高濃度塩化物環境におけるフェライト系ステンレス鋼の割れ形態

小川 洋之*, 伊藤 功**, 林 巨幸**

*新日本製鉄株式会社生産技術研究所プロセス冶金研究室

**新日本製鉄株式会社光製鉄所研究室

Morphology of Stress Corrosion Cracking of Ferritic Stainless Steels
in the Concentrated Chloride Environment

Hiroyuki Ogawa*, Isao Itoh** and Naoyuki Hayashi**

*Nippon Steel Corporation, Process Technology R & D Laboratories

**Nippon Steel Corporation, Hikari Works

The morphology of stress corrosion cracking of the ferritic stainless steel was investigated in the concentrated chloride solution. The test result was as followings: (1) Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys nucleated intergranular SCC for the high test loading. On the other hand, fine transgranular cracking and pitting corrosion grew for the low test loading, and, in this case, the fatal damage was caused by pitting corrosion. (2) The stress corrosion sensitivity of the ferritic steel was increased with nickel addition. At the same time, twin frequency grew with nickel addition. (3) The cracking morphology of Fe-Cr-Mo-Ni alloys depended on the chloride ion concentration and pH of the test solution. Transgranular SCC nucleated and propagated in the deformation twins in case of low pH and high Cl^- ion concentration. On the other hand, intergranular SCC occurs in case of high pH and low Cl^- ion concentration.

1. 緒 言

従来, Ni, Cu を含有しないフェライト系ステンレス鋼は高濃度塩化物溶液環境において, 応力腐食割れ感受性を示さないとする一般の評価が確立されていた^{1)~3)}。

しかし, 最近の研究結果では, フェライト系ステンレス鋼が Cl^- イオンを含む高温高圧水, 45% MgCl_2 溶液において粒界割れを発生することが確認されている^{4)~9)}。また, これらの応力腐食割れは粒界腐食感受性と対応することも知られている^{4), 7)~9)}。

一方, フェライト系ステンレス鋼に Ni, Cu が添加された場合, 高濃度塩化物溶液において, 応力腐食割れを生ずることはよく知られているが^{3), 4), 10), 11)}, Cr, Mo 含有量が低い場合は孔食を発生して, 応力腐食割れを発生しない^{8), 4), 10), 11)}。

これらの研究結果をふまえて, 本報では, 濃厚塩化物溶液中で, フェライト系ステンレス鋼に発生する腐食の形態を明らかにするために, (1) Ni を添加していない鋼種について腐食形態と荷重条件の関係, および (2)

Ni を添加した鋼種について環境条件と割れ形態の関係について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材および試験片形状

供試材は 20 kg 真空溶解炉を用いて溶製した。インゴットを熱間圧延により 4 mm 厚の熱延板とし, 焼鈍後図 1 に示した試験片を加工して実験に供した。図 1 において, (a) は定荷重試験または定歪速度試験に用い, (b) は定歪 (U 曲げ) 試験に用いた。試験片は #320 エメリー研磨紙で湿式研磨した後, アセトンで洗滌して試験に供した。

また, 供試材の化学成分を表 1 に示した。

2.2 試験方法

2.2.1 高荷重試験

42% MgCl_2 溶液 (145°C) 中において, 引張り強さに近い付加応力を加えて, 応力腐食割れ試験を行った。試験時間は 170 hr とした。

試験結果は, 供試材の引張り応力 σ_T と付加応力 σ_a の差 $\Delta\sigma = \sigma_T - \sigma_a$ を用いて整理した。また, 図 1 (a) の試験片を用い, 大気中で試験温度 (145°C) で行った引張り

* 〒805 北九州市八幡東区枝光 1-1-1 (1-1-1, Edamitsu, Yawata-Higashi, Kitakyushu, 805 Japan)

** 〒743 山口県光市大字島田 3434 (3434, Shimada, Hikari, Yamaguchi, 743 Japan)

Fig. 1. Specimen profile.

