

局 部 腐 食 と そ の 防 止 方 法

榊 垣 欣 哉
 稲 垣 欣 哉

Local Corrosion and Its Protection

Takashi SAKAKI
 Kinya INAGAKI

Recent studies on fundamental problems related to the localized corrosion of metals used in various environments are reviewed and some examples of the evaluation methods and protection techniques are described.

1. は じ め に

腐食損傷は材料と環境との対応関係で生じる。歴史的にはこれまで多くの経験、体験を積んで今日に至っているが、なおも腐食問題の十分な解決には程遠いのが現状である。その理由は本腐食現象が、材料、環境の組合せ、場合によってはさらに応力の因子も加わり、相互に作用し合うと同時に、合金元素、不純物元素、熱処理、溶接などを含めて、それら各因子そのものが極めて複雑多岐に亘るためである。また、それぞれの支配的因子のみならず、副次的2次、3次因子を把握、整理ならびにコントロールできるところまで学術的にも経験的にも到達していないからである。

金属材料に生じる腐食事例の中でも全面腐食は寿命予測が比較的容易で、腐食しろを見積もることによって腐食対策は講じやすい。しかし、局部腐食は材料の極く一部が著しく侵食を受けながらも、それ以外の部分は健全な表面状態に保たれ、実際の装置や設備において、局部腐食は予期せぬ損傷として現われ、より深刻な問題となる。

かような局部腐食の成因は、一般に材料の不均一性、環境の不均一性ならびに応力分布などに由来する現象と言われ、これまで多くの報告がなされているが、その詳

細については不透明な部分が多々残されている。

本稿において、局部腐食の本質や詳細なメカニズムに言及することは出来ないが、ここでは局部腐食がどうして生じるか、その試験法、防止法として現在どのような方法がとられているかなどについて著者らの手法を含めてこれまでの報告、情報などを整理してみた。

2. 局 部 腐 食 の 発 生 , 形 態

〔1〕 不働態皮膜破壊と局部腐食の発生

局部腐食は腐食部が局在化する現象であり、その発生原因の一つとして材質表面の不均一性が挙げられる。材質表面の不均一と言っても、そのほとんどの場合は、表面に生じる不働態皮膜が金属表面の一部分だけ形成されなかったり、均一な皮膜が形成された後に化学的および機械的に破壊されて活性な表面が一部露出された場合を意味する場合が多い。その理由は工業材料としてステンレス鋼が多用化され、そのステンレス鋼の耐食性の維持が不働態皮膜の存在に起因していること、また、不働態皮膜の有無に基づく局部電池の方が材料欠陥に伴い生じる金属表面の電位差より大きいからである。

一般に、材質の不均一によってもたらされる電位差は数 10 mV と言われ、それに対し、不働態皮膜の存在有無によって生じる電位差は約 100 mV とされている。

不働態皮膜が局部的に破壊される時の様子を Fig. 1 に示す。この場合、不働態皮膜が存在する所ではカソード反応、皮膜が存在しない所ではアノード反応が生じることになる。このように皮膜が局部破壊された時に形成される活性態-不働態電池がつぎの理由で持続されるため局部腐食は著しく加速される。すなわち、アノード反応により溶解した金属イオンはその加水分解により H^+ イオンを生成して pH を低下させ、再不働態化を阻止してアノード反応を継続させる。また、皮膜で覆われた部分ではカソード反応が生じてアノード反応をささえる結果となり、局部腐食はさらに進展する。

不働態皮膜の不均一をもたらず金属組織的因子としては以下の2つに大別される。ここで、これらの金属組織的欠陥を低減させると局部腐食性は低下することになるが、完全に取除くことは、溶接ならびに加工上などの関係で難しいのが実状であり、現実問題としては合金成分の調製により対応がなされている。

(1) 不連続な（非整合性）不均一組織

- 二相，異相，介在物，析出物
- 鋭敏化組織
- 表面欠陥，面欠陥，バルク欠陥，加工組織

(2) 連続的（整合性，半整合性）不均一組織

- 変調組織（2相分離，スピノーダル分解）
- 粒界偏析（マイクロ偏析帯）
- 合金成分（Cr, Ni, Fe）の濃度ゆらぎ

(2) 環境の不均一性と局部腐食の発生

局部腐食の原因は材料側因子ばかりではなく、溶液の、濃度、pH、温度、酸素濃度、流速、共存する腐食性イオンなどのゆらぎに基づく局部電池の形成などによっても生じる。その代表例としては、隙間や生物付着などの構造がらみの局部腐食の発生である。

環境の不均一性に基づく局部腐食発生の初期過程は局部的濃淡電池の形成によるが、進展過程においては、2.

[1] 節でも述べたように溶解金属イオンの加水分解に

よる pH の低下ならびに塩濃縮などが駆動力となって局部腐食の進展を加速する結果となる。

(3) 局部腐食の形態と種類

腐食の形態とは、腐食損傷が肉眼や顕微鏡で見て、どのような形、ありさまになっているかを示す言葉である。その意味で腐食損傷がどのような形態に分類されるかを識別することは、腐食原因の解明や腐食防食対策を講じて上で極めて重要である。

腐食の分類は形態上の分類、原因別あるいは環境別など様々な分類がなされている。Fig. 2 は一般的な分類の一例である。この場合、局部腐食は割れを伴う場合と伴わない場合に大別され、それぞれがさらに細分化される。この分類のほとんどが腐食形態別におこなわれているが、隙間腐食、異種金属接触腐食、電食などについては腐食形態別分類ではなく、むしろ環境に由来する分類がなされており、統一されてはいないのが実状である。

以下に代表的な局部腐食損傷の形態を述べる。

(1) 応力腐食割れ

応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking, SCC) は引張り応力を受けた材料が、ある特定の腐食環境下で割れを起こす現象であり、これには活性経路腐食 (Active Path Corrosion, APC) と水素脆性割れ (Hydrogen Embrittlement, HE) がある。一般に応力腐食割れといえば前者を示す。代表的な例としては、塩化物を含んだ水溶液中でのステンレス鋼の応力腐食割れがある (Photo. 1)。

(2) 孔食

孔食 (Pitting Corrosion) とは、金属の自由表面上で局部的に金属溶解が進行する現象であり、深い孔状の形態を示す (Photo. 2)。孔食は通常、不働態金属に起こる現象であり、不働態皮膜が化学的 (Cl^- , Br^- 等と金属との反応) に破壊され、その部分でのみ金属溶解が進行し、ひどい場合には貫通に至ることもある。

