海水中におけるステンレス鋼のすきま腐食 と使用条件との関係*

福 塚 敏 夫** 下 郡 一 利**
藤 原 和 雄*** 杉 江 清**

Relationship between Crevice Corrosion of Stainless Steels and Service Conditions in Sea Water

by

Toshio FUKUZUKA, Kazutoshi SHIMOGORI, Kazuo FUJIWARA
and Kiyoshi SUGIE

(Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd., Kobe)

In order to study the crevice corrosion of austenitic stainless steels which often occurs in stainless steel piping or heat exchanger tubing used for sea water service, the effects of chemical composition of steels, contents and flow velocity of sea water, heat transfer conditions and cathodic protection have been studied. Both plates and tubes made of 20Cr-22Ni-5Mo steels with nitrogen content of 0.02 to 0.2% and of commercial stainless steels (SUS 304, SUS 316L, SUS 329J1 and 20Cr-26Ni-6.5Mo) were evaluated, and copper base alloys (aluminum brass and cupro-nickel) were also tested in an experiment.

All results of electrochemical tests (anodic polarization curves, passivation behaviors and constant potential tests in 0.1N-HCl+2M-NaCl and 1N-HCl solution at 60°C), model sea water heat exchanger tests (tube side: sea water of 0.5 to 1.5 m/sec., shell side: water or steam of 50°C to 140°C, 1 year ran), and concentrated sea-water flow-through tests (twofold of sea-water at ambient temperature) indicated that newly developed 20Cr-22Ni-5Mo-0.2N steel had a considerably higher resistance to crevice corrosion in sea-water environments, in comparison with commercial stainless steels and copper base alloys, but care should be taken on the using condition in actual service.

(Received Mar. 19, 1982)

キー・ワード：オーステナイト系ステンレス鋼，すきま腐食，耐海水性，熱交換器，伝熱管

1 緒 言

海水環境下におけるステンレス鋼使用上の大きな問題はすきま腐食，孔食および応力腐食割れなど局部腐食を起しやすいことである。^{1)~3)} 一般に応力腐食割れの発生は使用温度が60℃以上で，引張応力の存在する部位に限定される⁴⁾のに対し，すきま腐食や孔食は60℃以下で，応力のない条件でも発生する。^{1)~3)} したがって海水を冷却媒とする熱交換器や海水配管においてステンレス鋼の適用範囲を拡大させるためには，耐応力腐食割れ性と同等以上に比較的低温の海水中における耐すきま腐食性（あるいは耐孔食性）の改善が必要である。

このような背景から，この種の腐食に強いステンレス鋼が種々提案されているが，使用実績等の面からなお開発途上にあると考えられる。

本研究では種々の高 Mo オーステナイト系ステンレス鋼について電気化学的手法により耐すきま腐食性を評価するとともに，つぎにモデル海水熱交を使用して自然海水による長期運転試験や濃縮海水通水試験を行い，耐海水性に及ぼす使用条件の影響を検討した。

2 実 験 方 法

2・1 供試材

Table I に供試材の化学成分を示す。それぞれの鋼種について冷間圧延鋼板 (3^t mm) および押し出し鋼管 (外径 25.4^φ，肉厚 2^t mm，一部は外径 17.0^φ，肉厚 2^t mm) を製作し，これより短冊状 (2^t × 20^w × 20^t mm)

* 原稿受理 昭和57年 3月19日

** (株)神戸製鋼所中央研究所 神戸市中央区脇浜町

*** 正 会 員 (株)神戸製鋼所中央研究所 神戸市中央区脇浜町

Table I. Chemical composition of test materials.

