ステンレス鋼活用の基礎知識 ー歴史, 特性, 耐食性ー

4. ステンレス鋼の腐食試験[†]

幸 英 昭*

Fundamentals for Better Use of Stainless Steels ー Development History, Characteristics and Resistance to Corrosion ー IV : Corrosion Tests for Stainless Steels

by

Hideaki MIYUKI*

Key words : Stainless steel, Corrosion tests, Localized corrosion, Pitting corrosion, Crevice corrosion, Stress corrosion cracking, Intergranular corrosion, Galvanic corrosion

1 緒 言

ステンレス鋼はその表面に生成する不働態皮膜により高耐食性を維持している。したがって、不働態皮膜が全面的あるいは部分的に破壊されるような厳しい環境下では、全面腐食あるいは局部腐食が進行する。また、ステンレス鋼を使用した設備類の信頼性を高めかつライフサイクルコストを最小化するには、材料選定の際適切な耐食性の評価が必要とされる。例えば、新設のプラント向けに材料選定を行う場合、腐食試験は大まかに次の3種類に分類されよう。①実験室的腐食試験、②パイロットプラント腐食試験、③実地試験（プラント試験）である。

腐食は材料と環境の相互作用により、かなりの長時間をかけて進行するが、通常の実験室的な耐食性評価においては短時間試験とならざるを得ない。そのため、腐食メカニズムを変えずに反応速度のみを加速したいいわゆる迅速試験が要請されるが、その確立は容易ではない。

以下、腐食試験の目的、考え方、使い方、留意点について述べ、JIS規格等の一般的な局部腐食試験法を中心にその注意点を含め解説・紹介する。試験法の詳細についてはJIS規格¹⁾ASTM規格²⁾自体を参照願いたい。

2 腐食試験の目的

腐食試験の目的としては大まかに以下の5つがある。

- ① 設備や装置に使用する耐食材料の選定
- ② 問題の生じた材料の腐食原因の究明と対策の確立
- ③ 材料の寿命評価
- ④ 耐食材料の開発
- ⑤ 品質管理（受け入れ試験）

①～③の腐食試験は材料を使用する側からのもので、使用環境要因の把握が前提となる。すなわち腐食を律速する環境要因・条件を明らかにし、それらをいかに適切に模擬できるかどうか腐食試験の成否を決める。一般

には熱力学的に腐食は避けることができないので、適正材料選定・防食設計により極力反応速度（腐食度）を低減することが目標となる。この場合、腐食は材料と環境の相互作用であり、それを再現する一般的な腐食試験法はない。規格化されているものもあるが、一般的には目的に応じた試験法の確立が必要となる。したがって、試験法をいかに適切に選択するか、あるいは新たに模擬腐食試験法を確立しなければならない。④は材料メーカー側での材料開発に必要なものである。⑤は材料の成分や熱処理等に間違いがないかどうかをチェックするための単なる製品検査である。また材料選定において、1種類の腐食試験では思わぬ抜け落ちがあるかもしれない、複数の別種の腐食試験もしくは環境因子の影響が単調であるとは限らないため、濃度、温度等をふった複数の試験を実施し、総合的に評価することが望ましい。

3 腐食試験の考え方

実験室的腐食試験においては、材料間の耐食性の比較が重視され、試験片はすべてエメリー紙で同じように研磨し条件を整えるのが常套手段である。一方、実機適用時の材料は受け入れのままあるいは施工中に受けた加工のままであり、評価時とは表面状態などの性状がかなり異なることへの配慮が必要である。また、母材の評価と同時に溶接部の評価も必須である。溶接熱影響部（HAZ）の粒界腐食感受性の有無等の評価である。ステンレス鋼では溶接時の熱履歴により生成するスケール（溶接スケール）の残存は耐孔食性の劣化をもたらす。³⁾防食のためのスケール除去にグラインダー、ワイヤブラシを用いると粗い表面をもたらすので耐食性改善効果が認められないが、酸洗あるいは電解研磨等によりスケール除去後の表面を滑らかにすると耐食性は改善する。⁴⁾腐食試験の実施に際してはこれらのことも考慮した試験を立案するこ

[†] 原稿受理 平成23年2月9日 Received Feb. 9, 2011 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 住友金属工業(株)総合技術研究所 〒660-0891 尼崎市扶桑町, Corporate Res. & Development Laboratories Sumitomo Metal Industries, Ltd., Fuso-cho, Amagasaki, 660-0891

とが肝要である。なお、耐食材料選定に当たり、構造物である以上、耐食性以前に機械的性質、溶接性、物理的性質等を満足しているのかどうかの検討が必須であることは論をまたない。

多くの現場情報の中から、実験室での腐食試験で取り上げる腐食要因を選定するのは容易ではない。腐食は材料と環境それぞれの特有の組合せ時に生じるのであるから、材料の基本的な腐食挙動についての情報・知見をあらかじめ文献から得ておくことと、環境の詳細把握が必須である。環境因子としては、溶液の種類、pH、温度、溶存酸素濃度 (DO)、塩化物イオン濃度その他酸化剤の種類と濃度等の把握は最小限必要である。

