

食塩水中の304ステンレス鋼の応力腐食割れに およぼす塩素イオン濃度と温度の影響

Influence of Chloride Content and Temperature on Stress Corrosion
Cracking of 304 Stainless Steel in Sodium Chloride Solution

増尾 誠*
Makoto Masuo

小野 寛**
Yutaka Ono

Synopsis:

The occurrence of stress corrosion cracking (SCC) in TIG butt-welded specimens and spot-welded specimens of Type 304 stainless steel was investigated by the use of sodium chloride solutions containing 10, 100, 1000 and 21 000 ppm Cl⁻ at 40, 60 and 80°C. The extent of corrosion activity during test period was examined by the measurement of galvanic couple current between the welded specimen and the counter specimen of the same kind of steel. In TIG butt-welded specimens SCC occurred at the interface of air and 21 000 ppm Cl⁻ solution at 80°C. However, no SCC was observed in all test conditions when the oxide film of welded specimens was previously removed by acid pickling or the total immersion test was conducted. In spot-welded specimens SCC occurred at the interface of air and the solutions containing 1 000 and 21 000 ppm Cl⁻ at 80°C. Pitting corrosion was also observed in wider range of temperature and chloride content than in the case of SCC.

1. はじめに

オーステナイト・ステンレス鋼の塩化物割れは1936年頃に見出され、1940年代の中頃にかけて実験的に種々の塩化物溶液で割れを生じることが確かめられた。そして濃厚塩化マグネシウム溶液 (Sheil液) が促進試験として有効であることも見出された。その後応力腐食割れ損傷の発生がふえるにしたがいこの問題は注目をあび、膨大な数の調査、研究が行われてきている。しかし、Streicher¹⁾の表現を借りると、25年後の1969年においても、当時の応力腐食割れの国際会議の議長であったStaebleは「環境条件のわかっている装置の寿命でも、これを推定するのに用いることのできる信頼できる応力腐食割れの基礎理論はまだ存在しない。応力腐食割れの機構の統一した見解も存在しない

という相も変らぬ結論になる。」といわざるをえなかったという。そしてこの結論は今日でもまだ生きている。応力腐食割れの研究のこのような現状は、応力腐食割れが金属、環境および応力の三つの因子のからみあった複雑な現象であることに由来する。しかし、歴史的経緯からも明らかなように、その研究には主に濃厚塩化物水溶液が用いられているが、実際の腐食損傷はこれよりずっと低濃度のところでおきている例が多い。最近、濃厚溶液中の応力腐食割れ挙動が低濃度のものと一致しないという指摘²⁾もあるように、濃厚溶液による評価と現実の低濃度塩化物環境の評価が十分結びついていないことも、応力腐食割れの対策の進んでいない一つの理由である。

応力腐食割れの発生に対する Cl⁻ 濃度あるいは温度の影響、とくにその下限がどこにあるかということ、材料の選択、使用限界などを知るうえ

* 技術研究所特殊鋼研究室主任研究員
(昭和55年1月25日原稿受付)

** 技術研究所特殊鋼研究室室長

で重要である。しかし、低濃度における応力腐食割れの実験室的な再現が難しいことから、これらのことは主に事例の解析を中心として調べられてきている。このような低濃度塩化物環境における応力腐食割れの発生について、筆者らはスポット溶接試験片のように隙間と残留応力のある試験片を用いると、304 鋼では 100°C 以下の低濃度食塩水中でも容易に応力腐食割れを再現できることを見出した^{3,4)}。このときの検討では、スポット溶接試験片を液中に完全に浸漬すると応力腐食割れは 100ppm Cl⁻ でも生じ、温度の下限は 60°C という結果であった。その後、気液界面浸漬の場合には自由面側の腐食が促進されることから必ずしも隙間構造がなくても応力腐食割れを再現できると推定された。そこで今回は、実際の施工に用いられることの多い TIG の突合せ溶接試験片の応力腐食割れ発生に及ぼす Cl⁻ 濃度と温度の影響を液中浸漬と気液界面浸漬を行って調べた。なおスポット溶接試験片の気液界面浸漬試験も比較のために行った。この試験期間中の腐食活動はこれまでと同く共金の試験片とのカップル電流から追跡した。