(3) 隙間腐食

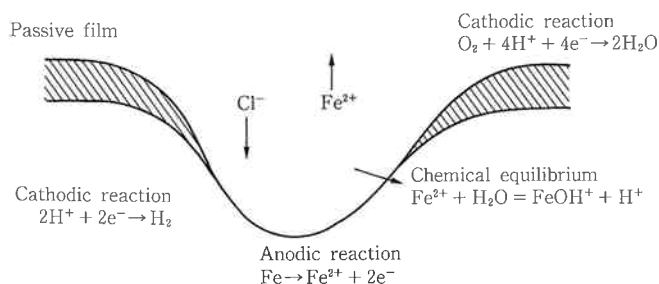


Fig. 1 Schematic illustration for the breakdown of passive film

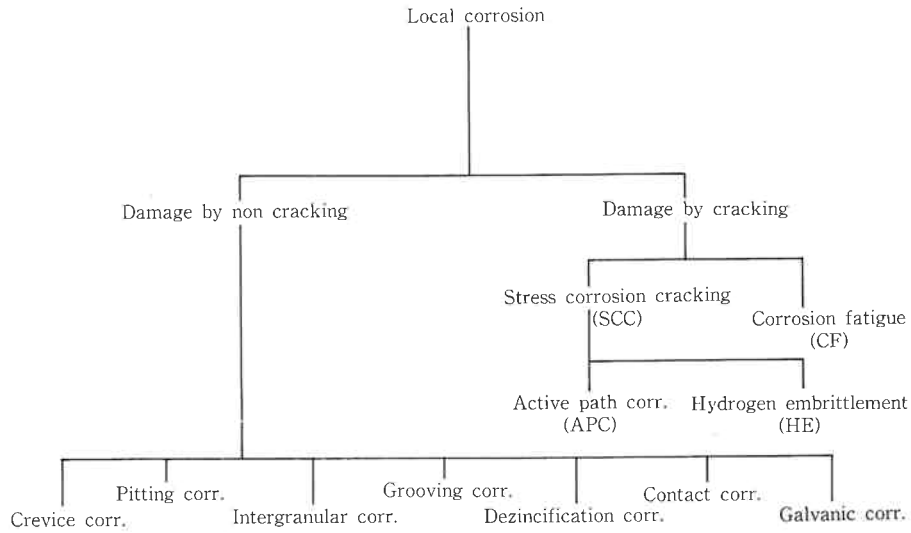


Fig. 2 Type of localized corrosion

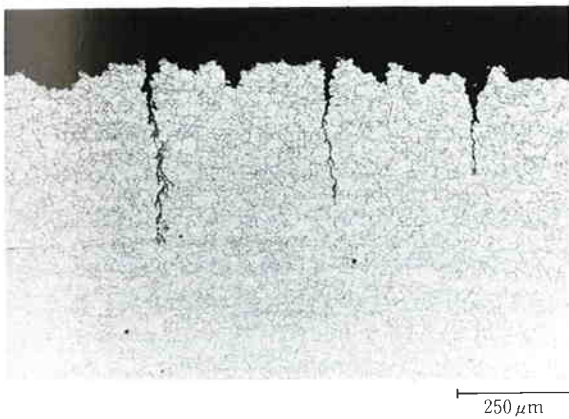


Photo. 1 Appearance of SCC of stainless steel



Photo. 3 Appearance of crevice corrosion of titanium

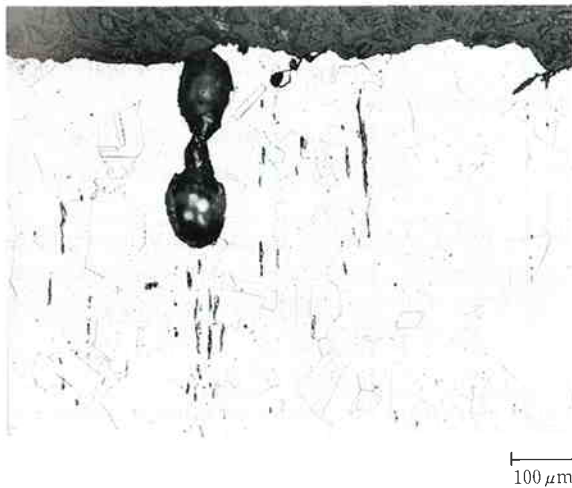


Photo. 2 Appearance of pitting corrosion of stainless steel

隙間腐食 (Crevice Corrosion) とは、構造的に隙間部が形成された場合に生じる腐食である (Photo. 3)。この腐食は金属同士、あるいは金属と非金属が合わさった隙間内部において、溶解金属のイオンの加水分解による

pH 低下、塩濃縮が起こり、隙間部が優先して溶解していく現象である。

(4) 粒界腐食

粒界腐食 (Intergranular Corrosion) は結晶粒界に沿って深く侵食される現象で、結晶粒が脱落する場合もある (Photo. 4)。粒界腐食は材料が熱履歴を受けた時に起こりやすく、例えば、オーステナイトステンレス鋼では 500~800°C の温度域に加熱されると、粒界に耐食性の劣る Cr 欠乏層が形成され、その部分が優先的に溶解するために粒界腐食が生じる。

3. 局部腐食評価法と防食法

(1) 応力腐食割れ

(1) 応力腐食割れの評価法

応力腐食割れ評価法には、SCC 発生過程および進展過程の両方を含む試験法と主として SCC 進展過程のみをみる試験法の2種類に大別される。前者には定歪法や定荷

重法、後者には低歪速度引張り (SSRT) 法や破壊力学法がある。Table 1¹⁾ および Fig.3²⁾ にこれら SCC 試験法の特徴を示す。

1) 定歪試験

Uベンド法のような定歪試験法は多数の試験片を同時に試験することが可能でありスクリーニングテストに便利である。

著者らが考案した評価用試験片を Fig. 4 に示すが、本試験片は $50 \times 50 \times 3$ mm の正方形にアルゴントーチにてドーナツ状に加熱溶解後、空気中で自然放冷し、5 mmφ の穴を5個あけた加熱残留応力型定歪試験片である。本手法により作製した二種類のステンレス鋼および

