

Fig. 3. The corrosion rate of various metals in condensate and stream.

食量はかなり少ない。たとえば蒸気中では S 25 C : 0.64 mm/yr, 脱酸銅 : 0.44 mm/yr, アルミニウム : 0.022 mm/yr なる侵食度を示すのに対し, Fig. 3 から凝縮水中で S 25 C : 0.34 mm/yr, 脱酸銅 : 0.05 mm/yr, アルミニウム : 0.025 mm/yr となり S 25 C で侵食度は蒸気中の約 1/2, 脱酸銅では約 1/8, アルミニウムはほとんど変化がない。凝縮水中の腐食量が蒸気中よりも少ないのは, 凝縮水中の腐食におよぼす溶存ガスやイオン濃度が Table 2 に示すようにかなり低いためであると考えられる。

河川水による腐食量は凝縮水によるそれにくらべてさらに小さい。たとえば Fig. 3 で S 25 C の侵食度は凝縮水中の 4/5, 銅合金では 1/5 に減少している。この理由は凝縮水の pH が 4.50, 河川水は 6.9 で pH 値にかなりの相違があることに起因するものと思われる。すなわち, pH-電位図³⁾ (Pourbaix Diagram) を参考にすると, 溶存酸素のない水溶液中の Cu の不動態域は pH 6.4~12.3 であり, 凝縮水のような低い pH の溶液では定性的に腐食の進行する領域に相当し, 河川水は不動態域に相当する pH である。一方 Fe の場合は不動態域が pH 8~13 付近にあるので, 凝縮水中の腐食と河川水中における腐食はいずれも腐食進行領域にあるのでこの腐食量の差異の説明を電位図に求めることはできない。しかしながら H₂S 飽和水溶液の pH と電位との関係は pH が増加すると純鉄のアノード電位が減少することが知られており⁴⁾, これに対応して pH 増加とともに侵食度も低下し pH 4.5 で約 0.2 mm/yr, pH 6.9 では約 0.1 mm/yr なる侵食度を示すことが報告されている⁵⁾。今回の凝縮水および河川水中における S 25C の腐食傾向はこの報告のそれとほぼ一致している。

4. 総 括

1) 140°~158.5°C の温度範囲で地熱蒸気温度の腐食におよぼす影響はきわめて大きく温度が 10°C 上昇する

と各種材料の侵食度はつぎのように増加する。
S 25 C : 0.038 mm/yr, 脱酸銅 : 1.9 mm/yr, Cr-Mo-V 鋼 : 0.027 mm/yr である。

2) 蒸気速度の影響については付着物などのためその傾向をつかむことができなかつた。

3) 地熱蒸気による侵食度は不純物を含まない蒸気による腐食に比べてきわめて大きいとその主原因は蒸気中の H₂S が金属と反応するためと考えられる。

4) 蒸気による侵食度にくらべ凝縮水による侵食度は一般に小さい。特に銅合金ではその差が大きいなど蒸気と凝縮水とは別個の環境として考える必要がある。

5) 河川水では凝縮水中にくらべさらに侵食度が小さい。特に銅合金の場合には 1/5 程度に減少する。

6) 河川水中では脱酸銅の侵食度が 0.01 mm/yr 程度になるので, 蒸気中や凝縮水中での腐食環境下では別として条件によつては河川水環境下での地熱発電用構造材として使用する見通しを得ることができた。

7) 河川水中の銅合金や S 25 C の侵食度が凝縮水中にくらべ小さいのは凝縮水中に H₂S や腐食性イオンが少なく, pH が高いためである。

文 献

- 1) 吉田, 金沢, 宮崎: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p.164
- 2) B. W. NEUMAIER, et al.: (Richfield Oil Corp.). Corrosion Techn, 3, No. 11, 357 (1956)
- 3) M. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution (1966), [Pergamon Press].
- 4) Scott P. EWING: Corrosion, 11 (1955) Nov., p. 497
- 5) J. B. SARDISCO and R. E. PITTS: Corrosion, 21 (1965) Nov., p. 350

