

Ni-Cr-Mo 合金の対すきま腐食可使用条件の定量評価

Quantitative Evaluation of Safety Use Limit for Crevice Corrosion in Ni-Cr-Mo Alloys

深谷 祐一 技術開発本部基盤技術研究所材料研究部 主査
 明石 正恒 株式会社アイテック技術開発センター 主任技術員 工学博士
 佐々木 英次 社団法人腐食防食協会腐食センター
 辻川 茂男 東京大学名誉教授 工学博士

ステンレス鋼などの耐食合金における最大の問題は、進展の速い局部腐食である。代表的な局部腐食であるすきま腐食は、最も穏和な環境条件で生じるため、構造材料選定においては、すきま腐食に免疫か否かが重要な判断基準となる。本稿では、汎用ステンレス鋼向けに規格化された JIS G 0592 では耐すきま腐食性の評価が困難な Ni-Cr-Mo 合金に焦点をあて、JIS 法を基に、そのすきま腐食臨界電位および臨界温度の測定方法を最適化し、種々の合金の対すきま腐食可使用条件を定量評価した。

The most important problem with corrosion-resistant alloys such as stainless steels is localized corrosion. Crevice corrosion, which is a typical localized corrosion, occurs under the mildest environmental conditions. Consequently, whether crevice corrosion occurs or not is an important issue in structural material selection. This study investigated highly corrosion-resistant Ni-Cr-Mo alloys whose resistance for crevice corrosion is difficult to evaluate with the JIS G 0592 standard for common stainless steels. The optimized procedures for determining the critical potential and temperature for crevice corrosion of the alloys were developed based on the JIS method. The limits of safety usage of various Ni-Cr-Mo alloys were evaluated quantitatively in chloride solution environments.

1. 緒言

ステンレス鋼、Ni-Cr-Mo 合金、Ti 合金などのように、通常の自然水環境で不働態（腐食速度が微小な状態）にある金属、合金を耐食金属材料と呼ぶ。耐食金属材料は、不働態にあるような環境を選んで、保護皮膜（不働態皮膜）との複合体として使用されるべきもので、材料と環境の組合せ、すなわち材料の選定を誤れば、進展速度が著しく大きい局部腐食（孔食、すきま腐食、応力腐食割れなど）を生じ、早期貫通に至る場合もある。

すきま腐食とは、ある種の有害イオン共存下で、金属と金属、あるいは金属と非金属からなる“すきま”が存在する場合に、すきまの内部だけが著しい速度で腐食する現象である。すきま腐食が発生し得る臨界条件は、孔食のそれに比べてはるかに穏和である⁽¹⁾こと、および実際の構造物においては、特殊な場合を除き、構造上の、あるいは付着物下のすきま構造の存在が不可避であることなどから、腐食の観点からの構造材料選定においては、すきま腐食に免疫か否かがもっぱら焦点となる。

SUS 304 鋼などの汎用ステンレス鋼のすきま腐食に対する可使用条件は、JIS G 0592「ステンレス鋼の腐食すき

ま再不動態化電位測定方法」(以後、JIS 法と呼ぶ)によって測定されるすきま腐食臨界電位を用いて、定量的に評価することが可能である。しかし、ほかの金属、合金の場合には、JIS 法の手順だけでは評価できない場合がある⁽²⁾。

本稿で対象とする Ni-Cr-Mo 合金は、耐食性向上元素として多量の Cr と Mo を含み、汎用ステンレス鋼と比較して高い耐食性を有する。最近では、アメリカの高レベル放射性廃棄物地層処分事業 (Yucca Mountain Project) において、1 000 年オーダの超長期健全性が要求される処分容器耐食層の候補材として選定され⁽³⁾、注目を集めている。我が国でも、高レベル放射性廃棄物処分容器候補材の一つとして、高耐食性の Ti-Pd 合金⁽⁴⁾が検討されており、このような高耐食性金属のすきま腐食に対する可使用条件を評価する技術の重要性は、年々高まりつつある。

本稿では JIS 法の手順を基に、Ni-Cr-Mo 合金のすきま腐食臨界電位測定方法の最適化を検討し、そのすきま腐食に対する可使用条件を定量評価した結果を述べる。さらに、可使用条件の迅速評価を目的として開発した、すきま腐食臨界温度の自動測定装置、およびそれを用いて定量評価した各種 Ni-Cr-Mo 合金の耐すきま腐食性についても述べる。

2. すきま腐食に対する可使用条件の定量評価方法

2.1 基本的な考え方と評価手順

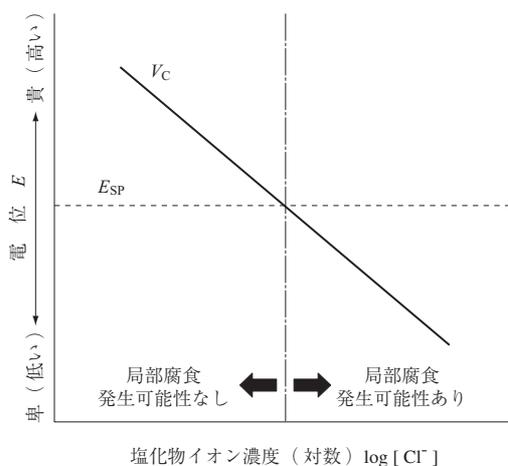
水溶液中での金属の腐食反応は、電気化学的な酸化還元反応によって説明される。腐食電気化学において、環境の酸化還元性は、電位という指標で表現される。すなわち、電位が高いほど酸化性が強い。腐食反応の本質は、金属のアノード溶解反応（酸化反応）であるから、一般には、酸化性が強いほど環境の腐食性は厳しくなる。

局部腐食には、特定の材料と環境の組合せごとに、それが発生し得る臨界電位 V_C が存在し、それよりも高い電位条件では局部腐食が発生する可能性があるが、それより低い電位条件ではその可能性がない⁽⁵⁾。自然水に必ず含まれる塩化物イオン (Cl^-) は、耐食金属材料に局部腐食をもたらす代表的な有害イオンであり、第1図に模式的に示すように、一般に V_C は Cl^- 濃度が増加するにつれて低くなる。

一方、ある環境に自然におかれた材料が示す電位（自然腐食電位）は、環境中の酸化剤の種類や濃度によって決まり、本質的には Cl^- 濃度によらない。したがって、第1図のように、当該材料/環境系における V_C と、自然腐食電位の定常値である定常腐食電位 E_{SP} とを比較することによって、当該の局部腐食に対する材料の可使用条件範囲を定量的に評価することができる。

