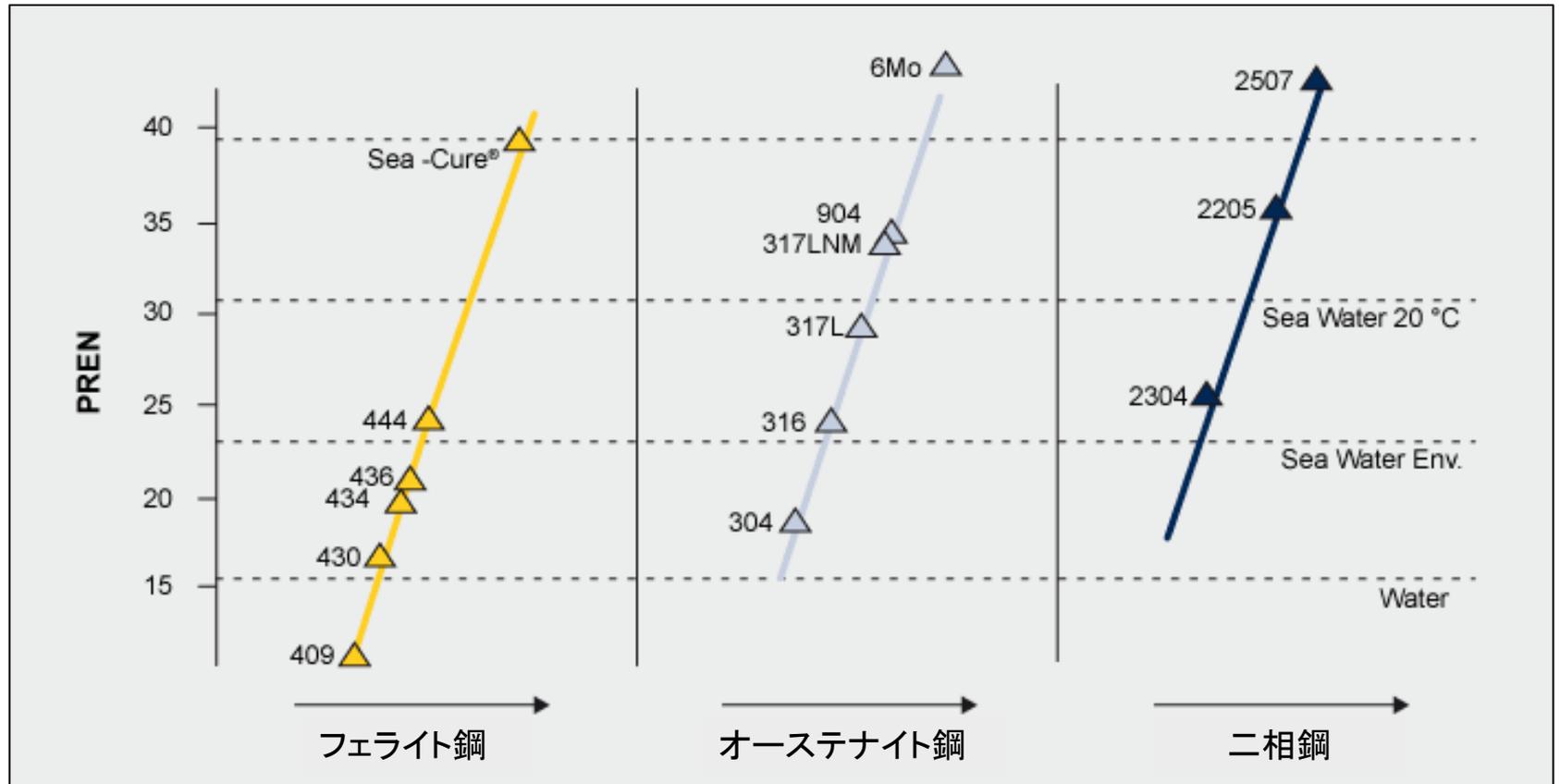
Cr = クロム含有量

Mo = モリブデン含有量

N = 窒素含有量

ステンレス鋼種	PREN
1.4003	10.5 - 12.5
1.4016	16.0 - 18.0
1.4301	17.5 - 20.8
1.4311	19.4 - 23.0
1.4401/4	23.1 - 28.5
1.4406	25.0 - 30.3
1.4439	31.6 - 38.5
1.4539	32.2 - 39.9
1.4547	42.2 - 47.6
1.4529	41.2 - 48.1
1.4362	23.1 - 29.2
1.4462	30.8 - 38.1
1.4410	➤ 40
1.4501	➤ 40

