防食のための材料選定法

中原正大*, 高橋 克*

** 旭化成工業株式会社エンジニアリング本部材料技術グループ

Material Selection Method for Corrosion Control

Masao Nakahara* and Masaru Takahashi*

** Engineering Administration, Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

Actual methods of material selection for corrosion control are introduced. Material selection has some steps as follows.

1. Confirmation of corrosion environments where materials are used.
2. Selection of candidates for material tests.
3. Discussion of experimental methods.
4. Experiments in laboratory (electrochemical test, immersion test)
5. Experiments in fields.
6. Decision of materials used.

Evaluation standards (for an example) of each stages are discussed. The other factors for material selection are also discussed. Actual cases of material selection for chemical plants are showed finally.

Key words: material selection, corrosion control, electrochemical test, immersion test, chemical plant.

1. はじめに

構造材料を選定する場合に、考慮すべき重要な因子として、

- ・機械的性質(強度, 剛性, 硬さ, など)
- ・加工性(塑性加工性, 切削性, 溶接性, など)
- ・コスト(コスト/重量あるいは面積, など)

を挙げることができる。

材料には金属材料を始めとして、有機材料、木材、セラミックス材料等々、多くの種類があるが、一般的に考えて、この中で上記の因子を最もバランス良く満足する材料は金属材料であろう。しかしこの材料の弱点は、「腐食する」ことである。このため腐食しない(正確には腐食しにくい)金属材料の開発や、有機材料ライニング技術(本講座⑤)¹⁾、金属被覆技術(本講座⑦)²⁾等が研究されてきた。近年、これらの技術の進歩、信頼性の向上については、めざましいものがあるが、ごく一般的に

考えれば、「腐食しにくい金属材料を、そのままの形で構造材料として使用できる」ことが最も望ましいのはいうまでもない。

腐食しやすい、腐食しにくい、ということは、使用環境と使用される金属材料の組み合わせにより決定される。そこで本稿では、広い範囲の腐食環境を有する化学工業における「防食のための金属材料の選定方法」について実務的な方法を概説すると共に、二、三の実例を紹介する。

なお、ここで腐食として取り扱うものは、「湿食」であり、いわゆる「乾食」は含まない。

2. 材料選定の手順

2.1 材料選定のフローチャート

図1に材料選定のフローチャートを示す。

実験を行わずに材料が決定されるのは、ごく一般的な環境で、文献中にもその耐食データが示されている場合に限られる。このような環境でも、腐食に影響する微量の他成分が含まれる場合や、文献中の温度範囲をはずれ

* 〒210 川崎市川崎区夜光 1-3-1 (1-3-1, Yako, Kawasaki-ku, Kawasaki, 210 Japan)

図1 耐食材料選定のフローチャート

ような場合は、実験を行って、候補材料の耐食性を確認する必要がある。

最も望ましいフローは、実験室実験の結果を実機環境あるいはベンチ、パイロットなどの実機にほぼ類似した環境（以下実環境と略）での実験により確認して、材料を決定するフローであるが、新規のプロセスに対する材料選定の場合などは実験室実験のみで材料を決定しなければならない。逆に、環境に対し耐食性が十分に期待できる材料の場合には、実環境実験による確認だけで材料を決定する場合もある。又、実験室実験では再現できない条件だけが防食上心配される場合にも、実験室実験を行わず、実環境での実験のみを行って、材料を決定する。

実験の結果が当初の予想に一致しない場合は、結果を十分に検討し、その原因を考慮する必要がある。この検討結果を生かして、他の候補材料を選出したり、環境の変更を考慮する。プロセスに大きな影響を及ぼさない範囲での、若干の環境の変更により、コストの安い材料が使用可能になる場合もあり、その効果は大きい。逆に十分に耐食性を有すると判断した材料で製作された装置でも、運転開始後著しい腐食が生ずることもある。その場合も再度このフローにしたがって確認を行い、その原因を明確にする必要がある。これ等の事例については、後述する。

2.2 環境の確認

「防食のための材料選定」の中の重要なステップの一つが、環境の確認でありその中で重要と考えられるものを以下に記す。

2.2.1 成分

主たる腐食性成分（選定対象となる材料によって異なる）が何であるかと、同様に微量成分にも注意を払う必要がある。例えば、微量の塩化物イオン、非水溶液系における微量の水分、微量の酸化剤の混入などが環境の腐食性を支配することも珍しいことではない。