Steel No.	Chemical composition (%)								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
1	0.032	0.59	0.54	0.023	0.009	21.92	19.65	4.70	0.016
2	0.033	0.54	0.48	0.025	0.009	21.58	20.20	4.59	0.092
3	0.034	0.52	0.47	0.025	0.009	21.21	20.14	4.52	0.185
4	0.014	0.65	1.68	0.020	0.006	25.86	20.42	6.64	0.018
5	0.014	0.36	1.57	0.012	0.005	24.97	18.71	4.25	0.018
6	0.021	0.29	1.55	0.028	0.019	13.42	16.42	2.15	0.015
7	0.049	0.48	1.45	0.028	0.010	9.33	18.72	—	0.017
8	0.027	0.51	0.65	0.029	0.024	5.51	24.20	1.59	0.017

Fig. 1. Outline of Apparatus to investigate passivation behavior.

および管状試験片〔25.4^φ×2×1000^l mm および 25.4^φ×(一部 17.5^φ×2×2000^l mm)〕を採取し供試した。また一部の試験にはアルミニウム黄銅（外径 17.0^φ，肉厚 2^{mm}）および 90/10 キュプロニッケルを（外径 17.0^φ，肉厚 2^{mm}）も供試した。

2・2 耐海水性評価試験

2・2・1 電気化学的耐すきま腐食性評価試験 耐すきま腐食性を電気化学的に評価するためステンレス鋼がすきま腐食を起しているときのすきま内溶液を想定した脱気酸性塩化物水溶液中において、すきまを有しない平板試験片の陽分極特性、定電位下での陽極電流密度の経時変化およびマクロカソード接触による不動態挙動を調べた。すなわち、陽分極特性の測定は 60℃ の脱気 0.1 N-HCl+2 M-NaCl および 1 N-HCl 水溶液中において動電位法（掃引速度：20 mV/min）にて行った。また定電位下での陽極電流密度の経時変化は 60℃ の脱気 0.1 N-HCl+2 M-NaCl 水溶液中にて行った。この場合の印加電位は、海水中におけるステンレス鋼自由表面の自然電位とされている +0.1 V (vs. SCE) とした。

つぎにマクロカソード接触による不動態化挙動は Fig. 1 に示すような装置を用いて行った。本装置は、脱気酸性塩化物水溶液（60℃ の 0.1 N-HCl+2 M-Na

Cl）中に表面積 1 cm² の試料を浸漬した陽極室と空気を吹き込んだ食塩水（室温の 0.5 M-NaCl 水溶液）中に表面積 500 cm² の SUS 316 L 鋼を浸漬した陰極室から成り、両者をガラスフィルターを介して液絡させたものである。本装置により陰および陽極の開路時および閉路時における両極の電位の経時変化を調べた。

2・2・2 モデル熱交による評価試験 Fig. 2 に本研究で用いた Shell & Tube タイプのモデル海水熱交の概略図を示す。供試した伝熱管寸法は 25.4^φ×2×1000^l mm であり、管板には炭素鋼板の片面に SUS 316 L 鋼板をクラッドしたものをを用い、クラッド面を海水側とした。また水室は炭素鋼板より製作し、フェノール樹脂ライニング鋼板を施工した。伝熱管と管板との接合は拡張の後シール溶接し、伝熱管管内側には海水（流速：0.5 m/sec.～1.5 m/sec.）管外側には温水あるいは蒸気（温度：50℃～140℃）を通じ、1 年間の連続運転を行った後、管内の腐食状況を染色浸透探傷試験および光学顕微鏡観察により調べた。なお、Fig. 2 中左側の水室のみ、外部電源方式あるいは流電陽極方式により電気防食を行った。

2・2・3 濃縮高圧海水配管通水試験 配管通水試験には Fig. 3 に示す逆浸透膜海水淡水化モデルプラントを利用した。供試管寸法は 17.0^φ×2×2000^l

Fig. 2. Outline of model sea water heat exchanger.

mm で、同時に試験した異材質管同志の電気的な絶縁を行うため、Fig. 4 に示すゴム製ガスケットおよび有機系の接続治具を用いて連結した。定常運転時の管内圧力は 50 kg/cm^2 、 Cl^- 濃度は $33\,000 \text{ ppm}$ 、海水温度は $12^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ 、管内平均流速は 1.5 m/sec であった。通水は約 1 年間連続的に行い、試験後管内の腐食状況を前項と同様の手法により調査した。

3 実験結果および考察

3.1 電気化学的耐きま腐食性評価試験

3.1.1 陽分極特性 Fig. 5 に 60°C の脱気 1N-HCl

Fig. 5. Anodic polarization curves in 1N-HCl solution at 60°C .

