フェライトおよび二相系ステンレス鋼の 30% NaOH 溶液中における応力腐食割れ*

小 若 正 倫**, 工 藤 起 夫**

**住友金属工業株式会社中央技術研究所

Stress Corrosion Cracking of Ferritic and Duplex Stainless Steels in 30% NaOH Solution*

Masamichi Kowaka** and Takeo Kudo**

**Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.

Stress corrosion cracking (SCC) behaviors have been studied on Fe-Cr and 25 Cr-Ni alloys in 30% NaOH solution. Ferritic stainless steels containing chromium more than 26% were much resistant to general corrosion in boiling 30% NaOH solution. But the heat-treatment over 1100°C induced IGSCC to these alloys due to the formation of chromium depleted zone. 26 Cr alloy heated at 1100°C had three potential regions where the susceptibility to SCC was very high; the potentials of IGSCC were around -1.0 V (vs. S.C.E.) and -0.5 V, and mixed crack was observed over 0 V. Annealing at 800°C prevented IGSCC in the above-mentioned two potential regions, but only TGSCC occurred over 0 V. The corrosion rate of nickel containing 25 Cr alloys increased remarkably compared to that of 25 Cr alloy without nickel in boiling 30% NaOH solution. IGSCC occurred when they were heated at 1100°C or 1300°C and had single ferritic phase.

1. 緒 言

食塩電解の水銀法から隔膜法への転換に際し、蒸発工程の適正材料選定の問題が大きく取り上げられた¹⁾。そして高クロム含有のフェライト系ステンレス鋼の耐食性が優れていることが明らかにされ²⁾、使用実績も報告されつつある³⁾。しかしながら高濃度苛性ソーダ溶液中におけるフェライト系ステンレス鋼の腐食挙動についてはなお不明な点が多い。

ところでステンレス鋼の高濃度苛性ソーダ溶液中における応力腐食割れに関しては、その重要性にもかかわらずあまり多くの研究がおこなわれているとはいえないが、最近加圧水型原子炉・蒸気発生器の二次側におけるアルカリ濃縮による応力腐食割れ事故に関連して、ステンレス鋼および高ニッケル合金の応力腐食割れの研究がかなりなされつつある⁴⁻⁹⁾。しかしこれらの研究はいずれも 200~300°C あるいはそれ以上の極めて高温でおこなわれ、150°C あるいはそれ以下の比較的低温での研究は少ない。特にフェライト系ステンレス鋼に関しては皆

無といっても過言ではない。

このような現状を考え、本報告では大気圧のもと 30% NaOH 溶液中におけるフェライト系および二相系ステンレス鋼の腐食、特に応力腐食割れについて、合金組成、熱処理そして電位の影響を検討した。そして高濃度苛性ソーダ溶液中における腐食の基本的な問題の解明を試みた。

2. 供試材料および実験方法

2.1 供 試 材

Cr 含有量を変化させた Fe-Cr 系合金を高周波誘導溶解炉を用いて溶製した。化学組成を表 1 に示す。26 Cr 鋼および 36 Cr 鋼は真空溶解、その他は大気溶解である。鍛造、熱延そして 4.9 mm 厚に冷延後、700~900°C で 30 min 加熱、空冷および 1000~1200°C で 10 min 加熱、空冷の熱処理を施した。

また、25 Cr-2 Mo 鋼を基本にして Ni 含有量を 0% から 10% まで変化させた 9 鋼種を高周波誘導溶解炉により溶製した。化学組成を表 2 に示す。Fe-Cr 系合金と同様、鍛造、熱延そして冷延後、900°C×30 min, 1100°C×30 min, および 1300°C×10 min 加熱して水冷の 3 種

* 1977 年 5 月、本会春期講演大会で発表

** 〒660 尼崎市西長洲本通り 1-3 (1-3, Nishinagasu Hondori, Amagasaki 660, Japan)

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties of Fe-Cr alloys.

