

「腐食防食講座—海水ポンプの腐食と対策技術—」

第5報：ステンレス鋼及びニレジスト鋳鉄の腐食と対策技術

宮坂松甫*

Lecture on Corrosion and Corrosion Protection of Seawater Pumps - Part 5: Corrosion and Corrosion Protection of Stainless Steels and Ni-Resist Cast Irons -

by Matsuho MIYASAKA

The corrosion resistance of stainless steels is maintained by the passive film on its surface. However, this passive film becomes destroyed when chloride ion is present, and can result in localized corrosion such as crevice corrosion, pitting corrosion and stress corrosion cracking (SCC). The following discusses the characteristics of stainless steel, exemplifies actual corrosion cases and introduces protective technologies. Some characteristics of Ni-Resist cast irons are that its corrosion rate is evenly slower than that of conventional cast irons and that it is not subject to crevice corrosion and pitting corrosion. The disadvantage is that it is susceptible to SCC. Mechanisms and behavior of Ni-Resist SCC and measures against the same are discussed.

The use of seawater pumps made of duplex stainless steels in coastal regions with high corrosivity, or at desalination plants, is increasing in recent years. Also introduced are results of corrosion tests on duplex stainless steels carried out in the Middle East, as well as actual application examples of duplex stainless steel seawater pumps.

Keywords: Seawater pump, Stainless steel, Ni-Resist cast iron, Crevice corrosion, Pitting corrosion, Stress corrosion cracking (SCC), Intergranular corrosion, Duplex stainless steel, Middle East, Desalination plant

1. はじめに

ステンレス鋼は幅広い分野で最も汎用的に利用されている耐食材料であり、海水ポンプにも多くの種類のステンレス鋼が適用されている。ステンレス鋼は表面に不動態皮膜と呼ばれる非常に薄くて保護性の高い皮膜を形成しているため、一般に耐食性が良好である。中性水溶液中では均一腐食（全面腐食）はほとんど無視できるため長期の寿命が期待できる。ところが、この不動態皮膜は塩化物イオンの存在によって破壊され、すきま腐食、孔食、応力腐食割れ（高温海水の場合）などの局部腐食を発生して短期間に致命的な侵食や破壊に至ることがあるので、環境に応じた適切な材料選定と腐食対策が必要である。本報では、まず、ステンレス鋼の特性、腐食事例及び対策技術を述べる。

一方、ニレジスト鋳鉄は、普通鋳鉄と比べて均一腐食速度が低いことと、ステンレス鋼で見られるすきま腐食・孔食を発生しないという特長が好まれ、海水・ブラ

インポンプに適用されている。ところが、1980年代に、使用方法によっては応力腐食割れを発生することを著者らが発見し、現在は対策を講じている。ニレジスト鋳鉄の応力腐食割れ挙動及び対策技術についても述べる。

ステンレス鋼の各種局部腐食あるいはニレジスト鋳鉄の応力腐食割れなどを経験するなかで、最近、腐食性の高い海域やプロセスで使用される海水ポンプで、高耐食2相ステンレス鋼を使用する事例が増えている。最後に、中東海域で行った各種2相ステンレス鋼の腐食実験及び海水ポンプへの2相ステンレス鋼の適用事例を紹介する。

2. ステンレス鋼の特性及び腐食事例・対策技術

2-1 ステンレス鋼とその特性

ステンレス鋼は、20世紀初頭に発明されて以来約1世紀を経て、最も汎用的な耐食材料として産業設備・社会インフラから家庭・個人用品に至るまで幅広く使用されている。ステンレス鋼は、Feをベースとして10.5%以上Crを含む合金（C：1.2%以下）を指し¹⁾、更にNi, Mo, Nなど各種元素が添加され耐食性や機械的性質が改善されている。ステンレス鋼は中性の水溶液中では不動態皮膜と呼ばれる薄い保護膜に覆われるため一般に耐食性が

* (株)荏原製作所 技術・研究開発統括部 技術支援室
工学博士、腐食防食専門士 [社]腐食防食協会認定]

良好である。高流速環境でも耐食性は維持される。水溶液あるいは大気中で自然に形成されるステンレス鋼の不働態皮膜は、厚さが数nm程度の非常に薄いものである²⁾。しかし、塩化物イオン (Cl⁻) が存在すると局部腐食を発生することがあり、その耐食性は鋼種によって大きく異なる。

ステンレス鋼の種類は主にマルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト系及びオーステナイト・フェライト2相系に分けられる。このほか、金属間化合物の析出によって強度を増した析出硬化系ステンレス鋼がある。

マルテンサイト系ステンレス鋼は、11.5～18%のCrを含み、Cr量に応じて0.06～0.75%のCを含有する。マルテンサイト系ステンレス鋼は高温域からの急冷によりオーステナイト (γ) 相がマルテンサイトに変態することで焼き入れ硬化性を示し、高い強度と優れた耐磨耗性を有している。Ni, Moなどの合金元素を含まないか少ないためコストが低いが、ステンレス鋼の中では耐食性が低く、海水ポンプでの使用例は少ない。

フェライト系ステンレス鋼は、0.1%以下のCと11～30%のCrを含み、高温から常温にわたる広い温度範囲でフェライト (α) 相が安定である。応力腐食割れを生じ難い点以外は、強度・耐食特性・溶接性などにポンプ部品としての優位性が小さく、海水ポンプには適用例が少ない。

オーステナイト系ステンレス鋼は、一般に耐食性、加工性、溶接性に優れており、SUS 316系を中心に海水ポンプでも多用されている。

オーステナイト・フェライト2相系ステンレス鋼は、オーステナイト相とフェライト相の2相が常温での安定組織である。引張強さ620 N/mm²以上・耐力450 N/mm²以上と強度が高く (SUS 329J4Lの場合)、特に耐力はSUS 316の2倍以上の値となっている。また、SUS 316と比べてCr量及びMo量が高い鋼種が多く、このような鋼種はすきま腐食・孔食への抵抗性が高い。

2-2 腐食事例と対策技術

ステンレス鋼は不働態の破壊をきっかけに、すきま腐食、孔食、応力腐食割れ (高温海水の場合) などの局部腐食を発生する。また、熱処理を誤ると、結晶粒界の耐食性が劣化し粒界腐食を発生することがある。以下に、各腐食形態について事例と対策技術を述べる。

