316 系ステンレス鋼の耐局部腐食性に及ぼす 規格内 Mo 量変動の影響

馬場文雄*, 池田聖紀*, 鈴木紹夫*

* 味の素株式会社技術センター

Influence of Mo Content Variation within Standard on Localized Corrosion of Type 316 Stainless Steel in Chloride Solution

Fumio Baba*, Seiki Ikeda* and Tsuguo Suzuki*

* Technology & Engineering Center, Ajinomoto Co., Inc.

The influence of Mo content variation approved in the standard in Type 316 stainless steel was investigated electrochemically to the localized corrosion characteristics in chloride solution. The shift in pitting potential V_p' 10, which corresponds to film breakdown, was changed a little by decreasing content of Mo in the regulated range, but magnificently in V_p' 100, corresponding to a primary dissolution stage of the pitting. Anodic polarization characteristics of active pit anode, measured by using an artificial pit, were affected remarkably by the difference of content of Mo in 2% to 3%. Dissolution current of the active pit anode at a same potential increased in the magnitude of about 5 times in 2% Mo larger than in 3% Mo. These facts suggest that the Mo content variation approved in the standard do not affect to initiation stage of pitting so much, but strongly to propagation of pitting, which is similar to dissolution process of crevice corrosion and SCC. Recent 316, of which Mo content is controlled strictly at a lower limit in the standard, has a poor resistivity against the localized corrosions in chloride media.

Key words: type 316 stainless steel, localized corrosion, Mo content variation, chloride solution, pitting potential, artificial pit, anodic polarization characteristics

1. 緒 言

最近汎用ステンレス鋼の耐食性が低下しているのではないかと懸念される実装置の腐食事例を経験することが多い。環境の腐食性に対して材料の耐食性が大幅に勝る、いわば耐食性に十分余裕のある使用条件では、両者の多少の変動があっても腐食トラブルにつながることはない。しかし、この臨界条件が接近している場合は両因子のごくわずかな変動が結果として腐食に大きく影響を与えることが容易に理解される。

一般的に腐食因子としての材料側因子は溶接、冷間加工等、施工に起因する不均一性を除くと、市販材料そのものの化学成分、組織等はきわめて安定しており、メーカーにおける製造段階で腐食の原因となる欠陥を保持したまま出荷されるケースは最近ではほとんど見られないと考えられてきた。全く同一の環境条件であることが確

認されているプラントにおいて、同一規格の材料を用いて最近設置したものが、それまでの使用実績からの期待を裏切って早期に腐食損傷する事例は、材料の本質的な耐食性の低下に起因すると判断せざるを得ない。

そこでユーザーの立場からこの 20 年間のステンレス鋼の成分分布の変遷を調査¹⁾し、以下の事が判明した。

(1) Ni はこの 20 年間で平均 14% から 12.4% へ約 1.6% も含有量が低下している。(2) Cr はほとんど変化していないが、むしろ微増している。(3) Mo の減少傾向が著しく 1960 年代には平均 2.5% 近く含有されていたものが、1980 年代では平均で 2.1% へ低下し、なかにはちょうど下限の 2.0% のものも見受けられる。

しかし、このような耐食成分の減少が耐食性にどの程度影響を与えているかについては詳細に検討した研究例はほとんどない。

そこで本研究では、316 系ステンレス鋼に関して JIS 規格範囲内の Mo 含量の変動が塩化物環境における

* 〒210 川崎市川崎区鈴木町 1-1 (1-1 Suzuki-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki, 210 Japan)

Table 1 Chemical Compositions (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
316L-1	0.019	0.76	1.11	0.031	0.001	12.31	17.42	2.12	—
316L-2	0.022	0.71	1.42	0.028	0.010	14.82	16.74	2.55	—
316-3	0.060	0.56	1.42	0.032	0.012	12.12	16.94	2.70	—

耐局部腐食性にどの程度影響するのかを、局部腐食の発生過程と成長過程に分けて検討し、実地使用時の材料選定における留意点をさぐることにした。

2. 実験方法

実験に用いた試料の化学組成を Table 1 に示す。試料はいずれも JIS に規定されている 316 システンレス鋼で、実験の目的上 Mo 含量が異なる 3 種類のロットを選定している。

実験は局部腐食の発生過程の指標として孔食電位の測定を、成長過程の指標として人工ビットによる活性化されたビットアノードの分極特性の測定を、それぞれ実施した。

孔食電位の測定に用いた試験片は JIS G 0577-1981 に準じて製作し、試験方法もこれに準じた。また、人工ビットによるアノード分極測定用試験片は、既報²⁾に記載したとおりで、実験方法もこれに準じた。

実験はすべて 3.5% NaCl 水溶液を用い、温度は 30°C

にて行った。

3. 結果および考察

3.1 孔食発生過程に対する影響

同一ロットのサンプルから 10 個のテストピースを作り、それぞれのロットのテストピースについて同一条件で孔食電位を求めた。孔食電位の測定値にばらつきが生じ、このばらつきが確率的なものであることは柴田ら⁸⁾によって既に確認されているため、孔食電位の確率分布及びその代表値を得るため、孔食電位 V_e' 10 および V_e' 100 を正規確率紙にプロットして整理した。その結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

V_e' 10 および V_e' 100 の両者の平均値はいずれも Mo 含量の増加に伴って貴側に移行するが、その程度は V_e' 10 においてはそれ程大きくないのに対し V_e' 100 においては著しく大きい。

この関係を明確にするために V_e' 10 および V_e' 100 を Mo 含量に対してプロットした結果を Fig. 3 および

Fig. 1 Normal Probability plots for pitting potentials, V_e' 10, of type 316 stainless steels in 3.5% NaCl solution at 30°C.

