

# ステンレス鋼の発錆 \*

## 1. はじめに

ステンレス鋼が、海岸近くで発錆する、あるいは塩分を含んだ水で洗浄したあとで発錆する現象について、少なくない相談が寄せられるとのことである。普通鋼が雨にかかれば一夜にして発錆するのと現象的には同様にみえるが、ステンレス鋼ではより多くの関与因子がある。本稿では塩分が付着したステンレス鋼の大気中の腐食挙動について少し定量的に考えてみることにする。

## 2. 塩水中では

ステンレス鋼が水溶液中に浸漬（水没）されている場合の腐食生起条件はよく整理されてきている。図-1は、電位 - pH図中にステンレス鋼の腐食形態を示したものである。

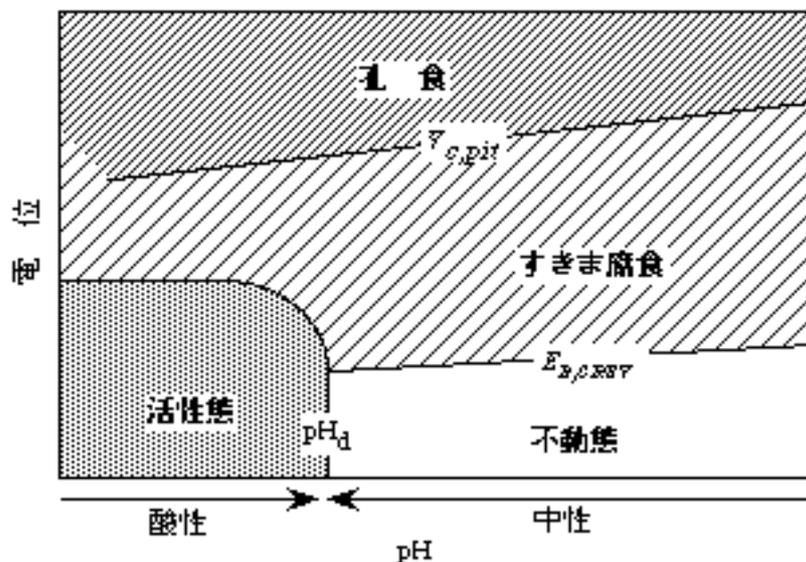


図-1 電極電位 - pH図中でみたステンレス鋼の腐食形態（模式図、塩分濃度は一定）

酸性の（Type304鋼では  $pH_d = 2$  より低いpHをもつ）液中では「活性態」にあり、ここでの腐食形態は全表面が一樣に溶解する均一腐食である。ステンレス鋼が通常使用される中性の水溶液中では、不動態（耐食状態）に保たれるのが本来であるが、表面の一部で孔食（自由表面上での孔あき）またはすきま腐食（ステンレス鋼どうし・ガスケット・付着物などとの接触部での侵食）をおこすことがある。どの腐食形態をとるかはステンレス鋼の電極電位の高低（溶存酸素などの酸化剤の多少）に依存する。なお、孔食・すきま腐食の臨界電位、それぞれ、 $V_{C,PIT}$ ・ $E_{R,CREV}$ 、は中性範囲のpHにはほとんど依存しない。

一定濃度の塩化物イオン（Cl<sup>-</sup>）を含む中性水溶液中における食孔の発生・成長は電極電位と食孔サイズにおいて図-2 [1]のように表現される。ステンレス鋼の電

\* 辻川茂男: 腐食センターニュース, No. 009, pp. 1-9 (1995) より再掲

位が孔食電位 $V_C$  (図-1中の $V_{C,PIT}$ )より高く保たればピット(小食孔)ができ,さらに臨界半径 $r^* =$  数10  $\mu\text{m}$ より大きな食孔(b)へと成長できる.一般の自然条件下ステンレス鋼の電位は局部腐食の生成・成長にともない多かれ少なかれ低下する.その中で条件に恵まれて(c),(d)のような井戸型の形状をとりつつ成長を続けたものは板厚を貫通するに至ることもある. $V_C$ より低い電位( $E_2 \sim V_C$ )においても $r^*$ より浅い侵食は起こり,これも発錆には寄与する.

