食塩水中のステンレス鋼の隙間腐食と応力腐食割れに 及ぼす Cl^- 濃度と温度の影響*

増尾 誠**, 小野 寛**, 大橋 延夫**

**川崎製鉄株式会社技術研究所

The Influence of Chloride Content and Temperature on Crevice Corrosion and Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels in Sodium Chloride Solution*

Makoto Masuo**, Yutaka Ono** and Nobuo Ohashi**

**Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.

The influence of temperature and chloride content on the behavior of localized corrosion such as crevice corrosion and on the occurrence of stress corrosion cracking have been investigated by long term immersion of the spot-welded specimens of ferritic and austenitic stainless steels in 100~21,000 ppm Cl^- solutions at 40°~80°C. The extent of the corrosion activity of the steel during the test period was followed by galvanic couple current between the test specimen and the crevice-free specimen prepared from the same kind of the steel. In the low carbon Type 430 ferritic stainless steel intergranular corrosion as well as pitting corrosion took place in all test runs and these corrosion actions continued through-out the test period. Titanium stabilized ultra-low carbon ferritic stainless steels, 17 Cr-Ti, 17 Cr-1 Mo-Ti and 18 Cr-2 Mo-Ti, exhibited, however, only pitting type failure and this type of corrosion became inactive in the early period of test. Stress corrosion cracking in austenitic stainless steels, Type 304 and Type 316, took place at 60°C, but did not occur at 40°C in all runs. The extent of stress corrosion failure in Type 304 was more significant than those in Type 316. The corrosion actions in the presence of stress corrosion cracking continued throughout the test period except for one run in Type 304, but became inactive in Type 316 in the early period of test even in the presence of cracking.

1. はじめに

ステンレス鋼の隙間腐食は Cl^- 濃度が数百 ppm 以下で、温度が 80°C という希薄水溶液においても、隙間内部に活性点を作っておくと容易に生じ、さらにスポット溶接試験片のように残留応力が加わると、オーステナイト系の 304 鋼は応力腐食割れを生じることをすでに報告した¹⁾。このときの調査で、スポット溶接した隙間腐食試験片と隙間なし試験片とのカップル電流から腐食活動を追跡すると、フェライト鋼では 430 鋼のように粒界腐食を伴うときは腐食活動が試験期間を通じて継続するが、Ti 安定化した 17 Cr あるいは 17 Cr-1 Mo 鋼のように単なる孔食型の隙間腐食活動は停止する傾向を示した。一方、オーステナイト系の 304 鋼では孔食と共に応

力腐食割れを伴うときは隙間腐食活動の停止する傾向が少なかった。このような希薄食塩水溶液中の隙間腐食挙動の鋼種によるちがいは温水機器などの大気開放系の塩化物環境におけるステンレス鋼の適用に際しても参考になるところが多いと考えられる。とくにスポット溶接試験片を用いると希薄食塩水溶液中の応力腐食割れも実験室的に容易に再現できることは、従来の濃厚 MgCl_2 あるいは濃厚 NaCl 中のデータと異なって実際の使用環境に近い条件でのステンレス鋼の耐応力腐食割れ性の情報を与えてくれるという点で重要であろう。実環境におけるステンレス鋼の塩化物応力腐食割れに及ぼす Cl^- 濃度と温度の影響は腐食事例の解析により調べられてきているが^{2,3)}、腐食事例では環境や材料の要因の組合せが異なったり、またそれぞれの要因自身にも不明確な点を多く含む。このため Cl^- 濃度あるいは温度依存性についてもそれほど明確になっているとはいえないように思われる。

* 腐食防食協会 '78 春期学術講演大会で発表 (於機械振興会館)

** 〒260 千葉市川崎町 1 (1, Kawasaki-cho, Chiba 260, Japan)

そこで今回は応力腐食割れを含めた腐食損傷に及ぼす Cl^- 濃度および温度依存性を、フェライト系およびオーステナイト系各種ステンレス鋼のスポット溶接試験片の長期間浸漬試験から検討した。試験期間中の腐食活動はこれまでと同じく隙間なし試験片とのカップル電流から追跡した。