全面腐食の可能性を探るには、主要成分である Fe、Ni、Cr-H₂O 系の熱力学的な電位-pH 図が有用である。しかし、腐食の可能性の有無がわかるのみで、反応速度論的に決定される腐食速度に関しては何らの情報も得ることはできない。単純な溶液中での全面腐食速度に関しては、NACE から出版されている「Corrosion Data Survey」あるいは腐食防食協会編の「腐食データブック」(丸善)等が役立つが、不純物の影響に関してはほとんどデータがない。マイナーな環境要因として、溶存酸素濃度や共存微量イオンの存在が腐食に大きく影響することがあり、無視はできない。腐食度あるいは局部腐食の程度を把握するには、結局のところ使用環境を模擬した実験室的腐食試験が必要となる。全面腐食に及ぼす環境要因の影響に関しては、特に酸環境下での酸化剤の存在は腐食速度に大きく影響する。一方、孔食、すきま腐食および応力腐食割れ (SCC) 等の局部腐食に関しては、「腐食・防食ハンドブック」(腐食防食協会編、丸善)あるいは「ステンレス鋼便覧」(ステンレス協会編、日刊工業新聞社)等の便覧類が有用である。SCC では不働態皮膜の性状、特性の把握が重要である。また、割れの先端部、食孔部、すきま腐食部等の局部アノードにおいては塩化物イオンの濃縮が大であり、アノード部の pH が極度に低下する (Cr (III) イオンの加水分解と濃厚塩化物溶液中での水素イオンの異常な活量係数の増大が原因) ので、溶液化学的な知見⁶⁾も重要である。要するに、腐食は学問的に境界領域の現象であり、その理解には金属学のおよび化学的な総合的知見が必要であり、腐食試験の選定にもそれらの知見が要求される。また、孔食・すきま腐食は塩化物イオン濃度と温度等に依存したある臨界電位より貴な電位でのみ発生し、SCC も同様に特定の電位域で発生するので、自然電位の把握が重要である。

以上に述べたように、腐食試験に先立って、実環境を十分に調査・評価し、環境要因や運転条件等を考慮して腐食試験法を選定・確立することが望ましい。さらに、腐食試験の実施に当たっては、試験液の比液量 (= 溶液量/試験片の表面積)、流動状態、温度、伝熱の有無、試験時間などが結果に影響する。全面腐食の場合、1つの容器で組成が大幅に異なる複数個の試験片を同時に試験することは、溶出イオンが他の材料の耐食性を変化させる場合があるので、避けるべきである。

4 腐食試験実施上の留意点

4・1 試験片

- ① 端面は圧延表面に比して介在物等の影響で耐食性が一般的に劣るので、その面積比率を小さくする必要がある。そのため、試験片の厚さが 2 ~ 5mm 程度のもものがよく使用される。また、加工あるいは熱の影響が残らないよう、切断には要注意である。
- ② 試験片サイズが小さいとカソード面積が取れず局部腐食の発生・成長が抑制されるので、十分大きい表面積の試験片を使用すること。通例 25 ~ 50mm 角程度あるいは短冊形のもものが使用されている。さらに、大気曝露試験では、美観を問題にするため、孔食に起因するさびの程度を評点により評価する必要から、60 ~ 150mm 角あるいは矩形の比較的大型の試験片が使用される。
- ③ 試験結果のバラツキを小さくするため、試験片の数は少なくとも 2 個以上とする。バラツキが正規分布に従う場合には 7 個以上、局部腐食で極値統計処理をする場合には 20 個以上の試験片数が良いとされる。

4・2 試験溶液

- ① 試験中の液組成の変化を極力小さくするため比液量を 25cc/cm² 以上とする。
- ② 高温試験では液の蒸発を考慮し、冷却器を使用する。

4・3 試験時間

- ① 腐食度が大きい場合は数~数 10 時間、小さい場合は数 100 時間で、NACE Standard TM-01-69 では腐食度が中程度の場合、次式での試験時間の設定を推奨している。

$$\text{試験時間 (h)} = 50 / \text{腐食度 (mm/y)}$$

腐食度が 0.1mm/y 程度であれば、500h 程度となる。

- ② 時間を変えた試験も実施し、腐食度の時間変化を測定するのが良い。

なお、腐食度に経時的な変化が認められる場合、材料側、環境側の双方にその原因が存在する可能性があるが、これらを識別できる手法として計画的インターバル試験法⁷⁾(ASTM G31) がある。4つの試験片を4つの時期に試験を行い、腐食度を比較することで、溶液と材料の腐食傾向の経時的変化を明らかにでき、環境の腐食性の時間変化、腐食生成物の保護性を判断できる。