(165) 表面あらしの影響

(ステンレス鋼の孔食に関する研究—IV)

防衛庁, 技術研究所 安達 豊
Effect of Surface Roughness

(Study on pitting corrosion of stainless steel—IV)

Yutaka ADACHI

1. 緒 言

海水によるステンレス鋼の腐食は局部腐食ないし孔食によつて特徴づけられる。ステンレス鋼に種々の添加元素を加え孔食感受性を減少させることができることは多くの研究者により報告されている。LA OUE³⁾によると流速の大きなほど孔食の発生は少なく, 筆者⁴⁾が前報で報告したように不動態化処理も孔食感受性を減少させる傾向を示す。しかし表面仕上の影響については報告が非常に少ない。

BINDER⁵⁾ は海洋有機物が付着したり, 沈澱物が堆積

Table 1. Chemical composition of specimens (%).

Steel	Code	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS 28 stainless steel	L	0.03	0.83	1.71	0.025	0.009	10.60	18.38	—
SUS 33 stainless steel	SM	0.02	0.65	1.34	0.028	0.010	14.98	17.12	2.32

する程度に流動している海中では平滑な仕上よりむしろ荒い酸洗面とか、サンドブラスト面の方が好ましい場合が多く、きれいな仕上面には少数の点食しか発生しないかわりに食孔の深さが大きくなる傾向が認められ、海水がより速く流動している場合にはきれいな面ほど孔食が発生しにくいと述べている。

本研究においては、4種の表面仕上面をもつ 18-8 ステンレス鋼および 18-8Mo ステンレス鋼を用いて、孔食感受性と表面粗さとの関係をポテンショスタットを用いて検討した結果について報告する。

2. 供試材

実験に用いたステンレス鋼は市販の SUS 28 および SUS 33 ステンレス鋼でその化学成分を Table 1 に示した。

3. 実験方法

3 mm 厚の板材より 30 mm × 30 mm 角の試験片を削り出し、表面グラインダー (粒度 34 番)、エメリー紙 04 番研磨、バフ研磨 (酸化クロム) および電解研磨の 4 種類の表面仕上をそれぞれ行なった。

電解研磨はエメリー紙 04 番まで研磨したのち、過塩素酸-無水醋酸中で 5 min 行なった。なお電解条件は 34 Volt, 5Amp であった。

それぞれの表面仕上を行なったものの表面粗さを NF 粗度計にて測定した。表面粗さ測定後試験面をアルコール、ペンジンにて消浄、脱脂乾燥後ポテンショスタットを用いて定電位電解を行なって表面粗さと孔食感受性との関係を求めた。

実験に使用した電解槽は Fig. 1 に示したごとく、試料の試験面約 4cm² を残してビニールペンキで塗装し陽極とし、これと向合せに 5cm 距てて 5cm 角の白金網電極をおき陰極とした。陽極曲線を求めるために 0.1 M H₂SO₄ 水溶液および 0.1 M H₂SO₄+0.2 M NaCl 水溶液を用い、試験前 15 min 水素ガスを導入し、水素ガスで飽和し、30°±1°C で分極を行なった。電位は自然電極電位より 50mV/min の速度で手動により移動させた。

それぞれの表面仕上を行なった試料を 0.1 M H₂SO₄ 水溶液中で -0.1V~0.4V の電位で 40 min 不動態化処理を行なったのち、0.2 M NaCl になるように NaCl 水溶液を添加し、電流値の時間的変化を追跡した。90 min 後試験片の表面に発生した食孔を万能投影機にて 10 倍に拡大し、食孔面積の割合を求めて孔食度とした。

4. 実験結果および考察

4.1 試料の表面粗さ

それぞれの表面仕上を行なった試料の表面粗さを NF 粗度計にて測定した結果を Table 2 に示した。

4.2 0.1 M H₂SO₄ 水溶液および 0.1 M H₂SO₄+0.2 M NaCl 水溶液中における分極挙動

それぞれの表面仕上を行なった試料の 0.1 M H₂SO₄

Table 2. Roughness of specimens (NF).