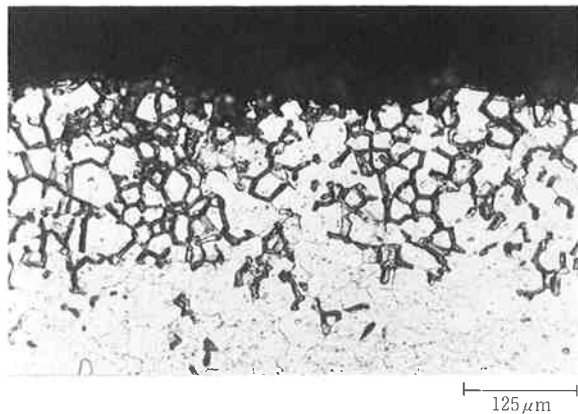


Photo. 4 Appearance of intergranular corrosion of stainless steel

二相ステンレス鋼試験片について穴周辺部の残留応力を測定した結果を Fig. 5 に示す。応力測定にはX線回折による $\sin^2\psi$ 法を用いているが、穴周辺には割れ発生に十分な引張り残留応力が存在し、その有用性も確認されている³⁾。また、Fig. 6 は試験片に一定の変形を加えた後の試験片の抵抗増加量を検知し、発生および寿命を予測するための装置概略図である。本手法による評価例を Fig. 7 および Fig. 8 に示すが、SUS304 ステンレス鋼の割れ発生時間は約10時間後、また、割れ進展速度は割れが深くなるに従い大きくなること分る⁴⁾。

2) 定荷重試験




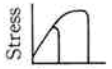
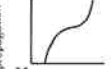
定荷重法は外部から試験片に一定応力を負荷するもので力学的条件は明らかであるが、き裂が入ると歪速度が次第に大きくなり材料の SCC 感受性を検出し得ない場合がある。

3) 低歪速度引張り試験

低歪引張り法は腐食溶解速度に合った速度で被膜破壊を起こすことができるので割れ感受性を高感度に検出することができ、また短期間に評価できる。しかし、低歪引張り法には定荷重法における破断時間のような明確な SCC 感受性評価法が確立されていない。最大応力歪量や SCC 破面率などで評価されているが、そのまま設計データとして使用することは困難である。また、SCC の進展過程のみに着目した試験法であり、SCC 発生過程 (孔食や隙間腐食など局所的な腐食の発生過程) を無

Table 1 Characteristics of various tests for SCC studies

Test method	Evaluation factor	Point of excellence	Weak point
Constant strain test method	1. Time to failure (T_f) 2. Crack depth	1. Available to screening test 2. Possible to test with many specimens simultaneously 3. Applicable in field test	1. Unclear regarding mechanical factor in test 2. Lack of quantitative information 3. Not available as data for engineering design
Constant loading test Method	1. Time to failure (T_f) 2. Threshold stress (σ_{th})	1. Possible to evaluate SCC by T_f 2. Clear regarding mechanical factor in test	1. Lack of accuracy regarding evaluation of SCC sensitivity because strain rates are remarkably increased after crack occurrence 2. High cost for SCC test
Slow strain-rate test technique (SSRT)	1. Maximum stress-strain ($\epsilon\sigma_{max}$) 2. Maximum stress (σ_{max}) 3. Reduction in area (%) 4. Fracture mode (%)	1. Possible to evaluate SCC by short period 2. Many information on crack propagation	1. Non control on induction period until SCC occurrence 2. Impossible to evaluate many specimens simultaneously 3. Unclear regarding expression for crack sensitivity
Fracture mechanic test method	1. da/dt 2. $K_{I,SCC}$ 3. Fracture mode (%)	1. Many information on crack propagation 2. Available as data ($K_{I,SCC}$) for engineering design	1. Non information on induction period until SCC occurrence 2. High cost for test specimens

Method	Evaluation of SCC occurrence and propagation			Evaluation of SCC propagation	
	Constant Strain Test		Constant Loading Test	Slow Strain-Rate Test Technique (SSRT)	Fracture Mechanic Test
	•U-bend SCC test •C-ring SCC test	U-bend SCC test with crevice			
Method of stressing	Bending	Bending (1%)	Constant loading	Tensing with constant strain-rate	Constant loading
Accelerated factor	Strain	Strain	Stress	Stress/Strain	Stress
Evaluation	1. Crack depth 2. Time to failure	1. Crack depth 2. Time to failure	1. Time to failure 2. SCC threshold stress	1. Max. stress-strain 2. Max. stress 3. Fracture mode(%)	1. da/dt 2. K_{ISCC}
	 Cross-section of specimen	 Cross-section of specimen	 Time to failure	 Stress	 Crack propagation rate (log) K_{ISCC} Stress Intensity Factor