一般的鋼種のPREN

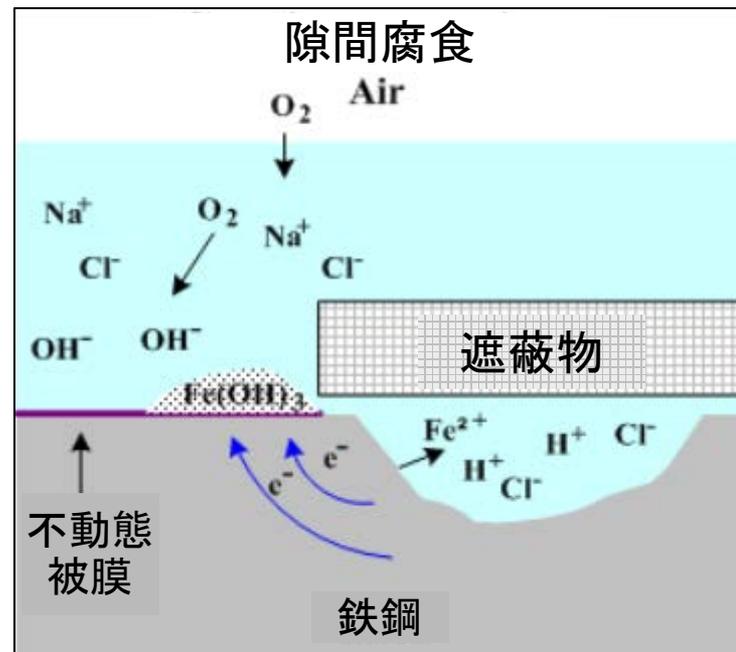


隙間腐食とは？

隙間腐食は環境からの作動流体のアクセスが限定されている閉ざされた空間で発生する腐食である。こうした空間は一般的に隙間と呼ばれている。隙間の例としてはパーツの間隔と接触部分、ガスケットやシールの下、割れ目やシームの中、沈着物が入り込んだ空間やスラッジ堆積物の下等がある。

隙間腐食のメカニズム

- 当初は空洞部と表面全体に差異はない。
- しかし空洞部に酸素が無くなると状況が変わってくる。
- そして空洞部で電気化学反応が連続発生し、塩素濃度が上昇、局部的pH(イオン指数)が減少し不動態化が発生できなくなる。
- それにより隙間部分の金属に均一腐食が起こる。

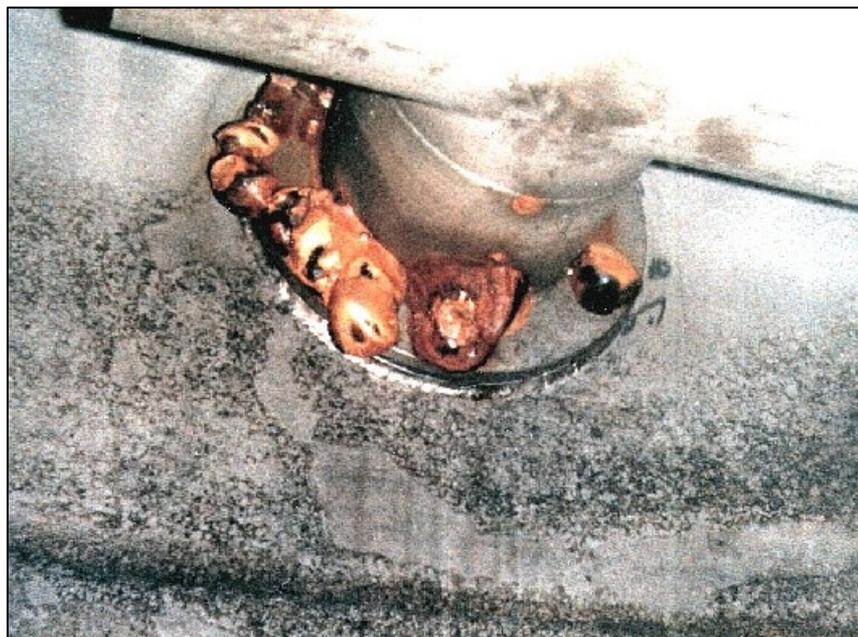


隙間腐食を防止する方法

1. デザインの最適化:
 - a) 溶接部品を使用する。
 - b) 水はけが完全になるよう容器をデザインする。
2. 清掃を徹底し沈着物を除去する(可能な限り)
3. 適切な耐食性を持つステンレスを選択する
(本章の第2部を参照)

電解腐食

(異種金属接触腐食とも呼ばれる)とは?



