硫酸中における炭素鋼の陽極防食*

W. P. Banks** & J. D. Sudbury**

緒 言

種々の金属—液の系に対する腐食抑制法として、陽極防食の適応性がかなり古い研究に発表されている¹⁻⁵⁾。この研究の大部分はステンレス鋼—硫酸系についてのものである。しかしながら、陽極防食の最も重要な応用の一つは、濃硫酸を入れる炭素鋼容器に関するものである³⁾。腐食の抑制と酸の純度向上はともに化学工業で第一に重要なことである⁶⁾。105% 発煙硫酸タンクにおける陽極防食の効果については既に発表されている。最近の報告には100% 硫酸を貯蔵する炭素鋼タンクにおいて、腐食防止と鉄溶出量の抑制を目的とする陽極防食の適用が述べられている。本報では45~105%の濃度範囲と80~535°Fの温度範囲で、硫酸中における軟鋼の陽極防食効果を明らかにした。また実験室の結果と現場における陽極防食適用の結果とはきわめてよく一致することが示された。

実験の手順

陽分極の研究で用いた方法は、先に発表したものと同様である¹⁾。ここで述べる研究に用いた電気化学的試験

図1 電気化学的試験槽および炭化弗素製試料保持具

装置を図1に示した。照合電極には主として飽和甘汞電極を用いたが、若干の長期試験にはこれを水銀—硫酸水銀照合電極に変えた試験セルを用いた。電位はすべて80°Fにおける飽和甘汞電極基準値に換算した。陰極には2枚の1' x 1' 白銅板を使用した。腐食試片は、研磨した1020軟鋼でこれを以前述べたように陰極的に脱ス

ケールしたものである。試験片と電位制御装置に至るリード線の接続部を試験液から隔離するため炭化弗素製試片保持具を用いた。試片を照合電極に対して所要の電位に維持するため大容量のポテンシオスタットを用いた。80°Fにおける最初の試験では、応答速度の遅い可飽和リアクトル回路を使用した。温度を上げた試験では精密な応答速度の早い制御装置を採用した。この制御装置の代表的な仕様は次の通りである。

電位制御：範囲 $\pm 5\text{ V}$ ；感度 $\pm 0.1\text{ mV}$ ；安定度 最大偏差 1 mV 以下

応答時間：100 マイクロ秒

電流量：10 A, D. C. 出力電圧 0~12 V の範囲で利用し得る最大陽極あるいは陰極電流

陽分極させた試片の腐食は電気化学的試験セルで調べた。非防食試料の腐食速度は陰極と照合電極を除いた類似のセルで試験した。実際の装置に対し陽極防食の所要電流密度を決定するためには、一連の炭素鋼容器を試験に使用した。これらの容器の内部表面積は、各々 73, 240, 835 および 1,290 in^2 である。酸溶液は電池級と試薬級の濃硫酸を蒸留水で希釈して調整した。濃度はカセイソーダによる滴定と、精密な比重びんによる密度測定で決定した。全実験を通じて電池級の酸と明示している場合以外は試薬級の酸を使用した。酸濃度はすべて他の表示をする場合を除いて重量%で示した。

結 果

本章では各温度における試験結果を別々に述べる。分極と腐食のデータは80, 120, 200 および 535°F において求めた。

80°F における試験

陽分極曲線：図2~5に80°Fで45%から105%の

図2 80°F, 100.2 および 105% H_2SO_4 中における1020軟鋼の陽極分極曲線

* 訳者：玉利昭一（日本防蝕工業）

** Anotrol Division, Continental Oil Company, P. O. Drawer 1267, Ponca City, Oklahoma.

(原文) Anodic Protection of Carbon Steel in Sulfuric Acid, *Corrosion*, Vol. 19, No. 9, 300 t~307 t (1963) Sept.