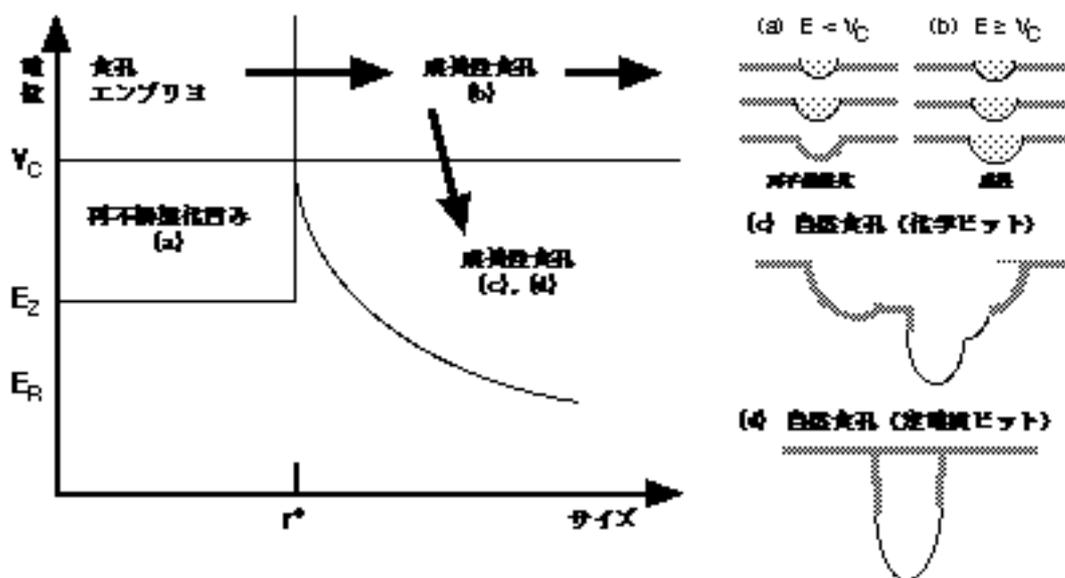


図-2 食孔の発生・成長の模式的表現 [1]

Type304鋼の孔食電位 $V_C$ のCl<sup>-</sup>濃度依存性を図-3 [2]に示した.

$$V_C (\text{V vs. SCE}) = 0.24 - 0.22 \log [\text{Cl}^-] (\text{mol/L})$$

で表わされ[3],  $[\text{Cl}^-] = 0.5, 1, 2$  および  $4 \text{ mol/L}$ のとき $V_C$ はそれぞれ,  $0.30, 0.24, 0.17$ および $0.11 \text{ V vs. SCE}$ である.すなわち,海水濃度の $[\text{Cl}^-]$ で $0.30 \text{ V}$ ,数 $\text{mol/L}$   $[\text{Cl}^-]$ では $0.2 \sim 0.1 \text{ V}$ 以上の電位で孔食が起こる.この $0.2 \text{ V}$ という電位は,RH 30~70%の常温大気中における $10^{-1} \text{ g/m}^2$ の $\text{MgCl}_2$ を付着させたType304鋼の電極電位として実測されている値である[4],

局部腐食の形態は孔食だけではない.図-1に示したように臨界電位のより低いすきま腐食の方が孔食より起こり易い.Cl<sup>-</sup>濃度の低い環境ほどそうである.さらに十分な応力が負荷されている,あるいは溶接部などに残留応力が存在している場合は,応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking, SCC)も起こる.SCCはType304鋼などオーステナイト系ステンレス鋼に事例が多く,割れの経路が結晶粒内を通る粒内割れ(TGSCC)と結晶粒界を通る粒界割れ(IGSCC)とがある.TGSCCは溶体化処理材にも起こり中性環境では高温ほど起こり易い.IGSCCはクロム炭化物が析出してクロム濃度が欠乏した粒界を持つ「鋭敏化」材におこり,TGSCCより低温側でおこり易い.

