

海水系環境中におけるステンレス鋼のすきま腐食寿命推定

Estimation of Crevice Corrosion Life Time for Stainless Steels in Sea Water Environments

松橋 亮* 柘植 信二 田所 裕 鈴木 亨
Ryo MATSUHASHI Shinji TSUGE Yutaka TADOKORO Tooru SUZUKI

抄 録

ステンレス鋼の塩水、汽水および海水などのいわゆる海水系環境中におけるすきま腐食寿命を明確にする目的で、海水および海水を純水で希釈した環境中における各種ステンレス鋼の定電位法による電流密度 - 時間曲線の測定から、主として(1)すきま腐食発生時間および(2)すきま腐食発生後の成長性すきま腐食のマクロな深さ方向への進展性について評価した結果について述べた。すなわち、試験直前にステンレス鋼表面を湿式研磨したすきま付与試験片を用いて定電位試験をおこない、そこで測定された電流密度 - 時間曲線に基づき、すきま腐食発生時間を定量的に解析するとともに、すきま腐食発生後の試験片のすきま腐食部の腐食深さの測定から最大すきま腐食と定電位保持時間との関係について解析し、すきま腐食進展の時間的定量評価をおこなった。その結果、海水系環境で使用される船舶や海洋構造物などの構成部材に発生するすきま腐食による腐食寿命の推定に関し、工学的に非常に有用な知見を得た。

Abstract

Evaluation results of (1) incubation time of crevice corrosion and (2) growth behavior of stable crevice toward depth direction after initiation are described by measurements of current density vs. potential curves of various stainless steels under constant potential condition in sea water and diluted sea water in order to clarify crevice corrosion life of stainless steels in sea water environments such as brine, brackish water and sea water. Namely, current density vs. potential curves of stainless steel specimens with crevice wet polished just before a measurement is obtained under constant potential condition. And initiation time of crevice corrosion is analyzed by the results, current density vs. potential. Also, relationship between maximum crevice corrosion depth and holding time at constant potential after initiation of crevice corrosion is examined by measurements of crevice corrosion depth and growth of crevice corrosion is quantitatively analyzed by time. In concerning the estimation of crevice corrosion lifetime for ships, component material of offshore structure used in sea water environments, very valuable engineering evidence is obtained and described in this paper.

1. 緒 言

すきま腐食を評価する方法は従来から数多く検討されてきた。典型的な例としては、すきま付与試験片を自然海水中にいくつか浸漬し、試験終了後すきま部を観察して腐食の発生率を求める方法¹⁻⁴⁾や酸性FeCl₃系溶液中ですきま腐食発生臨界温度を求める方法⁵⁻⁶⁾、電気化学的な手法としてCyclic Polarizationを利用したすきま腐食の保護電位である腐食すきま再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ を求める方法などが有名である⁷⁾。これらの評価法は主としてステンレス鋼に生じるすきま腐食の起こりにくさの程度をそれぞれ発生率や

臨界温度および電位値として表現しているが、時間的評価ではなく直感的に理解され難い場合も少なくない。

ところで、Tsuji-kawaらの有名な論文⁸⁻¹⁰⁾に記載されている定電位法による $E_{R,CREV}$ 測定結果によると、 $E_{R,CREV}$ に達する前の貴な電位領域内では、卑な電位ほどすきま腐食が発生するまでの時間(潜伏期間と表記されている¹⁰⁾)が増加することを示している。同図はステンレス鋼材料のすきま腐食発生時間を推定するための基本的な原理を含んでおり、すきま腐食の時間的定量評価の可能性を示唆する極めて重要な実験結果と考えられる。

一方、すきま腐食挙動のうち、とくにすきま腐食の進展

に関わる研究については、モアレ法を用いたすきま腐食のその場測定からすきま内の金属溶解速度¹¹⁾や関係物質の移動、電位分布状態¹²⁾、anoriteのpH変化¹³⁾などの基本的知見の報告やまた、すきま部アノードと自由表面カソードを分離した定電位試験によるすきま内の平均的な金属溶解速度の研究などが既に報告されている¹⁴⁾。

しかしながら、工学的に有用な巨視的な各種ステンレス鋼のすきま腐食深さの時間的変化挙動の詳細を系統的に調べた例は見当たらない。構造物の耐用年数の観点からは、すきま腐食の進展が十分に低ければ実構造物として十分に使用に耐えると考えられることから、例えば、河川水、ダム湖水、汽水、海水環境中でのステンレス鋼の実曝露試験¹⁵⁾が官庁を中心にこなわれているが、その根拠となる具体的な各種ステンレス鋼のすきま腐食深さ進展のロジックに関する報告は少ない。

本報告は主として、海水系環境中における各種ステンレス鋼のすきま腐食の電気化学的評価に関し、腐食発生時間および腐食進展性の観点から、定電位法による電流-時間曲線の測定に基づいたすきま腐食によるステンレス鋼の時間的な寿命評価方法および同方法を用いた、すきま腐食寿命評価結果について述べる。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材と試験片

供試材には市販の SUS304 鋼, SUS316L 鋼, SUS329J₄L 鋼, NSSC250 鋼およびNSSC270 鋼の 5 鋼種を用いた。その代表的な化学組成および CI 値 ($CI = [Cr] + 4.1[Mo] + 27[N]$ ¹⁶⁾) を表 1 に示す。これらの供試材はいずれも一般的な市販の固溶化熱処理材(板厚約 3 ~ 6 mm)を用いた。

すきま腐食の発生挙動および進展挙動を検討する目的で、図 1 に示すようなすきま付与試験片を作製した。すなわち、20mm幅×50mm長×3mm厚および20mm幅×20mm長×3mm厚の寸法の 2 枚 1 組をすきま付与試験片とし、試験面が板の圧延面となるように採取したあと、試験片全面を 400 番まで湿式研磨し、20mm幅×50mm長の試験片の上端にエナメル導線をはんだ付けした。その後、50 の 30%-HNO₃ 溶液中に試験片を 1 h 浸漬し不動態化処理をおこなった。試験片は電気化学測定の直前に試験面(20mm幅×50mm長の試験片と20mm幅×20mm長の試験片との重ね合わせ面を以後、すきま部という)を再度400番で湿

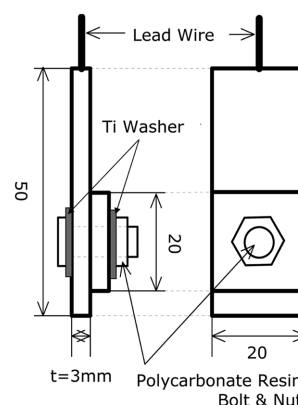


図 1 すきま付与試験片の形状
Schematic illustration of specimen with crevice

式研磨をおこない、試験溶液を試験面に塗布した状態で 2 枚の試験片を重ね合わせ、図 1 に示すようなポリカーボネイト製ボルト・ナット治具及びチタンワッシャーを用いて組立てた(以後、すきま付与試験片と呼ぶ)。

本実験でチタンワッシャーの電気化学測定系への影響が懸念されるため、チタンワッシャーを使用した場合と使用しない場合とで自然電位の経時変化測定や定電位試験を試みたが、少なくとも自然電位値および電流密度-時間曲線においてチタンワッシャー使用・不使用についての優位な差は認められなかった。なお、すきま付与試験片を試験液に浸漬する際、試験片の上端から10mm下の位置にセル内の液面がくるようにセットをおこなってから電気化学測定を実施した。この場合、試料電極全体の測定面積は約28.1 ~ 30.5cm²あり、すきま部面積は約7.43cm²である。

2.2 試験溶液

試験溶液には ASTM 人工海水 (D-1141-52) およびこれを 1/1 000 ~ 1/10 倍に純水で希釈した各種濃度の Cl^- 溶液(以後、海水系溶液と呼ぶ)を用いた。その詳細は省略するが、 Cl^- 濃度として、約 19 ~ 18 900ppm の範囲での検討をおこなった。

