

(討18)

各種ステンレス鋼の耐海水性

住友金属工業(株)中央技研 小若正倫 ○長野博夫

I 緒言

海洋開発の進展とともに耐海水金属材料の需要は近年ますます増加の傾向にある。この状勢に呼応して耐海水性ステンレス鋼の開発研究も盛んで、いくつかのステンレス鋼が海水用として実用化されているが、耐孔食・隙間腐食性に関しては未だ十分と言え難いと思われる。

ステンレス鋼の海水使用に当り遭遇する腐食事故の大部分は隙間腐食である。従って耐海水性ステンレス鋼を開発する目的で、隙間腐食試験法、各種ステンレス鋼の耐隙間腐食性におよぼす合金元素の影響およびステンレス鋼の隙間腐食機構について若干の検討を行なった。

II 実験方法

1. 供試材

供試材の化学成分を Table 1 に示す。304 から 30Cr-2Mo までの鋼は隙間腐食試験法および隙間腐食機構の検討のために用いた材料であり、また A, B, C グループの鋼はオーステナイト系、二相系および高クロム系ステンレス鋼の耐隙間腐食性に及ぼす合金元素の効果を調べる目的で溶製した。これらの鋼は 304, 316 の市販鋼を除き他はすべて実験炉で溶製し、熱間鍛圧、冷間圧延、溶体化処理を施した後必要な試験片を加工した。試験片の表面仕上げはエメリー研磨紙 # 3 2 0 である。

2. 実験方法

(1) 海水浸漬実地試験

100×60×3(%)の試験片の上部に取付用の穴を2ヶあけベークライトのブッシュとワッシャを用いて海水中の固定枠に保持し1ヶ年および2ヶ年暴露した。

(2) 孔食試験

塩化第二鉄溶液浸漬試験： $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50g/l +
 $\frac{1}{20}\text{NHCl}$, 35°C, 48hr

孔食電位の測定： $3\%\text{NaCl} + \frac{1}{20}\text{M Na}_2\text{SO}_4$, pH 5, 35°C
通気

(3) 隙間腐食試験

実験室的迅速試験：試験片は30×20×3(%)と30×12×3(%)の板の中央に4φ(%)の穴をあけテフロン製のボルト・ナットで重ね合せた。試験液は3%NaCl + 1/20M Na₂SO₄ + 活性炭(試験液に対する活性炭の混合割合は4/5)。

隙間腐食発生電位および電流の測定：アノードセル(3%NaCl + 1/20M Na₂SO₄ + 活性炭, pH 5, 通気)とカソードセル(3%NaCl + 1/20M Na₂SO₄, pH 5, 脱気)の間における隙間腐食発生の電位および電流をpHメータおよび無抵抗電流計で測定。

隙間を有する試料のアノード分極曲線の測定：20φ×3(%)の電極の両面に10φ(%)のテフロン

Table 1. Chemical composition of steels (%)

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	その他
304	0.08	0.47	1.40	9.80	18.40			
316	0.06	0.58	1.57	18.63	16.80	2.18		
20Cr-18Ni-0.8Ti	0.047	0.58	1.60	18.10	19.88			Ti 0.26
20Cr-30Ni-2Mo-8Cu-0.8Nb	0.066	0.51	1.59	80.16	20.14	2.00		Nb 0.29 Cu 2.96
26Cr-6Ni-2Mo-N	0.027	0.42	0.99	5.71	25.80	1.88	0.14	
30Cr-2Mo	0.010	0.44	0.46		29.87	1.85		
A 1	0.018	0.55	1.55	18.54	18.96	8.08		Ti 0.11
2	0.011	0.54	1.60	18.90	19.80	1.95		Ti 0.60 W 1.90
3	0.016	0.57	1.51	24.99	24.98	1.99		
4	0.018	0.48	1.54	24.08	24.86	2.00		Ti 0.48
B 1	0.022	0.51	0.95	5.48	25.44	2.05		
2	0.024	0.52	0.95	5.44	25.41	2.05		Ti 0.58
3	0.020	0.40	1.00	5.89	26.02	2.11	0.15	
4	0.024	0.45	0.92	5.58	26.59	2.11	0.32	
5	0.041	0.49	0.95	5.67	25.52	2.08	0.18	Ti 0.18
6	0.028	0.47	1.01	5.66	26.64	2.07	0.15	Nb 0.20
C 1*	0.005	0.18	0.02		29.27	1.95		
2	0.028	0.82	0.29		29.89	2.09		
3	0.026	0.88	0.32		30.10	2.08		Ti 0.35
4	0.024	0.87	0.28		29.81	2.05		Nb 0.48
5	0.020	0.88	0.35		29.69	2.18		Al 0.38