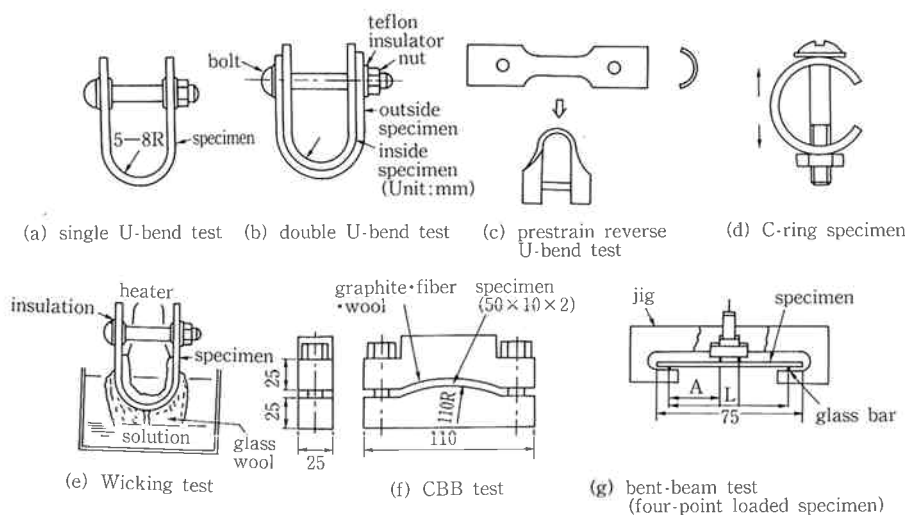


Fig. 3 Characteristics of various tests and shape of specimens for SCC studies

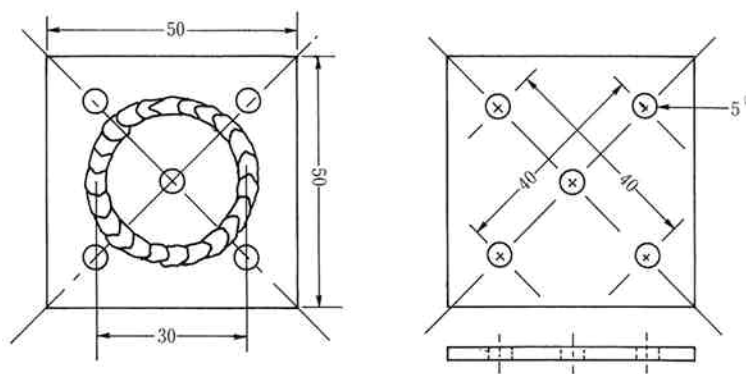


Fig. 4 Test specimen used for SCC studies

視した試験方法である。

4) 破壊力学法

破壊力学法は SCC 感受性を定量的に評価できるため、実機の事故原因の解明と寿命予測に対して利用される。しかし、低歪引張り法と同様、き裂進展に関する情報しか得られない。

以上、述べてきた試験法の中で規格化されたものが

JIS G0576 (ステンレス鋼の42%塩化マグネシウム腐食試験法) および JIS H8711 (アルミニウム合金材料の応力腐食割れ試験方法) で、前者は定歪法および定荷重法による試験であり、後者は定歪法による試験である。

その他、近年では応力腐食割れ試験に AE 法を導入した割れ進展評価を行っている例⁵⁾もある。

(2) 応力腐食割れの防食法

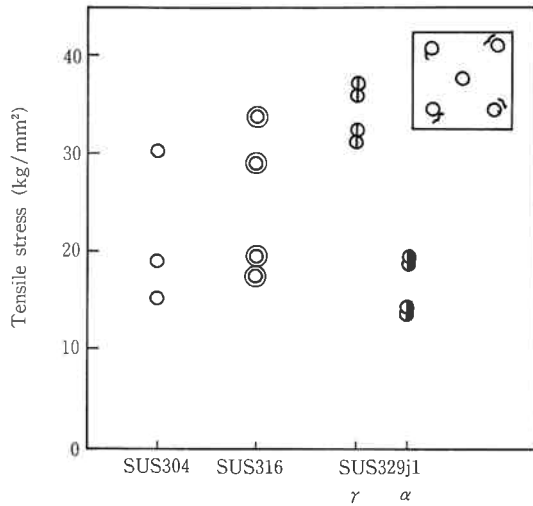


Fig. 5 Residual tensile stress of specimen used for SCC studies

現在では全ての合金-環境系の応力腐食割れを完全に防止する方法はない。従って防止対策としては応力腐食割れを起こしやすい金属-環境系の組合せを避けるべきである。応力腐食割れは応力と腐食の相互関係によっておこるから、関係因子の持つ有害な効果を軽減させるべきで、次のような方法が考えられる。

1) 環境因子

i) 陰極防食法

水素脆化を除けば最も確実な防止法と考えられる。しかし、金属材料の構造、形状によっては実施が困難な場合がある。

ii) 腐食抑制剤の添加

腐食抑制剤には腐食媒質自体に働き、その腐食性を軽

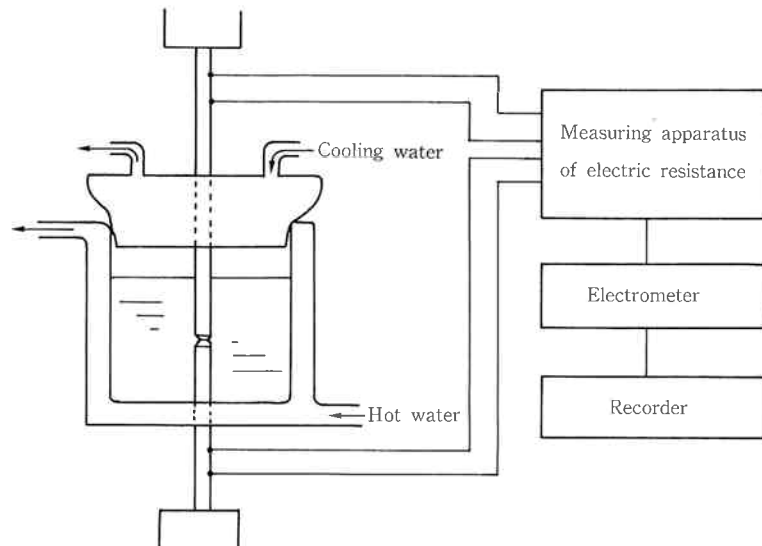


Fig. 6 Schematic diagram of the experimental arrangement used for SCC studies

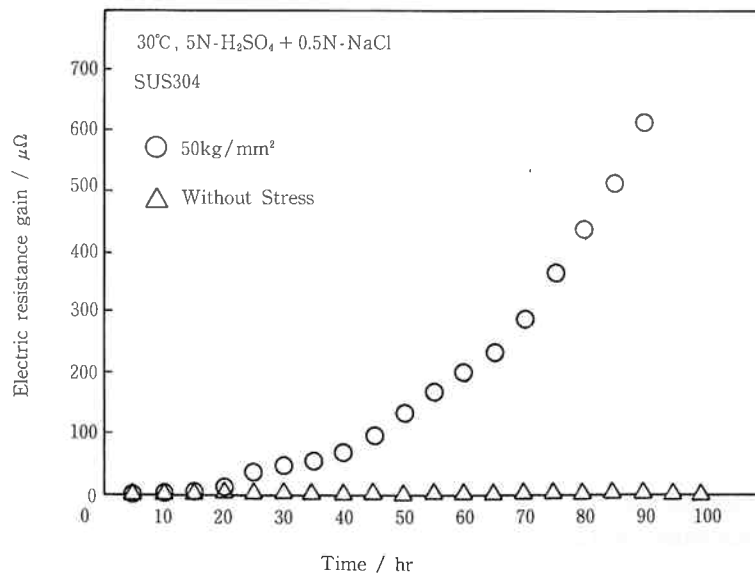


Fig. 7 Change in electric resistance of specimen with time in SCC test

減するものと、金属表面に作用してその面を不活性にするものがある。

i), ii) は全面腐食の場合にも有効な防食法と言える。

iii) 全面腐食性の維持

ピットの発生を抑えて全面腐食性をもたせるために例えば加工度を大きくする。

iv) pH の制御

溶液の pH 値をアルカリ性あるいは酸性側へ移すことによって、不働態化の容易な中性領域を避ければ、腐食の局在化、すなわちピットの形成を防止できる。ただし、前者はアルカリ脆化を生ずる系には適用できない。

