文 献

- 1) F. I. LaQue in Corrosion Handbook, edited by H. H. Uhlig, John Wiley & Sons, Inc. N. Y. (1948)
- 2) H. H. Uhlig: Corrosion and Corrosion Control, p. 153, John Wiley & Sons, N. Y. (1963)
- 3) F. N. Speller: Corrosion, Causes and Prevention, p. 82, McGraw-Hill, N. Y. (1951)
- 4) A. de La Rive: *Annales de Chimie et Physique*, **43**, 425 (1830)
- 5) M. Stern: *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 663 (1955)
- 6) Z. Foroulis: D.Sc. Thesis, Department of Metallurgy, Mass. Inst. of Tech. (1961)
- 7) E. Heyn & O. Bauer: *J. Iron Steel Inst.*, **79**, 109 (1909)
- 8) H. H. Uhlig in Relation of Properties of Microstructure, Transactions of Am. Soc. Metals, pp. 189~208, Cleveland, Ohio (1954)
- 9) H. H. Uhlig: *Trans. Am. Soc. Metals.*, **30**, 947 (1942)
- 10) A. Lena: *Metal Progress*, **66**, 97~99 (1954)
- 11) G. Krönke & G. Masing: *Werkstoffe und Korrosion*, **4**, 86 (1953)
- 12) W. Tragert & W. Robertson: *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 86 (1955)
- 13) R. Bakish & W. Robertson: *ibid.*, **103**, 320 (1956)
- 14) A. Gwarthmey: *Annals New York Academy of Sciences*, Series II, **53**, No. 4, p. 992 (1951)
- 15) H. Gatos: *Science*, **137**, 311 (1962); H. Gatos & M. Lavine: *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 427 (1960)
- 16) H. Copson in Corrosion Handbook, edited by H. H. Uhlig, p. 276, John Wiley and Sons, Inc., N. Y. (1948)
- 17) T. Hoar & J. West: *Proc. Royal Soc.*, **268**, 304 (1962)
- 18) H. H. Uhlig, R. White & J. Lincoln, Jr.: *Acta Metallurgica*, **5**, 473 (1957)
- 19) H. H. Uhlig & R. White: *Trans. Am. Soc. Metals*, **52**, 830 (1960)
- 20) H. H. Uhlig & J. Sava: Paper presented at Second Int'l Congress on Metallic Corrosion, N. Y. (1963)
- 21) W. Robertson & H. H. Uhlig: *J. Appl. Phys.*, **19**, 814 (1948)
- 22) N. Tomashov: *Corrosion*, **14**, 229 t~236 t (1958) May
- 23) M. Stern & H. Wissenberg: *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 759 (1959)
- 24) E. Fellen: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 490 (1961)
- 25) J. Bénard & J. Talbot: *Compt. Rend.*, **225**, 411 (1947)
- 26) M. Bénard & O. Coquelle: *Rev. de Metallurgie*, **44**, 82 (1947)
- 27) H. H. Uhlig & A. Brasunas: *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 448 (1950)
- 28) F. Young, J. Cathcart & A. Gwarthmey: *Acta Metallurgica*, **4**, 145 (1956)
- 29) A. Gwarthmey & K. Lawless in The Surface Chemistry of Metals and Semi-Conductors, edited by H. Gatos, p. 483, John Wiley and Sons, Inc. (1960)
- 30) H. H. Uhlig, J. Pickett & J. MacNairn: *Acta Metallurgica*, **7**, 111 (1959)
- 31) H. H. Uhlig: *Acta Metallurgica*, **4**, 541 (1956)

塩化物環境における 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ*

K. C. Thomas**, H. M. Ferrari** & R. J. Allio**

緒 言

従来の経験によれば、オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食事故は、比較的低温の濃厚塩化物溶液および高温のきわめて希薄な塩化物溶液で発生している^{1,2)}。また応力腐食による破断時間は温度の上昇によって著しく短縮されることが見出されている³⁾。放射線分解の結果として原子炉に存在する酸素⁴⁾および放射線損傷⁵⁾は応力腐食の傾向を強めるという報告もある。他方、低温の高濃度塩化物溶液中での結果によると、酸素は応力腐食による破断時間にほとんど影響を与えないといわれている⁶⁾。そのほか、塩化マグネシウム溶液の pH はオーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食に影響を及ぼし、酸性の増加は割れを促進する^{3,6,7)}と報告されている。