2-2-1 すきま腐食及び孔食

(1) 機構

すきま腐食及び孔食はいずれも、健全な不働態皮膜 (カソード) と不働態皮膜が破られた箇所の活性な金属面

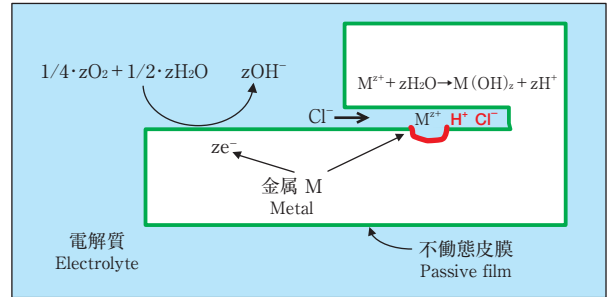


図1 ステンレス鋼のすきま腐食機構を説明する模式図^{3,4)}
Fig. 1 Schematic drawing of crevice corrosion mechanisms of metals

(アノード)との電池作用による腐食であるが、すきま腐食はフランジ面のような構造的なすきま内や付着した生物の下がアノードとなって発生・成長する。すきま腐食は以下の2段階で発生・成長する。模式図を図1に示す^{3,4)}。

(第1段階) 酸素濃淡電池の形成：

すきま内部では溶存酸素が短時間で消費され欠乏するのですきま内面の電位が低下し、溶存酸素の供給が容易なすきま外面 (高い電位が維持される) との間に酸素濃淡電池が形成される。すきま外面 (カソード) では溶存酸素の還元反応が進み、すきま内面 (アノード) では金属イオン (M^{Z+}) がわずかずつ溶出される (この段階ではまだ不働態皮膜は存在する)。電解質中の電流はもっぱらCl⁻の移動が担うので、すきま内では徐々にCl⁻及び金属イオンの濃度が上昇する。濃縮された金属イオンは、加水分解反応によってすきま内のpHを徐々に低下させる。

(第2段階) 活性態 - 不働態電池の形成：

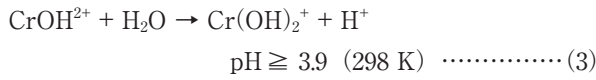
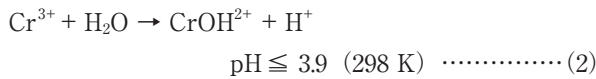
第1段階のプロセスによって、すきま内部の液は高濃度Cl⁻・低pHという腐食性の高い性状に変化し、すきま内表面は不働態を維持することができなくなって活性面が現われる。この段階で活性態 - 不働態電池が形成し、すきま腐食の成長が始まる。すきま内表面の不働態皮膜破壊は、pHが「脱不働態化pH」(不働態を維持できなくなるpHで鋼種によってその値が異なる) 以下になるためという説と、脱不働態化pHに達する前に孔食が発生するという説の両方がある。

金属イオンによる加水分解はCrがその役割を担い、一般には式(1)で説明されている。



一方、深谷らは、すきま内液を模擬した金属塩化物試薬溶液の詳細な溶液化学的考察により、すきま内液のpHは、式(1)ではなく、その逐次反応である式(2)及び式(3)

の反応平衡によって支配されると主張している^{5~7)}。



すきま腐食及び孔食の発生臨界電位は、それぞれ $V_{C, CREV}$ 及び $V_{C, PIT}$ と表示され、これよりも高い電位域では腐食発生の可能性がある。該当する腐食環境中で局部腐食を起こしていない材料で測定される自然電位 E_{SP} が、 $V_{C, CREV}$ あるいは $V_{C, PIT}$ よりも高く（貴に）なると、すきま腐食あるいは孔食が発生する⁸⁾。 E_{SP} は溶存酸素濃度、塩素濃度や微生物の存在など環境条件によって変化する。また、 $V_{C, CREV}$ は $V_{C, PIT}$ に比べて卑側に存在するので、すきま腐食は孔食よりも常に優先して発生する。このため、すきま腐食対策はステンレス鋼製海水ポンプにとって最も重要な課題といえる。

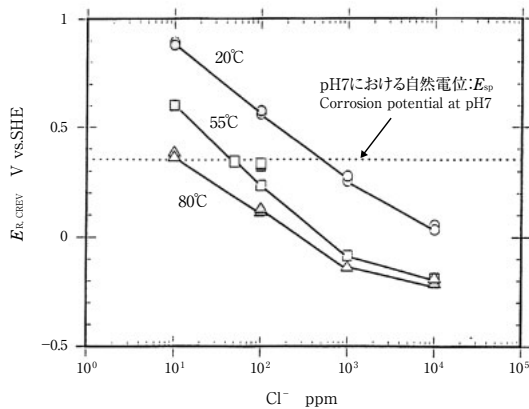


図2 SUS304の $E_{R, CREV}$ に及ぼす塩化物イオン濃度及び温度の影響¹¹⁾
 Fig. 2 Effect of chloride ion concentration and temperature on $E_{R, CREV}$ for Type304 SS

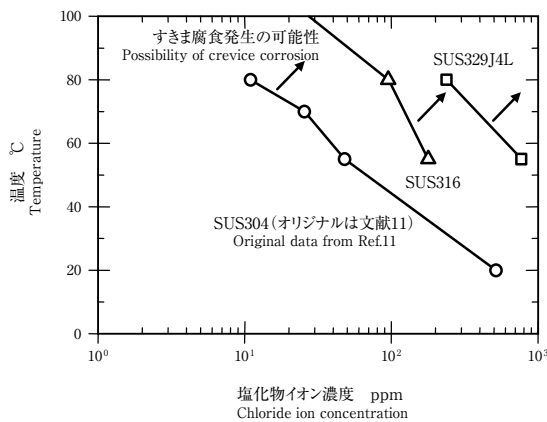


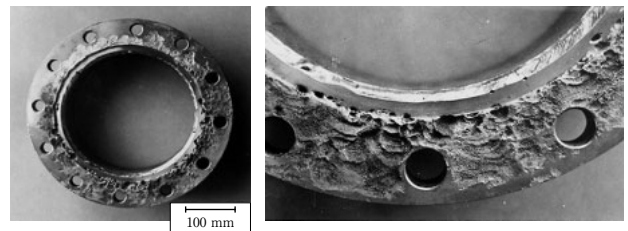
図3 耐すきま腐食可使用限界温度及び塩化物イオン濃度条件 (文献12からデータを抜粋し作成)
 Fig. 3 Safety usage limit diagram for stainless steels against crevice corrosion (excerpted from Reference No.12)

$V_{C, CREV}$ は実験的な手法によってすきま再不動態化電位 $E_{R, CREV}$ を求めることによって特定できる ($V_{C, CREV} = E_{R, CREV}$)^{9, 10)}。図2は明石らがSUS 304の $E_{R, CREV}$ を測定した結果である¹¹⁾。 $E_{R, CREV}$ は Cl^- 濃度と温度の上昇と共に卑側に移行し、すきま腐食が発生しやすくなるのが分かる。図3¹²⁾に、SUS 304, SUS 316及びSUS 329J4L (2相ステンレス鋼)の耐すきま腐食可使用限界温度及び塩化物イオン濃度条件を示す。図3のSUS 304のプロットは、図2の $E_{SP} = 0.36 \text{ V vs.SHE}$ (水素電極基準)における値である。図3から鋼種によって耐すきま腐食性が大きく異なるのが分かる。