2.2 すきま腐食臨界電位

すきま腐食が発生し得る臨界電位 $V_{C,CREV}$ は、進展しつ

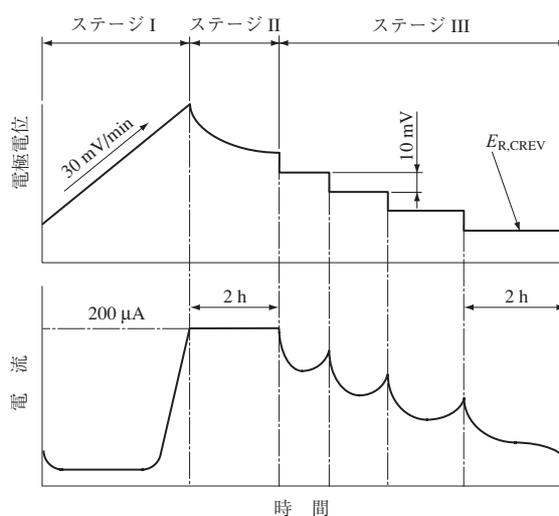


第1図 局部腐食臨界電位 V_C と定常腐食電位 E_{SP} との比較による材料の可使用条件の評価

Fig. 1 Determination of usage limit for a material by comparison of its critical potential for localized corrosion, V_C , and the steady-state corrosion potential, E_{SP}

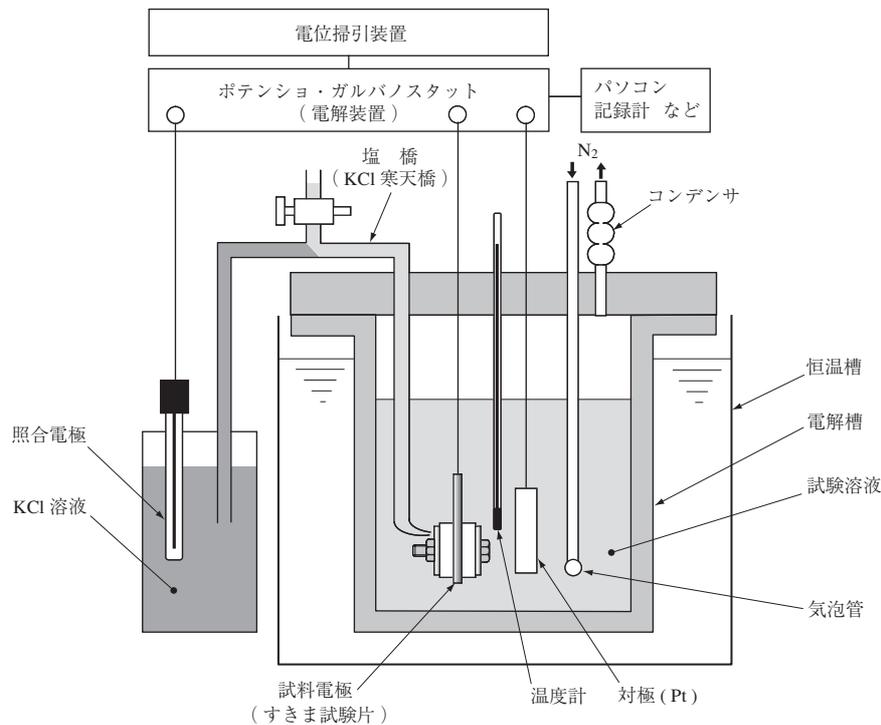
つある腐食すきまの進展停止電位として決定される腐食すきま再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ で代用できる^{(6),(7)}。この $E_{R,CREV}$ の測定方法は、2002年にJIS G 0592として規格化された。ここで規定される測定手順を第2図に示す。一般には、第3図に示すような試料電極（すきま試験片）、対極（Pt）、照合電極の3電極からなる電気化学測定系を構成し、ポテンシヨ・ガルバノスタットと呼ばれる電解装置を用いて、次のような手順で測定される。

- (1) 試料電極の電位をアノード方向（電位の高い方向）に 30 mV/min の電位送り速度で掃引し、腐食すきまを強制的に発生させる（ステージ I）。
- (2) 腐食すきまの発生に伴って流れるアノード電流値が 200 μA に達したら、直ちに 200 μA で 2 h の定電流保持を行って、腐食すきまを十分に進展させる（ステージ II）。
- (3) 次に、試料電極の電位をカソード方向（電位の低い方向）に、2 h に 10 mV ずつ階段状に低下させ、2 h の定電位保持中に、アノード方向への電流の増加傾向が認められなくなる電位を $E_{R,CREV}$ と判定する（ステージ III）。なお、2 h 以内に電流のアノード方向への増加傾向が認められた場合は、直ちに保持電位を 10 mV 低下させてもよい。
- (4) 測定終了後、すきま部における最大侵食深さ h_{max} を計測し、臨界侵食深さ $h^* = 40 \mu m$ を超えていることを確認する（超えていない場合は、結果から除外する）。



第2図 JIS G 0592 に規定される腐食すきま再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ の測定手順

Fig. 2 Typical drawing of procedure for determining the corrosion crevice repassivation potential, $E_{R,CREV}$, in JIS G 0592



第3図 腐食すきま再不働態化電位 $E_{R,CREV}$ 測定装置の模式図
 Fig. 3 Typical drawing of apparatus for measuring the corrosion-crevice repassivation potential, $E_{R,CREV}$

しかし、ここで規定される測定手順や各パラメタの設定値は、SUS 304 鋼および SUS 316 鋼に対する共同実験結果に基づいて最適化されたものであり、ほかの金属材料に対しては、測定概念に立脚した最適化を行う必要がある⁽⁸⁾。実際に、Ni-Cr-Mo 合金については、この JIS 法の手順どおりでは、本来求めるべき $E_{R,CREV}$ を測定できないことが多い⁽²⁾。次章では、Ni-Cr-Mo 合金の正しい $E_{R,CREV}$ を測定するために行った測定手順の最適化、ならびに可使用条件評価例について述べる。

3. Ni-Cr-Mo 合金のすきま腐食に対する可使用条件

3.1 $E_{R,CREV}$ 測定手順の最適化

3.1.1 腐食すきま発生操作の最適化

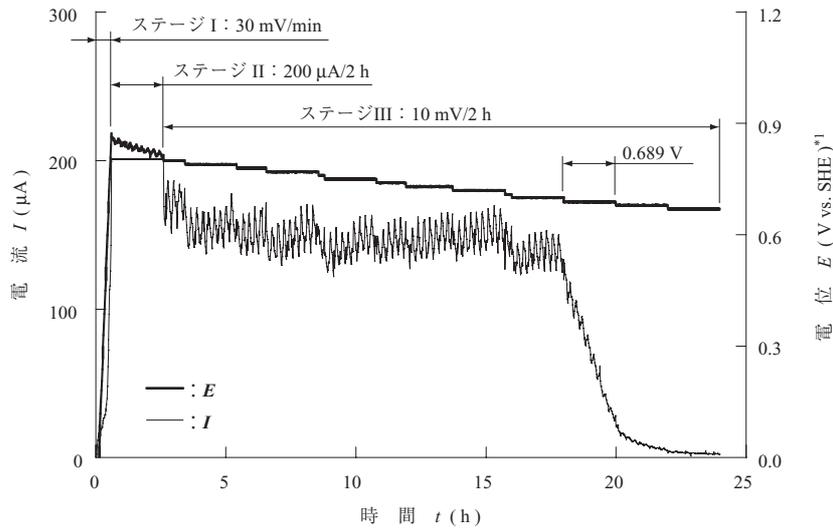
第4図⁽²⁾は、90℃の 1 mol dm^{-3} NaCl 水溶液中において、第2図に示した JIS 法の標準操作によって Alloy 22 (Ni-21Cr-13Mo) の $E_{R,CREV}$ を測定した結果の一例である。一見、第2図と同様のチャートが得られており、 $E_{R,CREV}$ は 0.689 V と判定される。しかし、この測定後の試験片のすきま部に減肉や変色は一切認められず、すきま外の接液面全体が黄緑色～褐色に変色しているだけであった。

