
20%NaCl+1% Na₂Cr₂O₇·2H₂O 水溶液中における高 Cr-Mo フェライトステンレス鋼の
孔食および応力腐食割れ

Pitting Corrosion and Stress Corrosion Cracking of High Cr-Mo Ferritic Stainless Steels
in 20%Na₂Cr₂O₇·2H₂O

宮脇 哲雄(Tetsuo Miyawaki) 木下 昇(Noboru Kinoshita) 小野 寛(Yutaka
Ono) 大橋 延夫(Nobuo Ohashi)

要旨：

高 Cr-Mo フェライトステンレス鋼およびオーステナイトステンレス鋼の 20%NaCl+1% Na₂Cr₂O₇·2H₂O, 水溶液中における孔食および応力腐食割れを調べた。沸とう水溶液中では、オーステナイト鋼および C+N >160ppm かつ Ni を 2~4%含むフェライト鋼は応力腐食割れを起こすが、C+N <110ppm または Ni を含まないフェライト鋼は起こさない。加熱過程の電極電位の変化から、鋼はオーステナイト鋼（液温の上昇とともに不動態→孔食の発生・停止→孔食の発生・成長）、C+N <110ppm のフェライト鋼（不動態→孔食の発生・停止）、C+N >160ppm のフェライト鋼（不動態→孔食の発生・成長）の 3 種に分類される。この孔食挙動の機構および応力腐食割れとの関係について検討した。

Synopsis：

The susceptibility to stress corrosion cracking (SSC) and pitting corrosion of austenitic stainless and high Cr-Mo ferritic stainless steels has been investigated in a 20% NaCl+1% Na₂Cr₂O₇·2H₂O solution. SCC at boiling temperature (107°C) occurs not in the ferritic steels containing C+N below 110 ppm or free of Ni, but in the austenitic steels and also in the ferritic steels having C+N above 160ppm and 2~4%Ni. Using electrode potential temperature (time) curves obtained by heating the solution, pitting behavior of the steels consists of two or three of the following three regions; (1) the metal is passivated, (2) pits successively nucleate but immediately cease to grow and (3) one or a few pits nucleate and grow. By their pitting behavior, the steels are classified into three groups; austenitic steels (Type I), the ferritic steels containing C+N below 110ppm (Type II) and ferritic steels having C+N above 160 ppm (Type III). The Type I exhibits a curve composed of all the three regions, the Type II shows a curve composed of the regions 1 and 2, and the Type III gives a curve composed of the regions, 1 and 3. The mechanism of these pitting behaviors and the differences in the susceptibility to SCC of these steels is discussed on the basis of polarization characteristics.

本文は次のページから閲覧できます。

20%NaCl+1%Na₂Cr₂O₇·2H₂O 水溶液中における 高Cr-Moフェライトステンレス鋼の孔食および応力腐食割れ

Pitting Corrosion and Stress Corrosion Cracking of High Cr-Mo
Ferritic Stainless Steels in 20%NaCl+1%Na₂Cr₂O₇·2H₂O

宮 脇 哲 雄*

Tetsuo Miyawaki

木 下 昇**

Noboru Kinoshita

小 野 寛***

Yutaka Ono

大 橋 延 夫****

Nobuo Ohashi

Synopsis:

The susceptibility to stress corrosion cracking (SCC) and pitting corrosion of austenitic stainless and high Cr-Mo ferritic stainless steels has been investigated in a 20% NaCl + 1% Na₂Cr₂O₇·2H₂O solution.

SCC at boiling temperature (107°C) occurs not in the ferritic steels containing C+N below 110 ppm or free of Ni, but in the austenitic steels and also in the ferritic steels having C+N above 160 ppm and 2~4%Ni.

Using electrode potential-temperature (time) curves obtained by heating the solution, pitting behavior of the steels consists of two or three of the following three regions; (1) the metal is passivated, (2) pits successively nucleate but immediately cease to grow and (3) one or a few pits nucleate and grow. By their pitting behavior, the steels are classified into three groups; austenitic steels (Type I), the ferritic steels containing C+N below 110 ppm (Type II) and ferritic steels having C+N above 160 ppm (Type III). The Type I exhibits a curve composed of all the three regions, the Type II shows a curve composed of the regions 1 and 2, and the Type III gives a curve composed of the regions 1 and 3.

The mechanism of these pitting behaviors and the differences in the susceptibility to SCC of these steels is discussed on the basis of polarization characteristics.

1. 緒 論

高純度高Cr-Moフェライトステンレス鋼は従来EB (Electron Beam) 法や VIM (Vacuum Induction Melting) 法により製造されてきたが、

最近 AOD (Argon Oxygen Decarburization) 法あるいは VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) 法などにおける製鋼技術の進歩によってより安価に量産できるようになった。

この高純度高Cr-Moフェライトステンレス鋼の特性に関しては下平による解説^{1,2)}があるが、この鋼

* 技術研究所特殊鋼研究室
*** 技術研究所特殊鋼研究室室長
(昭和54年2月28日原稿受付)

** 技術研究所特殊鋼研究室主任研究員
**** 技術研究所次長・工博

は各種の酸およびアルカリに対してすぐれた耐食性を有する³⁻⁶⁾だけでなく、オーステナイトステンレス鋼の最大の弱点である塩化物環境における応力腐食割れを起こしにくい⁷⁾点で各方面から期待されている。

この鋼に少量のNi(2~4%)を添加すると還元性環境やアルカリ水溶液における耐食性が向上する⁸⁾が、沸とう42% MgCl_2 水溶液における応力腐食割れ感受性が増大する⁹⁾。この沸とう42% MgCl_2 試験法はステンレス鋼の応力腐食割れ感受性を調べるため従来から広く用いられてきた試験法であるが、実環境との対応が必ずしもよくない¹⁰⁾ため、最近ではNaClに酸化剤を添加した水溶液など実環境に近い試験法がいくつか考案されている。実際Wicking test¹¹⁾では高純度高Cr-Moフェライトステンレス鋼にNiを添加しても応力腐食割れを起こさないと報告されている¹²⁾。