4・4 その他

大気腐食に関しては、近年屋根材用ステンレス鋼板の腐食試験がなされているが、現地での大気曝露試験 (JISG 2381) に勝るものは現状なく、複合サイクル試験の確立が望まれる。飛来塩分の影響がある場合、試験片が降雨に洗われることのない覆いつきの曝露試験が推奨される。また最近、塩分を付着させ、露点一定条件下で温度を変化させ乾湿を繰り返す大気環境を模擬した実験室的試験法が確立され⁸⁾すでに日本から ISO/TC156 に提案され規格化が議論されている。また、大気曝露試験後のさび発生の程度に関して、レイティングナンバーによる評価法が JIS G 0595 に規格化されている。

5 各種実験室的腐食試験

5・1 全面腐食試験

1) 硫酸腐食試験方法 (JIS G 0591)

全面腐食は酸性溶液中で問題となる場合が多い。腐食試験前後の試験片の重量変化から腐食度を求める基本的な試験法である。また、変動要因のレベルを変えれば、その影響が明確になる。しかし、腐食度が求まるのみで、腐食速度の時間変化は判らないという制約がある。

2) 分極抵抗法による腐食速度のモニタリング (関連規格 ASTM G 59)

腐食速度の連続的なモニタリングには、電気化学的手法が有効である。自然電位からわずかに分極（普通±10mV以内）させると、電位と電流とが直線関係を有し、その勾配の分極抵抗値が腐食速度に逆比例することを利用したものが直流分極抵抗法 (ASTM G 59) である。

$$i_{\text{corr}} = k/R_p \\ = k \cdot \Delta i / \Delta E$$

ここに、 i_{corr} ：腐食電流密度、 k ：係数、 R_p ：分極抵抗、 ΔE ：分極値、 Δi ：分極電流密度

常温での k 値は約0.02～0.05Vであり、上式より腐食速度が求まる。誤差は数10%以上となることもあるが、腐食速度の目安や環境要因の変動が腐食に及ぼす影響を把握するには十分である。また、最近は交流インピーダンス法も用いられ、特に溶液抵抗が高い場合には有効となる。高周波と低周波でのインピーダンスの差から連続的に腐食モニタリングできる測定装置も市販されている。

これに関連して、交流インピーダンス法により Bode 線図や Nyquist 線図を求める場合、ASTM G 106 にフェライト系 Type430 鋼のラウンドロビン試験データが記載されており、測定データの信頼性検証に役立つ。

3) アノード分極曲線の測定方法 (JIS G 0579)

脱気硫酸溶液中における電気化学的なアノード分極曲線の測定法に関するもので、ポテンシオスタットを用いて20mV/minの動電位法で測定するもので、他の測定にも応用され標準的な分極曲線の測定法である。記載されている試料電極の構造等も電極作成時に役立つ。

5・2 局部腐食試験

5・2・1 孔食試験 塩化物溶液中で発生する局部腐食である孔食の評価にも、浸漬試験と電気化学的試験の2種類がある。

1) 塩化第2鉄腐食試験方法 (JIS G 0578)

塩酸性6%FeCl₃溶液中ですきま腐食性を評価する試験法で、一定温度に保持し腐食度と腐食深さを測定するA法と、試験温度を段階的に変えて孔食発生の臨界温度CPT (Critical Pitting Temperature) を求めるB法とがある。後者では試験片を一定時間毎に孔食の有無を確認する必要があるが、孔食が発生すると自然電位が急激に卑化するので、この変化を追跡するのも良い。耐海水性の評価にはB法はある程度有効とされているが、A法による重量減での評価では鋼種間の序列が異なってしまう、誤った評価をもたらす場合があるので注意を要する。これは、カソード反応であるFe³⁺の還元反応と海水中での酸素の

還元反応とでは、合金元素の影響が必ずしも同一ではないからである。

2) 孔食電位測定方法 (JIS G 0577)

脱気した食塩水中で電気化学的に孔食電位を求め、耐孔食性を評価する方法である。試料電極にはすきま腐食防止電極と樹脂等絶縁物を塗布した塗布型のものが用いられる。前者の方が測定の失敗（すきま腐食の発生）が少ないとされているが、著者の経験では後者の塗布型電極でも適切に硝酸溶液による不働態化処理を施せば問題なく測定できている。ポテンシオスタットを用いて動電位法で貴方向に一定速度でアノード分極させ、孔食発生により電流密度が10または100μA/cm²に達した電位を孔食電位 (V'_{c10} あるいは V'_{c100}) として求め、測定後孔食発生の有無を確認する。

同一条件下では孔食電位が貴なステンレス鋼ほど耐孔食性が優れる。また、対象とする環境下で孔食が発生するか否かの判定には、その環境での最も貴な自然電位との比較が有効である。自然電位の最高値が孔食電位より卑であれば孔食が発生する可能性は低い。

3) 臨界孔食温度測定法 (JIS G 0590)