ステンレス鋼や Ni-Cr-Mo 合金に含まれる Cr と Mo は、通常はオキシ水酸化物皮膜となって、これらの材料の保

護皮膜（不働態皮膜）として働くが、極端に強い酸化性条件では、クロム酸水素イオン (HCrO_4^-) やモリブデン酸イオン (MoO_4^{2-}) などとして溶解してしまう特性をもつ⁽⁹⁾。この現象を過不働態溶解と呼ぶ。すなわち、第4図の腐食すきま発生過程で急増したアノード電流は、腐食すきまではなく、過不働態溶解の発生によるもので、結果的には、過不働態溶解の停止電位を求めてしまったことになる。

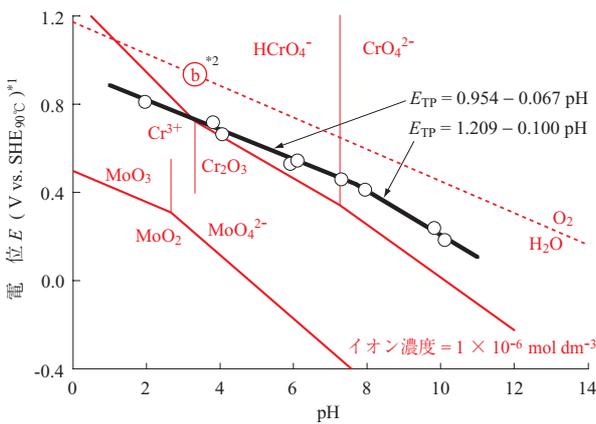
このように、Ni-Cr-Mo 合金の場合は、腐食すきまを発生させる段階で、相当に強い酸化性条件が必要となるため、腐食すきまが発生する前に過不働態溶解を生じてしまう場合が多い。過不働態溶解の発生後に腐食すきまが発生する場合もあるが、過不働態溶解を生じた Alloy 22 の表面では、不働態皮膜中の Cr と Mo がほぼ消失する⁽¹⁰⁾ため、求められた $E_{R,CREV}$ は、材料の真の実力を表現していない可能性がある。したがって、正しい $E_{R,CREV}$ を測定するためには、過不働態溶解を生じない腐食すきま発生操作が必要となる。

第5図⁽²⁾に90℃の 1 mol dm^{-3} NaCl 水溶液中における Alloy 22 の過不働態溶解発生臨界電位 E_{TP} に及ぼす pH の影響を示す。なお、本稿中の電位表記の基準は 25℃の標準水素電極基準 (vs. SHE) を基本としているが、この第5図のみは、縦軸が90℃の SHE 基準 (vs. SHE_{90℃}) で



(注) 試験条件
 ・試験片 : Alloy 22 (Ni-21Cr-13Mo)
 ・水溶液 : 1 mol dm⁻³NaCl, 90℃
 ・水溶液 pH : 7.3
 *1 : 25℃の標準水素電極基準

第 4 図 JIS G 0592 に規定される手順による 1 mol dm⁻³ NaCl 水溶液中での Alloy 22 すきま試験片の E_{R,CREV} 測定結果の一例⁽²⁾
 Fig. 4 Typical result of E_{R,CREV} measurements for creviced Alloy 22 specimens in 1 mol dm⁻³ NaCl solution at 90 degrees centigrade, according to the recommended procedure in JIS G 0592⁽²⁾



(注) 試験条件
 ・試験片 : Alloy 22 (Ni-21Cr-13Mo)
 ・水溶液 : 1 mol dm⁻³NaCl, 90℃
 *1 : 90℃の標準水素電極基準
 *2 : O₂/H₂O の平衡線

第 5 図 1 mol dm⁻³ NaCl 水溶液中における Alloy 22 試験片の過不働態溶解臨界電位に及ぼす pH の影響⁽²⁾

Fig. 5 Effect of pH on the critical potential for transpassive dissolution, E_{TP}, of Alloy 22 specimens determined in 1 mol dm⁻³ NaCl solution at 90 degrees centigrade⁽²⁾

あることに注意する。図に示されるように、E_{TP} (V vs. SHE_{90°C}) の pH 依存性は pH = 7.7 付近を境に変化し、以下の実験式が得られる。

$$\text{pH} \leq 7.7 \quad E_{TP} = 0.954 - 0.067 \text{ pH} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{pH} \geq 7.7 \quad E_{TP} = 1.209 - 0.100 \text{ pH} \quad \dots \dots \dots (2)$$

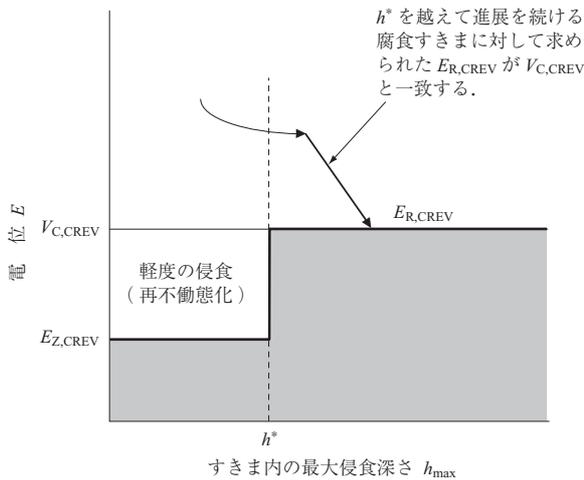
pH 依存性が変化するのは、熱力学データ^{(11)~(18)}か

ら作図して図中に併記した電位 - pH 図から分かるように、過不働態溶解の反応種がこの pH 付近を境に変化するためである。

E_{R,CREV} 測定において、(1)式と(2)式で表される E_{TP} より高い電位域では、Cr と Mo がともに過不働態溶解し、腐食すきまの発生/進展とは無関係のアノード電流が生じるから、この E_{TP} より低い電位域で腐食すきまを発生させる必要がある。一方、短時間で腐食すきまを発生させるためには、できるだけ高い電位条件であることが望ましい。以上のことから、耐食性の高い Ni-Cr-Mo 合金の腐食すきま発生操作は、E_{TP} よりやや低い電位での定電位保持が最適と結論される。例えば、pH = 7 での E_{TP} は、(1)式から 0.485 V vs. SHE_{90°C} と計算され、これを 25℃の SHE 基準に変換⁽¹⁹⁾すると 0.536 V vs. SHE_{25°C} となる。そこで、腐食すきま発生操作を E_{const} = 0.5 V vs. SHE_{25°C} 定電位保持として、E_{R,CREV} 測定を実施した結果、測定後の試験片に過不働態溶解の兆候は認められず、問題なく測定できることが確認された。

