高温塩化物溶液中におけるステンレス鋼の応力腐食割れ

感受性に及ぼす合金成分の影響*

熊 田

誠**

Effects of Alloy Composition on the Stress Corrosion Cracking
Susceptibility of Stainless Steels
in High Temperature Chloride Solutions

Makoto Kumada**

In order to evaluate test methods of the stress corrosion cracking susceptibility of stainless steels, effects of a alloy composition on the susceptibility were examined mainly in chloride solutions of low concentration at temperatures from 150 to 250°C by using three-point loading method, and the results were compared with those in high concentrations. The following results were obtained: (1) Higher temperatures and higher oxygen concentrations increased the stress corrosion cracking susceptibility in 0.13% NaCl solution. The data at 250°C plotting the relationship between Ni and Mo contents showed that 2 to 3% Mo increased the susceptibility of alloys containing less than 35% Ni. (2) The stress corrosion test results in boiling 42% MgCl₂ solution at low and high stress levels corresponded to those in 0.13% NaCl solutions at 250°C containing 8 and 20 ppm of dissolved oxygen initially. These correspondences were explained by the stress corrosion mechanism in those solutions. (3) The stress corrosion test results of 18Cr-13Ni-3Si stainless steels containing 0.02 to 0.07% C and 0.01 to 1.0% Cu in various chloride solutions were influenced by test environments and stress loading methods. However, the stress corrosion cracking susceptibility was generally improved by high contents of carbon and copper.

1 ま え が き

ステンレス鋼の応力腐食割れ試験には Scheil¹⁾の提唱以来沸騰 42% MgCl₂ 溶液が広く使用されている。しかしこのような高濃度塩化物溶液試験結果をもとに選定されたステンレス鋼によって造られる実装置は、高温低濃度塩化物雰囲気中で使用される場合が多い。塩化物を高濃度に含む環境と低濃度に含む環境とでは割れ機構の異なることは従来から指摘されている。高濃度塩化物環境中たとえば沸騰 42% MgCl₂ 溶液中では割れの形成に対する溶存酸素の効果がほとんどないが、低濃度塩化物環境中たとえば高温低濃度食塩水中では割れの形成には溶

存酸素が必要である。割れの起点は沸騰 42% MgCl₂ 溶液中ではマイクロ・ピット、高温低濃度食塩水中ではマクロ・ピットである。特に後者においては応力集中の著しい孔食の底から割れる場合がほとんどで、この現象は実験室的にも (Photo 1), 実際のプラントにおいても共通である。このような実験事実から高温低濃度食塩水を対象とする機器材料には耐孔食性にすぐれたステンレス鋼、特に Mo を含むステンレス鋼が最適と考えられる。事実、SUS 316 の割れ感受性が低いという報告^{2,3)}がある。いっぽう、Neumann⁴⁾ および Flowers ら⁵⁾ は Mo の効果を認めていないが、Mo が悪影響を及ぼすという報告はない。しかし沸騰 42% MgCl₂ 溶液中での応力腐食割れ感受性が Mo によって高められることは従来の多くの研究から明らかである。しかるに実装置の使用環境とかけ離れた沸騰 42% MgCl₂ 溶液試験結果をもとに材料選定することには多少の矛盾がある。高温低濃度食塩水に

* 昭和47年9月6日第19回腐食防食討論会(伊勢賢島)において発表

** 三井造船(株)玉野研究所(岡山県玉野市玉3-1-1)
Tamano Laboratory, Mitsui Ship Building & Engineering Co., Ltd. (Tama, Tamano-shi, Okayama-ken, 706 Japan)

Table 1 Chemical composition of specimens (wt %)