又蒸留塔のように、成分が連続的に変化するような環境では、必要があればこれに対応するような装置を用いて実験を行わなければならない。

更に、装置の使われ方によっては、通常の使用条件よりも化学洗浄時や、停止時などのほうが腐食環境としては厳しい場合も考えられ、装置材料の遭遇する全ての環境条件を把握し考慮する必要がある。

2.2.2 温度

腐食速度は温度が高いほど一般に大きくなる。温度が変化する環境や、材料の裏と表で温度が異なる場合（例えば伝熱面）などは、最高温度での腐食を見込んでおく必要がある。

2.2.3 酸化剤

不働態皮膜を形成するような材料では、酸化剤は一般には防食剤として働き、不働態化しない材料では腐食を加速する。すきま部分や、付着物下では酸化剤は消費され、不働態の維持に支障を来したり、沖合の溶液中の酸化剤との濃度差によって、電池を形成し、腐食を加速したりする。

溶存酸素も環境中で酸化剤として働くので、腐食に影響を与える。このため環境が大気に対し開放系であるか閉鎖系であるかに充分注意する必要がある。

2.2.4 流速、固形物

流速が速い場合や、固体粒子が同搬される場合などは、これらの機械的作用によって腐食が加速される場合がある（エロージョン・コロージョン）。これらの因子は重要なパラメタであるが、正確な見積りが難しく、実験的に再現することも困難である。不働態化する材料に対しては特に影響が大きいのが、正確な評価は現場実験に頼らざるを得ない。

2.2.5 循環系、流出系

腐食によって材料から溶出するメタルイオンが腐食性を加速したり、逆に防食したりする系もある。メタルイオンを含む溶液が製品、あるいは廃液となって流出する系では、イオンは蓄積されず、濃度は上昇しない。一方循環系では、イオンの濃度は上昇する。硝酸環境における Cr イオンや Ti イオンの挙動はこの意味で腐食を支配している。

2.2.6 気相、液相、界面

腐食環境としては液相のみを考えがちであるが、多くの場合は気相が存在する。環境中にインヒビターが含まれ、これによって防食されているような系では、気相部で凝縮する液中にインヒビターが含まれないと、この部分に著しい腐食が発生することとなる。また気・液界面では腐食成分が濃縮し、腐食が加速される場合もある。

2.3 候補材料の選出

環境の主たるパラメタを基に文献^{8),1)}から候補材料を

表1 耐食材料としての腐食速度の目安（考え方）

腐食速度（mm/Y）	高級材料 ステンレス鋼 以上	低級材料 鉄鋼	塔 槽 等	配管・部品等
0.05以下	優	優	優	優
0.05～0.1	可	良	可	良
0.1～0.5	不可	可	不可	可
0.5～1	不可	一応可	不可	一応可
1以上	不可	不可	不可	不可

選出する。

選定のベースとなる全面腐食速度の値については、明確な基準はないが、0.05 mm/年以下であれば構造材料として優れた耐食性を有していると判断され、1 mm/年以上であればほとんどの場合使用することはできない。これらの値の中間の腐食速度については、候補となる材料のグレード、計画される装置の種類によって、使用可否の基準が異なる。例えば鋼の鋳物で造られ、容易に交換・更新可能な装置・部品などでは、設計必要肉厚に対し、余肉を多く製作しておけば、1 mm/年に近い腐食速度でも使用可能と考えられる。同様に、短期間の運転のみが予定されているパイロットなどの設備に対してもこのような考え方は成立する。逆に、材料から溶出する微量のメタルイオンが製品の着色や触媒の被毒等の原因となる場合は、0.01 mm/年以下でも許容できない場合があるが、これは構造材料としての基準とは異なる基準と考えるべきである。表1に構造材料としての耐食性について一応の目安と考えられる基準を示す。

図1ところで文献中に示されるデータは全面腐食の値であ

り、この腐食モードで寿命が支配される系においては有効な目安となるが、全面腐食以外の腐食損傷により寿命が支配される系においてはこの値は意味を持たない。このような場合は後述するように実験方法を検討し、これにより確認を行う必要がある。応力腐食割れの発生する系や局部腐食の発生が知られている系についての Corrosion Data Survey⁸⁾にも脚注の形で記述されているので、これらを参照して候補材料を選定する。

