

ステンレス鋼の隙間腐食評価法

榊 孝
 稲 垣 欣 哉

Crevice Corrosion Evaluation for Stainless Steel

Takashi SAKAKI
 Kinya INAGAKI

A systematic study has been made to work out an improved laboratory test method of evaluating crevice corrosion, which is necessary for the selection of materials at chemical plants. The results obtained are summarized below:

- 1) A crevice corrosion test involving activated carbon in aerated solutions is a method of choice where the acceleration of evaluation is needed. However, this method fails to reproduce reliable quantitative data because of the indefinite incubation time leading to the occurrence of crevice corrosion in NaCl solutions.
- (2) A new laboratory test method for crevice corrosion has been developed, which consists of immersing a test specimen in NaCl solutions while accelerating the corrosion by the controlled electrode potential. The results obtained by the present method correlate well with those from the natural immersion tests, the crevice corrosion occurring quantitatively in a short time. Our crevice corrosion test method is expected to find wide uses in the selection of materials.

1. はじめに

ステンレス鋼は一般に耐食性に富むことから、各種工業装置材料として使用されてきた。しかしながら、使用実績の多い SUS304 や SUS316 などのステンレス鋼はハロゲンイオンを含む環境において孔食、隙間腐食、応力腐食割れなどの局部腐食をしばしば生じることがある。

このような局部腐食は材料のご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に保たれ、実際の装置や設備において、予期せぬ損傷として現われ、深刻な問題である。局部腐食、なかでも隙間腐食は視覚的に観察することが不可能なくされた面で起こるため、装置は警報を出す前に使えない状態になることがあり、隙間腐食防止を加味した材料選定法を確立することはきわめて重要な課題である。

材料選定を目的とした隙間腐食評価法については、これまで電気化学的手法¹⁾⁻⁵⁾と化学的手法⁶⁾⁻⁹⁾が報告されているが、これらの評価法の最大の問題点は評価に長期を要すること、隙間腐食発生及び進展評価が出来ないこと、寿命予測が困難なこと等が挙げられる。

著者らは、隙間腐食の発生検知ならびに短期評価法としての隙間腐食の加速に着目し、これまで報告されている活性炭試験法の確認実験を行うとともに、それに代る手法として電位制御による加速法の検討を行った。

2. 活性炭による隙間腐食加速試験法

腐食液系内に活性炭を添加すると、活性炭の触媒酸化作用により隙間腐食を生じ易いことが知られている⁶⁾。ただし、その加速度係数については明確にされておらず、寿命予測の上で不明な点が多い。そこで活性炭添加によ

る隙間腐食加速度係数に着目して調査を行った。

〔1〕 実験方法

供試材は市販の SUS304 鋼圧延材であり、化学組成を Table 1 に示す。表中の SUS316 鋼は 3 項で使用した試料の組成である。本供試材を Fig. 1(a) のように切り出し、アクリル板と Ti 製ボルトナットで締め付け、Fig. 1(a) に示す隙間付試片とした。金属試片は、エメリー紙で 400 番まで研磨した後、50°C、30% HNO₃ × 1 h の不働態化処理を行い、再度、隙間面のみ 400 番のエメリー紙で研磨処理した。隙間の形成は試験液中で行い、締め付けにはトルクレンチを用いて 2.0 kgf·cm 一定とした。試験液は、30°C、3% NaCl 溶液である。

試験には Fig. 2 に示す試験装置を用いた。Fig. 2 の装置において補助電極 (SUS304 板) を入れたセルには活性炭を添加し、空気を 150 ml/min でバブリングした。一方、隙間付試片を入れたセルは大気開放とした。両セルはグラスフィルターで連絡され、補助電極と隙間付試片とは無抵抗電流計を介して電的に破壊され、セル間に流れた電流 (μA) および隙間付試片電位 (V vs. SCE) の計測を行った。この時の隙間付試片電位 (V vs. SCE) およびセル間電流の経時変化から隙間腐食発生検

