伝熱条件下にあるステンレス鋼の 3.5% NaCl 溶液中における孔食電位*

金子 智**, 佐藤 義和**, 栗本 昭仁**

** 日本金属工業株式会社研究開発本部研究部

Pitting Potential of Stainless Steel in 3.5% NaCl Solution under Heat Transfer Condition*

Satoru Kaneko**, Yoshikazu Satoh** and Akihito Kurimoto**

**Nippon Metal Industry Co., Ltd.

Pitting potential $V'_{e,100}$ of austenite-ferrite duplex phase stainless steel SUS 329 J1 and austenitic stainless steels SUS 316, 317 and 317 J1 were measured in 3.5% NaCl solution under heat transfer condition with parallel flow system. A direction of the heat transfer from the back surface to the front surface of the specimen which contacts with the 3.5% NaCl solution was specified as (+) heat transfer in this experiment.

$V'_{e,100}$ of every stainless steel shifted to a less noble potential with increasing flux of the (+) heat transfer. The values of $V'_{e,100}$ under a flux of 10°C/2 mm showed marked less noble ones at the flow velocity of 0.1 m/s and became more and more noble with increasing flow velocity toward the values obtained under a flux of zero.

Alloying elements Cr and Mo were effective to resist to the lowering of $V'_{e,100}$ value under the heat transfer condition.

The results obtained above do not extrude the practical experience of SUS 329 J1 for sea water heat exchanger.

1. 緒 言

最近、海水利用の熱交換器の伝熱管として、ステンレス鋼が検討されるケースが増えている。しかし海水の場合には、海洋生物あるいは異物などの付着のため伝熱効率が低下して、局部的に管壁面の温度が上昇し、ステンレス鋼では孔食発生に至ることがある。水野¹⁾は SUS 329 J1 製の海水熱交の実態調査で、腐食損傷は管内海水流速とプロセス流体の温度並びに圧力に関連があると報告している。ステンレス鋼の耐海水性は、海水浸漬あるいは実験室的な腐食試験で評価されている^{2),3)}が、伝熱管としての耐食性については、伝熱流動条件での評価が必要であろう。しかし既設の熱交換器の一部に試験用伝熱管を挿入しても、必ずしも管内の海水流速が目的とす

る適当な条件になるとは限らず、期待した結果が得られないことになりかねない。理想的にはモデル熱交による長期試験^{4),5)}で確認することが望ましい。そうすることによって設計並びに施工上の問題点も把握することができる。しかし半面、コスト及び期間など大きな負担となる。

伝熱条件下での金属材料の腐食速度は、非伝熱面よりも大きくなると報告⁶⁾されている。しかしステンレス鋼を対象とした研究は少ない。石川⁷⁾は塩化第二鉄溶液中で、伝熱条件下にある SUS 304 の孔食を調べ、熱貫流の向きと大きさが重要な因子であり、熱貫流は孔食の発生過程に関与していると指摘している。本研究では、実験室的に異物付着なしの状態で伝熱条件下におけるステンレス鋼の耐孔食性を短時間で評価する目的で、Mo 含有量の異なる各種ステンレス鋼について、流動状態の 3.5% NaCl 水溶液中で伝熱条件を与えて孔食電位 ($V'_{e,100}$) を測定し、表面温度、熱貫流の向きと大きさ、

* 化学工業協会第 48 年会 (1983) にて発表 (京都)

** 神奈川県相模原市大山町 1-30 (1-30, Ohyamacho, Sagami-hara, Kanagawa Prefecture, 229 Japan)

溶液の流速及び合金成分の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試料

実験に供したステンレス鋼は、Cr 量を 18% 前後、Mo 量を 2~5% 含有する SUS 316, SUS 317, SUS 317 J1 のオーステナイト系 3 鋼種とフェライト・オーステナイト二相鋼 SUS 329 J1 であり、それらの化学組成を Table 1 に示した。試料極はいずれも冷間圧延板から 20 mm×30 mm に切り出し、表面を湿式にてエメリー紙 180 番→320 番→600 番→バフの順序で研磨した。次に 20% HNO₃ 水溶液 (50°C) 中に 1 時間浸漬して不働態化処理を施した後、両面とも中央部 10 mm×10 mm を残して他の部分をシリコン樹脂で被覆した。更に電解槽とのパッキング材として、中央部 10 mm×10 mm を打ち抜いた厚さ 5 mm のシリコンゴムを試料極に貼り付けた。アノード分極測定直前に測定面をエメリー紙 #0/3 で軽く研磨して不働態皮膜を除去した。試料極の板厚は主として 2 mm であるが、伝熱条件を変化させるために、板厚 5 mm 及び 7 mm の試料極も一部作製した。

Table 1 Chemical composition.