3.1.2 腐食すきま進展操作の最適化

JIS 法に規定される重要な項目の一つに臨界侵食深さという概念がある。第 6 図^{(20),(21)}に、E_{R,CREV}, すきま腐食臨界電位 V_{C,CREV}, およびすきま内での皮膜破壊電位 E_{Z,CREV} と、すきま内での最大侵食深さ h_{max} との関係を示す。V_{C,CREV} と一致するのは、h* を超えて進展を続ける腐



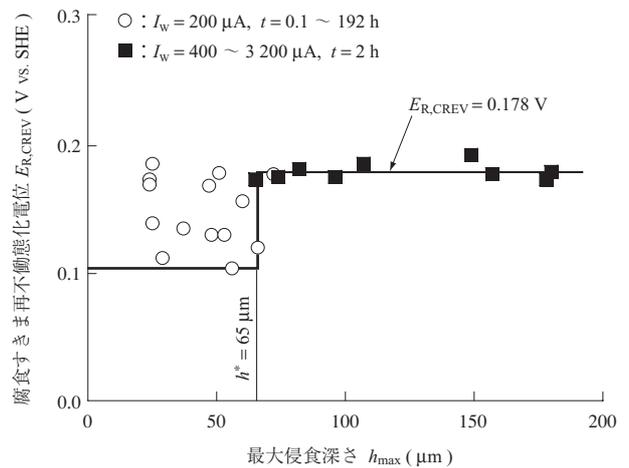
第 6 図 すきま腐食の臨界電位とすきま内の最大侵食深さとの関係^{(20),(21)}
 Fig. 6 Relationship between the critical potential for crevice corrosion and maximum penetration depth in a creviced area^{(20),(21)}

食すきまに対して求められた $E_{R,CREV}$ である。

一方、 $V_{C,CREV}$ より低い電位でもすきま内に侵食が認められることがあるが、これらは h^* を超えないうちに進展を停止（再不働態化）し、このような電位域の下限値が $E_{Z,CREV}$ である。このような h^* が、腐食すきまの進展性に関する臨界侵食深さである。したがって、 $E_{R,CREV}$ 測定の腐食すきま進展過程においては、 h_{max} が h^* を超えるような定電流保持条件で腐食すきまを進展させなければならない。汎用ステンレス鋼の h^* は $40 \mu\text{m}$ ^{(7),(8)} であって、これを超えるために設定された定電流保持条件が、JIS 法における $200 \mu\text{A}/2 \text{h}$ である。しかし、 h^* は材料によって異なる場合があり⁽²¹⁾、Ni-Cr-Mo 合金に関する報告はほとんど見当たらない。したがって、Ni-Cr-Mo 合金のように h^* が未知な材料の $E_{R,CREV}$ 測定を行う場合は、 h^* を調べると同時に、 h_{max} がそれを超えるための定電流保持条件を設定する必要がある。

90°C の $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 水溶液中で、 0.5 V vs. SHE 定電位保持によって腐食すきまを発生させた後、腐食すきま進展条件 ($I_w \mu\text{A}/t \text{ h}$ 定電流保持) を種々に変化させて測定した $E_{R,CREV}$ と h_{max} との関係を、Alloy 22 の場合について第 7 図⁽²⁾ に示す。 $h_{max} \leq 65 \mu\text{m}$ では、 $E_{R,CREV}$ がやや低い電位域に測定される場合があるが、 $h_{max} > 65 \mu\text{m}$ での $E_{R,CREV}$ は、ほぼ一定の値となる。この挙動は、第 6 図の模式図、あるいは汎用ステンレス鋼^{(7),(22)~(24)} や Ti 合金⁽²⁵⁾ に関する報告と良く一致する。以上から、Alloy 22 の h^* は $65 \mu\text{m}$ と見積られる。

また、JIS 法の定電流条件である $I_w = 200 \mu\text{A}$ (○印)



第 7 図 90°C の $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 水溶液中における Alloy 22 試験片の $E_{R,CREV}$ と最大侵食深さとの関係⁽²⁾
 Fig. 7 $E_{R,CREV}$ of Alloy 22 specimens in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ solution at 90°C as a function of the maximum penetration depth, h_{max} , of specimens⁽²⁾

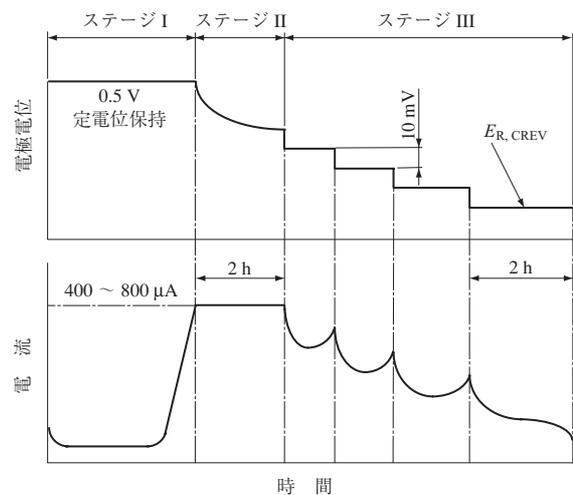
では、 h_{max} が h^* を超えられないため、 $I_w \geq 400 \mu\text{A}$ (■印) を必要とすることが分かる。しかし、 I_w が $800 \mu\text{A}$ を超えると、定電流保持中の電極電位が 0.6 V 付近まで上昇し、第 5 図に示した過不働態溶解域に入ってしまう⁽²⁾。したがって、Alloy 22 の腐食すきまを定常進展させるための I_w は $400 \sim 800 \mu\text{A}$ 程度が適切である。

3.1.3 最適化された $E_{R,CREV}$ 測定手順

以上の検討結果から、Ni-Cr-Mo 合金向けに最適化された中性環境での $E_{R,CREV}$ 測定手順を第 8 図⁽²⁾ に示す。本

3.1.3 最適化された $E_{R,CREV}$ 測定手順

以上の検討結果から、Ni-Cr-Mo 合金向けに最適化された中性環境での $E_{R,CREV}$ 測定手順を第 8 図⁽²⁾ に示す。本



第 8 図 Ni-Cr-Mo 合金向けに最適化した腐食すきま再不働態化電位 $E_{R,CREV}$ の測定手順⁽²⁾
 Fig. 8 Optimized procedure for determining the corrosion-crevice repassivation potential, $E_{R,CREV}$, of Ni-Cr-Mo alloys⁽²⁾

条件で測定することによって、過不動態溶解の影響を受けずに、進展性の腐食すきまに対応した正しい $E_{R,CREV}$ を求めることができる。

3.2 Alloy 22 の $E_{R,CREV}$ 測定結果

90℃の NaCl 水溶液中において、第 8 図の測定操作によって求めた Alloy 22 の $E_{R,CREV}$ の Cl^- 濃度依存性を、Ti 合金の報告例⁽²⁶⁾とともに第 9 図⁽²⁾に示す。なお、 I_w は 800 μA としている。