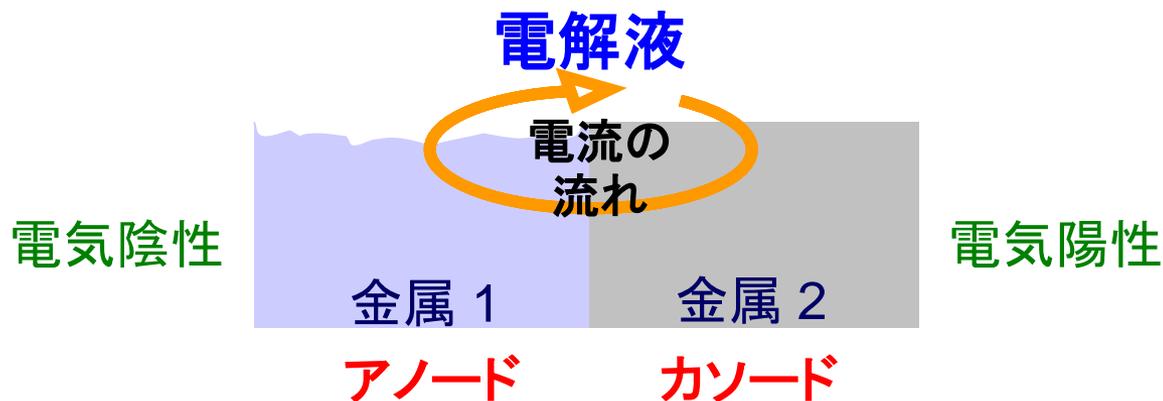
電極電位が非常に異なる2つの金属が接触した際に発生する腐食。

最も陽極性の高い金属がこの腐食に侵される。

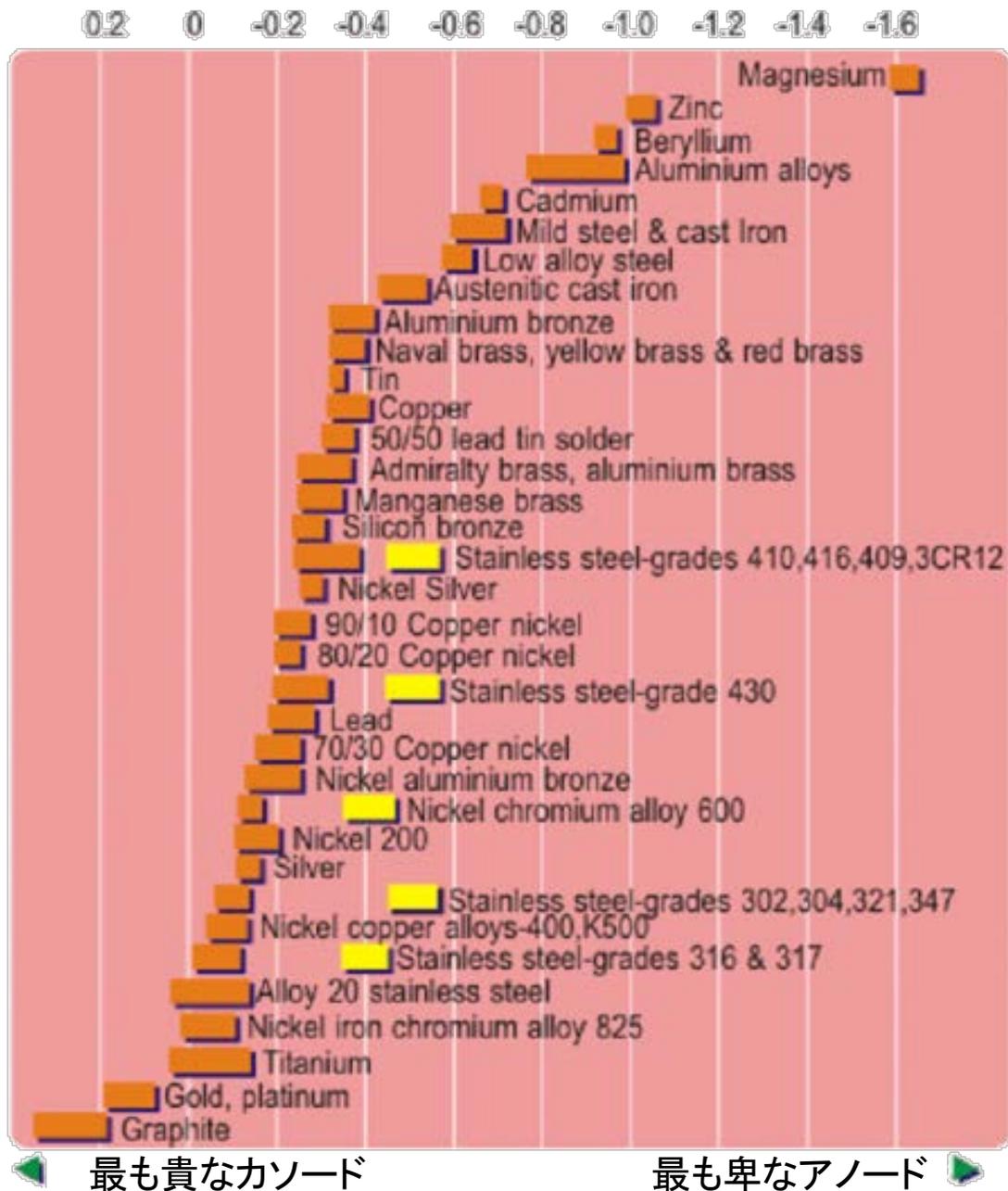
左の写真の例:ステンレスの厚板を普通鋼のボルトでステンレスの容器に取り付けると湿度(電解液)の存在によりボルトに電解腐食が発生した。

