

技術資料



Technical Paper

10 年間の海洋環境下でのステンレス鋼の耐食性

植益 広^{*1}, 竹中雅志^{*1}, 清水哲也^{*1}, 山路 徹^{*2}, 審良善和^{*3}

Corrosion Resistance of Stainless Steels under Marine Environments for 10 years

Hiroshi Uemasu, Masashi Takenaka, Tetsuya Shimizu, Toru Yamaji, and Yoshikazu Akira

Synopsis

Corrosion tests of 10 kinds of stainless steels were conducted for 10 years under two conditions of marine environments, which are atmospheric corrosion and intermittent seawater immersion.

Rating numbers in 10 year test were almost same as those in 5 year test. Maximum pit depths in 10 year test were larger than those in 5 year test, especially in the case of steels with low PRE (Cr+3.3Mo+16N; mass%) value in atmospheric corrosion. It was confirmed that the progress of corrosion mainly depended on the pit growth.

PRE value is correlated with both rating number and maximum pit depth. With higher PRE values, rating numbers were getting higher and maximum pit depths were getting lower. The steels of which PRE value was more than 37 showed excellent corrosion resistance under marine environment.

1. はじめに

ステンレス鋼は、適当な酸化環境下に曝されると、表面に化学的安定性の高い不動態皮膜を形成し、鋼自体の腐食を抑制することが可能のため、種々の腐食環境下で使用されている。建造物などに用いられる鋼の防食手段としては、塗装や電気防食法なども適用されているが、ステンレス鋼は上記のように自己不動態化能を有することが特長で、塗装のように剥離や劣化の懸念がなく、また電気防食法のように適用できる範囲が限定されないため、簡便に信頼性の高い建造物を得ることができる。一方で、ステンレス鋼の耐食性は主として化学成分に依存することから、使用される腐食環境によって適切な鋼種を選定することが、経済性的見地からも重要となる。

一般に海洋環境は比較的厳しい腐食環境として認識されており、経験的に SUS304, SUS316 などの汎用鋼では耐食性が必ずしも十分ではなく、特に意匠性が求められる場合、適用は容易ではない。

そのため、耐食性改善元素である Cr, Mo, N などを多く含有し、耐食性を高めた鋼種が開発され、実用化が進め

られているものの、長期にわたる海洋環境中での腐食挙動についての蓄積は必ずしも多くない。

そこで、今回、高耐食鋼を含めた各種ステンレス鋼の海洋環境下での使用指針の一助とすべく、1996 年 12 月より 10 年間の耐食性評価試験を実施した。

今回の試験では、海洋地域での実使用環境に合わせ、単純に海塩粒子が飛来する大気暴露環境下だけでなく、干満などにより海水への浸漬と乾燥を繰返し受ける環境下での評価も行った。

前報¹⁾では、試験の概要ならびに 5 年間の海洋環境下でのステンレス鋼の耐食性について報告した。今回、10 年間の試験が完了したので、その結果について報告する。

2. 試験方法

2.1 供試材

試験に供した 10 種のステンレス鋼の化学成分を Table 1 に示す。表中には実験的に求められた耐孔食性の指標である PRE (Pitting Resistance Equivalent) の値も付記している。今回は、代表的な式の一つである $Cr+3.3Mo+16N$

2008 年 4 月 24 日受付

* 1 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 元 独立行政法人 港湾空港技術研究所 材料研究室 (Materials Div., Port and Airport Research Institute)

* 3 独立行政法人 港湾空港技術研究所 構造・材料研究チーム, 工博 (Dr. Eng., Structural Mechanics and Materials Group, Port and Airport Research Institute)