この方法は新たに規格化された新しい方法で、食塩水中における電気化学的な定電位法による臨界孔食発生温度 (CPT: Critical Pitting Temperature) を求めるものである。ポテンシオスタットを用いて、脱気食塩水中で試験電極を0.7Vvs.SCEにアノード分極保持し、10分後から25℃より毎分1℃の割合で溶液を加熱昇温させ、温度—アノード電流密度曲線を求めつつ、電流密度が500～1000μA/cm²に達するまで温度を上げる。電流密度が100μA/cm²対応する温度（試料表面温度）を臨界孔食温度 (CPT) とする。試料電極には、フラッシュド・ポート・セル (Avesta cell) 用、すきま腐食防止電極および塗布型電極の3種類のタイプがある。前の2つの場合、溶液温度と電極表面温度とが異なるので補正が必要である。いずれにしても溶液温度の均一化のため窒素ガス等の吹き込みによる溶液の攪拌が必要である。CPTの高いほど耐孔食性が良好である。

その他、サイクリックなアノード分極曲線の測定結果から局部腐食感受性を評価する方法が、ASTM G 61 に規格化されていることを付け加えておく。

5・2・2 すきま腐食試験 浸漬試験法と電気化学的試験法の2種類の方法がある。

1) 塩化第2鉄溶液すきま腐食試験法 (ASTM G 48 Method F)

1つが数mm角程度の多数個のすきま (multi-crevice) を PTFE 等の樹脂製のすきま形成治具を一定トルクで締め付け試験片との間にすきまを形成させ、6%FeCl₃ 溶液中ですきま腐食発生臨界温度 (CCT: Critical Crevice Corrosion Temperature) を求める方法で、試験手順はCPTと同様である。CCTの高いほど耐すきま腐食性が優れる。マルチクレビス試験片の使用により、すきま腐食深さの統計処理が可能である。試験開始温度は、下記の式が目安となる。24h毎に温度を5℃上げ、深さ0.025mm以上の腐

食が認められた温度を CCT とする。

$$\text{CCT}(\text{°C}) = (3.2 \times \% \text{Cr}) + (7.6 \times \% \text{Mo}) \\ + (10.5 \times \% \text{N}) - 81.0$$

海水中でのデータとの相関性については、孔食の場合と同じ問題がある。ASTM には Method B として、腐食量を求める方法もあるが、国内では使用されていない。

2) 微生物腐食模擬すきま腐食試験法

河川水や海水環境下では数日～数週間で好気性の微生物が付着し、その影響で局部腐食感受性が高まる傾向にある。このような腐食を微生物腐食 MIC (Microbially Influenced Corrosion) と呼び、溶接部に発生し易い。バイオフィルムの生成により、自然電位が数 100mV ほど貴化し、すきま腐食感受性が増大する。この電位貴化に関してはいくつかの説があるが、呼吸時のカソード反応である酸素の還元反応において、反応中間体としての過酸化水素 (H_2O_2) がその後続の分解反応の遅れから表面に残留し、酸化剤として作用し自然電位が貴化するとメカニズムが提案されている。^{9), 10)} 本法はこれに基づいたもので、薬剤添加により、微生物の呼吸作用を模擬させ過酸化水素を生成させている。すなわち、液中にグルコース 10g/L + グルコースオキシダーゼ (GOD) 1ppm を添加することで、微生物が存在せずとも溶液中の過酸化水素濃度を数 10ppm 程度に保つことができ、実験的に電位貴化を容易に再現できる。試験時間は 1 週間であるが、これらの薬剤を添加した人工海水中におけるすきま腐食試験結果と実海水での 180 日間の試験結果とは表 1 に示すように良好な相関性を有し、耐すきま腐食性の序列も同一である。⁹⁾ したがって、本方法はステンレス鋼の耐 MIC 性の評価に有効である。また、本法を淡水環境に適用しても、実際の MIC 事例と良く一致した結果が得られている。¹⁰⁾ 本法は現在 ISO/TC156 において規格化が検討されている。

3) 腐食すきまの再不動態化電位測定法 (JIS G 0592)

試験片を 2 枚重ねたすきま付き試料電極を陽分極してすきま腐食を強制的に起こさせた後、卑方向に分極して再不動態化する電位 ($E_{R, \text{CREV}}$) を測定する電気化学的方法である。脱気食塩水で試料電極を自然電位から電位掃引速度 30mV/min でアノード分極し、アノード電流密度が $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達した後、定電流に変え 2h 保持し、その後電位を 10mV ずつ卑な側に段階的に変化させて、各電位に 2h 保持することを繰り返し、最終的にアノード電流の増大が認められなくなる電位を腐食すきまの再不動

態化電位 ($E_{R, \text{CREV}}$) とする。なお、試験後、最大すきま腐食深さが $40\mu\text{m}$ 以上であることの確認が必要である。 $E_{R, \text{CREV}}$ は定電位保持して得られたすきま腐食発生の下限界電位とほぼ一致する。しかし、この方法は SUS304 系や 316 系ステンレス鋼のデータに基づいたもので、高 Cr 高 Mo 含有鋼においては、アノード電流の増大が認められなくなる電位での電流密度が数 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ にも達し再不動態化しないことがあり問題がある。これに対し、改善方法も提案されている。¹¹⁾ なお、本試験法ではすきま腐食の成長速度と腐食発生までの時間等に関する情報は得られないが、自然電位との比較によって、すき間腐食発生の可能性の有無を明確にできる大きなメリットがある。