Alloy	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Others
SUS 317J1	0.020	0.71	1.69	16.53	17.45	4.94	Cu 0.11.
SUS 317	0.072	0.68	1.30	13.35	18.75	3.47	Cu 0.08
SUS 316	0.060	0.76	1.05	10.30	17.06	2.29	Cu 0.25
SUS 329J1	0.018	0.47	0.28	4.39	24.90	1.77	N 0.15

2.2 装置及び測定方法

装置は Fig. 1 に示すように、試料極が伝熱部となるように作製した 2 室からなる電解槽で、それぞれの室の流体の温度と流速とを変えるためのポンプ及び恒温槽から成っている。試料極の表面温度及び熱貫流の向きと大きさは、主に水側の温度を変化させることにより制御した。3.5% NaCl 溶液の温度は 5, 10, 20, 50, 98°C の 5 水準である。3.5% NaCl 溶液及び水の流速は電解槽の直前にバイパスを設けることによって制御し、電解槽の断面積による換算で 0, 0.1, 0.3 及び 1 m/s の 4 水準とした。電解槽は Fig. 2 に示すように、厚さ 10 mm, 高さ 85 mm, 内径 30 mm のテフロン製パイプ 2 本から成り、側壁に 15 mm×15 mm の窓を 2 個設けて、試料極と白金極をそれぞれ両側の窓で挟めるようにした。試料極の電位測定にはブリッジ用のガラス製キャピラリーを近づけて正確を期した。電気化学測定は試料極を電解槽にセットし、3.5% NaCl 溶液及び水を循環させてから 5 分後に自然電位を測定し、次いで試料電位

Fig. 1 Testing apparatus with heat transfer system.

Fig. 2 Electrolytic cell for working electrode equipped a heat transfer sections.

を $-0.2 V_{SCE}$ に設定した後、電位掃引速度 20 mV/min でアノード分極させる方法とした。アノード電流密度が $100 \mu A/cm^2$ を示す電位を孔食電位 V'_{e-100} とし、更に $500 \mu A/cm^2$ に達した時点で分極を中止した。その後試料表面のすきま腐食等の異常の有無を確認した。アノード電流の急増が無い場合には、 $1.1 V_{SCE}$ で分極を停止した。熱貫流の向きは Fig. 3 に示す伝熱模式図における試料極両面の表面温度差 $\Delta T = T_{2s} - T_{1s}$ で表し、孔食電位測定面側（試料極表側）への熱の流れを正とした。

2.3 表面温度の測定

アノード分極中に試料極の表面温度を測定することは

Fig. 3 Schematic diagram of heat transfer.

困難である。そのため試料極と同様の試料を用い、両面中央部に直径 0.3 mm の熱電対をスポット溶接して温度測定に供した。この試料を電解槽にセットし、試料両側に温度制御した流体を流し、所定の伝熱条件を与えて、その時の試料両面の温度 T_{1s} , T_{2s} を求めた。温度測定はアノード分極に要する時間を考慮して 30 分間保持した後に行い、表面温度 T_{1s} , T_{2s} と、試料極裏側沖合を流れる水の温度 T_{2b} との関係を各条件で求めた。板厚 2 mm の SUS 329 J1 について測定した結果を Fig. 4 に示した。これによって試料極厚さ、水並びに 3.5% NaCl 溶液の温度 (T_{2b} , T_{1b}) 及び流速 (V_2 , V_1) を設定した場合、グラフから試料極の表面温度 (T_{2s} , T_{1s}) が推定できる。板厚が 5, 7 mm の場合は、両側を流れる流体の温度差 ($T_{2b} - T_{1b}$) が 50°C までは板厚 2 mm の場合とほぼ同じ温度勾配であった。更に温度差

Fig. 4 Surface temperatures of 3.5% NaCl solution side T_{1s} and water side T_{2s} of stainless steel under heat transfer condition (SUS 329 J1).