本実験では20% NaCl+1% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を用いて高Cr-Moフェライトステンレス鋼の応力腐食割れ感受性におよぼすNiの影響を調べるとともに、この水溶液における孔食の発生および成長の挙動を電極電位の変化などから調べ、これらと応力腐食割れとの関連について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1に供試材の化学成分を示す。No. 1は

SUS 304, No. 2はSUS 316とともにオーステナイト系商用材である。No. 3は26Cr-1Mo, No. 4は29Cr-2Moとともに電炉VOD法により溶製し、Nbによる安定化を行っている。No. 5からNo. 10は高周波炉で真空溶解した30kg鋼塊を熱間圧延したのち、最終2mmまで冷延し、950°C×5min, ACの熱処理を行ったものである。No. 5とNo. 6は29Cr-2Mo鋼で、主としてN量を変えることによりC+N量を各々100ppmと270ppmの2水準にとってある。No. 7とNo. 8は同じく29Cr-2Mo鋼であるが、C+N量を各々160ppmと250ppmの2水準にしてこれにNiを添加したものである。No. 9は29Cr-4Mo鋼でNo. 10はこれにNiを添加したものである。なお両者ともC+N量は70ppmである。

各試料について硫酸-硫酸銅粒界腐食試験を行ったところ、C+N量をそれぞれ270と250ppm含むNo. 6とNo. 8は割れを起こした。なおこの2鋼は950°C×5min, WQの再熱処理を行うと割れを起こさない。

2.2 応力腐食割れ試験

試験片はまずその長手方向を圧延方向に直角にして18mm×75mmの短冊状に切り出し、中心より各々25mmの位置に6φの穴を開けたのち、表面をエメリー紙で#500まで乾式研摩した。これを半径8mmのポンチで曲げ、平行部間隔が16mmとなるようにボルト締めして応力を付与した。

この状態で試験液に浸漬するとボルト(SUS 316)あるいはワッシャー(テフロン)との隙間で腐食

Table 1 Chemical composition of steels

(wt %)

No.	Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Nb
1	SUS 304	0.06	0.66	1.5	8.7	18.0	0.1	0.02	—
2	SUS 316	0.06	0.74	1.5	12.7	16.9	2.3	0.02	—
3	26Cr-1Mo-Nb	0.003	0.34	0.08	0.02	25.8	1.2	0.006	0.16
4	29Cr-2Mo-Nb	0.003	0.28	0.06	0.16	28.6	2.0	0.008	0.16
5	29Cr-2Mo	0.004	0.15	0.15	—	29.4	2.1	0.006	—
6	29Cr-2Mo-N	0.006	0.16	0.15	—	28.7	2.3	0.021	—
7	29Cr-2Mo-2Ni	0.007	0.17	0.17	2.2	29.4	2.4	0.009	—
8	29Cr-2Mo-4Ni-N	0.006	0.14	0.15	3.9	29.8	2.1	0.019	—
9	29Cr-4Mo	0.003	0.16	0.16	—	28.6	4.1	0.004	—
10	29Cr-4Mo-2Ni	0.003	0.17	0.16	1.8	29.7	4.4	0.004	—

が先行してしまい、もっとも応力の高い頂部での腐食が起こりにくくなるので、Fig.1に示すようにR部を残してすべてシリコン樹脂で被覆した。このようにして作製した試験片を、三角フラスコに入れた20%NaCl+1%Na₂Cr₂O₇・2H₂O沸とう水溶液(107°C)に浸漬した。連続240h浸漬後に試料を取り出し、割れの有無をルーペ(X10)による外観観察および断面の顕微鏡観察により調べた。

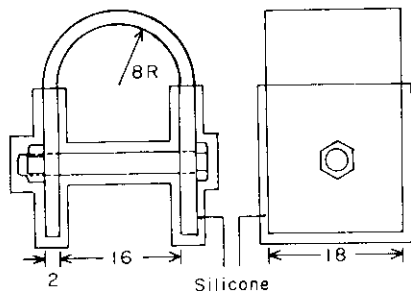


Fig. 1 U-bend specimen used for stress corrosion cracking test

2・3 孔食試験

試験片の形状をFig.2に示す。ステンレス鋼の孔食電位測定法¹³⁾に準じて、#500エメリー紙により湿式研磨したのち、30%HNO₃、60°C×1hの不動態化処理を行った。そして12mm×15mmを残してシリコン樹脂で被覆し、浸漬直前に不動態皮膜を#800エメリー紙で研磨し、除去した。

Fig.3に装置の概略を示す。上述の試験片を三角フラスコに入れた低温の試験液に浸漬し、液をヒーターにより加熱しながら試片の電極電位(vs. SCE)の変化を求めた。液温はガラス管に入れた熱電対により測定した。昇温速度は低温ではおよそ20°C/minで、高温になるにつれて小さい。孔食の発生状況は電位変化測定時に肉眼観察し、試料を取り出したあとの食孔の観察には走査電子顕微鏡を用いた。

上述の試験で得られた孔食挙動を理解するために20%NaCl中での孔食電位(V_{Cl0})および20%NaCl+1%Na₂Cr₂O₇・2H₂O中でのアノード分極曲線を上と同様の試験片を使い、液中の空気をArで置換したのち電位走査速度21mV/minの動電位法で測定した。