以上、孔食、すきま腐食試験について述べてきたが、いずれの方法も発生に主眼をおいたものであり、成長速度については考慮されていない。例えば、流速は局部腐食の成長に大きく影響するが、それを考慮した実験室的腐食試験法はない。また、これに関連して、海水中での SUS316L 鋼のマルチクレビス試験片を用いたすきま腐食浸漬試験では図 1 に示すように、試験サイズの影響が認められる。¹²⁾ すなわち、カソード (自由表面) 面積の大なるほど直線的にすき間腐食量が増大する。このことはすきま腐食量はカソード反応 (酸素還元反応) により支配されていることを示している。したがって、すきま腐食の成長の視点からは、試験片サイズ、自由表面とすきま部 (アノード) との面積比の考慮が必要である。

5・2・3 粒界腐食試験 ステンレス鋼の溶接熱影響部 (HAZ)、あるいは不適切な熱処理を施された場合、粒界腐食を起こすことがある。鋭敏化温度域 ($500 \sim 800\text{°C}$) を通過するような熱履歴を受けると、結晶粒界にクロム炭化物 (Cr_{23}C_6 等) が析出し、その周囲においては耐食性改善元素であるクロムの濃度が低下する。生成したクロム欠乏層は粒内より耐食性に劣り、優先的に腐食され易い。この現象を鋭敏化と呼ぶ。そのため、通例ステンレス鋼製の構造物は溶接後に応力除去焼鈍はされない。このような溶接やその後の熱処理による鋭敏化を避けるには低炭素材 (C 量 0.03% 以下) が使用されることが多い。

ステンレス鋼の粒界腐食試験方法には浸漬試験と電気化学的試験法とがあり、受け入れ試験としてのみならず、

表 1 模擬微生物腐食再現人工海水中でのステンレス鋼のすきま腐食試験結果

試験条件 (30°C)	すきま腐食発生割合**	
	29Cr-4Mo-2Ni鋼	SUS 316L鋼
ASTM人工海水 (180日間)	0/40	0/40
自然海水 (180日間)	0/40	16/40
GOD添加*人工海水 (7日間)	0/40	9/40

*10g/ℓ グルコース+1mg/ℓ グルコースオキシダーゼ (GOD)

**マルチクレビス試験片、すきま腐食発生個数/全すきま個数 (40ヶ)

図 1 ステンレス鋼のすきま腐食量に及ぼす試験片サイズの影響

溶接施工時の確認試験また材料開発研究の際にも良く利用されている。これらの試験法はアノード分極曲線において試験する電位が異なっている。¹³⁾粒界腐食の発生電位域は、おおまかに活性態域、活性態／不動態遷移域および不動態／過不動態遷移域の3つの電位領域に分類される。また、Mo含有鋼ではシグマ相(σ 相)の析出が問題となりやすいが、 σ 相のチェックには上述の3つめの電位域での評価法である硝酸による Huey 試験が有効である。いずれの電位域での粒界腐食を対象とするかに応じて適切な試験法を選択する必要がある。

1) しゅう酸エッチング試験方法 (JIS G 0571)

JIS では鋭敏化の程度の判定に、10% しゅう酸エッチ試験によるふり分けをし、溝状組織 (ditch) の場合には他の沸騰酸の試験を行う必要があるとしているが、段状組織 (step) や混合組織 (dual) の場合には免除している。混合組織の場合クロム炭化物の析出は不連続であり粒界腐食は進行しないが、他の沸騰酸試験では粒界腐食感受性を有する場合があるので、注意を要する。

2) 硫酸・硫酸銅腐食試験法 (JIS G 0575) (Strauss 試験)

試験片に銅片を接触させることで、試験片の電位を安定に保持させるため、比較的短時間 (16 時間) で試験できる。本法は試験片の電位を活性態／不動態の遷移域に保ち、クロム欠乏層を検出する方法であり、試験後試験片を曲げて割れ発生の有無を観察するが、より定量的には断面ミクロ組織を観察して粒界腐食深さを測定するのが望ましい。

3) 65% 硝酸腐食試験方法 (JIS G 0573) (Huey 試験)

電位を不動態／過不動態の遷移域に保持し、クロム欠乏層の生成とクロム炭化物およびシグマ相の析出による粒界腐食感受性を評価する方法である。他では検出できないシグマ相析出の影響を把握できる特徴を有する。48 時間試験を5回繰り返しその平均腐食度を求めるのが基本であるが、3回で止めることも多い。非鋭敏化材の腐食度はおよそ $0.5\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 以下である。¹⁴⁾

4) 硫酸・硫酸第2鉄腐食試験方法 (JIS G 0572) (Streicher 試験)

本試験法は比較的純粋のクロム欠乏層による粒界腐食感受性の評価に適しているとされる。しかし、わずかな硫酸濃度の変化によって腐食度が大幅に変動することがあり、試験溶液作成に注意が必要とされる。