(*) Constant load test: $a=10$ mm, $b=6$ mm

Constant strain rate test: $a=30$ mm, $b=3$ mm

Table 1. Chemical compositions of the test materials.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Nb
0.004	0.020	0.001	0.001	0.005	14.70	-----	-----	0.0043	-----
0.004	0.021	0.001	0.001	0.005	14.45	1.01	-----	0.0124	-----
0.003	0.020	0.001	0.001	0.005	16.99	-----	-----	0.0043	-----
0.003	0.013	0.001	0.001	0.005	16.70	1.01	-----	0.0047	-----
0.003	0.014	0.001	0.001	0.006	16.37	2.08	-----	0.0045	-----
0.006	0.014	0.001	0.001	0.006	16.45	4.04	-----	0.0047	-----
0.002	0.016	0.001	0.001	0.006	17.74	-----	-----	0.0043	-----
0.002	0.02	0.02	0.002	0.004	19.03	-----	-----	0.0066	-----
0.009	0.02	0.02	0.001	0.006	19.77	1.92	-----	0.0058	-----
0.002	0.02	0.02	0.001	0.005	22.68	-----	-----	0.0071	-----
0.005	0.01	0.01	0.004	0.008	25.79	3.18	1.26	0.0059	0.01
0.002	0.01	0.01	0.004	0.008	25.77	3.18	3.01	0.0065	0.01
0.008	0.30	0.06	0.036	0.008	24.87	4.18	5.20	0.0142	0.41
0.003	0.020	0.001	0.005	0.007	25.25	3.18	-----	0.0065	-----
0.002	0.020	0.001	0.006	0.006	25.32	3.19	0.50	0.0067	-----
0.003	0.020	0.001	0.005	0.006	25.16	3.17	0.89	0.0064	-----
0.003	0.020	0.001	0.006	0.006	25.20	3.18	2.01	0.0066	-----

試験の結果では、引張り強さのばらつきはすべての試験鋼種（試験片数 3）について、 1.5 kg/mm^2 以内であった。

2.2.2 定歪試験

種々の濃度、温度の MgCl_2 、 NaCl 、 LiCl および CaCl_2 溶液において、U 曲げ試験片（図 1(b)）を用いて浸漬試験を行った。沸点以上の温度で試験する場合は、オートクレーブを用いた。また、試験時間は 300 hr とした。

2.2.3 定歪速度試験

種々の濃度、温度の MgCl_2 、 LiCl 溶液中で、Instron 引張り試験機（1130 型）を用いて、定歪速度（クロスヘッド速度、 $\dot{\epsilon}=1.7 \times 10^{-3}/\text{min}$ ）応力腐食割れ試験を行った。

3. 実験結果

3.1 高荷重試験

試験結果を、さきにもべた $\Delta\sigma$ と Cr 含有量を用いて、図 2 に示した。図 2 における応力腐食割れ発生域では、写真 1 に示す粒界応力腐食割れが発生した。また、低試験荷重の孔食発生域では、写真 2 に示す浅い粒内割れと孔食が発生した。

次に、 $\Delta\sigma=8 \text{ kg/mm}^2$ の荷重を付加した後の試験片表面と、その試験片を 42% MgCl_2 (145°C) 溶液に浸漬した後の表面を、走査電顕を用いて観察した。写真 3 はその結果であるが、写真 3(b) の微細割れが、写真 3(a) のすべり線とよく対応していることがわかる。

3.2 種々の高濃度塩化物溶液環境における Ni 含有鋼の割れ形態（定歪試験および定歪速度試験）

図 3 は、 MgCl_2 、 NaCl 、 LiCl および CaCl_2 溶液中

Fig. 2. Effect of chromium contents and the testing load on the type of corrosion of ferritic stainless steels in boiling 42% MgCl_2 solution.
○, □ No IGSCC, ●, ■ IGSCC, $\Delta\sigma$ = tensile strength-applied load

Photo 1. Intergranular cracking under the high test loading (17 Cr).

Fracture time : 1.3 hr

Test condition : 42% MgCl_2 solution,
 145°C , $\Delta\sigma=3.2 \text{ kg/mm}^2$

(a)

(b)

Photo 2(a). Fine transgranular cracking and pitting corrosion nucleated on 18Cr steel.

Test duration : 170 hr, no fracture

Test condition : 42% MgCl_2 Solution, 145°C, $\Delta\sigma = 4.0 \text{ kg/mm}^2$

(b). Pitting corrosion nucleated on 17Cr-2Mo steel.

