H₂SO₄/NaCl 溶液中における 18-8 ステンレス鋼の 応力腐食割れにおよぼす電位の影響*

上 出 英 彦**, 菅 原 英 夫**

**室蘭工業大学金属工学科

Effect of Electrochemical Potential on Stress Corrosion Cracking of 18-8 Stainless Steel in H₂SO₄/NaCl Solution*

Hidehiko Kamide** and Hideo Sugawara**

**Department of Metallurgy, Muroran Institute of Technology

The stress corrosion cracking behaviors of 18-8 stainless steel have been investigated in H₂SO₄/NaCl solutions using potentiostatically controlled and dynamically loaded specimens at room temperature. Transgranular stress corrosion cracking occurred in 5 N-H₂SO₄/(0.2-0.8) N-NaCl solutions. The crack depth increased with increasing anodic potential, except that a general corrosion rate increased with anodic potential. The critical anodic potential which was observed on the stress corrosion cracking shifted to noble potential with increasing the concentration of NaCl in the solution. In this acid solution, the corrosion rate and anodic current at the steady state were decreased with increasing chloride ions. It is suggested that the stress corrosion cracking occurs in the condition in which chloride ions acts as a corrosion inhibitor.

1. 結 言

オーステナイト系ステンレス鋼は酸性溶液中で適量の Cl⁻ イオンが存在すると腐食は抑制され、同時に応力腐食割れの発生することが知られている。この系の割れを最初に報告したのは Green¹⁾ であり U 字曲げた 18-8 鋼は 30°C においても 10 N-H₂SO₄/0.5 N-NaCl 溶液中で応力腐食割れを発生することを示した。その後、多くの研究者²⁻⁶⁾により Cl⁻ イオンを含む酸性溶液中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れが報告されている。

Scully³⁾ らおよび Nielsen⁵⁾ は U 字曲げ法から H₂SO₄ および NaCl 濃度の変化により粒内割れあるいは粒界割れの発生することを示し、浅輪⁴⁾は溶液中の H⁺ イオン、Cl⁻ イオンおよび SO₄²⁻ イオン濃度により割れ挙動の変化することを指摘した。一方、小倉⁶⁾らは U 字曲げた 18-8 鋼の割れ挙動におよぼす合金元素の影響について調べた結果、微量の Mo, Cu および C 量によって割れ挙動の変わることを報告している。

このようにオーステナイト系ステンレス鋼は SO₄²⁻ イオンと Cl⁻ イオン濃度および材料組成の変化によってい

ろいろな割れ挙動を示すことが報告されているが溶液の組成および電位等の腐食環境と割れ挙動相互の関係は十分に把握されていないと考える。

本実験はこの点に着目し定速ひずみ法により 18-8 ステンレス鋼が 5 N-H₂SO₄ 溶液中で連続的変形を受ける場合の割れ挙動におよぼす Cl⁻ イオンおよびアノード電位の影響について検討した。

2. 実験方法

試料は市販の 18-8 ステンレス鋼板 (1 mm 厚) であり、その化学組成を Table 1 に示す。試料片は放電加工により Fig. 1 に示すような平行部を有する平板引張試験片に仕上げたのち、真空中で 1100°C×1 hr 溶体化処理をおこない空冷した。試料はエメリー研磨、洗浄および乾燥後試験に供した。応力腐食割れ試験に用いた溶液は 5 N-H₂SO₄/NaCl 系溶液とし NaCl 濃度を 0~0.8 N まで変化させた。割れ試験は Fig. 2 に示すようにインストロン型引張試験機 (オートグラフ 5000) を用い^{7,8)} ひずみ速度 $2.9 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ の条件で試験した。試験片の電位の規制にはポテンショスタットを用い、印加電位 (SCE) は各溶液中におけるアノード分極曲線をもとに選んだ。平行部を残してシリコン 42 で被覆した試験片は試験機にセット後、-50 mA×3 min のカソード還元をおこないただちに設定電位を印加した。電位を印加し

* 昭和 50 年 4 月 5 日 日本金属学会春期大会にて一部発表

** 〒050 室蘭市水元町 27-1 (27-1, Mizumoto-cho, Muroran-shi 050, Japan)

Table 1. Chemical composition (wt%).