2. 実験方法

供試材は 1.5mm 厚の SUS 304 鋼を用いた。この化学成分を Table 1 に示す。TIG 試験片は 1.5×40×40mm の中央に溶加棒なしで溶接ビードを走らせて溶込みを作った。溶接は 1.6mmφ の W 電極を用い、電流 100A、速度 300mm/min で行った。シールドガスは表面にのみ Ar を 15l/min 流した。スポット溶接試験片は 15×40mm の板に 10×30mm の板を重ねて、5mmφ の電極で 3 箇所スポット溶接して作った。TIG 溶接試験片は 50°C の硝酸で酸洗し、溶接時に生成した酸化スケールを除去したものについても試験を行った。これらの溶接試験片を 30×60mm の共金の隙間なし試験片と 2 接点 2 回路のマイクロスイッチを介して接続した。腐食電流は無抵抗電流計を用いて測定した。試験溶液は純水に NaCl を添加した 10, 100, 1000, 21000ppm Cl⁻ の 4 水準、また温度は 40°, 60°, 80°C の 3 水準を用いた。試験片の浸漬方法は Fig. 1 に示すように気液界面と液中にそれぞれ行った。試験は 1 容器に 1 組の試験片を入れ、液量 400ml

Table 1 Chemical composition of Type 304 stainless steel specimens

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
SUS 304	0.06	0.53	1.46	0.031	0.005	0.13	9.01	18.35	0.13

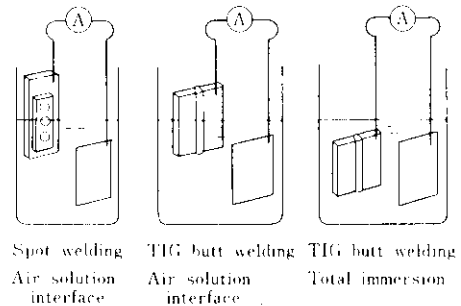


Fig. 1 Schematic illustration of specimens and the method for measuring galvanic couple current in corrosion tests

で 3 週間に 1 回の割合で液の交換をした。恒温槽は休日にはスイッチオフした。カップル電流は 1 日 1 ~ 3 回測定し、11 週間の浸漬試験を行った。

3. 実験結果

TIG 溶接試験片の浸漬試験後の外観を Photo. 1 に示す。気液界面浸漬では界面の位置を中心にさびを発生する。さびの発生状況と腐食の有無あるいは程度はほぼ一致する。したがって腐食後の試験片の外観の比較からすでに、Cl⁻ 濃度が高く、温度が高い方が腐食を生じやすい傾向のあることがわかる。さらに、同じ気液界面浸漬でも溶接のままのものよりも酸洗で溶接スケールを除去したものの方が腐食が起こりにくいこと、また液中浸漬したものはほとんど腐食を生じていないこともわかる。なお、溶接のままの試験片の外観からみたさびの発生状況は、Ar シールドしている表面よりシールドしてない裏面において著しかった。Photo. 1 は裏面を示す。

これらの TIG 溶接試験片（溶接のまま）と共金の試験片のカップル電流の経時変化の一例を Fig. 2 に示す。液中に完全に浸漬したものでは 80°C の 1000 あるいは 21000ppm Cl⁻ にみられるように、浸漬初期の 1 ~ 2 週間はカップル電流が観測

Cl ⁻ °C	Total immersion				Air/solution interface	
	As welded				After acid pickling	
	10	100	1 000	21 000	10	100
80°						
60°						
40°						

Cl ⁻ °C	Air/solution interface		As welded			
	After acid pickling		10	100	1 000	21 000
	1 000	21 000				
80°						
60°						
40°						