Steel	Surface finish			
	Grinder	No. 04 emery	Buff	Electro-polishing
SUS 28 stainless	67	49	16	17
SUS 33 stainless	66	50	16	18

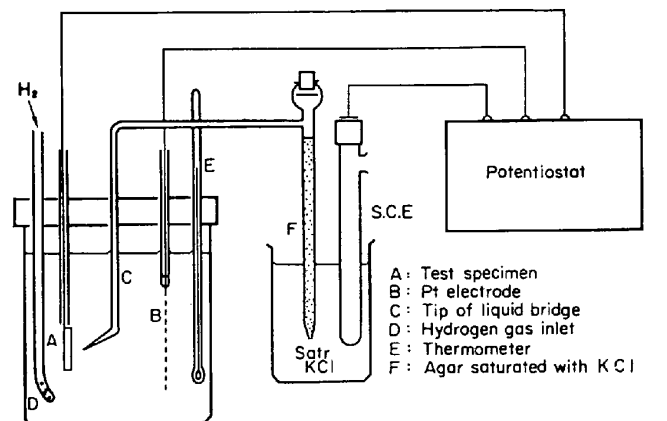


Fig. 1. Electrolytic cell.

水溶液および 0.1 M H₂SO₄ 水溶液+0.2 M NaCl 水溶液中における分極挙動のうち代表的なものとして Fig. 2 にグラインダー研磨仕上, Fig. 3 にバフ研磨仕上したものを示した。

Fig. 2 に示したように、グラインダー研磨仕上を行なった SUS 28 ステンレス鋼は -0.3V で活性の極大電流を示し、それ以上の電位で不動態化し、+0.8V をこえると過不動態域に入る。SUS 33 ステンレス鋼も同様に -0.2V で最大電流を示し、(SUS 28 に比べ小さい値を示す)+0.8V 以上で過不動態域に入るとは SUS 28 ステンレス鋼と同様であった。

0.1 M H₂SO₄ 水溶液に 0.2 M NaCl 水溶液を添加した場合 SUS 28 ステンレス鋼の場合は -0.1V で電流の最小値を示したのち電位とともに電流を急激に増し、試料に孔食の発生が認められた。SUS 33 ステンレス鋼では +0.1V 電流の最小値を示したのち電位とともに急激に電流を増加し、孔食の発生が認められた。

Fig. 3 に示したようにバフ研磨仕上した試料はグラインダー研磨仕上の場合と異なり、0.1 M H₂SO₄ 水溶液中では活性溶解を示さず自然電極電位より電位を上げると不動態化電流が流れ不動態化し、+0.8V 以上で過不動態域に入る。