Table 1. Chemical compositions (mass%) and PRE(Cr+3.3Mo+16N) of experimental steels.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N	PRE
SUS304L	0.018	0.65	1.14	0.030	0.001	0.29	10.01	18.43	0.27	0.02	19.6
SUS316L	0.021	0.50	0.86	0.029	<0.001	0.24	12.12	17.65	2.08	0.02	24.8
SUS304N2	0.030	0.76	0.83	0.025	0.002	0.13	8.11	19.19	0.12	0.27	23.9
SUSXM7	0.009	0.20	0.82	0.029	0.001	3.28	9.60	17.81	0.18	0.01	18.6
SUS329J4L	0.012	0.75	1.14	0.020	0.001	0.09	7.09	25.02	3.31	0.18	38.8
GSUS317J4L	0.019	0.27	1.47	0.021	<0.001	0.25	24.54	19.01	6.98	0.16	44.6
N-1	0.009	0.20	1.49	0.021	0.002	<0.01	8.98	22.01	<0.01	0.24	25.8
N-2	0.010	0.21	1.48	0.022	0.003	<0.01	8.98	21.96	<0.01	0.29	26.6
N-3	0.009	0.19	1.47	0.023	0.002	<0.01	9.02	22.04	<0.01	0.35	27.7
DSN9	0.021	0.19	5.93	0.021	0.003	0.01	10.03	23.14	1.97	0.51	37.8

(mass%)を用いた。

評価材は、前報で紹介したとおり、SUS304L、SUS316L、SUS329J4LなどのJIS規格鋼の他、オーステナイト系スーパーステンレス鋼の1種であるGSUS317J4L(原子力規格)²⁾、ならびに、窒素を積極的に添加したN-1～N-3、DSN9(大同特殊鋼(株)開発鋼)³⁾である。

これらの溶体化処理材から、幅50 mm×長100 mm×厚2～4 mmの形状を切り出し、表面をJIS # 240で仕上げて試験片とし、アセトン脱脂を行った後、試験に供した。

なお、試験片はSUS316製のパネルにSUS316製ボルトを用いて固定した。この際、デルリン製ワッシャを使用し、パネル、ボルトとの電食を防止した。

2. 2 試験環境および評価方法

試験環境はFig.1に示す2条件で行った。

- (1) 直接暴露試験：JIS Z 2381に準拠した直接暴露試験であり、今回は護岸から約10 m離れた場所で、海側に面する南方向30°の角度に試験片を設置した。
- (2) 間欠浸漬試験：試験片を海水ピット内に水平に設置し、一定間隔で海水浸漬、乾燥を行った。上記の直接暴露試験では、試験片が直射日光を受けるのに対し、本試験はピット内に試験片を設置するため、直射日光を受けるこ

とはほとんどない。また、ピットには今回の試験材を含め、多くの試験体が混在する環境となっている。

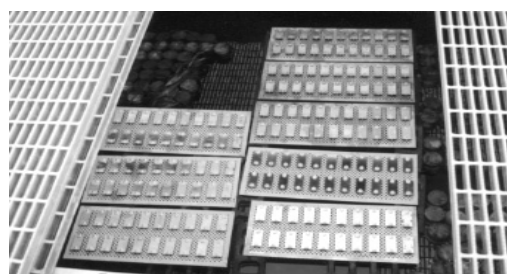
設置場所は、すべて神奈川県横須賀市長瀬にある港湾空港技術研究所の久里浜湾に面する護岸沿いで、試験期間の10年の間に、途中適宜、外観観察を行うほか、1、2、5年経過時点で各鋼種2試験片ずつサンプリングし、発錆程度の詳細な評価を実施した。

なお、5年間の試験までは、一定間隔ごとに海水を噴霧する間欠海水噴霧環境下での試験も実施していたが、試験開始5年10か月目となる2002年10月に、設置場所付近に台風21号が上陸し、間欠海水噴霧試験片が試験台ごと損傷を受けたため試験を中止した。

今回の評価は、5年材の時と同様、ステンレス協会から提案されている、表面さび発生程度評価のための標準写真(SA RN)を元に、今回の発錆形態に則して、若干修正を加えた0～10段階の発錆ランク(Rating Number; RN)、ならびに、食孔深さにより行った。食孔深さは、目視にて大きいと判断される食孔を数ヶ所選択し、それらについて光学顕微鏡を用いた焦点深度法により測定した。



**atmospheric
exposure**



**intermittent
seawater immersion**

Fig.1. Corrosion test condition.

3. 結 果

3. 1 10年試験材の外観および発錆ランク

Fig.2, Fig.3 に, PRE - 発錆ランク図上に位置付けた, 直接暴露試験と間欠浸漬試験の試験片の代表例を示す.