Alloy 22 の $E_{R,CREV}$ (○印) は $[Cl^-]$ の増加とともに低下し、 $[Cl^-]$ の対数と良い直線関係を示す。プロットを最小二乗法近似して $E_{R,CREV}$ と $[Cl^-]$ ($= 0.1 \sim 4.0 \text{ mol dm}^{-3}$) との間に次式の関係を得る。

$$E_{R,CREV} = 0.162 - 0.142 \log [Cl^-] \quad \text{at } 90^\circ C \quad \dots\dots\dots (3)$$

3.3 Alloy 22 のすきま腐食に対する可使用条件

2.1 節で述べたように、定常腐食電位 E_{SP} が $E_{R,CREV}$ より高くなる環境では、すきま腐食が発生する可能性がある。Fukuda ら⁽²⁷⁾ は、種々の pH 条件の $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ $NaHCO_3$ 水溶液中で、SUS 304 鋼および工業用純 Ti の長時間自然浸漬試験を行い、室温 (R. T.) の E_{SP} と pH ($= 5.54 \sim 12.15$) との関係として次式を報告している。

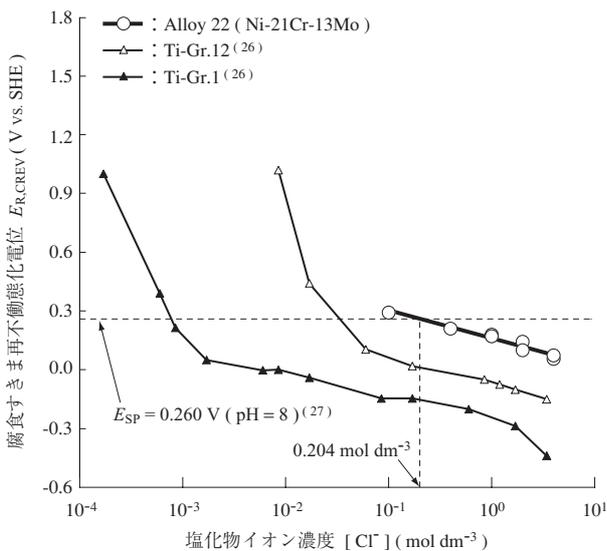
$$E_{SP} = 0.733 - 0.0591 \text{ pH} \quad \text{at R.T.} \quad \dots\dots\dots (4)$$

さらに、 E_{SP} は温度が上昇するにつれて低下するが、その差は小さい⁽²⁷⁾ こと、および SUS 304 鋼と純 Ti との間

に顕著な差異が認められない⁽²⁷⁾ ことも報告している。そこで、本稿では (4) 式で表される室温条件の E_{SP} を用いて、90℃の条件で Alloy 22 にすきま腐食が発生する臨界条件を評価する。なお、SUS 304 鋼では $2.7 \leq \text{pH} \leq 9.4$ (30℃, 1%NaCl) の範囲⁽²⁸⁾ で、Ti-Gr.1 では $2 \leq \text{pH} \leq 10$ (90℃, 1% および 20%NaCl) の範囲⁽²⁹⁾ で、 $E_{R,CREV}$ は pH に依存しないことから、ここでは、 $\text{pH} = 7.3$ で測定された (3) 式の $E_{R,CREV}$ も pH によらないものとして考える。

例えば $\text{pH} = 8$ における E_{SP} は (4) 式から 0.260 V であるから、(3) 式の直線との交点によって与えられる腐食すきま発生臨界塩化物イオン濃度 $[Cl^-]_{crit}$ は $0.204 \text{ mol dm}^{-3}$ となる。すなわち、この値以下の Cl^- 濃度条件であれば、Alloy 22 は問題なく使用できる。また、この $[Cl^-]_{crit}$ 値は、Ti-Gr.1 の $7.6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、および Ti-Gr.12 の $3.4 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ より大きいから、この系において Alloy 22 は Ti 合金よりも高濃度の Cl^- に耐え得ることが分かる。

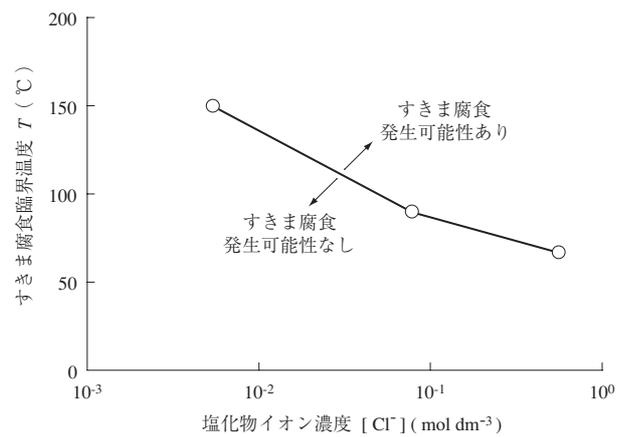
各種温度条件で第 9 図の実験を行い、中性 ($\text{pH} = 7$) 条件の各温度における $[Cl^-]_{crit}$ を求めて、対すきま腐食可使用条件図として第 10 図にプロットする。プロットを結ぶ直線より上側の領域では、すきま腐食が発生する可能性がある。このように、当該材料/環境系においてすきま腐食臨界電位を実測することによって、材料のすきま腐食に対する可使用範囲を定量的に評価することが可能である。



(注) 水溶液: NaCl, 90℃

第 9 図 90℃の NaCl 水溶液環境における Alloy 22 の $E_{R,CREV}$ に及ぼす塩化物イオン濃度の影響⁽²⁾

Fig. 9 Effects of Cl^- concentration on $E_{R,CREV}$ of alloy 22 in NaCl solution environments at 90 degrees centigrade⁽²⁾



(注) 試験条件
 ・合金材質 : Alloy 22 (Ni-21Cr-13Mo)
 ・水溶液 : NaCl
 ・水溶液 pH : 7.0

第 10 図 中性 NaCl 水溶液環境における Alloy 22 の可使用条件図
 Fig. 10 Safety usage diagram for Alloy 22 for crevice corrosion in neutral NaCl solution environment

4. 可使用条件図の迅速評価（応用）

4.1 すきま腐食臨界温度

実際の材料選定に当たっては、温度と Cl^- 濃度で整理した第 10 図の可使用条件図が便利である。しかし、第 10 図を得るためには、通常、第 9 図の実験を幾つかの温度において実施しなければならない。かりに、第 10 図のプロットを直接求めることができれば、迅速かつ簡便な評価が可能となる。