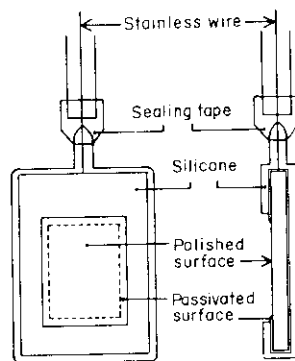


Fig. 2 Specimen used for pit corrosion test

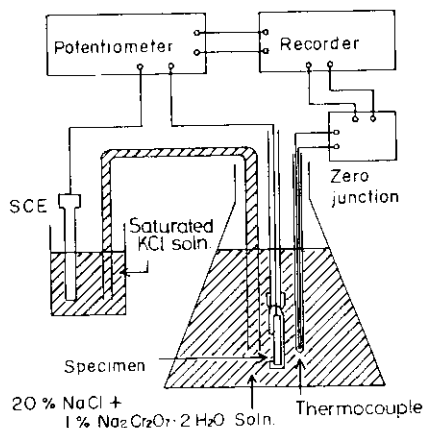


Fig. 3 Schematic illustration of pit corrosion test

3. 実験結果

3・1 応力腐食割れ試験結果

浸漬後の試料の外観をPhoto.1に示す。SUS 304には微細な孔食が多数発生しており、さらに枝別れた割れが頂部に見られる。SUS 316では微細な孔食のほかにシールとの境界に割れ状の腐食を起こしている。110ppm以下のC+Nを含む26Cr-1Mo-Nb鋼(No.3)、29Cr-2Mo-Nb鋼(No.4)、29Cr-2Mo鋼(No.5)、29Cr-4Mo鋼(No.9)および29Cr-4Mo-2Ni鋼(No.10)では微細な多数の孔食が見られるのみである。160ppm以上のC+Nを含む29Cr-2Mo-N鋼(No.6)、29Cr-2Mo-2Ni鋼(No.7)および29Cr-2Mo-4Ni-N鋼(No.8)では、微細な孔食の数はNo.3,4,5の鋼に比べて少ないが、稜方向に伸びた大きい孔食が1個あるいは2個起きている。

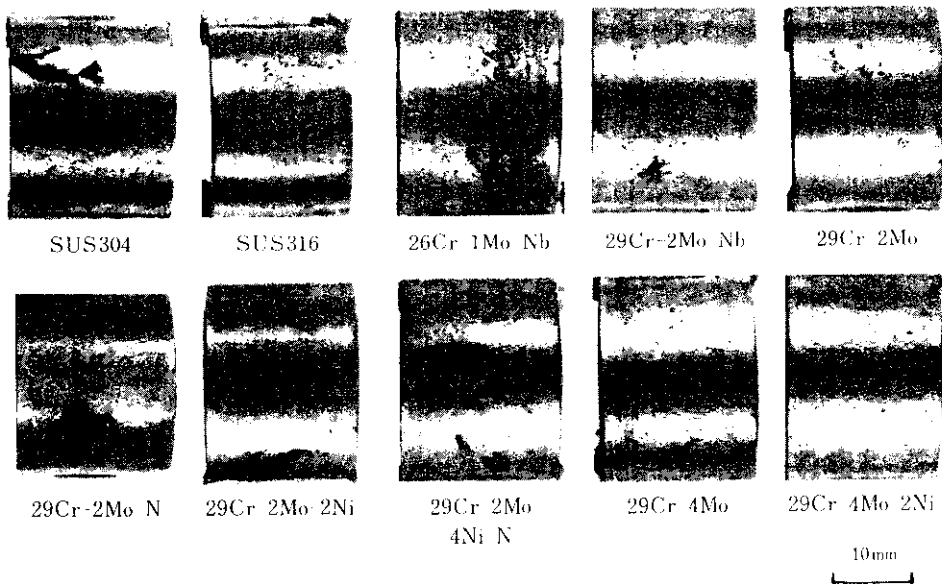


Photo. 1 Appearances of U-bend specimens after immersion in boiling 20%NaCl+1%Na₂Cr₂O₇·2H₂O solution for 240h

断面の光学顕微鏡観察結果をSUS 304, 29Cr-2Mo N 鋼(No.6), 29Cr-2Mo-2Ni 鋼(No.7)および29Cr-2Mo-4Ni-N 鋼(No.8)について Photo.2 に示す。

SUS 304およびSUS 316の外観より割れと見られた部分は断面観察より貫粒型の応力腐食割れであった。

微細な孔食のみが観察されたNo.3, No.4, No.5, No.9およびNo.10のC+Nが110ppm以下の各鋼では断面観察からも割れは認められなかった。

29Cr-2Mo-N 鋼(No.6)の大きな孔食はいくぶん粒界に食い込んでいるが割れにはなっていない。29Cr-2Mo-2Ni 鋼(No.7)の孔食の底には、主として粒界であるが一部貫粒型の割れがあり、29Cr-2Mo-4Ni-N 鋼(No.8)では、同様の割れかさらに深く進行している。

3・2 孔食試験結果

液を加熱しながら求めた電極電位の時間変化は鋼種により異なるが、概略三つの type に分類できる。Fig.4 に名々のtypeの代表例としてSUS 316, 29Cr-2Mo-Nb 鋼(No.4)および 29Cr-2Mo-4Ni-N 鋼(No.8)についての結果を示す。

第1のものはSUS 304とSUS 316のオーステナイトステンレス鋼が示すtypeである。SUS 316では凝固点(-12°C)直上の液に浸漬すると電位はた

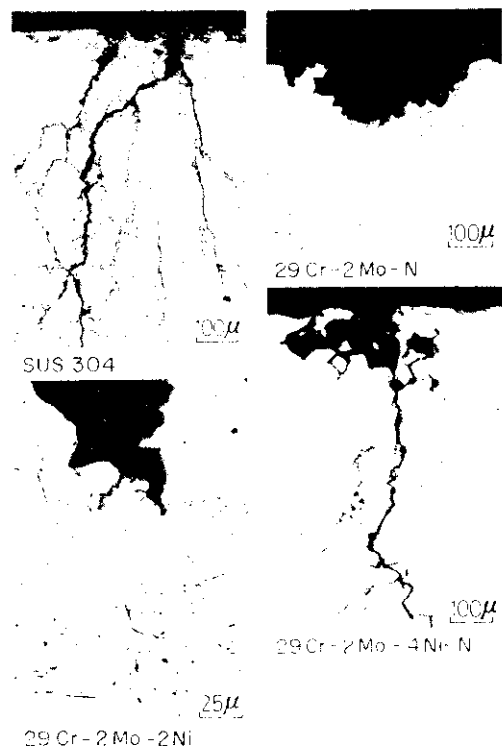


Photo. 2 Stress corrosion cracking of SUS316, 29Cr-2Mo-2Ni and 29Cr-2Mo-4Ni-N steels, and pitting of 29Cr-2Mo-N steel in boiling 20%NaCl + 1%Na₂Cr₂O₇·2H₂O solution for 240h