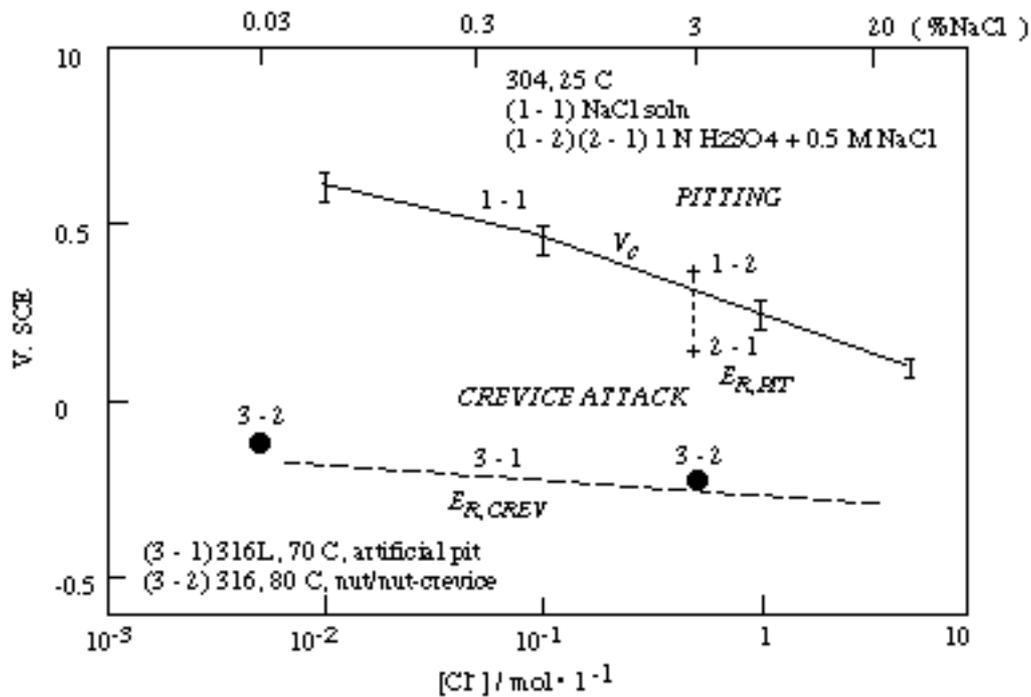


図-3 孔食・すきま腐食臨界電位の沖合いCl濃度依存性 [2]

### 3. 大気中での事例・実験例

水抜き後に起こった事例を「引用」[5]に示す。水を抜かないまま放置すればむしろその水中の塩分濃度は低く、このような事例には至らなかったであろう。水抜きによってステンレス鋼表面に残った水が乾くことにより塩分が濃縮してゆく。この高塩分を含む薄い水膜との接触によりステンレス鋼にすきま腐食さらに応力腐食割れが起こるということである。

#### 【引用】 [5]

##### ケース5

壁厚5cmの鍛造18-8ステンレス鋼製オートクレーブをバッチ式に使用した。鋼製ジャケットに低塩化物濃度の水道水を冷却水として流した。オートクレーブが洩れ始め、腐べたところ、冷却水側のステンレス鋼表面に多数の割れが見つかった。ジャケット内の冷却水は使用後毎回排水されていた。オートクレーブ壁に付着した水滴が蒸発し、そこで塩化物が濃縮した。もし各バッチ間の停止時でもジャケット内の水が抜けなくなっていたならば18-8鋼のSCCは避けられたであろう。これは簡単な設計変更ですむ。

##### ケース6

同様な割れは垂直型や傾斜型熱交換器に停滞部が生じる場合によく見かけられる。空気溜りをなくすことによりこの種の問題は解決できる。

##### ケース7

類似したケースをもう一例示す。熱心ではあるが腐食に関しては無知なセールスマンが、建設中のプラントに対し、Al Si 304鋼製多管式熱交換器のデモンストレーションを行った。彼は湯水をシェル内に入れ、蒸気を通じた後、短時間のうちにこれを強制乾燥させ、その高性能さを示した。残念ながら、管と管板とのすきま部（ここに塩化物が濃縮する）でほとんどすべての管が割れてしまった。偶然にも高塩化物濃度の廃水プラントでオーステナイトステンレス鋼が問題なく使用されていた。自分のなしている行動の意味をよく理解すべきである。