2.4 実験方法の検討

環境が確認され、候補材料が選出された段階で、どのような方法で実験を行うかについて検討を加えることとなる。

腐食に関する実験では主に二つの方法が用いられる。電気化学的手法と浸漬試験である。浸漬試験は、時間・場所的制約と実験条件の厳密性の兼ね合いから、実験室における実験と2.1に述べた実環境における実験とに分けられる。表2にこれら実験方法のそれぞれの特徴を示す。

実際の評価にあたっては表2に示した三つの実験をすべて組み合わせて評価を行うことが望ましいが、現実的には困難な場合も多い。例えば非水系溶液に対しては電気化学実験は不可能であるし、パイロットなどの実環境実験設備がない場合も多い。

3. 腐食試験法

材料選定を行うための、電気化学試験と浸漬試験について概説する。ただしこれらの試験法は、多分に実験を行う研究者の特色を反映しており、必ずしも統一されていない。ここでは可能な限り基本的な考え方や手法を示すこととするが、絶対的な方法ではない。

表2 耐食材料選定の種々の実験方法の特徴

		長 所	短 所
実験室	電気化学	<ul style="list-style-type: none"> 短時間で腐食傾向を知る事ができる 腐食機構を知る事ができる 	<ul style="list-style-type: none"> 長時間を要する経時的な変化（付着物・被膜形成）には対応できない 流速、伝熱などの影響は評価しにくい 溶液の電導性が必要 溶液の沸点以上では特別な装置が必要
	浸漬	<ul style="list-style-type: none"> 装置、時間的な制約が少ない 溶液の電導性不要 溶液の沸点以上でも実験ができる 	<ul style="list-style-type: none"> 長時間側での液性の変化 結果としての腐食のみを評価 流速、伝熱などの影響は評価できない
実環境	浸漬	<ul style="list-style-type: none"> 実際と同じ環境条件（付着物、流速伝熱等）の中での腐食挙動を知り得る 	<ul style="list-style-type: none"> 試験片の設置や取り出しに時間的制約がある 設置方法に工夫が必要 実環境がない場合は不可能 取扱いにより傷が付いたりする

3.1 電気化学試験

この試験の一般的な長所、短所は表2に示した通りである。電気化学試験は、環境の腐食性の特徴や、材料の耐食性についての基本的な情報を得る上で有効である。ここで紹介する試験は、主に自然浸漬電位（以下 E_c と略）の測定と、電位掃引法による分極特性の評価である。これ以外にも分極抵抗法や、定電位保持の際の電流値の経時変化測定等種々の評価法があるがここでは省略する。

3.1.1 測定装置および注意点

用いる装置は、ポテンシオスタット、関数発生器、電解槽、XY レコーダー等であり、これらについては種々の文献^{5)~8)}に性能、形状などが示されており、参照されたい。試験を行う場合の主な注意点を以下に記す。

試験片には、すきまが形成されていないことが重要であり、旗型に切り出した物が簡便である。この場合、端面を含めて表面を研磨(#600 以上) しておく必要がある。又電解槽内には実環境を可能な限り忠実に再現する必要

表3 自然電位 (E_c) の経時変化と電極反応

浸漬後の E_c の経時変化	材 料 側	環 境 側
上昇する	不動態が安定化する	酸化性が増加する
安定である	活性態で腐食している	環境の酸化・還元平衡電位が存在し、変化しない
下降する	不動態が破壊し活性態へ移行する	酸化性が低減する

表4 分極特性の分類

i_c : 腐食電流密度
 i_L : 溶存酸素拡散限界電流密度
 $i_{crit.}$: 不動態化電流密度
 i_P : 不動態保持電流密度
 E_c : 腐食電位
 E_F : 不動態化電位 (Flad 電位)
 V_c : 局所腐食電位

——: 系のアノード分極特性
-----: 系のカソード分極特性
-----①: 酸化剤のない場合のカソード分極特性
-----②: 適量の酸化剤を添加した場合のカソード分極特性
-----③: 酸化剤の酸化反応がアノード分極特性として現われる場合
-----: 局所腐食 (孔食およびすきま腐食) の発生する場合のアノード分極特性

がある。このため溶液は実環境より採取するか、あるいは組成の分析結果に従って調合する。気相の雰囲気や、温度、液の流動等も可能な範囲で模擬する。加圧系の実験では特殊なオートクレープを用いた電解槽が必要となるため、一般には常圧、沸点以下でガラス容器を用いて試験を行うことが多い。