を増加、あるいは 3.5% NaCl 溶液の流速を増して 1 m/s にすると、板厚 2 mm の場合より小さな温度勾配となる傾向がある。なお低流速 (0.1 m/s) で表面温度差 ΔT が 20°C 以上の場合には、両表面温度 T_{2s} , T_{1s} に微小変動が認められ、両側流体の温度差 ($T_{2b} - T_{1b}$) が 90°C 程度になると、 T_{1s} , T_{2s} は平均値に対して $\pm 5^\circ\text{C}$ 程度変動するようになる。

3. 実験結果と考察

3.1 低流速 0.1 m/s 下の孔食電位に及ぼす熱貫流の影響

流動伝熱条件下におけるアノード分極曲線の一例として SUS 329 J1 の表面温度 $T_{1s} = 55^\circ\text{C}$, $\Delta T = 22^\circ\text{C}$, 流速 V_1 0.1 m/s (この場合 $T_{2s} = 33^\circ\text{C}$, $T_{2b} = 70^\circ\text{C}$, $T_{1b} = 5^\circ\text{C}$) における結果を Fig. 5 に示す。同温度の非伝熱、静止状態の場合と比べ、自然電位は $-0.15 \text{ V}_{\text{SCE}}$ から $+0.15 \text{ V}_{\text{SCE}}$ へ貴側に移行し、 $-0.2 \text{ V}_{\text{SCE}}$ からのアノード分極曲線で、電流の増加が始まり $V'_{0.100}$ に至るまでの電位域での電流の微小振動が顕著となっている。また $V'_{0.100}$ も卑になっている。このアノード電流の振動現象⁹⁾ は Cl による皮膜の破壊とその修復によるものと考えられているが、熱貫流もこれに影響することがわかる。

3.5% NaCl 溶液の流速 V_1 を 0.1 m/s とし、種々な

Fig. 5 Anodic polarization curves of SUS 329 J1 under heat transfer condition ($\Delta T = 22^\circ\text{C}$) and no heat transfer condition ($\Delta T = 0^\circ\text{C}$) in 3.5% NaCl solution at 55°C .

Fig. 6 Pitting potential $V'_{e,100}$ of SUS 329 J1 under various heat transfer conditions in 3.5% NaCl solution.

伝熱条件で SUS 329 J1 の $V'_{e,100}$ を測定した結果を Fig. 6 に示した。負の熱貫流の場合（図中○、□印）と両面の温度が等しい場合（図中▲印）には、いずれも $T_{1s} > 50^\circ\text{C}$ で初めて $V'_{e,100}$ は卑になる。しかし、3.5% NaCl 溶液の温度を下げ、正の熱貫流を大きくすると、表面温度が同じでも、正の熱貫流の影響によって $V'_{e,100}$ は卑になる傾向を示す（図中●、■印）。この関係を更に明確にするため、0.4, 0.6, 0.9 V_{SCE} を示す T_{1s} を Fig. 6 から読み取り、試料極両面の温度差 $\Delta T (= T_{2s} - T_{1s})$ で整理し、Fig. 7 に示した。 $\Delta T < 0$ の場合には、 $V'_{e,100}$ への影響はほとんど無く、 $\Delta T > 0$ の場合にのみ、その ΔT の増加と共に一定の $V'_{e,100}$ を示す T_{1s} は低下している。石川⁷⁾ は負の熱貫流の場合に、孔食発生が減少することを見出している。表面温度の制御方法としては、両流体の温度を変えるほか、試料の板厚を変える方法がある。SUS 329 J1 を用い、板厚を 2, 3, 5 及び 7 mm と変え、温度差 ΔT が $13 \sim 24^\circ\text{C}$ の範囲で $V'_{e,100}$ を測定した結果、 T_{1s} が $30 \sim 45^\circ\text{C}$ の間で $V'_{e,100}$ が 0.9 V_{SCE} から 0.14 V_{SCE} に直線的に低下し、液の温度 T_{1b} 及び T_{2b} を変えて伝熱条件を設定した場合と良く一致した。0.4 V_{SCE} はステンレス鋼の海水中到達電位⁹⁾であるから、孔食電位がこの値になる表面温度は、それ以下では孔食の危険がないという意味をもつ。ここではこ

Fig. 7 Surface temperature corresponding to a definite pitting potential ($V'_{e,100} = 0.4, 0.6$ and $0.9 V_{\text{SCE}}$) of SUS 329 J1 under heat transfer condition in 3.5% NaCl solution.

Fig. 8 Relationship between critical pitting temperature ($V'_{e,100} = 0.4 V_{\text{SCE}}$, under heat transfer condition) and the degree of its decreasing by ΔT increment dT for various stainless steels under heat transfer condition in 3.5% NaCl solution.