過熱水蒸気中における 304 ステンレス鋼の事故を調査した結果、割れが発生している部分に著しい塩化物の濃縮が示され²⁾、この部分は蒸気から湿分が除去される範囲と一致していた。これらの塩化物は検出できる程度の銅や鉄の重金属を含有することが見出されている。

Francis⁸⁾ は有機物の環境を含む多くの媒質中で 304 ステンレス鋼の応力腐食割れを観察した。また、沸騰カセイアルカリ溶液中でも応力腐食割れが報告されている^{1,9)}。Berg と Henrickson¹⁰⁾ は pH 一定の塩化物溶液による実験で、破断時間は陽イオンとは無関係で塩素イオン濃度に依存することを見出し、15% 以下の塩素イオン濃度では割れを生じないと報告した。しかし、これらの実験結果にもかかわらず、陽イオン陰イオンの両者とも応力腐食に関係のあることが予想される。このタイプの事故は必ずしも塩化物溶液にのみ限定されることではないのである。

Coleman ら¹¹⁾ は、応力腐食現象は応力腐食性媒質中における原子あるいはイオンの吸着による割れ生成の表面エネルギーの低下に基づくとして提案した。塩化マグネシウム溶液中でのオーステナイト鋼の場合、割れを発生させる表面エネルギーは一桁低下すると報告されている。これらの研究者は、また Mg^{2+} , Cl^- , H^+ , OH^- のどれかが応力腐食割れに密接な関係があると述べているが、どのイオンが該当するかを明確にできなかった。

この研究は、環境条件の変化、たとえば pH, 陽イオンの種類、塩化物濃度、温度の中、304 ステンレス鋼の応力腐食割れに強く影響する因子の決定を目的とした。

* 訳者: 梶野秀夫 (東京工業試験所第 6 部)

** Westinghouse Electric Corp., Atomic Power Division (原文) Stress Corrosion of Type 304 Stainless Steel In Chloride Environments, *Corrosion*, Vol. 20, No. 3, 89 t~92 t (1964) Mar.

始めの試験は低温高濃度の塩化物溶液中で行なわれたが、後の試験は、原子炉の運転環境に近い条件、すなわち高温低濃度の塩化物溶液で行なうべく計画されている。

実験方法

実験には次の化学組成、機械的性質、結晶粒度を持つ 304 ステンレス鋼を使用した。

重 量 %: C 0.06, Ni 9.68, Cr 19.02,
Mn 1.23, Mo 0.30, Fe 残り
0.2% 降伏強さ: 41,600 psi
抗 張 力: 93,750 psi
伸 び (2 in): 60%
結 晶 粒 度: ASTM No. 7~8

試料は直径 0.035 in の線材で、焼鈍状態で受け入れたものをアセトンおよび無水のエチルアルコールで洗浄して試験に供した。試験容器は図 1 に示すような還流冷却器付きの応力腐食セルで、容量は 150 ml である。塩化物の熱溶液はセルのサイドアームから注入されるが、その前にセルを数分間予熱しておく。この液は冷えた毛細管の部分で凝固し、シールの役を果たす。負荷はプーリーシステムを使って試験片(線)に直接与えた。

図 1 応力腐食セル

試験液には塩化マグネシウム、塩化リチウム、塩化カルシウムの沸騰溶液および沸点以下の塩化マグネシウム溶液を用いた。後者の場合は鉄-コンスタンタンサーモカップルを用いる温度調節器により $\pm 1/2^\circ\text{C}$ の確度で温度を調節した。種々の溶液の pH 値は 80°C で測定し、また必要な場合はこの温度で HCl を加えて pH を調節した。セルの溶液上はすべて空気雰囲気中で実験を行なったので、任意の溶液に対しほぼ一定の酸素濃度を設定したことになる。なおこの研究では応力腐食に対する酸素の影響を検討しなかった。