3.1.2 測定手順

E_c は電解槽内の環境条件（温度など）が所定の条件に達した後に測定を開始し、安定するまでの経時変化を記録する（通常数分から数時間程度）。その後、分極特性を測定する。 E_c の値を出発点とし、10～500 mV/分程度の掃引速度でアノード分極曲線を求める。通常は電流密度値が $10^3 \sim 10^4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度に達するまで掃引するが、液抵抗が高く、この値に達しない場合には掃引を中止する。強制的な電位を解除した後の E_c の値の経時変化を測定しておくことは、腐食挙動を考える上での有効な情報となる。 E_c の値が初期値に戻った時点でアノード分極と全く同様の要領でカソード分極特性を求める。もし E_c の値が初期値と著しく異なる場合は、試験片あるいは溶液に変化が生じていることが考えられるため、これ等を更新した後、カソード分極特性を求める。カソード分極測定後の E_c の変化の様子も測定する。

これ等の試験後に試験片を金属顕微鏡などにより観察し、腐食発生の有無や、その程度を明らかにする。分極特性から推定される腐食挙動と、この観察結果との整合

性を確認することは、系の腐食性を知る上で重要である。

3.1.3 評価

E_c の経時変化についての考え方を表 3 に示す。上昇、安定、下降のそれぞれの場合について、環境側の反応（水素の発生反応、溶存酸素や他の酸化剤の還元反応など）や材料の腐食状況の概要（活性態、不働態など）が推定される。これ等の推定は分極特性の検討により更に明確化される。

表 4 に分極特性の主なパターンと、これから推定されるアノードおよびカソード反応を示す。例外はあるが、多くの分極特性は表 4 のいずれか 1 つのパターンに分類され、腐食挙動が推定される。前述した E_c の値や、経時変化、分極後の試験片の損傷状況などを検討し、表 4 に基づく腐食挙動の推定の妥当性を確認する。

以上の評価により、環境側の反応および材料側の反応の特徴を明確にすることが可能となる。

3.1.4 その他の腐食損傷に対する電気化学測定法

系の腐食挙動は 3.1.2 に示した手法により明らかにされるが、1 つの応用例としてステンレス鋼の孔食電位の測定法⁹⁾ や、すきま腐食の再不働態化電位の測定法¹⁰⁾ などが提案されている。これ等の測定法で求められる限界値 (V_c' , $E_{\text{r crevice}}$) と E_c の電位を比較し、孔食やすきま腐食発生の危険性を評価する。例えば E_c の値が $E_{\text{c crevice}}$ より貴であれば、すきま腐食発生の可能性が高いことに

表 5 浸漬試験（主として全面腐食の評価）の注意点

項 目	注意点及、基準	備 考
表面荒さ	#600 以上の湿式研磨、端面も含め全面もしくは一部	腐食を感度よく検出するため。また表面皮膜の除去（腐食発生を容易に）。
脱脂、洗浄	有機溶媒と純水で洗浄、熱風乾燥	表面の清浄化
重量測定	0.1 mg の精度。（浸漬試験前後に）	試験前後の重量変化より、腐食速度を算出。（ $\pm 0.5 \text{ mg}$ 程度を誤差とすることあり）
浸漬環境	初期 実環境の再現（組成、温度、液の流動、気相雰囲気、等）	可能な範囲で再現する。
	試験後 試験期間における環境変化	腐食や高温保持による液性変化の把握。pH、溶出金属イオン他。
比液量	（目安）25 cc/cm ²	腐食発生による環境汚染（腐食性変化）を抑制するため。
試験期間	（目安）100 時間以上	腐食性の小さい環境では、より長期間の試験が必要。[2000/(MPY 単位の腐食速度)] 時間など提案あり ¹⁵⁾ 。
試験容器	試験環境で侵食されないガラスや樹脂製	ガラスや、テフロンであっても、侵食されることがあり、注意。
試験片の設置	他の金属との絶縁、十分な固定	パイロットプラントや、実機試験において注意する必要がある。

