
ステンレス薄肉鋼管の循環温流水に対する耐食性

On the Corrosion Behaviour of Stainless Steel Tubes in Circulating Hot Water

増尾 誠(Makoto Masuo) 小野 寛(Yutaka Ono) 大橋 延夫(Nobuo Ohashi)

要旨：

SUS430, SUS304, R430LT および R434LT ステンレス薄肉管を用いて, 30~100ppm Cl⁻を含む 80℃の循環温流水中で最大 40 週間までの腐食試験を行い, 所定の腐食試験終了後の孔食状況と試験期間中の腐食電位の変化について検討した。清浄な表面の管は 100ppm Cl⁻を含む水道水に対しても十分な耐食性を示したが, スケール残りのあるような悪い面の管は, 30ppm Cl⁻を含む水道水によっても孔食を生じた。電位の経時変化の解析からは, 30ppm Cl⁻を含む水道水による孔食は 40 週間の試験期間の初期に生じたもので, それ以後は活動を停止している。60ppm 以上の Cl⁻を含む水道水では, 40 週間を通じて活動していたとみられる孔食が存在した。

Synopsis：

Corrosion tests of SUS430, SUS304, R430LT and R434LT stainless steel tubes have been carried out using circulating water containing about 30-100ppm Cl⁻ at 80℃ for max. 40 weeks. The tests have been performed not only on the observation of pitting corrosion, but also on the change in the corrosion potential of specimens during corrosion test periods. Clean surface tubes have a good corrosion resistance even in the water containing 100ppm Cl⁻, but in abnormally dirty surface tubes such as those poorly descaled, pitting corrosion takes place in the water containing only 30ppm Cl⁻. According to the analysis of corrosion potential-time curves, it is estimated that corrosion pits in the water containing 30ppm Cl⁻ nucleated and grew early in the test period and became inactive thereafter. On the other hand, some corrosion pits in the water containing more than 60ppm Cl⁻ still remained active through 40 test weeks.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

ステンレス薄肉鋼管の循環温流水に対する耐食性

On the Corrosion Behaviour of Stainless Steel Tubes in
Circulating Hot Water

増 尾 誠*

Makoto Masuo

小 野 寛*

Yutaka Ono

大 橋 延 夫**

Nobuo Ohashi

Synopsis:

Corrosion tests of SUS430, SUS304, R430LT and R434LT stainless steel tubes have been carried out using circulating water containing about 30~100ppm Cl^- at 80°C for max. 40 weeks. The tests have been performed not only on the observation of pitting corrosion, but also on the change in the corrosion potential of specimens during corrosion test periods. Clean surface tubes have a good corrosion resistance even in the water containing 100ppm Cl^- , but in abnormally dirty surface tubes such as those poorly descaled, pitting corrosion takes place in the water containing only 30ppm Cl^- . According to the analysis of corrosion potential-time curves, it is estimated that corrosion pits in the water containing 30ppm Cl^- nucleated and grew early in the test period and became inactive thereafter. On the other hand, some corrosion pits in the water containing more than 60ppm Cl^- still remained active through 40 test weeks.

1. ま え が き

昭和47年に当社が開発した極低炭素 Ti 添加17%Cr 鋼の RIVER LITE 430LT 鋼(以下R430LT) および同 Mo 入りの RIVER LITE 434LT 鋼(以下R434LT) は、17Cr 鋼(SUS430)あるいは 17Cr-Mo 鋼 (SUS434) の基本組成のものを Elo-Vac 炉あるいは ASEA-SKF 炉により鋼中の炭素を 0.030%以下に低下させ、さらに Ti を添加して残りの C および N を固定することにより耐食性と機械的性質の改善をはかったものである。さてフェ

ライト系ステンレス鋼のパイプとしての利用については、従来規格材の SUS430 鋼などの場合、化粧管としては造られているが配管用材料としてはほとんど造られていない。これは SUS430 鋼に比べ Ni を含まないだけ耐食性が劣ることもあるが、溶接部の機械的性質とくに靱性の劣化および粒界腐食による耐食性の劣化が、これらの適用を妨げる決定的要因となっている。一方、Cr 系ステンレス鋼の溶接部の機械的性質および耐食性は Ti の添加により改善されることが知られており、たとえば Allegheny Ludlum 社の 17Cr-Ti 鋼¹⁾は、溶接部の品質の向上と応力腐食割れ (SCC) を生

* 技術研究所特殊鋼研究室主任研究員

** 技術研究所特殊鋼研究室室長・工博

じないことから、304 鋼に代って温水器や温水配管材料として使用されてきた。当社における開発は、このような Ti 添加クロム系ステンレス鋼の特性を活かし、さらに一歩進めて極低炭素にして Ti を添加することにより、機械的性質、加工性および耐食性を一段と向上させ、配管用のみならず加工性のきびしい用途にも十分使用し得る鋼を製造可能にしたことにある。