0.2 M NaCl 水溶液を添加した場合は SUS 28 ステンレス鋼ではグラインダ仕上と同様に -0.1V で電流の最小値を示し、電位の上昇とともに電流は急激に上昇して孔食発生が認められたが、SUS 33 ステンレス鋼で

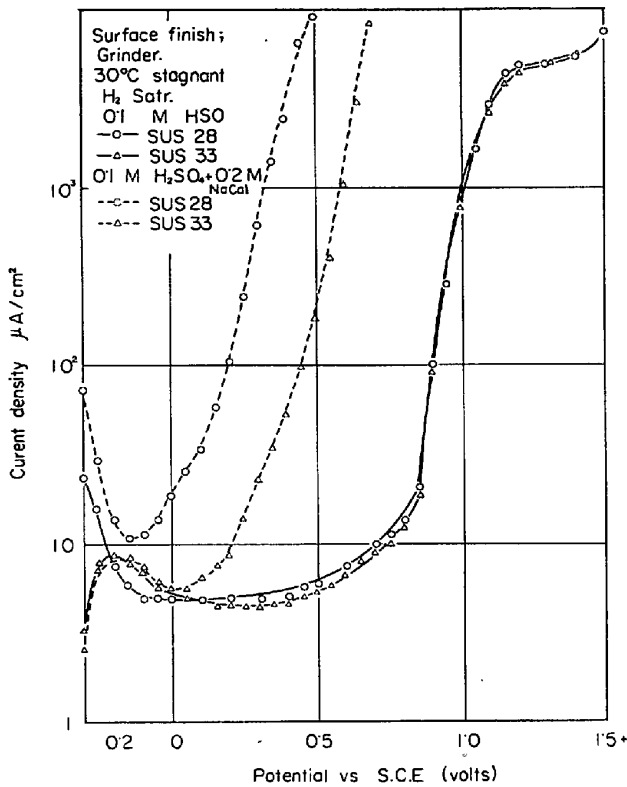


Fig. 2. Potentiostatic anodic polarization curves of SUS 28 and SUS 33 stainless steels in 0.1M H₂SO₄ and 0.1M H₂SO₄+0.2M NaCl.

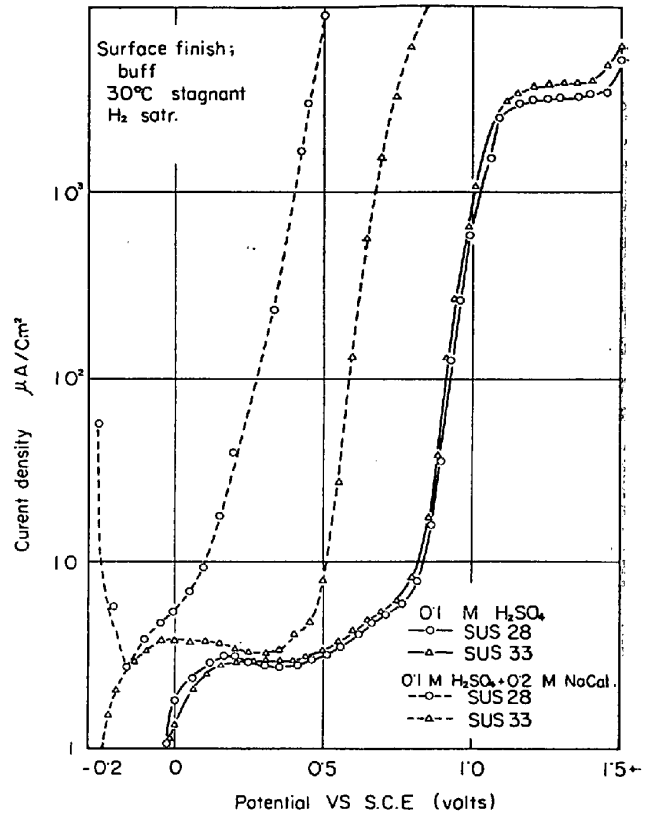


Fig. 3. Potentiostatic anodic polarization curves of SUS 28 and SUS 33 stainless steels in 0.1M H₂SO₄ and 0.1M H₂SO₄+0.2M NaCl.

Table 3. Effect of set potential on pit initiation.

For SUS 28 stainless steel

Surface finish	Set potential (SCE)			
	-0.1	0	+0.1	+0.2
Grinder	Non	<u>C</u> P	<u>C</u> P	<u>C</u> P
No. 04 emery	Non	<u>C</u> P	<u>C</u> P	<u>C</u> P
Buff	Non	<u>C</u> P	<u>C</u> P	—
Electro-polishing	Non	Non	<u>C</u> P	<u>C</u> P

For SUS 33 stainless steel

Surface finish	Set potential (SCE)					
	-0.1	0	+0.1	+0.2	+0.3	+0.4
Grinder	Non	Non	<u>C</u> P	<u>C</u> P	—	<u>C</u> P
No. 04 emery	Non	Non	<u>C</u> P	<u>C</u> P	—	<u>C</u> P
Buff	Non	Non	Non	Non	<u>C</u> P	<u>C</u> P
Electro-polishing	Non	Non	Non	Non	<u>C</u> P	<u>C</u> P