Specimen	C	Si	P	Cr	Ni	Mo	Cu	Other	Elasticity (kg/mm ²)	$\delta_{0.2}$ (kg/mm ²)
A 1	0.07	0.47	0.035	18.13	9.47				20,000	25.1
A 2	0.08	0.57	0.031	18.45	10.17			Ti 0.25	20,000	25.0
A 3	0.11	0.55	0.023	25.20	20.97				18,800	23.4
A 4	0.09	0.78	0.007	21.88	34.74				18,520	23.4
A 5	0.04	0.24	0.009	15.11	76.58				20,000	17.3
B 1	0.044	0.61	0.023	24.38	24.49	2.73		Nb+Ta 0.46	17,800	27.1
B 2	0.07	0.51	0.030	16.91	12.54	2.82			20,000	25
B 3	0.03	0.49	0.023	18.98	13.32	3.40			17,690	32.5
B 4	0.06	0.64	0.025	17.35	14.35	4.69			19,690	32.9
B 5	0.06	0.51	0.021	17.22	17.39	4.72			18,500	26.5
C 1	0.04	0.54	0.028	18.49	12.16	2.31	1.93		18,670	25.9
C 2	0.06	0.89	0.010	19.98	28.95	2.39	3.34		19,300	28.1
C 3	0.020	0.55	0.014	19.27	20.58	2.43	1.30		19,260	32.5
C 4	0.03	0.66	0.012	19.51	20.86	2.43	1.34		18,750	36.5
C 5	0.05	0.75	0.020	20.07	29.50	2.57	2.67	Nb+Ta 0.7	21,280	36.0
C 6	0.029	0.50	0.012	21.62	40.86	2.73	2.17	Ti 0.88	17,630	30.3
C 7	0.03	0.51	0.022	20.67	39.22	2.97	1.74		20,420	32.0
C 8	0.05	0.57	0.022	20.02	24.42	3.28	1.92	Nb+Ta 0.75	19,470	38.0
C 9	0.03	0.47	0.016	9.94	19.84	4.86	0.94		19,760	30.5
C10	0.04	0.63	0.020	22.06	25.70	4.88	0.07	Ti 0.36	17,180	31.9
C11	0.07	0.61	0.019	19.88	25.88	5.86	1.48		21,620	32.0
D 1	0.026	0.45	0.012	22.00	12.00	2.41	0.02	N 0.241	19,140	42.3
D 2	0.05	0.73	0.015	24.33	12.88	0.71		N 0.03	22,200	45.5
E 1	0.07	1.93	0.012	14.79	14.05	0.02			20,000	25.0
E 2	0.03	3.16	0.012	17.53	13.84		0.04		20,000	25.0
E 3	0.04	3.22	0.012	18.43	12.51		1.48		20,000	25.0
E 4	0.06	3.53	0.011	18.50	12.86	0.017	1.48		20,000	23.4
E 5	0.06	3.71	0.012	15.03	13.60		0.74		20,000	25.0
E 6	0.020	3.12	0.014	18.73	12.67		0.01		20,000	25.4
E 7	0.033	3.17	0.013	18.62	12.53		0.01		20,000	25.3
E 8	0.064	3.13	0.014	18.63	12.66		0.01		20,000	27.7
E 9	0.022	3.16	0.014	18.63	12.66		0.51		20,000	26.7
E10	0.038	3.20	0.014	18.55	12.69		0.52		20,000	26.3
E11	0.054	3.27	0.014	18.58	12.61		0.51		20,000	26.8
E12	0.022	3.23	0.014	18.85	12.73		1.02		20,000	25.7
E13	0.033	3.27	0.014	18.64	12.69		1.03		20,000	26.9
E14	0.067	3.07	0.014	18.70	12.69		1.02		20,000	27.1
E15	0.022	3.24	0.014	18.78	12.79		1.51		20,000	25.3
E16	0.039	3.19	0.014	18.78	12.32		1.51		20,000	26.8
E17	0.067	3.23	0.014	19.46	13.17		1.55		20,000	27.0
F 1	0.04	0.61	0.024	21.92	5.05	0.36			19,230	50.0
F 2	0.04	0.54	0.018	23.84	4.96	1.37	0.88		20,500	50.8
F 3	0.02	0.32	0.025	24.50	4.87	1.44			21,630	64.6
G 1	0.04	1.94	0.0009	19.08	4.36	2.61			19,570	49.0
H 1	0.08	0.50	0.022	12.75					21,700	24.3

Photo 1 Photomicrograph of stress corrosion cracking of SUS 316 stainless steel in 0.16% NaCl solution (1,000 ppm Cl⁻) at 250°C.

においてステンレス鋼の応力腐食割れ感受性を評価した研究が少ないことにもよるが、大きな理由として沸騰 42% MgCl₂ 溶液試験結果と高温低濃度食塩水試験結果との関係づけがなされていないことがあげられる。

そこで本研究では、主に高温低濃度食塩水中におけるステンレス鋼の応力腐食割れ感受性に及ぼす合金成分の影響について検討し、その結果を MgCl₂ 溶液や CaCl₂ 溶液などの他の試験法による結果と比較して、ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性の評価方法について考察した。

2 試料および実験方法

2.1 試料

実験に用いた 45 種類の オーステナイト系、二相系、フェライト系 ステンレス鋼の化学組成と機械的性質を Table 1 に示す。試料 A は Mo を含まないオーステナイト系、試料 B は 2.7~4.7 Mo を含むオーステナイト系、試料 C は 2.3~5.9 Mo のほかに Cu を含むオーステナイト系、試料 D は高 N を含むオーステナイト系、試料 E は高 Si を含むオーステナイト系で、E6~E17 は Si 量を一定にして C 量と Cu 量を変えたものである。試料 F は Mo を含む二相系、試料 G は高 Si で Mo を含む二相系、試料 H はフェライト系である。試料 E6~E17 は実験室的規模 (10 kg 鋼塊)、それ以外は工業的規模で溶製され、圧延された。ほとんどの試料の寸法形状は板厚 2

×幅 10×長さ 75 mm の短冊で、機械仕上げ後 1,050~1,100°C で溶体化処理された。試料 H1 のみは 750°C で焼鈍後空冷された。ほとんどの試料は熱処理後エメリー紙 04 まで研摩後、H₃PO₄-H₂SO₄ 溶液中で電解研摩された。圧延後溶液化処理され、さらに酸洗されて、表面が酸洗処理のまま応力腐食割れ試験に供された場合もある。

これらの試料は主に 3 点支持法によって応力が負荷された*。応力の大きさは $\sigma_{0.2}$ が目やすとされたが、この応力値で破壊しないときには $2\sigma_{0.2}$ の応力が負荷された。場合によっては、4 点支持法、U 字曲げ法および定負荷法によって応力が負荷された。試料数は各試験とも 1 条件で 1~4 枚であった。