20 mm

Photo. 1 Appearance of TIG butt welded specimens of Type 304 stainless steel after 11 weeks test

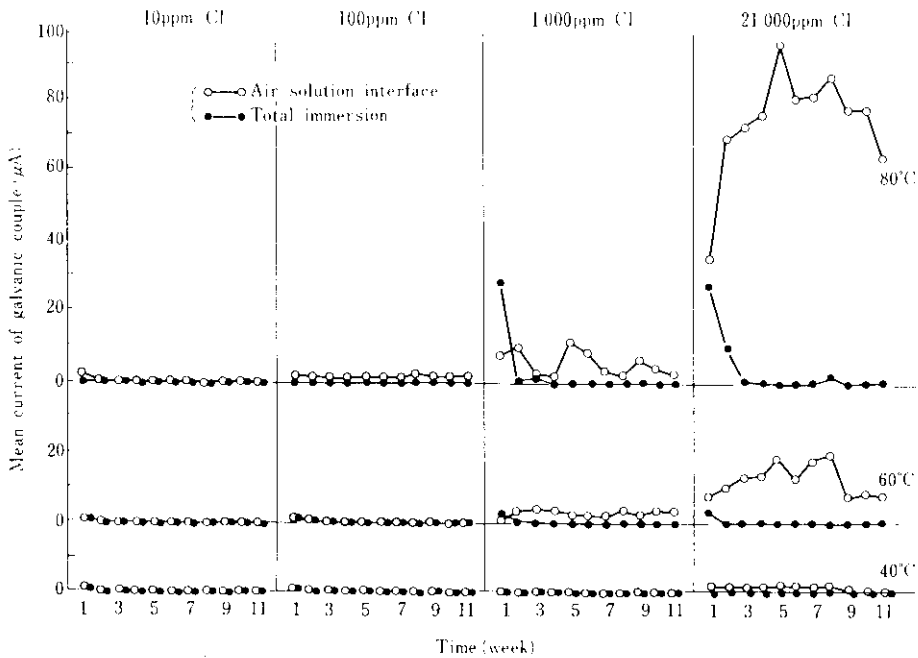


Fig.2 Change in galvanic couple current measured on TIG butt welded specimens

されるが、その後は観測されず、ごく浸漬初期を除いて腐食は進行していない。一方気液界面に浸漬したものは、60°Cあるいは80°Cの1000と21000ppm Clにみられるように、試験期間を通じてカップル電流が観測される。とくに80°Cの21000ppm Clでは大きなカップル電流値が続き、腐食活動の著しいことがわかる。Photo.2はTIG溶接試験片の腐食損傷状況を、さびを除去した後の外観で示したものである。この写真に示す21000ppm Cl、80°Cの割れは溶接残留応力による典型的な応力腐食割れを示している。同じ21000ppm Cl

80°Cでも、もう1つの試験片はエッチ端面に応力腐食割れを生じていた。一方孔食型の腐食はかなりランダムに発生する。これらの腐食あるいは割れは、いずれも気液界面の狭い範囲にのみ発生している。この腐食損傷部の状況を断面組織からみたものをPhoto.3に示した。応力腐食割れは板厚を完全に貫通している。孔食型の損傷はPhoto.3(b)のように溶融部に生じるものと、(c)のように母材部に生じるものに分けられる。母材部の孔食は浅く、外観からみられるほど大きな損傷ではない。しかし、溶融部に生じた腐食は $\delta + \gamma$ の铸



Photo. 2 Typical appearance of stress corrosion cracking and pitting corrosion in TIG butt-welded specimens of Type 304 stainless steel after 11 weeks test



(a) : Stress corrosion cracking
 (b) : Pit formed due to the intergranular corrosion at welded zone
 (c) : Pitting corrosion

Photo. 3 Typical cross sectional appearance of TIG butt-welded specimens of Type 304 stainless steel after 11 weeks test in 21 000ppm Cl⁻ solution at 80°C