表 6 材料選定を行なう際に考慮すべき損傷とその試験法

損傷形態及要因	試験片形状	評価	注 意 点
全面腐食および孔食	平 板	腐食速度，表面観察，侵食速度 (孔食の深さより)	孔食の場合に分布や深さ
すきま腐食	すきま付試験片	表面および断面の観察 (腐食の分布，深さ)	すきま形状，すきま形成材，すきま内・外の面積比
応力腐食割れ (水素誘起割れ含む)	U ベンド試験片 溶接拘束型試験片 定 荷 重 試 験 低ひずみ速度試験	表面および断面の観察	伝播経路が粒内か粒界か，すきま腐食等を起点としているか
粒界腐食	平板 (場合により溶接部を含む試験片や強制粒界腐食試験片)	腐食速度，断面観察からの粒界侵食速度	・粒界腐食の進行程度 ・腐食の経時変化
溶接部	溶接部を含む試験片	表面および断面観察	・試験片の溶接条件や初期欠陥の有無 ・組織による耐食性の差
異種金属接触	金属の直接接合状態の試験片	表面及断面観察より腐食形態および位置依存性の明確化	・実機の想定使用条件 ・異種金属の面積比および設置方法
Ti, Ta の水素吸収	薄板 (例えば 0.5 mm 厚) 試験片	表面および断面観察，水素定量分析	表面状態 (研磨表面，その他)，水素の板厚内での分布
その他の注意すべき材料現象； Ti の塩素や酸素中での発火，鋼やステンレス鋼の亜鉛による液体金属脆化，Ni の高温使用時の炭素による脆化			

なる。このような場合を含め、電気化学試験において局部腐食発生の可能性が示唆された場合は、浸漬試験などにより材料選択の可否を検討することが必須となる。特にすきま腐食や孔食を起点とする応力腐食割れ発生の可能性を評価しておくことは重要である。

3.2 浸 漬 試 験

浸漬試験は模擬環境 (実験室) における試験と、実環境 (パイロット、実機) における試験の 2 つがある。一般的にはまず全面腐食の試験を行い、この結果で対象材料の絞り込みを行う。次に、絞り込まれた材料に発生する可能性のある他の腐食損傷の試験を行う。

また、特に実環境での浸漬試験においては、把握されていない環境の変動要因によって、データがばら付くことがあり、再現性の確認が必須である。

3.2.1 浸漬試験の手順および注意点

表 5 に全面腐食を評価する場合の浸漬試験の注意点を示す。他の形態の腐食を評価する場合には、評価基準や試験片の形状が異なるが、多くの因子は共通である。

特に注意を要するのは、流通系でない実験条件での液性の変化と、実機での実験における試験片の固定方法 (他の金属との接触、脱落の危険性) である。

3.2.2 評 価

試験の評価は表 1 中にも示したように、全面腐食速度 (一般には mm/年が便利) と、試験片の表面状態の観察によって行う。表面観察は算出された全面腐食速度の妥当性の確認と、重量変化に反映されにくい局部腐食など

の有無を知るために必要である。

3.2.3 その他の腐食損傷に対する浸漬試験法

耐食材料を選定する場合に考慮すべき腐食損傷の評価法を表 6 に示す。場合によっては、すきまを付与した応力腐食割れ試験や、異種金属と接触させた状態でのチタンの水素吸収試験等、複数を組み合わせた試験が必要となる。

これらの試験の評価は対象とする損傷形態により異なる。孔食やすきま腐食はその侵食深さを基にした侵食速度 (mm/年) で評価される。粒界腐食や溶接部の腐食については、全面腐食と同様の評価が可能であるが、実際の腐食速度が実験値を上回る場合が多く、実験には工夫が必要となる¹¹⁾。

粒内型の応力腐食割れや侵食速度の大きい孔食が試験において発生した場合、環境の変更が不可能であれば、その材料の採用は不可能である。このような場合は材料の変更や環境の改善を検討する必要がある。

チタンやタンタルに水素吸収が生じ、その原因が不働態の維持に対応するもので、しかも環境の改善によってこれを抑制することが困難な場合には、水素吸収速度 (ppm/年) を推算する¹²⁾。この値と限界値 (場合により異なるが、例えばチタンで 500 ppm) から寿命を推定し、採用の可否を決定する。

4. 材料選定上のその他の留意点

耐食性以外にも注意すべき点がいくつかあるので以下

に主な留意点について記す。

4.1 コ ス ト

製造される製品の価値が高ければ、高級材料の使用は可能であるが、付加価値の低い製品の場合はステンレス鋼の使用もできない場合がある。設備の寿命や、補修などに伴う休止損失も含めたライフ・サイクル・コスト的な考え方が重要である。