2) 金属因子

i) 添加元素

これは環境と金属因子に影響を与えるために複雑である。一般に純金属ほど割れ難いこと、合金化すると異相、

欠陥を生じやすいことを考えても添加元素は悪影響をもつことが多い。しかし、Table 2⁶⁾ に示すように Ni, Cr は素地の改善や皮膜の耐食性を改善する重要元素である。C, P, S, N といった微量元素や Mo, Ti 添加の働きなどについてもいくつかの調査^{7)~12)} が行われている。

ii) 熱処理による歪の除去

き裂先端部の応力集中を軽減する。ただし、異相の析出が起ると逆効果を生ずることがある。

iii) 組織の改善

例えば塩化物割れに対しては α/γ 二相ステンレス鋼の抵抗性が大きい。したがって活性経路となる転位、トンネル腐食の軽減、組織の著しい不均一さを避ける。

iv) 設計、工作法の改善

応力腐食割れは応力集中部や高温部に発生し易い。したがって構造上、溶液の濃縮などを起こさないように細隙、高温部をつくらない。

v) ショット・ピーニング

表面の残留応力を圧縮応力に変えることによって応力腐食割れを防止するものである。また、この上にさらに耐食材料を溶射する方法もある¹³⁾。

(2) 孔食

(1) 孔食の評価法

孔食の評価法には電気化学的試験および化学的試験の2種類がある。電気化学的試験は電解液中における不働態金属のアノード分極曲線を求めるもので、Fig. 9¹⁴⁾ の定性図のごとく、孔食発生電位の他に発生した孔食が再不働態化する保護電位、および一定電位における孔食溶解電流などを測定できる。さらに任意の電解液中で測定できるという利点を有しているため、孔食機構研究の立場からもプラント装置の材質選定や新鋼種開発等の実用的な立場からも特に重要視されている。この試験法で気を付けなければならないことは試験片の被覆部などに

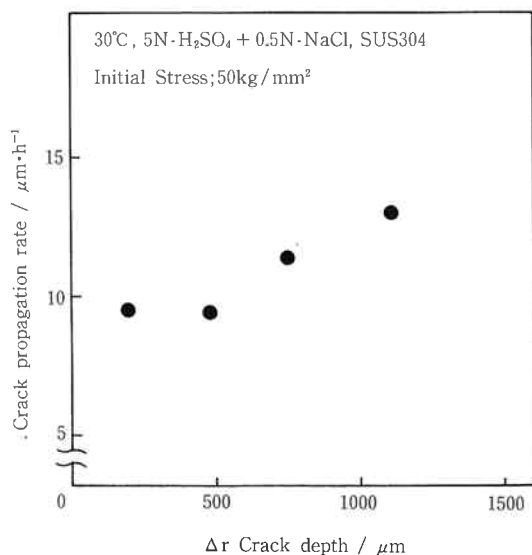


Fig. 8 Relationship between crack propagation rate and crack depth

Table 2 Effect of alloying element on SCC of stainless steels in various solutions

Element	Effect for SCC Test		
	Boiled 45%MgCl ₂	Boiled 35%MgCl ₂	Boiled 20%NaCl + 1%Na ₂ Cr ₂ O ₇
C	○	○	○*
Si	○	□	□
Cr	×	□	□
Mo	×	○	○
Cu	×	○	○
P	×	×	×
N	×	×	×
Ni	○	○	○

○: Effective, ×: Non effective
□: Harmful, *: Effective for IGSCC

併発する隙間腐食である。現在では試験片および測定法が JIS G0577-1981 (ステンレス鋼の孔食電位測定方法) に規格化されている。これは動電位法により孔食発生電位を測定する試験法である。Fig. 10 および Fig. 11 に測定装置および得られたアノード分極曲線を示す。この試験における孔食電位は、アノード分極曲線において電流密度 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ または $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に対応する電位のうち、それぞれ最も貴な値 (V_{c10} または V_{c100}) で表す。Fig. 11 中の \downarrow 印は孔食電位を示している。この孔食電位が貴である材料ほど耐孔食性に優れていると言える。

化学的試験には JIS G0578-1981 (ステンレス鋼の塩化第二鉄腐食試験方法) が規格化されている。これは従来よく行われていたステンレス鋼の化学的孔食試験を規

格化したもので、試験片を N/20 塩酸で酸化化した 6% 塩化第二鉄溶液中に 24 時間浸漬し、腐食速度を測定するものである。類似の規格として ASTM G48-76 がある。その他の方法としては孔食温度法^{15)~17)} があるが、これは塩化第二鉄溶液または塩化物を含む酸化性酸性水溶液中においてステンレス鋼の腐食試験を行い、腐食の発生する最低温度を求めて孔食温度とし、その値によって材料の孔食発生の難易を比較する方法である。

(2) 孔食の防食法

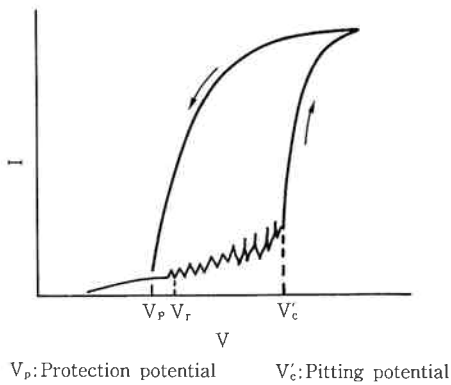


Fig. 9 Schematic polarization curve of stainless steel in condition under which pitting may occur