直接暴露試験では, 腐食の程度により2種に大別される. 一つは PRE が比較的低く発錆ランクが4以下の値を示す7鋼種で, 全体に赤さびの生成が認められ, 目視でも確認できるほどの孔食が発生している. これらの鋼種の間でも PRE が高くなるほど赤さびや孔食の生成は若干軽微となる. もう一つは, PRE 値の高い DSN9,

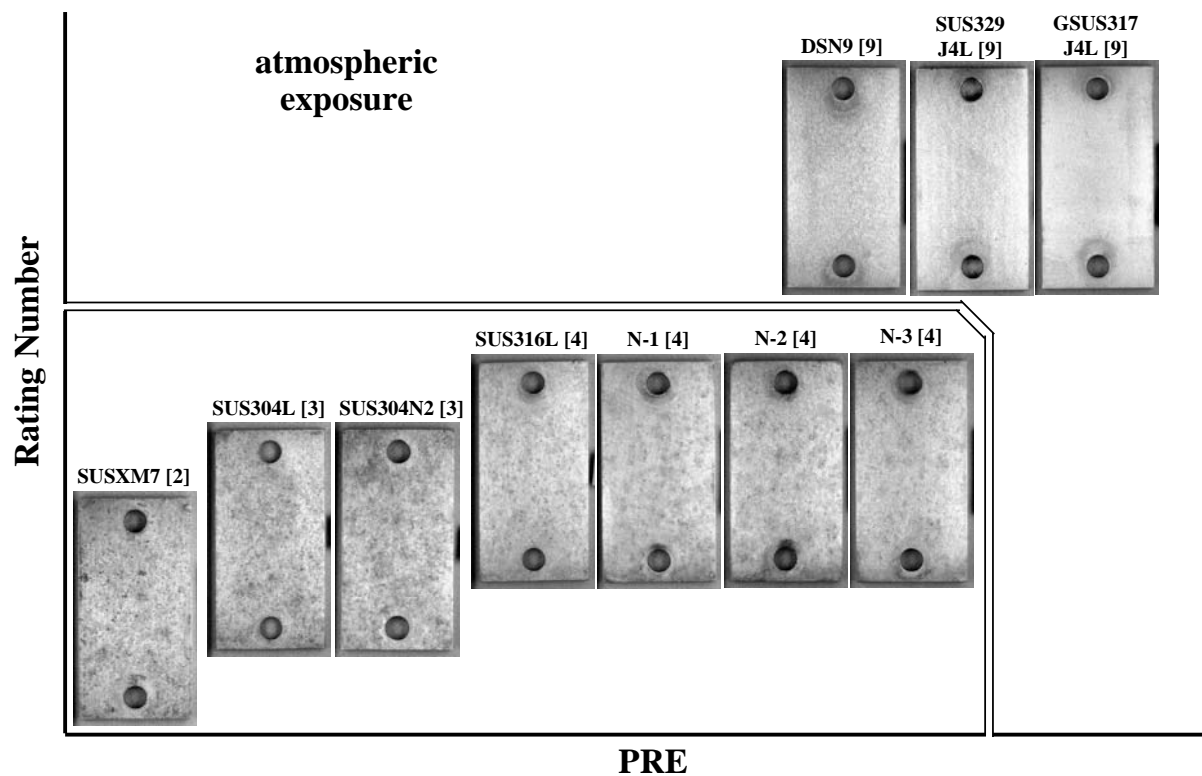


Fig.2. Test coupons in atmospheric exposure test after 10 years.

