

氏名	る よん がん 盧 勇 剛
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)機械知能工学専攻
学位論文題目	316L ステンレス鋼の局部腐食に及ぼす環境因子の影響と腐食図の構築に関する研究
指導教官	東北大学教授 庄子 哲雄
論文審査委員	主査 東北大学教授 庄子 哲雄 東北大学教授 渡邊 忠雄 東北大学教授 橋田 俊之

論 文 内 容 要 旨

腐食による材料の劣化で起る損傷事故は巨額な経済損失を与え、アメリカや、イギリス、オーストラリアなど先進諸国において腐食損失を調査した結果、毎年腐食による経済的な損失はGNPの3～4%を占めることが判明している。日本においても腐食損失に関する調査が行われ、約2兆円/年の損害が推定できることが報告されている。化学プラントにおける損傷状況を見ると、化学工場における事故の半数は腐食に起因している。従って腐食発生の機構を解明し、腐食挙動を定量的に把握することが不可欠である。全面腐食はその腐食速度を定量的に把握することが容易で、腐食速度から寿命の予測も可能であり、防食対策は比較的容易である。局部腐食である孔食やすきま腐食及び環境助長割れが実機プラントでもっとも発生頻度の高い且つ発生前兆が少なく、危険な腐食損傷形態であり、局部腐食に関する研究はまだ不十分で、定量的な予測が困難である。

本研究の対象となる新型プラント用構造材料316Lステンレス鋼は優れた耐食性を持ち、塩化物溶液中において孔食および環境助長割れが発生しにくい、長時間稼働するプラントで局部腐食および環境助長割れ問題が完全に解決されているとは言い難い。近年、実機プラント80℃前後の温度においても塩化物割れが発生した例が報告されており、この温度領域における316L鋼の局部腐食および環境助長割れ挙動の解明が強く望まれており、塩化物イオン濃度、pHおよび形状などの影響因子について詳細な検討が必要となってきた。

本研究は80℃の塩化ナトリウム溶液中における316Lステンレス鋼の局部腐食および環境助長割れ挙動について低歪速度試験を主とする評価を行い、環境因子pH、塩化物イオン濃度及び電位の影響を調べ、3D腐食図を作成した。さらに、電気化学分極試験より作成した3D腐食図と比較し、局部腐食および環境助長割れ挙動を総合的に評価する方法を提案した。本論文は全7章から構成されている。以下に各章ごとの要旨を列記する。

第1章では本論文の背景と目的を述べた。

第2章では塩化物環境中におけるステンレス鋼の局部腐食及び環境助長割れに関する研究の現状を概観するとともに

それらに関する問題点を抽出した。とりわけ、実機における 316L ステンレス鋼の局部腐食及び環境助長割れについての問題点およびその研究の現状を詳細に調査した。得られた知見を以下に示す。

1. 80℃で 316L ステンレス鋼製実機構造物の損傷が報告されている。しかし、80℃における実験室のデータはほとんど報告されておらず、この温度での環境助長割れ感受性の定量的評価が必要である。
2. 孔食電位や孔食およびすきま腐食の再不動態化電位、脱不動態化 pH など腐食挙動を示す特性値と局部腐食および環境助長割れ感受性の相関を明らかにすることにより、これらの損傷の予測が可能である。
3. 実機構造物の設計や保守管理に腐食図は極めて有用であり、多種多様な環境因子の影響を総合的に反映した腐食図の構築が急務である。

第3章では、分極曲線の計測により孔食電位 E_{Pit} および孔食の再不動態化電位（すきま腐食の下臨界電位） E_R を求め、pH および塩化物イオン濃度の異なる種々の塩化物溶液中における孔食およびすきま腐食の敏感電位区間を明らかにするとともに E_{Pit} と E_R の関係について検討した。さらに、電気化学的手法による電流密度減衰曲線の計測を行い、電流密度減衰挙動すなわち再不動態化過程に及ぼす電位、pH および塩化物イオン濃度の影響を調査し、環境助長割れ感受性に及ぼす影響を検討した。その結果、以下の知見を得た。