造組織の境界に沿って生じた粒界腐食先行型のもので深く進行してかなり大きな腐食損傷を生じている。

今回の実験では、3点スポット溶接試験片の気液界面浸漬試験を比較のために行った。このカップル電流の挙動は溶接のままのTIG溶接試験片と似ており、80°Cの1000と21000ppmCl⁻のものに応力腐食割れを生じた。スポット溶接試験片に生じた応力腐食割れの外観をPhoto. 4に示し、断面の損傷状況をPhoto. 5に示した。この状況はこれまでに報告したものと³⁾⁴⁾同様である。

今回の11週間の浸漬試験結果を、腐食減量と腐食活動の継続期間のそれぞれについて、Cl⁻濃度



Photo. 4 Typical appearance of stress corrosion cracking in spot welded specimen of Type 304 stainless steel after 11 weeks test in 21 000ppm Cl⁻ solution at 80°C

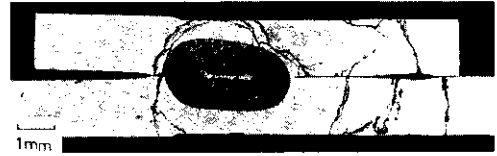


Photo. 5 Cross sectional appearance of stress corrosion cracking in spot-welded specimens of Type 304 stainless steel after 11 weeks test in 21 000ppm Cl⁻ solution at 80°C

と温度図にまとめて表示したものをFig. 3に示す。腐食活動の継続期間はカップル電流が0になって再不動態化するまでの期間をさす。Fig. 3には腐食損傷の形態を応力腐食割れと孔食に分けて示してある。応力腐食割れは孔食を伴っているか単に応力腐食割れに区分してある。また孔食はPhoto. 3の(b)と(c)に示すように溶融部に生じたものと母材に生じたものがあるが、これは区別していない。両者は混在するが、どちらかといえば低温、低Cl⁻濃度では溶融部の腐食によるものが多い。これからTIGおよびスポット溶接試験片の腐食挙動に及ぼすCl⁻濃度と温度の影響をまとめると次のようになる。

- (1) 溶接のままのTIG溶接試験材を気液界面に浸漬したもので80°Cの21000ppmCl⁻では応力腐食割れを生じ、また100ppmCl⁻以上の温度60°C以上で孔食型腐食を生じる
- (2) 酸洗後のTIG溶接試験片を気液界面に浸漬しても応力腐食割れを生ぜず、また孔食型腐食の発生範囲も狭くなる。
- (3) 溶接のままの試験片でも液中に浸漬すると応力腐食割れは生ぜず、また孔食型腐食の発生範囲も狭くなる。
- (4) スポット溶接試験片の気液界面浸漬では80°Cの1000と21000ppmCl⁻に応力腐食割れを生じ、溶接のままのTIG溶接試験片の結果と同様であった。