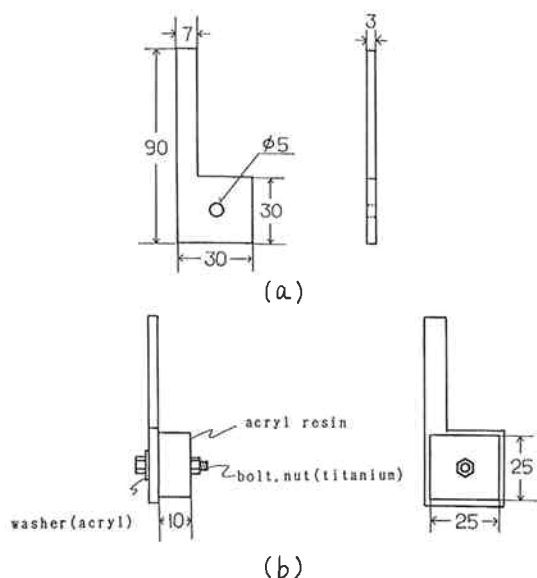
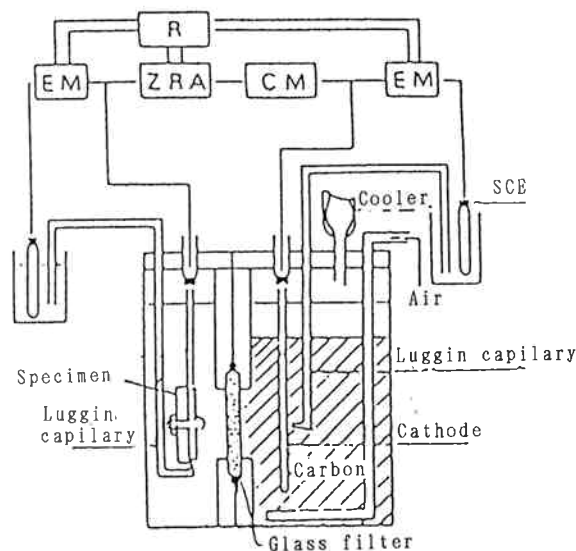


Fig. 1 Geometry of the specimen used in the experiment.

Table 1 Chemical composition of specimens (mass %)

Materials	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS304	0.04	0.44	0.81	0.027	0.008	8.68	18.1	—
SUS316	0.06	0.63	0.10	0.030	0.001	10.44	16.89	2.06



EM : Electrometer ZRA : Zero resistance ammeter
R : Recorder CM : Coulometer

Fig. 2 Experimental equipment used in crevice corrosion test accelerated by activated carbon.

知を行うと同時に、隙間腐食発生までにセル間に流れた電流量の計測を行った。

〔2〕 結果および考察

30°C、3% NaCl 溶液中での隙間付試片電位およびセル間電流の経時変化を Fig. 3 に示す。隙間付試片電位は 10 h 経過後急激に低下し始め、セル間電流はこの時点で上昇し始める。このデータから隙間腐食発生時間は 10 h と推定される。

次に、セル間に流れた電流量を腐食減量に換算し、実際の重量法から求められた腐食減量の相関を取ると Fig. 4 のとおり両者の値は一致する。すなわち、視覚的に見えない隙間内での腐食量をセル間にながれた電流の積算値から見積もることができる。経時的に観察される隙間腐食状況の模式図を Fig. 5 に示すが、活性炭加速試験で生じる隙間腐食形態は自然状態で生じるものとはほぼ一致している。このことから活性炭法は隙間加速試験法として有用な方法であることがわかる。しかしなが

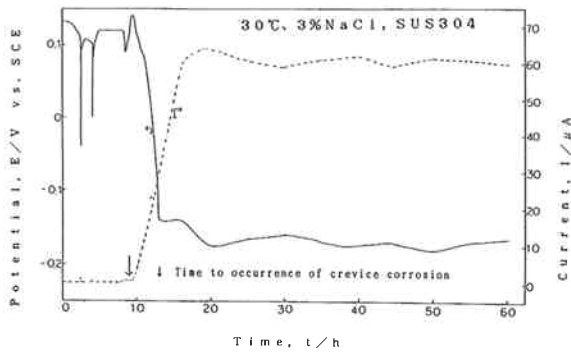


Fig. 3 Change in potential of SUS304 and cell current between SUS304 and auxiliary electrode with time in 3% NaCl solution.

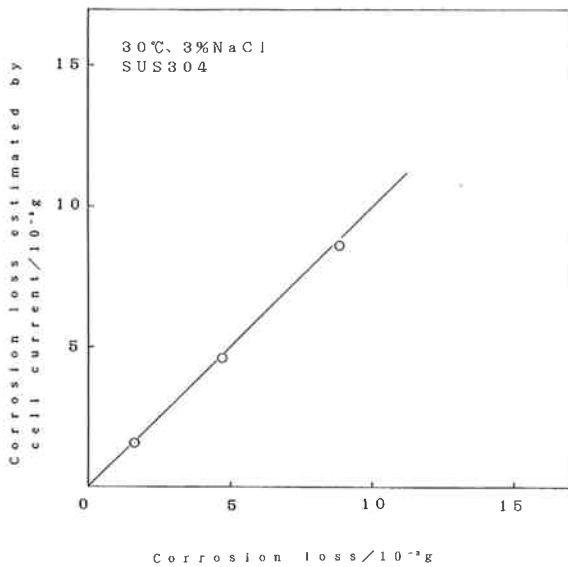


Fig. 4 Relationship between corrosion loss obtained by weight measurement of specimen and that estimated by cell current measurement in 3% NaCl solution.