2. 実験方法

供試材として SUS 430, 17-Ti (極低炭素 Ti 添加 17Cr 鋼), 17-1-Ti (極低炭素 Ti 添加 17Cr-1 Mo 鋼), 18-2-Ti (極低炭素 Ti 添加 18Cr-2 Mo 鋼), SUS 304 および SUS 316 ステンレス鋼を用いた。この化学成分を表 1 に示す。試験片は 17-1-Ti 鋼の 0.8 mm 厚以外は 1.5 mm 厚の鋼板を用い、 $15 \times 25 \text{ mm}^2$ の板に $8 \times 8 \text{ mm}^2$ の板を $5 \text{ mm} \phi$ の電極を用いてスポット溶接して作った。溶接は 66 V, 加圧力 20 kg/cm^2 で 5 サイクル通電した。これを $30 \times 60 \text{ mm}^2$ 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。隙間腐食試験片と隙間なし試験片は短絡させておき、腐食電流測定時のみマイクロスイッチを切換えて無抵抗電流計を介するようにした (図 1)。試験溶液は純水に NaCl を添加した 100, 1,000, 21,000 ppm Cl^- の 3 水準、また温度は $40^\circ, 60^\circ, 80^\circ \text{C}$ の 3 水準を用いた。なお 21,000 ppm Cl^- は 3.5% NaCl に相当する。試験は 1 容器に 1 組の試験片を入れ、液量 400 ml で 2 週間に 1 回のサイクルで液の交換をした。空気の吹込みは 1 日約 1 h 行った。恒温槽は休日にはスイッチオフした。カップル電流は 1

Table 1 Chemical composition of specimens (wt %).

	t(mm)	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti
SUS 430	1.5	0.06	0.53	0.47	0.020	0.004	0.03	0.13	16.47		
17-Ti	1.0	0.01	0.48	0.52	0.017	0.008	0.02	0.14	16.50		0.42
17-1-Ti	0.8	0.01	0.41	0.49	0.031	0.009	0.02	0.12	16.28	1.00	0.52
18-2-Ti	1.0	0.006	0.46	0.44	0.024	0.010	0.02	0.18	18.40	2.25	0.31
SUS 304	1.5	0.06	0.53	1.46	0.031	0.005	0.13	9.01	18.35	0.13	
SUS 316	1.5	0.06	0.74	1.50	0.033	0.005	0.10	12.74	16.89	2.25

Fig. 1 Illustration of spot-welded specimens and the method for measuring galvanic couple current between the test specimen and crevice-free specimen.

日 3 回測定し、6 個月間浸漬試験した。

3. 実験結果

3.1 カップル電流による腐食活動状況

スポット溶接試験片と隙間なし試験片のカップル電流の経時変化を、1 週間の平均値を用いて図示したものを図 2~4 に示す。SUS 430 鋼では 100 と 1,000 ppm Cl^- の $40^\circ \sim 80^\circ \text{C}$ のいずれも試験期間を通じて腐食活動が継続している。カップル電流値から換算した腐食量と観測された腐食減量の一致性は前報¹⁾と同様であり、カップル電流は腐食度あるいは腐食活動の大小を表わすとみなせる。したがって 430 鋼の腐食度は Cl^- 濃度が低下するにしたがい、また温度が低下するにしたがい小さくなる。しかし、 40°C でも 6 個月間たっても再不働態化しなかった。

一方、Ti 安定化の極低炭素鋼種の 17-Ti 鋼および 17-1-Ti 鋼は 100 と 1,000 ppm Cl^- の $40^\circ \sim 80^\circ \text{C}$ のいずれの浸漬条件でも数週間から 10 週間までの間にカップル電流はゼロになるものが多く、また 18-2 鋼は 21,000 ppm Cl^- でも 12 週間までにゼロになり、いずれも短期間に再不働態化する。この場合でも浸漬直後のカップル電流の値は Cl^- 濃度と温度の低下にともない小さくなる傾向は同様にみられる。さらにこの図から鋼種

Fig. 2 Change in galvanic couple current between spot-welded specimen and crevice-free specimen for Type 430 stainless steel.

Fig. 3 Change in galvanic couple current between spot-welded specimen and crevice-free specimen for 17Cr-Ti, 17Cr-1Mo-Ti and 18Cr-2Mo-Ti stainless steels.