さて、この種のクロム系ステンレス鋼の耐食性は、基本的には 17Cr 鋼あるいは 17Cr-1Mo 鋼と変わらないと考えられるから、海水などの苛酷な腐食環境には耐え得ない。しかし西独 Viessmann 社における 17Cr-Ti 鋼製温水ボイラーの実績からみて、水道水などの mild な腐食環境では十分耐えうるものと考えられる。とくにオーステナイト組織の 304 鋼と異なりフェライト組織であるために SCC を生じにくいということは、温水用途への適用に際して大きな利点である。しかし、これらのクロム系ステンレス鋼の弱腐食環境における耐食性については公表されているデータも比較的少なく、それほど明らかになっていないとはいえない。筆者らは R430LT および R434LT ステンレス鋼の開発にあたり、これらの鋼の温水配管としての耐久性を検討するため、実際の使用環境に近い循環温流水による薄肉管の腐食試験を行ってきた。流水試験は規格鋼の SUS430 および SUS304 鋼管を含め最長 40 週間まで行い、所定期間の通水試験後の管の状況についての評価のみならず、通水期間中の腐食の経時変化に関する情報を得る目的で電位の経時変化を測定し、これから推定される孔食活動時期などの因子を含め、耐食性について全般的に検討した。

2. 実験方法

供試材は TIG 溶接で製造された SUS430, SUS304, R430LT および R434LT ステンレス薄肉管で、外径は 15.88mm, 肉厚はそれぞれ 0.8mm および 1.2mm の焼鈍酸洗仕上品である。化学成分を Table 1 に示す。試験は直管のままのもの以外に曲げおよび溶接加工処理したものについても行った。曲げ加工は半径 50mm のハンドベンダーを用いて行った。また溶接のままの管の耐食性を調べるための溶接部は、管の母材部に TIG で溶け込みを造ったものを用いた。管の長さは直管と曲管が 200mm, 溶接管が 100mm である。これらの供試管を互いに金属接触しないようにシリコンゴムホースで接続して 3~5 m 長さのループを作り、温水タンクとポンプを接続して管の内部に温水を循環させた。なお一つのループの中には異なった鋼種の管も直列につないだ。ループの外観を Photo. 1 に示す。タンク容量は約 100 l で大気開放である。溶液は水道水をベースとして用い、水道水のみとこれに NaCl によりそれぞれ 30ppm

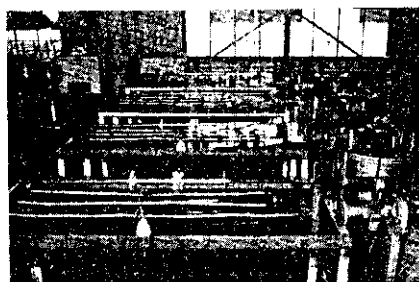


Photo. 1 Appearance of test loops

Table 1 Chemical composition of specimens

(%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	N	Al
SUS430 (0.8)	0.07	0.65	0.51	0.021	0.004	0.02	0.26	16.02	0.01	—	0.0220	0.003
R430LT (0.8)	0.013	0.44	0.47	0.024	0.009	0.01	0.12	16.41	0.00	0.52	0.0075	0.004
〃 (1.2)	0.010	0.43	0.66	0.020	0.008	0.02	0.11	16.93	0.00	0.26	0.0150	0.003
R434LT (0.8)	0.011	0.41	0.49	0.031	0.009	0.02	0.12	16.28	0.99	0.52	0.0083	0.003
〃 (1.2)	0.009	0.43	0.49	0.031	0.007	0.02	0.12	16.32	1.00	0.51	0.0081	0.003
SUS304 (0.8)	0.07	0.66	1.23	0.025	0.004	0.07	8.93	18.79	0.10	—	0.0220	<0.001

Table 2 Water quality (June, 1973~May, 1974)

	Mean	Range
pH	6.9	6.7 ~ 7.4
M-alkalinity (ppm)	39.8	22 ~ 59
Cl ⁻ (ppm)	27	20 ~ 34
Hardness (ppm)	92	79 ~ 104
Calcium hardness (ppm)	59	50 ~ 70
Total dissolved solids (ppm)	189	158 ~ 238
SO ₄ ²⁻ (ppm)	57	36 ~ 89
Specific conductance (μS)	261	203 ~ 310

および 70ppm の Cl⁻ を加えた 3 種類を用いた。試験に供した水道水の水質を Table 2 に示す。水道水中にはもともと Cl⁻ として 30ppm 程度含まれているから、水道水 + 30ppm Cl⁻ の全 Cl⁻ 濃度は約 60ppm に、また水道水 + 70ppm Cl⁻ では約 100ppm Cl⁻ 濃度に相当する。液温は 80°C で一定とし、流速は 2m/sec と 0.5m/sec の 2 種類を用いた。液の循環は昼間 8 h 連続通水、夜間 16 h 休止の周期で最長 40 週間まで行った。ループの入口と出口の端には凸形のガラス管を挿入し、夜間の停止時にも水が管内に充満しているようにした。液の交換は 1 週間に 1 回週始めに行った。

試験後に管を 2 分割して管内面の腐食生成物をワイヤブラシでこすって除去したあと、見出された食孔を顕微鏡で観察しその深さを測定した。自然電位の測定にあたってはループに T 型のガラス管を挿入し、循環水をガラスコック（閉）すり合せ部を通して寒天ブリッジと接続した。各試験管の外側には電位測定用端子をあらかじめつけておいた。電位は飽和カロメル基準 (vs. SCE) で示した。