ら、活性炭法は活性炭の活性度によりデータのばらつきがみられる。Fig. 6 は活性度が高い活性炭 a (粉末品) を用いた場合の結果を実線で、また活性度の低い活性炭 b (ヤシガラ果粒品) を用いた場合の結果を破線で示している。隙間付試片電位ならびにセル間に流れる電流は活性炭の活性度によってかなり異なった結果となっている。Fig. 7 は活性炭を用いた場合のセル間に流れる腐食電流と腐食速度の関係を示しているが、活性炭法は自然浸漬 (活性炭無添加) に比べると10~100倍の隙間腐食加速係数を示しており加速法をして適用性があるように思われるが、その加速係数は活性炭の種類、活性度によってかなり広がりがあり、一定値を示さない。この

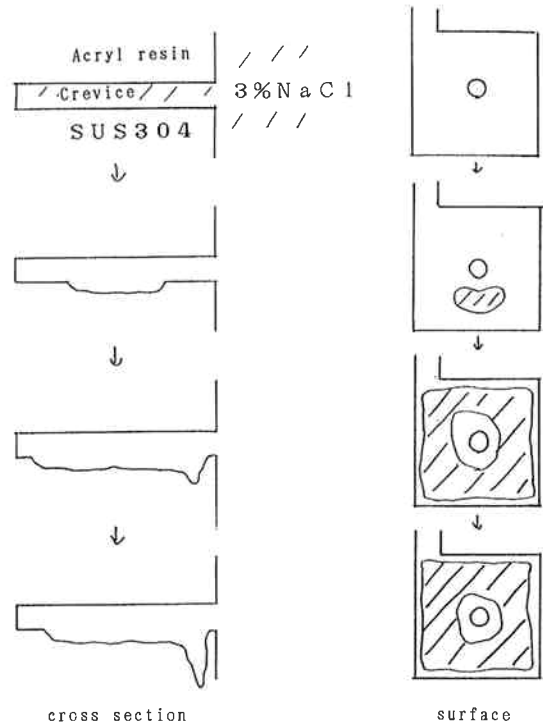


Fig. 5 Schematic illustration for the occurrence and propagation of crevice corrosion.

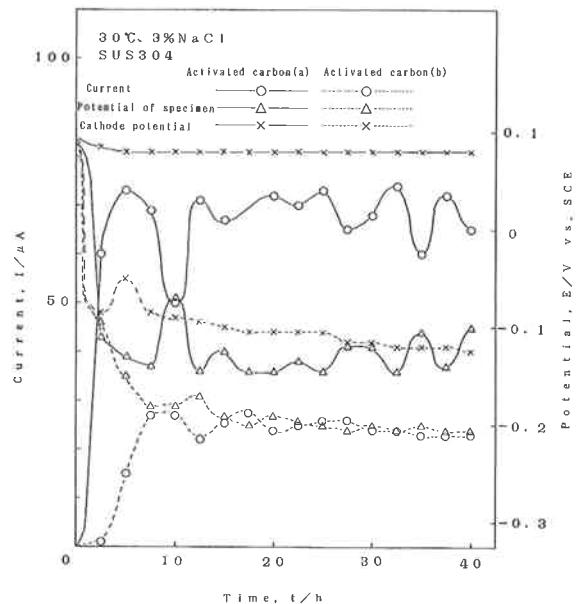


Fig. 6 Change in cell current between SUS304 and auxiliary electrode with time in 3% NaCl solution.

ことから、活性炭加速法は定量的評価法としては不適なことを表している。図中には定電位浸漬試験のデータも併記しているが、むしろ電位制御法の方がさらに加速係数を上げることができ、広範囲の制御を可能とする。