1. pH1 と pH2 の 80℃、3% NaCl 溶液中では環境助長割れ感受性が大きく異なることが予想され、pH1 から pH2 の間に環境助長割れ感受性が急激に変化する pH 値が存在するものと考えられる。
2. 塩化物イオン濃度の増加に伴い孔食電位 E_{Pit} は卑側に移行し、同じ塩化物イオン濃度でも pH 値の低いものほど E_{Pit} は低く卑側になる。
3. 往復分極計測の結果より、孔食保護電位 E_R と孔食電位 E_{Pit} の関係が求められ、 E_R は E_{Pit} の増加に伴い増加するが徐々にその増加は緩慢となっていく傾向が認められる。つまり、塩素濃度が 0.3%以下といった溶液中において、孔食電位 E_{Pit} がいくら増加しても E_R すなわちすきま腐食の下臨界電位はほとんど変化しなくなる。
4. 電流密度減衰曲線計測の結果により、減衰曲線は Type A、Type B および Type C に分けられ、Type A は完全に再不動態化しないため、局部腐食や環境助長割れの感受性が他の 2 つのタイプに比べ大きいものと考えられる。Type A の減衰挙動を示した条件は①pH2 の 80℃、3% NaCl 溶液、電位-100mV；②pH6 の 80℃、3% NaCl 溶液、電位-100mV の 2 つであり、この 2 つの条件においては、すきま腐食を起点とした環境助長割れが発生するものと推測される。

第4章では、実機構造物における平滑表面の状況を模擬した平滑試験片を用いて低歪速度試験を行い、局部腐食および環境助長割れに及ぼす電位、pH 値および塩化物イオン濃度の影響を調査するとともに、前章で求めた孔食電位およびすきま腐食敏感電位区間、さらには電流密度減衰挙動からの環境助長割れ感受性の定性的評価の妥当性を検証した。また、低歪速度試験の結果より、316L 鋼平滑材における腐食線図（電位-pH 腐食線図および電位-塩化物イオン濃度腐食線図）を作成した。その結果、以下の知見を得た。

1. 脱不動態化 pH が pH1.4 と pH1.6 の間にあるのに対して、環境助長割れ感受性は pH1.2 と pH1.4 の間で変化した。pH1 および pH1.2 の 80℃、3% NaCl 溶液中においては、自然腐食電位下で粒内環境助長割れの発生が認められた。また、pH1.4 においては全面腐食のみで割れの発生は認められなかった。脱不動態化 pH より高い pH の溶液中（pH1.6、pH1.8 および pH2）においては、すべり帯溶解により発生した微小き裂が認められた。
2. pH6 の 80℃、3% NaCl 溶液中の O-ring すきま条件下において、前章の往復分極曲線の計測により得られたすきま腐食敏感電位区間に位置している-80mV および-60mV の電位制御の下で実際にすきま腐食が発生しているのが認められた。しかし、-100mV の電位制御の下では環境助長割れをはじめすきま腐食の発生さえ認められなかった。
3. 80℃、3% NaCl 溶液中における 316L 鋼平滑材の電位-pH 腐食線図を作成し、孔食域（Pitting 域）、すきま腐食

域 (Crevice Corrosion 域)、環境助長割れ域 (EAC 域) および腐食損傷無しの領域 (Intact 域) を明らかにした。

4. 80℃、3% NaCl 溶液中における平滑材のすきま腐食下臨界電位 $E_{\text{Crev, Smooth}}$ は E_R よりず、ほぼ一定で-100mV 程度の値であり、pH3~pH12 の pH 範囲の溶液中において孔食臨界電位 $E_{\text{Pit, Smooth}}$ は E_{Pit} に依存せず一定値+25mV となった。また、pH6 の溶液中における孔食臨界電位 $E_{\text{Pit, Smooth}}$ およびすきま腐食の下臨界電位 $E_{\text{Crev, Smooth}}$ を前章の分極曲線の計測により精度良く推定することが可能であると考えられた。

第5章においては、応力集中を兼ねたすきま条件の影響を調査するため、予き裂を導入した試験片を用いた低歪速度試験を行った。予き裂材により作成した腐食線図を平滑材のそれと比較し、すきま腐食および環境助長割れ感受性に及ぼす予き裂すきま条件の影響を検討した。また、予き裂先端における局部溶液環境の pH 値を酸化皮膜 pH センサーにより in-situ 計測し、局部腐食および環境助長割れに及ぼす局部溶液環境の影響について検討した。その結果、以下の知見を得た。

1. pH2 の 80℃、3% NaCl 溶液中、-80mV および-100mV の電位制御の下で環境助長割れの発生が観察された。-80mV で発生したのはすきま腐食を起点として生じた粒内環境助長割れであることが認められた。-100mV の電位制御の下ですきま腐食は発生していなかったが、第3章の電流密度減衰挙動から予想した通り環境助長割れが発生しているのが認められた。
2. 予き裂の先端にすきま腐食が比較的著しく発生していた試験片においては、すきま腐食を起点とした環境助長割れの発生は認められなかった。これは、すきま腐食により予き裂先端が鈍化され、環境助長割れが発生する活性径路がなくなったためであると考えられる。
3. 予き裂すきま条件の影響を含めた 80℃、3% NaCl 溶液中における 316L ステンレス鋼の腐食線図を新たに作成した。予き裂試験片におけるすきま腐食の下臨界電位 $E_{\text{Crev, Pre-crack}}$ は平滑試験片の $E_{\text{Crev, Smooth}}$ より低下していることが認められた。
4. 酸化皮膜で被覆された 316 ステンレス鋼製細線を pH センサーとして用い、模擬き裂先端の pH 値を in-situ ではじめて計測した。pH 値が経時的に酸性側へ変化し、一定時間を経過した後飽和値に達した。