第 2 図に示した $E_{R,CREV}$ 測定は、一定の温度および Cl^- 濃度条件下で、高い電位条件で発生させた腐食すきまの進展が停止する電位を求める手法である。一方、第 11 図に模式的に示すように、一定の電位および Cl^- 濃度条件下で、高い温度条件で発生させた腐食すきまの進展が停止する温度を求めることもできる。このようにして求められた温度を腐食すきま再不働態化温度 $T_{R,CREV}$ と呼ぶ。一定の電位条件を、(4) 式で与えられる E_{SP} とすれば、得られた $T_{R,CREV}$ は、第 10 図のプロットと同じものになる。すなわち、第 10 図を直接評価することが可能である。そこで、海水相当の Cl^- を含む中性水溶液中において各種 Ni-Cr-Mo 合金の $T_{R,CREV}$ を測定し、その対すきま腐食抵抗の序列を評価した結果を述べる。

4.2 各種 Ni-Cr-Mo 合金のすきま腐食臨界温度

4.2.1 供試材と試験溶液

第 1 表に示す 6 種類の Ni-Cr-Mo 合金を供試材とした。

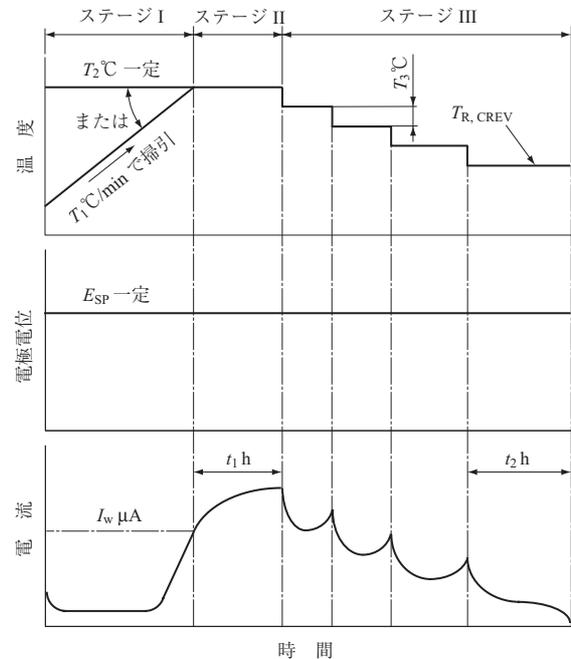
第 1 表 $T_{R,CREV}$ 測定に用いた Ni-Cr-Mo 合金の化学成分

Table 1 Chemical composition of Ni-Cr-Mo alloys for measuring the corrosion-crevice repassivation temperature, $T_{R,CREV}$

元 素	化学成分 (mass%)					
	Alloy 22	Alloy C-276	Alloy 686	Alloy C-2000	Alloy 59	Alloy MAT21
Mo	12.90	15.88	16.42	15.43	15.77	19.27
Cr	21.09	15.25	20.30	22.80	22.78	18.76
Fe	5.40	5.43	0.07	1.53	0.50	0.17
W	3.13	3.63	3.72	—	—	—
Co	0.89	0.40	—	0.05	0.02	0.05
C	0.0020	0.0020	0.0017	0.0055	0.0030	0.0050
Si	0.07	0.04	0.02	0.02	0.04	0.03
Mn	0.25	0.50	0.23	0.17	0.13	0.02
V	0.050	0.022	—	—	—	0.020
P	0.005	< 0.001	0.001	0.004	0.001	< 0.001
S	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001
Ti	—	—	0.050	—	—	—
Ni	残	残	残	残	残	残
Al	—	—	—	0.134	0.159	—
Cu	—	—	—	1.46	0.03	—
Ta	—	—	—	—	—	1.7
N	0.0300	0.0178	0.0095	0.0359	0.0271	0.0077
PRE	64.56	68.19	74.77	74.80	75.63	82.58

(注) PRE: 耐孔食性指数 ($= [\%Cr] + 3.3 [\%Mo] + 30 [\%N]$)

いずれも、市販の熱間圧延板に、各々に最適な条件で固溶化熱処理を施した。供試材から機械加工によって、長さ 24 mm、幅 30 mm、厚さ 2 mm の平板に、2 mm 角の柄を設けた旗型試験片と外径 20 mm、厚さ 3 mm の金属ワッシャを切り出した。試験面（長さ 24 mm、幅 30 mm）を SiC 研磨紙 #600 まで順次湿式研磨した後、金属ワッシャ



第 11 図 腐食すきま再不働態化温度 $T_{R,CREV}$ の測定手順
Fig. 11 Typical drawing of procedure for determining the corrosion-crevice repassivation temperature, $T_{R,CREV}$

を Ti-Gr.7 製ボルトナットで 3.92 N・m に締め付けて、人工すきまを付与した。

試験溶液は、海水濃度相当の Cl^- を含む $0.559 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl 水溶液とし、イオン交換水と特級の塩化ナトリウム試薬から調整した。

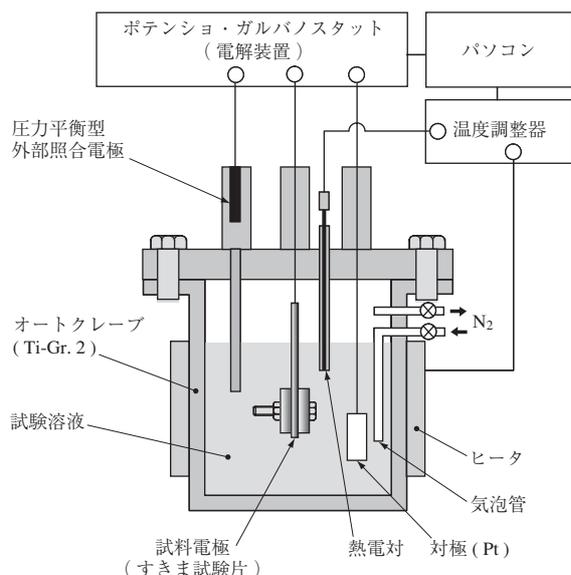
4.2.2 $T_{R,CREV}$ 測定方法

筆者らが開発した $T_{R,CREV}$ 自動測定装置を第 12 図に示す。海水相当の Cl^- 濃度条件で Ni-Cr-Mo 合金に腐食すきまを短時間で発生させるためには、 100°C 以上の高温条件が必要であるため、電解槽には Ti-Gr.2 製のオートクレーブを、照合電極には圧力平衡型外部照合電極を用いている。また、通常の 3 電極の電気化学測定系に加えて、温度制御用のヒータと温度調節器を設置してある。

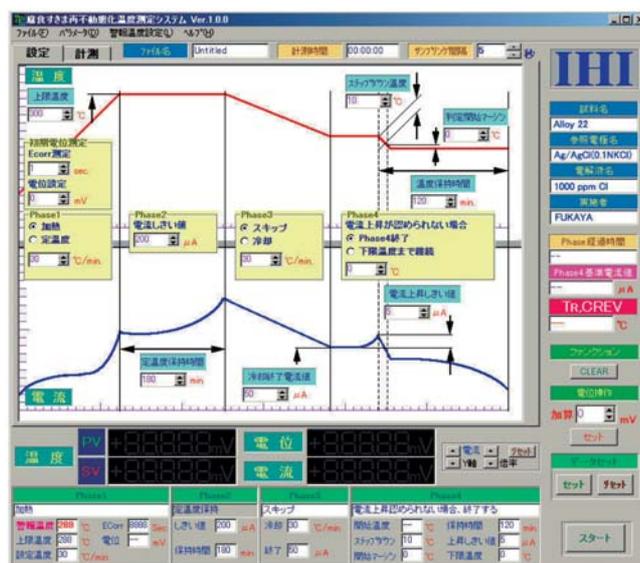
第 11 図に示したように、 $T_{R,CREV}$ 測定では電位、電流、温度を複雑に制御する必要があること、および測定に数十～数百時間を要する場合が多いことから、第 13 図に示す自動制御プログラムを開発した。本プログラムは、第 11 図に示した各種パラメータを自由に調整できるように設計してあり、各種の金属材料の測定に対応できる。