C : Strong crevice corrosion

P : Strong pitting corrosion

C : Crevice corrosion P : Pitting corrosion

はグラインダー研磨仕上の場合よりより貴な電位 +0.3 Vで電流の最小値を示した。すなわち表面仕上の度が進むほど孔食感受性は減少する傾向を示すが、Mo を含

まない SUS 28 ステンレス鋼においてはこの傾向が顕著でない。しかし孔食感受性は減少する傾向すなわち発生孔食数も仕上を行なえば少なくなる傾向を示すが、大きな孔食が認められた。

4.3 それぞれの電位で Cl⁻ イオンを添加した場合

それぞれの表面仕上を行なった場合の分極曲線より求めた孔食発生電位付近の電位で 0.1M H₂SO₄ 水溶液中 40 min 間不動態化処理を行ない 0.2M NaCl になるように Cl⁻ イオンを添加したのちの電流の時間変化を Fig. 4 に示した。

Fig. 4 にグラインダー仕上の場合を示したように SUS 28 ステンレス鋼においては -0.1V では電流はほとんど流れないが、0 V では時間とともに電流増加が認められた。

SUS 33 ステンレス鋼の場合も同様に 0 V では変化しないが、+0.1V で電流は時間とともに増加した。保持電位が貴になると、電流の増加は急激になり孔食の発生も著しかった。SUS 28 ステンレス鋼においては 0.2V で 20 min 後には非常に大きな電流が流れるのに対して、SUS 33 ステンレス鋼では 0.4V で同様な傾向を示した。

表面粗さが小さくなると電流の時間変化は小さくなり表面粗さが小さいほど孔食感受性が減少する傾向を示した。それぞれの電位に保持した場合の孔食発生状況を Table 3 に示した。

Table 3 に示したように絶縁のために塗布したビニール

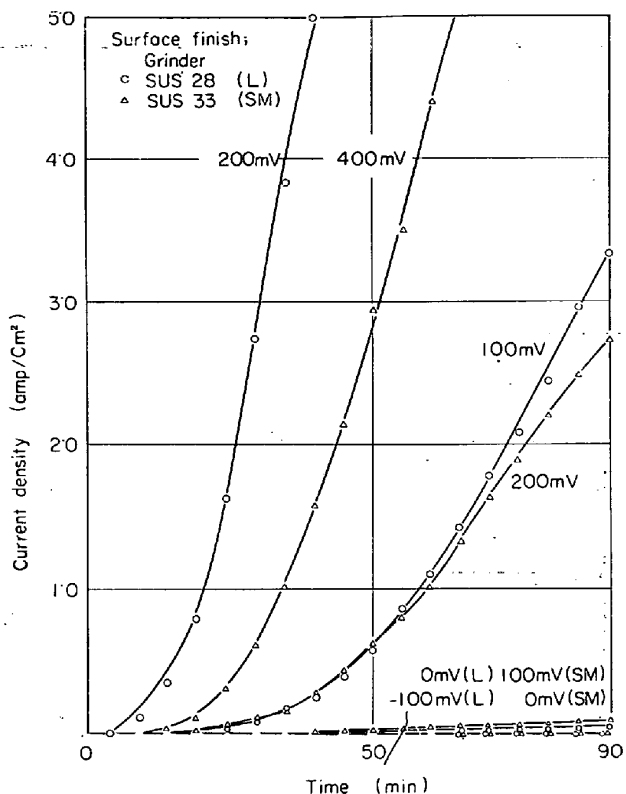


Fig. 4. Variation of anodic dissolution current of stainless steels with time at each constant potentials after adding 0.2 NaCl to the electrolyte.