2.2 応力腐食割れ試験

2.2.1 高温低濃度食塩水試験

150~250°C の 0.13% NaCl 溶液 (800 ppm Cl⁻ イオン) 中で 240 時間試験を行ない、試験終了後顕微鏡によって割れ発生の有無を調べた。試験は SUS 304 製オートクレーブ中で行なわれた。通常の溶存酸素量は試験初期で 8 ppm であるが、試験終了後には 0.1 ppm に低下していた。また場合によっては酸素を 20 ppm に飽和させたが、このときは腐食生成物の生成が著しかったので、過

Table 2 Stress corrosion test results in 0.13% NaCl solution at 150°C for 240 hr (By three-point loading method).

Specimen	Applied stress	Stress kg/mm ²	Results	
			Pits	SCC
A1	1.20 $\sigma_{0.2}$	30	▲	●
			▲	●
A3	2.22 $\sigma_{0.2}$	52	▲	○
B1	1.11 $\sigma_{0.2}$	30	△	○
B2	1.20 $\sigma_{0.2}$	30	▲	●
			▲	●
B3	$\sigma_{0.2}$	33	▲	●
			▲	●
B5	1.13 $\sigma_{0.2}$	30	▲	●
			▲	●
C2	1.07 $\sigma_{0.2}$	30	△	○
			△	○
E2	2.08 $\sigma_{0.2}$	52	▲	●
F1	$\sigma_{0.2}$	50	▲	●
			▲	●

●: Cracking ○: No cracking
▲: Pitting corrosion △: No pitting corrosion

* 3 点支持法による応力 σ の負荷は $\sigma = \sigma l^3 / 6 Eh$ によった。ここで $l=60$ mm, E は弾性率, h は板厚である。

Table 3 Stress corrosion test results in 0.13% NaCl solution at 200°C for 240 hr
(By three-point loading method).

Specimen	Applied stress	Stress kg/mm ²	Results		Specimen	Applied stress	Stress kg/mm ²	Results	
			Pits	SCC				Pits	SCC
A1	1.20 $\sigma_{0.2}$	30	▲	●	C2	1.07 $\sigma_{0.2}$	30	▲	●
A2	1.20 $\sigma_{0.2}$	30	▲	●	D1	$\sigma_{0.2}$	40	▲	●
A3	2.22 $\sigma_{0.2}$	52	▲	○	E1	2.08 $\sigma_{0.2}$	52	▲	○
A4	1.71 $\sigma_{0.2}$	40	▲	○	E2	2.08 $\sigma_{0.2}$	52	▲	●
B1	1.11 $\sigma_{0.2}$	30	▲	○	E4	2.08 $\sigma_{0.2}$	52	▲	○
B2	1.20 $\sigma_{0.2}$	30	▲	●	E5	2.08 $\sigma_{0.2}$	52	▲	○
B3	$\sigma_{0.2}$	33	▲	●	F1	$\sigma_{0.2}$	50	▲	●
B4	$\sigma_{0.2}$	33	▲	●	F2	$\sigma_{0.2}$	51	▲	●
B5	1.13 $\sigma_{0.2}$	30	▲	●	F3	1.16 $\sigma_{0.2}$	75	▲	○
C1	1.16 $\sigma_{0.2}$	30	▲	●	G1	$\sigma_{0.2}$	49	▲	●

●: Cracking, ○: No cracking, ▲: Pitting corrosion, △: No pitting corrosion

マンガン酸カリウム3%, カセイソーダ18%, クエン酸アンモニウム10%溶液によって腐食生成物を除去して、割れ発生の有無を調べた。この試験では応力は3点支持法によって負荷された。

2・2・2 高温高濃度食塩水試験

試料 E6~E17 に対して 107°C(沸騰)~150°C の 20% NaCl + 1% Na₂Cr₂O₇ 溶液中で、107°C では最高 500 時間、150°C では 48 時間試験が行なわれた。150°C 試験はオートクレブ中で行なわれた。応力は 107°C では引張り (25 kg/mm²) と U 字曲げ、150°C では U 字曲げによって負荷された。U 字曲げによって 20~30 kg/mm² の応力が負荷される。

2・2・3 沸騰 42% MgCl₂ 溶液試験

応力を引張り、U 字曲げ、3 点支持法によって負荷して、最高 300 時間行なった。

2・2・4 迅速試験

著者⁶⁾によって考案された沸騰 35% CaCl₂ を基にした迅速試験溶液 (35% CaCl₂ + 1 mol/l NaH₂PO₄・H₂O + 248 mg/l Ni²⁺, 常温で pH≈1) 中で、4 点支持法によって行なわれた。

3 試験結果および考察

3・1 高温低濃度食塩水試験結果と沸騰 42% MgCl₂

溶液試験結果との比較

試験初期に 8 ppm O₂ を含む 150~250°C の 0.13% NaCl 溶液中での 240 時間応力腐食割れ試験結果を Table 2~4 に、試験初期に 20 ppm O₂ を含む 250°C、0.13% NaCl 溶液中 240 時間の試験結果を Table 5 に示す。