電解腐食のメカニズム

- 各金属は電解液に浸漬されると異なる電位を示す(基準電極との比較で)。
- 2つの金属が伝導性液体(湿度で十分)で連結され;
- その2つの金属が非常に異なる電極電位を持つ場合
- 電流は最も電気陰性の物質(アノード)から最も電気陽性の物質(カソード)に流れる。
- アノードの面積が小さい場合、そこで金属溶解が発生する。



流動海水中の金属の連続電解

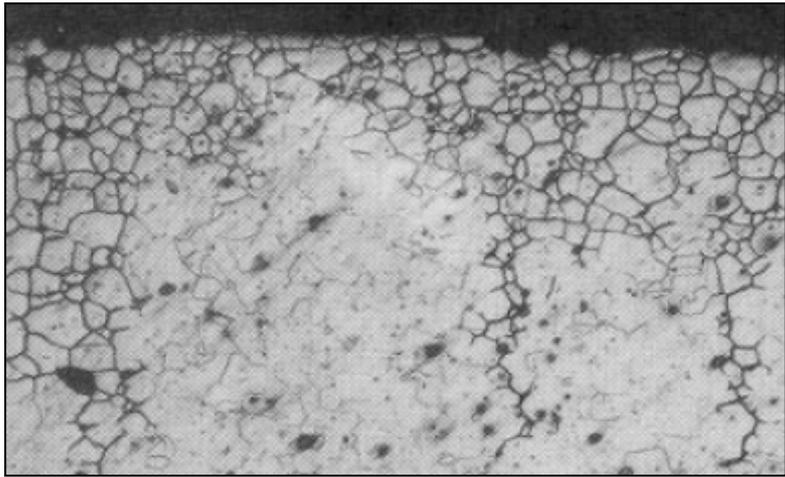


電解腐食を防止する基本的ルール

- 異なる金属が接する状況を避ける
- 2つの異なる金属が接触する場合には卑金属（アノード）の表面積を貴金属（カソード）の面積よりも大きくする。
- 例：
 - アルミ製品にステンレスの締め具を使用する（逆＝ステンレス製品にアルミ締め具使用＝は絶対避ける）
 - 同じことがステンレスと普通鋼についても言える