Cr	Ni	C	Mo	Mn	Si	P	S	Cu
18.3	9.00	0.065	0.06	1.68	0.90	0.025	0.005	0.06

Fig. 1. Geometry of specimen.

Fig. 2. Schematic sketch of the stress corrosion cracking test apparatus.

た瞬間、大きなアノード電流が流れるが、時間とともに減衰し、一定値を示すようになる。実験は一定値を示してから 30 min 後に開始した。応力腐食割れ試験後の試料は破断部から 10 mm 以内を切断、樹脂にうめこみ顕微鏡観察に供した。

3. 結果および考察

5 N-H₂SO₄ 溶液の各 NaCl 濃度における 18-8 ステンレス鋼のアノード分極曲線を Fig. 3 に示す。自然浸漬電位 (E_{corr}) は、Cl⁻ イオン濃度による依存性が認められないが、臨界極大電流 (i_{max}) を示す電位 (E_p) は Cl⁻ イオン濃度の増加とともに貴側に移行し、 i_{max} と不働態化維持電流は Cl⁻ イオン濃度の増加とともに高い値を示す。応力腐食割れ試験の際の印加電位は活性態域 (Fig. 3) における E_{corr} と E_p の間を選んだ。

Fig. 4 に空気中および 5 N-H₂SO₄/0.4 N-NaCl 溶液中の数種の電位において測定した応力-ひずみ曲線を示す。大気中の応力-ひずみ曲線にくらべ溶液中のそれは電位が貴側ほど最大引張り応力および伸びは減少している。 $E_{corr} \sim -340$ mV の電位設定における 応力-ひずみ曲線

Fig. 3. Effect of chloride on the anodic polarization curve of the specimen in 5 N-H₂SO₄ solution. Fig. 4. Stress-strain curves obtained in 5 N-H₂SO₄/0.4 N-NaCl solution at different potentials. ($\dot{\epsilon} = 2.9 \times 10^{-6}$ sec⁻¹)

は空気中の場合と類似するが、一方、 -320 mV ~ -290 mV の電位においては引張過程の中間領域に応力の最大値が認められ、その後減少して破断する。この場合、破断部近傍における割れは $E_{corr} \sim -310$ mV の電位において観察された。

Fig. 5. Effect of chloride and potential on the stress corrosion behavior in 5 N-H₂SO₄ solution at $2.9 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$.

(a) Stress ratio, (b) Strain ratio.

Fig. 5 は各溶液および各電位における応力-ひずみ曲線をもとに次式に従って求めた応力比およびひずみ比を示す。

$$\text{応力比} = \frac{\text{溶液中における最大引張強さ } (\sigma'_{\max})}{\text{大気中における最大引張強さ } (\sigma_{\max})}$$

$$\text{ひずみ比} = \frac{\text{溶液中における最大伸び } (\epsilon'_{\max})}{\text{大気中における最大伸び } (\epsilon_{\max})}$$

これらの比は、応力腐食割れ感受性を表わすパラメーターとして考えることができる。すなわち材料を一定のクロスヘッド速度で引張り変形する場合、塑性変形は割れの発生あるいは局部腐食がおこななければ平行部全体で均一に進行するが割れの発生および伝播が進行し始めると変形は割れ先端に集中しておこると考えられる。この場合、得られる応力-ひずみ曲線は材料平行部全体の挙動よりは割れ先端における挙動が支配的となる。割れる場合の応力は亀裂部を除いた残留断面積で受け持ち、また伸びは割れ先端近傍の塑性変形に依存する。このことから割れる場合の応力比およびひずみ比は低い値を示すことになる。Fig. 5 (a) および (b) に応力比およ