の影響もみられ、同一 Cl^- 濃度と温度では Mo 含有量が多くなるにしたがい腐食度は小さくなる。

オーステナイト系の 304 鋼は浸漬後 5 週間ぐらいまでに再不働態化するものと、試験期間を通じて腐食活動が継続するものに分かれる。後者の再不働態化しがたいものは後述するように応力腐食割れを生じている。同一温度、同一 Cl^- 濃度でも、繰返し試験片の一方は早期に再不働態化し、他方は再不働態化し難いというように必ず

しも同じ挙動を示さないことから応力腐食割れの発生はバラツキが大きい。100 ppm Cl^- 、60°C の一例のみは応力腐食割れを生じているにもかかわらず試験途中で再不働態化している。しかし腐食活動は 16 週間まで続いており孔食型の腐食に比べると長い。応力腐食割れを生じなかったものあるいは生じてもいったん再不働態化してしまったものはそのまま浸漬を継続しても隙間腐食の再発はみられなかった。 Cl^- 濃度と温度の影響を応力腐食割れを生じたものについて比較すると、カップル電流は Cl^- 濃度の低下とともにまた温度の低下とともに小さくなる傾向を示す。図 5 は試験期間を通じて腐食活動の継続した 304 鋼と 430 鋼のカップル電流の総平均値の Cl^- 濃度依存性を示したものである。304 鋼の 80°C の腐食度は Cl^- 濃度の対数に対しほぼ直線的に増加するが、この勾配は 430 鋼に比べると小さい。316 鋼はすべて 5 週

Fig. 5 Influence of chloride content on the mean current of galvanic couples.

Fig. 4 Change in galvanic couple current between spot-welded specimen and crevice-free specimen for Type 304 and Type 316 stainless steels.

間ぐらいまでに再不働態化している。ただ、浸漬初期の腐食度は Cl^- 濃度と温度と共に小さくなる傾向は認められる。

3.2 腐食損傷状況

断面組織にみられる腐食損傷状況の一例を 1,000 ppm Cl^- のものについて示すと図の 6 とおりである。430 鋼は溶融部（ナゲット）あるいは溶融部と母材の境界に沿った粒界腐食を生じている。この損傷の程度は高温になるほど著しく、かつ Cl^- 濃度が高いほど著しくなる。したがって当然のことながらカップル電流の挙動は断面損傷からも裏付けられる。一方、18-2 鋼は鋼板と鋼板が密に接した隙間部に孔食型の腐食を生じている。17-Ti 鋼および 17-1-Ti 鋼もこれと同じ形の腐食損傷を示す。

304 鋼は 1,000 ppm Cl^- の 80° と 60° に応力腐食割れを生じたものがあり、図 6-c にはこの例を示した。ただし、60°C のもう一つの試験片のように応力腐食割れを生じなかったものでは隙間部に孔食型の腐食を生じるだけで、18-2 鋼などと損傷状況は変わらない。応力腐食割れは母材部と溶融部（ $\alpha+\gamma$ の二相鑄造組織）のいずれにも生じている。母材部の割れは貫粒割れで、溶融部を中心として板厚の数倍の距離までひろがっている。割

れは低 Cl^- 濃度、低温ほど細いが、高 Cl^- 濃度、高温になるにしたがい割れ内部が腐食して幅が広くなったり、割れの途中にできる孔食型腐食箇所が多くなる。なお断面組織からみた応力腐食割れの損傷程度はかなり著しいが、表面の割れや腐食の状況は軽微であった。これは図 7 に示すように割れが表面直下で止っているものが多いことによる。

316 鋼は、カップル電流によると短期間に再不働態化しているが、断面の腐食損傷には応力腐食割れがみられた。ただ、この割れは 304 鋼に比べ軽度であり、板厚の 1/3~1/2 までで停止している。1,000 ppm Cl^- の 60°C の割れと 21,000 ppm Cl^- の 80°C の割れでもそれほど変わらない。したがって 304 鋼のように 100 ppm Cl^- の 60°C でも板厚を貫通する多数の割れを生じるのに比べると割れ感受性は小さい。

3.3 腐食減量と腐食継続期間の Cl^- 濃度-温度図

浸漬試験前後の試験の腐食減量とカップル電流による腐食活動の継続期間の大小を Cl^- 濃度-温度図にまとめて表示したものを図 8 に示す。腐食活動の継続期間はカップル電流がゼロになって再不働態化するまでの期間をさす。ただ、再不働態化したものも浸漬試験は継続して

Fig. 6 Typical examples of the cross-sectional appearance of spot-welded specimens after immersion test for 24 weeks in 1000 ppm Cl^- aq. solution.

