

腐食センターニュース

腐食・防食ハンドブック CD-ROM 版の使い方

— 研究所編 —

2001 年秋に丸善から刊行された、腐食防食協会編「腐食・防食ハンドブック CD-ROM 版」は、コンパクトな CD-ROM として座右に置けること、全文検索機能により必要な情報を手早く取り出せること、等が好評で、広く活用されている。本稿では、この検索機能の使い方をシミュレーションにより解説する。

使用対象者として、例えば応用物理学出身で、腐食についての専門知識がほとんどない状態で、腐食関係の研究室に配属された研究員を想定した。

[シミュレーション]

上司から、「ある協会から JIS の改正原案の件でアンモニアガス雰囲気中の銅および銅合金の腐食についてコメントをもらいたいという依頼がきたので、調査しておくように」と言われ、腐食・防食ハンドブック CD-ROM 版を手渡された。

補足： JIS のアンモニア漏れ試験において、手軽に試験を行いたいため、アンモニア水から気化するアンモニアガスを利用して試験を行えるように改正したい模様。

[START]

STEP 1 「アンモニアガス」で検索

- 以下の2件（2ページ）にヒット
 - (1) 第IV編 5.2 銅とその合金 耐薬品性
 - (2) 第VII編 5.3.3 空調設備
- 上記(1)より、「絶対乾性のアンモニア中では全く腐食しないが、アンモニア水または湿ったアンモニアガス中では可溶性の錯塩を形成し、激しく腐食する」という情報をゲット。

STEP 2 「アンモニア」で検索

- 52 件（52 ページ）でヒットしたが、ヒット数が多すぎるため、検索条件追加

STEP 3 「アンモニア」×「銅」で AND 検索

- 22 件（22 ページ）でヒット。数が多いがとりあえず順番に検討
 1. 第 I 編 1.6 錯体を含む系での電位-pH 図の章より、「銅のアンミン

錯体は $\text{pH} = 9.2$ (HNH_3^+ の pKa) で最も安定であり、この近傍で CuO や Cu_2O の皮膜は錯体として溶解傾向にある」という情報をゲット。可溶性の錯塩が銅のアンミン錯体 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ であることを確認。

2. 第II編 5.4 銅合金の微生物腐食の章より、「多くの微生物によって生成されたアンモニアは、銅と黄銅に対して腐食性がある」という情報を得るが、短時間の試験のため微生物発生の可能性がなく、不採用。
3. 第II編 7.1.5 その他の金属、合金の応力腐食割れの章より、「銅 (Cu) とその合金は湿潤大気、海水、淡水環境等で応力腐食割れ感受性を示す例が報告されていて、環境中に含まれるアンモニア、硫化物、 NO_x 等が主たる原因と考えられている」という情報をゲット。
4. 第IV編 5.1 一般的耐食性の章より、「銅合金の中には、アンモニア雰囲気ですら一定以上の引張応力が加わった場合、応力腐食割れをおこすものがある」という情報をゲット。
5. 第IV編 5.3 実使用環境下での純銅の耐食性の章より、「0.004~0.04% の P を含むりん脱酸銅管はアンモニア環境中で応力腐食割れを生ずる」という情報ゲット。
6. 第IV編 5.4.3 Cu-Ni 合金の章より、「他の銅合金と異なりアンモニア耐食性を有しかつ耐応力腐食割れ性に優れる」という情報をゲット。

その他；

- ◇ アンモニアアタック
- ◇ 銅合金復水器中のヒドラジン分解によるアンモニア腐食等の情報あり。

以上から；

- 完全にドライなアンモニアガス雰囲気中では腐食の心配なし。
- アンモニア水あるいは湿ったアンモニアガス中では錯体形成により腐食する。
- 応力腐食割れの可能性あり（ただし、試験中に生じる可能性は希有か?）。
- Cu-Ni 合金では耐食性、耐応力腐食割れ性が他の合金に比べ良い。

という結論を得た。

アンモニア環境での腐食性に対する合金成分の影響について調べたかったが、ハンドブック内には見あたらず、他の文献を参照し、上記内容とともにまとめ上司に報告した。

[END]