これらの結果から明らかなように、合金の割れ感受性は高温になるほど高くなり、溶液中に酸素が高濃度に含まれると感受性はさらに高くなる。しかし 325°C 以上では割れ感受性は低くなる傾向がある⁷⁾。Si を含まない合金の割れ感受性は、Ni>20% で低くなる。そこで Table 2~5 の結果を Ni と Mo 量で整理し直して Fig. 1~4 に示した。斜線の領域ⅠおよびⅢでは本実験の条件下では応力腐食割れは起こらない。高温になるほど、また溶液中に酸素が高濃度に含まれるほど領域Ⅲは狭くなり、割れ感受性はそれだけ高くなる。実験データの多い Fig. 3 の 250°C の結果によって合金の耐応力腐食割れ性を評価すると、高 Si を含むオーステナイト系を除く Ni<35% の合金では 2~3% Mo で割れ感受性が高くなるので、割れ抵抗性を高めるためには、Mo をほとんど含まない Ni>20% の合金にするか、Mo>3%, Ni>23% の合金にするか、2~3% の Mo を含むにしても Ni>35

Table 4 Stress corrosion test results in 0.13% NaCl solution at 250°C for 240 hr
(By three-point loading method).

Specimen	Applied stress	Stress kg/mm ²	Results		Specimen	Applied stress	Stress kg/mm ²	Results	
			Pits	SCC				Pits	SCC
A1	$\sigma_{0.2}$	25.1	▲	●	C10	0.81 $\sigma_{0.2}$	25.8	△	○
A2	1.20 $\sigma_{0.2}$	30	▲	●		△	○		
A3	1.11 $\sigma_{0.2}$	26	▲	○		1.25 $\sigma_{0.2}$	40	△	○
	2.22 $\sigma_{0.2}$	52	▲	○	C11			1.07 $\sigma_{0.2}$	34.1
			△	○		D1	1.02 $\sigma_{0.2}$		
A4	0.95 $\sigma_{0.2}$	22.2	△	○	D2	0.77 $\sigma_{0.2}$	35	▲	○
	1.71 $\sigma_{0.2}$	40	△	○				▲	●
A5	$\sigma_{0.2}$	17.3	△	○	E1	1.20 $\sigma_{0.2}$	30	▲	○
B1	$\sigma_{0.2}$	27.6	▲	●		2.08 $\sigma_{0.2}$	52	▲	○
B2	$\sigma_{0.2}$	25	▲	●				E2	$\sigma_{0.2}$
			▲	●	0.89 $\sigma_{0.2}$	29	▲		○
B3	0.89 $\sigma_{0.2}$	29	▲	●			1.60 $\sigma_{0.2}$		40
B4	0.90 $\sigma_{0.2}$	29.6	▲	●	2.08 $\sigma_{0.2}$	52	▲	●	
			▲	●	E3	1.20 $\sigma_{0.2}$	30	▲	○
B5	$\sigma_{0.2}$	27	▲	●	E4	$\sigma_{0.2}$	23.4	▲	○
			▲	●		2.22 $\sigma_{0.2}$	52	▲	○
C1	1.08 $\sigma_{0.2}$	28	▲	●				E5	$\sigma_{0.2}$
C2	$\sigma_{0.2}$	28.1	▲	●	2.08 $\sigma_{0.2}$	52	▲		○
			▲	●			0.94 $\sigma_{0.2}$		30.4
C3	0.94 $\sigma_{0.2}$	30.4	▲	●	F1	0.84 $\sigma_{0.2}$		42	
C4	0.82 $\sigma_{0.2}$	30	▲	●			F2		$\sigma_{0.2}$
			▲	●	F3	$\sigma_{0.2}$		64	
C5	0.94 $\sigma_{0.2}$	33.7	△	○		1.16 $\sigma_{0.2}$	75	▲	○
C6	1.02 $\sigma_{0.2}$	31	△	○				G1	0.90 $\sigma_{0.2}$
			△	○	▲	●			
C7	$\sigma_{0.2}$	32.2	▲	●	H1	1.09 $\sigma_{0.2}$	26.5		
			▲	○				▲	○
C8	0.81 $\sigma_{0.2}$	30.8	△	○				<div>●: Cracking ○: No cracking ▲: Pitting corrosion △: No pitting corrosion</div>	
C9	1.03 $\sigma_{0.2}$	31.3	▲	●					
			▲	●					

%の合金にする必要がある。Siを含む オーステナイト系合金 E1～E5 では、 低炭素の試料 E2 および E3 を除いて 2 $\sigma_{0.2}$ の応力を負荷しても割れない。試料 E2 は $\sigma_{0.2}$ の応力を負荷しても割れないが、1.6 $\sigma_{0.2}$ ～2 $\sigma_{0.2}$ では割れる。試料 E3 には酸素を飽和させた試験で割れが生

じた。応力 1.28 $\sigma_{0.2}$ を負荷された試料には、顕微鏡による表面観察では孔食部に割れが認められなかったが、孔食断面の観察では2個の試料中1個に孔食底より成長した割れが認められた。この割れの状態を **Photo 2** に示す。応力 2 $\sigma_{0.2}$ を負荷された試料には、表面にも断面に

Table 5 Stress corrosion test results in oxygen saturated 0.13% NaCl solution at 250°C for 240 hr (By three point loading method).