(2) 腐食事例

写真1はSUS 316L製海水ポンプ コラムパイプのフランジ面に発生したすきま腐食である。フランジ面にはアスベストシートパッキンを使用しており、5年間の使用で腐食深さは数mmにも達した。

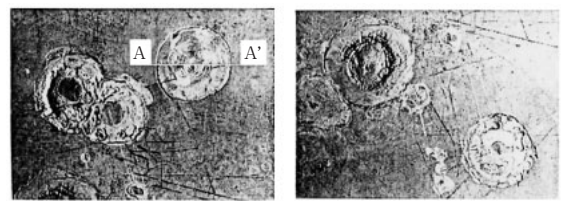
すきま腐食は付着した生物の下にも発生する。写真2



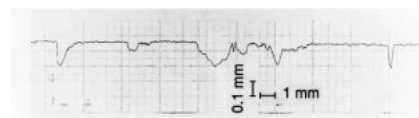
09-71 01/224

写真1 SUS316L製海水ポンプ コラムパイプフランジ面に発生したすきま腐食、5年間使用後

Photo 1 Crevice corrosion on the surface of a column pipe flange of a seawater pump, Type 316L SS, after a 5 years operation



(a) 表面外観写真
Surface view



(b) 断面形状 (A-A')
Cross sectional view

09-71 02/224

写真2 SUS304試験片表面フジツボ下に発生したすきま腐食、1年間浸漬後

Photo 2 Crevice corrosion under barnacles on the surface of Type 304 SS test specimen after a 1 year immersion in seawater

は海水中に1年間浸漬したSUS 304試験片表面に発生したすきま腐食である。フジツボの成長に沿って、すきま腐食が年輪状に外周側へ成長している興味深い事例である。

(3) 対策技術

すきま腐食の発生を防止するためには以下の対策が講じられる。

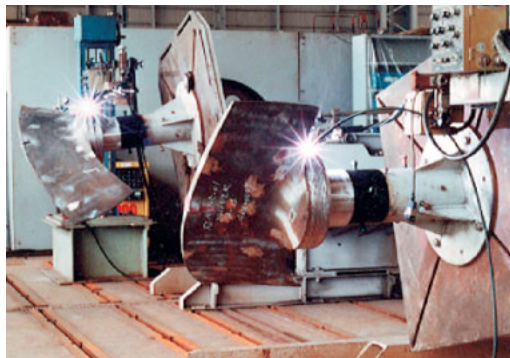
- ・すきま充填剤の適用
- ・すきま内表面への耐食合金の盛金
- ・カソード防食の適用
- ・高級材料の適用

最も簡便な対策としては、半乾性樹脂の充填剤をすきま表面に塗り組立てる方法が採られる。簡便ではあるが効果が大きく、SUS 316のように、海水中ですきま腐食を起こしやすい材料へは無論のこと、近年採用例が多い2相ステンレス鋼など高耐食ステンレス鋼に対しても、すきま腐食発生を確実に抑えるために本方法が採用される。

しかしすきま充填剤の採用は、長期の信頼性が完全でないこと、半乾性とはいっても接着性があるので分解時に苦勞することなどの欠点がある。そして何よりも、摺動するすきまには適用することができない。そこで、開発されたのが耐すきま腐食性盛金合金「Crevelloy」である^{13~15)}。バルク材料としては汎用的なステンレス鋼(例えば316系。低炭素系が望ましい)を用い、すきま内表面にだけ耐食性の高い合金を盛金してすきま腐食を防止しようとするものである。本材料は、基本組成はNi-30%Cr-10%Moであり、溶接棒を用いたTIG溶接、粉体を用いたPTA(Plasma-Transfer-Arc)溶接などにより盛金施行される。この組成は、異相の形成によって耐食性が劣化しないよう、また、母材からの希釈によっても完全な耐すきま腐食性が維持されるように選択されている(一層肉盛で十分な耐食性が得られる)。

本材料は、海水ポンプのケーシング、軸、スリーブ、配管などに使用され、20年以上の実績を有している。なかでも可動羽根ポンプでは、羽根とハブとのシール部分が摺動するすきまであることから充填剤の適用ができず、防食対策の切り札として採用されている(写真3)。これまでの実績が評価され、本材料は、AWS(American Welding Society)規格(SFA5.14 ERNiCrMo-16)、及びEN(European de Normalisation)規格(Numerical No.6057, Chemical NiCr30Mo11)に採用された。

すきま腐食・孔食はカソード防食によっても防食が可能である(第3報, 写真1)。防食電位は、防食対象となるステンレス鋼のすきま腐食発生臨界電位と考えれば良



09-71 03/224

写真3 可動羽根ポンプへの耐すきま腐食性合金の盛金
Photo 3 Overlaying of a crevice-corrosion-resistant-alloy "Crevelloy", on an adjustable vane type mixed-flow-pump

い。パッキン材料によってその電位は変わるが、SUS 316では、最もすきま腐食を起こしやすいアスベストシートパッキンを使用した場合の値-0.32 V vs.SCE(飽和甘こう電極基準)¹⁶⁾を採用すれば安全と考えられる。

近年、すきま腐食及び孔食に抵抗性の高い耐海水用ステンレス鋼の開発が盛んに行われ海水ポンプへの採用例が増えている。これらの材料に共通しているのはCr, Mo及びNの増量であり、いくつかの材料にはCuやWが添加されている。なかでも、2相ステンレス鋼は他の鋼種と比べて引張強さ・耐力が高いことが有利であり、海水ポンプへの採用が増加している。ステンレス鋼の耐海水腐食性を評価するために以下の耐孔食性指標PRE(Pitting Resistance Equivalent number)が採用されている(ただし、Nの項はフェライト系には適用されない)。Wが指標に加えられることもある。

$$PRE = Cr + 3.3 [Mo (+ 0.5 W)] + 16N \dots \dots \dots (4)$$

例えば、SUS 304, SUS 316及びSUS 329J4LのPREはそれぞれ、約18, 25及び38であり、PREの値の大きさに従って耐すきま腐食性が増す(図3)。PREが40以上の2相ステンレス鋼はスーパー2相ステンレス鋼と呼ばれ、卓越した耐すきま腐食性を有しており、特に高い信頼性が要求される海水・ブラインポンプに採用例が多い。スーパー2相ステンレス鋼のPREと耐すきま腐食性の関係については第4章で再び述べる。