予備実験によって第 11 図の各種パラメータ設定値を適切に決定し、次のような手順で $T_{R,CREV}$ を測定した。

- (1) $T_2 = 150$ または 200°C で一定の試験溶液中にすきま試験片を浸漬し、試験片の電位を $E_{SP} = 0.319 \text{ V vs. SHE}$ ($\text{pH} = 7$ を (4) 式に代入して得られる) に保持して、腐食すきまを強制的に発生させる。



第 12 図 腐食すきま再不働態化温度 $T_{R,CREV}$ 測定装置の模式図
Fig. 12 Typical drawing of apparatus for measuring the corrosion-repassivation temperature, $T_{R,CREV}$



第 13 図 腐食すきま再不働態化温度 $T_{R,CREV}$ 測定の自動制御システム
Fig. 13 Auto control system for measuring the corrosion-repassivation temperature, $T_{R,CREV}$

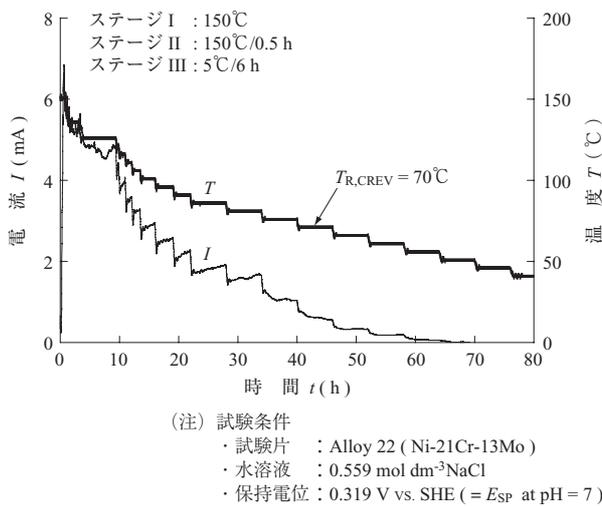
- (2) 腐食すきまの発生に伴って流れるアノード電流値が $800 \mu\text{A}$ に達したら、そのまま温度 T_2 に $t_1 = 0.5 \text{ h}$ 保持して腐食すきまを十分に進展させる。
- (3) 次に、試験溶液の温度を $t_2 = 6 \text{ h}$ に $T_3 = 5^\circ\text{C}$ ずつ階段状に低下させ、 $t_2 = 6 \text{ h}$ の定温度保持中に、電流のアノード方向への増加傾向が認められなくなる温度を $T_{R,CREV}$ と判定する。ただし、 6 h 以内に電流のアノード方向への増加傾向が認められた場合は、直ちに保持温度を 5°C 低下させる。
- (4) 実験終了後、すきま部における最大侵食深さ h_{\max} を測定し、3.1.2 項で求めた Ni-Cr-Mo 合金の臨界侵食深さ $h^* = 65 \mu\text{m}$ を超えていることを確認する。

以上の条件で測定される $T_{R,CREV}$ は、海水相当の Cl^- を含む $\text{pH} = 7$ の水溶液中において、すきま腐食が発生し得る臨界の温度を表す。

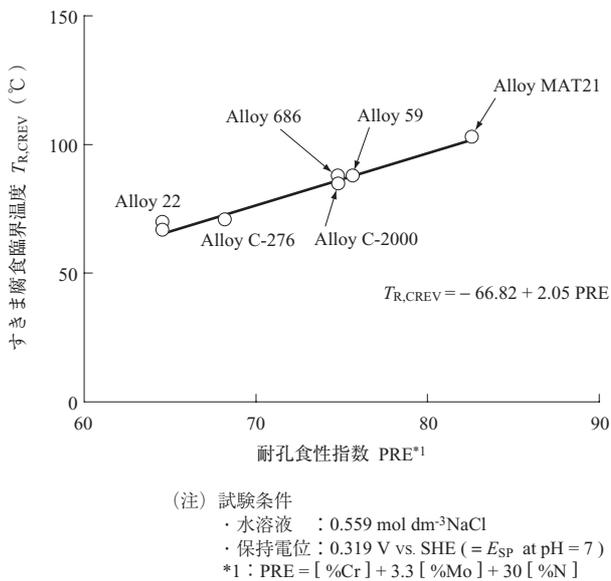
4.2.3 $T_{R,CREV}$ 測定結果

$T_{R,CREV}$ 測定中の電流、温度の時間依存性の一例として、Alloy 22 の測定結果を第 14 図に示す。温度を階段状に低下させる過程で、 75°C までは電流の増加傾向が認められるが、 70°C 以降の電流は低下傾向を示している。したがって、 $T_{R,CREV}$ は 70°C と判定される。

同様に第 1 表に示した各合金の $T_{R,CREV}$ を測定し、これを耐孔食性指数 PRE (Pitting Resistance Equivalent) に対して第 15 図にプロットする。PRE とは、局部腐食の一形態である孔食の発生について定義された指標で、孔食



第 14 図 0.559 mol dm⁻³ NaCl 水溶液中での Alloy 22 すきま試験片の $T_{R,CREV}$ 測定結果
 Fig. 14 Result of $T_{R,CREV}$ measurements for creviced Alloy 22 specimens in 0.559 mol dm⁻³ NaCl solution



第 15 図 Ni-Cr-Mo 合金のすきま腐食臨界温度と耐孔食性指数 PRE との関係
 Fig. 15 Relationship between the critical temperature for crevice corrosion of Ni-Cr-Mo alloys and the pitting resistance equivalent, PRE

の発生臨界条件は PRE と良い相関を示すことが分かっている⁽³⁰⁾。PRE は、合金中の成分濃度によって [%Cr] + 3.3 [%Mo] + n [%N] で表され、n の値は研究者によって異なるが、第 15 図では n = 30⁽³¹⁾ を採用している。