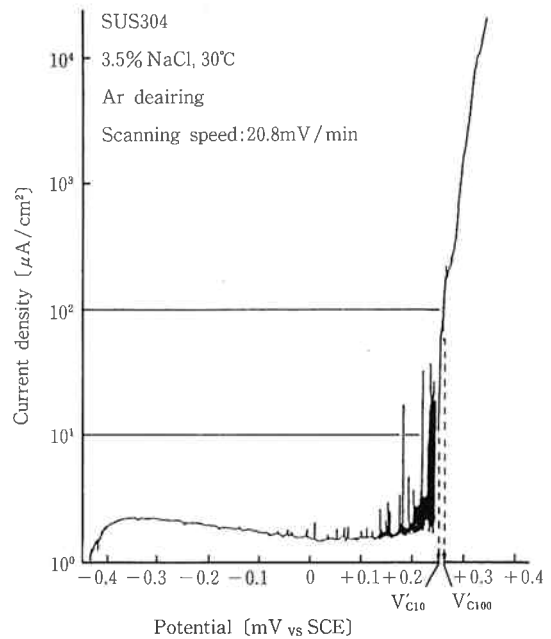


Fig. 11 Anodic polarization curve of stainless steel

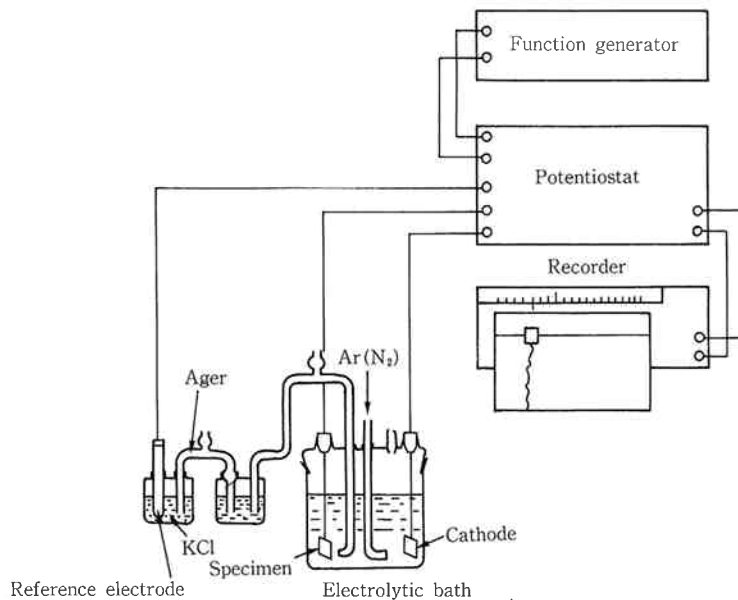


Fig. 10 Schematic diagram of the experimental arrangement used for polarization studies

応力腐食割れの場合と同様、陰極防食法、腐食抑制剤の添加、全面腐食性の維持、pH の制御等が挙げられるが、実際のプラント装置では孔食を起点として応力腐食割れが生じることが多いため、電気化学的測定法および化学的試験によって耐孔食性の優れた材料を選定し、使用することが肝要である。

(3) 隙間腐食

(1) 隙間腐食の評価法

隙間腐食の評価法は孔食の場合と同様、電気化学的試験と化学的試験がある。電気化学的試験は金属表面に他の材質と接触させて隙間構造を持たせた隙間電極を用いてアノード分極測定を行うもので、隙間腐食の発生電位および再不働態化電位、あるいは隙間腐食発生の下限界電位によって評価する。1980年に辻川らが隙間腐食の再不働態化電位 $E_{R, crev}$ が隙間腐食発生の下限界電位に一致することを報告してから、この再不働態化電位による評価が多く行われている。Fig. 12¹⁸⁾ に試験片を、また Fig. 13¹⁸⁾ に測定例を示すが、測定は試験片を自然浸漬電位から段階的に上げていき、同じく段階的に電位を下げる。そして電流がわずかに負の値を示し、アノード方向への増加傾向が認められなくなった時の電位を再不働態化電位 $E_R(E_{R, crev})$ とする。この E_R が卑なほど材料の隙間腐食感受性が高いことを意味する。規格化されたものでは ASTM G61-78 があるが、これは孔食および隙間腐食の試験法として定められたもので日本での適用例は少ない。

化学的試験には、規格化された試験法として ASTM G 48-76 がある。これは 6% $FeCl_3$ 溶液中で隙間試験

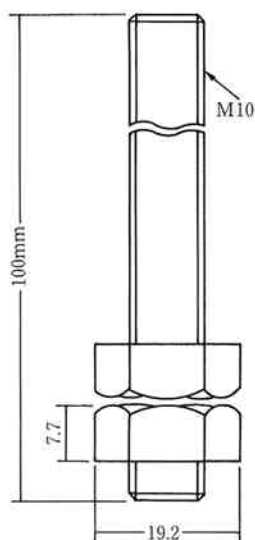


Fig. 12 Test specimen used for crevice corrosion studies

片の腐食試験を行うものである。そして活性炭加速試験¹⁹⁾のように中性の海水中におけるステンレス鋼の隙間腐食の加速試験として開発された方法もある。また、ASTM G78-83 (マルチクレビス試験法)のように Fig. 14 に示すような隙間形成治具を用いた試験法もある。これは金属表面に計40個の隙間をつくり、一定期間浸漬後、隙間部の腐食状況を調べ、隙間腐食を生じた数の比較により材料間の耐隙間腐食性を評価しようとするものである。しかし、この試験法は隙間形成治具の材質や、締め付けトルクに影響され、再現性が良くないといった問題がある。近年ではこの試験片を用いた電気化学的試験による隙間腐食試験法²⁰⁾も検討されている。その他、孔食温度法と同様の観点から試みられた方法に隙間腐食温度法^{15), 17), 21)}がある。これは隙間試験片を $FeCl_3$ 溶液または塩化物を含む酸化性酸性溶液に浸漬して段階的に温度を上げてゆき、隙間腐食の発生する最低温度を隙間腐食温度として求めるもので、この値により、隙間腐食発生に及ぼす鋼種および接触材質等の隙間形成材の影響が明確に区別できると言われる。