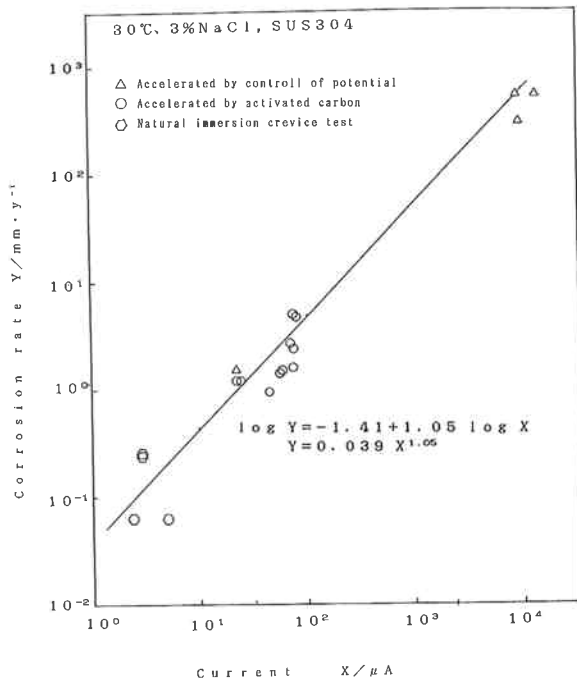


Fig. 7 Relationship between cell current and corrosion rate in 3% NaCl solution.

3. 電位制御による隙間腐食加速試験法

2項で述べたように活性炭法は加速法として有用な手法であるが、隙間腐食の加速度係数を一定に保持することがむずかしい。そこで、次に電位制御による隙間腐食加速試験法の検討を行った。

(1) 実験方法

供試材は Table 1 に示した市販の SUS304 鋼および SUS316 鋼圧延材であり、供試材の加工、隙間付試片

の作製方法は2項と同様とした。試験液は、温度 30°C、濃度 3%、0.3%および0.03%の NaCl 溶液である。

Fig. 8 は電位制御による隙間腐食試験装置であり、本装置は補助電極 (Pt 板) を入れたセルと隙間付試片を入れたセルからなり、両セル間は液間ブリッジで連結し、補助電極はポテンシostatで電位制御できるようになっている。また、隙間付試片と補助電極は無抵抗電流計を介して接続され、この試験装置によってセル間に流れた電流 (μA) および隙間付試片電位 (V vs. SCE) の計測が行える。試験においては補助電極を種々の電位に保持し、この時の隙間付試片電位 (V vs. SCE) およびセル間電流の経時変化から隙間腐食発生検知を行った。また、補助電極を一定保持後、10分間に流れたセル間電流量 (c) からセル間電流密度 (隙間内の金属溶解電流密度、 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) を求め、これと隙間付試片電位 (10分後の電位) との関係求めた。セル間電流密度は、電流量から求まるセル間電流を隙間面積 (6.25 cm^2) で除した値である。そして、隙間腐食発生までにセル間に流れた電流量についても計測を行った。

(2) 結果および考察

(1) SUS304 鋼の隙間腐食発生時間に及ぼす電位の影響

30°C、3% NaCl 溶液中において補助電極電位を種々に保持した時に得られた隙間付試片電位およびセル間電流の経時変化をそれぞれ Fig. 9 および Fig. 10 に示す。Fig. 9 において、隙間付試片電位は時間と共に補助電極電位に近づいていくが、ある時点から低下し始める。これより早い時間では隙間付試片に隙間腐食は認められず、電位が低下し始めた直後では隙間腐食の発生が認め

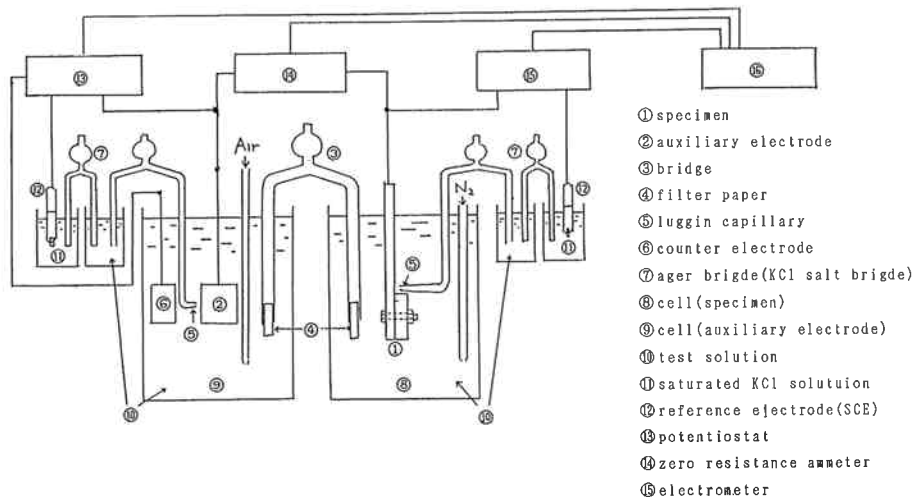


Fig. 8 Experimental equipment used in crevice corrosion test accelerated by control of electrode potential.