第6章では、前章までの結果を踏まえ、局部腐食および環境助長割れ感受性に及ぼす pH および塩化物イオン濃度の影響を総合的に評価するために、 E_{pit} および E_R から腐食損傷形態を予測する 3D 図、低歪速度試験で実際に発生した腐食損傷の 3D 図をそれぞれ作成した。さらに、3D 腐食図と電流密度減衰曲線の計測および低歪速度試験による 316L ステンレス鋼の局部腐食および環境助長割れ感受性を総合的に評価する方法を提案した。その結果、以下の知見を得た。

1. 実機構造物中の詳細な環境条件 (pH、 $[\text{Cl}^-]$ など) が把握できれば、環境助長割れの臨界温度とされる 80℃における 316L 鋼の孔食あるいはすきま腐食といった腐食損傷挙動を 3D 腐食線図によって比較的容易に推定することが可能である。
2. 今回の実験結果より、電流密度減衰曲線 Type A で環境助長割れが実際に発生していた。電流密度減衰曲線の計測は実験室で比較的容易にできるため、316L 鋼における環境助長割れ感受性の評価に対して有用な手法であると思われる。
3. 3D 腐食線図による予測結果に応じて、電流密度減衰曲線の計測さらには低歪速度試験を行うことにより、316L 鋼の 80℃溶液中における腐食損傷を効率良くかつ正確に評価できるものと考えられる。

第7章は結論である。

審査結果の要旨

多くの化学プラント等において、塩化物環境下におけるステンレス鋼の腐食問題は大きな問題であり多くの研究が行われてきた。特に使用環境温度の上限あるいは環境条件を明確にすることの重要性が指摘されている。

本研究は、幾つかのプラントにおいて環境助長割れ事例が報告され、その適用性に大きな関心が払われている80°Cの塩化ナトリウム溶液中における316Lステンレス鋼の局部腐食および環境助長割れ挙動について低ひずみ速度試験を主とする評価試験を実施し、pH、塩化物イオン濃度及び電位の影響を系統的に調べ、局部腐食および環境助長割れ挙動を総合的に評価する方法を提案したものであり、全7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、塩化物環境中におけるステンレス鋼の局部腐食及び環境助長割れに関する研究の現状を調査し、実機化学プラントにおける316Lステンレス鋼の局部腐食及び環境助長割れについての未解明の問題点を明らかにしている。

第3章では、分極曲線計測より孔食電位および孔食の再不動態化電位を求め、pHおよび塩化物イオン濃度の異なる種々の塩化物溶液中における孔食およびすきま腐食の敏感電位領域を明らかにし、孔食電位および孔食の再不動態化電位の関係について検討し、80°C、3% NaCl溶液中で低pH領域に環境助長割れ感受性が急激に変化するpH値が存在することを明らかにしている。有用な知見である。

第4章では、実機構造物における平滑表面の状況を模擬した試験片を用いて低ひずみ速度試験を行い、局部腐食および環境助長割れに及ぼす電位、pH値および塩化物イオン濃度の影響を検討し、前章で求めた孔食電位およびすきま腐食敏感電位区間、さらには電流密度減衰曲線による環境助長割れ感受性評価の妥当性を検証し、さらに316L鋼平滑材における腐食線図（電位-pH-塩化物イオン濃度腐食線図）を作成している。系統的な腐食線図の提案である。

第5章では、応力集中を兼ねたすきまの影響を調査するため、予き裂を導入した試験片を用いて低ひずみ速度試験を行い、局部腐食および環境助長割れに及ぼす電位、pH値および塩化物イオン濃度の影響を検討し、前章において得られた腐食線図と比較し、すきま腐食および環境助長割れ感受性に及ぼす予き裂すきまの影響を局部溶液環境の観点より明らかにしている。新しい有用な知見である。

第6章では、局部腐食および環境助長割れ感受性に及ぼすpHおよび塩化物イオン濃度の影響を総合的に評価するために、腐食損傷形態を予測する3次元腐食図を提案し、316Lステンレス鋼の局部腐食および環境助長割れ感受性を総合的に評価する方法を提案している。新たな提案であり工学的有用性も極めて高い成果である。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、316Lステンレス鋼の局部腐食に及ぼす環境因子の影響と腐食図の提案を行い、その有用性を検証したものであり、環境強度学および機械工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。