(2) 隙間腐食の防食法

防食法としては隙間構造をとらない設計を心がけることが基本である。液の停滞は酸化剤(酸素)の供給が不

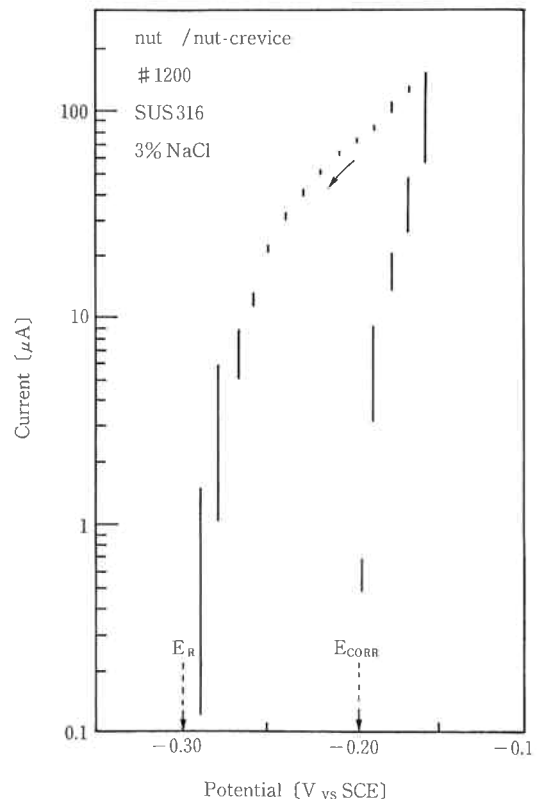


Fig. 13 Anodic polarization curve of stainless steel specimen with crevice

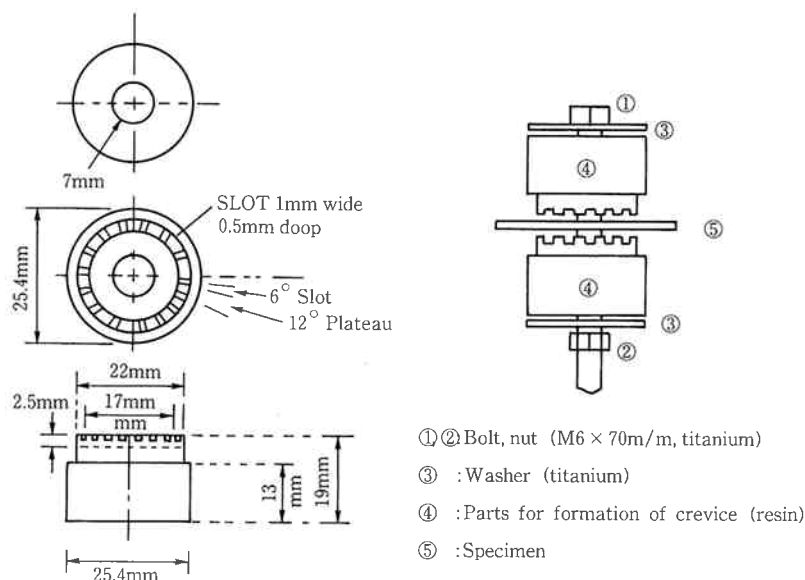


Fig. 14 Mount for formation of crevice

Table 3 Experimental methods for evaluation of intergranular corrosion

Testing name	JIS	ASTM	Test condition	Valuation	Detection
H ₂ SO ₄ -CuSO ₄ corrosion test (Strauss test)	G0575 -1980	A262-70 Practice E	16% H ₂ SO ₄ + 5.7% CuSO ₄ + (Cu) Boiling, 16hr, 24hr or 72hr	180° bending Electric resistance Tensile strength	Chromium-depleted zone
Oxalic acid etch test	G0571	A262-70 Practice A	10% H ₂ C ₂ O ₄ Anodic current 1A/cm ² Room temperature, 1.5min	Peneration rate	Carbide
H ₂ SO ₄ -Fe ₂ (SO ₄) ₃ corrosion test (Streicher test)	G0572 -1980	A262-70 Practice B	50% H ₂ SO ₄ + 2.5% Fe ₂ (SO ₄) ₃ Boiling, 120hr	Weight loss	Chromium-depleted zone
65% HNO ₃ corrosion test (Huey test)	G0573 -1980	A262-70 Practice C	65% HNO ₃ Boiling 48hr/5times	Weight loss	Chromium-depleted zone Carbide σ phase
HNO ₃ -HF corrosion test (Warren test)	G0574	A262-70 Practice D	10% HNO ₃ + 3% HF 70°C, 2hr/2times	Weight loss	Chromium-depleted zone
HNO ₃ -K ₂ Cr ₄ O ₂ corrosion test			5N-HNO ₃ + K ₂ Cr ₄ O ₂ Boiling	Weight loss	
CrO ₃ corrosion test			10% CrO ₃ , Boiling	Weight loss	
HCl corrosion test			10% HCl, Boiling, 24hr	Weight loss 180° bending	
EPR test	G0580		0.5M-H ₂ SO ₄ + 0.01M-KSCN 30°C	Max. Value of current	Chromium-depleted zone

足し、不動態を不安定化するのを液の流通を良くすることは隙間腐食の防止策となる。フランジ部に用いられるガスケットの選定に対してはテフロンのような非吸水性のものや、脱塩処理をしたアスベスト等が隙間腐食を生じにくいとされている。

それ以外に犠牲陽極を配合したガスケット材の使用も有効な手段である。

〔4〕 粒界腐食

(1) 粒界腐食の評価法

粒界腐食の評価法としては各種の試験法が規格化されているが、そのほとんどが化学的試験法で、電気化学的試験法は現在のところ、JIS G0571 (ステンレス鋼の10%しゅう酸エッチ試験方法) および JIS G0580 (ステンレス鋼の電気化学的再活性化率の測定方法、EPR法) の2つである。各種試験法の比較を Table 3 に示す。以下に各試験法の概略を述べる。

1) 化学的試験

i) 硫酸-硫酸銅試験 (Strauss 試験)

試験片を沸騰硫酸-硫酸銅試験溶液中に24時間浸漬した後180°曲げて粒界腐食性を評価する。鋭敏化の程度に応じてひび割れが大きくなる。

ii) 硫酸-硫酸第二鉄試験 (Streicher 試験)

試験片を沸騰硫酸-硫酸第二鉄溶液に120時間浸漬後、重量減を測定する。

iii) 65%硝酸腐食試験 (Huey 試験)

試験片を沸騰65%硝酸中に浸漬後、重量変化を測定する。48時間ずつ5回繰返す。

iv) 硝酸-フッ化水素酸腐食試験 (Warren 試験)

含モリブデンオーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食試験である。試験片を 70°C の10%硝酸-3%フッ化水素酸溶液中に2時間浸漬後、腐食減量を測定し、基準試料との腐食度比によって粒界腐食の程度を評価する。

2) 電気化学的試験

i) しゅう酸エッチ試験

10%しゅう酸溶液中で試験片をアノードとして1~2分間電解を行い、電解後の表面状態を段状組織、溝状組織、混合組織に分類する。この方法でスクリーニングの後、必要に応じて、さらに Strauss 試験等の粒界腐食試験を行う。

ii) EPR 法 (ステンレス鋼の電気化学的再活性化率の測定方法)