の温度を「孔食臨界温度」と呼ぶことにする。正の熱貫流による $V'_{e,100}$ の低下の程度を表わす尺度として、 $\Delta T = 0 \sim 10^\circ\text{C}$ における孔食臨界温度の変化を Fig. 7 に示す破線のように直線的とみなし、孔食臨界温度の $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ 当りの低下率 dT を求めた。各鋼種についての dT

と非伝熱条件下の孔食臨界温度との関係を Fig. 8 に示した。オーステナイト系の 3 鋼種は Mo 含有量の増加¹⁰⁾に従って孔食臨界温度が高く、 dT は小さくなっている。SUS 329 J1 はオーステナイト系鋼種よりも dT が小さく、耐海水鋼としての実績と傾向が同じである。伝熱の無い条件で $V'_{e,100}$ が貴な鋼種^{11)~13)}ほど正の熱貫流による $V'_{e,100}$ の低下の程度は小さいと言える。

3.2 孔食臨界温度に及ぼす流速の影響

$V'_{e,100}$ に及ぼす流動の影響を検討するために、広範囲の流速値でデータをとれる SUS 316 についてまず伝熱の無い条件で $V'_{e,100}$ を測定した。3.5% NaCl 溶液の流速 V_1 0.1~1.0 m/s の範囲での測定結果を Fig. 9 に示す。 $T_{1s}=20^\circ\text{C}$ においては、 $V_1=0.1$ m/s の場合、 $V'_{e,100}$ は $0.72 V_{SCE}$ で静止状態と同等の値を示すが、 v_1 が 0.3 m/s 以上では $1.1 V_{SCE}$ 以上に分極してもアノード電流の急増は認められない。 T_{1s} が 30°C 以上の温度域では、温度の上昇と共に $V'_{e,100}$ は低下するが、流速の高い方が $V'_{e,100}$ は僅かに貴な傾向となっている。

Fig. 9 Relationship between surface temperature T_{1s} and the pitting potential $V'_{e,100}$ of SUS 316 in flowing 3.5% NaCl solution under no heat transfer condition (velocity: 0.1, 0.3 and 1.0 m/s).

3.5% NaCl 溶液の温度 T_{1b} を 20°C とし、流動伝熱条件下における SUS 316 の $V'_{e,100}$ を表面温度 T_{1s} で整理した結果を Fig. 10 に示す。正の熱貫流の下で、 $V_1=0.15$ m/s の場合は $V'_{e,100}$ は明らかに卑となった。しかし v_1 の増加によって $V'_{e,100}$ は貴となり、1.0 m/s の場合は破線で示す伝熱の無い場合の値にまでほぼ回復

Fig. 10 Pitting potential $V'_{e,100}$ of SUS 316 under heat transfer condition in 3.5% NaCl solution ($V_1=0.15, 0.3$ and 1.0 m/s, $T_{1b}=20^\circ\text{C}$).

することが知られる。この結果を前述のように孔食臨界温度で表わすと Fig. 11 のようになり、3.5% NaCl 溶液の流速増加によって孔食電位に及ぼす熱貫流の影響は小さくなっていくことが知られる。

Fig. 11 Effect of flowing 3.5% NaCl solution velocity on the critical pitting temperature ($V'_{e,100}=0.4 V_{SCE}$) under heat transfer condition ($V_1=0.1, 0.3$ and 1.0 m/s).

以上のように、正の熱貫流の下では孔食臨界温度は低下すると言える。しかし、熱貫流が関与する機構については明らかでない。

ステンレス鋼の伝熱管材料としての耐食性を、熱交の使用条件に対応づけて冷却水の流速とプロセス流体側の最高使用温度あるいは伝熱管の冷却水側表面温度で表すことが多い¹⁴⁾。海水を冷却水とする場合を想定して、2 mm 厚の試料で伝熱状態 ($\Delta T=10^\circ\text{C}$) とした SUS

Fig. 12 Effect of flowing velocity of 3.5% NaCl solution on the critical pitting temperature ($V'_{c,100}=0.4 V_{SCE}$) of various stainless steels under heat transfer condition ($\Delta T=10^{\circ}\text{C}$).