図 3 80°F, 88.9 および 96.3% H₂SO₄ 中における 1020 軟鋼の陽極分極曲線

図 4 80°F, 67.1% H₂SO₄ 中における 1020 軟鋼の陽極分極曲線

図 5 80°F, 49.8 および 44.6% H₂SO₄ 中における 1020 軟鋼の陽極分極曲線

範囲の酸濃度において、1020 軟鋼の陽分極曲線を示した。 E 対 I のデータは -400 mV (活性) から $+2,400$ mV (貴) の電位領域を通じて 3 分間隔で取った。50~105% 酸に対する曲線は約 $+800$ mV よりも貴の電位で最小電流領域を示した。濃厚酸では過不動態領域は認められなかった。

49.8~67.1% 濃度の範囲で著しい過不動態領域が現われた。44.6% 酸において、 $+500$ mV よりも貴なすべての電位で電流がひどく変動するために、曲線をはっきり示すことができなかった。これらの分極曲線の複雑な形は、硫酸中における軟鋼の電気化学的挙動が予想以

上に複雑であることを示す。これは 67% 酸については明確に示される。すなわち Flade ピークは -100 mV 付近で、第二の明確なピークはほぼ $+600$ mV で生ずる。この現象については後で論ずる。

試片の腐食速度：軟鋼の陽極不動態は濃硫酸中において $+800$ mV よりもわずかに貴の電位で形成されることが分極曲線から結論された。50~105% の酸濃度範囲で、非防食および陽極防食試片について表 1 に腐食試験の結果をまとめてある。低濃度では防食の可能性がない。

表 1 80°F, 静止 H₂SO₄ 中における非防食および陽極防食 1020 軟鋼試料の腐食速度

酸濃度 (%)	気相腐食速度 (mpy)						防食率 (day)
	非防食 (day)			防食 (day)*			
	1	3	7	1	3	7	
105.1	161	56	26	6.2	2.3	1.1	96
100.2	68	51	35	3.1	1.1	0.4	99
95.6	14	6	3	2.6	1.0	0.4	86
92.0	45	33	27	—	—	—	—
90.3	96	53	34	2.6	1.0	0.4	99
89.5	122	68	49	—	—	—	—
49.7	5,660	4,060	3,230	122	94	89	97

* 105% 酸中 (80°F) において飽和甘汞電極に対し 1,150 mV 貴の分極電位。他の酸濃度で約 800 mV 貴

攪拌の影響：軟鋼は攪拌系では静止系より非常に大きな速度で腐食することが知られている。攪拌および静止条件の下で陽極防食の効果を解明するために、80°F で 93% 電池級の硫酸を用いて一連の実験を行なった。攪拌は磁気攪拌で行なった。攪拌速度は決めなかったけれどもその速度は全試験を通じてほぼ同様であった。結果を表 2 にまとめた。攪拌により防食した場合もしない場合もともに腐食速度は約 4 倍に増加した。また陽極防食により、いずれの場合も腐食速度はほぼ 92% 減少した。

表 2 80°F, 静止および攪拌 93% H₂SO₄ 中における非防食および陽極防食 1020 軟鋼試料の腐食速度

	液相の腐食速度 (mpy)*	
	静	止
非 防 食	34	133
防 食**	2.6	11
防 食 率	92	92

* 24 hr 試験

** $+800$ mV 貴, 飽和甘汞電極 80°F

不動態維持に必要な実地電流密度の判定：80°F の 93% 電池級硫酸中において陽極不動態を維持するのに必要な電流密度は、防食表面積とともに変ることがわかった。これらのデータは図 6 にまとめた。電流密度は表面積が 220 in² よりも大きいときには容器の大きさに無関係である。一般に、電流密度は最初の 24 時間の間は時間とともに急速に減少した。ある場合には電流密度が

図 6 80°F, 93% 電池級 H_2SO_4 用炭素鋼容器の不動態形成所要電流密度に対する表面積の影響
800 mV より貴の分極電位 (飽和甘汞, 80°F)

時間に無関係となるまでに 120 時間位かった。これらのデータは、比較的小規模の実験室試験から不動態維持

図 7 80°F, 炭素鋼の不動態維持
実地所要電流に対する H_2SO_4 濃度の影響
800 mV より貴の分極電位 (飽和甘汞電極, 80°F)