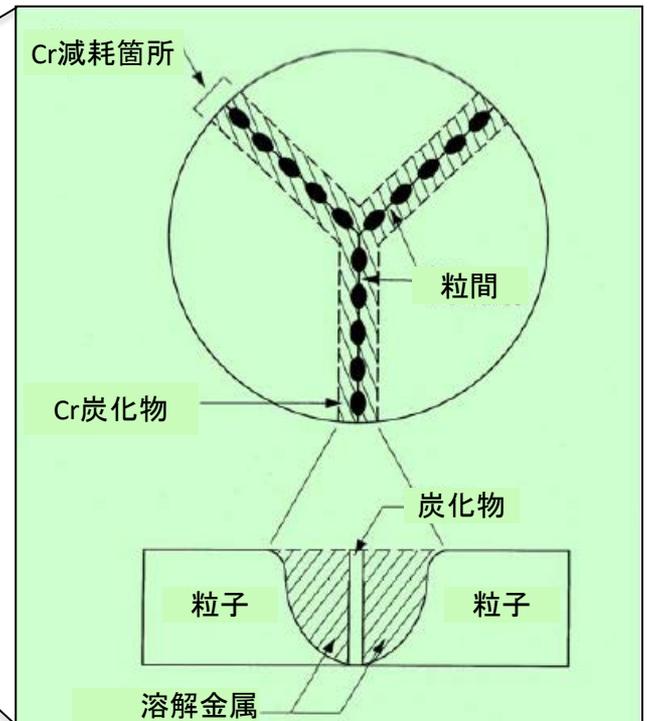
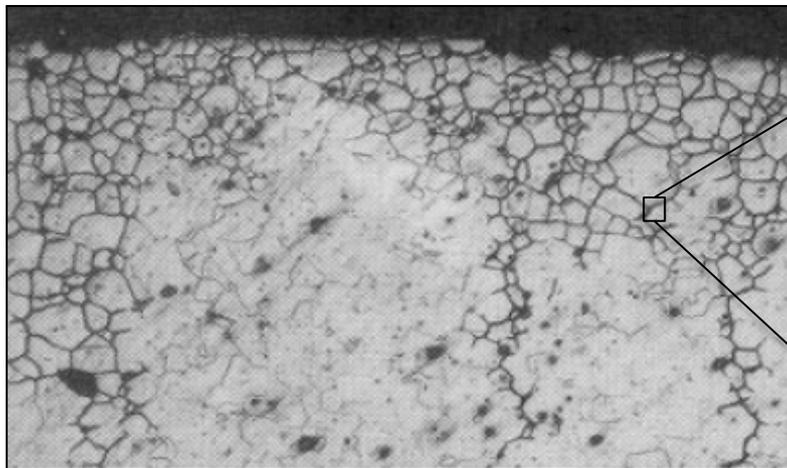
粒間腐食とは?

粒間腐食は粒間にクローム炭化物($\text{Fe, Cr}_{23}\text{C}_6$)が生成し、Cr含有量を減少させ、不動態被膜の安定性を低下させるために発生する。



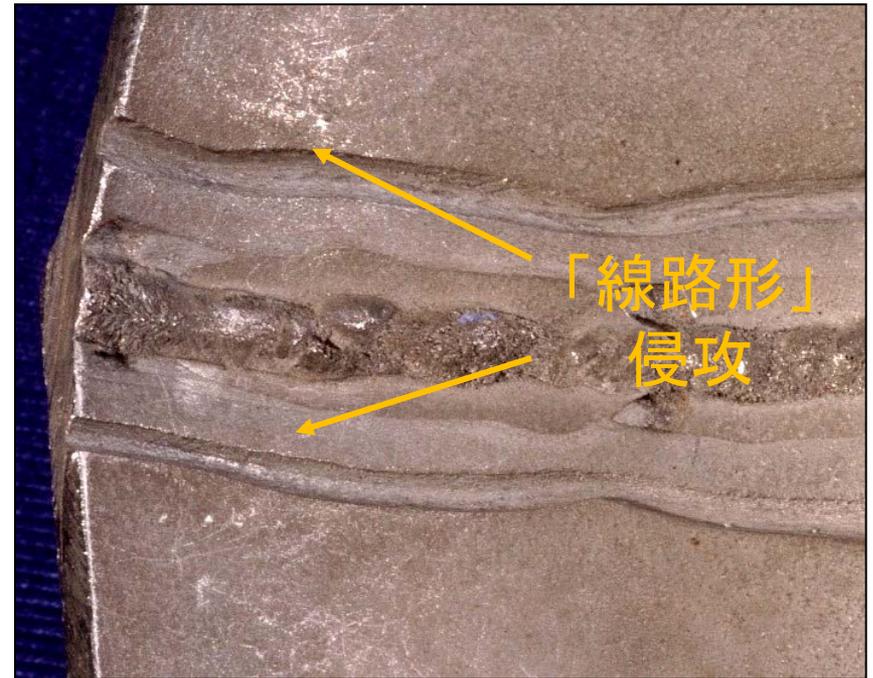
上記顕微鏡写真は研磨された後強酸でエッチングされたステンレスのサンプルを示す。網状の黒線は粒子そのものよりもはるかに耐食性が低い粒間への強力な化学薬品の侵攻と一致している。