水溶液中における陽分極特性を示す。測定した陽分極曲線はいずれも活性態域、不動態域および過不動態域から成っている。陽分極特性としては、一般に活性態域のピーク電流密度および不動態域の不動態保持電流密度が小さく、かつ、不動態域の広いものほど耐食性が良いとされており、この観点から 4.5% 以上の Mo を含む鋼種は他の鋼種に比べて耐食性が優れている。また N 含有量の増加とともに不動態域が広くなり、耐食性の向上することが認められる。4.6 Mo-0.1 N 鋼は供試材のうち最も Mo 含有量の多い 6.5 Mo 鋼と同等にあり、4.5 Mo-0.2 N 鋼はさらに優れている。

Fig. 6 には 60°C の脱気 $0.1\text{N-HCl} + 2\text{M-NaCl}$ 水溶液中における陽分極特性測定結果を示す。陽分極特性から鋼種間の耐食性序列は先の 1N-HCl 水溶液の場合

Fig. 3. Schematic drawing of model reverse osmosis plant and flow of sea water.

Fig. 4. Joints of test pipes.

Fig. 6. Anodic polarization curves in 0.1N-HCl+2M-NaCl solution at 60°C.

Fig. 7. Variation of anodic current with time under applied potential of +0.1V vs. SCE in 0.1N-HCl+2M-NaCl solution at 60°C.

合と同様で、Mo および N 含有量の多い鋼種ほど活性領域のピーク電流密度が小さく、不働態域が広い。

3・1・2 定電位下での陽極電流密度の経時変化

Fig. 7 に 60°C の脱気 0.1N-HCl+2M-NaCl 水溶液中において +0.1V (vs. SCE) に保持した際の陽極電流密度の経時変化を示す。陽極電流密度が単純に減少する鋼種と、ある時間経過後急増する鋼種に大別された。前者は 5Mo-0.1N 鋼および 5Mo-0.2N 鋼と 6.5Mo-0.02N 鋼であり、耐すきま腐食性に優れると評価され、一方後者は SUS 316L, SUS 329J1, 4.5Mo-0.02N 鋼および 5Mo-0.02 鋼であり、耐すきま腐食性に劣ると評価される。

これらのことから Mo および N の含有量増大により耐食性が改善されることは本実験でも確認された。

3・1・3 不働態化挙動 Fig. 8, 9 および 10 にマクロカソード接触前後の不働態化挙動の代表例を示す。Fig. 8 は試料陽極として SUS 316L 鋼を用いた場合

Fig. 8. Passivation behavior of type 316L S.S. in 0.1N-HCl+2M-NaCl solution at 60°C.

Fig. 9. Passivation behavior of 20Cr-26Ni-6.5Mo-0.02N in 0.1N-HCl+2M-NaCl solution at 60°C.

で、開回路時で 1 時間浸漬後も Fig. 6 に示した陽分極曲線上の活性態に相当する -0.35V (vs. SCE) の電位を示した。また陰極室のマクロカソードと短絡しても電位変化がほとんどなく、活性態域のままであった。19Cr-25Ni-4.5Mo 鋼を用いた場合にも SUS 316L と同様の結果が得られた。Fig. 9 は 20Cr-26Ni-6.5Mo 鋼の場合で開回路時の電位は活性態域の電位を示すが、マクロカソードを短絡すると不働態域の電位に相当する $+0.02\text{V}$ (vs. SCE) に急激に移行し、先の 2 鋼種に比べて不働態化しやすいことを示す。20Cr-22Ni-5Mo 系鋼でも N 含有量が 0.02% および 0.1% の場合には 20Cr-26Ni-6.5Mo 鋼と同じく、陰極室のマクロカソードとの短絡により不働態域の電位に移行する挙動を示した。

一方、Fig. 10 に示す 20Cr-22Ni-5Mo-0.2N 鋼

Fig. 10. Passivation behavior of 20Cr-22Ni-5Mo-0.2N.