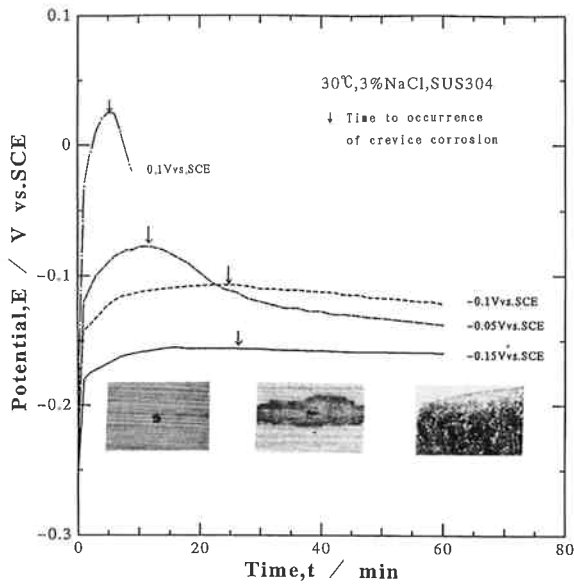


Fig. 9 Change in potential of SUS304 specimens with time in 3% NaCl solution.

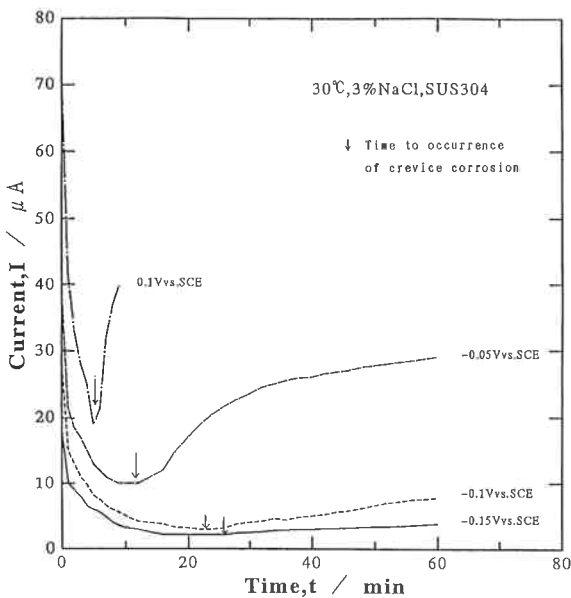


Fig. 10 Change in cell current between SUS304 and auxiliary electrode with time in 3% NaCl solution.

られた。したがって、この時点が隙間腐食発生時間と考えられる。また、隙間腐食発生時間は補助電極が貴になるにつれて短時間側に移る。

同様のことが Fig. 10 に示すセル間電流についても言える。すなわち、セル間電流は時間と共に低下していくが、ある時点から増加し始める。この増加開始時点が隙間腐食発生時間であり、隙間付試片電位が低下し始める時点と一致する。

次に、Fig. 9 から得られた隙間付試片電位（隙間腐

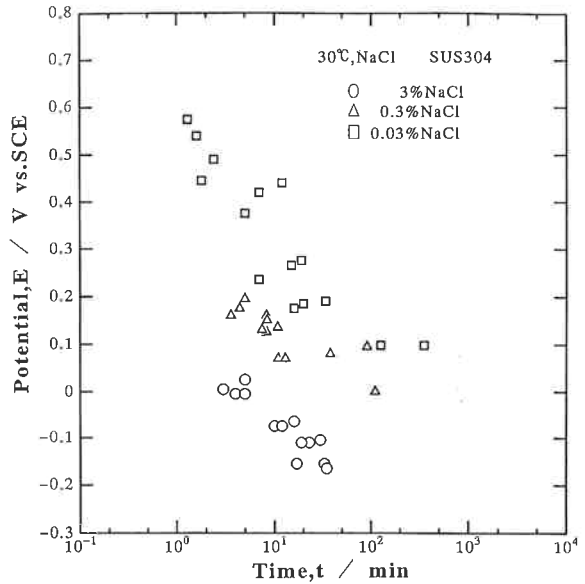


Fig. 11 Effect of NaCl concentration on the relationship between potential and time to occurrence of crevice corrosion of SUS304 specimens in NaCl solutions.