3. 実験結果と考察

3-1 孔食発生状況

40 週間までの試験を行ったあとの管の内面の腐食状況を Table 3 と Photo. 2 に示す。SUS304

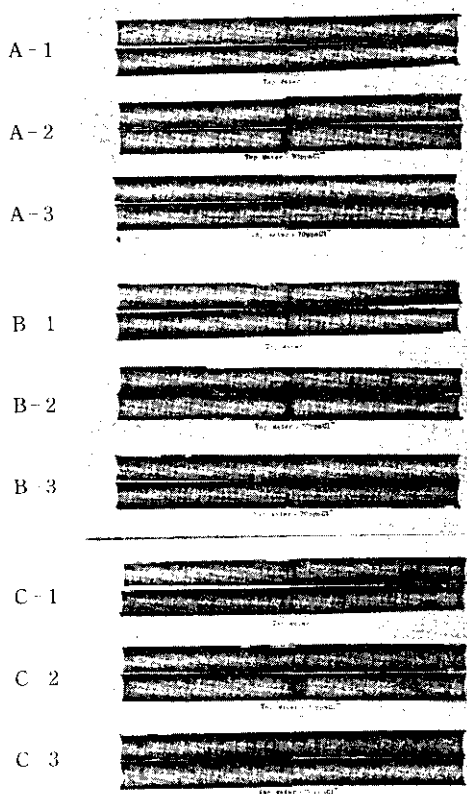


Photo. 2 Typical appearances of clean stainless steel tubes after 40 weeks test (A : R430LT, B : R434LT, C : SUS304, 1 : Tap water, 2 : Tap water + 30ppm Cl⁻, 3 : Tap water + 70ppm Cl⁻)

Table 3 Results* of corrosion tests for stainless steel tubes with fully descaled surface in circulating water at 80°C

Specimen**	Test period (week)	Tap water				Tap water +30ppm Cl ⁻				Tap water +70ppm Cl ⁻			
		7	15	25	40	7	15	25	40	7	15	25	40
SUS430, S, 0.8 t	S, 0.8 t	○	○		○	○	○		○	×	○		○
	B, 0.8 t	○	○		○	○	○		○	×	○		△
	W, 0.8 t		○		×		○		×		○		○
R430LT, S, 0.8 t	S, 0.8 t	○	○		○	○	△		○	△	○		△
	S, 1.2 t			○				○				○	
	B, 0.8 t	○	○		○	○	△		×	△	△		×
	W, 0.8 t		○		△		○		○		○		○
R434LT, S, 0.8 t	S, 0.8 t	○	○		○	○	○		○	○	○		○
	B, 0.8 t	○	○		○	○	○		○	△	○		○
	W, 0.8 t		○		○	○	○		○		○		○
SUS304, S, 0.8 t	S, 0.8 t	○	○		○	○	○		○	○	○		○
	B, 0.8 t		○		○	○	○		○	○	○		○
	W, 0.8 t		○		○	○	○		○	○	○		○

* The symbols of corrosion grade are, (no pitting) ○ < △ < × (a few pittings)

** S : Straight tube, B : Bended tube, W : Welded tube (TIG)

とR434LT管には孔食はみられなかったが、SUS430とR430LT管には孔食の見られるものもあった。しかし、その程度は軽度で鋼種間でもそれほど大きな差はない。このように顕著な孔食を生じなかったため、曲げ加工および溶接の孔食の発生に対する影響については十分明らかでないが、これらの影響は少ないように思われる。Cl⁻濃度については濃度が高くなると孔食を生じやすくなる傾向がわずかに認められるが、これもあまり明らかでない。総体的に清浄な管においては各鋼種いずれの条件でも、ほとんど問題になるほどの孔食を生じなかった。

したがって正常に造管された管では、100ppm Cl⁻程度の水道水に対してかなりの耐食性を有することがわかったが、実際の使用環境における種々の悪条件（たとえば溶接部やロウ付け部のように、酸化スケールやフラックスの付着によって孔食の起点となりやすい場所の存在）を考えると、さらに促進試験による腐食の発生あるいは発生した腐食の進行状況などについても検討することが望ましい。このような考え方に沿った一つの試みとしてR430LTとR434LT管について、管の内面

Table 4 Results* of corrosion tests for stainless steel tubes with poorly descaled surface in circulating water at 80°C after 40 weeks test

Specimen*	Tap water	Tap water +30ppmCl	Tap water +70ppmCl
R430LT, S, 0.8t	×	×	×
S, 1.2t	×	×	×
S, 1.2t	×	×	×
B, 0.8t	×	×	×
R434LT, S, 0.8t		△	×
S, 1.2t			
B, 0.8t			×

* : The symbols of corrosion grade are,
(no pitting) ○ < △ < × < ※ (many pittings)

** S : Straight tube, B : Bended tube

に焼鈍スケールを著しく残留させたもの、あるいは酸洗液の水洗不良によるとみられる小さなさびの起点が散在するようなものを造り、一緒に試験した。この結果は **Table 4** に示すように予期以上に著しいさびの発生が認められた。さびの下には **Photo. 3** に示すような孔食を生じている。B, Cのように著しい孔食を生じたものは **Table 4** では※～※で表わした。40週間の試験