びひずみ比を示す。応力比およびひずみ比ともに、電位が貴側ほど低い値を示すが Cl⁻ イオン濃度依存性は認められない。応力比とひずみ比の比較において後者の方が電位間の差を顕著に表わしているように思われる。18-8 ステンレス鋼は加工硬化することが知られている。Fig. 4 から $E_{\text{corr}} \sim -340 \text{ mV}$ の電位では割れが発生するにもかかわらず破断近傍まで応力の増加が認められる。このことは、加工硬化の影響が大きく浅い割れでは、割れに伴う応力の変化を顕著に伝達していないものと思われる。両比ともに 0.8 N-NaCl, -250 mV で最も低い値を示すが割れはまったく観察されない。この場合、試験後の試料は著しい全面腐食によって平行部全域で断面積の減少が認められ、これらの比の低下は割れ発生の場合と区別されなければならない。この傾向は 0.8 N-NaCl, -270 mV および 0.4 N-NaCl, -290 mV においても同様に認められる。応力比およびひずみ比は応力腐食割れ感受性を比較検討するためのパラメーターとなるが著しい全面腐食をひきおこす環境の場合には、適用できなくなる。Fig. 5 および後述する顕微鏡観察をあわせて検討した結果、本実験の範囲内では 0.8 N-NaCl, -290 mV 近傍でもっとも割れやすいように思われる。

Fig. 6 は各 Cl⁻ イオン濃度において -360 mV で引張り破断後の顕微鏡写真である。0 N および 0.05 N-NaCl 溶液では全面腐食あるいは局部腐食となり割れはまったく観察されない。0.2 N-NaCl では大きな局部腐食と shallow crack が観察される。0.4 N および 0.8 N-NaCl では shallow crack と fissure crack が混在して観察される。0.2 N ~ 0.8 N-NaCl での割れは、いずれも粒内割れである。

Fig. 7 は 0.8 N-NaCl 溶液中で電位を変化させた場合の顕微鏡写真である。 E_{corr} では fissure crack, -340 mV では fissure および shallow crack が混在して観察され、shallow crack はアノード電位印加の場合によく認められる。この傾向は 0.2 N および 0.4 N-NaCl 溶液においてもあてはまる。割れは $E_{\text{corr}} \sim -290 \text{ mV}$ の電位域において電位に依存して深くなる傾向にある。-270 mV では一部 fissure crack も認められるが、電位が貴になるとともに局部腐食から全面腐食型へ移行するようになる。この傾向は 0.2 N および 0.4 N-NaCl 溶液においても同じ傾向を示し、割れる場合と割れない場合の境界電位は Cl⁻ イオン濃度の増加とともに貴側に移行する。一般に割れ形態は無数に枝別れする。その典型的な例を、Fig. 8 に示す。写真は 0.4 N-NaCl, -310 mV の場合で fissure と shallow crack が交差し、視野によっては引張り方向に平行な割れも観察される。

Fig. 9 に自然浸漬状態の各 NaCl 濃度における腐食速度を示す。2 日および 4 日後の腐食速度は Cl⁻ イオン濃

Fig. 6. Effect of chloride on stress corrosion morphologies of the specimen after dynamic straining at -360 mV.

Fig. 7. Effect of potential on stress corrosion morphologies of the specimen after dynamic straining in 5 N- $H_2SO_4/0.8$ N-NaCl solution.

Fig. 8. Transgranular stress corrosion cracking of 18-8 stainless steel in 5 N-H₂SO₄/0.4 N-NaCl solution at -310 mV. ($\times 150 \times 2/3$)

Fig. 9. Effect of chloride on the corrosion rate of 18-8 stainless steel in 5 N-H₂SO₄ solution.