2.3 電気化学測定

2.3.1 腐食すきま再不動態化電位の測定

JIS G 0592 法に準拠した腐食すきま再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ の測定を実施した⁷⁾。その際用いた分極操作概念図を図 2 に示した。50 の条件下における腐食すきま再不動

表 1 供試材の主な化学組成 (wt%) と耐すきま腐食性指標値 CI
Main chemical compositions (wt%) and crevice corrosion resistance index CI of tested stainless steels

	Cr	Ni	Mo	Cu	N	CI
SUS304	18.20	8.05	-	0.21	-	18.20
SUS316L	17.54	12.08	2.18	0.222	0.02	26.48
SUS329J ₄ L	25.09	7.20	3.03	0.47	0.150	41.56
NSSC250	24.99	17.91	2.45	0.29	0.29	42.87
NSSC270	20.32	17.99	6.18	0.79	0.22	51.60

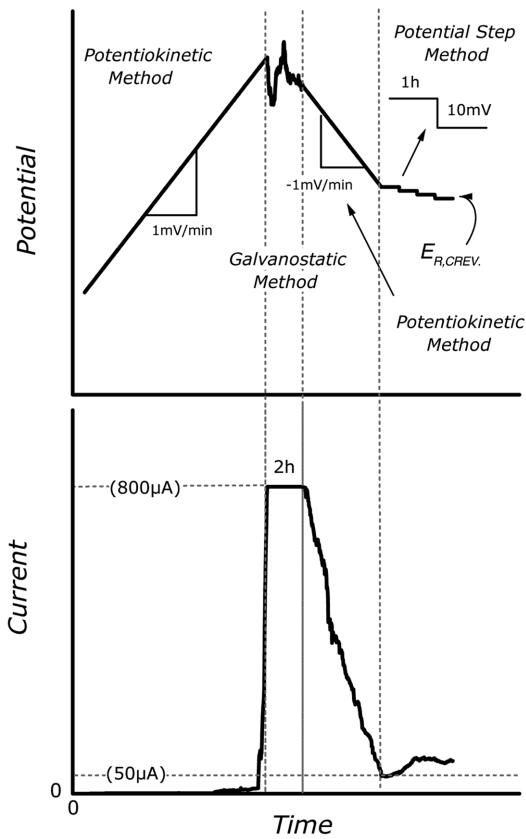


図2 分極操作概念図
Operation of polarization method

態化電位 $E_{R,CREV}$ の測定を実施した。具体的には、上記のようにして組み立てた試料電極をAr脱気(流量200ml/min)した50の海水系溶液中に浸漬し、1h浸漬電位を測定したあと、図2に示すように浸漬電位から電位掃引速度1mV/minの動電位法でアノード方向に分極し、アノード電流が800µAに達した時点でアノード電流が800µA±1µAに保たれるように定電流的に2h保持した。

次いで、電位掃引速度1mV/minの動電位法でアノード電流が50µAに達するまでカソード方向に分極した。その後、この時点における電位に定電位保持を1hおこなった。最終的に1h前に流れた電流値より1h後に流れた電流値が低くなるまで上記操作を繰り返した。腐食すきま再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ ⁷⁾は上記分極操作の最終段階で試料電極に流れる電流が増加傾向を示さない最も貴な電位値で表した。また、試験後のすきま部を光学顕微鏡で観察し、最大すきま腐食深さが40µmに達しないものは $E_{R,CREV}$ のデータから除外した。

2.3.2 すきま腐食発生時間の測定

実験は主として定電位法(Potentiostatic Method)による電流密度-時間曲線の測定でおこなった。実験には定電位電解装置(東方技研製:MODEL-2000)を用い、飽和KClのAg/AgCl電極:SSE(25, SHE基準で+199mV)を基準電極として、0~700mV(以後、電位は全てSSE基

準であり、単にmVで表記する)の定電位値を試料電極に印加し、試料電極に流れる電流密度の時間的変化測定を1h~360h継続しておこなった。これらの定電位試験はいずれも試料電極を試験溶液に浸漬し自然電位が所定の値の範囲に落ち着いた時点で開始した。これらの試験は全て50の温度条件下でおこない、試験中、電気化学測定用セル上部からArガスを通気した。なお、実験の結果得られた電流について、すきま付与試験片の溶液に接している部分の全面積約29.4cm²でそれぞれ割った値を見かけの電流密度として換算をおこなった。

2.3.3 すきま腐食進展性の測定

主として自然水環境下でのステンレス鋼の示す自然ポテンシャル: $E_{sp} = 440mV$ の電位¹⁷⁾にて前述したすきま付与試験片(試験直前にすきま合わせ面を研磨)を用いて定電位試験を約0.25~12hの時間範囲において任意におこなった。定電位試験を所定の時間おこなった後ただちに試験片を海水系溶液から取り出し、試料電極のすきま部を開き、水洗、乾燥後、光学顕微鏡を用いて20mm幅×50mm長の試験片(大きな試験片)のすきま部に生じているすきま腐食部の深さを焦点深度法により測定をおこなった。

すなわち、図3に示すような各定電位保持時間におけるすきま腐食の深さを数点~20点測定をおこない、そのうちの最も深いすきま腐食深さ(最大すきま腐食深さMax Crevice Corrosion Depth: D_{max} と呼ぶ)を得た。なお、本測定ではすきま部位の端から少なくとも1.5mm以上離れた内側部分の測定をおこなった。これらの電気化学測定は、参照電極には飽和KClのAg/AgCl(25, SHE = +199mV: SSE)電極を用いた。

2.4 自然海水浸漬試験

電気化学的測定に用いたすきま付与試験片と全く同様の形状の試験片を用いて、千葉県富津市の自然海水中での自然電位の経時変化と、別途、大型試験片を用いた長期海水

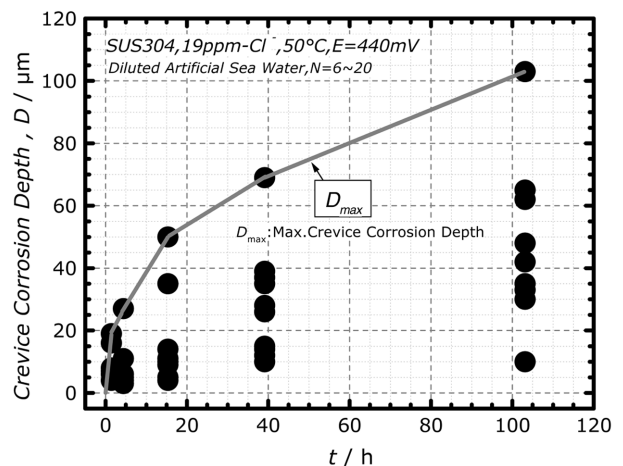


図3 最大すきま腐食深さ D_{max} の測定
Measurement of D_{max}

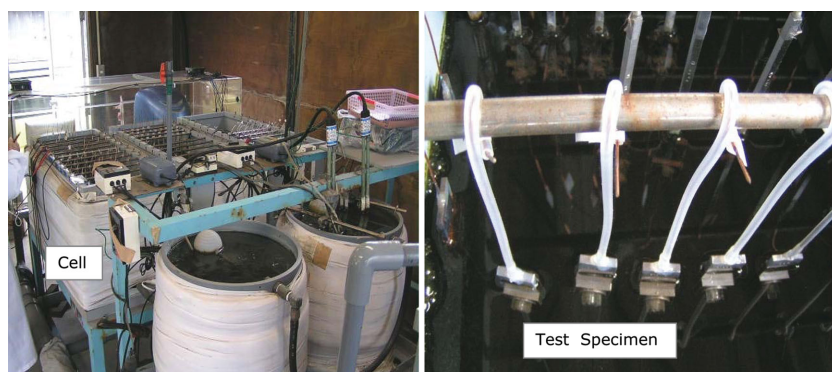


図4 千葉県富津市鉄鋼研究所内の自然海水浸漬設備
Equipments of natural sea water immersion test

半浸漬試験をおこなった。具体的には図4に示す自然海水浸漬設備を用いて、これにすきま付と試験片を浸漬し自然海水中でステンレス鋼が不動態化状態にある場合の自然電位を求めた。また、気中部および液相部(海中部)にすきま構造を持つダブルすきま腐食試験片を用いて、長期の海洋暴露半浸漬試験を実施した(詳細省略)。