* C 1のみ真空溶解, 他は大気溶解

板を接触させた隙間腐食試験片につき 3%NaCl + 1/20M Na₂SO₄ 中でアノード分極曲線を測定。

Ⅲ 実験結果と考察

Fig.1は海水浸漬実地試験結果を示す。いずれの鋼にも試験片とベークライトのブッシュおよびワッシャとの接触部や貝類の付着個所に程度の差はあるが隙間腐食が発生した。これらの鋼種の中では20Cr-30Ni-2Mo-3Cu-0.3Nbの腐食量が比較的小さく、逆に耐孔食が優れるといわれる二相ステンレス鋼 26Cr-6Ni-2Mo-Nの腐食量が意外に大きくなっている。

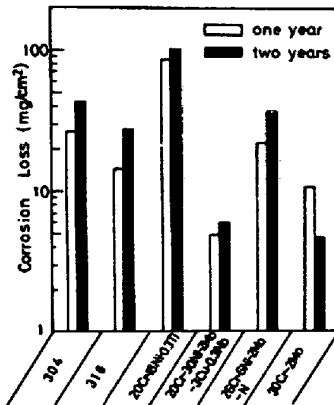


Fig.1 Immersion test results in sea water

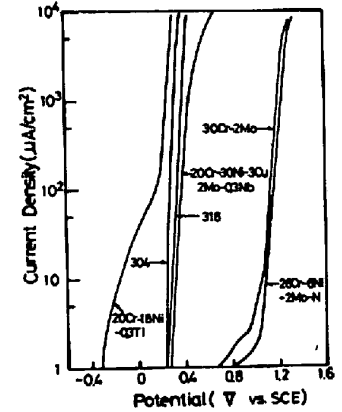


Fig.2 Anodic polarization curves for stainless steels in aerated 3%NaCl + 1/20M Na₂SO₄ at 35°C

Fig.2は各鋼種の 3%NaCl + 1/20M Na₂SO₄ (pH 5, 35°C) 中におけるアノード分極曲線を示す。

30Cr-2Moおよび 26Cr-6Ni-2Mo-Nの孔食電位は他のステンレス鋼と比較して非常に貴な電位にあるが、このような孔食電位で示される耐孔食性と Fig.1における実地海水浸漬試験結果とは相関性が良好とはいえない。同様なことが塩化第二鉄溶液浸漬試験結果と実地試験結果との関係においても見受けられる。

ステンレス鋼の海水実地試験による隙間腐食を実験室的に再現させるために、隙間腐食試験片を用いて種々の環境中で腐食試験を行なった。

Table 2に示すように、3%NaCl + 1/20M Na₂SO₄の試験液に O₂を吹込むだけでは20日間の試験期間において、耐食性の劣る 14Cr-19Ni-3Mo-0.1Tiには隙間腐食が起るが 316には起らない。試験液に活性炭を混入させると 14Cr-19Ni-3Mo-0.1Tiはもちろん 316もかなりの隙間腐食を受ける。活性炭は試験片の隙間外の表面に堆積し、それ自身が酸素還元反応に関係してその反応量を増すために隙間腐食を促進する役割をもつと思われる。

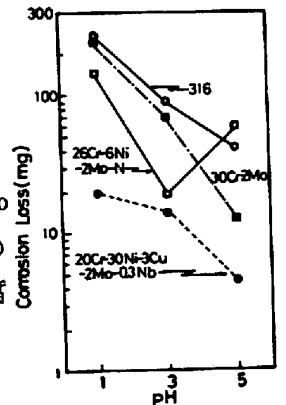


Fig.3 Effect of pH on the crevice corrosion of stainless steels in the test solution at 35°C