大気環境での応力腐食割れ（外面応力腐食割れ，ESCC）の二つのタイプについて中原[6]は表-Iのようにまとめ，表-IIの防止法を提出している．タイプIは当初（早い時代）経験されたもので配管の保温材から浸出したCl<sup>-</sup>が内部液体の高温により濃縮されて発生したTGSCCであり，その後海塩粒子を含む大気中に露出した（保温材なし）ステンレス鋼でも経験されるようになったのがタイプIIのIGSCCである．1983年9月に実施された110件のアンケートによる実態調査[7]にもみるように，ESCCが1年未満に起こることは極めて少なく1~15年を要している．また試験片においても，降雨のかからない位置に置いた試片[8]，下向きにおいたU曲げ試片[8]（実配管なら下部），すきまを持つ二重U曲げ試片[9]等において加速効果が認められる．これらはいずれも自然に飛来あるいは付着してくる海塩量では十分ではなく，より高濃度レベルへの濃縮が必要であることを物語ると解釈される．

表-I オーステナイト系ステンレス鋼の外面応力腐食割れ発生の特徴[6]

タイプ	名称	形態	温度	発生部の特徴	鋭敏化	表面の水分
I	塩化物イオン濃縮型	TGSCC(孔食やすきま腐食經由)	70~130°C で多発	・保温材下や当て板部などの構造的すきま部	・とくに関係なし	・雨水の侵入などで乾湿の繰り返し
II	鋭敏化型	IGSCC	常温で多発 (50°C以下)	・非すきま部 ・鏡板などの熱間加工部や溶接部	・発生(EPR試験の再活性化率で4%以上)	・大気中の湿気(露点が室温以上)

表-II 外面応力腐食割れの防止法[6]

タイプ	防止法	具体的方法
タイプ I (塩化物イオン濃縮型)	環境からの遮断	・ステンレス鋼表面の塗装 ・アルミ箔の巻付け
	保温材の選定	・はっ水性を保持する ・溶解性の腐食性イオン濃度が低い保温材を選定
	雨水の侵入防止	・「雨じまい」の構造改善 ・安全管理
タイプ II (鋭敏化型)	制作時の注意	・極低炭素ステンレス鋼 (L-グレード) 採用 ・熱間加工などの鋭敏化温度域の処理を避ける
	環境からの遮断	・表面の塗装
	鋭敏化の回復	・溶体化処理 ・回復熱処理 (例えば, 840 C/24 h)

図-4 [10] は各種の塩化物を非鋭敏化ステンレス鋼上に付着させ、孔食・応力腐食割れ（TGSCC）の生成に及ぼす大気中相対湿度（RH）の影響を室温で調べた実験結果である。いずれの塩化物でも0.5 mol/L Cl濃度の水溶液を5 $\mu$ L採り鋼上においたもので、この液滴は直径が約3 mmの拡がりを持ち、乾いたときの付着塩量は1.25 x 10 gCl/m<sup>2</sup>になる。Type304鋼の孔食は人工海水の場合20~60%RHで起こっている。このRH範囲は海水の副成分であるMgCl<sub>2</sub>（20~60%RHで孔食）の場合に一致し、主成分たるNaCl（40%RHでのみ孔食）のそれとはあわない。海水による挙動はMgCl<sub>2</sub>によって決定され、NaClの影響はないように見える。

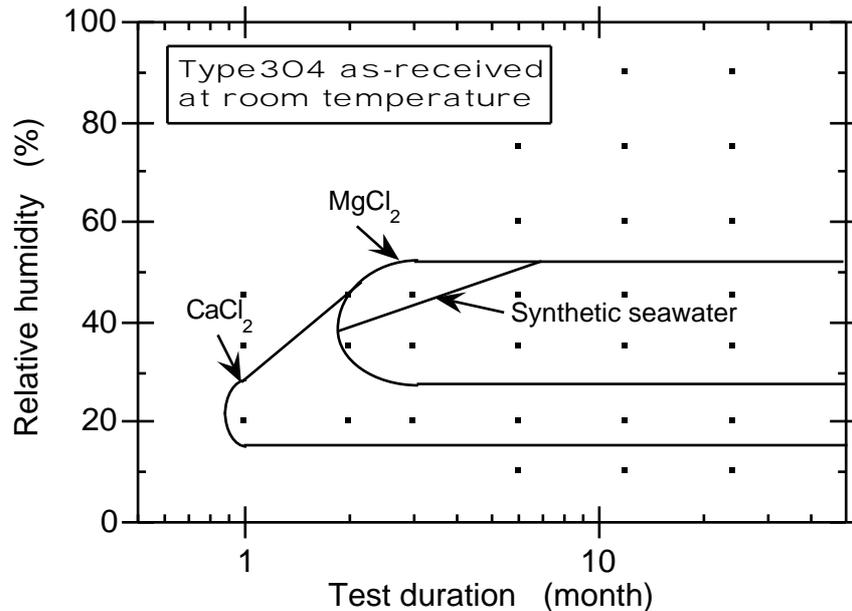


図-4 各種塩化物付着下のType304ステンレス鋼の大気中孔食・応力腐食割れにおよぼす相対湿度の影響[10]