3. 実験結果および考察

3.1 自然海水中における自然電位の経時変化

図5に自然海水中で計測された各種ステンレス鋼の自然電位の経時変化(約50日経過まで)を示す。SUS304鋼を除いた他のステンレス鋼は、自然電位経時変化は極めて酷似している。すなわち、浸漬初期には - 330 ~ - 50mV の比較的卑な電位を示すが、時間の経過とともに自然電位は急激に貴な電位方向にシフトし、約30日経過した時点で約440mVの電位まで貴化し、その後その電位を維持している。この自然電位が一定に落ち着いた電位はステンレス鋼の種類に関係なくほぼ440mVの値を示していることから、ステンレス鋼の不動態が安定的に保持される場合の自然ポテンシャル E_{sp} と考えられる。一方、SUS304鋼の場合には浸漬初期から自然電位は卑な電位を示しており、比

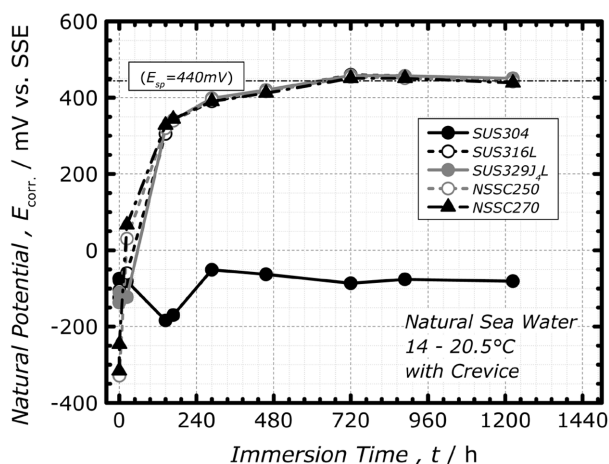


図5 自然海水中における自然電位の経時変化
Potential-time curves of stainless steels in natural sea water

較的短時間に不動態の破壊が生じ、すきま腐食が自然生起しているものと考えられる。

3.2 すきま腐食の自然生起性

図6に自然海水中、30日におけるSUS316L鋼、SUS329J4L鋼、NSSC250鋼およびNSSC270鋼の分極図を示す。ステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ の値はそれぞれSUS316L鋼で - 130mV、SUS329J4L鋼で - 123mV、NSSC250鋼で - 80mVおよびNSSC270鋼で - 58mVであった。

腐食すきま再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ の意味するところは、“ $E_{R,CREV}$ よりも貴な電位側で、すきま腐食が成長する可能性がでてくるのに対し、 $E_{R,CREV}$ より卑な電位では、すきま腐食が成長する可能性が低い”ということである。したがって、 $E_{R,CREV}$ は一種の材料耐食性の尺度を準平衡論的に示したもので、すきま形状と環境(Cl⁻濃度、温度など)および材料が決まれば固有の値を示す、言わば材料の耐食性(材料のFORCEと呼ぶ)を示すものと考えられる。

一方、図5に示した自然ポテンシャル E_{sp} は、材料によらない、環境の腐食性(環境のFORCEと呼ぶ)で決まるものであり、ステンレス鋼が安定な不動態を維持しているならば、環境に含まれる酸化性物質(例えば、dissO₂、Fe³⁺、Cu²⁺、Cr⁶⁺など)の種類とその濃度、温度によってほぼ決定する。上記のロジックにしたがえば、環境のFORCEと材料のFORCEを比較対象すれば、材料が曝された環境ですきま腐食が成長する可能性があるのかないのか、すなわち、すきま腐食自然生起性を判断できるものと考えられる。

図7に各種ステンレス鋼の $E_{R,CREV}$ におよぼすCl⁻濃度の影響を示した。図には同時に各種の自然環境で実測をおこなった自然ポテンシャル E_{sp} の値も示してある。すきま腐食が自然生起する条件は、

$$E_{R,CREV} < E_{sp} \quad (1)$$

であり、いずれのステンレス鋼とも自然海水環境中では、いつかすきま腐食が自然生起し、すきま腐食が成長するこ

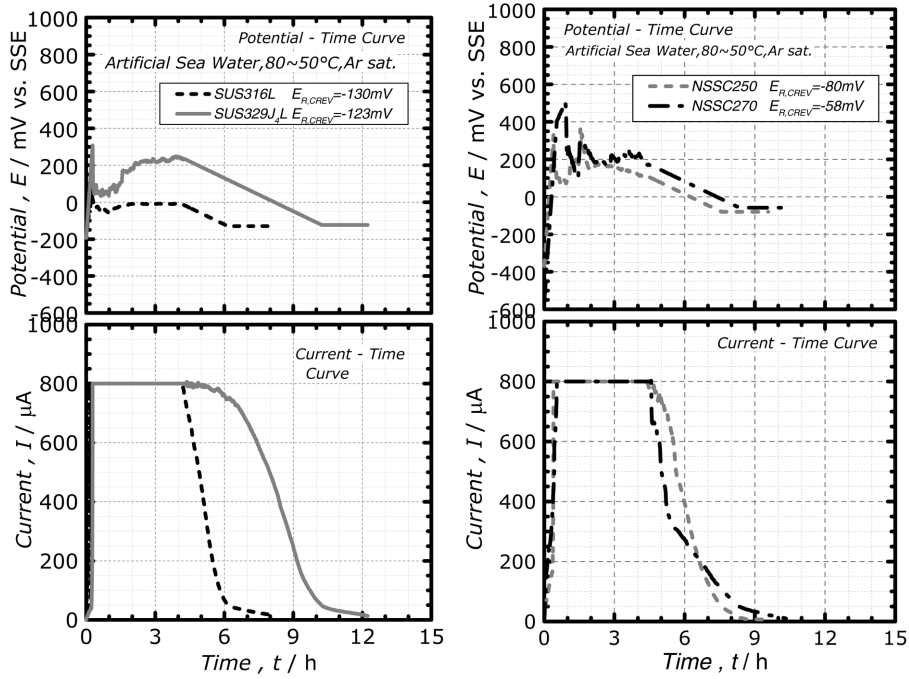


図6 各種ステンレス鋼の自然海水中での分極図
Polarization curves of various stainless steels

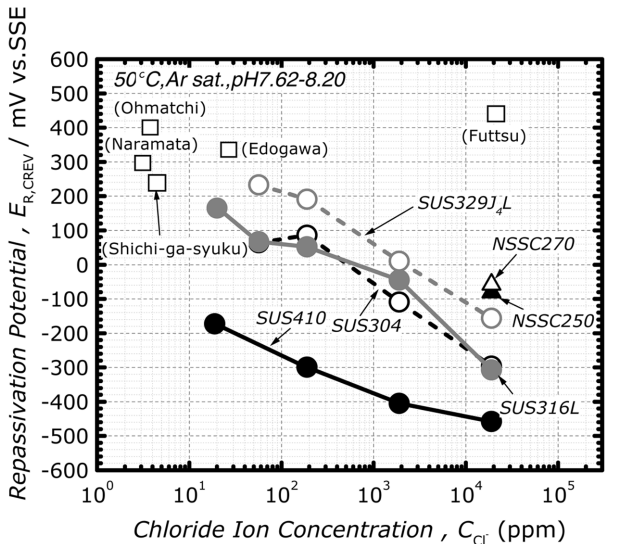


図7 各種ステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ の Cl^- 濃度依存性

Effects of Cl^- concentration on $E_{R,CREV}$ for various stainless steels

とになる。しかしながら、それがいつ頃かは本測定では知ることができない。そこで、各種ステンレス鋼の耐すきま腐食性を明確にするために定電位法を用いて、海水系環境中のすきま腐食自然生起時期(すきま腐食発生時間)の推定をおこなった結果について以下に述べる。