使い方のポイント

1. 的確な項目で検索機能を利用すると迅速に情報が得られる可能性大。
2. 附属の検索ソフトは pdf ファイルの1ページ毎が検索対象となるため、複数項目による AND 検索は同一ページ上に対象項目が存在する場合にもヒットするため注意が必要。とくに、複数ページにまたがって検索項目が存在する場合は AND 検索を行うと検索結果から漏れる場合があるため、さらに注意を要する。

(AT)

析出硬化系ステンレス鋼の鋭敏化

Q 析出硬化系の Type 630 ステンレス鋼は、Type 304 ステンレス鋼のようなオーステナイト系ではないから、鋭敏化による粒界腐食感受性現出を懸念する必要がない。

A 析出硬化系のステンレス鋼の場合も、熱処理条件によっては Cr 炭化物析出に起因して Cr 欠乏に基づく鋭敏化を生じ、粒界腐食感受性を示す。Type 630 鋼における時効温度および時間と Cr 炭化物析出との関係を TTC 線図として図 1¹⁾に示す。Cr 炭化物析出曲線より右側の領域、例えば 600 C/10⁴ s の時効では、鋭敏化による粒界腐食感受性現出の可能性がある。本現象は、オーステナイト系ステンレス鋼等と基本的に同じであるが、TTC 曲線のノーズが低温、短時間側に位置していることが特徴である。

図中には、ヴィッカーズ硬さ H_V で表示した時効硬化特性と時効温度および時間との関係をも併掲した。図に見るように、硬さを得るための時効熱処理は Cr 炭化物析出曲線より低い温度域で行われるのが通常であって、長時間側で過時効による軟化が起きるような条件で初めて Cr 炭化物析出曲線と重なってくる。例えば、摺動部品としての使用に標準的な H_V>360 を確保しようとする、その時効温度は Cr 炭化物析出曲線

より 50°C以上低い温度域になり、Cr 炭化物析出の可能な温度域で時効熱処理すると、硬さが低くなり、本鋼を使用するメリットが消失する。すなわち、通常では時効熱処理領域と Cr 炭化物析出領域とが重なることはない²⁾。

しかしながら、むやみに硬さを上げると水素脆化割れ感受性が大きくなるから、実製品への適応は、必要硬さ条件等を十分考慮して決定する必要がある。 【A: 誤り】

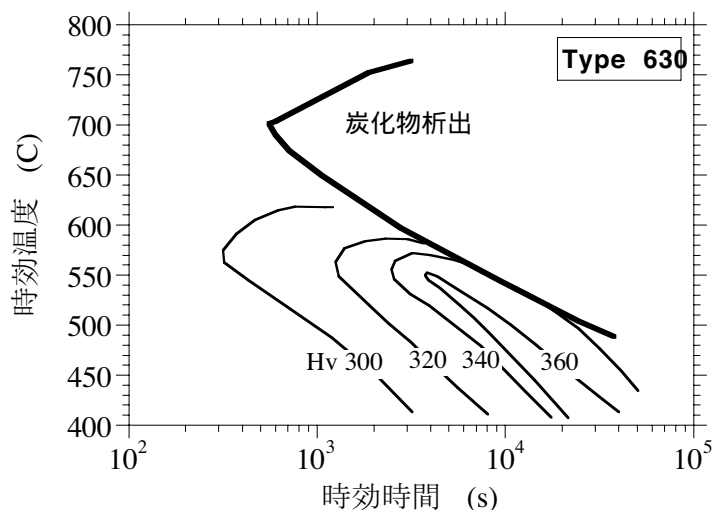


図1 Type 630 鋼における時効温度および時間と Cr 炭化物析出との関係¹⁾

引用文献

1. 尾崎敏範: 防食技術, **38**, 534 (1989).
2. 尾崎敏範, 石川雄一, 穂山雅男: “海水機器の腐食 - 損傷とその対策 -,” 科学図書出版, p. 88 (2002).

(2002年11月 相談会: TO/ma)

ステンレス鋼の自然腐食電位(1)

中性自然水環境のステンレス鋼における局部腐食生起の成否は局部腐食臨界電位 V_C と定常腐食電位 E_{SP} との比較から予測できる. Type 304 鋼などの汎用オーステナイト系ステンレス鋼にあっては, E_{SP} は冷間加工の方法, 程度に依存して大きく変化するから, ボルト, ワッシャなどの部品ごとに厳密に測定しておく必要がある.