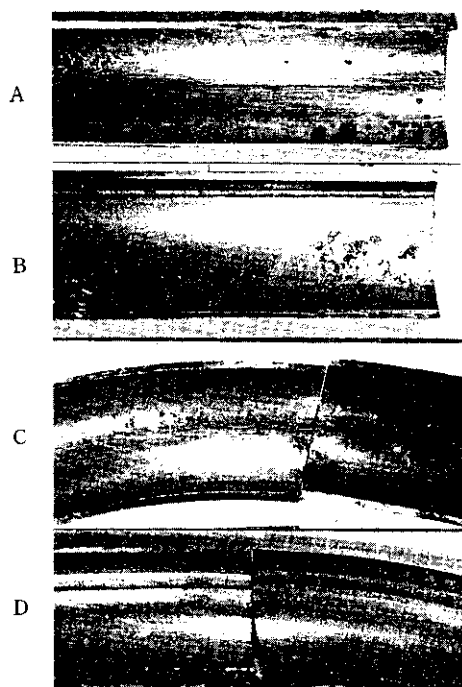


Photo. 3 Typical examples of corrosion pits after removal of corrosion products (A : SUS430 in tap water + 70ppmCl⁻ after 7 weeks, B : R430LT in tap water + 70ppmCl⁻ after 7 weeks, C : R430LT in tap water after 7 weeks, D : SUS430 in tap water + 70ppmCl⁻ after 5 weeks)

で、R430LT 鋼では水道水でもかなりの孔食を生じるものがあった。R430LT 管に比べ R434LT 管では孔食の発生が少ないが、一見同じようにスケール残りがあっても、孔食の活性点としての寄与はロットによりバラツキが大きく再現性がよくないことから、単純に鋼種の違いだけとはみられない。このような試験片は、試験条件が必ずしも整ったものでないで問題も多いが、実用的な耐食性を検討するには有用と考えられる。

スケールを残したために孔食を発生したものも含めて、生じた孔食深さを試験期間に対してプロットすると **Fig. 1** のようになる。孔食深さは深いものから順に 6 個ぐらいのものについて測定し、その平均と最大値によって示した。孔食深さは水道水中では 0.2mm ぐらいまでであり、水道水 + 30ppmCl⁻ と 水道水 + 70ppm Cl⁻ 液中では

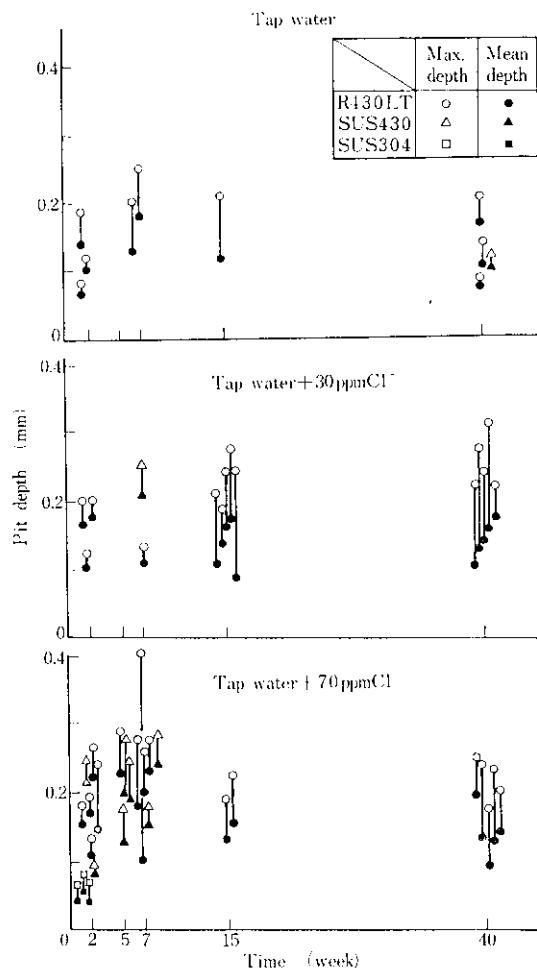


Fig. 1 Relation between pit depth and testing time

0.3mm程度に達している。Cl⁻ 濃度がふえると孔食の数（発生頻度）は増すが、孔食深さはこれに比例して増大せず、ほぼ一定値を示している。孔食深さのこのような挙動は、'実際環境においては孔食が一様な定常速度で進行するのではなく、比較的初期の数週間に大きく進行し、しだいに低下するかあるいは停止する傾向を示しているように考えられる。この点についてはさらに電位の経時変化とあわせて検討することにする。

3.2 孔食の発生と電位変化の関係

今回行ったような実地的な耐食試験の結果は、

一般には所定期間の通水試験終了後の管の重量変化の測定,あるいは孔食深さと数の測定を行うことにより評価される。しかしこのような方法では所定の試験期間内に生じた全腐食量がわかるだけで,試験途中における経時変化に関する情報を得ることはできない。たとえば孔食が起きていても,それが初めから終わりまで一様に生じていたか,あるいは試験期間中の一時期のみで起きたものかというようなことはわからない。長期間の腐食試験を行うに際して,このような経時変化に関する情報が得られれば非常に有用なことは論をまたない。これを知るための間接的な手段としては,腐食電流や腐食電位の変化を測定する方法がある。腐食電流の観測はすきま腐食の場合などにしばしば用いられ,腐食挙動についてかなり正確な情報が得られることがわかっているが,すきま部などの腐食の起る場所がわかっている場合でないと利用しにくく,しかも対極が必要なため今回のような循環腐食試験には適用しにくい。しかし電位の測定自体はこれに比べて簡単であり,今回のような実際的な場合にも容易に適用し得る。ただし電位挙動がステンレス鋼の孔食などの腐食挙動と一致するかどうか,あるいはどの程度の情報が得られるかという点については明らかでない点も多い。そこでまず,孔食の発生と電位変化の関係について実験室的な検討を行った。