3.3 すきま腐食発生時間の推定

図8に一例として、SUS329J₄L鋼の海水における自然ポテンシャル(環境のFORCE)である $E = 440mV$ の電位で定電位電解をおこなった場合に得られる電流-時間曲線の温度変化を示す。

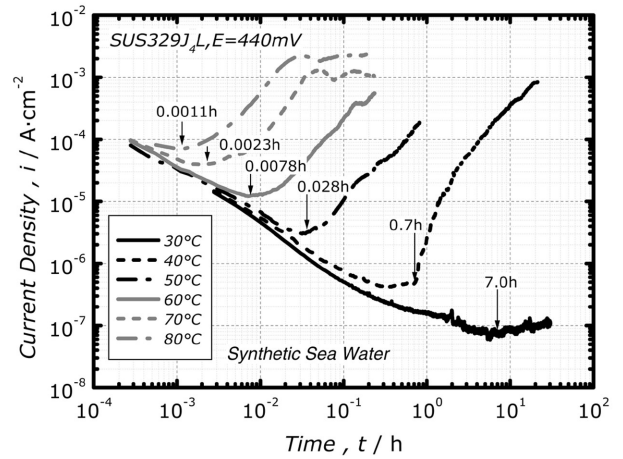


図8 SUS329J₄L鋼の電流-時間曲線(温度の影響)
 $i-t$ curves of various temperature (SUS329J₄L)

電流-時間曲線はいずれの温度の場合においても、初め電解時間の経過とともに様に減少するが、各温度によって異なる、ある特定の時間で電流密度が増加する一連の挙動が観察される。この電流密度の増加はステンレス鋼にすきま腐食が発生したことを端的に示しており、電流密度が増加し出す時間はすきま腐食が発生する時間(以後、すきま腐食発生時間を t_{INCU} と呼ぶ)と考えられる。SUS329J₄L鋼の場合、温度の上昇とともに t_{INCU} が短縮する挙動が観察されている。これは、温度が上昇するとすきま腐食が発生しやすくなることを如実に示している。

図9に各種ステンレス鋼のすきま腐食発生時間におよぼす Cl^- 濃度の影響を示す。NSSC250鋼およびNSSC270鋼を除く他のステンレス鋼の t_{INCU} は、海水中の Cl^- 濃度の増加とともに短縮した。一方、NSSC250鋼およびNSSC270

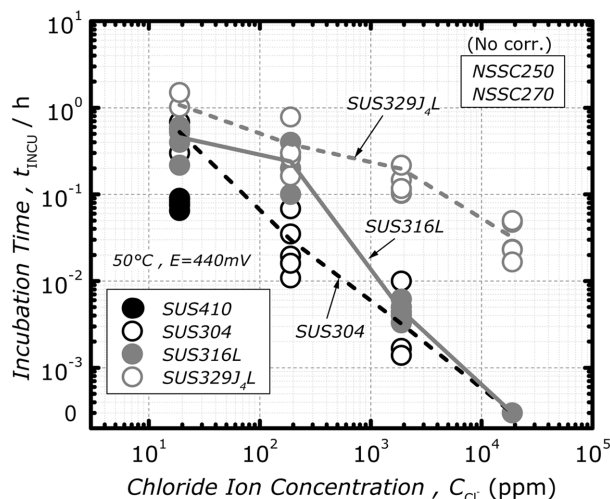


図9 各種ステンレス鋼のすきま腐食発生時間 t_{INCU} におよぼす海中の Cl^- 濃度の影響(50°C, $E=440mV$)
Effects of Cl^- concentration on t_{INCU} (50°C, $E=440mV$)

鋼は非常に耐すきま腐食性が良好で50°C程度の温度においても、電流-時間曲線の測定中、すきま腐食の発生は観察されなかった。

他方、ここで求めた t_{INCU} は実験室での結果であり、実環境中で経験されるステンレス鋼の t_{INCU} の絶対値とは異なることが予想される。というのは、実構造物のすきま形状や海水温度の季節変動など、予測不能な不可避的要因が存在するためである。したがって、 t_{INCU} の絶対値議論は無意味であり、例えば、汎用的に用いられているSUS304鋼の自然海中での t_{INCU} を基準として、他のステンレス鋼の t_{INCU} を表現する方が工学的に妥当と考えられる。

今、すきま腐食発生時間を t_{INCU} として、SUS304鋼と他のステンレス鋼とのすきま腐食発生時間 t_{INCU} の相対値を $R_{INCU(X)}$ (XはSUS304鋼以外のステンレス鋼を示す)と定義すると、 $R_{INCU(X)}$ は(2)式のごとく表すことができる。

$$R_{INCU(X)} = t_{INCU(X)} / t_{INCU(SUS304)} \quad (2)$$

図10に(2)式を用いて、50°Cにおける各種ステンレス鋼のすきま腐食発生時間を R_{INCU} で表現した場合の Cl^- 濃度の影響を示す。SUS304鋼の R_{INCU} は全ての Cl^- 濃度で1.0である。SUS316L鋼の R_{INCU} の Cl^- 濃度依存性は非常に小さく、自然海水レベルの Cl^- 濃度では、 $R_{INCU} = 2.0$ とSUS304鋼の約2倍程度時間的にすきま腐食が発生し難い。また、SUS329J4L鋼では、 Cl^- 濃度の増加とともに R_{INCU} は増加し、自然海水レベルでは、SUS304鋼に比較して約107倍程度すきま腐食が時間的に発生しにくいことがわかった。

このようにして汎用のSUS304鋼を基準に、他のステンレス鋼の t_{INCU} を規格化することにより、実自然海水で生じるすきま腐食の発生時間がある程度推定可能と考えた。常温付近の海水中では、図7に示したようにNSSC250鋼やNSSC270鋼にもすきま腐食が発生する可能性はあるが、これらの鋼種に定電位電解試験で実際的にすきま腐食を発生させるためには膨大な時間が必要となることが明らかに

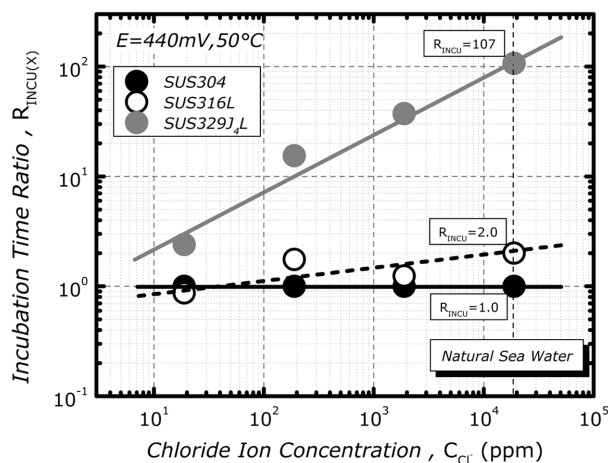


図10 $R_{INCU(X)}$ の Cl^- 濃度依存性
Effects of Cl^- concentration on $R_{INCU(X)}$

なっている。そこで、以下のような推定により、これらの高耐食ステンレス鋼のすきま腐食発生時間を割り出した。すなわち、図11に示すように、SUS304鋼、SUS316L鋼およびSUS329J4L鋼の R_{INCU} と Cl 値との関係が、そのまま高 Cl 側についても維持するものと仮定する。図11の関係を求めると(3)式ようになる。