Specimen	Applied stress	Stress kg/mm ²	Results		Specimen	Applied stress	Stress kg/mm ²	Results	
			Pits	SCC				Pits	SCC
A3	1.28 $\sigma_{0.2}$	30	▲	○	C10	$\sigma_{0.2}$	32	▲	●
			▲	○				▲	●
A4	1.28 $\sigma_{0.2}$	30	▲	○	C11	1.07 $\sigma_{0.2}$	34.1	▲	○
	2.22 $\sigma_{0.2}$	52	▲	○				▲	●
A5	1.73 $\sigma_{0.2}$	30	▲	○	D2	0.77 $\sigma_{0.2}$	35	▲	●
B2	1.20 $\sigma_{0.2}$	30	▲	●	E1	1.20 $\sigma_{0.2}$	30	▲	○
C5	0.94 $\sigma_{0.2}$	33.7	▲	●		2.00 $\sigma_{0.2}$	50	▲	○
			▲	●	E3	1.28 $\sigma_{0.2}$	30	▲	○
C6	1.10 $\sigma_{0.2}$	31	▲	○		2.08 $\sigma_{0.2}$	52	▲	○
	1.84 $\sigma_{0.2}$	52	▲	○	E4	1.28 $\sigma_{0.2}$	30	▲	○
C7	$\sigma_{0.2}$	32.2	▲	○		2.22 $\sigma_{0.2}$	52	▲	○
			▲	○	F3	$\sigma_{0.2}$	65	▲	●
C8	0.81 $\sigma_{0.2}$	30.8	▲	●				▲	○
C9	1.02 $\sigma_{0.2}$	31.3	▲	●					
			▲	●					

● : Cracking, ○ : No cracking, ▲ : Pitting corrosion, △ : No pitting corrosion

Fig. 1 Susceptibility to stress corrosion cracking in 0.13% NaCl solution at 150°C.
(249 hr, Applied stress $\sigma_{0.2} \sim 2.2 \sigma_{0.2}$)

Fig. 2 Susceptibility to stress corrosion cracking in 0.13% NaCl solution at 200°C.
(240 hr, Applied stress $\sigma_{0.2} \sim 2.2 \sigma_{0.2}$)

も割れが認められなかった。3・2で後述するが、高Si系オーステナイト合金では0.04% Cが割れる割れないの限界炭素量に相当すると考えられる。Photo 3(a),(b)には、通常の酸素濃度の食塩水中における試料C1および高Siで二相系のG1の応力腐食割れを示す。割れの特徴は割れが孔食を起点とすること以外に、非常に微細な樹枝状で、割れの中には必ず腐食生成物がつまってい

ることである。
以上の結果を沸騰42% MgCl₂溶液の結果と比較するため、この溶液に対してすでに公表されているデータを含めて、低応力および高応力が負荷されたときの応力腐食割れ感受性をNiとMo量で整理して、Fig. 5およびFig. 6に示した。斜線の領域IおよびIIIでは与えられた条件下で300時間まで応力腐食割れが起こらない。Fig.

Fig. 3 Susceptibility to stress corrosion cracking in 0.13% NaCl solution at 250°C.

(240 hr, Applied stress $0.8 \sigma_{0.2} \sim 2.2 \sigma_{0.2}$)

Fig. 4 Susceptibility to stress corrosion cracking in oxygen saturated 0.13% NaCl solution at 250°C.

(240 hr, Applied stress $0.8 \sigma_{0.2} \sim 2.2 \sigma_{0.2}$)

1~4 と Fig. 5 および Fig. 6 とを対比させると, Fig. 3 と Fig. 5 そして Fig. 4 と Fig. 6 がほぼ一致する。このことは, 沸騰 42% MgCl_2 溶液中での低応力負荷試験が 250°C, 0.13% NaCl 溶液試験に, 高応力負荷試験が 250°C, 酸素飽和 0.13% NaCl 溶液試験に代用できることを示している。

これらの環境における応力腐食割れのメカニズムのところで後述するが, 沸騰 42% MgCl_2 溶液中での低応

力負荷試験* と 250°C, 0.13% NaCl 溶液試験における応力腐食割れでは, large and deep pits の形成が割れの律速段階である。従来高温低濃度塩水中では割れはマクロ・ピットを起点とすると考えられ, この考え方は実験室的にも実際のプラントの実例からもほぼ正しいと思われる。通常酸素濃度 ($\approx 8 \text{ ppm}$) の低濃度食塩水は環境としては, どちらかといえば, mild である。それゆえ, 沸騰 42% MgCl_2 溶液中低応力負荷試験は, mild な環境試験に相当すると考えられる。