では他の供試鋼と異り、開回路時浸漬直後には活性領域の -0.35 V (vs. SCE) の電位を示すが、時間の経過とともに電位は貴側に移行し、マクロカソードと短絡しなくても不動態域の電位に達した。

以上の電気化学的評価により鋼中の Mo および N は耐すきま腐食性の改善に有効な元素であることが認められた。

3・2 モデル熱交試験

モデル熱交運転による耐海水性評価試験結果をまとめて Table II に示す。本試験のいずれの条件下においても健全であった鋼種は 20 Cr-22 Ni-5 Mo 系鋼の 0.1% 以上の N を含む 2 鋼種と 20 Cr-26 Ni-6.5 Mo 鋼であった。他の 20 Cr-22 Ni-5 Mo-0.02 N 鋼, 19 Cr-25 Ni-4.5 Mo 鋼, SUS 316 L 鋼, SUS 304 鋼および SUS 329J1 鋼は本実験条件下において堆積物によるすきま腐食が発生し、前記の鋼種に比べて劣ることがわ

Table II. Summary of evaluation by model sea water heat exchanger.

Evaluation Temp of shell side Sea water velocity Steels	Existence of crevice corrosion*					
	50°C			80°C	100°C	140°C
	0.5 m/s	1.0 m/s	1.5 m/s	1.0 m/s	1.0 m/s	1.0 m/s
20Cr-22Ni-5Mo-0.1N	○	○	○	○	○	○
20Cr-22Ni-5Mo-0.2N	○	○	○	○	○	○
20Cr-26Ni-6.5Mo-0.02N	○	○	○	○	○	○
20Cr-22Ni-5Mo-0.02N	○	○	○	○	×	×
19Cr-25Ni-4.5Mo-0.02N	○	○	○	×	×	×
24Cr-5Ni-1.5Mo-0.02N (SUS 329J1)	×	×	○	×	×	×
16Cr-13Ni-2.5Mo-0.02N (SUS 316L)	×	×	×	×	×	×
19Cr-9Ni-0.02N (SUS 304)	×	×	×	×	×	×

* No C.C. : ○, C.C. : ×

Fig. 11. pH-temperature-SCC diagram of type 304 S.S. and 20Cr-22Ni-5Mo-0.2N in 3% NaCl.

かる。すきま腐食は胴側温度が高くなるほど発生しやすく、海水流速が 1 m/sec. の場合、20 Cr-22 Ni-5 Mo-0.02 N 鋼で 100℃ 以上、19 Cr-25 Ni-4.5 Mo-0.02 N 鋼で 80℃ 以上、SUS 304 鋼および SUS 329 J1 鋼で 50℃ 以上の温度ですきま腐食が発生した。なお、SUS 329 J1 鋼は、胴側温度が同じ 50℃ でも、海水流速が 1.5 m/sec. の速い条件ですきま腐食を生じなかったのは海水スライムの堆積状況に関連するものと考えられる。

本モデル熱交試験において水室および管板に電気防食を施さない場合、管板のガスケット接触面にすきま腐食が発生したが、管板に亜鉛使用流電陽極方式、あるいは外部電源方式 (-0.75 V vs. SCE) による電気防食を施した場合、管板は健全であった。