$$\log R_{INCU} = -1.818 + 0.090 \cdot Cl, R = 0.9761 \quad (3)$$

一方で、実海水暴露試験において、SUS304鋼では約1年ですきま腐食が発生することが経験されている⁽¹⁸⁾。このことから、 R_{INCU} と(3)式を用いて、実海水中における高耐食ステンレス鋼の未知のすきま腐食発生時間を見積もることができる。未知の実海水中でのすきま腐食発生時間推定値を t_x とすれば、

$$\log(t_x / y) = -1.818 + 0.090 \cdot Cl \quad (4)$$

となる。

その結果を図12および表2にそれぞれ示した。

一旦、すきま腐食が発生するとそのすきま腐食は成長を続け、究極的には構造物に穴が開くことになると考える

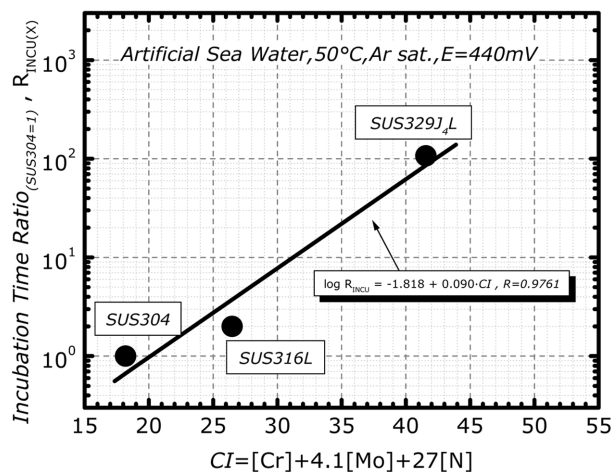


図11 $R_{INCU(X)}$ と Cl 値との関係
Relationship between the $R_{INCU(X)}$ and Cl value

表2 各種ステンレス鋼のCI値と R_{INCU} 値との関係(50℃, $E=440mV$)
Relationship between the CI value and R_{INCU} for various stainless steels (50℃, $E=440mV$)

	SUS304	SUS316L	SUS329J ₄ L	NSSC250	NSSC270
CI value ^{*1}	18.20	26.48	41.56	42.87	51.60
t_{INCU} (experiment)	0.00014h	0.00028h	0.015h	-	-
t_{INCU} (sea water)	1y	-	-	-	-
$R_{INCU(X)}$ ^{*2}	1	2	107	-	-
Estimation value ^{*3}	0.66y	3.67y	84y	110y	670y

*1: $CI = [Cr] + 4.1[Mo] + 27[N]$, *2: $R_{INCU(X)} = t_{INCU(X)} / t_{INCU(SUS304)}$, *3: Calculation from equation (4)

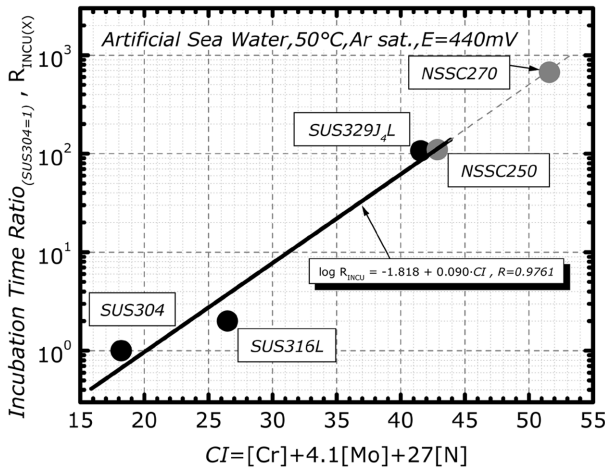


図12 NSSC250鋼とNSSC270鋼の R_{INCU} の推定
Estimation of R_{INCU} for NSSC250 and NSSC270

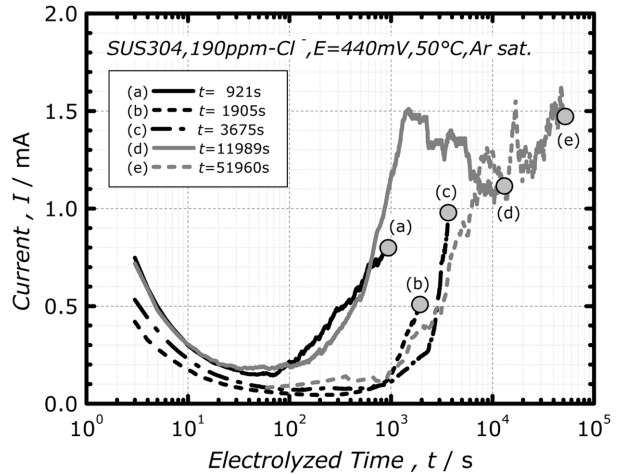


図13 SUS304鋼の電流 - 時間曲線上のすきま腐食成長挙動の一例 (190ppm-Cl⁻)
Growing behavior of crevice corrosion over current-time curves

(実際には、例えば、すきま腐食の進行に伴いすきま間隙部が広がり、すきま内が外部環境に近づく方向に向かうため、すきま腐食は成長を維持しにくくなる)。その穴あき時間の長短によって材料の機能的寿命が決定されるものと考え、すきま腐食による各種ステンレス鋼の穴あき寿命を明確にすることは非常に重要と考えられる。次項では各種ステンレス鋼の海水中における定電位電解試験により、すきま腐食進展性を推定した結果について述べる。

3.4 すきま腐食進展性の解析

3.4.1 すきま内の金属溶解挙動

図13に190ppm-Cl⁻環境中、 $E=440mV$ におけるSUS304鋼のすきま付与試験片の電流 - 時間曲線を種々の時間で測定した結果を示す。いずれの電流 - 時間曲線とも電解初期には電流が時間とともに減少するが、ある時間が経過すると電流が時間とともに増加するようになり、すきま腐食が成長していることを示す一連の挙動が観察された。電解直後から電流が増加しだすまでの時間は近似的にすきま腐食が発生するまでに要した時間 t_{INCU} と考えられ、これの詳細については既に示した通りである。

また、図14には図13の電流 - 時間曲線の最終電解時間位置(a)~(e)における20mm×20mmの試験片のすきま合わせ面の表面状態およびその白黒二値化像を示す。ここで、 $(t - t_{INCU})$ は電解時間とすきま腐食発生時間との差