さて, 沸騰 42% MgCl_2 溶液中高応力負荷試験結果と孔食の発生が非常に著しい酸素飽和の高温食塩水中の結果との対応性および 42% MgCl_2 溶液中低応力負荷試験結果と通常の酸素濃度の高温食塩水中の結果との対応性は, メカニズム的に次のように説明される。この関係を Fig. 7 に示す。 MgCl_2 溶液中高応力負荷では, 塑性変形によって優先溶解しやすいすべりステップが現出したり⁸⁾, 転位の移動に伴って溶質原子のすべり面への偏析が促され⁹⁾, すべりステップに発生した優先腐食はすべり面に沿って鋼の内部へ進行する¹⁰⁾—Nielsen¹¹⁾ によれば (111) すべり面上で $\langle 101 \rangle$ 方向へのトンネル腐食—ので, 幅の狭い割れ状の腐食形態が形成される [Fig. 7 (a)→(b)]。酸素飽和の食塩水中では, large and deep pits が生じやすく, 応力集中の大きくなった孔の底では塑性変形が起きて, MgCl_2 溶液中高応力負荷の条件に近い状態になる [Fig. 7 (c)→(e)]。いっぽう MgCl_2 溶液中低応力負荷および通常の酸素濃度の食塩水中では, 孔食が生じ, さらに発達して応力集中が大きくなり, 孔の底で塑性変形が生じる [Fig. 7 (f)→(h)] ことが割れるため

Photo 2 Photomicrograph of stress corrosion cracking of specimen E3 in oxygen saturated 0.13% NaCl solution at 250°C.

* 沸騰 42% MgCl_2 溶液中での低応力負荷試験は $\sigma = 5 \sim 10 \text{ kg/mm}^2$ で最高 300 hr, 1 条件で 2~3 個の試料に対して行なわれた。割れ感受性のある合金では試料のすべてに孔食を起点とした割れが認められた。

(a) C1

(b) G1

Photo 3 Photomicrographs of stress corrosion cracking of specimens C1 and G1 in 0.13% NaCl solution at 250°C.

の必要条件で、この点では両者はよく対応する。陰極反応は MgCl_2 溶液中では H^+ イオンの還元反応である。また食塩水中では酸素は孔食形成のために必要であるが、孔食内部では急速な pH 低下が起こり¹²⁾、陰極反応は H^+ イオンの還元反応になる。同時に、孔内部の Cl^- イオン濃度は拡散によって非常に高くなっている¹²⁾。

沸騰 42% MgCl_2 溶液中での応力腐食割れ感受性が Mo によって増すことはよく知られた事実である。Hines ら¹³⁾によれば、17Cr-14Ni 鋼の割れ感受性は 2% Mo 近

Fig. 5 Susceptibility to stress corrosion cracking of stainless steels under low applied stress in 42% MgCl_2 solution at 143°C.

Fig. 6 Susceptibility to stress corrosion cracking of stainless steels under high applied stress in 42% MgCl_2 solution at 143°C.

傍で最も高くなり、Mo が 5% 程度に増すと次第に割れ抵抗性も増す。このような関係は上田ら¹⁴⁾によっても確かめられている。今回の高温食塩水中応力腐食割れ試験結果でも、2~3% Mo で割れ感受性が高い。しかし高温食塩水中では割れの起点はマクロ・ピットであるから、このピット発生を抑制するのに十分な量の Mo や N (孔食発生電位を高める)、孔食底での塑性変形によってすべりステップが現出しても皮膜形成によって直ちに不活性化させる Si の添加は耐応力腐食割れ性を高めるのに

Fig. 7 Mechanism of stress corrosion cracking in boiling 42% MgCl_2 solution and sodium chloride solution of low concentration at high temperature.

- (a), (b): Under high stress loading in boiling 42% MgCl_2 solution.
 (c), (d), (e): In oxygen saturated 0.13% NaCl solution.
 (f), (g), (h), (i): Under low stress loading in boiling 42% MgCl_2 solution and in 0.13% NaCl solution containing 8 ppm of O_2 .

効果があり、また転位のプレーナ配列を促進する Mo の添加を抑えたり、転位のセル構造化を促すための C や Ni 量を増やす方法は本実験においても効果があったと考えられる。

3・2 各種塩化物溶液中における高 Si 系オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性

Si 量を一定にして C 量と Cu 量を変えて実験室的規模で溶製された試料 E6～E14 について、高温低濃度および高濃度食塩水、沸騰 42% MgCl_2 溶液、迅速試験溶液中で応力腐食割れ感受性に及ぼす C と Cu の影響について検討した。結果を Table 6 に示す。高濃度食塩水および沸騰 42% MgCl_2 溶液試験結果は日本冶金工業(株)川崎製造所研究部で行なわれたものである。

42% MgCl_2 溶液中引張り試験では、0.02% C の低炭素合金の割れ感受性は非常に高い。0.03～0.04% C の合金では 0.5% Cu で割れ感受性があるが、Cu との関係は明確でない。U 字曲げでは引張りと同程度の応力が負荷されるにもかかわらず低炭素合金でも割れない。20% NaCl + 1% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液試験によれば、107℃ では引張り、U 字曲げにかかわらず 0.1% Cu の E6～E8 に割れが生