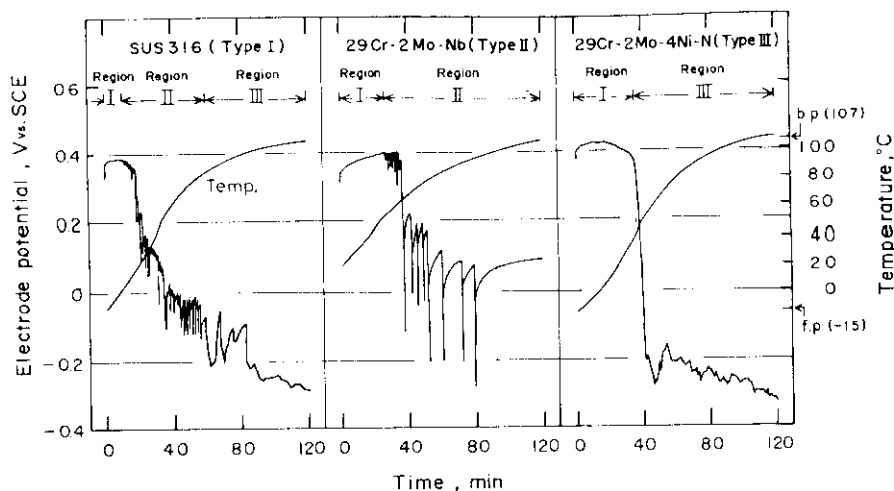


Fig. 4 Electrode potential-time (temperature) curves of SUS 316, 29Cr-2Mo-Nb and 29Cr-2Mo-4Ni-N steels immersed in 20%NaCl + 1%Na₂Cr₂O₇·2H₂O solution, during heating from its freezing point to boiling point

だちに+0.4V付近まで上昇する。これを加熱していくと+5°C付近から小さな電位振動が現われ始め、温度の上昇とともに振幅が大きくなりまた全体に低電位側に移っていく。90°Cを越えると電位の振動は不規則となり、95°Cを越えると電位は単調に降下し、それ以上の温度では-0.3V付近を中心にして安定する。

試料面を観察していると+5°C以下では変化は見られないが、この温度を越え電位の振動が現われ始めると各々の小さな電位降下に対応して微細な孔食の発生が見られる。そして振幅が大きくなるにつれて発生する孔食も大きくなる。90°Cでの電位降下時には大きな孔食が発生し電位降下とともに成長していく。そして-0.3V付近で安定しているときの孔食の成長速度はきわめて小さい。

以上のように SUS 316 の場合には低温域では不動態(region I)、中間温度域では孔食の発生と停止の繰り返し(region II)、そして高温域では一つの孔食の成長継続(region III)という三つの領域を経て変化する。

SUS 304 の変化も SUS 316 の変化とはほぼ同様であるが、region I から region II への遷移温度が-5°C、region II から region III への遷移温度が35°Cと低温側にずれる。

第2のものは110ppm以下のC+Nを含む26Cr-1Mo-Nb鋼(No.3)、29Cr-2Mo-Nb鋼(No.4)、

29Cr-2Mo鋼(No.5)、29Cr-4Mo鋼(No.9)および29Cr-4Mo-2Ni鋼(No.10)に見られるtypeである(type II)。

29Cr-2Mo-Nb鋼(No.4)は、低温ではtype I の鋼と同様に不動態のregion I であり、region II への遷移温度は55°Cである。しかしこの鋼では沸とう点までregion III が現われない。region II の振動域は温度の上昇とともに低電位側にずれ、振幅も大きくそして周期も長くなる。沸とう点では0.1Vから-0.3Vの間で振動を繰り返す。このtypeの他の鋼の変化の様子も29Cr-2Mo-Nb鋼(No.4)と同様であるが、region I からregion II への遷移温度は高Cr、高Moになるほど高くなり(Niも、とくに高温において同様の効果をもつ)、26Cr-1Mo-Nb鋼(No.3)で42°C、29Cr-2Mo鋼(No.5)で55°C、29Cr-4Mo鋼(No.9)で75°Cおよび29Cr-4Mo-2Ni鋼(No.10)で81°Cである。

第3のものは270ppmのC+Nを含む29Cr-2Mo-N鋼(No.6)、160ppmのC+Nを含む29Cr-2Mo-2Ni鋼(No.7)および250ppmのC+Nを含む29Cr-2Mo-4Ni-N鋼(No.8)が示すtypeである(type III)。

29Cr-2Mo-4Ni-N鋼(No.8)は低温では不動態のregion I であるが、前2者の型の鋼と異なり、region II は現われず直接region III へ遷移する。この遷移温度は40°Cであった。そして同じく29Cr-2Mo-N鋼(No.6)では40°C、29Cr-2Mo-2Ni鋼(No.7)では45°C

であった。浸漬時から試料面を観察していると、鋼種に対応したある温度で電位降下を開始すると数個の孔食が同時に発生するのが認められ、低電位安定時にはこれらのうちの1個あるいは2個が優先的に成長する。Fig. 5 に以上の結果をまとめて示す。なおtypeIIIを示す3鋼(No.6,7,8)は950°C×5min, WQの再熱処理を行うとtypeIIに変わり、region I からregionIIへの遷移温度は各々56°C, 60°C, 57°Cであった。つぎに食孔の観察結果を述べる。Photo. 3に代表的なものとして SUS 316のregion II および regionIIIで発生した孔食、29Cr-2Mo-Nb鋼(No.4)の孔食、29Cr-2Mo-4Ni-N鋼(No.8)の孔食およびこの29Cr-2Mo-4Ni-N鋼を950°C×5min, WQの再熱処理を行ったものについて発生した孔食を走査電子顕微鏡で観察した結果を示す。オーステナイトステンレス鋼ではregion IIとregion IIIでの異なった電位変化に対応して各々の領域で発生する食孔の形状も異なる。すなわちregion IIで発生した食孔は半球状であるが、region IIIで発生した食孔は、それを覆う腐食生成成分(スケール)を取除くと半球状の腐食孔を中心にしてそのまわりが浅く腐食されている点が前者と異なる。

typeIIに属する鋼のregionIIで発生する食孔はtype IのregionIIで発生する食孔と同様な形状である。typeIIIに属する鋼のregionIIIで発生する食孔は浅い腐食部の中心部に粒界と思われる線に沿っていくつかの微小な腐食孔が見られる。この鋼に950°C×5min, WQの再熱処理を施すと、そのregion IIで発生する食孔は他のtypeのregion IIで発生する食孔と同様に半球状のものとなる。