Table 2 Effect of test environments on crevice corrosion(20 days)

Steel	Soln. A*		Soln. A		Soln. B**		Soln. B	
	Ar		O ₂		Air-open		O ₂	
	Weight loss(%)	Crevice corr.	Weight loss(%)	Crevice corr.	Weight loss(%)	Crevice corr.	Weight loss(%)	Crevice corr.
316	1.3	○	1.0	○	1.6	○	4.2	××
14Cr-19Ni-3Mo-0.1Ti	—	—	8.3	×	23.5	××	157.3	×××

* Soln. A : 3%NaCl + 1/20M Na₂SO₄, pH 5, 60°C

** Soln. B : 3%NaCl + 1/20M Na₂SO₄ + activated carbon, pH 5, 60°C

Fig.3は 3%NaCl + 1/20M Na₂SO₄ + 活性炭(空気吹込)からなる試験液の pH と隙間を有する試料に生ずる隙間腐食量との関係を示す。傾向としては pH の低い程隙間腐食量が多い。鋼種間の耐食性もかなり明瞭に現われている。

Fig.4は上記試験溶液における隙間腐食試験結果と実地海水浸漬試験結果との相関性を示す。両者の間にはかなり良好な相関性が見出される。

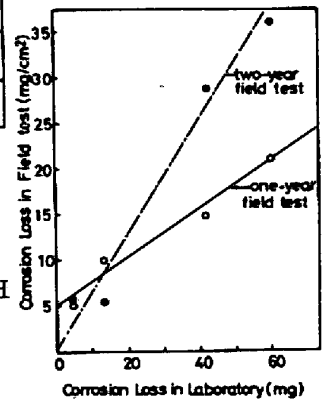


Fig.4 Correlation between laboratory and field corrosion test result

3%NaCl+1/20M Na₂SO₄+活性炭溶液に空気を吹込んで行う隙間腐食試験は実地海水浸漬試験とかなり良く対応するということが確認されたので、この試験法を用いてステンレス鋼の耐隙間腐食性に及ぼす二、三の合金元素の影響を検討した。試験温度は80°Cでかなりきびしい試験条件であるが、Fig. 5に示すようにオーステナイト系ステンレス鋼では316に比較して25Cr-25Ni-2Mo系の方が耐食性はかなり優れている。25Cr-5Ni-2Mo系の二相ステンレス鋼ではNあるいはN+少量のNbの添加が有効で、また30Cr-2Mo系はAl添加の鋼の耐食性が他の鋼にくらべ向上している。以上のことよりステンレス鋼の種類にかかわらず耐隙間腐食性を十分高めるためにはCr量が少くとも25%以上が必要のようで、また添加元素の影響も大きいことが確認されたので、現在はさらにこの試験法を用いてステンレス鋼の海水中における耐隙間腐食性に及ぼす合金元素の影響を広く検討中である。

実験室的迅速隙間腐食試験法における活性炭の役割は隙間腐食試験片の隙間外で起る酸素の還元速度を増すことにより隙間腐食を加速すると説明したが、それを確認するために隙間腐食過程を電気化学的に調べた。

Fig. 6は隙間外(カソード)と隙間内(アノード)を想定してつくった酸素濃淡電池である。アノードセルはArで脱気された3%NaCl+1/20M Na₂SO₄(pH3, RT)カソードセルは通気あるいは静止状態の3%NaCl+1/20M Na₂SO₄+活性炭(pH5, RT)から成る。カソード電極は一枚の試験片(Single specimen)をテフロンホルダーで固定し、アノード電極は一枚