Fig. 15 に示したようにステンレス鋼を脱気した 0.01M-KSCN+0.5M-H₂SO₄ 溶液中で腐食電位 (E_c) からアノード分極させ、不動態化した後に電位を逆方向

に掃引し、再活性化後、再びアノード電流が零になる電位を終点とする。この際の活性電流値の比率 i_r/i_a により材料の粒界腐食性を評価する。この試験法はプラント装置の溶接熱影響部などの非破壊的測定に適している。

(2) 粒界腐食の防食法

オーステナイト・ステンレス鋼の溶接に際して 500~800°C の温度域に加熱される部分が生じることは避けられない。しかし、いったん鋭敏化組織になっても 1050°C の溶体化処理を行えばその影響を取除くことができる。しかし、実際の装置において溶体化処理を行うことは困難である場合が多い。従って鋭敏化の原因となる炭素濃度をできるだけ低下させた低炭素ステンレス鋼 (0.03%以下のもの SUS304L, SUS316L 等がある) や、Cr よりも C と結合しやすい Ti または Nb を添加したステンレス鋼 (SUS321, SUS347) を使用することが望ましい。

4. 終りに

局部腐食を対象として、その発生要因、また、その評価のための試験方法ならびに防止方法に関する現状の一端を紹介した。本文で述べたように局部腐食の成因は材料の不均一性、環境の不均一性ならびに応力分布などによるところが大きい。したがって、その防止法は基本的にこれらの要因を削除することが肝要であるが、現実問題として、装置材料は溶接を必要とし、強加工、高応力化での使用を余儀なくされる。さらに、近年のプラント

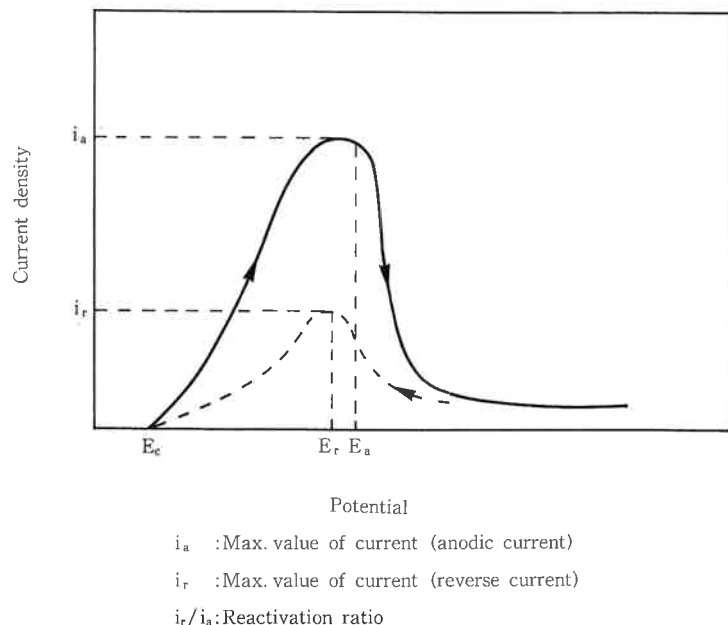


Fig. 15 Electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR) method

がファイン化されるにつれ、装置設計、構造は複雑化し、むしろ局部腐食が発生しやすい構造設計に向っていると云っても過言ではない。

安全第一が問われる現在、この局部腐食問題は極めて深刻であり、腐食防食技術の発展、経済性を加味した新規材料の開発と合せて、これら技術者とプラント設計者とのさらなる連携が今後望まれる。

文 献

- 1) 山中和夫, 小若正倫; “日本金属学会報”, **21**, No. 12, 942 (1982)
- 2) 山中和夫ら; “腐食防食部門委員会研究集会資料”, 4 (1989)
- 3) 伊原義尚, 崎山和孝; “第1回腐食防食講座”, 日本材料学会主催, 広島 (1979)
- 4) 稲垣欣哉, 榊 孝; “腐食防食技術研究発表会”, 中国地域技術振興センター主催, 広島 (1991.3.20)
- 5) 湯山茂徳, 久松敬弘, 岸 輝雄, 垣見恒男; “防食技術”, **30**, 12, 684 (1981)
- 6) 小若正倫, 工藤赴夫; “鉄と鋼”, **62**, 390 (1976)
- 7) 山中和夫, 小若正倫; “防食技術”, **29**, 9, 449 (1980)
- 8) 山中和夫, 小若正倫; “日本金属学会誌”, **44**, 7, 800 (1980)
- 9) 増尾 誠, 小野 寛, 大橋延夫; “防食技術”, **28**, 11, 577 (1979)
- 10) 上出英彦, 菅原英夫; “日本金属学会誌”, **43**, 8, 720 (1979)
- 11) 山中和夫, 小若正倫; “防食技術”, **32**, 1, 23 (1983)
- 12) 小川洋之, 伊藤 功, 林 巨幸; “防食技術”, **30**, 11, 615 (1981)
- 13) 桑原俊男, 榊 孝; “プラントエンジニア”, **18**, 1, 32 (1986)
- 14) 塩原國雄; “安全工学”, **24**, 6, 350 (1985)
- 15) R. J. Brigham, E. W. Tozer; *Corrosion*, **29**, 33 (1973); **32**, 274 (1976)
- 16) 小林末子夫, 藤山昭三, 新谷与一郎, 和田征也; 日本ステンレス技報, **12**, 55 (1976)
- 17) P. E. Manning; *Corrosion*, **39**, 99 (1983)
- 18) 辻川茂男, 久松敬弘; “防食技術”, **29**, 37 (1980)
- 19) 小若正倫, 長野博夫, 鈴木英次郎; “鉄と鋼”, **65**, 1953 (1979)
- 20) 柴田俊夫, 藤本慎司, 南田雅裕; “第36回腐食防食討論会講演集”, 481 (1989)
- 21) R. J. Brigham, E. W. Tozer; *Corrosion*, **30**, 396(1974); **37**, 608 (1981)



著 者
氏名 榊 孝
Takashi SAKAKI
入社 昭和49年4月1日
所属 研究本部
化学研究所
第四研究室
主任研究員



著 者
氏名 稲垣 欣哉
Kinya INAGAKI
入社 昭和61年4月1日
所属 研究本部
化学研究所
第四研究室