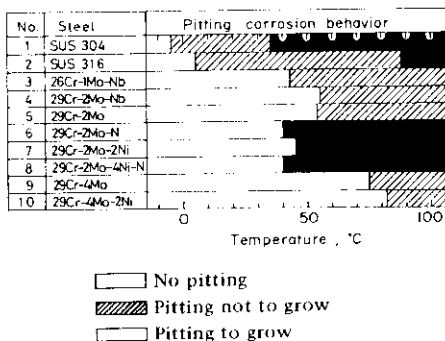


Fig. 5 Temperature dependency of pitting behavior of the steels

4. 考察

4-1 孔食挙動および電極電位変化の解釈

まずtype IのSUS 316について考える。Fig. 6に4種の異なる温度における模式的な分極図を示す。

(a)は+5°C以下の温度における分極図であり、図中のa₁はその温度における不動態面におけるアノード分極曲線であり、低い電流密度(数μA/cm²)の不動態電流からなり、高電位(孔食電位, V_{cl})で高い電流密度(数mA/cm²)の孔食電流に不連続的に移る。なおこの電位の前にはパルス状の電流発生のおちただちに不動態へもどることの可能な電位域がある。c₁はCr₂O₃イオンの還元反応(Cr₂O₃+14H⁺+6e⁻→2Cr³⁺+7H₂O)からなるカソード分極曲線で、V_eなる酸化還元平衡電位(0.5Vvs.SCE程度)で零であり、低電位になるにつれて電流密度は増加するがこの程度は小さく、低電位域でも10μA/cm²以下である。よってこの二つの曲線はV_{p1}

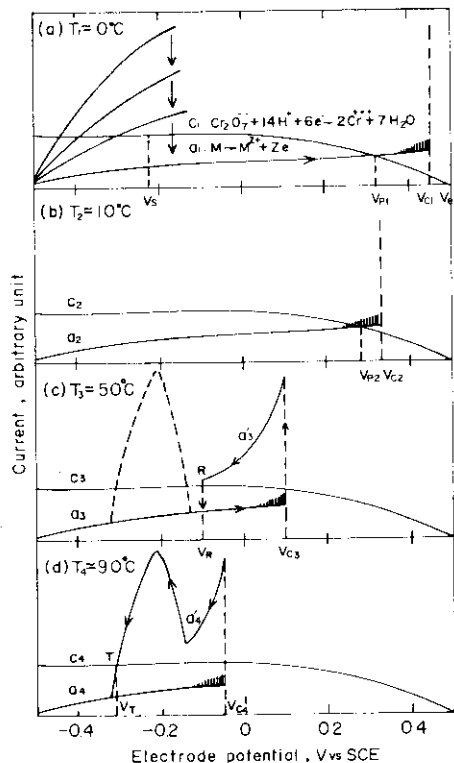


Fig. 6 Schematically illustrated polarization curves for explanation of electrode potential changes in Fig. 4