Fig. 7 Typical appearance of stress corrosion cracking of Type 304 stainless steel (After 24 weeks test in 1000 ppm Cl^- aq. solution at 60°C).

おり、この間明らかな再活性化が起きていないことは確認されている。図8の中には断面組織から判定した腐食損傷の形態を粒界腐食、孔食、応力腐食割れに分類して記号で示した。粒界腐食型と応力腐食割れ型は孔食腐食

も伴っているが、ここでは単に粒界腐食型と応力腐食割れ型に区分した。これから、スポット溶接試験片の食塩水溶液中の隙間腐食挙動に及ぼす Cl^- 濃度と温度の影響をまとめると次のようになる。

(1) 430 鋼は 100 と 1,000 ppm Cl^- のいずれも 40°~80°C のすべてに粒界腐食を生じ、試験期間を通じて腐食活動は継続している。腐食量は最も多い。

(2) 極低炭素系の 17Cr-Ti 鋼, 17-1-Ti 鋼および 18-2-Ti 鋼は孔食型の腐食を生じるが、いずれも 12 週間ぐらいいまでに孔食は停止してしまう。腐食量は Mo の添加量と共に少なくなる傾向を示すが、温度や Cl^- 濃度の影響は顕著でない。

(3) 304 鋼は、80°C では 100, 1,000, 21,000 ppm Cl^- のすべての水準に応力腐食割れを生じたものが見出された。60°C では 100 と 1,000 ppm Cl^- の 2 水準に応力腐食割れが見出された。しかし、40°C ではないずれの Cl^- の水準にも応力腐食割れは見られなかった。応力腐食割れを生じたものは、100 ppm Cl^- の一つを除くと、すべて試験期間を通じて腐食活動が継続している。途中で停止している 100 ppm Cl^- 、60°C の一例も 16 週間まで継続しており割れ損傷も大きい。一方孔食型の腐食だけで割れを発生しなかったものは、短期間に再不働態化する。

(4) 316 鋼は 1,000 と 21,000 ppm Cl^- の 60° と 80°C のものに応力腐食割れを生じた。しかし、腐食活動は短期間に停止しており割れ損傷も軽度である。

なお、304 鋼の 21,000 ppm Cl^- のものは、対極板のジールの下地に隙間腐食を生じたものがあり、応力腐食

Fig. 8 Chloride content-temperature diagrams determined by weight loss observed and by corrosion period estimated to be active on the basis of the galvanic couple current behavior (I: Intergranular corrosion, P: Pitting corrosion, C: Stress corrosion cracking).

割れを生じなかったものの中には陰極防食されたためとみられるものも含まれる。これら是对極を更新して浸漬試験を継続しても隙間腐食活動の再発は認められなかった。

4. 考 察

4.1 隙間腐食における応力腐食割れの発生

今回の試験ではカップル電流から腐食活動の状況を知ることではできても割れの進行に関する直接の情報はつかんでいない。したがって、応力腐食割れがいつどのような形で進んだかということや腐食活動の継続と割れの進行の相関については明確でない。ただ、304 鋼で割れを生じないものが短期間に再不働態化することは、長期間にわたる腐食活動の持続が応力腐食割れの進行を反映していることになり、当然両者に関連はあると思われる。しかし、腐食の大小と割れ損傷は直接結びつかないようである。たとえば 304 鋼の腐食度は Cl^- 濃度と温度が高くなるにしたがい大きくなり、腐食損傷としては割れの幅の広がりあるいは共存する孔食型腐食の増大をもたらす。しかし、割れ損傷自身は温度や Cl^- 濃度によりあまり影響をうけない。これは、低 Cl^- 濃度、低温では割れ先端の応力の助けを借りた部分でのみ腐食活動を生じ、すでに割れてしまった側壁はすみやかに再不働態化するが、高 Cl^- 濃度、高温になると割れの側壁においても腐食活動が低下しにくいことによるのであろう。いずれにしてもカップル電流の腐食活動からは孔食型の腐食と割れを区別できず、これから応力腐食割れの発生と進行を論じることではできない。