なお、応力腐食割れを生じたときの腐食活動は長期間にわたるが、今回の実験では孔食型腐食においても腐食活動が持続するのが認められた。

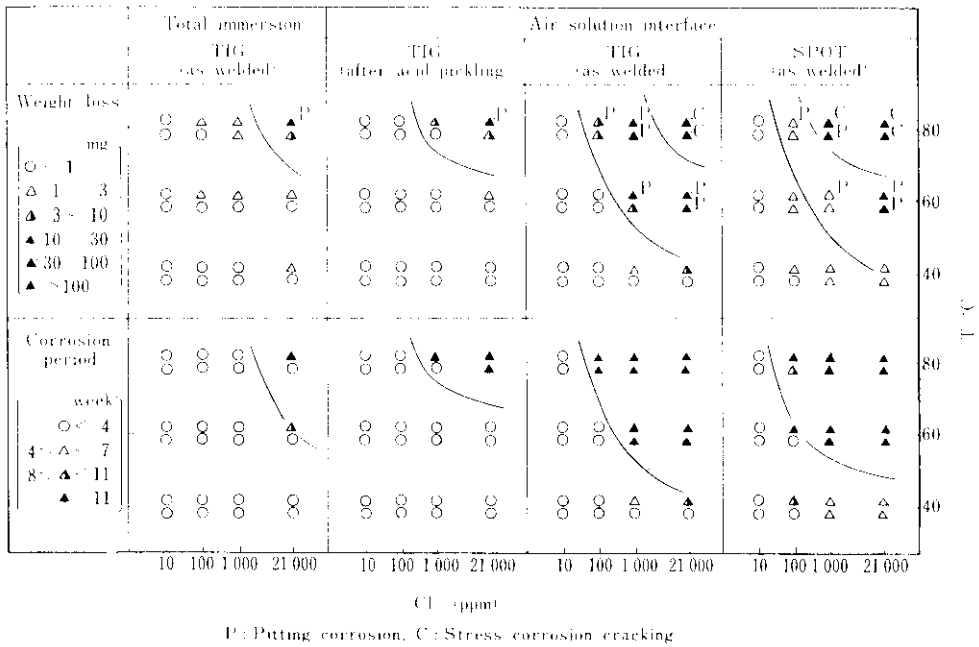


Fig. 3 Effects of temperature and chloride content in solution on the weight loss and corrosion period of Type 304 stainless steel. Corrosion period was determined by the galvanic couple current measured through the whole test period

4. 考察

4.1 応力腐食割れ発生の限界 Cl⁻ 濃度と温度

スポット溶接試験片を液中に浸漬したときの応力腐食割れ発生の下限温度は約 60°C であった。しかし今回の実験における、スポット溶接試験片の気液界面の浸漬では約 80°C であり、液中浸漬より割れが生じにくくなっている。この差の生じた原因は明らかでないが、溶接条件のバラツキで今回のものの溶け込みが少なく、残留応力が小さかったとみられることが一つあげられる。さらに界面浸漬では腐食そのものは起こりやすいが、隙間側の応力集中の大きい側の腐食が起こりにくくなったことも考えられる。

一方 TIG の突合せ溶接試験片の応力腐食割れの発生は 80°C の 21 000ppm Cl⁻ という高温のかなり濃い溶液のみに限られた。しかも、同じ TIG 溶接試験片でも、酸洗して溶接時のスケールを除去すると割れを生じなくなる。また溶接のままの TIG 溶接試験片でも Ar ガスシールドした面よりシールド

していない面の腐食が著しい。このことは腐食挙動が酸化皮膜の生成条件に影響を受け、大気中で生じた皮膜はより活性なため気液界面浸漬では Cl⁻ の濃縮 site になり、腐食の発生を促進するものと考えられる。大気酸化でできた厚い欠陥の多い皮膜は、これ自身が一種の隙間構造の役割を果たすのであろう。したがって、さらに酸洗して皮膜を完全に除去してしまうと、腐食はますます起こりにくくなり、当然割れも起こらなくなるという今回のような結果になる。ただ今回の実験からただちに、TIG 突合せ溶接材の応力腐食割れの限界が 80°C の 21 000ppm Cl⁻ 程度にあるとはいえない。我々は別の TIG の突合せ試験片による気液界面における 80°C の試験では、100ppm Cl⁻ でも応力腐食割れを生じるもののあることを経験している。このようなバラツキは板厚、溶接の溶け込みの大小による残留応力の違い、さらに酸化皮膜の生成量などの表面の違いに基づくものと考えている。これまでの応力腐食割れ発生に及ぼす限界 Cl⁻ あるいは限界温度に関する報告あるいは事例^{10,11)}を見ても、例えば限界温度は約 60°C とみられるもののがかなりバラツキが大きいが、これも同様の理由

によるのであろう。

結局、今回の実験を含め、これまでの一連の実験から、応力レベルが一定であっても応力腐食割れの発生条件は Cl⁻ 濃度と温度が定まれば一義的に定まるものではなく、表面状態、隙間あるいは気液界面浸漬などの環境側の腐食性に依存するといえる。