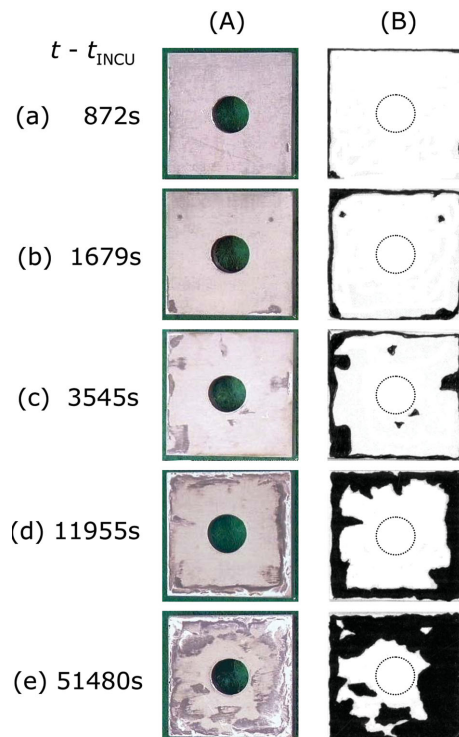


図14 すきま内の腐食部位の時間的变化
Time dependence of corrosion area in crevice

で、実質的にすきま腐食が発生したあとの経過時間(すなわち、すきま腐食成長時間に相当する)であり、金属溶解部分(二値化像では黒食部分に相当する)を具体的に示し

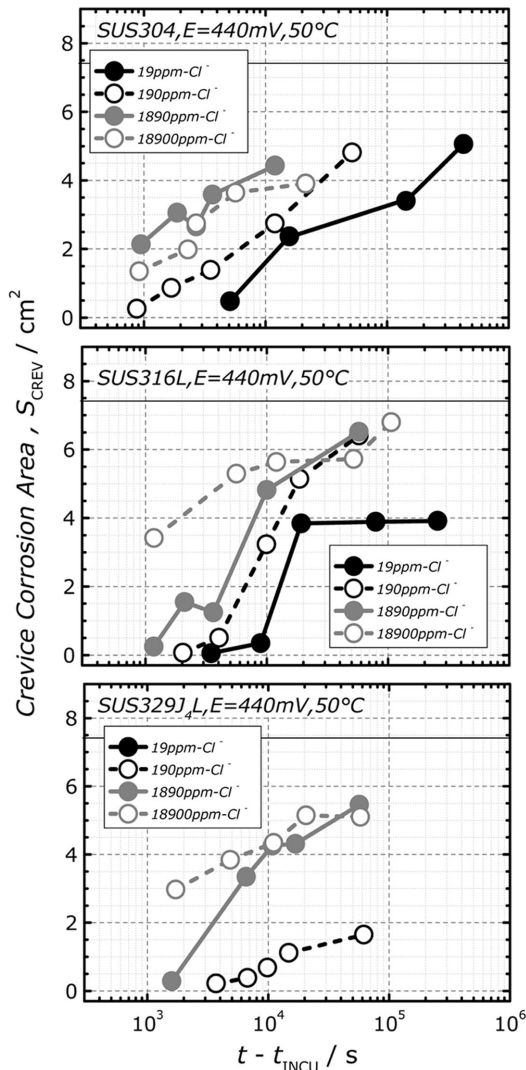


図15 すきま腐食面積の時間的変化
Time dependence of S_{CREV}

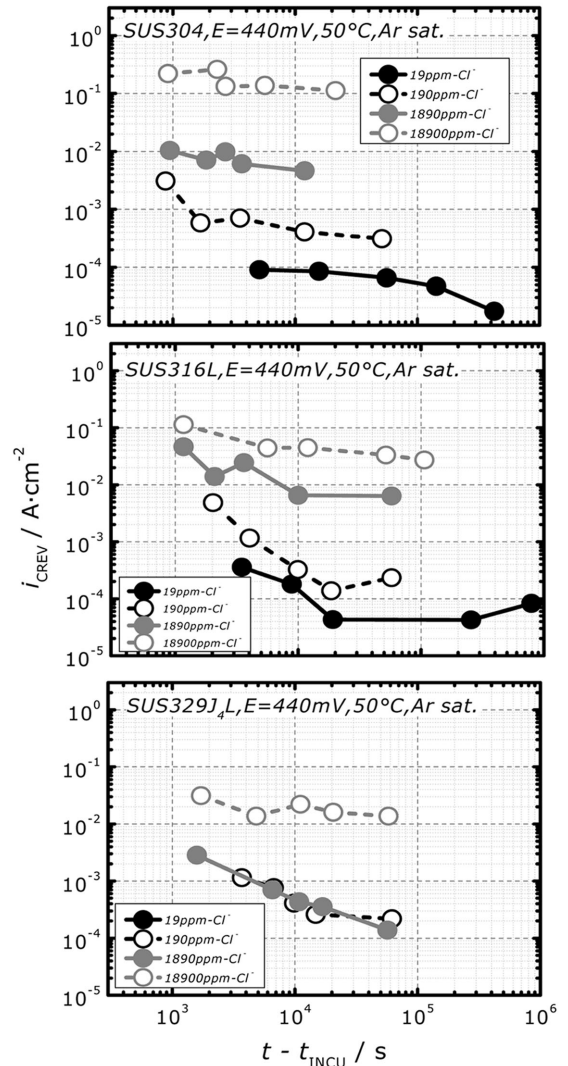


図16 すきま腐食電流の時間的変化
Time dependence of i_{CREV}

た例である。

金属溶解部分は $(t - t_{INCU})$ とともに広がる傾向にある。具体的には、図15に示した定電位電解試験をおこなったあとの各種ステンレス鋼のすきま腐食面積の近似値 S_{CREV} におよぼす、すきま腐食成長時間 $(t - t_{INCU})$ の影響から明らかのように、いずれのステンレス鋼とも $(t - t_{INCU})$ が大きく、 Cl^- が高いほど S_{CREV} は増大する。この挙動は、すきま腐食の成長が板厚方向に優先的に成長する通常の孔食成長とは異なり、すきま腐食では板厚方向のみならず面方向にも大きく広がって成長することを示している。

図16には図13の例で示した電流 - 時間曲線の最終時間位置における電流を S_{CREV} で割った電流密度（以後、 i_{CREV} と呼ぶ）におよぼす $(t - t_{INCU})$ の影響を示す。いずれのステンレス鋼とも Cl^- 濃度が高いほど i_{CREV} は増大するが、一方、 $(t - t_{INCU})$ の減少とともに i_{CREV} は緩やかに増加する傾向が観察される。ここで測定された i_{CREV} は S_{CREV} 全体に平均的に流れる電流密度と考えられるが、実際には後述するように、すきま腐食を起こした部分のある特定の場所（面積的な領域）が優先して深くなる事実を考慮すれば、

anorite濃度やそのpHおよび金属溶解速度の場所的分布状態などが S_{CREV} 内で異なることが予想されるが、本報告では、それらを明らかにするには至っていない。

3.4.2 最大すきま腐食深さの時間的変化

図17に種々の Cl^- 濃度の海水系環境においてSUS304鋼のすきま付与試験片の電位を $E = 440mV$ に定電位的に保持し、所定の時間経過後、すきま付与試験片のすきま部金属を取り除き光学顕微鏡を用いて最大すきま深さ D_{max} の測定をおこなった一例を示す。すきま付与試験片1個当たり、約20点のすきま腐食部の深さ測定を実施し、その中の最大値=最大すきま腐食深さ D_{max} を抽出した。そして、総電解時間 t からすきま腐食発生時間 t_{INCU} を差し引いた時間（すなわち、 $(t - t_{INCU})$ ：実質的にすきま腐食の成長時間 t_{GROW} に相当する）に対して D_{max} をプロットした。このようにして、種々のステンレス鋼の海水中における D_{max} の時間に対する挙動を解析した結果、 D_{max} は $(t - t_{INCU})$ に対してべき関数的に変化することがわかった。すなわち、すきま腐食進展性を示す具体的関数を(5)式のように仮定

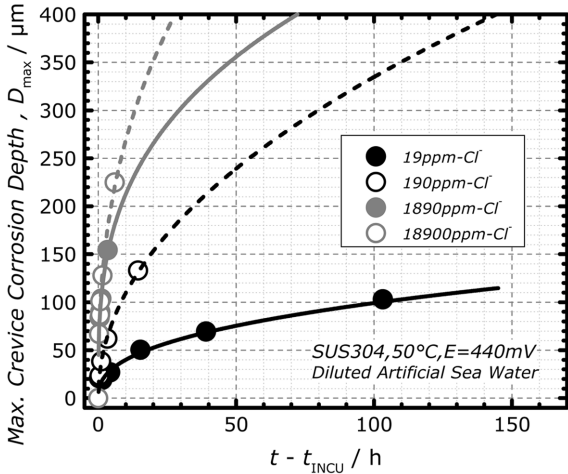


図17 最大すきま腐食深さの時間的変化の一例
Example of time dependence of D_{max}

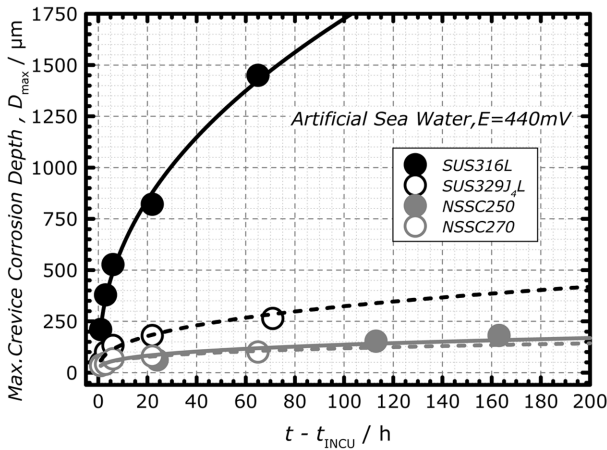


図18 海水中における種々のステンレス鋼の最大すきま腐食深さ D_{max} の時間的変化
Time dependence of D_{max} for various stainless steels