しかし、この隙間腐食における応力腐食割れの発生過程は 316 鋼の応力腐食割れ損傷からある程度うかがうことができる。316 鋼では割れを発生しても早期に再不働態化してしまっている。このため腐食損傷箇所には割れの発生の初期の状況が保存されているとみなせる。図 9 は 21,000 ppm Cl^- 、80°C において応力腐食割れを生じた隙間腐食部のミクロ組織を示す。これから隙間腐食に

Fig. 9 Stress corrosion cracking for type 316 stainless steels in 21,000 ppm Cl^- aq. solution at 80°C, which became inactive only after 4 week's test. This shows that the stress corrosion cracking initiates after the occurrence of crevice corrosion attack.

おける腐食と割れの発生過程について推測すると、まず銅板と銅板の接した隙間に孔食型の腐食を生じ、浅い凹みを生成する。次いでこの皿形の隙間腐食部の奥から割れが発生する。初めにできた入口側の割れは二次的な腐食により虫くい状の腐食孔になっていき、順次隙間の奥の方へ新たな割れを作っていくあるいはいったん生成した割れの先端に二次的な腐食を伴ったりしながらさらに割れの深さを増していくものと考えられる。304 鋼では割れが著しく進行しているために、これほどはっきりと推測できるだけの資料はない。しかし 316 鋼と同様に銅板と銅板の接した隙間に浅い凹みの腐食を生じ、この付け根から割れを発生しているところはよくみうけられる。応力腐食割れを生じないものでも孔食型の腐食は生成していることも考え併せると、304 鋼でも同様の過程で生じるとみてよいであろう。したがって、隙間腐食におけるオーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れの発生は、孔食型の腐食によるいわゆる隙間腐食の発生が第一に必要な前提条件になる。これは低濃度塩化物環境における応力腐食割れにとってもイオンの濃縮や pH の低下という通常の隙間腐食を惹き起こす条件がまず満たされる必要があることを示している。この孔食型の腐食からどんな機構で割れが発生するかということはわからない。しかし隙間腐食の進行に伴う Cl^- 濃度、pH、電位などの環境因子の変化がその材料の割れ感受性と応力レベルに依存する応力腐食割れ発生条件を満たすときに割れ損傷を生じると考えられる。

結局、低濃度塩化物溶液中ではまず第一に腐食が起こるかどうかが問題で、第二に腐食から割れを生じるかどうかであり、第三に生じた応力腐食割れの損傷程度が問題になる。

4.2 隙間腐食試験片による応力腐食割れの評価

応力腐食割れを起こす温度の下限は 304 鋼と 316 鋼ともに 60°C ぐらいという結果が得られたが、これはこれまでの低濃度の塩化物環境での限界温度に関する報告⁸⁻¹⁰⁾ともほぼ一致する。ただし、Trumann ら^{4,5)}の 304 鋼の溶接管を用いた試験では、pH 2 の 10,000 ppm Cl^- に割れを生じたことから、応力腐食割れの下限温度を最大限に見積って 60°C としているもので、実際のデータでは同じ pH 2 でも低濃度では割れていないし、pH 7 では 80°C 以上であり、内容的には我々の結果とはかなり異なる。この違いは主に隙間の有無によるものとみられる。

このように応力腐食割れの発生の限界温度や限界 Cl^- 濃度は隙間の有無といった環境条件で変るが、このことは実用面との関連においても重要である。隙間があると隙間がない場合に比べて著しく応力腐食割れの発生が促進されることは、裏をかえすと、応力腐食割れ感受性の