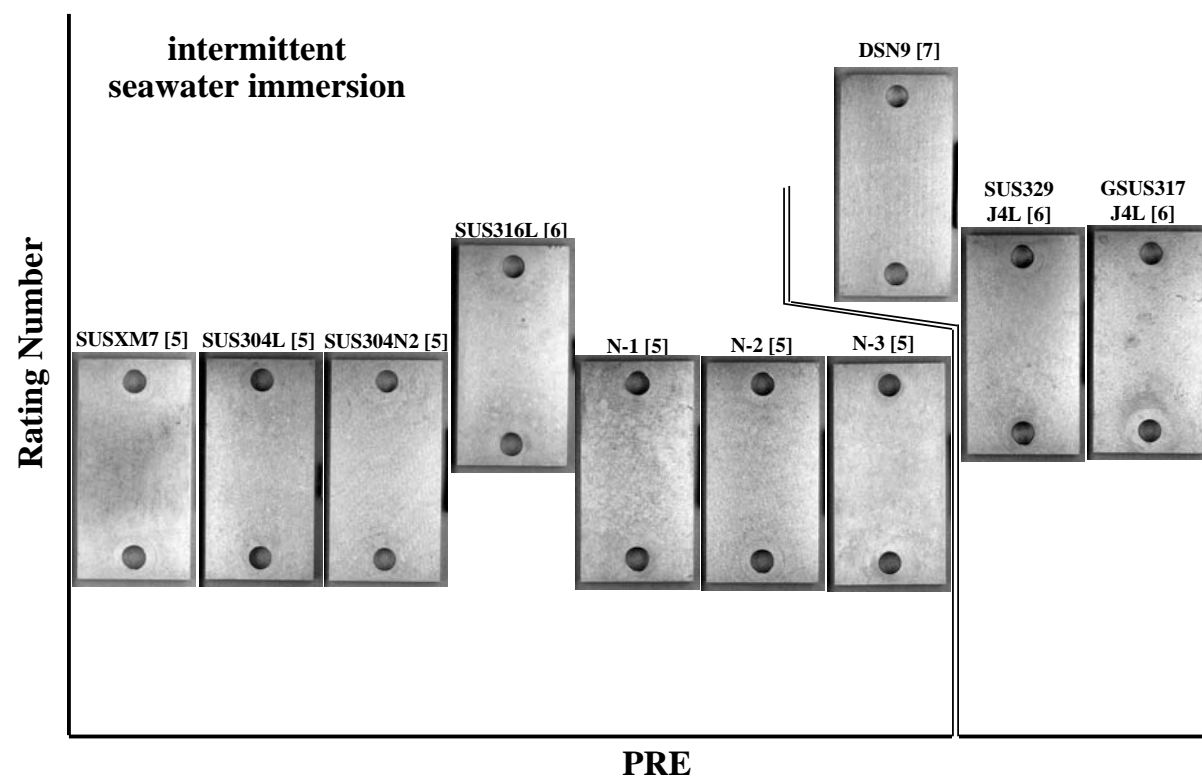


Fig.3. Test coupons in intermittent seawater immersion test after 10 years.

SUS329J4L, GSUS317J4L の3種で、部分的にしみ状のさびが認められる以外は、ほぼ試験開始時の状態を維持している。

間欠浸漬試験は、直接暴露試験に比べ赤さびの発生は抑制されており、食孔の成長も直接暴露試験ほど顕著ではない。また鋼種間での発錆の程度の差も直接暴露試験に比べ小さかった。これは、5年材の結果報告の際にも言及したように、間欠浸漬試験だけが一定時間完全に海水中に浸漬し、赤さびなどが流される効果が大きかったこと、ならびに比較的狭い海水ピット内に、今回の試験体を含め多くの供試体が混在しており、もらいさびが生成しやすい環境にあったことなどが原因と考えられる。

Fig.4には、すべての試験片の発錆ランクをPREで整理した結果を示す。直接暴露試験における発錆の程度はPREとよい相関が認められ、DSN9, SUS329J4L, GSUS317J4Lの3鋼種にあたる、PREの値が37を超える鋼種が高いRNを示した。なお、図中には5年間の試験結果を点線で示しているが、RNは5年間、10年間ではほとんど変化は認められない。間欠浸漬試験は、5年試験材の結果と同様、鋼種間の発錆程度の差は小さい。