粒間でのCr減耗の概略図



いつ粒間腐食が発生するか？

- 適切に加工されたステンレスには粒間腐食は発生しない
- 次のような場合には溶接の熱影響部（溶接ビードの両側）で粒間腐食が発生することがある
 - 炭素含有量が高く
 - 鉄がTi, Nb, Zr*などで安定化されていない場合（これらの元素は母材の中に炭素を「閉じ込め」、粒間炭化物の発生を防いでいる）



溶接部の腐朽

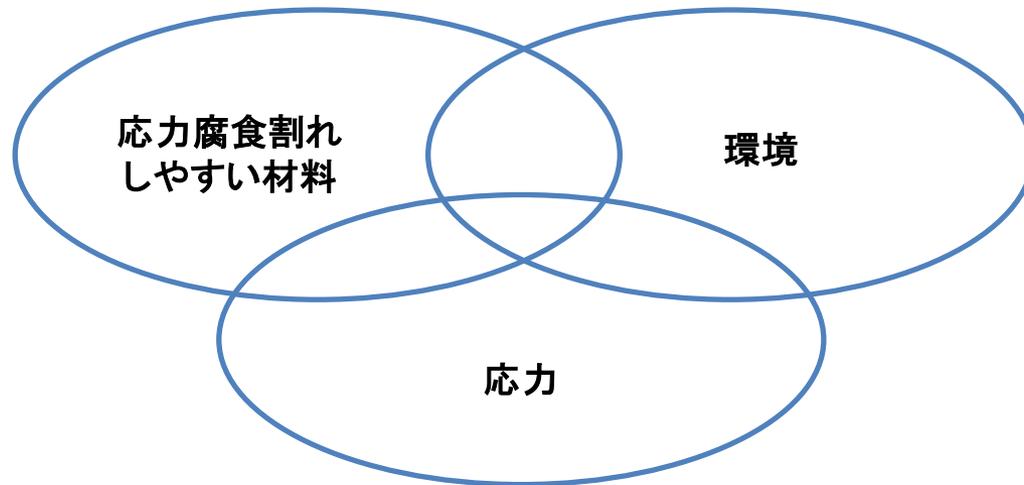
* Ti, Nb, Zrを含有する鋼種が「安定化」と認められているのはそのためである。

粒間腐食を防ぐ方法

- 低炭素鋼種（オーステナイト系では0.03%）を使用する
- フェライト系とオーステナイト系では安定化鋼種を使用する
- オーステナイト系では溶体化焼鈍を行い（1050°Cではすべての炭化物が分解する）その後焼き入れを行う（但し、これは通常実際的ではない）。

応力腐食割れ(SCC)とは？

- 変形することなく部品が突然割れたり、故障したりすること
- この腐食は次のような時に発生する場合がある
 - 部品に応力(負荷または残存応力により)が掛かる
 - 環境が侵攻的な場合 (高い塩素物濃度、50°Cを超える高温)
 - ステンレスに十分な応力腐食割れへの抵抗力がない