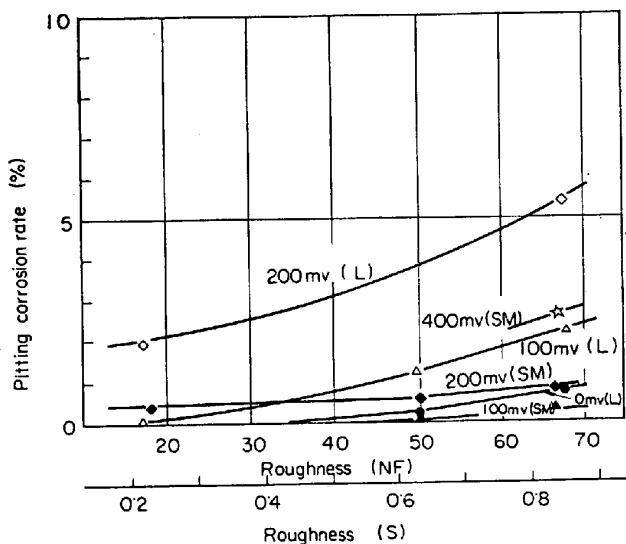


Fig. 5. Effect of roughness on pitting corrosion rate at each constant potentials.

ペンキとステンレスとの境界線に沿って隙間腐食を生じ、これが孔食発生を促進させている。この傾向は表面粗さの大なるものほど隙間を生じやすいため、表面の平滑なものはほとんど内部に孔食の発生が認められるのに対して、これらは境界線に沿って孔食を発生する。

4.4 表面粗さと孔食度

前述のごとく表面粗さの大きなほど孔食感受性は大となり孔食度も著しい。

それぞれの電位に保持した場合の NF 粗さと孔食度の関係を Fig. 5 に示した。

NF 粗度 50 以上、すなわち No. 04 エメリー紙研磨より粗い表面仕上をもつ試験片は孔食感受性が著しく、この傾向は Mo を含まない SUS 28 ステンレス鋼において顕著であった。Fig. 5 に示したように、表面粗さと孔食度の関係は電位が貴になると孔食度も増加するが、表面粗さに対する孔食度の増加の割合は電位に無関係に同様であった。

5. 結 言

表面粗さと孔食感受性について検討した結果つぎの結論を得た。

- 1) 0.1M H₂SO₄ 水溶液中における分極挙動は表面粗さが小さくなるにつれて活性溶解を示さず不動態化域に入り、不動態電流も小さくなる傾向を示した。
- 2) 0.2M NaCl を含む 0.1M H₂SO₄ 水溶液中では SUS 28 ステンレス鋼では表面粗さにより孔食発生電位は変化しないが、Mo を含む SUS 33 ステンレス鋼においては表面粗さが小さくなるほど孔食発生電位は貴の方向に移度し、孔食感受性を減少する傾向を示した。
- 3) 隙間腐食は孔食の発生を促進する。表面粗さの大きなものは隙間腐食を生じやすい。

文 献

- 1) M. A. STREICHER: J. Electrochemical Soc., 103 (1956) 7, p. 375
- 2) N. D. TOMASHOV: Corrosion, 20 (1964) May, p. 166
- 3) F. L. LAQUE: Corrosion Handbook, (1948), p. 413
- 4) 安達: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 663
- 5) W. O. BINDER: Metals Hand book (A. S. M), (1948), p. 557

(170) ボイラ用高張力鋼管 HCS の特性について

住友金属工業, 中央技術研究所
工博○三好 栄次・行俊 照夫
〃 鋼管製造所
小島 浩・川野 和夫

Characteristics of High Strength Boiler Tube (HCS)

Dr. Eiji MIYOSHI, Teruo YUKITOSHI
Hiroshi KOZIMA and Kazuo KAWANO

1. 結 言

ボイラが高温高圧化するに伴ない、厚肉寸法の鋼管が用いられるようになる。溶接、曲げ加工等の加工性の点からも、鋼管製造技術上の観点からもまた経済的な面からも高温強度の高いボイラ用鋼管の要望が高い。最近高温強度の高い炭素鋼によるボイラ用鋼管 HCS を開発し、実用化し得る段階にいたつたのでその結果を発表する。本報告は HCS のボイラ用材料の材質としての観点から