Alloys	Chemical composition (wt %)								Mechanical properties*	
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	0.2% proof strength (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)
0 Cr	0.005	0.03	0.46	0.001	0.004	<0.01	<0.01	0.005	-	-
9 Cr	0.016	0.15	0.37	0.001	0.007	<0.01	8.64	0.020	-	-
14 Cr	0.006	0.19	0.44	0.001	0.008	<0.01	13.97	0.024	27.9	47.1
18 Cr	0.006	0.19	0.37	0.001	0.010	<0.01	18.27	0.024	28.5	37.9
26 Cr	0.006	0.36	0.53	0.001	0.005	<0.01	25.89	0.004	35.0(30.0)**	43.2(39.2)**
36 Cr	0.008	0.37	0.52	0.001	0.005	<0.01	36.46	0.015	48.2	57.5

* 1100°C x 10 min AC

** 1100°C x 10 min AC → 800°C x 30 min AC

AC: Air cooled

Table 2. Chemical compositions of 25 Cr-Ni alloys.

Alloys	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
25Cr	0.023	0.48	0.84	0.015	0.008	0.05	24.66	2.07	0.018
25Cr-0.5Ni	0.029	0.50	0.87	0.014	0.008	0.50	24.93	2.11	0.020
25Cr-1Ni	0.027	0.48	0.90	0.013	0.008	0.96	25.23	2.09	0.019
25Cr-2Ni	0.030	0.49	0.84	0.013	0.009	1.95	24.95	2.09	0.018
25Cr-3.5Ni	0.027	0.53	0.83	0.015	0.009	3.38	25.25	2.03	0.021
25Cr-4.5Ni	0.032	0.52	0.82	0.014	0.009	4.41	25.22	2.14	0.024
25Cr-6Ni	0.027	0.52	0.84	0.017	0.011	5.92	24.99	2.09	0.017
25Cr-7.5Ni	0.024	0.52	0.87	0.016	0.011	7.63	24.80	2.10	0.014
25Cr-9.5Ni	0.024	0.53	0.83	0.016	0.011	9.50	24.98	2.10	0.019

類の熱処理を施した。

上記いずれの鋼種も熱処理後、3×10×40 mm の腐食量測定試験片、2×10×75 mm の短冊型応力腐食割れ試験片および平行部 3φ×20 mm の引張型応力腐食割れ試験片を作成した。表面をエメリー紙 320 番まで研磨し、脱脂、洗滌して実験に供した。

2.2 実験方法

浸漬試験にはニッケル製容器を使用し、コンデンサーもニッケル製とした。応力腐食割れ試験として、Fe-Cr 系合金については上記短冊型試験片を U 字型に曲げ、さらに 5 mm 拘束して、沸騰 30% NaOH 溶液 (119°C) に浸漬した。また 25 Cr-Ni 系合金については 4 点支持法にて短冊型試験片に応力を付加した。治具と試験片はテフロンにて絶縁し、2 mm のたわみ量を与えた。弾性論の式 $\sigma = 12Et\delta / (3l^2 - 4a^2)$ によれば 110 kg/mm² の応力が付加されることになるが、実際には塑性変形をおこしているため、それ以下の付加応力である。ここに σ :

応力 (kg/mm²)、 E : ヤング率、 t : 試験の肉厚 (mm)、 δ : たわみ量 (mm)、 l : 外側の支点間距離 (mm)、 a : 外側と内側の支点間距離。試験時間は 300 h とした。試験後試験片の断面を顕微鏡観察し、応力腐食割れ発生状況を調べた。

Fe-Cr 系合金について 30% NaOH、115°C の溶液中で応力腐食割れに及ぼす電位の影響を調べた。引張型試験片を用い、0.2% 耐力に等しい応力を付加した (表 1)。分極曲線測定にも引張型試験片を用い、10 mA/cm² で 3 min カソード還元をおこなった後、0.5 V/24 min の電位掃引速度で求めた。溶液の脱気はとくにおこなわなかった。テフロン容器を用い、照合電極として室温の 30% NaOH 溶液を介して飽和カロメル電極を使用した。対極には白金を用いた。