じた。横田ら¹⁵⁾によれば、食塩基溶液中では Cu によって耐孔食性が高められる。したがって孔食を起点とする割れに対して、Cu を含む E9～E14 は割れ感受性が低いと考えられる。しかし 150℃ とさらに高温になると、E13 を除く試料に短時間で割れが生じた。いっぽう 0.13% NaCl 溶液中では、 $\sigma_{0.2}$ の応力が負荷された 250℃ 試験で、低炭素合金に割れが生じた。Cu 量が低くても C 量が高ければ、 $\sigma_{0.2}$ 程度の応力が負荷されても応力腐食割れに十分耐える。同条件で酸素を飽和した場合、0.04% C の E3 に割れが生じた試料と生じない試料があったことから、高 Si 系オーステナイト合金では、0.04% C が応力腐食割れの限界炭素量と考えられる。200℃ 試験では、 $\sigma_{0.2}$ 相当の応力が負荷された 250℃ 試験で割れ感受性がなかった高炭素合金に対しては、 $2\sigma_{0.2}$ 相当の応力を負荷した。低炭素合金は $1.1\sigma_{0.2}$ の応力で割れた。高炭素合金は $2\sigma_{0.2}$ の応力によって割れた。著者ら⁶⁾によって考案された迅速試験では、 $0.8\sigma_{0.2} \sim 2\sigma_{0.2}$ の応力ですべての試料に非常に短時間で割れが発生した。この結果からは C と Cu 量の影響が適格に把握できなかった。

Table 6 Susceptibility to stress corrosion cracking of 18Cr-13Ni-3Si stainless steels in various chloride solutions.

Speci- men	Composition		143°C, 42% MgCl ₂ , 300 hr		20% NaCl+1% Na ₂ Cr ₂ O ₇			0.13% NaCl, 240 hr				Accelerated test				
					107°C, 500 hr		150°C	200°C		250°C						
	C	Cu	Tension 25 kg/mm ₂	U-dendeb	Tension 25 kg/mm ₂	U-bended	48 hr	Stress kg/mm ²	Pits		Stress kg/mm ²	Pits	52 kg/mm ²	31 kg/mm ²	21 kg/mm ²	
									U-bended	SCC						SCC
E 6	0.020	0.01	● 88.8 hr	○	●	●	●	30	▲	27	▲▲	●	90 min	●	120 min	180 min
			● 37.3 hr			●	●		●							
E 7	0.033	0.01	● 279 hr	○	●	●	●	30	▲▲	27	▲▲	●	120 min	●	270 min	360 min
			○		1 Crack	<200 hr	●		●		●					
E 8	0.064	0.01	○	○	●	●	●	52	▲	27	▲▲	●	180 min	●	1200 min	4800 min
			○		6 Cracks	<300 hr			●		○					
E 9	0.022	0.51	● 63.2 hr	○	○	○	●	30	▲	27	▲▲	●	100 min	●	200 min	330 min
			● 73.0 hr				●		●		●					
E 10	0.038	0.52	● 305 hr	○	○	○	●	30	▲▲	27	▲▲	●	90 min	●	180 min	300 min
			○				●		●		●					
E 11	0.054	0.52	○	○	○	○	●	52	▲	27	▲▲	●	150 min	●	190 min	220 min
			○						○		○					
E 12	0.022	1.02	● 107 hr	○	○	○	●	30	▲	27	▲▲	●	110 min	●	180 min	240 min
			● 173 hr				●		●		●					
E 13	0.033	1.03	○	○	○	○	○	30	▲	27	▲▲	●	120 min	●	200 min	260 min
			○				●		●		●					
E 14	0.067	1.02	○	○	○	○	●	52	▲	27	▲▲	●	90 min	●	180 min	270 min
			○						○		○					

● : Fracture, Fracture time, ● : Cracking, Cracking time, Number of cracks, ○ : No cracking, ▲ : Pitting corrosion
Applied stress of U-bended specimens was 25 to 30 kg/mm². The specimens exposed in 42% MgCl₂ and 20% NaCl + 1% Na₂Cr₂O₇ solution were pickled before test.

以上の結果をもとに、高Si系オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れ試験法について考察した。沸騰 42% MgCl_2 溶液中引張り試験によって成分の影響をある程度明確に把握できる。しかし高炭素系合金は 300 時間でも割れが発生しないので、材料の選定に当っては他の鋼種との定量的比較ができない。U 字曲げ試験では低炭素系合金でも割れないので、試験法としては簡便であるがすぐれたものではない。20% $\text{NaCl}+1\%$ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液試験では引張り、U 字曲げとも応力負荷法としては有効である。温度を高くして合金の割れ感受性を高めることによって、短時間で合金の割れ感受性が評価できる。この雰囲気中では割れは孔食を起点とすると考えられ、したがって Cu 量の多い合金で耐応力腐食割れ性が改善されたことは、この試験の有用性を示すものである。しかしこの試験では割れ感受性に及ぼす C 量の影響が明確に評価できない。0.13% NaCl 溶液試験では、負荷する応力値と温度を適当に選ぶことによって、割れ感受性に及ぼす合金成分の影響を的確に知ることができる。この試験は Table 2~5 で明らかにされたように、高 Si 系以外の合金にも適用できる。雰囲気が実装置に近いこともこの試験が有用である一つの理由である。すでに前述したように、沸騰 42% MgCl_2 溶液中低応力負荷試験はこの試験に近いものであるが、低応力条件下では孔食が割れの起点になるので、割れのメカニズムがほぼ一致すると考えてよい。迅速試験では、本実験に関する限り、割れ感受性に及ぼす合金成分の影響について結論できるデータを得ることができなかった。しかしすでに報告⁶⁾したように、この試験によって高 Si 系を含むステンレス鋼の割れ感受性を定量的に評価できた。この試験の特徴は、合金の割れ感受性を短時間で評価できること、高炭素で高 Si 系の非常に割れ感受性の低い合金にもクラックが生じること、またクラックが孔食を起点とすることなどである。しかし Ni-P 系の析出物が析出する結果、溶液が黒色化して割れの発生状況を肉眼で観察できないことが欠点である。