図 8 80°F, 93% H_2SO_4 貯蔵炭素鋼タンクの
不動態形成所要電流密度に対する時間の影響

に必要な実地電流密度を推定することが可能であることを示す。図 7 に炭素鋼容器の陽極不動態維持に必要な電流密度に対する硫酸 (80°F) 濃度の影響を示す。これらの電流密度は酸濃度の増加にしたがって減少する傾向を示す。この曲線の形は硫酸の濃度による電気伝導度の変化と密接な相関関係がある。この曲線の妥当性は 93% 硫酸貯蔵用の大タンクに対する実地所要電流曲線ときわめて良く一致することによって実証される。

不動態形成に必要な実地電流密度の判定: 不動態形成に必要

な電流密度は、表面積の増加と時間の増加にしたがって減少する。不動態化時間の制御が困難であるため、実験室で判断されたすべての不動態形成所要電流密度は非現実的に高い。実地のデータを図 8 に記した。

ここでは異なった経過時間での不動態形成所要電流密度をまとめてある。実地に適用する場合には、不動態形成所要電流密度はいかに長く電流を供給したとしても、決して不動態維持所要電流密度と一致しない。この曲線は実用的にきわめて重要である。たとえば 5 分間で不動態を形成させるために必要な電流密度は維持電流密度の約 190 倍である。これに反し 30 分で不動態を形成する場合の電流密度は、維持電流密度のわずか 14 倍にすぎない。

電位減衰曲線: あらかじめ不動態化した、いろいろな濃度の硫酸をいれた炭素鋼容器の電位減衰挙動を観察することは興味深い。図 9 に 24 時間不動態を維持した炭素鋼容器の代表的データを示す。濃い酸の場合活性方向への電位移動は非常に遅い。たとえば 80% 酸をいれた不動態化容器は約 12 分間不動態を維持し、その後すぐに活性化する。もっとうすい溶液の場合活性状態への減衰は非常に速い。容器と試料で同一の結果が得られたように、電位減衰のデータは対象の面積に無関係であった。活性状態への電位減衰速度は、実際の電位制御装置の設計に際しきわめて重要である。実地における寿命がある程度長ければ (3 分以上)、防食維持のために、周期的なパルス電流を流す簡単な on-off 制御器の使用が可能である。これは不動態維持に必要な量の連続電流を利用するもっと複雑な比例制御装置と全く対照的である。

120°F における試験

120°F における分極挙動は 93~97% の濃度範囲で意外に酸の強度に影響をうけた。この理由で、120°F の研究はこの濃度範囲に限定した。

陽分極曲線: 図 10 に 93, 96 および 97% 硫酸中における軟鋼の分極曲線を示す。約 +500 mV のところで各曲線に屈曲点が認められる。これらの曲線は +500 mV

図 9 80°F, 種々の濃度の H_2SO_4 を入れ、あらかじめ不動態化した炭素鋼容器の電位に対する時間の影響

図 10 120°F, 93, 96 および 97% H_2SO_4 中における 1020 軟鋼の陽極分極曲線

より貴の電位で陽極防食が可能であることを示す。96% 酸においては最小電流のせまい電位領域が +700 mV で現われる。この極小値はこの章の後で述べる腐食データにより裏づけられる。

表 3 120°F, 静止 95.4~96.0% H_2SO_4 中における陽極防食 1020 軟鋼試料の腐食速度

液相腐食速度* (mpy)	電 位** (mV)	電 流 密 度§ (mA/in ²)	沈 殿 物 の 色 お よ び 量§
37 33	+ 300 + 400	0.28 0.30	黒 黒
41. 4.4	+ 500 + 620	0.57 0.075	白 白 大 大
9.2 8.8	+ 720 + 720	0.29 0.25	白 白 中 中
6.1 17	+ 820 + 920	0.053 0.70	白 白 小 小
24 24	+1,020 +1,100	0.73 0.90	白 白 大 大

* 約 66 時間試験

** 80°F, 飽和甘汞電極に対し貴

§ 試験完了間近

試片の腐食速度：96% 酸における腐食速度の影響を表 3 にまとめた。腐食速度は図 10 に記録された電流に全く比例していることが認められ面白い。これらの 64~70 時間の腐食試験において、試料は 80°F で 10 分間不動態化し、それから温度を 30 分間で 120°F に上げた。非防食試料の腐食速度は 32.8 mpy であった。図 10 における陽分極曲線は 93% と 97% 酸中の腐食速度がひろい電位範囲にわたりほとんど電位に無関係であること