大気開放の温水中におけるステンレス鋼の電位は,孔食の発生により著しく卑な値になる。

Fig. 2 は R430LT 鋼管(溶接のまま)に輪ゴムを2~3重にかけ,溶接部周辺の酸化スケール付着部とのすきま部に腐食を生じさせた場合の腐食電位の変化である。輪ゴムすきまなしの試料で孔食を生じないものでは $-200 \sim -100\text{mV}$ の電位を示しているが,輪ゴムをかけてすきま腐食を発生させると電位は -200mV 以下に急激に低下する。

一般に電極表面に電位の異なる場所があると,卑な部分から貴な部分へ電流が流れるが,すぐに分極して腐食電位におちつく。したがってわれわれが測定している電極電位は,電極表面の種々な電位部分の混合電位にはかならない。今,電極表面で孔食を発生すると,孔食部からかなり大きなアノード電流が電極のカソード部に流れるものと

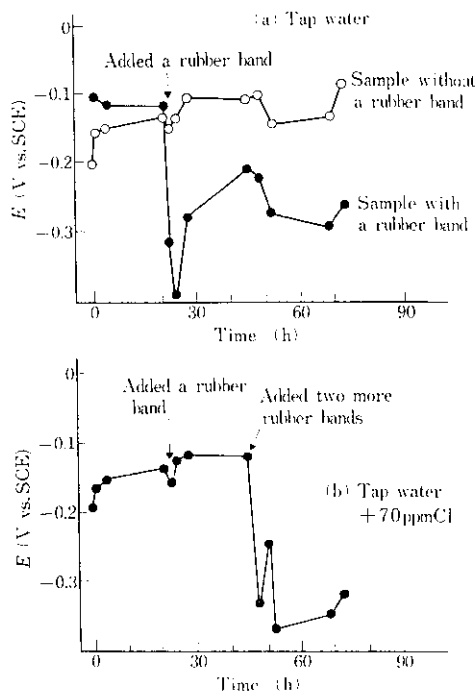


Fig. 2 Corrosion potential change for R430LT stainless steel tubes by occurrence of crevice corrosion

考えられる。そこで孔食発生に伴う腐食電流と電位変化の対応性をみるために,すきまのあるアノード試料とすきまのないカソード試料を無抵抗電流計で接続し,この間を流れる電流を測定し,同時にアノードとカソードの混合電位を測定した。測定結果の一例を **Fig. 3** と **Fig. 4** に示す。

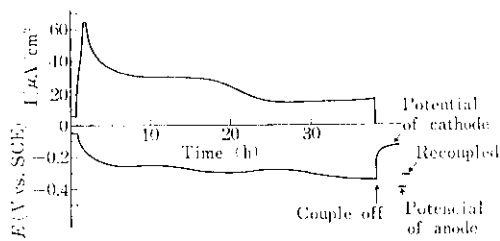


Fig. 3 Behaviour of mixed potential and couple current between specimens with and without crevice under rubber bands (R430LT stainless steel tube in air saturated water containing 100ppmCl^- at 80°C , anode area: 1.8cm^2 , cathode area: 24cm^2)

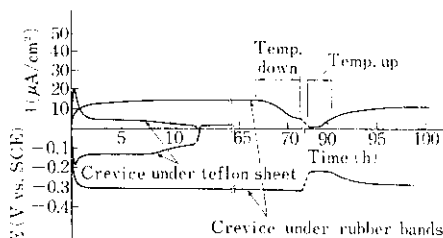


Fig. 4 Behaviour of mixed potential and couple current between specimens with and without crevice under rubber bands and teflon sheet (R430LT stainless steel sheets in air saturated water containing 100ppmCl⁻ at 80°C, anode area : 1.8cm², cathode area : 18cm²)

Fig. 3はカソード極として焼鈍酸洗した管を用いたもので面があられているが、Fig. 4ではカソード極として冷延板を用いたので表面のきれいな場合にも相当する。腐食電流と電位の対応性は対極の面によっても変わり、定量的に関連づけることは難しいが、孔食の発生に伴ない生じた腐食電流による急激な電位の低下、カップルの切断に伴ないカソード極の電位の急上昇、あるいは腐食電流の消滅に伴ない電位の急上昇などにみられるように、定性的には電位変化は腐食電流とよく対応している。

この腐食電流は、カソード電流としては0.1～2μA/cm²程度に過ぎないが、カソード定電流に対する電位挙動は、Fig. 5に示すように大気開

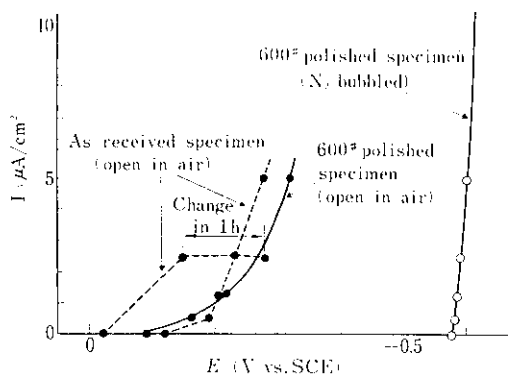


Fig. 5 Cathodic polarization curves for R430LT stainless steel sheets by galvanostatic measurement

放系の不働態領域では0.5μA/cm²程度の微小なカソード電流でも70mV程度の大きな電位変化を生じる。しかしカソード電流密度に対する電位の依存度は、電流密度が増えるとしたいに小さくなる。またこれらの関係は試料表面状態などにも左右される。これらのことから定量的な評価は困難である。