2-2-2 応力腐食割れ

(1) 機構

応力腐食割れ(SCC: Stress Corrosion Cracking)は、腐食環境中において引張応力のもとで割れが発生する現象である。広義のSCCは、活性経路型腐食割れ(APCC: Active Path Corrosion Cracking)と水素脆性(HE:

Hydrogen Embrittlement) に分類される。APCCは、亀裂先端で起こる金属のアノード溶解が割れの主因であり、ステンレス鋼ではCl⁻による不動態皮膜の破壊をきっかけに発生する。HEはカソード反応で生成した水素原子が金属中に侵入して材料を脆化させ割れを生じる現象であり、強度の高い鋼に発生する。通常、応力腐食割れというAPCCをさす。以下、APCCタイプを指してSCCと呼ぶ。

(2) 腐食事例

写真4は、製塩用かん水蒸発缶に発生したSCC事例である。約80℃のかん水中で9年間使用されたものである。Niをインサート材としたSUS 304クラッド鋼で、割れはステンレス鋼の結晶粒内を進展し、Ni層に至って停止している。

(3) 対策技術

ステンレス鋼のSCC発生の3大要因は、応力、Cl⁻の存在及び温度である。ステンレス鋼の組織が健全であれば、SCCは、50ないし60℃以下では発生しないため自然海水を扱うポンプでは問題とならない。Cl⁻濃度は低い程SCCを起こしにくいが下限値は明確でない。環境の制御が難しい場合は、機器の設計応力及び材料の残留応力を低減することが必要である。材料の検討を行う場合は、Ni量に最も注目する必要がある。Fe-Cr-Niオーステナイト系ステンレス鋼ではNiが7～8%で最も割れやすく、Ni量がそれよりも少なくても多くても割れ難くなり、45%以上ではほとんど割れなくなる¹⁷⁾。写真4

でSCCがNi層で停止したことも、純Niの耐SCC性の高さを示している。

2-2-3 粒界腐食

(1) 機構

オーステナイト系ステンレス鋼をおよそ400～800℃の温度範囲で加熱し徐冷すると、結晶粒界が優先的に腐食する現象がある。この現象は、図4に示すように、合金中に固溶していたCが粒界近傍のCrと炭化物(Cr₂₃C₆)を形成するため、粒界近傍でCr量が欠乏し、不動態を保てなくなることが原因である。この腐食形態を「粒界腐食」、粒界腐食感受性を示すようになることを「鋭敏化」という。

(2) 腐食事例

写真5は、常温海水中で6箇月間使用したSUS 316製ボルトに見られた粒界腐食事例である。結晶粒界が優先的に侵食され結晶粒の脱落が見られる。ナットとの間の

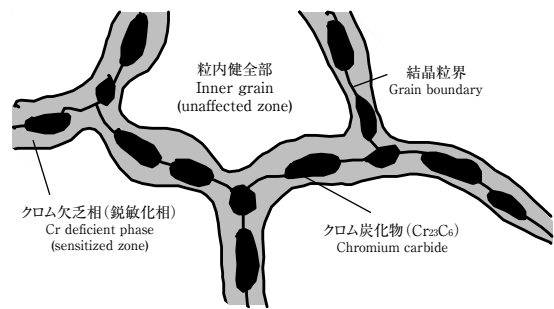
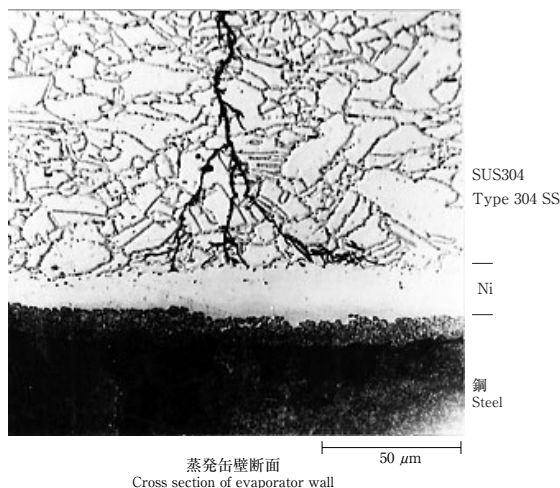


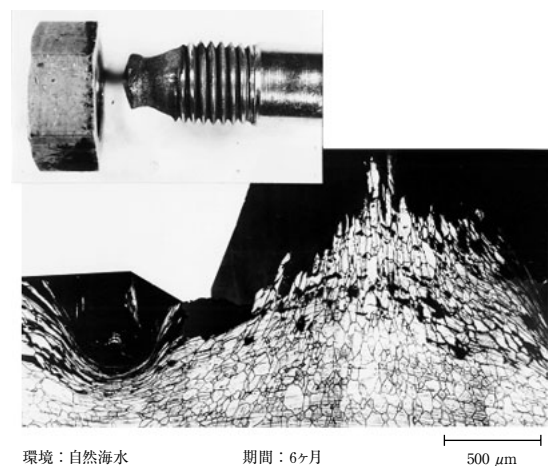
図4 ステンレス鋼の粒界腐食機構を説明する模式図
Fig. 4 Schematic drawing of intergranular corrosion mechanisms of stainless steels



材料：SUS304クラッド鋼 (Niインサート) 環境：かん水(濃縮海水), 約80℃ 期間：7年間
Material: Type 304 SS clad steel (Ni insert) Environment: brine (concentrated seawater), approx. 80℃ Duration: 7 years

写真4 製塩用蒸発缶に発生した応力腐食割れ

Photo 4 Stress corrosion cracking which occurred on an evaporator in a salt manufacturing plant



環境：自然海水 期間：6ヶ月
Environment: natural seawater Duration: 6 months

写真5 SUS316転造ボルトに発生した粒界腐食

Photo 5 Intergranular corrosion of Type 316 SS screw bolt manufactured by hot form rolling

すきま部での腐食が著しく、使用中ボルト頭部が脱落した。すきま腐食が粒界腐食の発生と成長を加速したのと考えられる。その後の調査で、このボルトは、熱間転造によってねじ加工された後溶体化処理を経ずに市場に出たものと分かった。

(3) 対策技術

オーステナイトステンレス鋼の鋭敏化を防止するためには以下の方法を採用する。

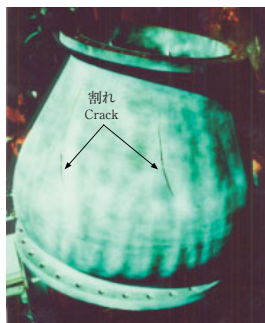
- ・ 1050～1100℃に加熱後急冷する。これを固溶化熱処理又は溶体化熱処理という。この方法によって $Cr_{23}C_6$ が分解し、Crが均一に固溶する。
- ・ Cの量を低減するか、安定化元素 (Ti, Nb) を添加する。安定化元素はCrよりも優先して炭化物を作るため、 $Cr_{23}C_6$ の生成が妨げられる。
- ・ 溶接を行う場合は、入熱量を下げるよう配慮する。