食発生時の電位) と隙間腐食発生時間の関係を Fig. 11 に示す。Fig. 11 には0.3%および0.03% NaCl 溶液で得られた結果も合せて示しているが、いずれの NaCl 濃度においても隙間付試片電位で隙間腐食発生時間の対数の間にはほぼ直線関係が成り立つ。また、NaCl 濃度が低下するに従い隙間付試片電位-隙間腐食発生時間の直線関係は長時間側に移る。

(2) SUS304 鋼の隙間付試片電位-隙間腐食発生時間の関係に関する考察

隙間腐食発生までに流れたセル間の電気量と隙間付試片電位（隙間腐食発生時の電位）との関係を求めた結果を Fig. 12 に示す。多少ばらつきはあるものの、隙間腐食発生までに流れた電気量は隙間付試片電位に依存せずほぼ一定である。また、NaCl 濃度の低下に従い、その電気量は増加する。これは、Cl⁻ イオンの活量低下に伴い、隙間内での pH 低下速度が遅くなるため、結果として隙間腐食発生までに流れる電気量が増加するものと考えられる。

ここで、隙間腐食発生までに流れた電気量 q (c) と隙間内に流れる金属のアノード溶解電流の間には(1)式が成り立つ。

$$q = i \cdot t \cdot S \quad \dots\dots(1)$$

i ; 隙間内の金属溶解電流密度/A \cdot cm²

t ; 隙間腐食発生時間/sec

S ; 隙間内面積/cm²

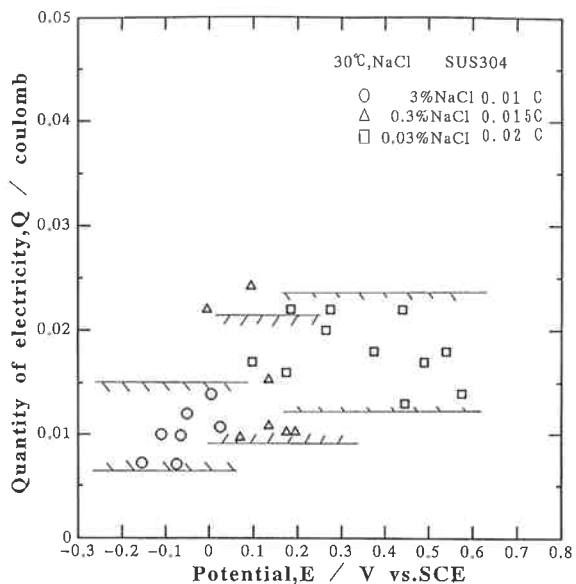


Fig. 12 Relationship between potential of SUS304 specimens and quantity of electricity in NaCl solutions.

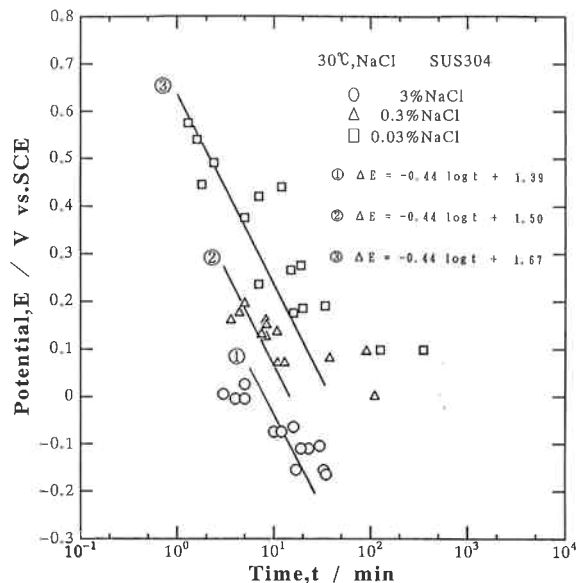


Fig. 14 Relationship between potential and time to occurrence of crevice corrosion of SUS304 specimens in NaCl solutions.

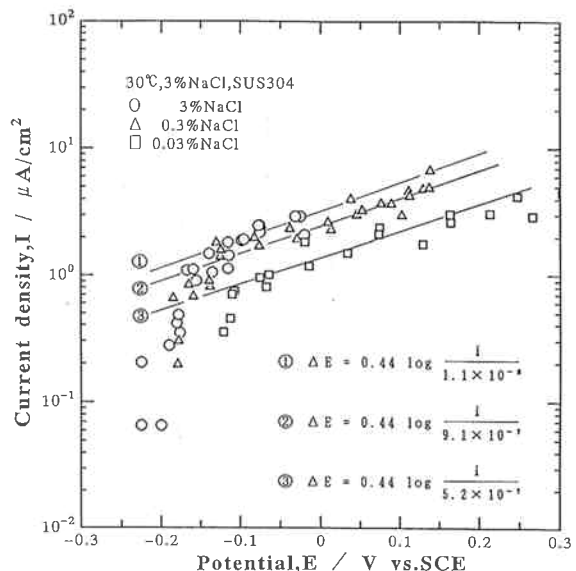


Fig. 13 Relationship between potential of SUS304 specimens and current density in NaCl solutions.