ステンレス鋼(304鋼)の不働態面にカソードパルスを加えたときの動的特性と共存酸化剤の効果については、石川²⁾により詳しく検討されている。不働態面に加えられたカソード電流は、酸化剤の電気化学的還元反応と被膜の弱点部分の形成反応を生じ、不働態域における電位変化量は弱点部形成反応に関係する。カソード電流中のこの形成反応の分担割合は共存酸化剤の種類で異なり、Fe³⁺などのように拡散律速型のものでは不働態表面全体で反応が進むため、電気化学的還元反応によって分担される率が大きく電位変化量が小さいが、O₂などの表面反応律速型のものではわずかに被膜弱点部においてのみ反応するため、カソード電流に対する電位変化量は比較的大きくなるものと考えられている。

これまでの検討から、大気開放系における中性溶液中のステンレス鋼の電位は、孔食を生じると孔食電流として不働態面に流れ込むカソード電流に支配されて、電位が卑方向にかなり変化することがわかる。ただし、カソード電流による電位変化量および自然浸漬電位はともに試料の表面状態によって変化すること、自然浸漬電位は経時変化すること、また一個の孔食を生じた時のカソード面の電流密度は試料面積で変わるため試験片寸法に依存する(大きくなると感度は低下すること、などから定量的な評価は難しいといえる。しかし電位変化を経時的に追跡すれば、孔食の発生の有無あるいは進行と停止についての情報が得られることが推定される。

3.3 通水試験における電位の経時変化

Fig. 6, 7は7週間(40日)の試験を行った時のSUS430とR434LT管の電位の経時変化を示したものである。この図は1日3～4回測定した値の1日ごとの平均で表わしたもので、電位曲線の

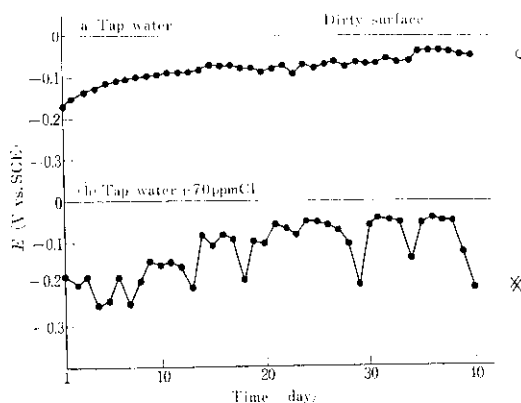


Fig. 6 Corrosion potential-time curves for SUS430 stainless steel tubes in 7 weeks test

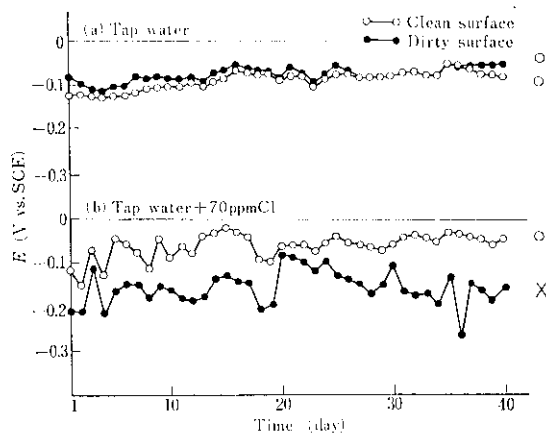


Fig. 7 Corrosion potential-time curves for R434LT stainless steel tubes in 7 weeks test

右端には試験終了後の孔食発生状況を Table 3, 4 に示したと同じ○～×の記号で加えてある。この例では、水道水中では清浄な面をもつ管およびスケール残りの多い面をもつ管のいずれも孔食を生じなかったが、水道水+70ppm Cl⁻ 水中では面の悪いものは孔食を生じている。孔食を生じたものと生じなかったものについて電位変化を比較すると、孔食を生じないときは極端に低い電位（-200mV 以下）を示さず、また時間とともにしだいに貴に移動し、しかも経時変化に伴う変

動が少ない。一方、孔食を生じるとかなり卑な電位を示し、また経時変化に伴う電位の変動が大きい。これらの電位挙動と孔食の関係は、前述の実験室的な検討結果ともよく一致し、電位の値が著しく低い場合あるいは電位の卑方向への大きな変動を生じた場合は、孔食の発生や進行を示しているものとみられる。ただ実際の長期の試験では、孔食を生じなくても自然浸漬電位自身はかなり変動することや、また鋼種や試料ごとの差が大きいため電位変化から直ちに判断できないことも多いが、孔食を生じたものにはほとんど必ず電位になんらかの異常が観測された。したがって7週間の結果からみても、電位の経時変化は実際の腐食過程の解析にかなり有用な情報となりうると思われる。

そこで次に25～40週間の長期の試験における電位の経時変化を測定した。代表的な例をFig.8～11

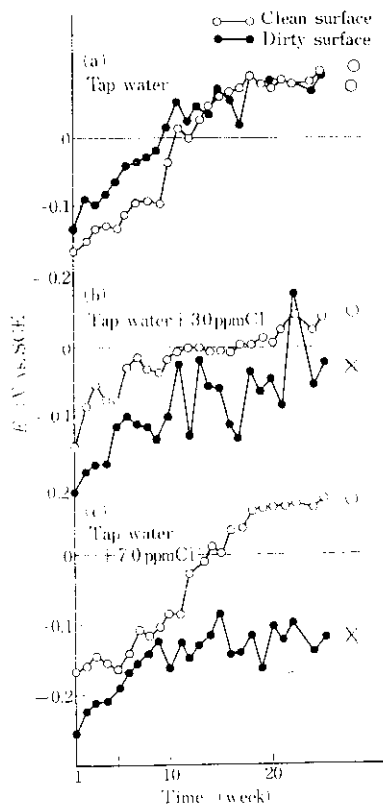


Fig. 8 Corrosion potential-time curves for R430LT stainless steel tubes in 25 weeks test