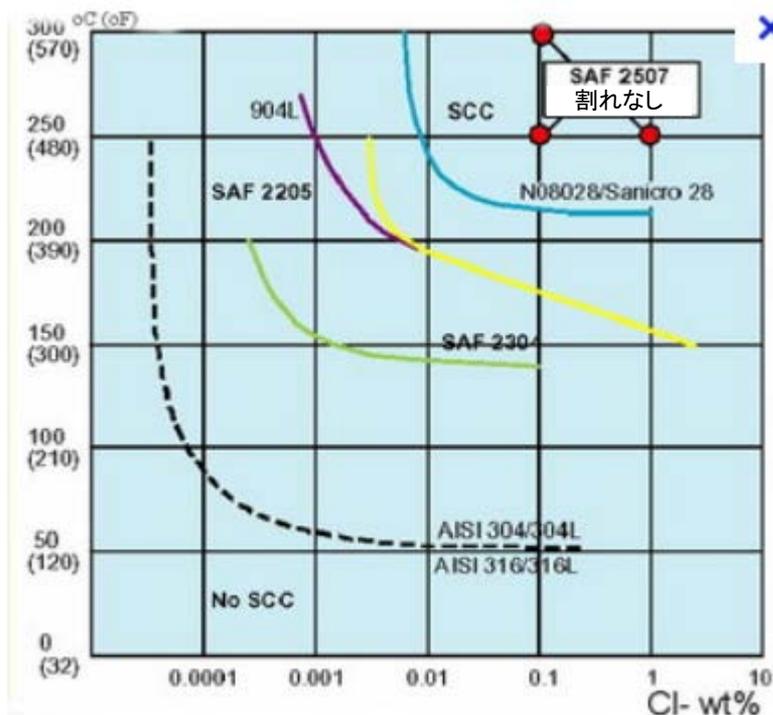


フェライト系と二相鋼(オーステナイトーフェライト)
には応力腐食割れは発生しない。

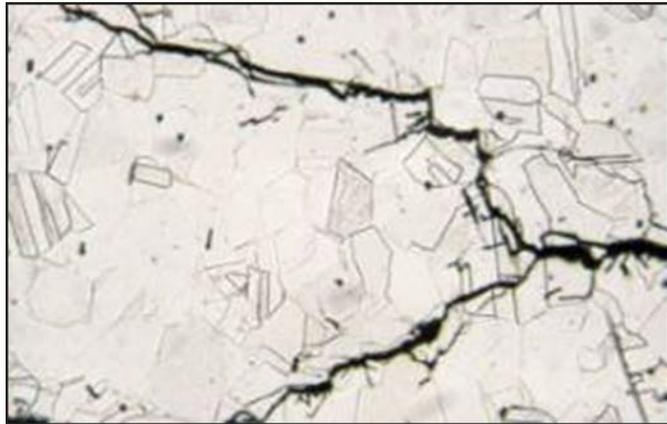
応力腐食割れ (SCC) のメカニズム

環境状態 (塩化物濃度や高温) と応力 (掛けられた / 残存 / または両方) の組み合わせが下記の事象を連続的に発生させる:

1. 孔食が発生
2. 孔食発生箇所より割れが起こる
3. 割れが粒子内または粒間を通じて拡散する
4. 故障が発生する



SCCを防ぐ2つの選択



塩化物による標準的オーステナイト・ステンレス
(1.4301または1.4401等)のSCC

+Ni
+Mo

1.4539
1.4547

+Cr

二相鋼を選択(Ni含有量が低
いため、価格がより安定して
いる)

1.4462
1.4410
1.4501

NiとMo含有量が高いオーステナイト系を選択(耐食性が高い)

3-2 適切な耐食性を持つ ステンレスの選択方法

2つの異なる用途を検討する:

1. 構造用途
2. 他の外装用途

大氣中腐食



3-2-1 構造用途

- EUROCODE1-4には構造材に適するステンレスの鋼種選択方法が記載されている。
- 同選択方法を以下のスライドに示す。

対象用途は：

- 耐力組立部材
- 野外用途
- 頻繁な海水の浸漬がない環境での使用
- pH値が4-10の間
- 化学薬品のプロセス・フローに曝されない用途

選択方法の活用

1. 環境を下記3つの部分(F1+F2+F3)で構成される耐食係数(CRF=F1+F2+F3)で評価する。
 - a) F1は塩水または除氷岩塩起因の塩化物への暴露リスクをランク付けする。
 - b) F2は二酸化硫黄への暴露リスクをランク付けする。
 - c) F3は洗浄方法または雨による洗浄への暴露をランク付けする。
2. ステンレス鋼種は耐食等級(CRC)I-Vに分類される。
3. 組み合わせ表は特定のCRFに対応するCRCの等級を示す。

組み合わせ表を以下4枚のスライドに示す。

表 A: 1. 耐食係数(CRF=F1+F2+F3) の測定

F1 塩水または除氷岩塩起因の塩化物への暴露リスク

注: M=海からの距離 S=除氷岩塩が撒かれる道路からの距離

1	内部管理された環境
0	暴露への低いリスク M > 10 km or S > 0.1 km
-3	暴露への中位のリスク 1 km < M ≤ 10 km or 0.01 km < S ≤ 0.1 km
-7	暴露への高いリスク 0.25 km < M ≤ 1 km or S ≤ 0.01 km
-10	暴露への非常に高いリスク 除氷岩塩が撒かれるトンネル、または車両により除氷岩塩が持ち込まれるトンネル
-10	暴露への非常に高いリスク M ≤ 0.25 km ドイツの北海沿岸 バルト海沿岸全域
-15	暴露への非常に高いリスク M ≤ 0.25 km ポルトガル、スペイン、フランスの大西洋沿岸、 英国の英仏海峡と英国、フランス、ベルギー、オランダ、スウェーデン南部の北海沿岸、 英国、ノルウエー、デンマークおよびアイルランドの沿岸全域 地中海沿岸