自然海水を通水した 22Cr-12Ni-Mo-N 鋼製の大型試験水槽 (接水面積: 24 m²) が微生物腐食影響下で付着ふじつぼすきま下でのすきま腐食を受ける過程の自然腐食電位 E_{corr} の経時変化を図 1¹⁾に示す. E_{corr} は浸漬開始直後から徐々に高くなり, 約 0.33 V vs. SCE = 0.57 V vs. SHE に到達し, 安定する. この電位が (局部腐食を受けずに安定な不働態にあって定常に達している電位としての) 定常腐食電位 E_{SP} であって, 微生物の影響を受けてかなり貴化している. 浸漬開始後 96 日目に, すきま腐食の生起に対応して, E_{corr} は急激に低下し, 腐食すきまの定常進展に対応して低い電位に保持され, 31 日間で肉厚貫通, 漏洩に至った. 水槽材料の肉厚が 3 mm であったことから, 平均腐食速度は 35 mm/y と計算される.

このように, 自然腐食電位 E_{corr} は安定な不働態にあるときに高く, 局部腐食が進展しているときには低い. しかしながら, 局部腐食生起の可能性の予測はあくまでも, (局部腐食を受けずに安定な不働態にあって定常に達している電位としての) 定常腐食電位 E_{SP} と局部腐食臨界電位 V_C との比較によりなされなければならない.