し、それぞれ定数 A および m の値を求めた。

$$D_{max} = A \cdot (t - t_{INCU})^m \quad (5)$$

図 18 に種々のステンレス鋼の海水中における D_{max} の $(t - t_{INCU})$ 依存性を示した。いずれのステンレス鋼とも D_{max} の $(t - t_{INCU})$ に対する挙動はべき関数的に変化し、(5)式が適用できると考えられる。(5)式左辺の D_{max} はそのままステンレス鋼の板厚 (Sheet Thickness: S.T.) に対応するため、(5)式の $D_{max} = S.T.$ と置いて、両辺の対数をとれば、 $\log S.T. / \text{mm} = A + m \cdot \log(t - t_{INCU} / y)$ (6) ここでは、時間の単位に y および板厚を mm で表記してある。

(6) 式の関係性をプロットした結果を図 19 に示す。この結果より、構造体の所用板厚を例えば S.T. = 8 mm であった場合を想定し、すきま腐食によってその板厚を貫通するまでの時間 (ただし、すきま腐食が発生してから経過時間) を導出できる。その結果、SUS316L 鋼で約 1 y、SUS329J₄L 鋼で約 400y、NSSC250 鋼で約 1 000y および NSSC270 鋼で約 2 480y かけて板厚 8 mm が貫通するという推定結果が得られた。このように、NSSC250 鋼なら

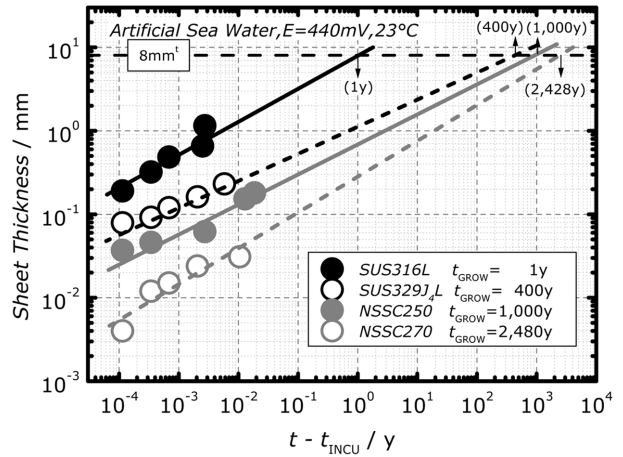


図19 海水中での各種ステンレス鋼の板厚貫通時間 (t_{GROW}) 推定結果
Estimation results of t_{GROW} in artificial sea water

びに NSSC270 鋼は例えすきま腐食が発生したとしても、板厚 8 mm を貫通するのに半永年的な時間を要するのであり、現実的には板厚貫通はあり得ないものと推定される。

3.5 各種ステンレス鋼の海水中におけるすきま腐食寿命

以上に示したように、高耐食ステンレス鋼の例えば、NSSC250 鋼の場合、海水中における耐すきま腐食性は、すきま腐食が自然生起する可能性はあるものの、例え発生したとしても、それまでに約 110y はかかる。また、発生したすきま腐食が成長し例えば、板厚 8 mm の構造体を貫通するのに 1000y はかかり、トータルの穴あき時間 (Perforation Time) として、使用開始から板厚貫通までには 1 110y を要するものと推定される。この年数は約 11 世紀分に相当し、実質的・社会常識的には NSSC250 鋼は常温付近の海水中では“すきま腐食によるトラブル懸念はない”と言える。

この結果はあくまで、実験室での耐すきま腐食性の評価結果に基づくものであって、実際には海洋生物の付着によ

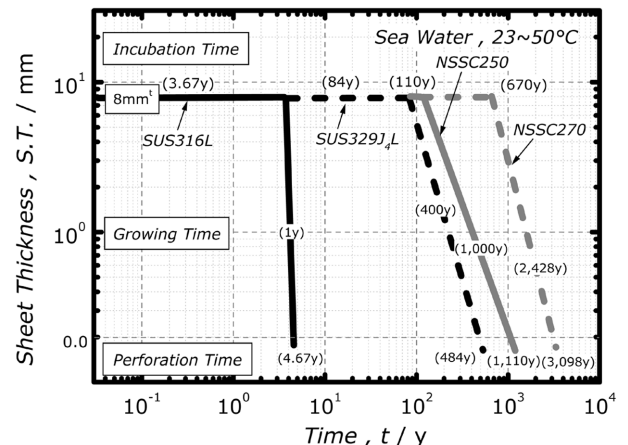


図20 海水中での各種ステンレス鋼のすきま腐食寿命線図
Crevice corrosion life time for various stainless steels in sea water

るすきま構造の形成や海洋浮遊物の衝突による構造体の損傷、天候の季節変動など様々な不可避的要因が考えられる。その意味において、本研究で、明らかにしたすきま腐食寿命は、不可避要因がない場合の未来永劫本実験環境条件やすきま構造が維持するとの仮定に基づいた結果である。図20に、前項で示したすきま腐食発生時期推定値ならびに、本項で述べた板厚 8 mm を貫通するのに要するすきま腐食貫通時期の和が示す、穴あき時間をすきま腐食寿命線図としてまとめた。

3.6 自然海水半浸漬試験結果

図 21 に自然海水に 283.4d (6 808h) 間曝露をおこなった海中部および気中部すきま構造をもつ試験片の気中部からの観察結果を示す。気中部すきま部の下端は常に海水面に一致させるように設置してあり、毛管現象で海水がすきま部に浸入するように配置をおこなっている。SUS316L

鋼およびSUS329J₄L鋼は気中部において平面部自由表面で発錆するとともに、すきま部においても錆の付着が目視で観察できる。一方、NSSC250 鋼は平面部自由表面ならびにすきま部においても腐食発生の痕跡は観察されず、優れた耐食性を示している。図22には暴露試験片全体を引き上げ、表面の付着物を除去したあとの状況を示す。

SUS316L 鋼では、海中部および気中部において比較的激しいすきま腐食が起こっている。また、SUS329J₄L鋼では海中部ではすきま腐食は起こっていないものの、気中部においてすきま腐食が起こっている。一方、NSSC250 鋼およびここでは示していないがNSSC270 鋼などの高耐食ステンレス鋼では海中部ならびに気中部においても全くすきま腐食や発錆の痕跡がなく、本試験期間では優れた耐すきま腐食性を示すことが明らかとなった。

以上に示したように、NSSC250鋼およびNSSC270鋼は、SUS316L 鋼や SUS329J₄L 鋼に比較して非常に優れた耐すきま腐食性を示すことが海洋曝露半浸漬試験結果から明らかになった。