一方、 ΔE (隙間付試片における任意の電位 E と平衡電位 $E_{cor.}$ の差) と隙間内の金属溶解電流密度 i の間には(2)式が成り立つと仮定する。

$$\Delta E = a \log \frac{i}{i_0} \quad \dots\dots (2)$$

ΔE ; 隙間付試片における任意の電位 E と平衡電位 $E_{cor.}$ の差/V vs. SCE

i_0 ; 交換電流密度/ $A \cdot cm^{-2}$

a ; 定数

(1)式と(2)式から(3)式が得られる。

$$\Delta E = (E - E_{cor.}) = -a \log t + a(\log q - \log i_0 - \log S)$$

$$E = -a \log t + a(\log q - \log i_0 - \log S) + E_{cor.} \quad \dots\dots (3)$$

この(3)式が、隙間付試片電位-隙間腐食発生時間の関係を表す式となる。

Fig. 13 に各 NaCl 濃度環境で得られたセル間電流密度-隙間付試片電位の関係を示す。この Fig. 13 および Fig. 12 から得られたデータを(3)式に代入すると隙間付試片電位と隙間腐食発生時間の関係は Fig. 14 における3つの直線となり、図中にプロットした実測値とほぼ同一値となる。したがって、隙間付試片電位 (E) と隙間腐食発生時間 ($\log t$) との直線性の妥当性が示唆され、本試験法は隙間腐食加速試験および隙間腐食発生に関する寿命予測法として適用できる可能性がある。

(3) 隙間腐食発生時間に対する SUS304 鋼と SUS316 鋼の比較

これまでのデータは全て SUS304 鋼の結果であるが、次に材料間比較を行うため SUS316 鋼についても試験を行った。Fig. 15 は 30°C、3% NaCl 溶液中において隙間付試片電位と隙間腐食発生時間の関係を SUS304 鋼および SUS316 鋼について示したものである。この結果から SUS316 鋼は SUS304 鋼に比べ隙間腐食発生時間が長時間制ヘシフトしており、約4倍の耐隙間腐食性があることがわかる。Fig. 16 は同様の環境下でのセル間電流密度-隙間付試片電位の関係であるが、

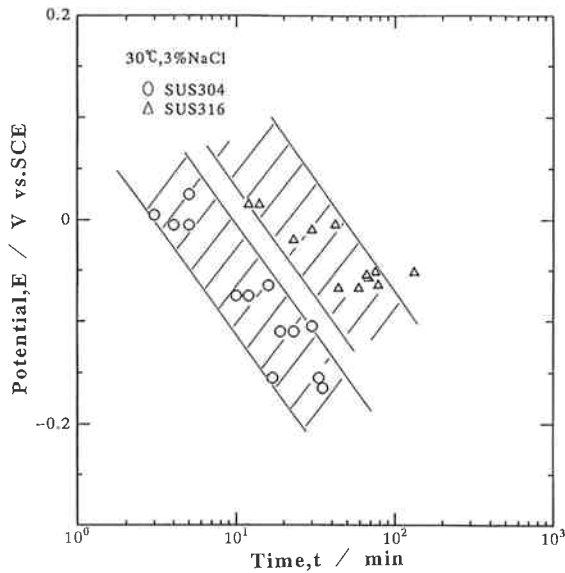


Fig. 15 Relationship between potential and time to occurrence of crevice corrosion of SUS304 and SUS316 specimens in 3% NaCl solution.

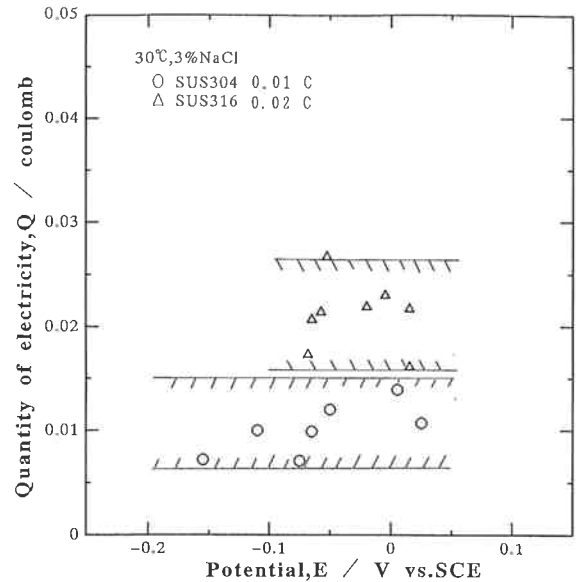


Fig. 17 Relationship between potential of SUS304 and SUS316 specimens and quantity of electricity in 3% NaCl solution.