Fig. 2 Normal Probability plots for pitting potentials, V_e' 100, of type 316 stainless steels in 3.5% NaCl solution at 30°C.

Fig. 3 Relation between a mean value of pitting potentials, V'_e10 and a Mo content of 2 to 3% of type 316 stainless steels.

Fig. 4 Relation between a mean value of pitting potentials, V'_e100 and a Mo content of 2 to 3% of type 316 stainless steels.

Fig. 4 に示す。 V'_e10 に関しては Mo 含量が 2% から 3% までの 1% 当り約 0.03 V の変化であるのに対し、 V'_e100 はこれが約 0.14 V と約 5 倍の変化を生ぜしめることがわかる。

これらの結果は、 V'_e10 が孔食発生直後の値であるので皮膜破壊に直接関連する特性値であるのに対し、 V'_e100 はビットがある程度成長した段階での特性値に相当するためであると思われる。この事より、Mo 含量は皮膜そのものの安定性に対してよりもむしろ皮膜破壊後の溶解に対して大きな影響を与えることを示唆する。

3.2 孔食成長過程に対する影響

成長段階にある孔食の溶解特性をみるために、あらかじめアノード定電流 (約 12 mA/cm²) にて活性化させた

Fig. 5 The anodic polarization curves in activated artificial pit measured in 3.5% NaCl solution at 30°C.

Fig. 6 Dissolution current density of pit anode at a potential of -0.125 V vs. Ag-AgCl against a Mo content of 316 stainless steels.

人工ピットを用いて、アノード分極特性を測定した。この結果を Fig. 5 に示す。活性なビットアノードの溶解電流は先の孔食電位 V'_e100 の傾向から予測される通

り、Mo 含量の低下とともにかなり大幅に増大することがわかる。

この関係をより明確にするために Fig. 5 の曲線を一定の電位 $-0.125 \text{ V vs. Ag-AgCl}$ で切り、その切片の電流密度を Mo 含量に対してプロットした結果を Fig. 6 に示す。

Mo 含量に対するピットアノードの溶解電流はほぼ直線関係にあり、Mo 含量 1% の変化で溶解電流が 5 倍以上も変動することが判明した。以上の結果から塩化物環境での局部腐食の溶解性は Mo 含量に著しく影響され、Mo 含量が低下すればするほど孔食の成長過程、すきま腐食あるいは応力腐食割れ等に代表される閉塞電池による局部腐食⁴⁾ が大幅に促進されると考えられる。

一般的に実装置に生ずる局部腐食ではその発生過程よりも成長過程における成長速度が重要な因子となる場合が多い。現実使用しようとする期間の長さを考えれば、成長過程における耐食性に重点を置いて評価の方が安全であることが多い⁵⁾。Mo 含量が規格の下限にある最近の 316 系ステンレス鋼製機器の中で、使用条件によっては従来のものに比べて短期間の内に腐食トラブルを発生している事例を我々は数多く経験している。

316 系ステンレス鋼の塩化物環境における使用に際しては従来の実績データのみに依存することなく、環境と材料の腐食・耐食特性の相互関係を詳細に検討して腐食事故の生じないような材料を選定することが重要となってきたことを示唆している。

4. 結 論

JIS の規格の範囲内で Mo 含量が変動している数種の 316 系ステンレス鋼を用いて、Mo 含量の減少が耐食性にどの程度影響を与えるかを調べ、以下の結論を得た。

1) 孔食電位 V_e' 10 は規格内の Mo 含量の変動によってそれほど変化しない。一方、ある程度成長した後の特性値となる V_e' 100 は Mo 含量の増加にともない大きく貴側に移動する。

2) 上記の結果から、この程度の Mo 含量の違いは皮膜の安定性にはそれほど影響しないのに対し、皮膜破壊後の成長過程には大きく影響すると言える。

3) 人工ピットを用いて得た活性な成長過程にあるピットアノード分極特性より、規格上限と下限の間の 1% の Mo 含量の変化によって溶解性が 5 倍以上も変動する。このことから Mo 含量の低下が局部腐食の成長過程に大きな影響を与えることが判明した。

(Received July 16, 1990)

文 献

- 1) 山辺 稔, 鈴木紹夫: 鉄と鋼, **9**, 169 (1986).
- 2) T. Suzuki & Y. Kitamura: *Corrosion*, **28**, 1 (1972).
- 3) 柴田俊夫, 竹山太郎: 防食技術, **26**, 25 (1977).
- 4) B. F. Brown: *Corrosion*, **26**, 249 (1970).
- 5) 鈴木紹夫: 防食技術, **25**, 761 (1976).