4. まとめ

高耐食ステンレス鋼の基本性能の一つである海水系環境中での耐すきま腐食性について、自然海水中での自然電位、すきま腐食発生・成長に関わる腐食すきま再不動化電位、すきま腐食発生時間および、すきま腐食進展性の各種耐食性能を実験室的な電気化学的手法を用いて検討しすきま腐食の時間的な寿命を推定するとともに、自然海水を用いた半浸漬曝露試験を実施した。結果を要約すると以下ようになる。

- 1) 自然水と呼ばれる河川水、湖水および自然海水中における各種ステンレス鋼の自然電位は、ステンレス鋼が不動態を安定に維持している状況ではおよそ440mVである。この電位値は、環境の腐食性(環境の FORCE)を示す自然ポテンシャル E_{sp} に相当する。
- 2) ステンレス鋼の耐すきま腐食性を示す腐食すきま再不動化電位 $E_{R,CREV}$ は、ステンレス鋼のグレード (= CI 値)が高いほど貴な電位となる。 E_{sp} と $E_{R,CREV}$ とを対比した結果、いずれのステンレス鋼とも海水系環境中ではいつかすきま腐食が自然生起する(成長性すきま腐食の発生)。
- 3) 定電位法による電流 - 時間曲線の測定からすきま腐食発生時間 t_{INCU} の推定をおこなった。 t_{INCU} はステンレス鋼のグレード (= CI 値)が高いほど長くなるが、実際にステンレス鋼が使用されているケースを熟考すると、SUS304 鋼の t_{INCU} を 1.0 として、他のステンレス鋼の t_{INCU} を相対値 R_{INCU} で示すことが妥当との結論を得た。例えば、実海水中暴露試験での文献データによれば、SUS304 鋼は約 1 y ですきま腐食が発生する。このことから、各種ステンレス鋼の R_{INCU} に基づき、実海水中での

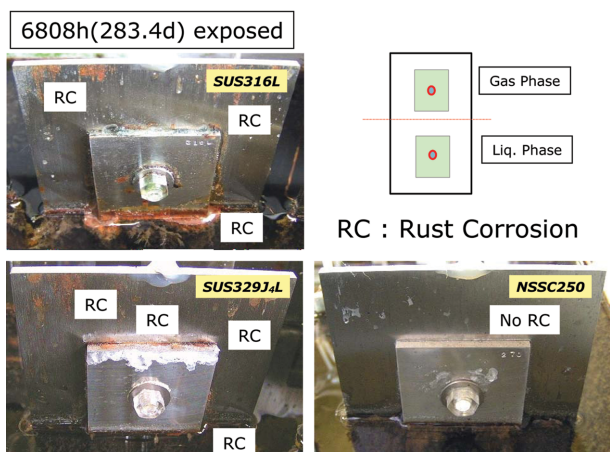


図21 各種ステンレス鋼の海水半浸漬試験状況(気中部外観観察)
Conditions of half-exposure test of various stainless steels in natural sea water

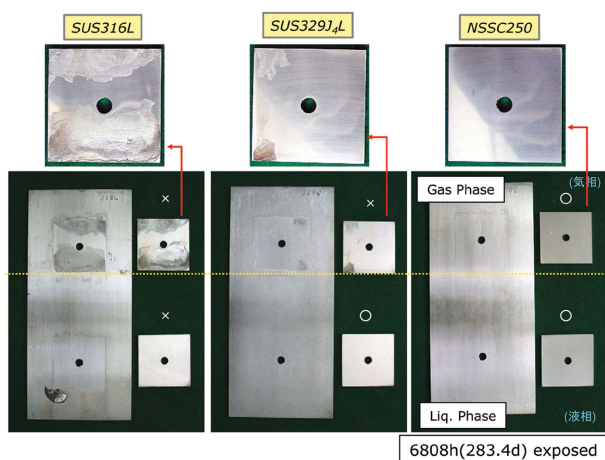


図22 海水中での各種ステンレス鋼の長期曝露半浸漬試験後の自由表面およびすきま部腐食状態
Corrosion condition of half-exposure test for various stainless steels in natural sea water

すきま腐食発生時間の推定を試みた。

- 4) 定電位法により、すきま腐食発生後のすきま腐食の進展性について検討した。ステンレス鋼の最大すきま腐食深さ D_{max} は時間のべき乗に比例し、例えば、構造体板厚を 8 mm として、板厚を貫通するまでに要する時間の推定を実施した。すきま腐食発生時間と板厚貫通時間の和である穴あき時間を求めた結果、それぞれ、SUS316L 鋼で約 4.67y、SUS329J₄L 鋼で約 484y、NSSC250 鋼で約 1110y および NSSC270 鋼で約 3098y という数値を得た。SUS316L 鋼以上のグレードのステンレス鋼の穴あき時間の値は、社会通念的には、全く板厚貫通には至らないことを示している。
- 5) 常時新鮮な自然海水が流れ込む海水プール内にて水中部および気中部にすきま構造を有する試験片を用いて、6808h の自然海水半浸漬暴露試験を実施した。SUS316L 鋼および SUS329J₄L 鋼の場合、気中部および液中部のいずれか一方または両方で発錆もしくはすきま腐食を生じたが、NSSC250 鋼および NSSC270 鋼の場合では、本試験期間内で水中部および気中部には全く発錆または、すきま腐食損傷は起きなかった。

参考文献

- 1) ASTM Standards, G78-83. ASTM, Philadelphia, 1983
- 2) Kain, R.M.: Corrosion. 40, 313(1984)
- 3) Kain, R.M., Lee, T.S., Oldfield, J.W.: Corrosion/85. NACE, Boston, Paper No.60, 1985
- 4) Streicher, Michael A.: Materials Performance. 22, 37(1983)
- 5) ASTM Standards, G48-79. ASTM, Philadelphia, 1979
- 6) Kain, R.M.: Corrosion/79. NACE, Atlanta, Paper No.230, 1979
- 7) Japanese Standards Association, Method of Determining the Repassivation Potential for Crevice Corrosion of Stainless Steels. JIS G 0592:2002, 2002
- 8) Tsujikawa, S., Hisamatsu, K.: Boushoku-Gijutsu (presently Zairyo-to-Kankyo). 29, 37(1980)
- 9) Akashi, M., Tsujikawa, S.: Zairyo-to-Kankyo. 45, 106(1996)
- 10) JSCE: Zairyo Kankyo-Gaku Nyuumon. Maruzen, 1993, p.31
- 11) Shinohara, T., Tsujikawa, S., Mashiko, N.: Boushoku-Gijutsu (presently Zairyo-to-Kankyo), 39, 238(1990)
- 12) Shinohara, T., Fukaya, Y.: Proc. 52nd Jpn. Conf. Materials and Environments. JSCE, 2005, p.399
- 13) Fukaya, Y., Shinohara, T.: Proc. 52nd Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, 2005, p.403
- 14) Tomari, H.: Proc. 62nd Symposium. JSCE, 1985, p.40
- 15) 土木研究所資料第 3686 号:河川・ダム施設防食ガイドライン(案),ステンレス材料編 2000
- 16) Suutala, N., Kurkela, M.: Stainless Steels '84. NACE, 1984, p.240
- 17) Ito, K., Matsushashi, R., Kihira, H.: Proc. 125th Symposium. JSCE, 2000, p.5
- 18) Ogawa, H., Itoh, I., Nakada, M., Hosoi, Y., Okada, H.: Tetsu-to-Hagané. 23, 605(1977)



松橋 亮 Ryo MATSUHASHI
新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主任研究員 工博
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511
TEL:(0439)80-2886



柘植信二 Shinji TSUGE
新日鐵住金ステンレス(株) 研究センター 製鋼・厚板・棒線研究部 上席研究員



田所 裕 Yutaka TADOKORO
新日鐵住金ステンレス(株) 研究センター 製鋼・厚板・棒線研究部 主任研究員



鈴木 亨 Tooru SUZUKI
新日鐵住金ステンレス(株) 商品技術部 部長代理(現 商品開発部 部長代理)