316, 317, 317 J1 及び 329 J1 について、流動状態 ($V_1=0, 0.15, 0.3$ 及び 1.0 m/s) の 3.5% NaCl 溶液中における $V'_{c,100}$ を測定し、Fig. 12 に示すような孔食臨界温度と V_1 との関係図を作成した。なお、 $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$ と $V_1=0$ とは実験的に両立しないため $V_1=0$ のデータは $\Delta T=0$ で求めている。低流速の場合、孔食臨界温度は熱貫流の無い場合より低くなる。しかし伝熱下で v_1 を増加することによって $V'_{c,100}$ は貴になる傾向を示す。SUS 317 J1 及び SUS 329 J1 については $V_1=1.0 \text{ m/s}$ のとき高電位まで分極して孔食発生の様子はなく $V'_{c,100}$ は求められなかった。ここに得られた結果は、海水の管内流速が増すに従って伝熱管の使用可能なプロセス流体側の温度域が広がるとされる SUS 329 J1 の海水熱交における使用実績¹⁾と同傾向と言える。海水利用の熱交伝熱管には、海水からのスライムの堆積、貝や藻類など海洋生物の付着繁殖^{4), 9), 15)}、更にはゴミ類の流入があり、伝熱阻害、ホットスポットの形成、チューブの閉塞などが起きている。海洋生物、スライムの付着、堆積はステンレス鋼のすきま腐食の原因でもある。したがって、海水流速の増加は伝熱管の表面温度を低下することによる効果のほかに、海洋生物の管内付着、成長を妨げるので、伝熱管の防食上、極めて有効な方法と言える。

4. 結 言

海水利用熱交の伝熱管材料としてとステンレス鋼の耐

食性を明らかにするために、流動伝熱条件下で、SUS 329 J1, SUS 316, SUS 317 及び SUS 317 J1 の 4 鋼種について、3.5% NaCl 溶液中の孔食電位 $V'_{c,100}$ を測定した。結果を次に要約する。

(1) 正の熱貫流 (測定面側の熱の流れ) がある場合、ステンレス鋼の孔食電位は卑となる傾向を示す。その程度は熱貫流が増すほど大きくなる。しかし負の熱貫流は、ほとんど影響しない。

(2) 流動伝熱条件下におけるステンレス鋼の孔食電位は、オーステナイト鋼では Mo 含有量の増加に従って貴となる。二相鋼 SUS 329 J1 は SUS 317 J1 より孔食電位が貴であり、正の熱貫流の増加による孔食電位低下に対しても最も大きい抵抗をもつ。

(3) 液流速の増加は、正の熱貫流下で、孔食電位の低下を抑える効果がある。

終りに本研究を遂行するに当りご指導、ご教示賜わった北海道大学工学部 石川達雄教授に謝意を表します。

(Received October 29, 1984)

文 献

- 1) 水野 誠: 防食技術, **27**, 291 (1978).
- 2) S. Henrikson and L. Knutsson: *Brit. Corros. J.*, **10**, 128 (1975).
- 3) A. P. Bond, C. Bertoli and H. T. Dundas: *Advanced Stainless Steels for Sea Water Applications*, p. 3 (1980) Italy.
- 4) 此木恵三, 篠原孝順, 白井正博: 化学工学協会 45 年回講演要旨集, p. 439 (1980).
- 5) 川本輝明, 中川精和: 腐食防食協会 '80 春季大会要旨集, p. 131 (1980).
- 6) 石川達雄: 第 2 回化学装置材料シンポジウム (化工協関東支部) テキスト, p. 5 (1970).
- 7) 石川達雄: 腐食防食協会 '76 春季大会要旨集, p. 52 (1976).
- 8) 塩原國雄, 森岡 進: 日本金属学会誌, **36**, 385 (1972).
- 9) M. Akashi, Y. Imamura and T. Kawamoto: 防食技術, **24**, 31 (1975).
- 10) 小林末子夫: 第 14 回腐食防食シンポジウム資料, p. 4 (1978).
- 11) K. Sugimoto and Y. Sawada: *Corrosion*, **32**, 347 (1976).
- 12) N. Pessall and J. I. Nurminen: *Corrosion*, **30**, 381 (1974).
- 13) R. J. Brigham: *Corros. Sci.*, **15**, 579 (1975).
- 14) 化学工学協会, 腐食防食協会, ステンレス協会 共同分科会: 多管式ステンレス鋼熱交の応力腐食割れ使用実績データ集, p. 14 (昭和 54 年).
- 15) 水野 誠: 最近の化学工学, 化学工学協会編, p. 105 丸善 (1970).