5) 電気化学的再活性化率測定方法 (JIS G 0580, EPR 法)

EPR 法 (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) は電気化学的手法で、HAZ の粒界応力腐食割れ感受性との関連で確立された評価法である。KSCN を含む溶液中で試験片を活性電位域から不動態域まですばやく動電位法で往復分極させ、復時 (卑方向) に流れる電流量を求めるか (ASTM 法)、あるいは往復時のピーク電流値の比 $[I_r (\text{復時}) / I_a (\text{往時})]$ から鋭敏化率を算出し結晶粒度補正する (JIS 法)。比 I_r / I_a が 1.0% 以下であれば、高温水中での粒界 SCC 感受性は極めて小さいとされる。¹⁵⁾

この方法では実配管に小型試験槽を取り付け現場で測定可能な装置も開発されている。

5・2・4 応力腐食割れ試験 応力腐食割れ (SCC, Stress Corrosion Cracking) は、腐食環境下である程度以上の引張応力付加条件のもとでの選択的な APC (Active Pass Corrosion) 型の腐食である。応力源には、溶接残留応力、設備稼働中の作動応力、加工時の残留応力等がある。一方、水素脆化 (HE, Hydrogen Embrittlement) は水素原子が侵入し脆化する現象である。フェライト系や2相系ステンレス鋼の陰極防食時の過防食による割れは水素脆化が原因である。両者において評価に使用される試験法は同一であり、ここでは各種 SCC 試験法について紹介する。

SCC 試験は応力付加方法により、4 種類に分類される。

- ① 定 歪 法: U ベンド法, 3 点曲げおよび 4 点曲げビーム法, C リング法等
- ② 定 荷 重 法: 単軸引張荷重試験法
- ③ 低 歪 速 度 法: SSRT (Slow Strain Rate Test) 試験法
- ④ 破壊力学的な方法: WOL 型試験片などを使用し亀裂進展速度を測定する試験法

JIS G 0576 ステンレス鋼の応力腐食割れ試験方法には、A 法: 42% MgCl_2 溶液による SCC 試験法と、B 法: 30% CaCl_2 溶液による SCC 試験法とがあり、それぞれに①単軸引張試験と②シングル U 字曲げ試験とが規格化されている。近年、A 法はほとんど利用されていない。その理由は短時間評価ができる反面あまりにも環境条件が厳しく実環境とは耐 SCC 性に及ぼす合金元素の影響が異なるためである。そのため近年規格化されたものが B 法であり、現実の塩化物 SCC 環境に近いとされる。また、ASTM G35 にはポリチオン酸による SCC 試験 (粒界 SCC) が、さらに ASTM G 58 には溶接部からの試験片採取方法がそれぞれ規格化されていることを付け加えておく。なお、ポリチオン酸 SCC は活性態／不動態の遷移電位領域での Cr 欠乏層の選択溶解であることから、前述の Strauss 試験が、簡易な耐 SCC 性評価法として利用できる。

1) 定ひずみ法

試験後 SCC の発生状況や割れ深さを観察し SCC 感受性を評価する方法であるが、試験時間の設定が難しい。

① U ベンド法 (シングル U ベンド法: ASTM G 30)

定ひずみ法の代表的試験法で、1 枚の短冊形試験片を U 字形に曲げて、ボルト・ナットで拘束するシングル U ベンドと 2 枚を重ねて U 字型に曲げるダブル U ベンド法とがある。高濃度塩化物溶液中などの過酷環境下ではシングル U ベンドが、高温純水のような比較的マイルドな環境下ではダブル U ベンド法が用いられる。後者ではすきま腐食を起点として SCC が発生する。付加応力の定量的な程度は明らかではない。この方法は設備上容易に多数の試験片が同時に試験できるので広く利用されている。

② ベントビーム法 (ASTM G 30)

中央部にたわみを与え応力付加するもので、3 点支持

と4点支持の2つの方法がある。後者では中央部の付加応力が均一となる。応力レベルを任意に設定できる利点があり、付加応力の影響を明らかにでき、多数の試験片の応力レベルを変えて同時に試験できる。また、高温水中での評価に、試験片にグラファイトファイバーウールをのせて治具で締め付けたすきま付き曲げ (CBB, Crevice Bent Beam) 試験¹⁶⁾も使われている。

③ Cリング法 (ASTM G 38)

管製品などを所定の寸法に切断したCリング状の試験片を、中央部をボルト・ナットで締め付けて応力を付加するもので、管製品であれば製品そのものの耐SCC性を評価できる利点がある。また、付加応力値も正確に把握でき、一度に多数の試験片の評価が可能である。

2) 定荷重法 (定負荷法, 単軸引張試験法)

試験片に単軸の引張り応力を負荷する方法で、応力レベルを変化させてSCCによる破断時間を求める方法である。破断時間やSCC発生の限界応力値からSCC感受性を評価する。試験片の電位を変えて、SCCに及ぼす電位の影響を評価することもでき、電位および電流振動情報も得ることができる。