4.2 TIG 溶接部の孔食型腐食について

今回の実験では応力腐食割れ以外に孔食型腐食を生じているが、この発生範囲が割れの範囲より広く存在することは注目しておく必要がある。とくに溶融部に生じる粒界腐食先行型ものは腐食損傷も比較的大きく、カップル電流による腐食活動も長期間にわたっている。304 ステンレス鋼は炭素含有量が高いために、溶接部の 2 番と溶融部に、粒界腐食感受性を生じることはよく知られており、このため硝酸などの強い腐食環境での使用には極低炭素系、あるいは安定化ステンレス鋼が用いられる。しかし、淡水のような腐食性の弱い環境では、多少の粒界腐食感受性があっても差支えないと見なすことが多い。しかし、今回の試験でもわかるように、応力腐食割れの問題になる環境では溶接試験片の中でとくに溶融部は弱点となる。したがって実際の使用環境の耐食性は割れ損傷だけでなく、溶接部の孔食あるいは粒界腐食のような耐食性についても考慮しておく必要がある。

5. まとめ

304 ステンレス鋼の TIG 突合せ溶接試験片の応力腐食割れ発生に及ぼす Cl⁻ 濃度と温度の影響を、液中浸漬と気液界面浸漬を行って調べた。比較のためにスポット溶接試験片の気液界面浸漬も行った。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) TIG 突合せ溶接試験片のように隙間構造がなくても、気液界面浸漬を行うと溶接部に応力腐食割れを容易に起こすことができる。溶接のままでは、21 000ppm Cl⁻、80°C の条件で応力腐食割れを生じ、また 100ppm Cl⁻ 以上、温度 60°C 以上では孔食型腐食を生じた。
- (2) TIG 試験片を酸洗すると気液界面に浸漬しても応力腐食割れを生ぜず、孔食型腐食の発生条件の範囲も狭くなる。また、溶接のままの試験片であっても、液中に浸漬すると同様に応力腐食割れを生ぜず孔食の発生条件の範囲も狭くなった。
- (3) スポット溶接試験片の界面浸漬では、80°C の 1 000ppm および 21 000ppm Cl⁻ 条件で応力腐食割れを生じた。
- (4) 304 ステンレス鋼の応力腐食割れの発生は Cl⁻ 濃度と温度で一義的に定まるものでなく、応力レベル以外に、隙間の存在、シールドガスの有無や酸洗の有無による表面状態の違いおよび液中か気液界面かという浸漬条件の違いなどの腐食側の因子に強く依存することがわかった。

参 考 文 献

- 1) M.A. Streicher: *Stainless Steel '77*, 1, Climax Mo Co.
- 2) 小若正倫: 防食技術, 26 (1977) 5, 257
- 3) 増尾誠, 小野寛, 大橋延夫: 防食技術, 26 (1977) 10, 573
- 4) 増尾誠, 小野寛, 大橋延夫: 防食技術, 28 (1979) 11, 577
- 5) 増尾誠, 小野寛, 大橋延夫: 防食技術, 29 (1980) 1, 3
- 6) H. Spähm, G.H. Wagner and U. Steinhoff: "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys" Ed. by R.W. Staehle, J. Hochmann & J.E. Slater, NACE (1977), 80
- 7) J.E. Truman: *ibid*, NACE (1977), 111
- 8) J.E. Truman: *Corr. Sci.*, 17 (1977) 9, 737
- 9) 日本材料学会腐食防食部門委員会 TG「腐食事例」編:「設計・保全技術者のための応力腐食割れ事例の収集と解析」, 日本材料学会 (1978), 24
- 10) 尾崎敏範, 西田修: 防食技術, 22 (1973) 6, 221
- 11) 「多管式ステンレス鋼熱交の応力腐食割れ・使用実績データ集」, 化学工学協会, 腐食防食協会, ステンレス協会 (1979)