Test duration : 170 hr, no fracture

Test condition : 42% MgCl_2 solution, 145°C, $\Delta\sigma = 7.9 \text{ kg/mm}^2$

における応力腐食割れ発生におよぼす、溶液の濃度と温度の影響を示している。試験溶液の Cl^- イオン濃度と pH は、100°C において、図 4 に示す関係にある。この関係を用いて、図 3 の割れ形態と溶液の Cl^- イオン濃度および pH との関係を図 5 に示した。環境条件に応じて、割れ形態は粒界割れから粒内割れに変化するが、この傾向は、pH の低下と Cl^- イオン濃度の増加に対応している。

これらの割れ形態を、写真 4 (粒内割れ)、写真 5 (粒内+粒界割れ)、および写真 6 (粒界割れ) に示した。

粒内割れの場合、割れは粒内に形成された変形双晶を伝播している。

次に、荷重条件の異なる定歪速度法で、図 5 の粒内および (粒内+粒界) 割れの範囲にある LiCl と MgCl_2 溶液中において試験した。定歪速度法の場合、割れは、写

(a)

(b)

Photo 2. The surface morphology of the strained specimen (a) and the corroded specimen after straining (b).

Test condition :

(a) Strained at $\Delta\sigma = 8 \text{ kg/mm}^2$

(b) Immersed in 42% MgCl_2 (145°C) solution after straining at $\Delta\sigma = 8 \text{ kg/mm}^2$

真 7 および 8 に示すように、粒内の双晶を伝播して成長した。

4. 考 察

一般に、AISI Type 430, AISI Type 446 などの Ni を含有しないフェライト系ステンレス鋼は高濃度塩化物環境において、応力腐食割れを発生しないといわれてきた¹⁾⁻⁸⁾。

しかし、沸騰 42% MgCl_2 溶液のように、pH が低く、高濃度の Cl^- イオンの存在する溶液中では、比較的、Cr 含有量の低い (15~18% Cr) フェライト系ステンレス鋼の場合、孔食が発生することによって、応力腐食割れが抑制されていると考えられる。

応力腐食割れ発生が、皮膜破壊律速である場合、例えば、粒界近傍に Cr 欠乏層が存在する場合は、その部分

Fig. 3. Effect of chloride concentration and test temperature on the nucleation of SCC on 25Cr-4Mo-0.45Nb-5Ni steel.
(a) MgCl₂ solution, (b) NaCl solution, (c) LiCl solution, (d) CaCl₂ solution, U-Bend specimen

Fig. 4. Effect of chloride ion concentration and cation species on the pH of chloride solutions.

Fig. 5. Effect of pH and chloride Ion concentration of the solution on the type of cracking of 25Cr-3Mo-Ni steel.
● No SCC, ○, □, △ IG SCC, ●, ▲ (TG+IG) SCC, ■, ▲ TG SCC

Photo 4. Transgranular cracking morphology propagating in deformation twin (a) and the SEM image of the cracking surface (b).
Test condition:
(a) 42% MgCl₂ solution, 120°C, U-bend specimen 25Cr-3Mo-3Ni
(b) 42% MgCl₂ solution, 120°C, U-bend specimen 25Cr-4Mo-0.45Nb-5Ni

(a)

(b)

Photo 5. Intergranular cracking morphology succeeding transgranular cracking (a) and the SEM image of the cracking surface (b).

Test condition:

- (a) 40% LiCl solution, 100°C, U-bend specimen
25Cr-4Mo-0.45Nb-5Ni
- (b) 35% LiCl, 135°C, U-bend specimen
25Cr-4Mo-0.45Nb-5Ni

(a)

(b)

Photo 6. Intergranular cracking morphology (a) and the SEM image of the cracking surface (b).

Test condition:

- 35% CaCl₂ solution, 142°C, U-bend specimen
- 25Cr-4Mo-0.45Nb-5Ni

の不働態皮膜破壊が最も容易におこるために、粒界割れが形成される。

一方、本報の図2に示した高荷重条件下のように、皮膜が連続的に破壊されると考えられる場合は、最も塑性変形量の大きい部分で溶解速度が速く、割れに成長すると考えられ、図2の場合は、最も塑性変形量の大きい粒界近傍が優先的に腐食されて粒界割れを発生したと推定される。

付加応力がやや低い場合は、粒内のすべり線が最も塑性変形量が大であるために、優先的に腐食されて割れが形成される。これは、写真3(a)のすべり線と写真3(b)の微細割れの対応関係から明らかである。また付加応力

の低い場合は、致命的な腐食形態は、写真 2(b) に示すように孔食である。

フェライト系ステンレス鋼に Ni が添加されると、変形双晶の発生頻度が急激に増加し、写真 8 にみられるように、粒内には変形双晶により粗大すべりが形成され

Photo 7. Transgranular cracking propagating in deformation twin of 25Cr-4Mo-0.45Nb-5Ni in the constant strain rate Test.