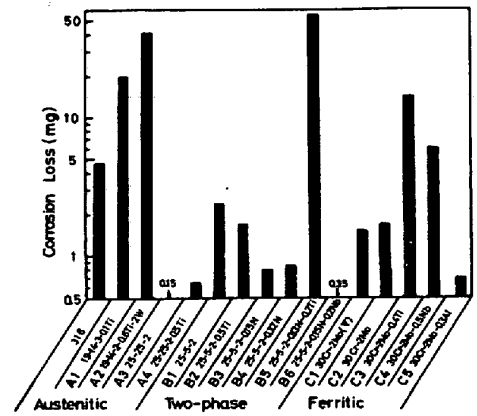


Fig 5 Effect of alloying elements on the crevice corrosion of various stainless steels in the test solution at 80°C

の試験片かあるいは図示するように試験片の両端をテフロンで接触させた試験片(Crevice specimen)を用い両極間に流れる電流および電位変化を無抵抗電流計(Z.R.A.)および電位差計(V)で測定した。

Fig. 7は酸素濃淡電池におけるアノード電極の電位および隙間腐食電流の経時変化を示す。説明文中のA, B, Cはアノード電極の状態およびカソードセル中の空気搅拌の有無を示す。アノード電極とカソード電極の短絡初期においては、カソード電極の電位が活性炭の作用によりアノード電極の電位より約300mV貴なため、この電位差が駆動力となり両極間には電流が流れる。しかし、時間の経過とともにアノード電極の電位はカソード電極の電位近傍までアノード分極されるためにその電位差は微小または0になる。その後この時期を過ぎて一定時間経過後、アノード電極の電位は急に卑な電位方向に変化し、また両極間に流れる電流値は電位変化に対応して急増する。すなわち、この時点において不動態膜が一部破壊されたため隙間腐食が発生したと思われ、条件A, B, Cではその発生時

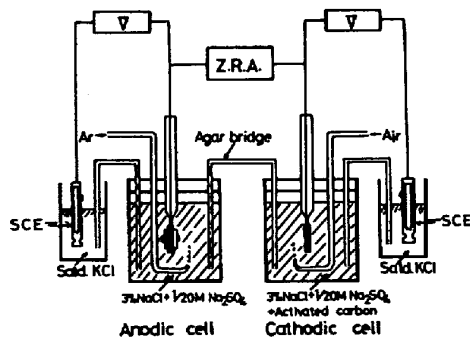


Fig. 6 Apparatus for investigation of the electrochemical behavior of steels in crevices

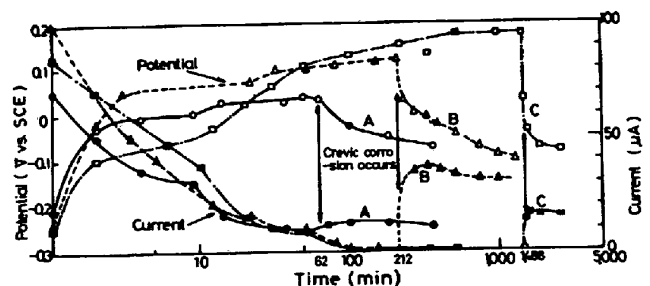


Fig. 7 Corrosion potential and current changes for 316 steel with time

A: Crevice specimen, Air bubbled
 B: Single specimen, Air bubbled
 C: Single specimen, stagnant

間は短絡後各々 62, 212, 1,488 分である。このようにアノード電極の隙間条件、カソードセルの通気攪拌状態の違いにより、隙間腐食の発生時間、発生電位、電流値の大きさが左右される。Fig.7で示される条件下では 316 鋼の隙間腐食発生電位は約 0~200 mV (vs, SCE) である。

Fig.8およびFig.9はテフロンで隙間を形成させた 316 および 26Cr-6Ni-2Mo-N のアルゴン脱気した 3%NaCl+1/20M Na₂SO₄ 中のアノード分極曲線である。最初 20mV/mm の速度で腐食電位より貴電位方向に分極させ、分極電流密度が $5.3 \times 10^3 \mu A/cm^2$ に達したとき電位方向を逆向きにして再不働態化するまで分極させ鋼のアノード分極挙動と pH との関係調べた。Fig.2で示される隙間を有しない試料よりも、隙間を有する試料の方が明らかに電流値の立上り電位は卑である。316 ではその立上り電位が 0 mV 位であり、Fig.7の自然の隙間腐食発生電位と対応がつくように思われる。26Cr-6Ni-2Mo-N の分極曲線は pH の影響を著しく受け、隙間腐食発生後卑電位方向に分極させた電流値も 316 よりかなり大きいのが特徴である。このことより 26Cr-6Ni-2Mo-N の隙間腐食の発生には溶液 pH の影響が特に大きく、またいったん隙間腐食が発生してしまうとその成長速度の大きいことを示している。