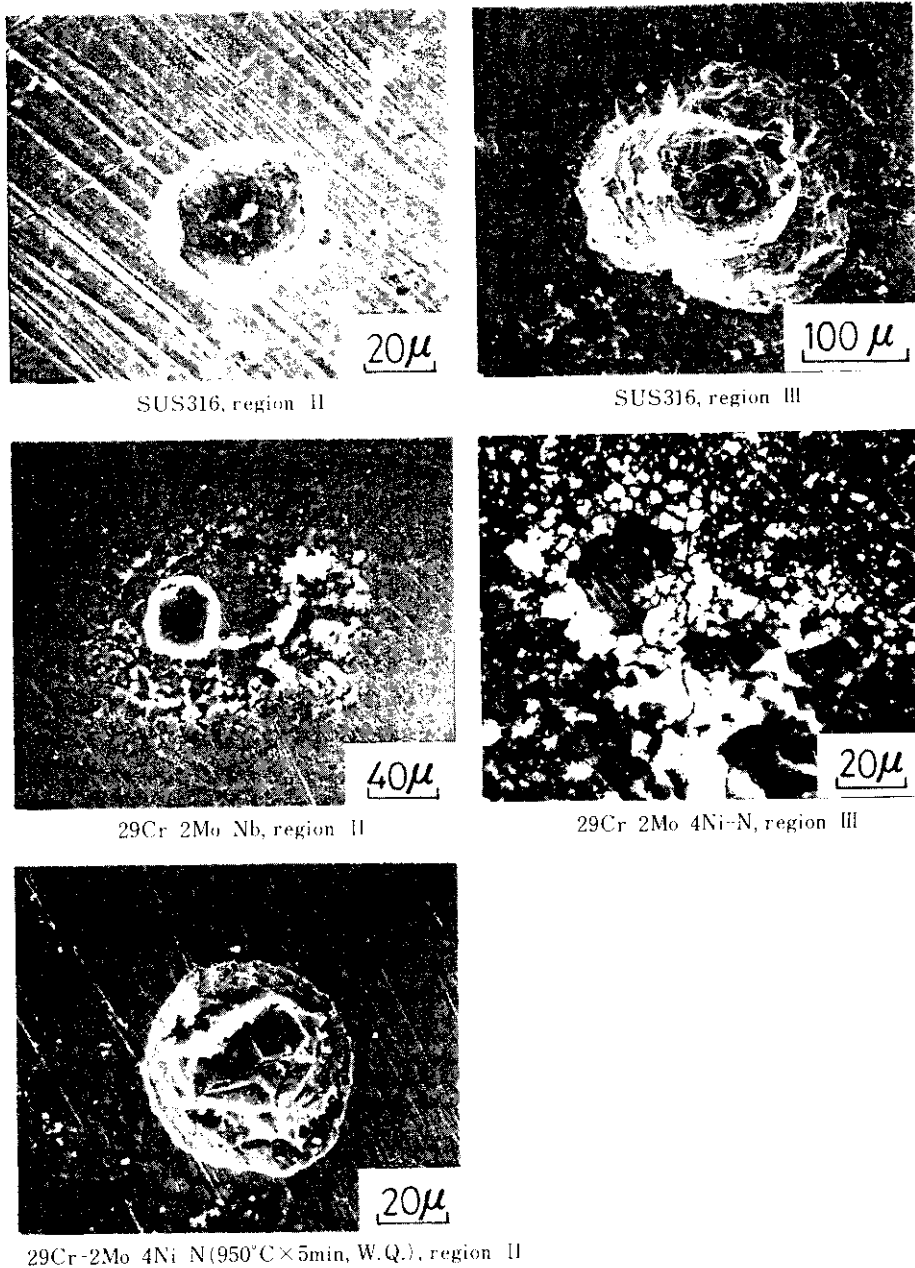


Photo. 3 Micrographs of the pits nucleated on SUS 316, 29Cr-2Mo-Nb and 29Cr-2Mo-4Ni-N steels in 20%NaCl + 1%Na₂Cr₂O₇・2H₂O solution

で交わる。以下 $a_2, a_3, a'_3, a_4, a'_4$ は各温度におけるアノード分極曲線、 c_2, c_3, c_4 は同じくカソード分極曲線を現わす。

ここで電位の変化について述べる。測定される電位差を V 、試料と溶液の間の電位差を $V_{M/sol}$ 、標準電極(本実験の場合はカロメル電極)の電位差を

$V_{sol/R}$ とすると

$$V = V_{M/sol} + V_{sol/R} \quad \cdots \cdots (1)$$

が成り立つ。ここで $V_{M/sol}$ は試料と溶液の間の電気2重層によって生じるので、そこでの電荷を Q とし、静電容量を C とすると、

$$V_{M/sol} = \frac{Q}{C} \quad \cdots \cdots (2)$$

が成り立つ。(1)式と(2)式より

$$V = \frac{Q}{C} + V_{\text{sol/R}} \quad \cdots (3)$$

となる。時間で微分すると、 C および $V_{\text{sol/R}}$ は近似的に時間および温度に対して一定と考えられるので、

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{C} \cdot \frac{dQ}{dt} \quad \cdots (4)$$

となる。ここで外部電源のない場合には、 i_c をカソード電流、 i_a をアノード電流とすると

$$\frac{dQ}{dt} = i_c - i_a \quad \cdots (5)$$

が成り立つので、(4)式と(5)式より

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{C} \cdot (i_c - i_a) \quad \cdots (6)$$

となる。すなわち電位の移動速度はカソード電流とアノード電流の差に比例する。

以上の考えから Fig.6 を例として浸漬後の電位の変化をみると、まず(a)の過程すなわち浸漬直後はまず活性面からの金属の溶解がカソード反応より大きいために(6)式に従って電位は負の方向に移動するが、活性面はただちに不動態化されるためそのアノード分極曲線は a_1 となる。すると上述の過程で下がった電位 V_S ではカソード電流がアノード電流より大きいので(6)式に従いその差に比例した速さで電位は正の方向に移動していく。そしてこの移動速度はしだいに小さくなりながらアノード電流とカソード電流が等しい電位 V_{P1} に近づいていく。これが浸漬直後の変化であり、液温が $+5^\circ\text{C}$ を越えるまでは a_1 、 c_1 に大きな変化はないのでこの V_{P1} に近い電位にある。以上がregion Iを形成する。

温度が上がり $+5^\circ\text{C}$ を越えると孔食電位が低電位側にずれ(b)の段階になる。ここでは c_2 が a_2 のパルス状電流域と交わり、パルス電流の流れる瞬間の電位降下とその停止時の再上昇との繰り返しが起こりregion IIの初期段階を形成する。さらに温度が上がり c_3 が $V = V_{c3}$ の線と交わるようになる(c)の段階となると、大きなアノード電流を伴って孔食が発生する。ところで孔食内面ではそこでの高電流密度により不動態皮膜の形成が妨げられその結果、活性状態が維持されているのであるが、この活性状態でも電流密度が電位低下につれて減少

することが予想される。またこの効果の他に局部的に電流密度が低下した部分(主として孔食の縁)が不動態化されアノード面積が縮小する効果も重なり、アノード分極曲線は a_3 のような曲線になることが予想される。そこで V_{c3} になった電位は、(6)式に従い $a_3 - c_3$ に比例した速さで負に移動していく。しかし a_3 の曲線は電流が十分小さくなる点Rになると、上に述べた理由により不動態化を阻止できなくなり、不動態電流である a_3 に移る。すると V_R になった電位はつぎには $c_3 - a_3$ の差に比例した速さで正に移動していき、 V_{c3} に到達して上述の繰り返しをすることになる。これがregion IIの比較的大きな電位降下と再上昇の機構と考えられる。さらに温度が上がり、孔食電位がより低電位側に移る(d)の段階となると、孔食発生時のアノード分極曲線 a_4 も低電位側に移ってくる。ところでスケールで覆われた孔食内部は放出された金属イオンの加水分解により酸性になっており¹⁴⁾、この酸性溶液中ではSUS 316はアノード分極曲線の低電位域に活性ピークを持つ。そこで a_4 が低電位域まで伸び、その裾が活性域の電位に到達すると、その電位では高電流密度を保っている部分だけでなく、スケールで覆われた酸性溶液に接する面全体が溶解を起こし始め、 a_4 はこの電位域でピークを有する図のような形状となる。したがって V_{c4} の電位で孔食を起こすと、電位は $a_4 - c_4$ に比例した速さで負に移動していき c_4 と a_4 が交わる V_T の電位において安定する。これがregion IIIの機構であろう。以上の解釈はregion IIで発生した食孔が半球状であるのに対してregion IIIで発生および成長した食孔では中心に半球状の腐食孔を持つほかにはスケールで覆われたまわりの面が浅く腐食されていることをよく説明する。