4.2 現場施工性

製作された設備でなんらかの補修、あるいは改造が計画された場合、最も大きな問題は現場での溶接性である。不活性ガスによる完全なシールが必要とされたり、極度にクリーンな条件が求められたりすると、現場での溶接が実際には不可能となる場合も考えられる。又熱処理についても同様のケースが考えられる。

4.3 材料入手の難易

特殊な材料を選定すると材料の入手に長時間を要し、全体の計画に大きな影響を与える。又補修や改造に際しても制約となる。

4.4 材料の健全性

試験片では良い耐食性を示したが、実際に製作された設備では腐食が発生することがある。この原因としては溶接や材料自身の熱処理等の不良も考えられる。これらに対する充分な管理が必要である。

4.5 環境の改善

妥当なレベルの耐食材料が選定できない場合は、環境の改善を考慮すべきである。プロセス能力に大きな影響を与えない範囲で環境の改善（例えば、温度を下げる・インヒビターを加える）を行うことにより、妥当なレベルの材料が使用可能になる場合も多い。

5. 材料選定の実際

ここでは、前述した実験手法を実際に適用した事例について紹介する。これらの例では、当初予想し得なかった現象が明らかとなり、試験を行うことにより適切な材料選定が可能となった。

5.1 不純物としての酸化剤の効果に関する事例¹³⁾

10% 硫酸を主成分とする A 環境において、SUS 304 は公知のデータでは、全面腐食により使用不可であった。しかし実環境試験では腐食損傷は生じなかった。

この環境を分析したところ、最大 2000 ppm の硝酸イオンを含むこと、および酸素分圧が最高 3 kg/cm^2 に達していることが知られた。この環境の腐食性の特徴と局部腐食発生の可能性を検討するために、電気化学試験を行った。

図 2 に不純物としての微量の硝酸 (1000 ppm) を含む硫酸模擬液中の E_c および、これを含まない硫酸のみの模擬液中での SUS 304, SUS 316 の分極特性を示す。こ

図 2 硫酸およびこれに硝酸を含む模擬液中での電気化学試験結果

表 7 ホルムアルデヒド-蟻酸模擬環境での腐食試験結果

材料の系	材料	腐食速度 (mm/Y)
γ	SUS316	0.3
	20Cr25NiMoTi	0.3
	Has.C-276	0.06
$\alpha + \gamma$	SUS329J2L	0.03
	SUS329J1	0.06
α	SUS444	0.05
	28Cr-1Mo	= 0
	30Cr-1Mo	= 0
α	Ti (TP-35)	= 0

ホルムアルデヒド：50%、蟻酸：4%、水溶液、100℃、100hr。

の結果から、微量の硝酸が酸化剤として作用し、SUS 304 の不動態化を支配していることが知られた。しかしこの環境で、すきま付試験片による定電位試験を行うと、SUS 304 では容易にすきま腐食が発生した。一方 SUS 316 でのすきま腐食は著しく軽微であった。この原因としては、SUS 304 は活性ピーク電流密度が SUS 316 に比べ高いため、すきま内での酸化剤の消費が速く、より容易にすきま腐食が発生したものと考えられる。

この結果は浸漬試験の結果を完全に支持するものであった。このため実機においては SUS 304 を主に採用し、すきま部は SUS 316 を採用することとした。その後この設備は順調に運転を継続している。

5.2 温度の効果に関する事例^{12), 14)}

ホルムアルデヒド 30%、蟻酸最大 2000 ppm、温度 150℃ の環境で、SUS 329 J1, J2 の溶接部に腐食が発

図3 昇温過程における Ti の浸漬電位の変化
○印はカソード還元後(-1 V 保持)の自然浸漬電位

生し、更新材料の選定を開始した。まず実環境での浸漬試験を行ったところ、表7に示すように Ti および高純度フェライト系ステンレス鋼以外の材料では何れの材料にも腐食が発生した。

このため Ti が候補材と考えられたが、滞留部でのホルマリンの酸化による蟻酸濃度の上昇や、公表データでは使用可とするものが見当たらないなど、その耐食性が懸念された。そこで蟻酸濃度を高めたホルムアルデヒド水溶液環境で、電気化学試験を行った。その結果図3に示されるような、昇温過程での特異な E_c の変化が認められ、最終的には図4の蟻酸濃度-温度グラフに示されるような Ti の不働態域が明らかとなった。