Test condition: 40% LiCl, 120°C

Photo 8. Transgranular cracking growing at the step formed by deformation twin on 25Cr-3Mo-3Ni.

Test condition:

42% MgCl₂ solution, 145°C
constant strain rate

る。

このため、pH が低く、Cl⁻ イオン濃度の高い、比較的不働態が不安定になる環境（例えば、42% MgCl₂ 溶液）では、写真 4 に示したように、塑性変形量が最大となる双晶を伝播して割れが成長している。連続的に不働態皮膜を破壊する定歪速度試験の場合（写真 7 および 8）も、割れは双晶のみを伝播している。

一方、pH が高く、Cl⁻ イオン濃度が低い、比較的不働態が安定である環境では粒界割れを示す（写真 6）。

これは、不働態皮膜が、相対的に粒界で破壊され易いことを示していると考えられる。

Ni 含有鋼における割れ形態と環境との対応は図 5 に示す通りであるが、環境条件の緩和に対応して粒内割れから粒界割れに変化するとともに、割れ成長速度も低下する。写真 4 の粒内割れの場合、20 hr で破断しているのに対し、写真 5 の（粒内+粒界）割れの場合の破断時間は 220 hr である。

25Cr-Mo 鋼の粒内割れ感受性が Ni の添加によって増加する理由は、さきに述べたように、双晶頻度の増加と考えられるが、他の原因として再不働態化の促進効果がある。25Cr-Mo 鋼に Ni が添加されると、Depassivation pH が低下し、再不働態化能が増加する¹²⁾。不働態皮膜に欠陥部分が形成された場合、再不働態化が不完全に行なわれるならば、anodic site は限定されて割れの成長を促進するために、Ni の添加は応力腐食割れ感受性を増加すると考えられる。

5. 結 言

高濃度塩化物環境において、フェライト系ステンレス鋼に発生する腐食形態は、(1) 付加応力、(2) 合金成分、(3) 環境の Cl⁻ イオン濃度、pH によって変化することがわかった。

1) Ni を含有しない Fe-Cr および Fe-Cr-Mo 合金は、付加応力が高い場合、粒界割れを発生する。しかし、付加応力が低い場合は、微細な粒内割れと孔食を発生する。この場合、致命的な腐食形態は孔食である。

2) フェライト系ステンレス鋼は Ni の添加によって応力腐食割れ感受性が高くなる。また、変形双晶の発生頻度が高くなる。

3) 割れ形態は環境の Cl⁻ イオン濃度、pH に依存するが、Cl⁻ イオン濃度が高く、pH が低い場合は粒内割れを発生して、割れは変形双晶を伝播して成長する。Cl⁻ イオン濃度が低く、pH が高い場合は割れは粒界を伝播して成長する。

(Received June 8, 1981)

文 献

- 1) M. Scheil, O. Zmeskal, J. Waber and F. Stock-

- hausen: *Welding J.*, Supplement, **22**, 493S (1943).
- 2) A. P. Bond, J. D. Marshall and H. J. Dundas: ASTM STP No. 425, 116, ASTM, (1967).
 - 3) R. T. Newberg and H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 981 (1972).
 - 4) M. A. Streicher: Corrosion/'75, Paper No. 68.
 - 5) L. Troselius, I. Andersson, T. Andersson, S. O. Bernhardsson, J. Degerbeck, S. Henrikson, and A. Karlsson: *Brit. Corr. J.*, **10**, 174 (1975).
 - 6) J. P. Hammond, P. Patriarca, G. M. Slaughter, and W. A. Maxwell: *Mater. Perform.*, **14**, No. 11, 40 (1975).
 - 7) G. Herbsleb: *Schweissen und Schneiden*, **25**, 1 (1973).
 - 8) 石原只雄, 清水義彦, 大橋重雄, 伊藤伍郎: 日本金属学会誌, **38**, 278 (1974).
 - 9) 星野和夫, 吉井紹泰: 日新製鋼技報, No. 34, 47 (1976).
 - 10) L. Bender: *Corrosion*, **35**, 96 (1979).
 - 11) A. P. Bond and H. J. Dundas: "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys", Ed., R. W. Staehle, J. Hochmann, R. D. MacCright, J. E. Slater, 11 36, NACE, (1977).
 - 12) 小川洋之, 林 巨幸, 角南達也, 中沢崇徳, 小野山征生, 伊藤 功, 中田潮雄, 長尾一幸: 製鉄研究, No. 299, 124 (1979).