硫酸・硫酸銅による粒界腐食試験も一部おこなった。JIS G 575-1970 に準じておこない、16 h 浸漬後粒界腐食発生状況を調べた。

3. 実験結果

3.1 Fe-Cr 系合金

沸騰 30% NaOH 溶液中における Fe-Cr 系合金の腐食速度に及ぼす Cr 含有量の影響を図 1 に示す。18% 以下の Cr を含有する Fe-Cr 系合金の腐食速度は大きい。26% Cr 以上になるとおよそ 1/40 に低下した。表 3 に応力腐食割れに及ぼす熱処理温度の影響を示す。耐全面腐食性の高い 26Cr 鋼および 36Cr 鋼が 1100°C 以上に加熱された場合応力腐食割れが生じた。しかし 800°C で後熱処理をおこなうと発生しなくなる。割れは写真 1 に示すようにいずれも粒界型の割れである。14Cr 鋼および 18Cr 鋼には割れは生じなかったが、全面腐食による表面の凹凸が観察された。

つぎに 30% NaOH, 115°C の溶液中で応力腐食割れに及ぼす電位の影響を検討した。図 2 は 800°C で熱処

Fig. 1. Corrosion rate of Fe-Cr alloys in boiling 30% NaOH solution.
Heat-treatment: 800°C×30 min AC.

理をおこなった Fe-Cr 系合金のアノード分極曲線を示す。第一の活性ピークは $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{FeO}_2^{2-})$ の溶解であり, Cr 含有量が増加するにつれて溶解電流密度は減少する。第一の不動態保持電流密度もまた Cr 量の増加とともに低下する。 -0.25 (vs. S.C.E.) 付近に現われる第二の活性では $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{FeO}_4^{2-})$ と同時に $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{6+}(\text{CrO}_4^{2-})$ の溶解が生じるようになる。この電流密度は Cr 含有量が増加するとともに大きくなる。図 3 に 1100°C で熱処理した 26Cr 鋼の応力腐食割れに及ぼす電位の影響を示す。応力腐食割れ感受性は三つの電位領域で大きい。すなわち -1.0 V (領域 I), -0.5 V (領域 II) および 0 V 以上 (領域 III) の 3 領域である。写真 2 に腐食状況を示すように, 領域 I および II では粒界型の割れであるが, 領域 III では粒内および粒界の混合割れがみられた。自然電位は -0.5 V 付近にあった。表 3 に示した自然電位下での応力腐食割れは領域 II で生じたことになる。図 4 に 1100°C で熱処理後 800°C で後熱処理をおこなった 26Cr 鋼の応力腐食割れの電位依存性を示す。前述した領域 I および II では割れは生じなかったが, 領域 III で粒内型の割れが生じた。

図 5 に 1100°C で熱処理した 18Cr 鋼の応力腐食割れの電位依存性を示す。割れ感受性は -1.0 V および -0.2 V 以上の貴な電位で高い。しかし試験した全電位域で微小の割れが認められた。割れは粒界型が主体であるが, -0.2 V 以上の高電位では粒内型の割れも一部観察された。図 6 は 14Cr 鋼の結果である。10⁴ min の試験時間ではすべての電位で破断に至らなかったが, $-1.0 \sim -0.6$ V の範囲で粒界の侵食がみられた。

3.2 25 Cr-Ni 系合金

Ni 含有量を変えた 25Cr-Ni 系合金の沸騰 30% NaOH 溶液中での腐食速度を図 7 に示す。Ni を含有しない 25Cr 鋼は非常に耐食的であるが, 0.5% あるいはそれ以上 Ni を含有するようになると腐食速度が著しく増大した。熱処理温度により腐食速度に相違がみられたが, Ni 含有

Table 3. SCC of Fe-Cr alloys in boiling 30% NaOH solution.