3. 2 10年試験材の食孔深さ

Fig.5に直接暴露試験と、間欠浸漬試験それぞれの試験片の最大食孔深さとPREとの関係を示す。

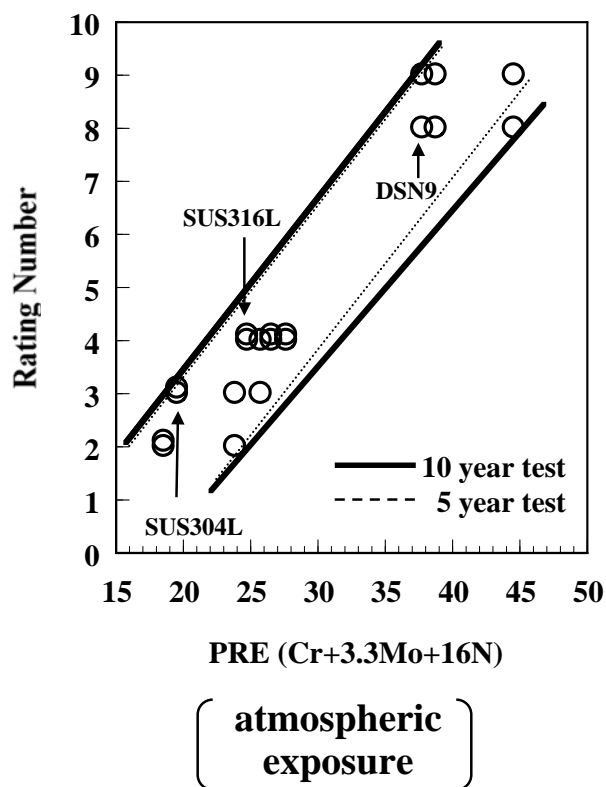


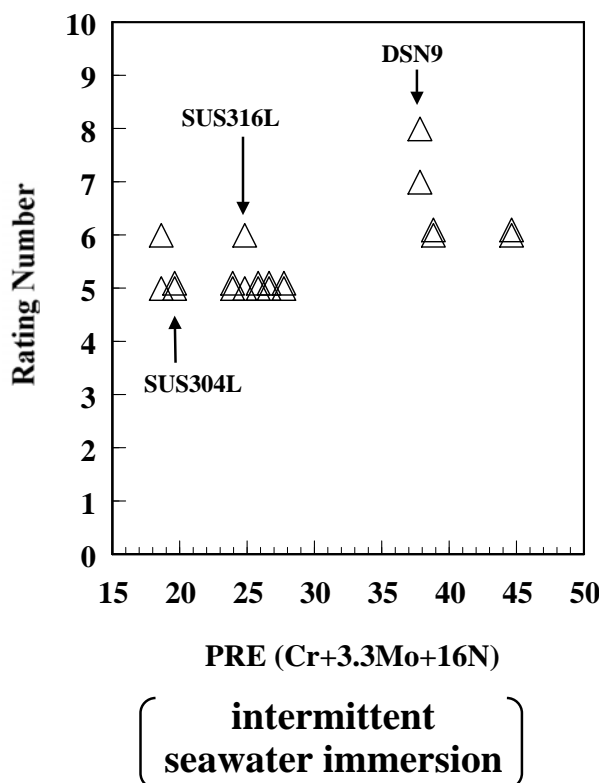
Fig.4. Relation between PRE and rating number.

図中に点線で示した5年試験材の結果と比較し、直接暴露試験ではPREが低い鋼種で孔食深さが大きくなっており、SUS304Lで150 μm 程度、SUS316Lで70 μm 程度となる。PREの値が大きい鋼種ほど孔食深さの成長は遅くなり、PREが37を超える鋼種では、孔食の成長はほとんど認められない。間欠浸漬試験では、PREの大小に関らず5年試験材に比較し、孔食深さの成長は認められない。

Fig.6には、RNと最大食孔深さとの関係を示す。直接暴露試験ではRNが低い場合に最大孔食深さのばらつきが大きくなる傾向にあるものの、全体的にはRNが大きくなるほど最大食孔深さは小さくなる。間欠浸漬試験では、直接暴露試験同様全体としてはRNが大きいほど最大孔食深さが小さくなるものの、その相関は弱い。

3. 3 発錆ランクおよび食孔深さの経時変化

SUS304L, SUS316L, DSN9, SUS329J4L, GSUS317J4Lの6鋼種について、10年間の発錆ランクの経時変化を抽出した。Fig.7にその結果を示す。発錆ランクは、間欠浸漬試験におけるSUS329J4L, GSUS317J4Lの2鋼種を除き、基本的には試験初期の段階でほぼ一定となり、以後のRNの低下はほとんど認められない。SUS329J4L, GSUS317J4Lの2鋼種の10年試験材でRNがやや低下し