実験結果と考察

陽イオンの種類による影響

この実験は MgCl_2 , CaCl_2 , LiCl の 125°C 沸騰溶液

で行なわれた。塩が完全に解離してイオンになると仮定して、この 3 種の溶液の塩素イオン濃度はほぼ等しく 27% とした。3 種の溶液に対する応力と破断時間の関係は、 80°C で測った液の pH 値を付記して図 2 に示してある。ところで、重要因子である pH 値は LiCl , CaCl_2 , MgCl_2 の順で低くなっているが、破断時間もこの順で短くなっている。

pH 因子の変動を除くため、 80°C で pH 2.8, すなわち塩素イオン濃度約 27% の MgCl_2 試薬の 80°C における pH 値と同じ pH 値に調節した CaCl_2 と LiCl の溶液で試験を行なった。

図 2 125°C 沸騰条件下の 304 ステンレス鋼の破断応力に対する塩化物溶液の影響
塩素イオン濃度は約 27%, pH は 80°C における測定値

図 3 126°C の沸騰 CaCl_2 溶液中における 304 ステンレス鋼の応力腐食割れに対する液の pH の影響

図 4 125°C の MgCl_2 および CaCl_2 沸騰溶液中における付加応力 50,000 psi の 304 ステンレス鋼の破断時間に対する pH の影響

2 種の pH レベルにおける CaCl_2 溶液中での結果は図 3 に示されるが、pH の効果は明らかでない。pH 2.8, 5.4 の LiCl 溶液で行なった同種の実験でも破断時間にほとんど差は認められなかった。この実験結果は、種々の溶液間の破断時間の差は液の pH によるよりもむしろ陽イオンの種類によって生ずることを示している。これらの結果は破断時間は陽イオンの種類と無関係と主張する Berg と Henrikson¹⁰⁾ の主張と相反する。しかし Berg と Henrikson の結果は限られたデータに基づいており、一方図 4 に示す種々の pH 値における MgCl_2 と CaCl_2 溶液に対するこの報告の結果は、明らかに陽イオンの種類の重要性を実証している。すなわち、どの pH 値においても CaCl_2 溶液中での破断時間は MgCl_2 溶液中でのそれに比べて著しく長い。この破断時間における差異は、ただ陽イオンの種類の差にのみ基づいている。結局この実験結果によると、破断時間は Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ の順で増加している。

応力腐食現象に対する陽イオンの種類の影響は、イオンの吸着が重要な役割を演ずる表面効果によって説明できるかもしれない。Coleman 氏¹¹⁾は MgCl_2 溶液中での割れ発生に要する表面エネルギーの減少に対する原因としてある種の陽イオン吸着の可能性を提案した。陽イオンの金属表面への吸着に影響する二つの因子は原子価とイオンの大きさである。イオン半径は、一価のイオン (Li^+ , Na^+) に対して Li , Na の順で、二価のイオン (Mg^{2+} , Ca^{2+}) に対して Mg , Ca の順で大きくなる。それゆえ各グループの中で、割れ感受性は陽イオンの大きさの増大とともに減ずることになる。しかし錯イオンの存在はもちろん応力腐食の動力学を変えることができる。

pH の影響

pH の影響は 125°C で沸騰する MgCl_2 , CaCl_2 溶液中で詳細に研究された。適当な電極がないので 80°C 以上の温度で pH を正確に測定することは困難である。したがって pH の測定は 80°C でなされ、種々の溶液の pH 値はこの温度で比較された。 80°C で、希望する pH 値にするため、 HCl あるいは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の添加が行なわれたが、この添加による塩素イオン濃度の変化は 0.1% 以下であった。 125°C の CaCl_2 , MgCl_2 溶液中で 50,000 psi 応力下における破断時間は図 4 に示されている。 MgCl_2 の場合、破断時間は pH 値の増加とともに増大しており、これは Barnartt と Van Rooyen⁶⁾ の結果と一致している。 CaCl_2 溶液の場合、pH 2.8~4.4 の範囲において pH は破断時間にほとんど影響を与えない。Anderson⁷⁾ の報告によると pH の増加は破断時間を増しているように思えるが、この例における破断時間の pH 依存性は著しくなく、しかももっと大きな pH