3. ニレジスト鋳鉄の応力腐食割れと対策技術

3-1 背景

ニレジスト鋳鉄 (Ni-Resist Cast Irons) は、Niを含むオーステナイト系鋳鉄で、JIS G 5510, ASTM A 436 及び A 439で規定されるオーステナイト鋳鉄を指す名称として広く一般に使用されている。以下、本報でもニレジスト鋳鉄と呼ぶことにする。

第2報図7に示したように、ニレジスト鋳鉄は、塩水中で、普通鋳鉄及び鋼と比べて広い流速範囲で耐食性が優れているため、海水及びブラインを扱うポンプ、バルブなどの流体機器に使用例が多い。ステンレス鋼にみられるようなすきま腐食及び孔食を起こさないことも大きな長所である。そのため1970年代から海水用に広く採用されるようになった。



(a) ブライン循環ポンプケーシング
Brine circulating pump casing,
7% NaCl, 33°C



(b) 海水取水ポンプケーシング
Seawater intake pump casing,
natural seawater

09-71 06/224

写真6 ニレジスト鋳鉄 (ASTM A436 Type2) の応力腐食割れ事例
Photo 6 Stress corrosion cracking examples on an Ni-Resist cast iron pump casings

ところが、中東地域の海水淡水化プラントで使用されていた ASTM A 436 Type 2 製ブライン循環ポンプが、運転中割れを発生する事故を起こした (写真6 (a))。その後同材料のポンプが国内の自然海水中でも破損し (写真6 (b)) 大きな問題となった。当時の文献¹⁸⁾では、Type 1, 2及び4が、沸騰42%MgCl₂溶液、沸騰20%NaCl溶液及び沸騰20%NaOH溶液中、耐力の90%以上の引張応力という過酷な条件ではSCC発生を確認したものの、それ以外では事例がなく、常温海水中でSCCを起こすことは予想できなかった。事故後、筆者らは原因究明を行い、ニレジスト鋳鉄は常温の海水中でもSCC感受性を持ち、破壊事故の原因はSCCであることを明らかにするとともに、SCC機構を解明し対策を示した^{19, 20)}。

3-2 応力腐食割れの機構、挙動及び対策

ニレジスト鋳鉄に発生した割れの原因を解明するため、片状黒鉛タイプ (ASTM A 436 Type 2) 及び球状黒鉛タイプ (ASTM A 439 Type D2) の2種類の試験片を、引張応力を加えた状態で7%食塩中 (33°C, 溶存酸素飽和) に浸漬し、それぞれの材料がもつ引張強さ以下で破断するかどうかを調べた。試験片の直径は12.5 mmである。図5^{19, 20)}にその結果を示す。また、試験片断面の顕微鏡写真を写真7^{19, 20)}に示す。Type 2及びType D2のいずれも、大気中の破断応力 (Type 2: 239 MPa, Type D2: 425 MPa) よりも低い応力で破断し、SCC感受性があることを示している。Type 2, Type D2ともに、破断時間は、負荷応力が低くなるにつれて指数関数的に長くなっている。また、Type D2はType 2に比べて破断時間がはるかに長く、同一応力では10倍以上の寿命を示した。

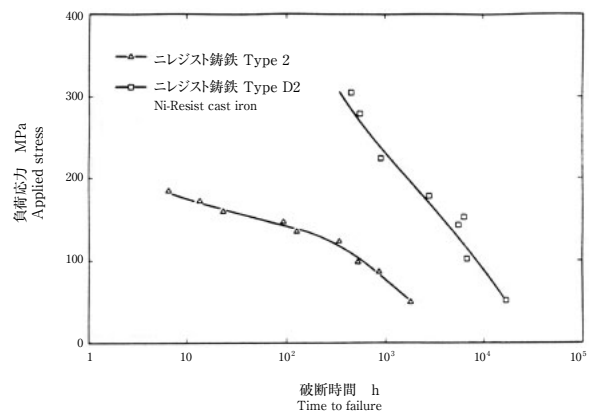
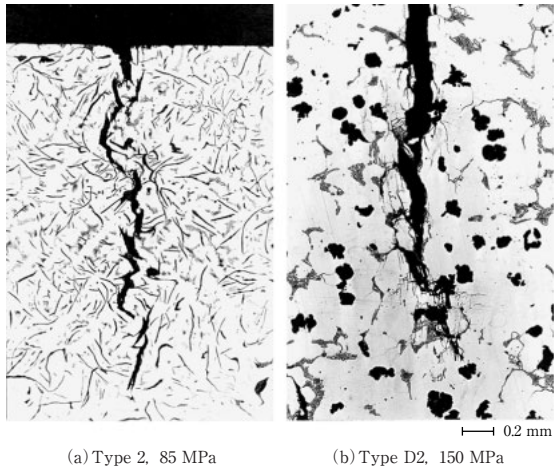


図5 ニレジスト鋳鉄のSCC破断時間と負荷応力の関係^{19, 20)}, ばっ気7% NaCl水溶液, 33°C

Fig. 5 Relationship between applied stress and time to failure, aerated 7% NaCl solutions at 33°C



09-71 07/224
写真7 ニレジスト鋳鉄の応力腐食割れ形態^{19, 20)}
(7%NaCl水溶液, 33℃, 溶存酸素飽和)

Photo 7 Crack morphologies of stress corrosion cracking of Ni-Resist cast irons, aerated 7% NaCl solutions at 33℃

図6^{19, 20)}に、ニレジスト鋳鉄の破断時間に及ぼす電位の影響を示す。図6には、電位を制御せず、自然電位のまま試験した結果も示した。Type 2, Type D2共に、それらの電位を自然電位よりも貴側に移行させた場合破断時間が大幅に短くなり、逆に電位を卑側に移行させると破断時間は長くなった。そして、Type 2, Type D2ともに、静止液中では-570 mV vs.SCEよりも卑側の電位域では割れを発生せず、500 h経過後も破断しなかった。また、Type D2は、流速5 m/sの流動条件において、-490 mV vs.SCEでは、1200 h後も割れを発生しなかった。このように、アノード分極により割れが加速され、逆にカソード分極により割れが抑制される事実から、ニレジスト鋳鉄の割れ機構は、水素脆性ではなく、活性経路型SCC (APCC: Active Path Corrosion Cracking) であることが分かった。