一般には温度が上昇すると腐食は加速するが、この系では温度の上昇に伴うアノード活性ピークの増加に比べ、水素過電圧の減少が著しく、ある温度以上の領域で Ti は活性腐食から不働態に移るものと考えられた。

図4 蟻酸水溶液中での Ti の不働態の安定性

- 電気化学試験結果：領域A（活性域），領域B（還元処理後再不働態化しにくい），その他（不働態安定）
- 浸漬試験結果：○（不働態），×（活性態）

これより実際の環境では、蟻酸濃度が 30～40% と極端に上昇しないかぎり、Ti の不働態は安定であり、耐食性を示すことが知られた。

この時点で実機中で使用されていた Ti 製計装部品の破壊検査を行い、水素吸収を評価したが、問題とすべき吸収は生じていないと判断され、Ti が採用された。

実機稼働後、Ti 薄板 (0.5 mm t) のサーベイランス試験片に水素吸収が生じたが、この原因は系内で同時に消耗品的に用いられていたステンレス鋼との接触が原因であることが知られ、対策が採られた。

5.3 不健全材料の影響に関する事例¹¹⁾

硝酸蒸気の凝縮する環境で、SUS 310 ELC (25 Cr-20 Ni, C<0.02%) 材に短期間で損傷が発生した。この原因を明らかにするとともに、更新材料の選定を行った。

損傷形態は粒界腐食であり、10% 硝酸エッチング試験により不連続な析出物の存在が確認された。このため損傷の発生原因は素材としての熱処理が不適切で、耐粒界腐食性が低下していたためと推定された。

ヒューイ試験では表8に示すように、この耐食性の低下は判定不可能であった。そこで試験前に強制的に粒界

表8 SUS 310 ELC の損傷事例での腐食試験結果 (単位 mm/y)

	実験室試験#1		ヒューイ試験#3 (平滑試験片)	実機実績 侵食速度
	活性化試験片#1	平滑試験片#4		
損傷材	2.0(5)*2	0.5(1)	0.10(1-2)	2.2(>10)
溶体化材	0.4	0.4	0.05-0.1	<0.2

#1 試験条件；オートクレーブ（密閉）使用、115℃、65%硝酸、90時間。
#2 ()内の値は、溶体化材の腐食速度を1とした時の、損傷材の腐食速度の比。
#3 JISに従った試験、沸騰65%硝酸（開放）、24時間毎液更新、結果は5回の平均。
#4 活性化試験片；試験以前に強制的に粒界腐食を生じさせた表面状態
平滑試験片；表面研磨状態

を侵食させた試験片を用い、腐食試験を行った。この結果、表 8 から明らかなように、同一規格の溶体化材（粒界析出物無し）と損傷材の粒界腐食速度には約 5 倍の差があり、前述の推定の正しいことが確認された。

更新材としては、粒界析出物のない SUS 310 ELC を採用した。
(1988 年 12 月 23 日受理)

文 献

- 1) 青木 茂：防食技術，37，492 (1988).
- 2) 原田良夫：防食技術，37，618 (1988).
- 3) NACE: Corrosion Data Survey, Metals Section, Sixth Edition, (1985).
- 4) 幡野佐一：“装置材料耐食表”，化学工業社，(1979).
- 5) 北村義治：“防食技術の実際”（改訂版），日刊工業新聞社，47 (1980).
- 6) ASM: “Metals Handbook”, 9th Edition, 13, 212 (1978).
- 7) 腐食防食協会：“防食技術便覧”，日刊工業新聞社，775 (1986).
- 8) NACE: Process Industries Corrosion, 321 (1975).
- 9) 塩原國男：防食技術，23，293 (1974).
- 10) 辻川茂男，久松敬弘：防食技術，29，37 (1980).
- 11) 田村孝市，中原正大，高橋 克：第 35 回腐食防食討論会，287 (1988).
- 12) 中原正大，高橋 克：腐食防食 '88，5 (1988).
- 13) 中原正大，高橋 克：腐食防食 '87，183 (1987).
- 14) 高橋 克，中原正大：第 46 回腐食防食シンポジウム資料，39 (1983).
- 15) NACE: NACE standard TM-01-69 (1976 Revision).