4 あとがき

ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性に及ぼす合金成分の影響について主に高温低濃度食塩水中で検討し、その結果を高温濃厚塩化物溶液試験結果と比較して、ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性の評価方法について考察した。その結果は次のようにまとめられる。

1) 150~250°C の 0.13% NaCl 溶液中におけるステンレス鋼の割れ感受性は高温になるほど高くなり、溶液中に酸素が高濃度に含まれると感受性はさらに高くなる。250°C の結果を Ni と Mo 量で整理して合金の耐応力腐食割れ性を評価すると、高 Si を含むオーステナイト系を除く $\text{Ni}<35\%$ の合金では 2~3% Mo で割れ感受性

が最も高くなるので、割れ抵抗性を高めるためには、Mo をほとんど含まない $\text{Ni}>20\%$ の合金にするか、 $\text{Mo}>3\%$ 、 $\text{Ni}>23\%$ の合金にするか、2~3% Mo を含むにしても $\text{Ni}>35\%$ の合金にする必要がある。高 Si を含むオーステナイト合金は高炭素にすると、高応力が負荷されても割れなくなる。

2) 沸騰 42% MgCl_2 溶液試験結果を低応力および高応力負荷に分けて Ni と Mo 量で整理して、0.13% NaCl 溶液試験結果と比較した。沸騰 42% MgCl_2 溶液中での低応力負荷試験結果と 250°C、0.13% NaCl 溶液試験結果、そして高応力負荷試験結果と 250°C、酸素飽和 0.13% NaCl 溶液試験結果とがほぼ一致する。この対応性は割れ形成のメカニズムから説明できる。

3) 0.02~0.07% C および 0.01~1.0% Cu を含む 18Cr-13Ni-3Si ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性を各種塩化物溶液中で検討したが、割れ感受性は高 C および高 Cu によって改善される傾向にある。しかし正確にいうならば、割れ感受性に関する結果は試験方法すなわち雰囲気と応力負荷方法によってまちまちである。沸騰 42% MgCl_2 溶液中では U 字曲げ試験は有効でない。引張り試験によってある程度的確に合金成分の影響について評価できるが、他の鋼種との定量的評価がむずかしい。20% $\text{NaCl}+1\%$ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液試験では、温度を高くして割れ感受性を高くすることによって、短時間で合金の割れ感受性が評価できる。しかし C 量の影響が明確に評価できない。0.13% NaCl 溶液試験では、負荷応力と温度を適当に選ぶことによって合金の割れ感受性を明確に評価できる。雰囲気が実装置に近いことは、この試験の最も利点とすべきところである。迅速試験液は高 Si 系を含むステンレス鋼の割れ感受性を短時間で定量的に評価できるので非常に有効であるが、Ni-P 系析出物が析出するので取り扱いが多少不便である。

終りに本研究 3・2 の高 Si 系オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性に及ぼす C と Cu の影響に関する研究は日本冶金工業(株)と三井造船(株)との共同研究の一部であることを付記し、データの発表を許可された関係者各位に謝意を表する。

(昭和48年3月16日受理)

文 献

- 1) M. A. Scheil: Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, p. 395, ASTM-AIME (1944).
- 2) 伊藤, 石原, 清水: 金属学会誌, 30, 888(1966).
- 3) 前川, 香川: 防蝕技術, 14, 155 (1965).
- 4) P. D. Neuman & J. G. Griess: Corrosion, 19, 345 (1963).
- 5) J. W. Flowers, F. H. Beck & M. G. Fontana: Corrosion, 19, 186 (1963).

- 6) 藤井, 熊田: 第17回腐食防食討論会講演要旨集 (尼崎), p. 13 (1970).
- 7) 前川, 香川: 防蝕技術, **16**, 123 (1967).
- 8) T. J. Smith & R. W. Staehle: *Corrosion*, **23**, 117 (1967).
- 9) H. W. Pickering & P. R. Swann: *Corrosion*, **19**, 373 (1963).
- 10) 高野, 下平: 防蝕技術, **14**, 206 (1965).
- 11) N. A. Nielsen: *Corrosion*, **20**, 104 (1964).
- 12) 鈴木, 北村: 防蝕技術, **18**, 100 (1969).
- 13) T. P. Hoar & J. G. Hines: *J. Iron Steel Inst.*, **182**, 124 (1956).
- 14) 上田, 角南, 安保, 牟田: 防蝕技術, **19**, 428 (1970).
- 15) 横田, 深瀬, 遅沢, 宮島: 鉄と鋼, **56**, 235 (1970).