Alloys	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1100°C→800°C
14Cr	—	○	—	—	○	—	—
18Cr	○	○	○	○	○	○	○
26Cr	○	○	○	○	SCC	SCC	○
36Cr	○	○	○	○	SCC	SCC	○

1) 700 ~ 900°C : 30 min AC

1000 ~ 1200°C : 10 min AC

2) ○ : no SCC

Photo. 1. SCC of Fe-Cr alloys heated at 1100°C in boiling 30% NaOH solution. (a) 14 Cr, (b) 18 Cr, (c) 26 Cr, (d) 36 Cr.

Fig. 2. Anodic polarization curves of Fe-Cr alloys in 30% NaOH solution at 115°C.

量の増加とともに腐食速度は減少する傾向がみられた。

表 4 に応力腐食割れおよび硫酸・硫酸銅による粒界腐食試験結果を示す。なお組織も同時に示した。熱処理温度が 900°C の場合 Ni 含有量にかかわらず割れはまったく発生しなかったが、1100°C および 1300°C に加熱され、フェライト相になると、応力腐食割れ感受性が著しく高まる。割れは写真 3 に示すように粒界型の応力腐

Fig. 3. Effect of applied potential on SCC of 26 Cr alloy heated at 1100°C in 30% NaOH solution at 115°C. Applied stress: 35.0 kg/mm².

Photo. 2. SCC of 26 Cr alloy in 30% NaOH solution at 115°C. (a) 1100°C × 10 min AC, -1.0V, (b) 1100°C × 10 min AC, -0.6V, (c) 1100°C × 10 min AC, 0 V, (d) 1100°C × 10 min AC → 800°C × 30 min AC, 0 V.

食割れである。この応力腐食割れ感受性は粒界腐食性と良い相関を示す。ただ 25 Cr-7.5 Ni 鋼および 25 Cr-9.5 Ni 鋼を 1300°C に加熱した場合、フェライト相になり、粒界腐食は生じたが、応力腐食割れの発生は認められなかった。

4. 考 察

沸騰 30% NaOH 溶液中で Fe-Cr 系合金の応力腐食割れに及ぼす Cr 含有量および熱処理温度の影響を検

Fig. 4. Effect of applied potential on SCC of 26 Cr alloy annealed at 800°C after 1100°C heating in 30% NaOH solution at 115°C. Applied stress: 30.0 kg/mm².

Fig. 6. Effect of applied potential on SCC of 14 Cr alloy heated at 1100°C in 30% NaOH solution at 115°C. Applied stress: 27.9 kg/mm².

Fig. 5. Effect of applied potential on SCC of 18 Cr alloy heated at 1100°C in 30% NaOH solution at 115°C. Applied stress: 28.5 kg/mm².

Fig. 7. Corrosion rate of 25 Cr-Ni alloys in boiling 30% NaOH solution.

討した結果、耐全面腐食性の高い 26 Cr 鋼および 36 Cr 鋼が 1100°C 以上に加熱されると粒界型の応力腐食割れが生じることが明らかになった。最近、極低 C および N のフェライト系ステンレス鋼の粒界腐食に関する研究が盛んにおこなわれ¹⁰⁻¹³⁾、オーステナイト系ステンレス鋼と同じく、フェライト系ステンレス鋼の粒界腐食も Cr 欠乏層の形成に基づくことがほぼ明らかにされている。ただフェライト系ステンレス鋼では炭化物と同様、窒化物の析出も重要な役割を演じていると考えられている。オーステナイト系ステンレス鋼と異なり、フェライト系ステンレス鋼が高温に加熱された時鋭敏化するの、オーステナイト相に較べてフェライト相の C および N の溶解度が小さいこと、ならびに拡散速度が速いことに基づくものである。本試験における粒界割れも高温加熱後