Fig.10 は隙間腐食機構を電気化学的に説明したものである。E_p は隙間腐食の発生電位、E₁ および E₂ は活性炭の無い場合と有る場合の腐食電位を意味する。活性炭は隙間外の酸素還元電流密度を増し、腐食電位を E₂ にまで分極させることにより隙間腐食の発生を促進する。隙間腐食が発生しはじめると、隙間内溶液の pH の低下にともない隙間内のアノード分極曲線は点線のように変化するため隙間内は活性溶解化され隙間腐食の成長が続く。以上のように隙間腐食機構は考えられるが、今後の研究の進捗によりより確かなものにしていきたいと考えている。

IV 結言

1. 海水実地浸漬試験における代表ステンレス鋼の耐食性は 20Cr-30Ni-2Mo-3Cu-0.3Nb > 30Cr-2Mo > 316, 26Cr-6Ni-2Mo-N > 304 > 20Cr-18Ni-0.3Ti である。
2. 海水実地試験と相関性の高い実験室的隙間腐食試験法である 3%NaCl+1/20M Na₂SO₄ + 活性炭溶液浸漬法を開発した。この方法により合金元素の効果を評価出来ることが確認された。
3. 隙間腐食の機構は発生と成長の過程で進み、隙間腐食発生後の隙間内の活性溶解化は隙間内の pH 低下によるアノード分極曲線の変化で説明出来ると思われる。

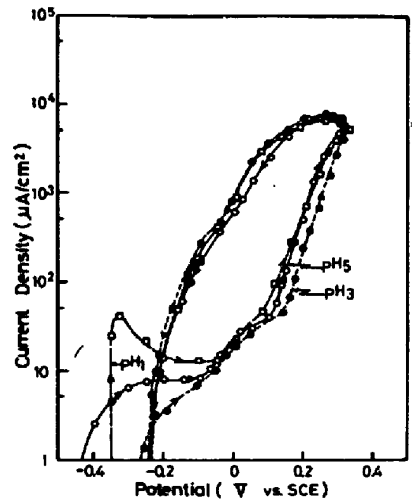


Fig. 8 Anodic polarization curves of 316 steel with a crevice in 3%NaCl+1/20MNa₂SO₄ at 35°C

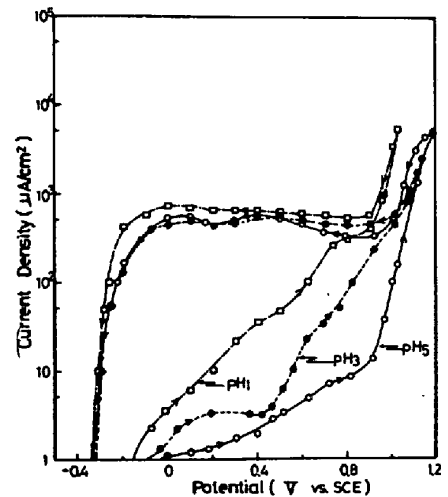


Fig. 9 Anodic polarization curves of 26Cr-6Ni-2Mo-N steel with a crevice in 3%NaCl+1/20MNa₂SO₄ at 35°C

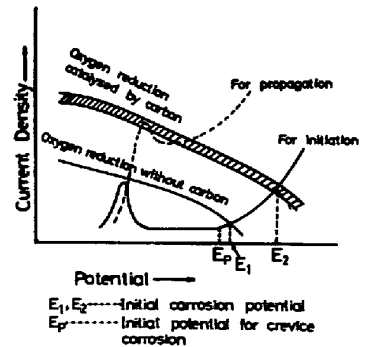


Fig.10 Mechanism of crevice corrosion catalyzed by activated carbon