このような相対湿度の影響は表-III[11]の各種塩飽和溶液の相対湿度（RH\*と書く）により理解できる。同表中のMgCl<sub>2</sub>のRH\*は34%とよめるが、これはRHが34%以上になればMgCl<sub>2</sub>が付着している鋼表面ではMgCl<sub>2</sub>が潮解して水溶液ができることを意味する。すなわち金属の腐食に不可欠な酸素（これはすでに大気中にある）と水との2条件が満たされ、かつこの水はステンレス鋼の孔食を引き起こすCl<sup>-</sup>を高濃度を含むことになる。図-4のMgCl<sub>2</sub>での結果、孔食が約20%RH以上で起こり同30~40%で激しいという特徴は、上述のRH\*がMgCl<sub>2</sub>では34%であるということが原因である。また50%RH以上では孔食が発生しないという高湿度域での結果は、図-4中の他の塩化物でも共通な明瞭な特徴である。その理由として、水膜中のCl<sup>-</sup>濃度が低下すること、および厚くなった水膜を通してステンレス鋼表面への酸素の到着速度が遅くなる（電位が低下する）こと、が考えられるが、定量的な説明はまだなされていない。

表-III 化学凝縮（飽和溶液の相対湿度）[11]

固体物質	水の蒸気圧 (mmHg)	相対湿度 (%)	塩の溶解度
H <sub>2</sub> O	17.535	100	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17.3	99	11.11
CaSO <sub>4</sub> ・2H <sub>2</sub> O	17.2	98	0.20
CuSO <sub>4</sub> ・5H <sub>2</sub> O	17.2	98	20.7
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ・7H <sub>2</sub> O	16.7	95	26.9
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ・10H <sub>2</sub> O	16.3	93	19.4
KNO <sub>3</sub>	16.3	93	31.6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ・10H <sub>2</sub> O	16.1	92	21.5
ZnSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O	15.8	90	54.4
KCl	15.04	86	34.0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14.2	81	75.4
NH <sub>4</sub> Cl	13.9	79.2	37.2
NaCl	13.3	76	36.0
CuCl <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O	11.9	68	77.0
FeCl <sub>2</sub> ・4H <sub>2</sub> O	9.8	56	68.7
NiCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O	9.5	54	64.2
NaHSO <sub>4</sub> ・H <sub>2</sub> O	9.12	52	----
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ・2H <sub>2</sub> O	9.12	52	177.8
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ・2H <sub>2</sub> O	7.7	44	----
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O	7.36	42	118.3
MgCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O	6.0	34	54.5
CaCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O	5.66	32.3	74.5
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ・1.5H <sub>2</sub> O	3.51	20	255.6
LiCl	2.6	15	78.5
ZnCl <sub>2</sub> ・1.5H <sub>2</sub> O	1.75	10	----

#### 4. 付着海塩量と発錆条件

ステンレス鋼の発錆を決定する因子は水溶液中では電極電位とCl濃度である。大気中での対応因子としては相対湿度と付着海塩量が考えられる。前者については日内の変動幅も大きいのでまず後者について検討する。海塩については海塩の飛来速度を測るガーゼ法等があるが、ステンレス鋼の発錆を決めるのは鋼表面に現に（時々刻々において）付着している海塩量であろう。われわれはこの目的にACMセンサー[12]を用いた。

塩水散布は加速試験の一手段としてよく採用される。ある日の正午に海水・5%NaCl水溶液を散布した後夜間～翌日にかけてのACMセンサーの出力を図-5(a)