type IIの鋼のregion Iとregion IIの解釈はtype Iの場合と同様であるが、このtypeでregion IIIが現れない理由は、フェライト鋼では酸性溶液における活性ピークがオーステナイト鋼に比べて低電位側にあることと、本実験に用いたフェライト鋼はすべてCr、Mo量が高いため孔食電位が高く、沸とう点に到っても孔食発生時のアノード分極曲線の裾が活性ピークの電位域まで広がらないことによると思われる。

type IIIの鋼でregion Iから直接region IIIに遷移

するのは、これらの鋼では炭窒化物の析出によるCr-depletionが粒界あるいは粒内で起こり、その結果孔食電位が下がること、および孔食内部のような酸性溶液中では第2アノードピークが高電位域まで裾を広げているため、最初の孔食が起こるとたたちにFig.6の(d)の状況になるためと考えられる。なおこのtypeの鋼のうち29Cr-2Mo-N鋼(No.6)と29Cr-2Mo-4Ni-N鋼(No.8)とは硫酸-硫酸銅試験で粒界腐食感受性を示した。29Cr-2Mo-2Ni鋼(No.7)はそこで感受性を示さなかったが、C+Nが160ppmと若干高いため上記の試験では現れない程度の鋭敏化を起こしていると考えられ、このためtypeIIIになったのであろう。

以上の説明に用いた孔食内部の分極挙動を確かめるため、高濃度NaCl、低pHである20%NaCl+5%H₂SO₄水溶液中(30°C)でSUS 316, 29Cr-2Mo-Nb鋼(No.4)および29Cr-2Mo-4Ni-N鋼(No.8)のアノード分極曲線を求めた。その結果をFig.7に示す。SUS 316は浸漬電位(-0.35V)から正の方向に分極すると-0.35Vから0V付近まで活性ピ

ーク位置を持つが、これを越すとまた電流密度が増加していく。しかしこれは前処理で形成された不動態皮膜が活性溶解時にとれ、シールとの境界に隙間腐食を起こした結果であり、これを防止するために0mVから分極を開始するとこの電流の立上りは現われず孔食電位まで不動態を維持する。29Cr-2Mo-Nb鋼(No.4)は浸漬電位(-0.5V)から分極を開始すると-0.5Vから-0.3Vまで活性ピーク位置を持つが、これを越すとSUS 316の場合と同様に隙間が存在すると思われるにも拘わらずただちに不動態となる。29Cr-2Mo-4Ni-N鋼(No.8)は浸漬電位(-0.45V)から分極すると、-0.45Vから-0.3Vの間で第1活性ピークを示したのち一旦不動態となるが、また-0.2Vから+0.4V付近までに第2活性ピークを有する。なおこの第2活性ピークが隙間の存在によるものでないことは、-0.2Vから分極を開始しても現われることによって確かめられた。

Fig.8はSUS 304, SUS 316および26Cr-1Mo-Nb鋼(No.3)について、20%NaCl+1%Na₂Cr₂O₇・2H₂O

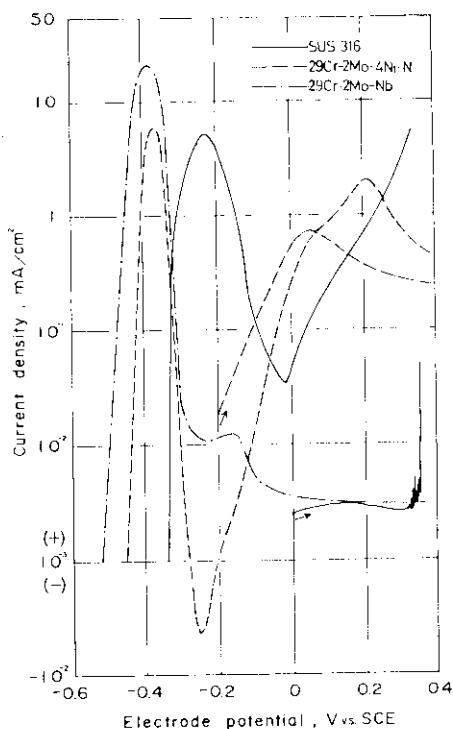


Fig. 7 Anodic polarization curves for SUS 316, 29Cr-2Mo-Nb and 29Cr-2Mo-4Ni-N steels in 20%NaCl + 5%H₂SO₄ solution at 30°C

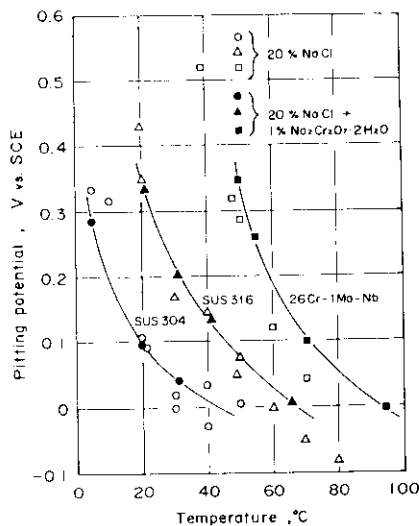


Fig. 8 Temperature dependency of pitting potential of SUS 304, SUS 316, and 26Cr-1Mo-Nb steels. Each pitting potential (V_{C10}) in 20%NaCl solution was obtained using potentiostat and pitting potentials at various temperature in 20%NaCl + 1%Na₂Cr₂O₇·2H₂O solution were obtained from the starting points of potential drop in region II of the electrode potential-time curve