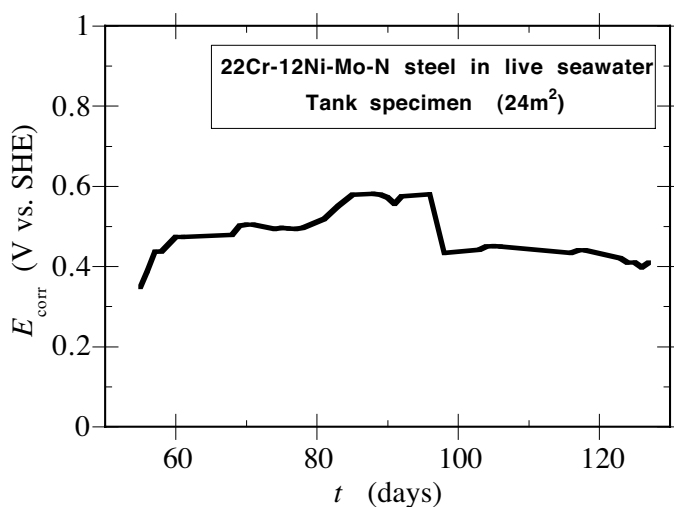


図 1 自然海水を通水した 22Cr-12Ni-Mo-N 鋼製の大型試験水槽における自然腐食電位経時変化¹⁾

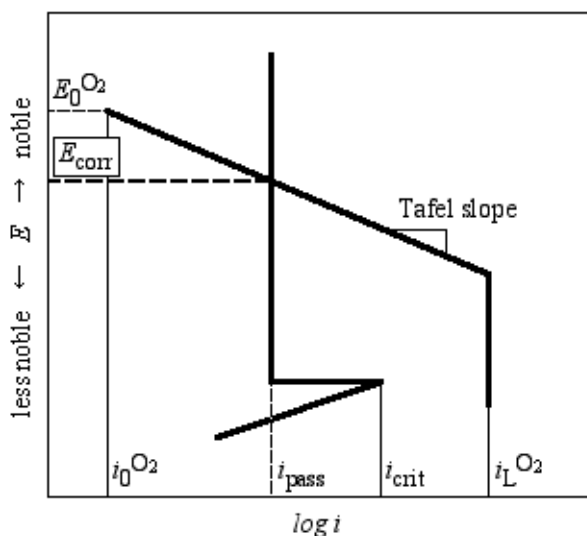


図 2 不働態ステンレス鋼の腐食電位決定の速度論

1 気圧の大気と平衡する中性水溶液環境のステンレス鋼上におけるアノード/カソード分極曲線を図 2 に模式的に示す. 図に見るように, ステンレス鋼のアノード分極曲線の不働態部分とカソード反応としての溶存酸素還元反応のカソード分極曲線の Tafel 部分とが交差し, その交点の電位が腐食電位 E_{corr} となる. カソード分極曲線の Tafel 勾配は $b_c = -0.130 \text{ V/decade}$ 程度¹⁾であるから, ステンレス鋼の不働態保持電流密度 i_{pass} が極端に変化しないかぎり, E_{corr} に変化を与え得ない. Type 304 鋼などの汎用オーステナイト系ステンレス鋼における冷間加工の方法, 程度は i_{pass} に大きな影響は与えないから, 結果として E_{corr} への影響も小さい.

しかしながら, 実際の測定例では, Type 304 鋼の固溶化熱処理材に比して, 冷間加工材の E_{corr} が大幅に低く測定されることが, 往々にしてある. これは, (1)浸漬時間が不十分で未だ定常状態に達していない場合, および/あるいは (2)前者が不働態を保っているのに対して, 後者がすでに局部腐食を起こしてしまっている場合であると理解すべきである. 腐食電位測定は単発的/間欠的ではなく, 連続的に行われなければならない所以である (次の Q 参照).

【A: 誤り】

引用文献

- 1) M. Akashi, G. Nakayama: "The Assessment of Microbiologically-Influenced Corrosion of Stainless Steels by Means of the Critical Potential Concept," in Proc. Symp. on Critical Factors in Localized Corrosion III, A Symposium in Honor of the 70th Birthday of Jerome Kruger, R.G. Kelly, G.S. Frankel, P.M. Natishan, R.C. Newman, Eds., The Electrochem. Soc., Proc. Vol. 98-17, p. 353 (1999).

(2002年 相談会: MA)

ステンレス鋼の自然腐食電位(2)

Q 河口近くで海水が上ってくるため, 満潮時には塩化物イオン濃度が 1,000 ppm 程度になる環境におけるステンレス鋼のパフォーマンスを調査する目的で, Type 304 鋼試験片を長期浸漬した. 3ヶ月後に試験片の自然腐食電位を計測したところ, +0.10 V vs. SHE であった. この条件での Type 304 鋼のすきま腐食臨界電位は+0.28 V vs. SHE であるから, この環境における Type 304 鋼はすきま腐食を起こすことはないと判断した.

A 特定の材料/環境の組み合わせごとにすきま腐食臨界電位 $V_{\text{C,CREV}}$ が存在し, これよりも高い(貴な)電位域ではすきま腐食生起の可能性があるが, これより低い(卑な)電位域ではその可能性がないから, 当該材料/環境系における定常腐食電位(安定な不働態にある金属, 合金の定常的な自然腐食電位) E_{sp} とすきま腐食臨界電位としての腐食すきま再不働態化電位 $E_{\text{R,CREV}}$ とを比較することにより, すきま腐食の生起の可能性の有無を判定できる. 従って, 設問の例のような実環境における自然腐食電位 E_{corr} の計測は, ステンレス鋼の対すきま腐食パフォーマンスのモニタリングに有効である. また, $E_{\text{R,CREV}}$ 測定データ¹⁾から, こ

の条件での Type 304 鋼のすきま腐食臨界電位を+0.28 V vs. SHE とする判断も妥当である。

しかしながら、 $E_{SP} = 0.733 - 0.0592\text{pH}$ の関係¹⁾から、1 気圧の大気と平衡する中性 (pH = 7) の水環境における E_{SP} 値は+ 0.31 V vs. SHE であるから、設問の、“3 ヶ月後に試験片の E_{corr} を計測したところ、+ 0.10 V vs. SHE であった” は異常であると気付く必要がある。設問の例は通常の自然の河川水環境であるから、 E_{corr} が低くなる原因は、通常はないと考えられる。従って、この例では、すでに発生した腐食すきまが電位計測時に進展中であつたとする可能性を十分考えなければならぬ。

旧江戸川河口から 9 km 付近の汽水環境に 9 ヶ月浸漬された Type 304 ステンレス鋼試験片の E_{corr} および [Cl⁻] 濃度の経時変化の一部を図 1²⁾ に示す。環境の [Cl⁻] 濃度は河川水量および潮汐の変化を受けて複雑に変化する。微生物誘起電位貴化の影響を受けて、 E_{corr} が+ 0.70 V vs. SHE 程度になっていて、47 日目に腐食すきまが発生、進展し、奥深く進展するとともに