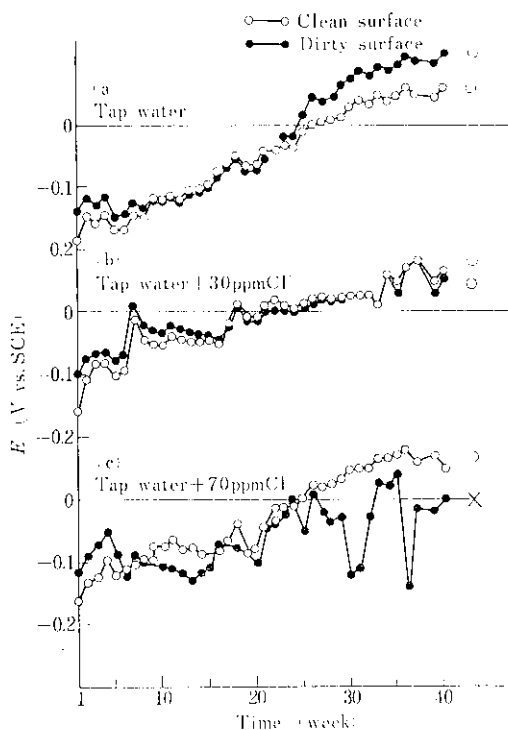


Fig. 9 Corrosion potential-time curves for R434LT stainless steel tubes in 40 weeks test

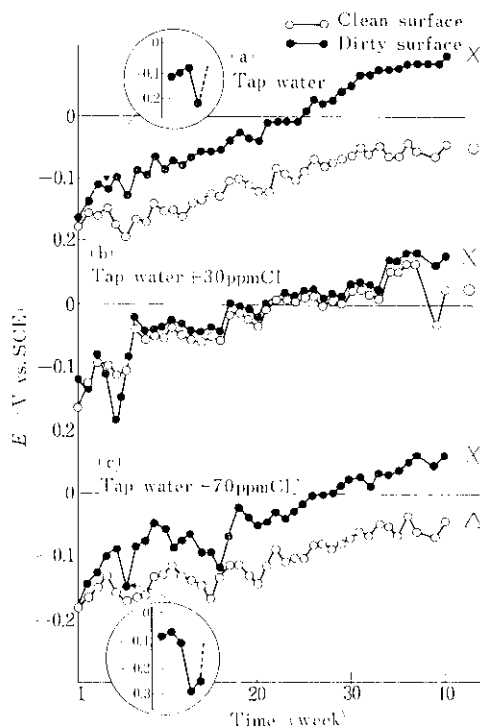


Fig. 11 Corrosion potential-time curves for R430LT stainless steel tubes in 40 weeks test

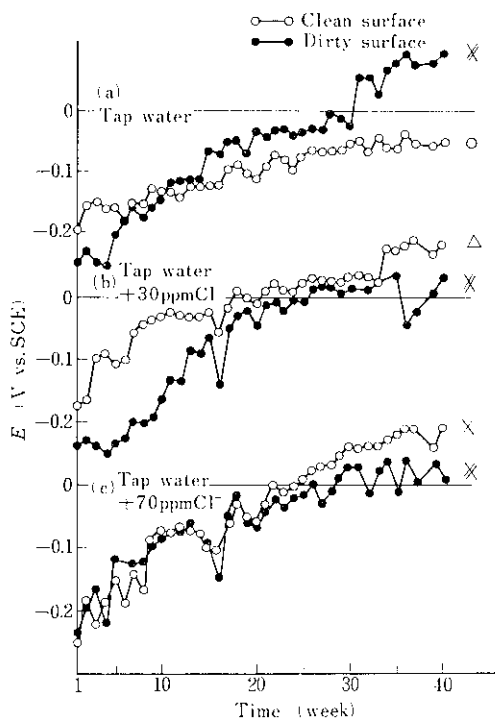


Fig. 10 Corrosion potential-time curves for R430LT stainless steel tubes in 40 weeks test

に示す。これらの電位測定は最初の5週は1日2～3回、6週から34週までは1日1回、さらに35週以上は週に1～2回行った。図は1週間の平均をプロットしたもので、前と同様に電位曲線の右端には試験終了後の孔食状況を **Table 3, 4** に示したと同じ○～×記号で加えてある。孔食を発生したものとしなかったものを比べると、前述の場合と同じく孔食を生じたものには異常に卑な電位を示す時期、あるいは電位変動の大きい時期が存在する。**Fig. 8, 9**に示したR430LTとR434LTの例は、孔食を生じたもの(×印)の電位挙動から試験前半から後半にかけて孔食が活動しているとみられるものの例である。**Fig. 10**は孔食の発生が前半のみに起きたとみられる例である。**Fig. 11**は**Fig. 10**と同様に前半の1時期にのみ孔食を生じたとみられるものであるが、この場合の電位の異常は、1週間の平均では検出できない