範囲から得られている。

Barnartt と Van Rooyen⁶⁾ は MgCl_2 溶液の pH を HCl 添加によって下げた場合の割れの増加を、水素発生および金属溶解速度の増大により割れ密度が増したためと説明した。また十分に HCl を添加すると割れ開始期間 (initiation period) は完全に消失する。任意のカソード復極剤 (たとえば Fe^{3+}) も、これがアノード反応を防害しないかぎり同様な影響をもたらすことが予想されよう。支配的なアノード反応は Ni リッチな表面の溶解であり、カソード反応は主として水素発生であると説明された。 CaCl_2 の場合破断時間は著しく長いので、高い pH 値における破断時間の増加はもっと破断時間の短い場合に比べて検出が困難である。したがって Barnartt および Van Rooyen によって提案された機構は CaCl_2 溶液の場合においても適用できるかもしれない。

温度の影響

304 ステンレス鋼の破断時間に対する温度の影響は、50,000 psi の応力レベルで、塩素イオン濃度を 3 種に変えた MgCl_2 溶液により検討した。試験温度は沸点以下で、したがって温度調節器で定温を維持した。検討した温度範囲および溶液の特性は表 1 に示される。 17.5% Cl^- 濃度の液に対してのみ pH 4.0 と 2.8 で試験が行なわれたが、破断時間にはほとんど差が認められなかった。3 種の塩素イオン濃度溶液の pH 値はほぼ等しいので、破断時間の変動は温度と塩素イオン濃度の両因子に基づくことになる。

表 1 MgCl_2 溶液の沸騰温度と pH

塩素イオン (%)	試験温度範囲 ($^\circ\text{C}$)	沸 点 ($^\circ\text{C}$)	80°C で測定した pH
17.5	80~110	110	4.0, 2.8
27	100~125	125	2.8
31	120~142	142	2.63*

* 外挿値

図 5 種々の塩素イオン濃度の MgCl_2 溶液中における付加応力 50,000 psi の 304 ステンレス鋼の破断時間に対する温度の影響

実験の結果は図5に示される。Hoar と Hines³⁾ は沸騰 MgCl_2 溶液中における 304 ステンレス鋼の破断時間の温度依存性に関し次の式を提案している。

$$t_f = A \exp(B/T)$$

t_f : 破断時間, T : 絶対温度, A, B : 常数

この種の関係がわれわれのデータにもあると仮定すると、それぞれの塩素イオン濃度に対応して3本の直線が得られる。31% Cl^- に対する傾斜は、ほぼ同じ塩素イオン濃度の MgCl_2 溶液 (約 42% MgCl_2 溶液) について Hines³⁾ が得たものと同一である。

Hines は破断時間が塩化物濃度の減少とともに増大するが、この増加は、濃度の減少に伴う沸点の低下から予想されるものより大きいと報告している。われわれの研究結果は上述の報告と一致しない。図5に示すように、125°C における 31% Cl^- 溶液と 27% Cl^- 溶液中での破断時間はそれぞれ7時間と11時間であり、この差は実験誤差の範囲内にある。また、110°C における 27% Cl^- 溶液と 17.5% Cl^- 溶液中での破断時間はそれぞれ35時間と45時間である。この値もやはり実験誤差の範囲内にある。このように温度は塩素イオン濃度よりはるかに大きな影響を持つことは明らかである。この結論は塩化物濃度の著しく薄い (900 ppm NaCl) 高温溶液中で割れが発生しうる事実¹³⁾によって容易に実証されている。これとは逆に、塩化物高濃度 (飽和 NaCl 溶液) の低温 (100°C) 溶液中で同種材料に割れを発生させることは困難である⁸⁾。