度の増加とともに減少し、Cl⁻イオンは用いた 18-8 ステンレス鋼の腐食に対してインヒビター的作用を示すと考えられる。Green¹⁾は H₂SO₄/NaCl 系、また Nielsen⁵⁾および Bianchi⁹⁾は HCl 系におけるオーステナイト系

ステンレス鋼の応力腐食割れは活性態域でおこる割れであると報告している。一方、18-8 鋼は引張り変形により加工誘起マルテンサイトを発生する¹⁰⁾。18-8 鋼の定速ひずみ応力腐食割れ試験は新生面の生成と同時に加工誘起マルテンサイトを試料内部に連続的に発生させる条件下にある。新生面あるいは加工誘起マルテンサイトの発生のいずれがこの系の割れに関与しているか、いまだ明確ではない。したがって、MgCl₂ 溶液中の場合の応力腐食割れ挙動との本質的な差異は論じられないが、全面腐食の場合に割れがおこらない点は共通している。活性態域で割れがおこるとしても、Cl⁻イオン濃度の寄与が大きく腐食速度をある程度減少させるような環境に限定されるようである。

Table 2 は各 NaCl 濃度で電位を変化させた場合の割れ領域を示す。表中の +200 mV は不働態化電位の場合である。E_{corr} およびアノード電位印加の場合、表面は黒色を呈するが +200 mV の場合表面は金属光沢を有し、不働態化状態にある。このことは、この系の割れが不働態皮膜形成下の割れでないことの理由のように思われる。割れは 0.2 N-NaCl では -350 mV, 0.4 N-NaCl で -310 mV および 0.8 N-NaCl では -270 mV 近傍まで観察され電位領域は Cl⁻イオン濃度の増加とともにアノード側に移行する。

定速ひずみ試験法から応力腐食割れにおよぼす Cl⁻イオン濃度と電位の影響について検討した結果をまとめると次のようになる。

- 割れ発生にはある濃度の Cl⁻イオンが必要である。
- Cl⁻イオンが大になると腐食は減少する。
- 割れは電位に依存する。
- 割れは活性態の立上り部でおこる。

割れは全面腐食となるような場合におこらず、これは 0 N および 0.05 N-NaCl の場合は全域で、また 0.2 N~0.8 N-NaCl の場合は高電位側に対応する。

Fig. 10 は Cl⁻イオンを含む 5 N-H₂SO₄ 溶液中にお

Table 2. Effect of chloride and potential on SCC observed of 18-8 stainless steel after dynamic straining in 5 N-H₂SO₄ solutions.

<div><div></div><div>S</div><div>P</div></div>		E_{corr}	-360	-350	-340	-330	-320	-310	-300	-290	-270	-250	+200
0 N-NaCl		●	●		●	●		●		●			●
0.05 N-NaCl		●	●	●	●	●		●					●
0.2 N-NaCl		○	○	○	●	●					●		●
0.4 N-NaCl		○	○		○	○	○	○	●	●			●
0.8 N-NaCl		○	○		○	○		○	○	○	○	●	●

P: potential (mV), S: 5 N-H₂SO₄ solution, ● no crack, ○ crack

Fig. 10. Effect of chloride and potential on the current-time curve of 18-8 stainless steel in 5 N-H₂SO₄ solution.

(a) Effect of chloride (at -340 mV).

(b) Effect of potential (in 0.8 N-NaCl).