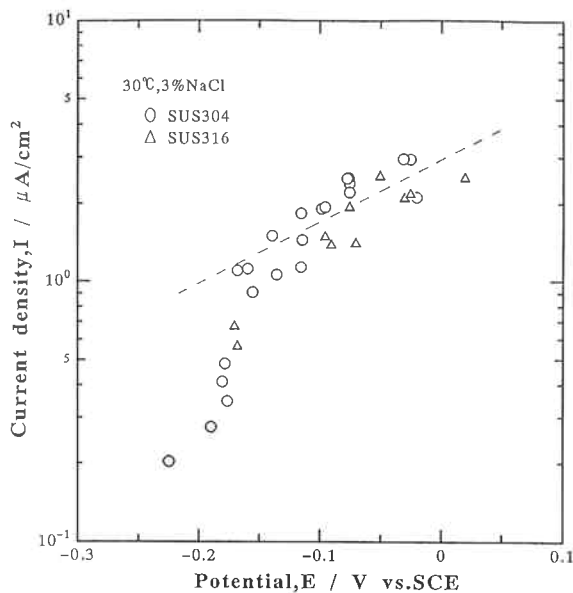


Fig. 16 Relationship between potential of SUS304 and SUS316 specimens and current density in 3% NaCl solution.

SUS316 鋼と SUS304 鋼との差異はみられず、各電位での溶解電流は同じである。Fig. 17 は隙間腐食発生までに流れたセル間の電気量と隙間付試片電位（隙間腐食発生時の電位）との関係を示している。隙間腐食発生までのセル間電気量は SUS304 鋼の場合 0.01C、SUS316 鋼の場合 0.02C である。

これら、Fig. 15、Fig. 16 および Fig. 17 から

SUS304 鋼と SUS316 鋼の耐隙間腐食性について考察すると次のとおりである。一般に、隙間腐食の発生までの誘導時間は隙間内での金属溶解に伴う溶液の pH 低下速度とその材料表面に形成される不働態被膜の破壊 pH (Depassivation pH) によって決定される。今回の測定結果から、SUS304 鋼と SUS316 鋼の各電位における溶解速度に差異はないが、隙間内において同一速度で溶解しても、Depassivation pH に達するセル間電気量については SUS304 鋼の場合 0.01C、SUS316 鋼の場合 0.02C で 2 倍の違いがみられる。すなわち、この差異は両材料間における不働態被膜の安定性の相違によるものであり、pH 低下速度が両者同じであっても SUS316 鋼の方が SUS304 鋼に比べ不働態被膜の破壊に至る限界 pH が低いためと推定され、それにより SUS316 鋼の方が SUS304 鋼の約 4 倍の耐隙間腐食性を示すのである。

4. ま と め

- 1) 活性炭法は隙間腐食加速法としては有用であるが、加速度係数を一定に保持することがむずかしく、材料間比較、環境間比較を行う場合、定量的評価が困難である。
- 2) 電位制御法においては、隙間付試片電位 (E) と発生時間 (log t) の間には直線関係が成り立ち、加速度係数を広範囲に可変することが出来、隙間腐食短期評

価法として有用な手法である。

- 3) 電位制御法は環境間の隙間腐食性の比較、また材料間の耐隙間腐食の比較を可能とし、寿命予測への適用性についても示唆する結果を得た。

参 考 文 献

- 1) 鈴木紹夫、斎藤 洪、吉岡和夫、北村義春；“防食技術”、**19**, 133 (1970).
 2) B. E. Wilde; Corrosion, **28**, 283 (1972).
 3) 小林末子夫；“第14回腐食防食シンポジウム資料”、p. 4 (1978).

- 4) 辻川茂男、久松敬弘；“防食技術”、**29**, 37 (1980).
 5) 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).
 6) 小若正倫、長野博夫、小林大機、原田 誠；“住友金属”、**28**, 423 (1976).
 7) 鈴木紹夫、斎藤 洪、吉岡和夫、北村義春；“化学工学”、**33**, 1037 (1969).
 8) R. J. Brigham, E. W. Tozer; Corrosion, **29**, 33 (1973); **30**, 396 (1974); **32**, 274 (1976); **37**, 608 (1981).
 9) P. E. Manning; Corrosion, **39**, 99 (1983).



著 者
 氏名 榊 孝
 Takashi SAKAKI
 入社 昭和49年4月1日
 所属 南陽研究所
 主席研究員



著 者
 氏名 稲垣 欣哉
 Kinya INAGAKI
 入社 昭和61年4月1日
 所属 南陽研究所
 副主任研究員