[13]に示す．図-5(b)はRHの変化である．いずれの塩水も散布しないものは夜間の出力も $10^{-2}\mu\text{A}$ 以下であったが，塩水を散布されたセンサーでは図示のような大きな出力が測定された．図-5のセンサー出力をRHに対して図-6[13]中にプロットした．図中の線は付着海塩量 $W_s$ を種々の値で与えた時のセンサー出力とRHとの関係である．図-5で海水を散布した場合のデータは図-6中の $W_s=101\text{ g/m}^2$ 線にほぼ沿っているので，海水散布によって $10\text{ g/m}^2$ の海塩が付着したとみなせる．この結果を表-IV中最下段に塩水散布「海水」として記入している．同様にして100分の1，1000分の1に希釈した海水を散布した時の付着海塩量は，それぞれ $10^{-1}\sim 10^0\text{ g/m}^2$ ， $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{ g/m}^2$ であった．

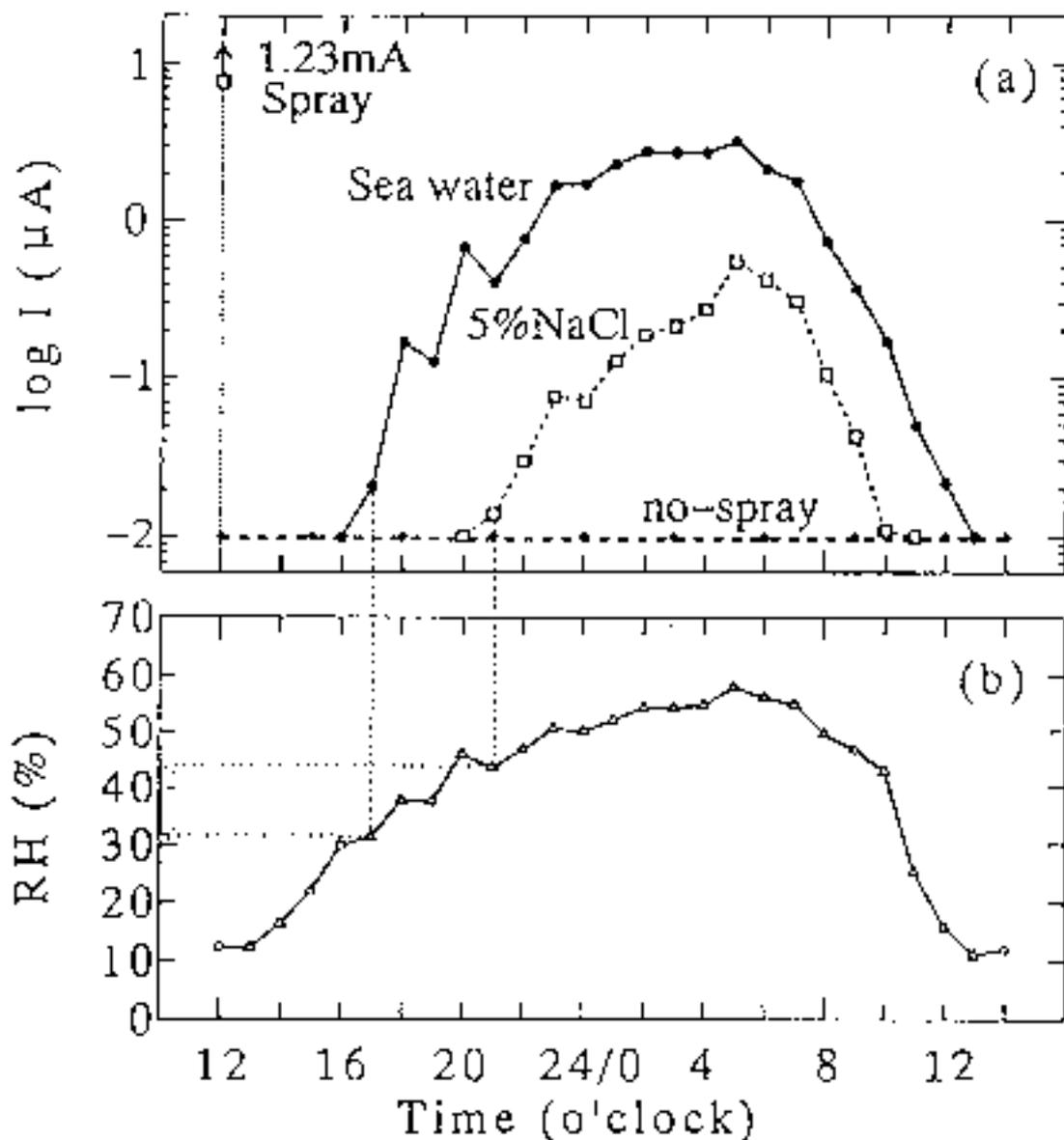


図-5 正午に海水・5%NaCl水溶液を散布した後，夜間～翌日にかけての相対湿度 (b)とACMセンサー出力(a)の挙動

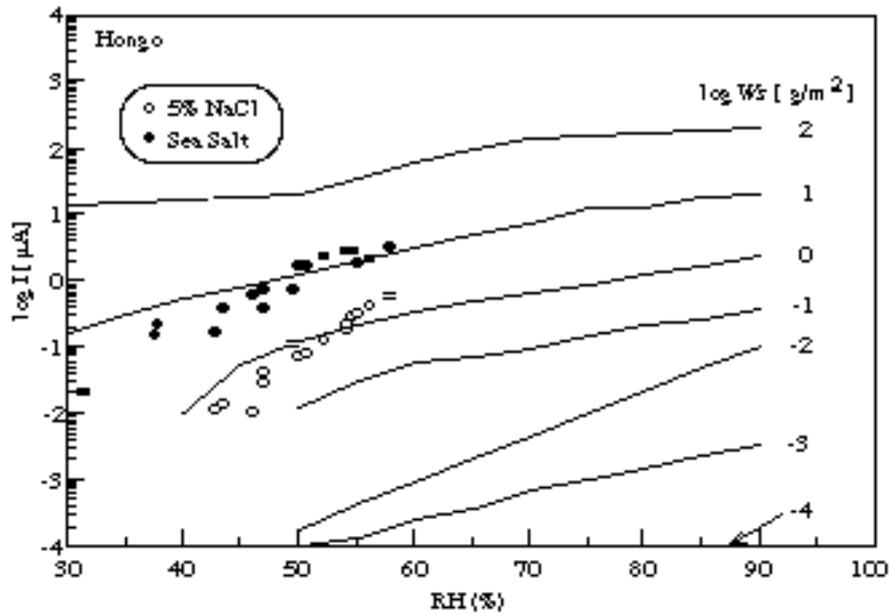
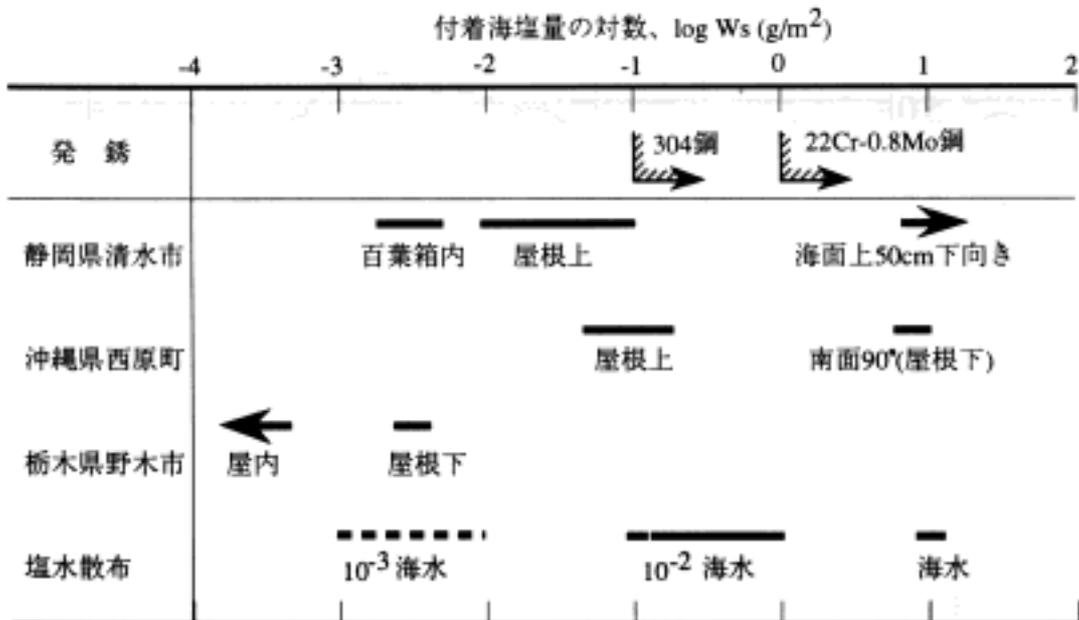