いて、18-8 鋼を一定電位に保持した場合の電流-時間曲線である。Fig. 10 (a) は 0~0.8 N-NaCl, -340 mV の条件の場合でいずれの Cl⁻ イオン濃度も測定初期に大きなアノード電流が流れるが、時間とともに減少し、約 20 min で一定値を示す。30 min 後の値は Cl⁻ イオン濃度に依存して低く、この傾向は他の電位域においてもあてはまる。電流値の減少が腐食の抑制につながるとすれば、アノード電位印加の場合も Cl⁻ イオンはインヒビター的作用を示すと考えられる。Fig. 10 (b) は 5 N-H₂SO₄ /0.8 N-NaCl 溶液中において保持電位を変化させた場合でありいずれの電位の場合も保持時間とともに電流の減衰が認められる。-290 mV より貴側では 15 min で最小値を示し、その後、増加の傾向を示す。とくに、Fig. 7 の観察で局部腐食および全面腐食の著しい -270 mV および -250 mV ではこの傾向が大きい。この場合の電流が活性溶解（全面腐食）あるいは孔食の成長のいずれにつながるものか不明である。電位領域からみて前者に属するものと考えられる。Fig. 10 をまとめると Fig. 3 と矛盾するようであるが、Fig. 3 は動電位法の測定であり、一方浸漬試験および応力腐食割れ試験は定常状態の試験であることを考慮に入れば問題はないと考える。

ステンレス鋼に対する H₂SO₄/NaCl 溶液は孔食、粒界腐食あるいは応力腐食割れ現象をおこす環境であり、とくに Cl⁻ イオンの作用機構は複雑である。孔食挙動は SO₄²⁻ イオンの吸着効果をも同時に考慮しなければならない。すなわち一定 Cl⁻ イオン濃度の場合、SO₄²⁻ イ

オン濃度の増加とともに Cl⁻ イオンの役割が減少するからである¹¹⁾。Table 2 において、Cl⁻ イオン濃度の増加とともに割れ発生の電位は貴側へ移行する。本実験の Cl⁻ イオン濃度範囲において Cl⁻ イオンはインヒビターとして作用することは確かであり、高濃度ほど有効である。一方、高電位側ほど腐食電流が増加するにもかかわらず、割れが認められる。腐食が抑制される条件下で割れがおこるならば、高 Cl⁻ イオン濃度、高電位条件すなわち 0.8 N-NaCl より高濃度の場合は -290 mV よりさらに貴な電位域でも割れ発生を認めることが可能であると推論される。

4. ま と め

定速ひずみ試験法により、18-8 ステンレス鋼の応力腐食割れ挙動におよぼす Cl⁻ イオン濃度、およびアノード電位の影響について調べた結果、割れは 5 N-H₂SO₄ / (0.2~0.8) N-NaCl の領域で観察され、fissure および shallow crack の形態を示し、いずれも粒内割れであった。アノード電位の印加はある電位域まで貴側ほど、割れは深くまた割れ形態は shallow crack の傾向が強い。割れの観察される電位域は Cl⁻ イオンの増加とともに貴側に広がりアノード電位を印加した場合も Cl⁻ イオンはインヒビターとして作用する。

終りに、本実験をおこなうにあたり多大のご教示をいただいた東北大学金属材料研究所名誉教授 下平三郎教授、ならびに橋本功二助教授、高野道典助教授に心から

感謝いたします。

(Received August 25, 1975)

文 献

- 1) S. J. Acello & N. D. Green: *Corrosion*, **18**, 286 (1962).
- 2) I. S. McCollough & J. C. Scully: *Corr. Sci.*, **9**, 651 (1969).
- 3) J. D. Harston & J. C. Scully: *Corrosion*, **25**, 493 (1969).
- 4) 浅輪光男: 日本金属学会誌, **34**, 871 (1970).
- 5) N. A. Nielsen: *Corrosion*, **27**, 173 (1971).
- 6) 小倉伸一, 杉本克久, 沢田可信: 防蝕技術, **21**, 14 (1972).
- 7) M. Takano & S. Shimodaira: *Trans. JIM*, **9**, 294 (1968).
- 8) 川島朝日, 高野道典, 橋本功二, 下平三郎: 日本金属学会誌, **38**, 247 (1974).
- 9) G. Bianchi, F. Mazza & S. Torchio: *Corr. Sci.*, **13**, 165 (1973).
- 10) H. C. Fiedler, B. L. Averbach & M. Cohen: *Transactions of The ASM*, **47**, 267 (1955).
- 11) H. P. Leckie & H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1261 (1966).