表 4 120°F, 静止濃 H_2SO_4 中における非防食および陽極防食 1020 軟鋼試料の腐食速度

酸 濃 度 (%)	液 相 腐 食 速 度* (mpy)		電 位** (mV)	防 食 率
	非 防 食	陽 極 防 食		
93	42.8	10.2	1,100	76
96	32.6	4.4	620	86
97	27.1	5.2	1,100	81

* 65 時間試験

** 80°F, 飽和甘汞電極に対し貴

を示す。3 種の酸濃度における腐食試験の結果を表 4 にまとめた。この 3 種の系において約 76~86% の防食率が得られた。

更に実験した結果、(1) 試片を 80°F で不動態化し、次いで 120°F にあげた場合と (2) 試片を 120°F で不動態化し、その温度に保った場合とで同一の腐食速度が得られることがわかった。また腐食速度は電池級と試薬級の酸で同様であることが示された。

試片の不動態維持所要電流密度に対する時間の影響：

図 11 に 96%

酸中で一定電位の不動態維持に必要な電流密度に及ぼす時間の影響を +600 mV と +900 mV の場合について示した。同様な曲線を他の電位についても作成した。これらの電流密度データは表 3 に記した試片腐食速度を決定する試験において求めた。試験期間中

図 11 120°F, 95.4~96% H_2SO_4 中における 1020 軟鋼試料の不動態維持所要電流密度に対する時間の影響

の平均電流密度は電流密度—時間曲線下の面積から計算した。腐食速度は各試片に流れた全クロン量から計算した。これらの計算で腐食反応は +400 mV で Fe^{2+} , もっと貴な電位で Fe^{3+} を生成するものと仮定した。計算と実験で求めた重量減の値は表 5 に示すようになりよい一致を示した。

表 5 120°F, 静止 96% H_2SO_4 中における陽極防食 1020 軟鋼試料の計算および実験重量減

電 位* (mV)	重 量 減 (mg/in ²)		平均電流密度 (mA/in ²)	推定腐食反応
	計 算	実 験		
+ 400	28.8	31.1	0.42	$Fe \rightarrow Fe^{2+}$
+ 600	4.0	4.3	0.088	$Fe \rightarrow Fe^{3+}$
+ 900	15.6	17.2	0.33	$Fe \rightarrow Fe^{3+}$
+1,000	22.4	24.2	0.46	$Fe \rightarrow Fe^{3+}$
+1,100	15.9	17.1	0.47	$Fe \rightarrow Fe^{3+}$

* 80°F, 飽和甘汞電極に対し貴

電位減衰曲線：これらは 1 時間不動態を維持した試片を用いて調べた。電位減衰データは良い再現性を示さない。電位減衰時間は 2~3 秒か数分である。代表的データを図 12 に示す。皮膜の寿命は 120°F では 80°F よりも

図 12 120°F、各種濃度の H_2SO_4 中であらかじめ不動態化した 1020 軟鋼試料の電位に対する時間の影響

は 181 mpy から 32 mpy に減少した (表 6)。これらの試験は +900 mV で行なった。他の試験では腐食速度は +900 mV から +1,400 mV の範囲で電位に無関係であることがわかった。水分の蒸発のため酸の強度が時間とともに増すことに注意せねばならぬ。

図 13 200°F、96.2~100% H_2SO_4 中における 1020 軟鋼の陽極分極曲線

表 6 200°F 静止 96.2~100.0% H_2SO_4 中における非防食および陽極防食 1020 軟鋼試料の腐食速度

暴露期間 (hr)	液相腐食速度 (mpy)		電流密度** (mA/in ²)	防食率
	非防食	陽極防食*		
24	181	33	0.50	82
72	113	32	0.75	72

* 80°F、飽和甘汞電極に対し 900 mV から 1,400 mV 貴の電位範囲

** 試験終了時、不動態維持に必要な電流密度

535°F における試験

図 14 に 535°F における 96~100% 酸の分極挙動を示す。この曲線が広い電位範囲にわたる最小電流領域を示すことから、濃厚酸ではこの高温で陽極防食の適用が可能である。