冷却中に生じた Cr 欠乏層の形成に起因するものと考えられる。しかしオーステナイト系ステンレス鋼では Cr 欠乏層の形成は割れ形態に影響を及ぼさないとされている¹⁴⁾。26 Cr 鋼の C および N 含有量は極めて少ない (C+N=100 ppm) にもかかわらず、写真 4 に示すように 1100°C より空冷すると粒界析出物が観察される。800°C で後熱処理すると粒界析出物は一層多くなるが、粒界割れが生じなくなるのは Cr の拡散による Cr 欠乏層の回復現象によるものである。

25 Cr-Ni 系合金においても 900°C で熱処理すると Ni 含有量にかかわらず割れは発生しなかったが、1100°C あるいは 1300°C に加熱されると、フェライト一相になっ

Table 4. Intergranular attacks of 25 Cr-Ni alloys in boiling 30% NaOH and H₂SO₄-CuSO₄ solution.

Alloys	900°C x 30 min WQ			1100°C x 30 min WQ			1300°C x 10 min WQ		
	Phase	30%NaOH	H ₂ SO ₄ -CuSO ₄	Phase	30%NaOH	H ₂ SO ₄ -CuSO ₄	Phase	30%NaOH	H ₂ SO ₄ -CuSO ₄
25Cr	α	○	○	α	SCC	XX	α	SCC	XX
25Cr-0.5Ni	α	○	○	α	SCC	XX	α	SCC	XX
25Cr-1Ni	α	○	○	α	SCC	XX	α	SCC	XX
25Cr-2Ni	α	○	○	α	SCC	XX	α	SCC	XX
25Cr-3.5Ni	α(γ)	○	○	α	SCC	XX	α	SCC	XX
25Cr-4.5Ni	α+γ	○	○	α(γ)	SCC	X	α	SCC	XX
25Cr-6Ni	—	—	—	α+γ	○	Δ	α	SCC	XX
25Cr-7.5Ni	—	—	—	α+γ	○	○	α	○	X
25Cr-9.5Ni	—	—	—	α+γ	○	○	α	○	X

1) Intergranular corrosion --- XX: failure, X: macroscopic attack, Δ: microscopic attack

2) ○: no SCC and no intergranular corrosion.

3) WQ: Water quenched

Photo. 3. SCC of 25 Cr-Ni alloys heated at 1100°C in boiling 30%NaOH solution. (a) 25 Cr-1Ni, (b) 25 Cr-4.5Ni, (c) 25 Cr-9.5 Ni.

た鋼に粒界割れが生じた。また粒界腐食性と良い相関を示した。この 25 Cr-Ni 系合金の C 含有量は 0.025~0.030% と高いため、水冷によっても冷却中に Cr 欠乏層が形成したものと思われる。

1100°C に加熱した 26 Cr 鋼の応力腐食割れに及ぼす電位の影響を検討した結果、-1.0 V (領域 I)、-0.5 V 付近 (領域 II) および 0 V 以上 (領域 III) の三つの電位領域で応力腐食割れが生じた。そして領域 I および II では粒界割れであった。この粒界割れの電位領域と図 2 の分極曲線を対比すると、領域 I, II とも Cr 含有量の減少により電流密度が増加する領域であることがわかる。この事実もまた、NaOH 溶液中のフェライト系ステン

レス鋼の粒界割れが Cr 欠乏層の形成に基づくものであることを示すものであろう。

25 Cr-Ni 系合金の腐食速度に及ぼす Ni 含有量の影響を検討した結果、0.5% 以上の Ni が含有されると、Ni を含有しない 25 Cr 鋼に較べて著しく腐食速度が増大することが示された。この原因を明らかにするため、25 Cr 鋼および 25 Cr-4.5 Ni 鋼についてアノード分極曲線ならびに自然電位の経時変化を測定した。結果を図 8 に示す。アノード分極曲線には両鋼種の間には大差は認められなかった。しかし 25 Cr 鋼の自然電位が 20 h 後も -0.5 V の不働態域に存在したのに対して、25 Cr-4.5 Ni 鋼のそれは 13~14 h 後に -1.0 V の活性域に

Photo. 4. Extraction replica of 26 Cr alloy.
(a) $1100^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ min AC}$, (b) $1100^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ min AC} \rightarrow 800^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min AC}$.