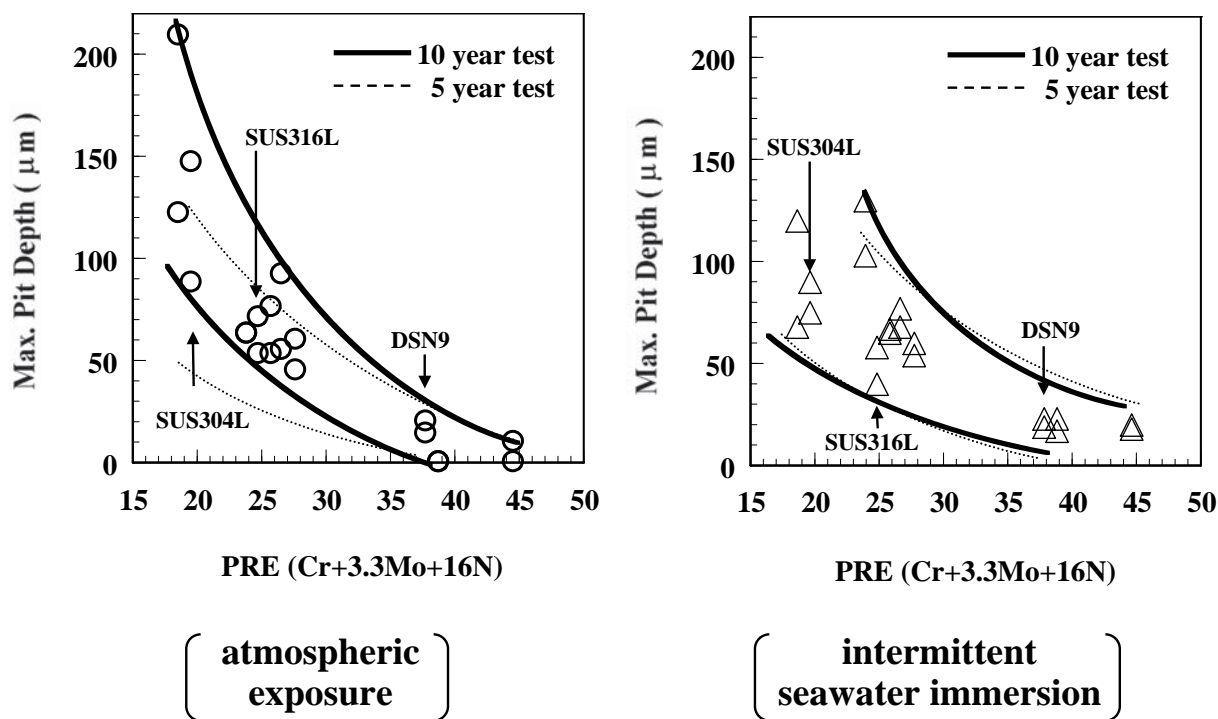


Fig.5. Relation between PRE and maximum pit depth.