きわめて短い。不動態が消滅する電位は、最初の分極曲線の鋭い屈曲点と良く一致する。

200°F における試験

図 13 に 96~100% 硫酸中における 200°F の分極曲線を示す。24 時間の腐食試験において、陽極防食により防食率 82% を得、腐食速度

図 14 535°F、96.3~100% H_2SO_4 中における 1020 軟鋼の陽極分極曲線

討 論

以上の研究により、炭素鋼の陽極防食は広い範囲の酸濃度および温度に対し有効であることがわかった。防食を達成し維持するための電流密度は温度とともに著しく増大する。24 時間における実地の不動態維持電流密度の

実際の判定に十分な表面積 (240 in²) を持つ炭素鋼容器に対するこの種のデータが図 15 にまとめている。

77°F における実地試験のデータはこの図と一致した。所要電流は先にステンレス鋼に対し発表したものより

もはるかに大きい。現在進行中の研究では炭素

鋼に Cr や Mo のような合金成分を少量添加すると有利であることがわかっていて。Edeleanu⁵⁾ と Greene^{7,8)} は合金組成の影響について報告している。

理 論

硫酸中における炭素鋼の分極挙動は非常に複雑である。明確な Flade 電位と過不動態領域は必ずしも現われない。ある濃度においては図 4 に示すように 67% 硫酸で -100 mV 近くに Flade 電位に相当する鋭いピークが認められる。このような第二のピークは、今までの文献には全く述べられていない。過不動態領域は 67% 酸中に見出されたが、ステンレス鋼に関する著者らの研究から予期されるよりもはるかに貴な電位においてである。もっと濃い酸の場合には試験した電位範囲において

図 15 93% 電池級 H_2SO_4 を入れた炭素鋼容器の不動態維持所要電流密度に対する時間の影響 [980 mV より貴の分極電位 (飽和甘汞電極, 80°F)]

過不動態領域は認められなかった。 -100 mV 付近のピークは Fe^{2+} の形成に相当し、約 $+700\text{ mV}$ でのピークは Fe^{3+} の形成に相当することは明白である。この証明の二三を以下に包括する。

1) 腐食生成物の色は $+400\text{ mV}$ より活性の電位で黒色を示し、もっと貴な電位で白色である (表 3 を見よ)。白色の沈殿は硫酸第二鉄であり、黒色の沈殿は第一鉄を含むことが化学的方法により示された。

2) 表 5 の計算した腐食速度は実験結果ときわめて良い一致を示した。これらの計算において上記二つの反応を仮定した。もし鉄の他の酸化状態が仮定されるとすれば、この良好な一致は認められないであろう。

3) 二つの電流ピーク間の電位差は約 800 mV である。これは第一鉄および第二鉄イオン生成反応における水素基準の標準電位差 $1,188\text{ mV}$ とかなり良く対応する。

電位制御装置は 120°F , 93% 硫酸中において、自動送りにより約 10 秒間に $+500\text{ mV}$ から $+2,500\text{ mV}$ までの電位範囲を変化させた。この実験で説明できない第 3 のピークは $+1,800\text{ mV}$ で認められた。 120°F で、 93 , 96 および 97% の酸濃度における分極曲線にわずかの差が認められた。最適制御電位の選択により良い防食結果が得られるが、 $+1,100\text{ mV}$ では、 $92.5\sim 100\%$ 酸

図 16 120°F , $95.4\sim 96.0\%$ H_2SO_4 中における 1020 軟鋼の腐食速度に対する H_2SO_4 濃度の影響 ($1,100\text{ mV}$ より貴の分極電位 (飽和甘汞電極, 80°F))

物含量, (9) 結合水百分率に対する酸強度の影響について調査した。これらの性質のうちで粘度が最も陽分極挙動に相関々係があるように思われる。いくつかの温度における粘度曲線は約 95 重量 % 硫酸で極小を示す⁹⁾。最近、粘度曲線の複雑な形は酸の構造と関係づけられた¹⁰⁾。 120°F において、酸強度と陽分極試片の腐食速度とを関係づける機構について説明することはきわめて興味深い。非防食試片の腐食速度は酸強度の減少につれて増加