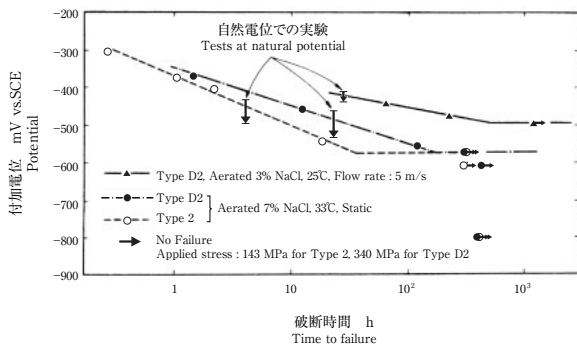


図6 ニレジスト鋳鉄のSCC破断時間と電位の関係^{19, 20)}
Fig. 6 Relationship between applied potential and time to failure

このほか、材料中のNi量の増加、温度及び溶存酸素濃度の低下も、SCC感受性低減に効果があることを実験で明らかにした^{19, 20)}。

これらの結果は、1986年のNACE (National Association of Corrosion Engineers) 年会「CORROSION/86」で発表¹⁹⁾するとともに、NACE会誌「Corrosion」に掲載され²⁰⁾、中東地域の顧客を中心に注目を集めた。その後Dawsonらによって著者らの実験の追試がなされ、ニレジスト鋳鉄の常温海水中でのSCC感受性が再確認された²¹⁾。

以上述べたように、ニレジスト鋳鉄のSCCを防止するためには、球状黒鉛タイプの採用、応力の低減、カソード防食の適用などが有効である。現在では、ニレジスト鋳鉄を海水ポンプに採用する場合はすべてType D2を採用し、残留応力や設計応力が高くないよう留意するとともに、必要に応じてカソード防食を適用している。

4. 2相ステンレス鋼製海水ポンプ

これまで本講座で述べてきたように、コスト・耐久性・メンテナンス性など顧客の要求に応じて、海水ポンプには鋳鉄系材料から各種ステンレス鋼まで多種類の材料が使用されており、それぞれのケースに応じて適切な防食対策が採られている。

一方近年、中東地域の海水淡水化プラント及びオイル&ガス関連設備において、2相ステンレス鋼を中心とした高級ステンレス鋼が採用される事例が増大している。海水淡水化プラント及びオイル&ガス関連設備が集中するアラビア湾や紅海では、他の海域と比べて塩濃度及び海水温度が高いため、海水の腐食性が高いことがその理由である。

そこで当社では、顧客と共同で、アラビア湾、紅海及び東京湾において各種2相ステンレス鋼のすきま腐食試験を行い、海域、鋼種及び製造法(圧延、鋳造)による腐食性の差異を調べた。

4-1 各種ステンレス鋼の海水腐食実験

4-1-1 供試材

表^{22, 23)}のように、PREが異なる(PRE: 23.5~44.4)ステンレス鋼(圧延材及び鋳造材)を12種類供試した。2箇所(φ10 mm)をもつ短冊状の試験片(30×60×3 mm)を各材料5枚ずつ用意した。穴に絶縁スリーブ付き丸棒を貫き、試験片をPTFEパッキン及び塩化ビニル製ディスタンスピースを介して重ね合わせ、19.6 Nm [20 kgf·cm]のトルクで締め付けてすきまを付与した。したがって、各材料のすきまの全数は20となる。

表 供試材料の化学成分及びPRE^{22, 23)}

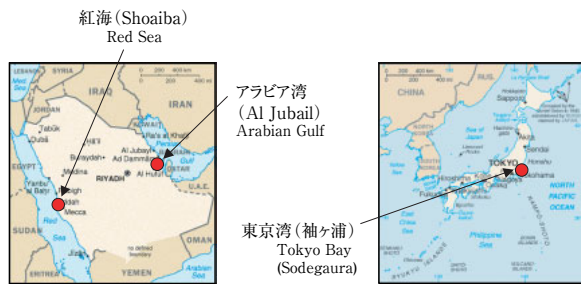
Table Chemical composition and PRE of tested materials

PRE=Cr+3.3Mo+16N (in mass %)

製法 Type	鋼種 Category	規格 Specification	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	Cu	N	PRE
圧延材 Rolled materials	オーステナイトステンレス鋼 Austenitic stainless steel	UNS S31600	0.04	0.64	1.22	0.029	0.002	10.72	16.75	2.05	-	-	-	23.5
	DSS (2相ステンレス鋼) Duplex stainless steel	UNS S31803	0.01	0.48	1.77	0.023	0.001	5.78	22.53	3.12	-	-	0.16	35.4
		UNS S31260	0.23	0.34	0.82	0.23	0.01	7.13	25.19	3.14	0.18	0.50	0.16	38.1
	SDSS (スーパー2相ステンレス鋼) Super duplex stainless steel	UNS S39274	0.019	0.31	0.49	0.022	0.0005	6.67	25.10	3.17	2.13	0.45	0.29	40.2
		UNS S32750	0.022	0.36	0.9	0.021	0.0009	6.86	25.55	3.82	-	0.095	0.24	42.0
スーパーオーステナイトステンレス鋼 Super austenitic stainless steel	UNS S31254	0.014	0.55	0.57	0.017	0.001	17.98	20.19	6.26	-	0.67	0.22	44.4	
鋳造材 Cast materials	DSS (2相ステンレス鋼) Duplex stainless steel	UNS J93370	0.03	0.47	0.79	0.004	0.006	5.62	24.98	1.74	-	2.81	0.15	33.1
		25Cr-5.5Ni-2Mo-0.16N	0.04	0.43	0.78	0.011	0.007	5.76	25.06	1.78	-	-	0.16	33.5
		25Cr-6Ni-3Mo-0.16N	0.04	0.61	0.8	0.007	0.007	5.98	24.14	3.1	-	-	0.16	36.9
		25Cr-6.5Ni-3.3Mo-0.16N	0.04	0.57	0.78	0.007	0.007	6.56	25.37	3.26	-	-	0.17	38.8
	25Cr-6.5Ni-3.5Mo-0.16N	0.03	0.54	0.7	0.008	0.007	6.78	25.69	3.48	-	-	0.16	39.7	
SDSS (スーパー2相ステンレス鋼) Super duplex stainless steel	UNS J93404	0.02	0.49	0.8	0.009	0.007	7.31	25.78	4.18	-	-	0.2	42.8	

4-1-2 実験方法

実験は、アラビア湾、紅海及び東京湾で実施した。実験箇所と期間を図7^{22, 23)}に示す。アラビア湾では生海水の他、塩素処理海水中でも実験を行った。それぞれの海水のCl⁻濃度は、23000、22200及び18000 ppmであり、アラビア湾及び紅海の海水は通常の海水（東京湾）の約1.3及び1.2倍に濃縮されていることが分かる。海水温度は、夏季にはアラビア湾では40℃以上、紅海でも約35℃に達し、冬季でも両海域とも20℃以上である。一方、東京湾では夏季でも30℃を超すことは無く冬季は約10℃である。