Table 5 Estimation for the existence of corrosion pits* living at the end of 40weeks test

Specimen**	Tap water		Tap water +30ppmCl ⁻		Tap water +70ppmCl ⁻	
	Observed pits	Estimated living pits***	Observed pits	Estimated living pits***	Observed pits	Estimated living pits***
R430LT, S, 0.8t	×	○	×	○	×	○
S, 1.2t	※	○	※	×	※	×
S, 1.2t	○	○	×	×	×	×
B, 0.8t	※	○	※	○	※	△
R434LT, S, 0.8t	○	○	△	○	×	×
S, 1.2t	○	○	○	○	○	○
B, 0.8t	○	○	○	○	×	×

*) The symbols of corrosion grade are,
(no pitting) ○ △ < × < ※ (many pitting)

**) S : Straight tube, B : Bended tube

***) The pits living at the end of 40 weeks test were estimated
by corrosion potential behaviour

程度の1～2日という短期間にもみ生じている例である。

管内面に酸化スケールを残した面の悪い管ではかなり著しい孔食を生じたことをすでに述べたが (Table 4 参照), ここで孔食を生じたものについての電位の経時変化から孔食の活動時期を推定してみた。この結果は Table 5 に示すように, R430LT では孔食を生じたものの11本のうち7本は初期の10週間ぐらいまでの間に進行したもので, その後は停止していることが推定され, 試験終了時でも活動していたとみられるのは Cl⁻ を30～70 ppm添加した場合の4本である。R434LT 管の孔食を生じた2本は試験終了時でも活動していたとみられるが, いずれも Cl⁻ を70ppm 添加した場合のものである。この結果からみると, 孔食を生じやすい表面状態にしておいても, Cl⁻ の低い普通の水道水中では, 孔食が活動するのは初期の数週間ぐらいがもっとも著しく, 10週間ぐらい経過するとほとんど停止してしまう。Cl⁻ 濃度が高いと停止しないものもあるが, 前述のように試験期間が長くなっても孔食深さは増加しないことを考慮すると, 後半における孔食の深さ方向への進向速度は小さいようである。電位変化では, 1個の孔食

が成長しつづける場合と, 1個の孔食が停止することにより別の位置の活性点から孔食が起こるといような孔食点に移り変わる場合の区別はできない。試験終了時でも孔食が活動を停止していないと見られるものも, 始めに発生した孔食が40週間を通じて進行するのではなく, 別の活性点への移行あるいは面方向への広がりといった進行をしている可能性が強いにみられる。いずれにしても所定期間の試験終了後のサンプルの孔食状況が同じであっても, 電位の経時変化を調べると孔食の活動状況の内容に差があることがわかる。したがって, 孔食の活動時期の推定は材料の耐食性の評価に対して重要な因子となることがわかる。またサンプルに生じた孔食状況から Cl⁻ 濃度の影響を明らかにすることはできなかったが, 電位変化からみると水道水のままとこれに Cl⁻ を添加したものの間に明らかな差が認められ, 全 Cl⁻ 濃度が60ppm 以上になると腐食性がかかなり強くなることがわかる。これらのことから電位の測定は有用な情報を与えることが明らかとなった。

今回の結果からみて, 素管の内面の状況すなわちスケールの残留, 酸洗液の残留, ハンダやろう付けのフラックスの残留などの有無が, 孔食の発

生に重要な影響を与えることが確かめられた。しかし今回の試験ではこのような孔食の起点が存在する場合でも、普通の水道水中での孔食の活動は初期の1時期のみで停止してしまうことがわかった。これらのことからステンレス薄肉管は普通の温水環境には十分耐えるものと考えてよいであろう。

4. ま と め

極低炭素 Ti 添加 17%Cr 鋼の RIVER LITE 430LT 鋼および同 Mo 入りの RIVER LITE 434LT 鋼の温水配管用材料としての耐用性を検討するため、商用材の SUS430 鋼と SUS304 鋼を比較材として、これらの薄肉管を用いて 80°C の循環温水による最大40週間までの腐食試験を行い、その孔食状況の調査および腐食電位挙動からの検討を行った。この結果を要約すると次のとおりである。

(1) 正常に造管された内面の清浄な管では、水道水 および 水道水 + 70ppm Cl^- 溶液のいずれの

条件でも各鋼種ともほとんど問題になるほどの腐食を生ぜず、100ppm Cl^- 程度の水道水に対して十分な耐食性を有することがわかった。

(2) 実用環境における苛酷な使用条件を想定し、スケールを残留させて孔食を生じやすい表面状態にして試験すると、最大 0.3mm 程度までの孔食を生じるものがあった。

(3) 電位の経時変化および孔食についての実験室的検討と実際の測定結果によって、電位の経時変化から孔食の活動状況に関する情報が得られ、孔食活動時期の推定ができることがわかった。

(4) スケールを残留させて孔食を生じさせた管についての電位の経時変化を解析すると、 Cl^- の低い普通の水道水中では孔食の活動するのは初期のみで、10週間ぐらいまでに停止してしまうことがわかる。また Cl^- の高い場合は停止しないものもあるが、孔食深さでみるかぎりごく初期を除くと孔食の進行は小さいようである。これらのことから、試験の対象としたステンレス薄肉管は普通の温水環境には十分使用に耐えるといえる。

参 考 文 献

- 1) U.S. Patent No. 3, 366, 263
- 2) 石川：東北大学工学部研究報告，(1962)，31