一定の圧力、一定の塩素イオン濃度の条件下では、その溶液のその圧力における沸点以上に温度を上げることはできない。したがって、この実験装置で破断時間に対する高い温度 (常圧沸点) の影響を検討することは不可能である。304 ステンレス鋼の応力腐食割れ特性に対するより高い温度の影響を調べるため、オートクレーブを用いる実験を現在行なっている。

結 論

1) 一定の応力、温度、pH 値、塩素イオン濃度における種々の塩化物溶液中での 304 ステンレス鋼の破断時間の差異は、液中に存在する陽イオンの種類に依存する。破断時間は Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ の順に増加する。これはたぶん陽イオンの大きさと原子価の作用による吸着効果に基づくと提案した。

2) MgCl_2 溶液中の一定応力下における 304 ステンレス鋼の破断時間は pH の上昇とともに増大する。Ca・

Cl_2 溶液中では pH は破断時間にほとんど影響がないように見える。しかし CaCl_2 溶液中における著しく長い破断時間は、破断時間変動の判定を困難にしている。

3) MgCl_2 溶液中での一定応力下の 304 ステンレス鋼の破断時間に対し、温度は塩素イオン濃度より著しく大きな影響を持っている。

謝 辞

著者は、この実験で用いた応力腐食セルを供与された Westinghouse Research の S. Barnartt 博士に感謝する。

参 考 文 献

- 1) P. P. Snowden: Stress-Corrosion of Austenitic Stainless Steels by High-Temperature Solutions, *J. Iron & Steel Institute*, **194**, Pt. 2, 181~189 (1960) Feb.
- 2) C. N. Spalaris, R. F. Boyle, T. F. Evans & E. L. Esch: Design Fabrication and Irradiation of Superheat Fuel Element SH-4B in VBWR. USAEC Report GEAP-3796, General Electric Company, Atomic Power Equipment Dept. (1961) Sept.
- 3) T. P. Hoar & J. G. Hines: The Stress-Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels, Pt. 1, *J. Iron & Steel Institute*, **182**, Pt. 2, 124~143 (1956) Feb.
- 4) W. L. Williams & J. F. Eckel: Stress-Corrosion of Austenitic Stainless Steels in High Temperature Waters: *American Society of Naval Engineers Journal*, **68**, 93 (1956)
- 5) G. G. Gaul & W. L. Pearl: Corrosion of Type 304 Stainless Steel in Simulated Superheat Reactor Environments. USAEC Report GEAP-3779, General Electric Company, Atomic Power Equipment Dept. (1960) Oct.
- 6) S. Barnartt & D. Van Rooyen: Anodic Behavior of Austenitic Stainless Steels and Susceptibility to Stress Corrosion Cracking, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, No. 3, 222~229 (1961) Mar.
- 7) B. Anderson: Study of Stainless Steel Stress Corrosion Cracking by Potential Measurements, *Corrosion*, **18**, No. 12, 425 t~432 t (1962) Dec.
- 8) H. T. Francis: The Mechanism of Stress Corrosion in Stainless Steels. Armour Research Foundation Final Report ARF 2181-12 (1959~60)
- 9) E. G. Brush: Behavior of Type 347 Stainless Steel in Sodium Hydroxide at Elevated Temperatures. KAPL-M-EGB-22 (1956)
- 10) S. Berg & S. Henrikson: Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Varying Concentrations of Alkali and Earth Alkali Chlorides, *Jencoat Ann.*, **144**, 392~396 (1960)
- 11) E. G. Coleman, D. Weinstein & W. Rostoker: On a Surface Energy Mechanism for Stress Corrosion Cracking, *Acta Met.*, **9**, No. 5, 491~496 (1964) May
- 12) J. G. Hines: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, **240**, Interscience, New York and London (1959)
- 13) W. W. Kirk, F. H. Beck & M. G. Fontana: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, **227** Interscience, New York & London (1959)