するのに対し、 $+1,000\text{ mV}$ に陽分極させた試片は 96 重量 % 酸で最大腐食速度を示した。このように不動態皮膜の形成は陽分極試片の複雑な腐食挙動の機構になんらかの関係がある。この陽分極挙動は次の仮設のどれか一つにより説明できそうである。

- 1) 不動態皮膜は 96% 酸中において他の酸濃度におけるよりも溶け易い。
- 2) 不動態皮膜の拡散速度は 96% 酸中では、他の酸濃度におけるよりも大きい。
- 3) 異なった酸濃度では、異なった型あるいは組成の不動態皮膜が形成される。
- 4) 不動態皮膜の形成方法は異なった酸濃度においては異なる。

酸の粘度と陽分極挙動の関係は仮説 2 を支持する。皮膜の拡散速度は酸の粘度が減少するため増加することが期待される。粘度曲線は 95% 酸で最小を示すので、皮膜の拡散係数と腐食速度はともにこの酸強度で最大に達することが期待されるだろう。表 2 において非防食および陽分極試料の腐食速度は、 93% 硫酸溶液の急速な攪拌によって著しく増大した。攪拌の効果はまた拡散速度が腐食速度を決定するという考えを支持する。今までのところ著者は濃硫酸中において軟鋼に形成された不動態皮膜の性質に関して結論的な証拠を見出してない。以前の研究でステンレス鋼の不動態皮膜は、たぶん鉄の酸化物であることが示された。軟鋼の不動態皮膜は $+500\text{ mV}$ より貴な電位で形成するために、この皮膜は第一鉄よりもむしろ第二鉄を含むものと考えられる。

現場での結果: 以前の報文に 105% 発煙硫酸の $60,000$ ガロン貯蔵用炭素鋼容器に対する陽極防食適用について述べられている⁴⁾。その時以来実地の応用は 150°F までの温度で 100 , 98 および 93% 硫酸を含むものにまで拡大されてきた。加うるに、陽極防食は炭化水素、炭素および他の不純物を含んだ濃厚な汚染硫酸を貯蔵する炭素鋼容器に適用されてきている。現在 $130,000$ ガロンの容量を持つ容器が防食されている。また 70% 程度の低濃度硫酸貯蔵用 $300,000$ ガロンタンクの陽極防食が計画されている。実地の陽極防食装置の結果は実験室試験を基にした予想ときわめてよく一致した。防食維持所要電流から、硫酸系の中の腐食の程度と鉄分の溶出量を計算することが可能である。

結 言

- 1) 陽極防食は 80°F , $50\sim 105\%$ 硫酸中で有効である。陽極防食は濃酸中において、 200°F までの温度で適用可能である。不動態形成電流および維持電流は温度とともに著しく増大する。
- 2) 腐食速度は不動態維持所要電流から予想できる。
- 3) 実地の陽極防食装置は実験室試験の結果を基にし

て設計することができる。

文 献

- 1) J. D. Sudbury, O. L. Riggs, Jr. & D. A. Shock: Anodic Passivation Studies, *Corrosion*, **16**, 47 t~54 t (1960) Feb.
- 2) D. A. Shock, O. L. Riggs & J. D. Sudbury: Application of Anodic Protection in the Chemical Industry. *Corrosion*, **16**, 55 t~58 t (1960) Feb.
- 3) Olen L. Riggs, Jr., Merle Hutchison & N. L. Conger: Anodic Control of Corrosion in a Sulfonation Plant. *Corrosion*, **16**, 58 t~62 t (1960) Feb.
- 4) Carl E. Locke, Merle Hutchison & Norman L. Conger. Now: Anodic Corrosion Control, *Chemical Engineering Progress*, **56**, 50~55 (1960) Nov.
- 5) C. Edeleanu: A Potentiostat Technique for Studying the Acid Resistance of Alloy Steels, *J. Iron*