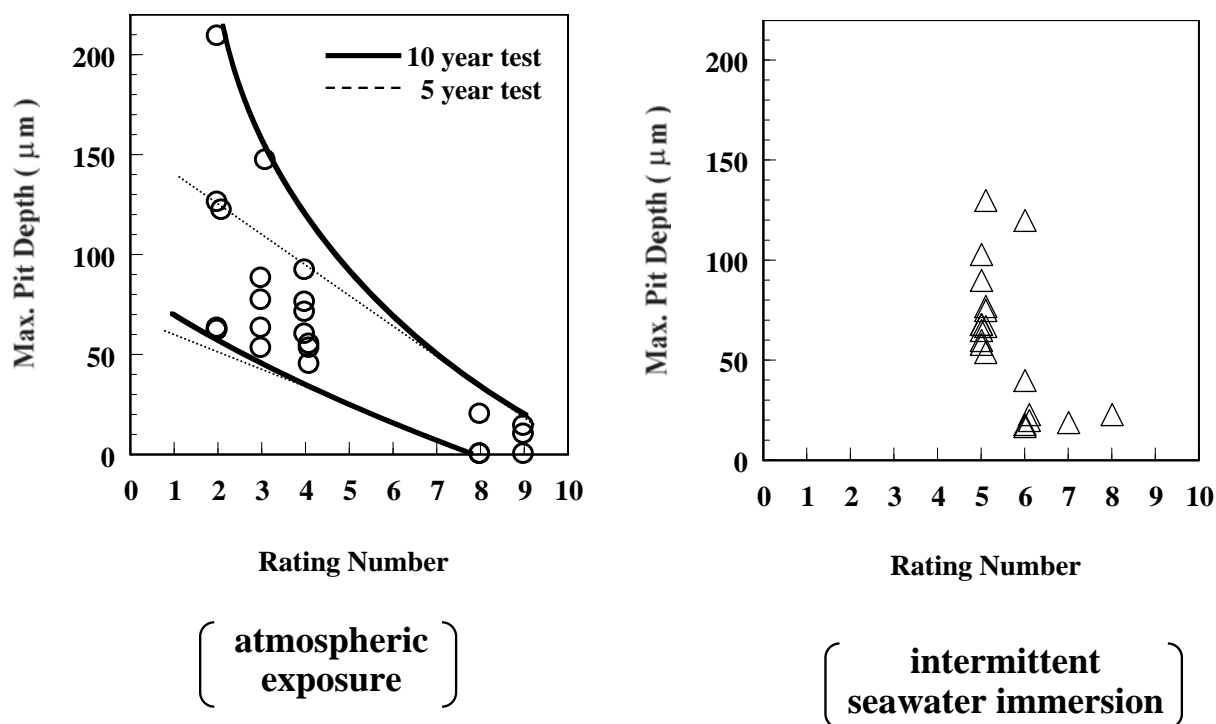
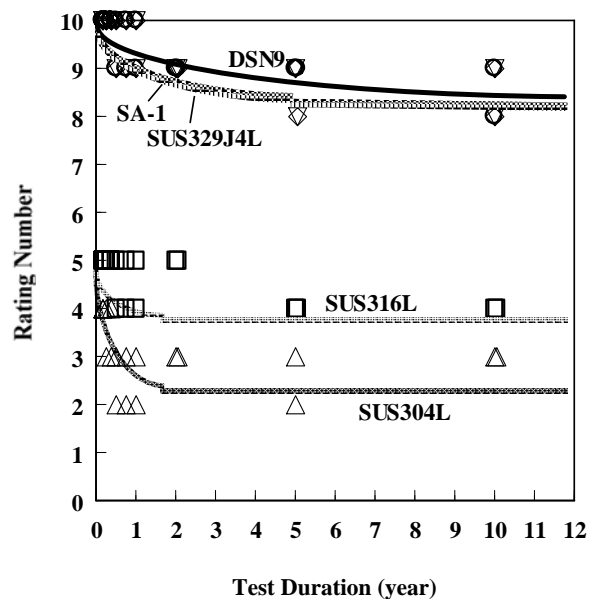


Fig.6. Relation between rating number and maximum pit depth.

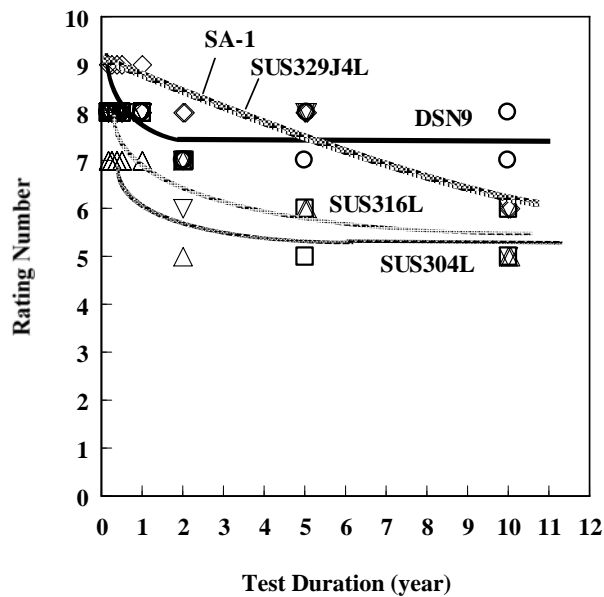
たのは、もらいさびなどの影響を受けたものであり、これら2鋼種自体の耐食性に依存するものではないと考える。この結果は5年材の報告の際にも言及したように、ステンレス協会が行った実海域におけるステンレス鋼の3年間の耐さび性評価でも、無塗装ステンレス鋼のレイ