浸漬場所 Location	浸漬期間 Duration, day	環境 Environment
アラビア湾 (Al Jubail) Arabian Gulf	433	自然海水 Natural seawater
		塩素処理海水 Chlorinated seawater
紅海 (Shoaiba) Red Sea	473	自然海水 Natural seawater
東京湾 (袖ヶ浦) Tokyo Bay (Sodegaura)	375	自然海水 Natural seawater

図7 ステンレス鋼すきま腐食実験の場所及び期間^{22, 23)}

Fig. 7 Location and duration of crevice corrosion test for stainless steels

実験後、すきま腐食発生率（%：100×すきま腐食を発生したすきま部の数/20）、平均腐食減量（腐食減量をみかけの試験片面積で除した値）及び最大深さを測定した。

4-1-3 実験結果

図8^{22, 23)}にすきま腐食発生率とPREの関係を図9^{22, 23)}に平均腐食減量（腐食成長速度）とPREの関係をそれぞれ示す。これらの結果から以下のような結論を得た。

- 中東海域では、東京湾と比較して、すきま腐食発生率・成長速度（腐食減量）ともに大きな値を示した。
- 地域及び製造方法（圧延材・鋳造材）にかかわらず、PREが大きい程、すきま腐食発生率・成長速度ともに減少した。
- PREが同程度の材料の場合、圧延材の方が、鋳造材よりも良好な耐食性を示した。
- 生海水と塩素処理海水を比較すると、すきま腐食発生率はほぼ同等か塩素処理海水の方がわずかに大き

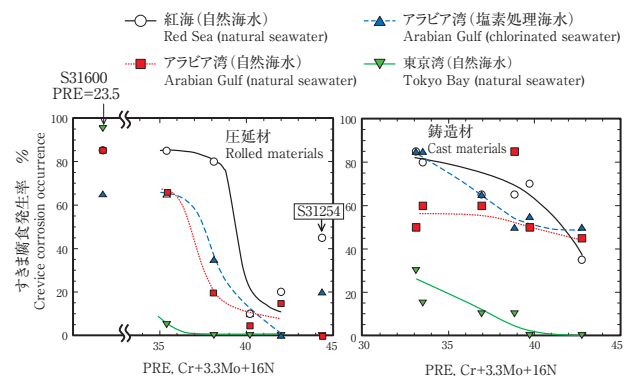


図8 すきま腐食発生率とPREの関係^{22, 23)}

Fig. 8 Relationship between crevice corrosion occurrence rate and PRE

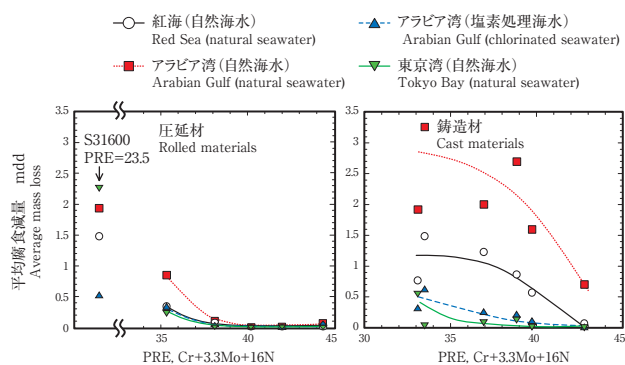


図9 平均腐食減量とPREの関係^{22, 23)}

Fig. 9 Relationship between average mass loss and PRE

かったが、すきま腐食成長速度は塩素処理海水中の方が明らかに低かった。

(5) PREが40以上のスーパー2相ステンレス鋼圧延材は、すきま腐食発生率・成長速度共に低い値を示した。

アラビア湾及び紅海において、東京湾と比べてステンレス鋼のすきま腐食発生率・成長速度共に高かったのは、温度、塩濃度がいずれも高かったためであることを別途行った電気化学的測定で確認した²³⁾。腐食性が高い中東海域では、いずれのグレードのステンレス鋼であってもすきま腐食を完全に抑えることはできないが、圧延材の2相ステンレス鋼を採用することによって腐食を軽微にすることができ、特に、PREが40以上のスーパー2相ステンレス鋼を使用することによってすきま腐食の発生及び成長を大幅に低減できる。

圧延材と鋳造材の耐食性の差異については、介在物あるいは結晶粒サイズなどの影響が考えられるが、明らかではない。

生海水中では微生物の影響によってステンレス鋼の電位が上昇することが良く知られている。ステンレス鋼は、溶存酸素を含む滅菌された食塩水中でおよそ0 V vs.SCEである自然電位が、自然海水中では0.4 V vs.SCE近くにまで上昇する²⁴⁾。また、微生物の影響によってステンレス鋼のカソード反応速度も上昇するので^{25, 26)}、すきま腐食成長速度や、ステンレス鋼と接触する卑な材料の異種金属接触腐食速度を促進する。

塩素殺菌を行うと微生物が死滅するが、残留塩素自身の酸化還元電位が高いため、微生物死滅に必要な0.1 ppm程度の濃度でも電位は0.4 V vs.SCE以上に上昇する²⁷⁾。したがって、塩素殺菌海水中では自然電位は自然海水よりもむしろ高くなる。すきま腐食の「発生」は電位の影響が大きいため、アラビア湾で塩素殺菌海水の方がわず



(a) 2相ステンレス鋼 (口径2000 mm)
Duplex stainless steel
(2000 mm nozzle diameter)

(b) スーパー2相ステンレス鋼 (口径2000 mm)
Super duplex stainless steel
(2000 mm nozzle diameter)

09-71 08/224

写真8 2相ステンレス鋼製海水ポンプの事例

Photo 8 Large size duplex and super duplex SS seawater pumps

かにすきま腐食発生率が高くなったと思われる。一方、塩素殺菌によって微生物が死滅するとカソード反応速度が大幅に低減するため²⁸⁾、すきま腐食の「成長」速度は自然海水中と比べて明らかに減少することになる。

4-1-4 海水ポンプへの適用事例

写真8に、中東地域へ納入した海水ポンプの事例を示す。写真8 (a) はPREが約35の2相ステンレス鋼製、写真8 (b) はPREが40以上のスーパー2相ステンレス鋼製であり、コラムパイプ、ガイドケーシングなど胴体部分は圧延板材の溶接構造であり、また、主軸には同材料の丸棒を使用している。

5. あとがき

「腐食防食講座－海水ポンプの腐食と対策技術－」の第5報（最終報）として、ステンレス鋼及びニレジスト鋳鉄の腐食と対策技術について解説した。

ステンレス鋼は、中性溶液中では表面の不動態皮膜によって全面腐食は発生しないものの、海水中に多量に含まれる塩化物イオン (Cl^-) によって不動態皮膜が破壊され、すきま腐食、孔食、粒界腐食、(高温海水中では) 応力腐食割れなどの局部腐食を発生しトラブルの原因となる。ステンレス鋼製海水ポンプではすきま腐食対策が最も重要であり、適切な材料選定と防食対策が必要である。