E_{corr} は低下し±0 ~ +0.2 V vs. SHE 付近で安定し、55 日目以降は腐食すきまは再不働態化し、高い値に回復した。この測定期間中における E_{corr} と [Cl⁻] 濃度との関係を、20℃における Type 304 鋼の $E_{R,CREV}$ データ¹⁾ とともに図 2 に示す。図上の A 位置で腐食すきまが生起し、[Cl⁻] 濃度の上昇を伴いながら、ABC の経路をたどって電位が卑化し、腐食すきまの定常進展中は低い電位に留まっている。[Cl⁻] 濃度が低下して、D 位置に至って、腐食すきまは再不働態化し、電位は再び A 位置付近に回復する。電位上昇および/あるいは [Cl⁻] 濃度増加と腐食すきま発生/進展開

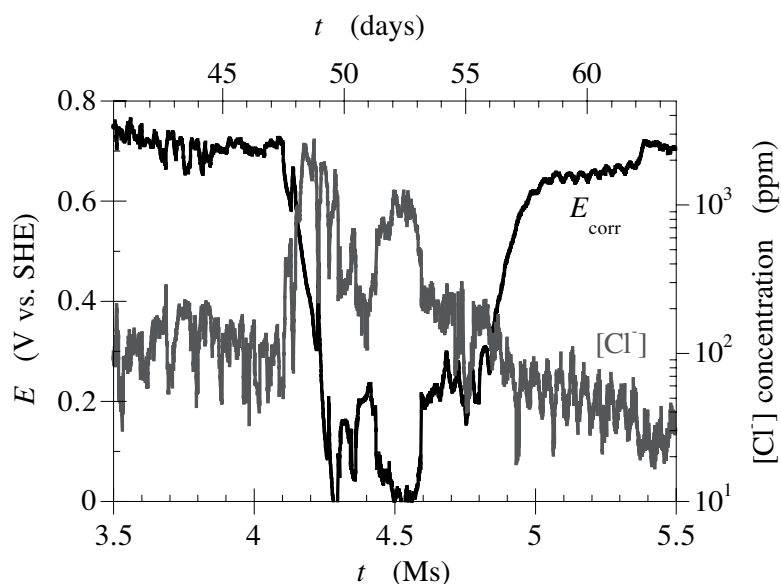


図 1 汽水環境に浸漬された Type 304 ステンレス鋼試験片の E_{corr} および [Cl⁻] 濃度の経時変化²⁾

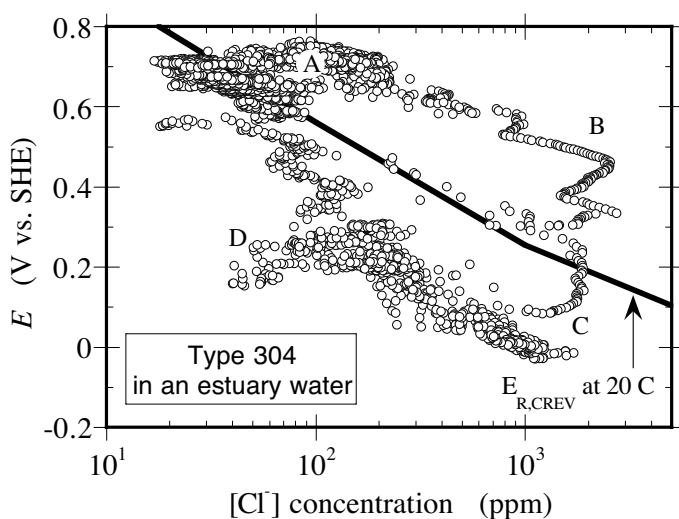


図 2 E_{corr} , [Cl⁻] 濃度, および $E_{R,CREV}$ の関係²⁾

始との間には時間遅れがあるから、A位置の条件は併掲した $E_{R,CREV}$ 線よりも高濃度側にあるが、 $E_{SP} = +0.70$ (V vs. SHE)が $E_{R,CREV}$ と等しくなる[Cl⁻]濃度は、再不働態化が生じたD位置の数十ppmによく対応している。