ティングナンバーは試験初期に変化が認められただけで、それ以降は変化しないという結果と一致する⁴⁾。

Fig.8には、上記6鋼種の最大孔食深さの経時変化を示す。いずれの環境でも時間の経過とともに食孔深さは大きくなる傾向にあり、腐食の進行は食孔の成長が主と判

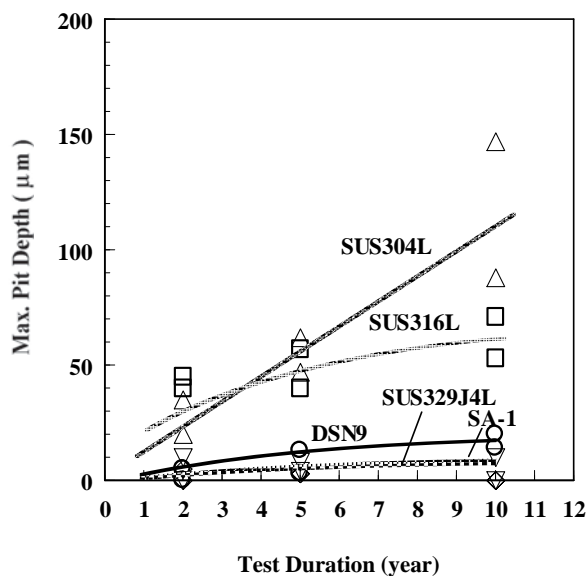


atmospheric exposure

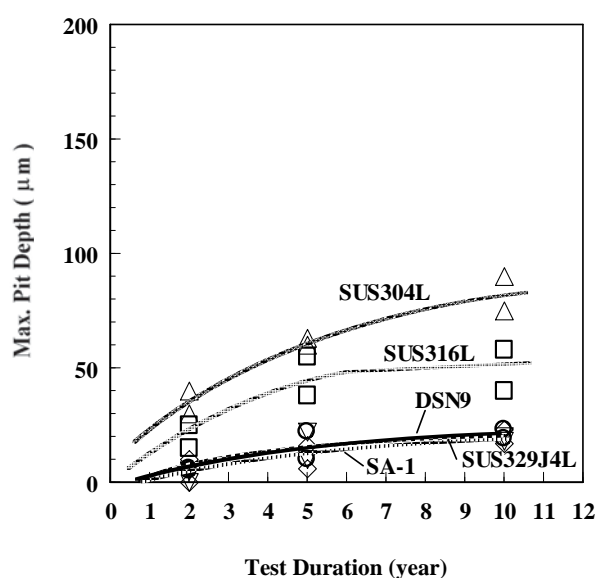


intermittent seawater immersion

Fig.7. Time dependence of rating number.



atmospheric exposure



intermittent seawater immersion

Fig.8. Time dependence of maximum pit depth.

断できる。すなわち、試験初期に外観上の発錆の程度はほぼ決定し、時間経過と共に初期の段階で生成した食孔が成長する形でステンレス鋼の腐食は進行すると思われる。ただし、今回のように非常に厳しい環境下での10年間暴露されても、最も深い食孔で0.15 mm程度であり、侵食深さとしては比較的小さい。

4. まとめ

各種ステンレス鋼について、直接暴露および間欠浸漬の海洋環境下で10年間の耐食性評価試験を行い、以下の結果を得た。

(1) 発錆ランクは、直接暴露、間欠浸漬のいずれの環境

でも、5年材との差はほとんどなく、意匠性を判断する外観については使用初期の段階でほぼ決定する。

(2) 最大食孔深さは、5年材と比較し、特に直接暴露環境下での低PRE材で大きくなっており、海洋環境中でのステンレス鋼の腐食の進行は、主として食孔の成長によるものであることを確認した。10年間の試験での最大食孔深さは、SUS316Lで0.07 mm程度、SUS304Lでも0.15 mm程度であった。

(3) 試験環境によらず、発錆ランク、最大食孔深さともPRE (Cr+3.3Mo+16N) で良く整理でき、この数値が37を超える鋼種では、発錆がほとんど認められず、また食孔深さも小さく、海洋環境下で良好な耐食性、意匠性を有する。

(文 献)

- 1) 植益広，竹中雅志，清水哲也，阿部正美，平崎敏史，濱田秀則：電気製鋼，75（2004），133.
- 2) 清水哲也：配管・装置・プラント技術，38（1998），1，15.
- 3) 古賀猛，清水哲也，野田俊治：電気製鋼，73（2002），127.
- 4) ステンレス協会技術委員会腐食専門委員会：ステンレス鋼の実海域ばくろ試験結果報告書，（1989）.