上記のごとく、本実験では一部の鋼種にすきま腐食が生じたが、応力腐食割れについては残留応力が大きく、応力腐食割れ発生の可能性が大きいと考えられた拡管部および溶接した管端部においても、いずれの鋼種にも認められなかった。この点を確認するため代表的な SUS 304 鋼および 20 Cr-22 Ni-5 Mo-0.2 N 鋼の 2 鋼種について、実験室での塩化物応力腐食割れ試験を行った。この場合実機における長期間使用時を想定して、すきま付と下での応力腐食割れ挙動をみるためダブルUベンド試験片 (内半径 5 mm) を使用し、130, 150, および 180℃ の非脱気 3% NaCl 水溶液中に 7 日間浸漬した。実験結果を Fig. 11 (a) および (b) に示す。(a) 図に示す SUS 304 鋼では 130℃ の中性溶液を除きいずれの実験条件下でも応力腐食割れが発生した。したがって、モデル熱交の試験で応力腐食割れが発生しなかったのは胴側温度が最高 140℃ と比較的低い温度で運転したためと考えられる。なお、20 Cr-22 Ni-5 Mo-0.2 N 鋼は (b) 図に示すようにいずれの実験条件下でも応力腐食割れが認められなかった。

3・3 濃縮高圧海水配管通水試験

Table III は濃縮高圧海水配管通水試験結果をまと

Table III. Corrosion of several alloys after exposure to flowing concentrated sea water under high pressure.

Alloys	Max. attack depth (mm)		
	Tube edge of entrance side	Tube center	Tube edge of exit side
20Cr-22Ni-5Mo-0.2N	0.38	0	0.01
SUS 316L	0.70	1.65	0.45
SUS 316	0.63	1.10	0.92
Al-brass	0.29	0.20	0.30
90/10 cupronickel	0.55	0.26	0.53

めて示したものである。先のモデル海水熱交による試験では優れた耐海水性を示した 20Cr-22Ni-5Mo-0.2N 鋼は、配管通水試験では管中央部では健全であったが、管端部内面側のゴム製ガスケットとの接触面にすきま腐食が認められる。また同時に試験した SUS 316 鋼や SUS 316L 鋼には管端部のみならず管中央部にも堆積物による激しいすきま腐食が生じた。さらにアルミニウム黄銅および 90/10 キュプロニッケルの銅合金は管全長に渡り潰食が生じた。

このように常温の濃縮海水環境で 20Cr-22Ni-5Mo-0.2N 鋼がすきま腐食を生じたのは海水濃度が高い上、スライム凝集剤である FeCl_3 や滅菌剤である NaOCl のような強力な酸化剤が添加されており、さらにガス

ケットのような構造的すきまが存在したためと考えられ、高 Mo ステンレス鋼といえども海水性状によってはすきま腐食の生じることに留意する必要がある。

4 結 言

Cr, Mo および N を比較的多く含む 20Cr-22Ni-5Mo-0.2N 鋼について実験室的試験とともにモデル海水熱交による耐海水性の検討を行った。その結果、かなりの耐海水性を有する材料であることがわかったが、今後さらに海水性状の異なる条件下における試験を行い、実績を重ねる考えである。

(昭和55年4月4日 日本鉄鋼協会第99回講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 梶山正孝, 防食技術, **17**, 166 (1968).
- 2) Wilde, B.E., and E. Williams, J. Electro. Chem. Soc., **118**, 1057 (1971).
- 3) 須永寿夫, ステンレス, **16**, 13 (1974).
- 4) 西野知良, 藤咲 衛, 石油学会誌, **13**, 555 (1970).
- 5) Peterson, M.H., T.F. Lennox Jr., and R.E. Groover, Mater. Protec. Perf., **9**, 23 (1970).
- 6) 足立俊郎, 吉井紹泰, 前北果彦, 鉄と鋼, **63**, 614 (1977).
- 7) Lennox, T.J. Jr., J. Mater. Protec., **8**, 41 (1969).
- 8) Laque, F.L., Corr. Protec. Testing ASTM, **51**, 495 (1951).