$O_7 \cdot 2H_2O$ 中でのregion IIのピーク点での温度と電位の関係から求めた孔食電位の温度依存性を20% NaCl中での孔食電位(V_{Cl_0})の温度依存性と比較したものである。50°C以上の高温域で前者の孔食電位が若干高い傾向にあるが、両者はほぼよい対応を示している。

4.2 応力腐食割れ感受性におよぼす成分元素の影響

20% NaCl + 1% $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 沸とう水溶液における応力腐食割れ試験結果と同溶液における孔食挙動を比べると、応力腐食割れを起こす材料ではつねに成長性孔食が現われ、またNiを含んでいる。そしてそのどちらかの条件が満たされなければ割れを起こしていない。また割れはつねに孔食を起点としている。沸とう42% $MgCl_2$ 試験では第1の条件は必要でなく、Niの存在だけが割れの有無を決定する。両者の違いは、沸とう、42% $MgCl_2$ 水溶液では強酸性であり、ステンレス鋼の浸漬電位が-0.4Vから-0.25Vの間にあることなどから、成長性孔食内部での状況が始めから実現されていることに起因していると考えれば統一的に理解できる。

以上の考えをもとに、20% NaCl + 1% $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 水溶液のような中性塩化物環境における応力腐食割れ感受性におよぼす成分元素の影響を要約すると以下のとおりである。

- (1) Cr, Moは孔食電位を上げ、成長性孔食の発生をより高温側まで抑える効果により、Niの入った材料の応力腐食割れを起こす環境を狭くする。
- (2) Niは成長性孔食の内部のような酸性溶液における低電位活性状態が実現されると、そこでの応力腐食割れ感受性をもたらす。この他に孔食電位を若干上げる効果はあるが、オーステナイト鋼のように多量に含むと活性ピーク電位域を高電位側に移行させ、非成長性孔食から成長性孔食への遷移を起こしやすくする。
- (3) C, Nは固溶しているかぎり影響はないが、炭窒化物の析出が起これるとそのまわりのCr-depletionにより孔食電位を下げ、また第2アノードピークを出現させるため成長性孔食を起こしやすい。その結果Niの入った鋼の応力腐食割れを起こす環境を広くする。

なおAIS I430の溶接部あるいはAISI 446を高温長時間(1200°C×1h)鋭敏化したものでは、Niを含まないのにも拘わらず、沸とうNaCl(50ppm Cl^-)水溶液および沸とう45% $MgCl_2$ 水溶液で応力腐食割れを起こすという報告もあるので¹²⁾、このC, Nの影響は熱処理の影響も含めて詳細に調べる必要があると考える。

5. 結 論

高Cr-Moフェライトステンレス鋼の沸とう20% NaCl + 1% $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 水溶液中における応力腐食割れ感受性におよぼすC, NおよびNiの影響を調べた。またこの溶液における孔食の発生と成長の挙動を電極電位の変化などから調べた。

- (1) $C + N < 110ppm$ の高Cr-Mo フェライトステンレス鋼では、U曲げ試験片を240h浸漬しても微細な孔食のみで割れは起きない。
- (2) $C + N > 160ppm$ の高Cr-Mo フェライトステンレス鋼では、Niを含まない場合には、若干の粒界腐食を伴った大きな孔食が起こるが、割れには至らない。しかしNiを含む場合には、主として粒界型で一部貫粒型の応力腐食割れが孔食を起点として発生する。
- (3) オーステナイトステンレス鋼も孔食を起点として貫粒型の応力腐食割れを生じる。
- (4) 試験液を加熱しながら試料の電極電位を測定すると、鋼種に特有な温度で孔食を生ずると同時に電位降下が起こる。しかし $C + N < 110ppm$ の高Cr-Moフェライトステンレス鋼では直ちに孔食の成長が停止し、これに伴い電位は孔食発生直前の電位近傍に上昇する。そして再び孔食を生じて電位降下をきたしたのち前述の電位の上昇-降下を沸とう点まで続ける。
- (5) $C + N > 160ppm$ の高Cr-Mo フェライトステンレス鋼では最初に生じた孔食が成長を続け、これに伴い電位は降下し、-0.2V以下の低電位に落ちつく。
- (6) オーステナイトステンレス鋼では、ある温度までは、 $C + N < 110ppm$ の高Cr-Moフェライトステンレス鋼と同じく孔食の発生、停止を繰り返し、電位はこれに応じて振動するが、これ以上の温度では孔食は成長を続け低電位に安定する。

(7) 孔食の発生および成長の挙動とそれに伴う電位変化は分極図を応用して理解できる。

参 考 文 献

- 1) 下平三郎：日本金属学会誌，**16** (1977) 2, 89
- 2) 下平三郎：日本金属学会誌，**16** (1977) 3, 157
- 3) E.A.Lizloves：Corrosion，**22** (1966) 11, 297
- 4) E.A.Lizloves and A.P.Bond：J.Electrochem.Soc., **116** (1969), 5, 574
- 5) C.D.Schwartz et al.：Chem.Eng., **77** (1970), 164
- 6) M.B.Rockel：Corrosion，**29** (1973) 10, 393
- 7) M.A.Scheil：Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, ASTM-AIME, Philadelphia (1945), 395
- 8) G.Lennartz：DEW-Technische Berichte, **11** (1971), 4
- 9) A.P.Bond and H.J.Dundas：Corrosion，**24** (1968) 10, 344
- 10) 小岩正倫：防食技術，**26** (1977) 5, 257
- 11) A.W.Dana：ASTM Bulletin, (1957) 226, 196
- 12) M.A.Streicher：Stainless Steel '77, (1977), 1, (Climax Molybdenum Co., London)
- 13) 腐食防食協会：防食技術，**26** (1977) 9, 539
- 14) 長谷川正義：ステンレス鋼便覧，(1973), 216, (日刊工業新聞社)



高Cr-Moフェライト系ステンレス鋼の用途例

川崎製鉄(株)製の26Cr 1 Mo鋼（写真上、SHOMAC RIVER 26 1, 寸法0.7mm $\times$ 15.88mm ϕ ）のTIG溶接管を内蔵したゼンジマール用油冷却器（写真下）