このように、 E_{SP} と $E_{R,CREV}$ との比較によるすきま腐食の生起の可能性の有無の判定が信頼性の高いものであって、実環境における E_{corr} の計測が有効であるとしても、設問のような単発的な測定は誤解のもとになるので、注意する必要がある。 【A: 誤り】

引用文献

- 1) M. Akashi, G. Nakayama, T. Fukuda: "Initiation Criteria for Crevice Corrosion of Titanium Alloys Used for HLW Disposal Overpack," CORROSION/98 Conf., NACE International, Paper No. 158 (1998).
- 2) 中山 元, 松川 徹, 横山弘善, 千葉幸憲, 玉田明宏, 坂本秀樹, 高橋和夫, 田中和嗣, 辻川茂男: 第48回材料と環境討論会講演集, 腐食防食協会, p. 335 (2001).
(2002年 相談会: MA)

ボールペン用超硬ボールの腐食

Q 水性インキ用ボールペンの超硬ボールの表面が腐食によりざらざらになることがある。その原因は超硬合金のコバルトの欠落と考えられる。なお、この事例ではボールペンチップソケットはフェライト系ステンレスであって、インクのpHは8~10であった。

A 超硬合金は通常、炭化タングステン(WC)粒子をコバルト(Co)で結合した焼結合金であり、必要に応じてこれに炭化チタン(TiC)や炭化タンタル(TaC)などが添加されている。

その組織は、基本的には WC と Co の二相からなり、TiC や TaC がされた場合にはさらに (W,Ti,Ta)C 固溶体炭化物が加わった構造となる。それらの炭化物粒子と結合相の Co とは電気化学的性質が著しく異なるため局部電池を形成しやすく、研削液に浸漬すると Co 相が卑となり、Co が腐食される場合が多い。研磨面に汗や指紋をつけたまま放置しても同様な状態となる可能性がある¹⁾。

結合相の耐食性を向上させるため、低炭素化、Ni, Cr などの耐食性合金の添加が有効である。しかしながら、異種金属接触腐食条件下では腐食されることがある。

ボールペンの超硬ボールの表面がざらざらになる現象は Co の腐食が原因と考えられる。ボールペンチップソケットのフェライト系ステンレス鋼との接触も、場合によって加速要因になっている可能性がある。 【A: 正しい】

引用文献

- 1) 腐食防食協会編:“腐食・防食ハンドブック,” 丸善, p. 356 (2000).
(2002年11月 相談会: SN)

[新刊のお知らせ]

「金属の腐食・防食 Q&A –電気化学入門編-」

腐食防食協会編, 丸善
2002年12月25日刊行, 3,800円

[編集後記]

前号の No. 024 でご報告した, 浜松の公開相談会に題材を求めた Q&A's の残りを掲載しました. これで手持ちの原稿もほぼ底を尽き, 相変わらずのぎりぎりの編集作業が続いています. 毎号の記事を埋めるためだけではなく, より多彩な内容にするためにも, 読者の皆さまからのご投稿をお待ちしています. また, 「こんな記事を」とか, 「こういうことについての分かりやすい解説を」とかというご要望もお待ちしています. 何かありましたら, ぜひ腐食センター事務局 (jim@corrosion-center.jp) までご一報くださるようお願いいたします. (MA)

もくじ	No.025 2003年3月1日
腐食・防食ハンドブック CD-ROM 版の 使い方 –研究所編- 1	編集者 明石正恒 発行者 (社)腐食防食協会腐食センター 〒113-0033 東京都文京区本郷 1-33-3 (東京プロダクツビル 2F)
Q&A: 析出硬化系ステンレス鋼 の鋭敏化 3	電話: 03-3815-1302 Fax: 03-3815-1303
Q&A: ステンレス鋼の自然 腐食電位(1) 4	email: jim@corrosion-center.jp
Q&A: ステンレス鋼の自然 腐食電位(2) 5	ホームページ: http://www.corrosion-center.jp/
Q&A: ボールペン用超硬 ボールの腐食 7	

ここに掲載された文章および図表の無断使用, 転載を禁じます.