実機の応力は一般に平面応力 (表面2軸応力) であるが、本法は単軸応力条件であり、実機との関係を求めるには平面応力を付加した試験片を用いた試験が必要である。材料間の相対評価であれば本試験で十分である。

3) SSRT 試験法 (ASTM G 129)

試験片を遅い定クロスヘッド速度で引張り、応力—ひずみ曲線においてひずみ量、最大応力比を測定する方法である。割れ感受性評価には、不活性ガス、大気中あるいは非腐食性溶液中での測定値と比較する。破面のSEM観察によるSCC破面率の評価も行う。適度のひずみ速度の場合に最も割れ感受性が高く、不働態皮膜の破壊やすべり面の生成と修復とがSCCに関係することを示唆している。本法は比較的短時間でSCC感受性を評価でき、ひずみ速度は $10^{-5} \sim 10^{-7}/\text{sec}$ 程度の範囲である。環境の腐食性に応じて適切なひずみ速度の設定が必要である。高温水中のSCC感受性の評価にしばしば用いられる。ただし、本法はSCC発生過程を無視していることに留意が必要である。

4) 破壊力学的試験方法

WOL型の試験片等を用いて、あらかじめ導入したき裂の伝ばを評価するもので、応力拡大係数 K とき裂進展速度 da/dt との関係からSCC進展の下限界値 $K_{I_{SCC}}$ を求める方法である。設計に役立つデータが得られ、SCC進展速度が求まれば、寿命予測にも利用できる。やや専門的であり詳細は専門書¹⁷⁾に譲る。

5・2・5 異種金属接触腐食試験 異種金属接触腐食 (ガルバニック腐食) は、溶液中で自然電位の異なる2種類以上の金属が接触した場合、貴電位側がカソード、卑電位側の金属がアノードとなる電池が形成され、アノード側金属が陽分極されて腐食が加速される現象である。両方の金属が不働態域にあれば、電位差が存在しても異種金属接触腐食は起こり難い。貴な金属側が不働態域に

ありかつ卑な金属側が活性態域にある組み合わせの場合に最も問題となり、後者の金属の加速腐食が生じる。例えば、ステンレス鋼と炭素鋼の組合せでは、相手側の炭素鋼の腐食が加速される。犠牲陽極 (単にアノードともいう) を用いたカソード防食は、この原理を逆に防食に利用したものである。海水熱交換器でのステンレス鋼製チューブと炭素鋼や銅合金製管板との組合せでは、自然電位の卑な管板側に異種金属接触腐食が生ずるので、アルミ合金、亜鉛合金等のアノードを用いてカソード防食する。

異種金属接触腐食試験も浸漬法と電気化学的方法に分類され、ASTM G 71に規格化されている。

1) 浸漬試験法

例えば、ステンレス鋼と炭素鋼の板状試験片を2枚重ね合わせボルト・ナットで締め付けてカップルさせ、所定の時間溶液中に浸漬後、重量減から評価する方法である。得られた値は単独時の腐食量にガルバニック腐食分を加えたものであり、加速分を知りたいければ、その金属単独の試験片を浸漬試験しその腐食量を求め、差し引いてやるとよい。また、あらかじめ自然電位を測定するなどして、いずれの金属側がカソード側あるいはアノード側となるのか予測しておく必要がある。小アノード/大カソードの場合に異種金属接触腐食が大きく加速されるので、面積比の考慮が大事である。

試験液の電導度も大きく影響する。淡水のような電導度の低い溶液中では、IR dropが大きいためガルバニック電流は遠くまで及ばず、腐食は両金属接触部近傍に限定される。一方、海水のように電導度が高い場合は流れる電流が遠くまでおよび (およそ数10cm～1m)、その分腐食量は増えるので、カソードとなる相手側金属の面積が重要となる。このように、カップル試験片の面積比とカソード側の試験片の寸法の考慮が必要である。

また、海水のような中性溶液中では酸素還元がカソード反応であり、通常表面への拡散が律速するので、異種金属腐食も液流動の影響を受ける。すなわち、液の流速が大なほど酸素の供給が増大しカソード反応量は増加する。これはカソード面積が大きくなることと同じである。従って、流動下での異種金属腐食を問題とするならば、流動下での評価が必要である。なお、銅合金が異種金属腐食を受けた場合には、脱亜鉛、脱アルミ等の調査が必要となる。

2) ガルバニック電流の測定試験方法

溶液中に2種類の金属から作成した2つの電極を浸漬し、外部で無抵抗電流計を介して導通させ、流れるガルバニック電流を直接測定し、その電流の大きさから評価する方法である。この方法では連続計測が可能であるが、実機への適用時には絶縁等に工夫を要する。

6 パイロットプラント試験

例えば、ステンレス鋼製の多管式海水熱交換器において、管内面の汚れ、伝熱、海水の流動状態が腐食に影響するが、実験室での再現は困難である。実際の設備を模擬したモデル熱交試験装置による実証試験が行われる。