ニレジスト鋳鉄は応力腐食割れに注意する必要があるが、球状黒鉛タイプの採用、応力低減などの手段を講じることによって防止することができ、現在も使用されている。

最近、腐食性の高い海域やプロセスで使用される海水ポンプで、2相ステンレス鋼を使用する事例が増えている。中東海域で行った各種2相ステンレス鋼の腐食実験及び海水ポンプへの適用事例を紹介した。

参考文献

- 1) ISO/TS15510 (TS: Technical Specification).
- 2) K. Sugimoto and S. Matsuda, Mater. Sic. Eng., 42, 181 (1980).
- 3) 鈴木昭夫：防食技術, 28, 38 (1979).
- 4) M. G. Fontana and D. Greene: "Corrosion Engineering", McGraw-Hill, New York, p.28 (1967).
- 5) 深谷祐一：日本材料学会腐食防食部門委員会資料, No.263, Vol.47, Part 4, p.15 (2008).
- 6) 深谷祐一, 篠原正, 材料と環境2007講演予稿集, 腐食防食協会, p.311 (2007).
- 7) 深谷祐一, 篠原正, 第54回材料と環境討論会講演予稿集, 腐食防食協会, p.203 (2007).
- 8) 明石正恒：腐食防食協会第115回腐食防食シンポジウム資料, p.61 (1997).
- 9) 辻川茂男, 久松敬弘：防食技術, 29, 37 (1980).
- 10) 明石正恒, 辻川茂男：材料と環境, 45, 106 (1996).
- 11) M. Akashi, G. Nakayama and T. Fukuda: NACE-CORROSION/98, Paper No.98158 (1998).
- 12) 革新的実用原子力技術開発フジビリティースタディー分野, 平成14年度HLW処分容器材料としてのニッケル基合金の耐食性評価研究成果報告書概要版, 財団法人エネルギー総合研究所, p.14 (2002).
- 13) 石黒寿一, 北嶋宣光：防食技術, 31, 394 (1982).
- 14) 木下和夫, 石黒寿一：腐食防食協会編：腐食と対策事例集, p.305, 総合技術センター (1985).
- 15) M. Miyasaka, S. Nakahama and J. Ishiguro: 51th Annual Assembly of the International Institute of Welding, Hamburg, Germany, pp.29-43 (1998).
- 16) 辻川茂男, 柏瀬正晴, 玉置克臣, 久松敬弘：防食技術, 30, 62 (1981).
- 17) H. R. Copson: "Metallic Corrosion", Butterworths, London, p.328 (1962).
- 18) A. H. Tuthill and C. M. Schillmoler: Guidance for Selection of Marine Materials, 2nd ed., International Nickel Company, Inc., (INCO), New York, p.14, May (1971).
- 19) M. Miyasaka and N. Ogure: NACE CORROSION/86, Paper No.86324 (1986).
- 20) M. Miyasaka and N. Ogure: Corrosion, 43, 10, pp.582-588 (1987).
- 21) J. V. Dawson and B. Todd: NiDI Technical Series No.10018, Reprinted from BCIRA Journal November (1987).
- 22) H. Yakuwa, K. Sugiyama, M. Miyasaka, A. U. Malik, I. N. Andijani, M. Al-Hajri, K. Mitsuhashi and K. Matsui: Proc. MEMEC2007, Paper No.07-134, Manama (2007).
- 23) H. Yakuwa, M. Miyasaka, K. Sugiyama and K. Mitsuhashi: NACE CORROSION/2009, Paper No.09194 (2009).
- 24) 明石正恒：第7回コロージョン・セミナー・テキスト, 腐食防食協会, p.11 (1980).
- 25) 鷲頭直樹, 篠原正, 元田慎一, 酒井潤一：材料と環境, 56, 472 (2007).
- 26) 鷲頭直樹, 篠原正, 元田慎一, 酒井潤一：腐食防食協会「材料と環境2008」講演予稿集, B-115 (2008).
- 27) R. Gundersen, et al: Corrosion, 47, 10, 800 (1991).
- 28) R. J. Ferrara, L. E. Taschenberg and P. J. Moran: NACE-CORROSION/85, Paper No.85211 (1985).

「腐食防食講座」終了にあたって

2008年7月発行「エバラ時報」第220号で第1報を掲載して以来約1年間、編集部・社内同僚の協力を得ながら、「腐食防食講座－海水ポンプの腐食と対策技術－」を連載し、本号(224号)で最終報(第5報)をお届けすることができた。

講座開始以来、顧客・読者の皆様から、「次号を楽しみにしている」、「腐食の相談に乗って欲しい」などの激励や相談をいただき、執筆と連載の大きな励みになった。この場を借りて深く御礼を申し上げます。本講座では、荏原が保有する技術を中心に解説したが、腐食機構の理解や防食対策立案のために欠かせないいくつかのデータを、社外の皆様から拝借し掲載させていただいた。また、執筆に当たり、社外の皆様から貴重なご指導・ご助言をいただいた。皆様のご支援・ご協力に対し改めて感謝の意を表します。

講座連載の間に、松島 巖 前橋工科大学名誉教授 [日本鋼管(株) → 前橋工科大学教授・学長] と北嶋宣光博士 (元 荏原製作所・(株)荏原総合研究所) の訃報に接するという悲しい出来事もあった。松島先生からいただいた多くの貴重なご助言の一つは、マクロセル腐食の機構解明に欠くことのできないものとなった。北嶋博士は、荏原の材料・腐食研究のパイオニアであり、本講座で示した荏原の防食技術の基盤を構築された。松島先生と北嶋博士のご冥福をお祈りします。

現在、世界的に水・エネルギー需要が拡大する中で、海水ポンプの需要と、信頼性・耐久性向上への要求が高まっている。「防食技術」は装置・機器の信頼性・耐久性を応える重要な基盤技術であり、本講座が、海水ポンプの腐食の理解と防食技術の普及・伝承に少しでも貢献できれば幸いである。

「腐食防食講座－海水ポンプの腐食と対策技術－」

- 第1報：腐食の基礎と海水腐食の特徴
(08年7月発行済み, 第220号)
- 第2報：海水腐食に及ぼす流れの影響
(08年10月発行済み, 第221号)
- 第3報：異種金属接触腐食とカソード防食
(09年1月発行済み, 第222号)
- 第4報：防食解析技術 (09年4月発行済み, 第223号)
- 第5報：ステンレス鋼及びニレジスト鋳鉄の腐食と対策技術
(本号：224号, 最終報)