F2 二酸化硫黄への暴露リスク

注：欧州沿岸の環境下では二酸化硫黄の数値は通常低い。内陸部の環境下では同数値は低いか中位である。高位の分類は稀で特定の重工業地帯やトンネルのような固有の環境に関連している。二酸化硫黄の沈着はISO 9225に規定の方法で判定することができる。

0	暴露への低いリスク 平均沈着 <10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
-5	暴露への中位のリスク 平均沈着 10 – 90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
-10	暴露への高いリスク 平均沈着 90 – 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

F3 洗浄方法または雨による洗浄への暴露(もし $F1 + F2 = 0$ なら $F3 = 0$ となる)

0	雨による洗浄へ完全に暴露
-2	特定の洗浄方法がある
-7	雨による洗浄も特定の洗浄方法も無い

注：特定の部品につき腐食の有無を確認する定期的検査や洗浄が必要な場合には、その旨書面でユーザーに伝える。また検査、洗浄方法およびその頻度も指定する。洗浄を頻繁に行えば行うほどその恩恵は増す。頻度は最低3ヶ月に1回とする。洗浄方法を指定する場合は、単に簡単に手が届き、目に見える箇所だけではなく構造物全体に適用されるようにすること。

ステンレス鋼種の耐食等級

表A3: 各耐食等級(CRC)に分類される鋼種

耐食等級(CRC)

I	II	III	IV	V
1.4003	1.4301	1.4401	1.4439	1.4565
1.4016	1.4307	1.4404	1.4462	1.4529
1.4512	1.4311	1.4435	1.4539	1.4547
	1.4541	1.4571		1.4410
	1.4318	1.4429		1.4501
	1.4306	1.4432		1.4507
	1.4567	1.4162		
	1.4482	1.4662		
		1.4362		
		1.4062		
		1.4578		

注:

1. 耐食等級は鋼種選定方法と共に使用されるもので、構造用途にのみ適用される。
2. CRFで規定される鋼種の代わりにより高級な鋼種も使用できる。

組み合わせ表

表A2: 耐食等級(CRC)の決定	
耐食係数(CRF)	耐食等級(CRC)
$CRF = 1$	I
$0 \geq CRF > -7$	II
$-7 \geq CRF > -15$	III
$-15 \geq CRF \geq -20$	IV
$CRF < -20$	V

3-2-2 その他の用途

- 通常は特別な規定は適用されない。
- 鋼種選択は期待する性能を満たすのに適したものとする。
- これには次の方法がある。
 - 専門家に相談する。
 - 各国ステンレス協会の支援を得る。
 - 類似の環境における成功例を見つける(通常こうした例は見つかる)。

参考サイト・文献

1. An excellent course on corrosion. Please look at chapters 7 (Galvanic Corrosion), 8 (intergranular corrosion), 11 (crevice corrosion) 12 (pitting) 14 (Stress corrosion cracking) and 15 (stress corrosion cracking of stainless steels)
Original source: <http://corrosion.kaist.ac.kr> Downloads available from:
http://www.worldstainless.org/Files/issf/Education_references/Zrefs_on_corrosion.zip
2. Some basics on corrosion from NACE <http://corrosion-doctors.org/Corrosion-History/Course.htm#Scope>
3. An online course on corrosion http://www.corrosionclinic.com/corrosion_online_lectures/ME303L10.HTM#top
4. Information on electrochemical testing <http://mee-inc.com/esca.html>
5. Ugitech: private communication
6. BSSA (British Stainless Steel Association) website " Calculation of pitting resistance equivalent numbers (PREN)"
<http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=111>
7. On Pitting corrosion
https://kb.osu.edu/dspace/bitstream/handle/1811/45442/FrankelG_JournalElectrochemicalSociety_1998_v145_n6_p2186-2198.pdf?sequence=1
8. http://www.imoa.info/download_files/stainless-steel/Duplex_Stainless_Steel_3rd_Edition.pdf
9. <http://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-grade-stainless-steels/steel-grades.php>
10. http://www.imoa.info/download_files/stainless-steel/IMOA_Houska-Selecting_Stainless_Steel_for_Optimum_Performance.pdf
11. http://en.wikipedia.org/wiki/Galvanic_corrosion
12. <http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=668>
13. http://www.stainless-steel-world.net/pdf/SSW_0812_duplex.pdf
14. <http://www.outokumpu.com/en/stainless-steel/grades/duplex/Pages/default.aspx>
15. http://www.aperam.com/uploads/stainlesseurope/TechnicalPublications/Duplex_Maastricht_EN-22p-7064Ko.pdf
16. <http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=606>