また、新設プラントの材料選択に際し、実験室的腐食試験のみでは必ずしも信頼性の高いデータは得られるとは限らない。また、必ずしも環境条件が十分に把握されていないこともあろう。このようなことを考慮すると、特に重要な新設プラントでは信頼性の確保のため、パイロットプラント試験が必要となる。

7 実地試験

通常実地試験（フィールドテスト）は、設備の最も厳しいと推定される部位を中心に行われる。実地試験には2種類あり、候補材の小型試験片を多数装置内に曝露するスプール試験¹⁸⁾と、他は設備自体の一部を試験材に替えて行う実証試験である。後者の試験は既存プラントであれば可能である。すなわち、腐食損傷を受けた部位を切り取り候補材料と置き換えてその性能を見ることができ、しかし、それ以前に、実験室的腐食試験あるいはスプール試験によりその候補材料の耐食性を十分に確認しておかねばならない。また、異種金属接触腐食が起こらないよう配慮が必要である。

8 結 言

以上、ステンレス鋼の腐食試験の目的、考え方、使い方、留意点並びに各種腐食試験法について述べた。主要な実験室的腐食試験法はJISあるいはASTMに規格化されており、それを基に環境に応じて自在に応用して使いこなすことが望まれる。それに先立ち、経験、事例、文献等からどのような腐食が問題となるのかを、予測しておくことが重要である。

参 考 文 献

- 1) Japan Standards Association, JIS Hand Book-Steel, pp.801-955 (2010).
- 2) ASTM, Annual Book of ASTM Standard, Section Three, Vol.03.02 Corrosion of Metals, (2010).
- 3) S. Azuma, H. Miyuki, J. Murayama and T. Kudo, "Effect of weld scale on corrosion resistance of stainless steels", Bosyoku Gijutsu, Vol.39, No.11, pp.603-609 (1990).
- 4) H. Miyuki, "Q & A about the effect of weld scale on corrosion resistance of stainless steels", Zairyo-to-Kankyo, Vol.40, No.8, pp.567-568 (1991).
- 5) J. Nishio and H. Miyuki, "Countermeasures against microbially influenced corrosion of stainless steel pipings by electropolishing in plumbing", Zairyo-to-Kankyo, Vol.58, pp.224-227 (2009).
- 6) M. Takahashi, "Role of thermodynamic properties of concentrated aqueous solutions in corrosion processes", Bosyoku Gijutsu, Vol.23, No.12, pp.625-637 (1974).
- 7) Japan Society of Corrosion Engineering, "Corrosion and protection hand book (CD-ROM)", V-1-2 (2000) Maruzen.
- 8) I. Muto, "Development of new evaluation method based on atmospheric corrosion mechanism of iron and steels", Symposium on Atmospheric Corrosion Mechanism of Iron and Steels and New Evaluation Method for Atmospheric Corrosion Resistance, The Iron and Steel Institute of Japan, pp.51-62 (2010).
- 9) H. Amaya and H. Miyuki, "Mechanism of microbially influenced corrosion on stainless steels in natural seawater", Journal of Japan Institute of Metallurgy, Vol.58, No.7, pp.775-781 (1994).
- 10) H. Amaya and H. Miyuki, "Development of accelerated evaluation method for microbially influenced corrosion resistance of stainless steels", Zairyo-to-Kankyo, Vol.44, No.2, pp.94-100 (1995).
- 11) Y. Fukaya, M. Akashi, E. Sasaki and S. Tsujikawa, "Optimization of the method for determining the corrosion-crevice repassivation potential of Ni-Cr-Mo alloys", Zairyo-to-Kankyo, Vol.56, No.9, pp.406-413 (2007).
- 12) H. Miyuki, "Effect of area ratio of cathode to anode for crevice corrosion behavior of stainless steel", Proceeding of 37th Joint Symposium on Corrosion Science and Technology, pp.351-352 (1990) Japan Society of Corrosion Engineering.
- 13) K. Osozawa, "Corrosion resistance of stainless steels as a guide for materials selection", Bosyoku Gijutsu, Vol.27, No.5, pp.256-266 (1978).
- 14) M. Kowaka, T. Kobayashi and T. Kudo, "Stress corrosion cracking resistance of commercial austenitic stainless steels in high temperature water", Sumitomo Metals, Vol.30, No.1, pp.93-101 (1978).
- 15) F. Umemura, M. Akashi and T. Kawamoto, "Evaluation of IGSCC susceptibility of austenitic stainless steels using electrochemical reactivation method", Bosyoku Gijutsu, Vol.29, No.6, pp.163-169 (1980).
- 16) M. Akashi and T. Kawamoto, "Stress corrosion cracking susceptibility of various stainless steels in oxygenated high temperature water", Ishikawajima-Harima Engineering Review, Vol.17, No.5, pp.472-478 (1978).
- 17) Japan Gakujyutsu-shinkokai, No.123 Committee, "Standard test methods for SCC", (1985) Japan Material and Strength Society.
- 18) The Society of Materials Science, Japan, Corrosion and Protection Committee, "Field corrosion tests and evaluation of corrosion resistance", pp.192-197 (1990) Sanei Pub.