- Steel Inst.*, **188**, 122 (1958) Feb.
- 6) A. O. Fisher & J. F. Brady: Anodic Passivation of Steel in 100 percent Sulfuric Acid. *Corrosion*, **19**, 37 t~44 t (1963) Feb.
- 7) N. D. Greene, C. R. Bishop & M. Stern: Corrosion and Electrochemical Behavior of Chromium-Noble Metal Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 836~841 (1961) Sept.
- 8) R. F. Steigerwald & N. D. Greene: The Anodic Dissolution of Binary Alloys, Submitted to *J. Electrochem. Soc.*
- 9) W. W. Duecker & J. R. West: The Manufacture of Sulfuric Acid, ACS Monograph Series No. 144, p. 439, Reinhold, New York (1959)
- 10) T. F. Young & G. E. Walrafen: Raman Spectra of Concentrated Aqueous Solutions of Sulfuric Acid. *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 34~39 (1961)

2種の低合金高張力鋼の応力腐食割れに関する研究*

Robert A. Davis**

概 要

応力腐食割れに及ぼす結晶粒の方向と表面仕上げの影響を検討するために、4330 M 鋼と 4340 鋼のビレットから採取した試験材について改良型試験片による実験室的応力腐食試験を実施した。結晶粒の方向に直角な試験片は割れ感受性が最も高かった。また、化学研摩、電解研摩、グラインダー研摩による表面仕上げは応力腐食に対する感受性を高め、グリットブラスト、ショットピーニング、表面研摩盤による表面仕上げは割れに対する抵抗を増した。割れはもとのオーステナイト粒界に沿っているようにみえた。電子顕微鏡による破面観察は水素脆化と応力腐食割れとが本質的に関係のあることを示している。

現在、航空機やミサイルの構造部材にはマルテンサイト系低合金高張力鋼が多く用いられている。これらの部材の多くは使用中腐食性環境におかれ、また製作、据付け、あるいは稼動荷重に由来する表面引張り応力をおそらく受けているだろう。このような使用環境は防食されていない鋼に応力腐食割れ現象を発生せしめるに必要な条件を備えている。本研究は応力腐食割れに影響する因子を技術的観点から明らかにし、また普通に使用されているマルテンサイト系低合金鋼に起こる応力腐食割れの冶金学的性質を研究するために実施した。E. H. Phelps と A. W. Loginow^{1~2)} によって行なわれた以前の実験はこの研究をはじめめるにあたって道しるべとして用いられた。

本研究では製作上に由来する諸変動要因の影響と主として取りくんだ。また結晶粒の方向が応力腐食感受性に及ぼす影響を調べるために、宇宙開発関係で使用されている多くの鍛造材に匹敵すると考えられるビレット材を使用した。表面仕上げの方法としては機械研摩、グラインダー研摩、化学研摩、電解研摩、ショットピーニング、グリットブラストなどについて検討した。これらの各種の表面仕上げに際して生ずる表面残留応力の測定には非破壊検査法である X 線回折法を使用した³⁾。

供試鋼には 4330 M 鋼と 4340 鋼を用い、これらの合金鋼が最も一般的に使用されている最高強度水準で試験を行なった。

この研究の主要目的の一つは破面様式を見分け同定し、材料の試験条件を分離するために、冶金学的な器具、手法を使用することであった。これらの金属組織学的手法が非破壊検査である X 線回折法と組合されて、実験室的応力腐食試験から装置の設計に十分使用できるもっと定量的な知識を得る方法を提供するだろうことを期待する。

実 験

応力解析

いずれの材料も試験開始に先立って標準応力腐食試験片について応力解析を行なっておくことは有意義なことと考えられた。応力解析は理論的解析と実験的な光弾性による測定とで行なった。光弾性法による測定には実際の測定試験片に特殊なプラスチックコーティングを行なった¹⁾。応力検討試験片としては、最も一般的な Phelps と Loginow のビーム曲げ方式試験片とテーパー付横杆型試験片とを用いた(図 1 と図 2 参照)。理論的応力解析の結果、かなりの大きな部分にわたって均一な応力を得るような試験片を設計した。この試験片は図 3 に示されて

* 訳者: 谷村昌幸 (日本鋼管技術研究所)

** Transport Division, Boeing Company, Box 707, Renton, Washington
(原文) Stress-Corrosion Cracking Investigation of Two Low Alloy, High-Strength Steels. *Corrosion*, Vol. 19, No. 2, 45 t~55 t (1963) Feb.