図に示されるように、 $T_{R,CREV}$ は PRE と良い相関を示しており、すきま腐食の場合についても、その臨界条件は PRE で整理できることが分かる。図から、 $T_{R,CREV}$ (°C) と PRE との間に次式の実験式を得る。

$$T_{R,CREV} = -66.82 + 2.05 \text{ PRE} \dots\dots\dots (5)$$

(5) 式を用いれば、ほかの Ni-Cr-Mo 合金についても、その PRE 値からすきま腐食臨界温度を推定することが可能である。

5. すきま腐食評価における今後の課題

以上に述べたように、構造材料選定において重要な判断基準となるすきま腐食に対する可使用条件は、単なる経験則ではなく、適切な実験を行うことによって定量的に評価できる段階にある。唯一残された課題は、それが“いつ発生するのか”、すなわち発生寿命の予測である。第 10 図の可使用条件図では、すきま腐食が永久に発生し得ない条件を知ることができるが、発生可能領域において、いつ発生するかを予測することはできない。さらに、これを予測することができれば、耐用年数に応じて、安価で安全な材料を使用するといった合理的かつ高度な材料選定が可能となる。環境の世紀と呼ばれる 21 世紀においては、すきま腐食発生寿命の予測技術の確立が、重要な検討課題になるものと思われる。

6. 結 言

高耐食性金属である Ni-Cr-Mo 合金のすきま腐食に対する可使用条件を定量評価するために、汎用ステンレス鋼向けに規格化された JIS G 0592 の評価手法の最適化を検討した。さらに、より迅速な評価を可能とする試験装置系を開発した。得られた知見と成果を以下にまとめる。

- (1) 高耐食性の Ni-Cr-Mo 合金のすきま腐食臨界電位を、JIS G 0592 の標準操作で測定すると、正しい結果を得られない場合が多い。
- (2) Ni-Cr-Mo 合金の正しいすきま腐食臨界電位を測定するためには、① 測定中に過不動態溶解を生じさせないこと、② すきま部における最大侵食深さが 65 μm を超えること、を満たす必要がある。
- (3) 上記 ① および ② を満たすように最適化した測定方法で Alloy 22 のすきま腐食臨界電位を測定し、すきま腐食に対する可使用条件を評価した。例えば、90°C、pH = 8 の水溶液環境の場合、Cl⁻ 濃度が 0.204 mol dm⁻³ を超えない条件であれば、すきま腐食を発生することなく、健全に使用できる。
- (4) 温度と Cl⁻ 濃度で整理されるすきま腐食に対する可使用条件図を迅速に評価するために、すきま腐食臨界温度を直接測定できる試験装置および自動制御プログラムを開発した。

(5) 海水相当の塩化物水溶液環境における各種 Ni-Cr-Mo 合金のすきま腐食臨界温度と、その合金成分濃度から計算される耐孔食性指数 PRE との関係を示す実験式を得た。これによって、すべての Ni-Cr-Mo 合金のすきま腐食臨界温度の推定を可能とした。

— 謝 辞 —

本研究の一部は、経済産業省エネルギー総合工学研究所による 2002 年度革新的実用原子力技術開発提案公募研究「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」の一環として実施されたものである。実験の実施に当たっては、石川島検査計測株式会社研究開発事業部基盤技術部の瀬瀬和己氏と木下 弘氏に、また、すきま腐食臨界温度測定のプロダクト開発においては、株式会社シュリンクスの鈴木智康氏にご協力をいただきました。ここに記し、深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 塩原国雄, 森岡 進: 日本金属学会誌 第 36 卷 1972 年 p. 410
- (2) 深谷祐一, 明石正恒, 佐々木英次, 辻川茂男: 材料と環境 第 56 卷 第 9 号 2007 年 9 月 pp. 406 - 413
- (3) G. M. Gordon: CORROSION Vol. 58 No. 10 (2002.10) pp. 811 - 825
- (4) 核燃料サイクル開発機構: わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第 2 次取りまとめ JNC TN1400 99-022 1999 年 11 月
- (5) 腐食防食協会編: 材料環境学入門 丸善 1993 年
- (6) 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術 第 29 卷 1980 年 pp. 37 - 40
- (7) 辻川茂男, 張 恒, 久松敬弘: 防食技術 第 32 卷 1983 年 pp. 149 - 156
- (8) 日本規格協会: ステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位測定方法 2002 年 5 月 p. 6
- (9) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions Pergamon Press (1966) p. 80
- (10) A. W. Szmodis, K. L. Anderson, J. C. Farmer, T. Lian and C. A. Ohme: CORROSION/2003 NACE

- International (2003) Paper No. 03692
- (11) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney and R. L. Nuttall: The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties Journal of Physical and Chemical Reference Data Vol. 11 Suppl. 2 (1982)
- (12) W. M. Latimer: Oxidation Potential Prentice-Hall New York (1952)
- (13) J. W. Cobble, R. C. Murray, Jr., P. J. Turner and K. Chen: High-Temperature Thermodynamic Data for Species in Aqueous Solution EPRI (1982) pp. 4 - 10, p. 16
- (14) Landolt-Bornstein: Zahlenwerte und Funktionen Sechste Auflage II Band 4 Teil Springer-Verlag (1961)
- (15) M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Davies, Jr., D. J. Fulrip, R. A. McDonald and A. N. Syverud: JANAF Thermochemical Table Journal of Physical and Chemical Reference Data Vol. 14 Suppl. 1 (1985)
- (16) 日本化学会編: 化学便覧 基礎編 II 丸善 1958 年 p. 675
- (17) C. M. Criss and J. W. Cobble: Journal of the American Chemical Society Vol. 86 (1964) p. 5385
- (18) C. M. Criss and J. W. Cobble: Journal of the American Chemical Society Vol. 86 (1964) p. 5390
- (19) 腐食防食協会編: 金属の腐食・防食 Q&A 電気化学入門編 丸善 2002 年 p. 342
- (20) 辻川茂男: 第 103 回腐食防食シンポジウム資料 腐食防食協会 1995 年 p. 1
- (21) 兒島洋一: 第 115 回腐食防食シンポジウム資料 腐食防食協会 1997 年 p. 56
- (22) 辻川茂男, 張 恒, 久松敬弘: 防食技術 第 32 卷 1983 年 pp. 97 - 103
- (23) 辻川茂男, 広瀬幸雄, 岡山 伸, 久松敬弘: 防食技術 第 32 卷 1983 年 p. 707
- (24) 亀田治邦, 米田 聡, 兒島洋一, 辻川茂男: 第 42 回腐食防食討論会予稿集 腐食防食協会 1995 年 p. 87

- (25) 壺岐史章, 辻川茂男: 鉄と鋼 第 72 卷 1986 年 p. 292
- (26) M. Akashi, G. Nakayama and T. Fukuda : CORROSION/98 NACE International (1998) Paper No. 158
- (27) T. Fukuda and M. Akashi : Proc. Topical Mtg. on Nuclear Waste Packaging -FOCUS' 91 ANS (1992) pp. 201-206
- (28) 塩原国男, 川口明広: 第 48 回腐食防食シンポジウム資料 腐食防食協会 1983 年 p. 44
- (29) 福田敬則, 明石正恒: 腐食防食 '91 講演予稿集 腐食防食協会 1991 年 p. 141
- (30) 腐食防食協会編: 腐食防食ハンドブック CD-ROM 版 第二版 丸善 2005 年
- (31) ステンレス協会編: ステンレス鋼便覧 第 3 版 日刊工業新聞社 1995 年 p. 328