大きい材料を高い応力レベルで使用しても、腐食の起こらないあるいは起こりにくい条件で使用すれば実用上はさしつかえないことになる。事実、ステンレス鋼の実際の機器への適用にあたっては、経験的に得た知識からこのような配慮をして使われている^{8,9)}。例えば隙間の構造を避けるためにシーム溶接の接合を避けて突合せ溶接にすると、溶接部の酸化皮膜を除去するということがある。応力腐食割れ損傷が非常に危惧される場合にはより応力腐食割れ感受性の小さい材料が選ばれる。しかしこの種の材料は通常価格の上昇を招くし、加工性や溶接性といったことも配慮されねばならない。したがってコストパフォーマンスを考えて、応力腐食割れ感受性がある材料でもこれを起こらないように制御して使用することが現実には大切になる。ただ、応力腐食割れがいかなる条件で起こるかということが明確になっていないと、当然応力腐食割れ損傷の発生が予測されるところにも知らずに適用したり、あるいは応力腐食割れ感受性をむやみに恐れさせたりすることになる。

一般的な応力腐食割れの評価は濃厚塩化物溶液が用いられ、さらにこれに種々の酸化剤を加えたりあるいは定電位分極することで腐食を促進する条件のもとで行われている。このような方法は割れそのものの機構を調べたりするには都合がよいし、これらを通じて、 Cl^- 濃度、電位あるいは pH などの条件がそろうと容易に割れを起こし、また大抵の鋼種は大なり小なり割れ感受性をもつことが知られている¹⁰⁾。ただ、これらの応力腐食割れ感受性の評価は現実の低濃度の塩化物環境における応力腐食割れ感受性の評価と十分結びついていない。このために材料の選択、使用限界などの実用面で十分役立つまでにはいたっていない。今回の我々の得た応力腐食割れ発生の限界温度あるいは限界 Cl^- 濃度はスポット溶接という隙間構造を付与して腐食環境を厳しくした一つの極端な条件で得られたものであるが、実環境に近い条件で得られたものであり実用面との関連においても参考になると思われる。

5. ま と め

フェライト系およびオーステナイト系各種ステンレス鋼の耐食性に及ぼす Cl^- 濃度と温度の影響を、残留応力と隙間を同時に備えたスポット溶接試験片の6ヶ月間の

浸漬試験を行って調べた。この結果以下のことが判明した。

(1) 炭素含有量の多いフェライト系ステンレス鋼の430鋼の粒界腐食は100と1,000 ppm Cl^- の40°~80°Cのすべてに生じ、試験期間を通じて腐食活動は継続していた。腐食量は温度と Cl^- 濃度に比例して増大する。

(2) 極低炭素のフェライト系ステンレス鋼の17Cr-Ti鋼、17Cr-1Mo-Ti鋼および18Cr-2Mo-Ti鋼の孔食型の腐食はいずれも12週間ぐらいいまでに腐食活動を停止してしまう。腐食量はMoの添加量と共に小さくなる傾向を示すが、温度や Cl^- 濃度の影響は顕著ではない。

(3) オーステナイト系ステンレス鋼の304鋼と316鋼の応力腐食割れに及ぼす温度の影響は顕著にみとめられ、60°Cまでは応力腐食割れを生じたが、40°Cでは生じなかった。 Cl^- 濃度の影響はこれほど顕著には認められなかった。304鋼の割れ損傷は著しく、腐食活動も長期間にわたり継続したが、316鋼の損傷は軽度であり、かつ短期間に再不働態化した。

(Received May 17, 1979)

文 献

- 1) 増尾 誠, 小野 寛, 大橋延夫: 防食技術, **26**, 573 (1977).
- 2) 西野知良, 藤咲 衛: 石油学会誌, **13**, 555 (1970).
- 3) 日本材料学会腐食防食部門委員会: 「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」, p. 24, 三洋出版 (1977).
- 4) J. E. Trumann: *Corr. Sci.*, **17**, 737 (1977).
- 5) J. E. Trumann: "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys", Ed. by R. W. Stahle, J. Hochmann & J. E. Slater, p. 111, NACE (1977).
- 6) H. Spähn, G. H. Wagner & U. Steinhoff: *ibid.*, p. 80, NACE (1977).
- 7) 尾崎敏範, 西田 修: 防食技術, **22**, 221 (1973).
- 8) J. E. Trumann: ISI Publication 117, p. 101, ISI (1969).
- 9) R. Hardy: *ibid.*, p. 111, ISI (1969).
- 10) R. W. Stahle: "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys", Ed. by J. C. Scully, NATO (1971).