図-6 種々の付着海塩量,  $W_s$ , を与えたACMセンサー出力の相対湿度, RH, との関係 (図中の  $\circ$ ,  $\bullet$  のプロットは図-5のデータ)

表-IV 自然暴露・塩水散布による付着海塩量



ACMセンサーを屋外などに自然暴露したときはどうであろうか。静岡県清水市の東京商船大学臨海実験実習所に面した海岸地域(以下清水という)の屋根上では降雨による洗浄作用があるので  $10^2 \sim 10^1 \text{ g/m}^2$ にとどまるが、内海の海面上50 cmの高さに下向き(海面向き)におくと  $10^2 \text{ g/m}^2$ 以上にもなることがある。このような環境中にステンレス鋼を暴露し、約1ヵ月毎の月内付着海塩量と発錆の有無との関係を整理した結果、Type304鋼は  $10^1 \text{ g/m}^2$ 以上、22Cr-0.8Mo鋼は  $1 \text{ g/m}^2$ 以上[14]で発

錆するとの結論を得た。これらの値をまとめた表-4をみて、例えば以下のような判断ができる。Type304鋼は、清水の屋根上ではやや発錆する条件にあり、沖縄県西原町（琉球大学）の屋根上ではかなり発錆する条件にある。また100分の1希釈海水（200 ppm Cl<sup>-</sup>）の散布やこれと同等の塩水洗浄は発錆をおこす懸念がある。これに対して22Cr-0.8Mo鋼は、清水・西原の屋根上では発錆しないが、降雨の洗浄作用が効かない屋根下では発錆する。

## 5. まとめ

ステンレス鋼の大気中での発錆について以下の順に解説した；

- (1) 塩化物イオンCl<sup>-</sup>を含む中性水溶液中での局部腐食のうち、孔食の発生条件は電位とCl<sup>-</sup>濃度により決定される。
- (2) 水抜きによるトラブル、大気中での応力腐食割れ（ESCC）の事例、孔食・応力腐食割れ実験例を紹介し、水溶液中と同じ現象が大気中でも起こることを示した。
- (3) 大気中において鋼上に海塩等が付着していると低い相対湿度条件でも水膜ができ、(1)と同様の条件を持つようになる。鋼と接触していた、あるいは鋼をぬらしていた塩水が乾燥していても同じ条件ができる。
- (4) 大気中での暴露や塩水スプレーにより付着している海塩量の実測例を示し、Type304鋼の発錆条件との比較を行った。自然暴露では暴露時の物理的条件（向き、部位）の影響の大きいこと、200 ppmCl<sup>-</sup>の塩水による洗浄でもType304鋼が発錆する可能性があることを示した。

## 文 献

- [1] 腐食防食協会編: 防食技術便覧, 日刊工業新聞社, p. 33 (1986).
- [2] 辻川茂男: 第78・79回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, p. 201 (1981).
- [3] 塩原国雄, 森岡進: 日本金属学会誌, **36**, 385 (1972).
- [4] 三谷貴俊, 篠原正, 辻川茂男: 第42回腐食防食討論会講演集, 腐食防食協会, p. 141 (1995).
- [5] M.G.Fontana: 小玉俊明, 酒井潤一, 山本勝美訳, 防食技術, **29**, 572 (1980).
- [6] ステンレス協会編: ステンレス鋼便覧, 日刊工業新聞社, p. 267 (1985).
- [7] 川本輝明: 防食技術, **37**, 30 (1988).
- [8] 梅村文夫ほか: 防食技術, **36**, 571 (1987).
- [9] 中村寿和, 山本勝美, 賀川直彦: 防食技術, **34**, 346 (1985).
- [10] 庄司三郎, 大中紀之: 防食技術, **38**, 92 (1989).
- [11] N.A. Lange: Handbook of Chemistry, 10th ed., McGraw-Hill (1961).
- [12] 元田慎一ほか: 材料と環境, **43**, 550 (1994).
- [13] 元田慎一ほか: 材料と環境, **44**, 218 (1995).
- [15] 元田慎一ほか: 第42回腐食防食討論会講演集, 腐食防食協会, p. 312 (1995).