Fig. 8. Anodic polarization and corrosion potential-time curves of 25 Cr and 25 Cr-4.5 Ni alloys in boiling 30% NaOH solution.

移行した。Ni 含有鋼の腐食速度が大きいのは活性溶解によるものと考えられる。しかし Ni の役割については詳細は明らかでない。試験後の試料表面を観察すると、25 Cr 鋼は浸漬前の金属光沢をそのまま保持しているが、Ni 含有鋼では保護性の乏しい黒色のマグネタイトでおおわれていた。

以上沸騰 30% NaOH 溶液中でフェライト系および二相系ステンレス鋼の腐食挙動について検討した結果、耐全面腐食性の上からは約 25% Cr 以上の高 Cr 含有で、しかも Ni を含有しないフェライト系ステンレス鋼が良

好であり、かつ応力腐食割れ防止の観点から、Cr 欠乏層が形成しないような 1000°C 以下の熱処理が必要であることが明らかになった。

5. 結 言

Cr 含有量を変えた Fe-Cr 系合金および Ni 含有量を変えた 25 Cr-Ni 系合金の 30% NaOH 溶液中での腐食挙動を検討した結果、以下のことが明らかになった。

1) 26% 以上の Cr を含有するフェライト系ステンレス鋼は沸騰 30% NaOH 溶液中で耐全面腐食性が高い。しかし 1100°C 以上に加熱されると粒界型の応力腐食割れが生じた。この割れは Cr 欠乏層の形成に基づくものと考えられる。

2) 1100°C で熱処理した 26 Cr 鋼の応力腐食割れに及ぼす電位の影響について検討した結果、 -1.0 V (vs. S.C.E.) および -0.5 V 付近で粒界割れそして 0 V 以上で混合割れが生じた。 800°C で後熱処理をおこなうと前 2 領域での割れは発生しなくなるが、 0 V 以上で粒内割れが生じた。

3) 0.5% 以上の Ni を含有する 25 Cr-Ni 系合金の腐食速度は Ni を含有しない 25 Cr 鋼に較べて著しく大きい。また 1100°C および 1300°C に加熱されフェライト相となった 25 Cr-Ni 系合金に Cr 欠乏層に起因する粒界割れが生じた。 (Received October 28, 1978)

文 献

- 1) 日根文男, 大久保勝夫: 防食技術, **25**, 509 (1976).
- 2) 梶山裕久, 栗屋 裕: 防食技術, **25**, 149 (1976).
- 3) R. J. Knoth, I. A. Franson, A. B. Misercola and J. E. Houston: Extended Abstracts of the Electrochemical Society, Spring Meeting, 1976.
- 4) A. J. Sedriks, S. Floreen and A. R. McIlree: *Corrosion*, **32**, 157 (1976).
- 5) I. L. W. Wilson and R. G. Aspdén: *Corrosion*, **32**, 193 (1976).
- 6) J. R. Cels: *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1152 (1976).
- 7) G. J. Theus: *Corrosion*, **33**, 20 (1977).
- 8) A. R. McIlree and H. T. Michels: *Corrosion*, **33**, 60 (1977).
- 9) R. S. Pathania: *Corrosion*, **34**, 149 (1978).
- 10) J. J. Demo: *Corrosion*, **27**, 531 (1971).
- 11) R. J. Hodges: *Corrosion*, **27**, 119 (1971).
- 12) R. J. Hodges: *Corrosion*, **27**, 164 (1971).
- 13) A. P. Bond and E. A. Lizlovs: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1305 (1969).
- 14) I. L. W. Wilson, F. W. Pement and R. G. Aspdén: *Corrosion*, **30**, 139 (1974).