UDC 669.14.018.8: 620.196.2: 620.194
: 546.33'226: 541.132.2高温稀薄 Na_2SO_4 水溶液中における鋭敏化 304 ステンレス鋼の
粒界応力腐食割れに及ぼす pH および印加電位の影響*

藤原 和雄**, 泊里 治夫**, 下郡 一利**, 福塚 敏夫**

**株式会社神戸製鋼所中央研究所

Effects of pH and Applied Potential on the IGSCC Susceptibility of Sensitized Type 304
Stainless Steel in Dilute Na_2SO_4 Solution at High Temperature*Kazuo Fujiwara**, Haruo Tomari**, Kazutoshi Shimogori**
and Toshio Fukuzuka**

Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd.

The effects of pH and applied potential on the IGSCC of sensitized Type 304 SS were studied in dilute Na_2SO_4 solution at 285°C in connection with the polarization behaviors, in order to clarify the roles of crevice and dissolved oxygen in the evaluation of SCC susceptibility with double U-bend specimen in high temperature water. The results are summarized as follows. ① The role of dissolved oxygen in the IGSCC behavior of sensitized Type 304 SS, is to make the potential of the steel noble. On the other hand, in the deaerated solution this same role was proved to be played by externally-applied potential, which is as noble as in the aerated solution. ② The IGSCC in the inner specimen of double U-bend is caused by the environmental change inside the crevice, where the pH value is lowered to less than 3 due to the hydrolysis of metallic ions dissolved from the specimen, and by the potential shift of inner specimen to the transition region from an active to a passive state on the local cell anodic polarization curve, where IGSCC can readily be generated.

1. 緒 言

BWR 原子力発電プラント配管系における 304 ステンレス鋼の粒界応力腐食割れが問題となって以来, 高温水中における応力腐食割れに関する研究が幅広く行われている。その結果, この応力腐食割れは溶接熱影響による Cr 炭化物の粒界析出に起因する Cr 欠乏層の生成, 高い引張応力および高温純水中の溶存酸素の 3 者の相乗作用によることが明らかにされている¹⁾。

また, 我々は先に Double U-bend 試験片を用いて高温純水中におけるステンレス鋼の応力腐食割れ挙動の検討を行い, 幾何的隙間を付与することにより応力腐食割れの発生が著しく加速されることを報告した^{2), 3)}。

しかしながら, この応力腐食割れの発生機構, 特に溶存酸素の作用機構や隙間の役割についてはいまだ不明な点が多い。

本報告では, 電解質として極微量の Na_2SO_4 を含む高温水溶液中における鋭敏化 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性に及ぼす pH および印加電位の影響を検討することによって, 高温水環境での Double U-bend 法による応力腐食割れ感受性評価試験における溶存酸素の役割について考察した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試験片

表 1 は供試した 304 ステンレス鋼の化学成分を示すものである。電気弧光炉により溶製した鋼塊から分塊圧延および熱間圧延により板厚 4 mm の鋼板とし, それに 1050°C×30 分水冷の溶体化熱処理および 620°C×24 時間空冷の鋭敏化熱処理を施した後, 図 1 に示す 3 種の試

* 腐食防食協会 '79 春期学術講演大会 (東京・機械振興会館)

** 〒651 神戸市中央区脇浜町 1 丁目 3-18 (3-18, 1-chome, Wakinohama-cho, Chuo-ku, Kobe, 651 Japan)

Fig. 1 Dimensions of the test specimens used in this study.

Table 1 Chemical composition of test material (Type 304 SS).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.057	0.47	1.74	0.034	0.021	9.48	18.49

(wt%)

Table 2 Test conditions for the SCC test in air saturated dilute Na_2SO_4 solution.

Solution: 0.005 M Na_2SO_4
 pH: Unadjusted (≈ 6)
 Dissolved Oxygen: Air Saturated
 Temperature: 285°C
 Duration: 360 hrs.
 Test Specimen: Double U-bend

試験片を採取した。

試験片 (A) は溶存酸素を含む高温水中における応力腐食割れ試験に用いた Double U-bend 試験片であり、 $2^{\circ} \times 15^{\circ} \times 65^{\circ} \text{ mm}$ に機械加工した短冊状の試験片を2枚重ねて同時にU曲げした後ボルト・ナットで締め付けることにより作製した。

試験片 (B) は定電位下の応力腐食割れ試験に用いた Single U-bend 試験片で、 $2^{\circ} \times 15^{\circ} \times 65^{\circ} \text{ mm}$ の短冊状試験片をU曲げしボルト・ナットで締め付けた後、304 ステンレス鋼線をスポット溶接することにより作製した。

試験片 (C) は外部分極曲線および局部電池分極曲線を測定するためのもので、リード線との接続部分における隙間腐食の発生を避けるため一体型の試験片とした。

試験片の表面はいずれの場合も #400 エメリー紙による研磨仕上げとし、アセトンにて脱脂洗浄の後供試した。

2.2 応力腐食割れ試験

Fig. 2 Autoclave used for the electrochemical investigations.

Table 3 Test conditions for the SCC test under controlled potential

Solution: 0.005 M Na_2SO_4
 pH: 3, 2.5, 2 (adjusted by H_2SO_4)
 6 (unadjusted)
 Dissolved Oxygen: Deaerated (Ar gas)
 Temperature: 285°C
 Duration: 40~100 hrs.
 Test Specimen: Double U-bend & Single U-bend
 Counter Electrode: Platinized Ti

溶存酸素を含む稀薄 Na_2SO_4 溶液中での応力腐食割れ試験は内容積 5 l のモノルライニング静水型オートクレープを用いて、表 2 の条件下で行った。応力腐食割れ感受性は浸漬後の試験片の任意の断面を光学顕微鏡にて観察することにより評価した。

また、定電位下の応力腐食割れ試験は図 2 に示す内容積 1 l のチタン合金ライニング静水型オートクレープを用い、脱気した稀薄 Na_2SO_4 溶液中で行った。試験条

件は表3に示すようである。試験液の pH の調整には H_2SO_4 を用い、脱気は室温にて高純度 Ar ガスを通気することにより行った。試料電位の測定は圧力シールを介してオートクレープ外部の室温の飽和カロメル電極に照合することにより行った。オートクレープの昇温および降温時には予備実験により応力腐食割れの起らないことを確認した卑な電位を印加した。応力腐食割れ感受性の評価方法は前述の場合と同様である。

2.3 分極特性測定

自然電位および分極特性の測定は試験片の形状を除いて表3に示す条件下で行った。この場合の試験片としては図1-(C)に示すものを用いた。外部分極曲線の測定は掃引速度 50 mV/min の動電位法にて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 分極特性

図3は脱気した 285°C の 0.005 M Na_2SO_4 溶液中における鋭敏化 304 ステンレス鋼の陽分極特性に及ぼす pH の影響を示すものである。

pH 6 の溶液中では不働態 (-0.7 ~ +0.2 V) から Cr^{6+} イオンの溶出による過不働態 (+0.2 ~ +0.6 V) を経て、酸素発生 (+0.6 ~ +0.8 V) に到る陽分極特性を示すが、pH の低下に伴って自然電位が貴になり、また活性領域が認められるようになり、更に不働態保持電流密度も著しく増大する。ちなみに、pH 2 では活性領域での臨界電流密度は 1 mA/cm² 以上となり、また一次不働態領域が狭くなり、二次不働態領域の消失することが分かる。

図4は脱気した 285°C の 0.005 M Na_2SO_4 溶液中における鋭敏化 304 ステンレス鋼の陰分極特性に及ぼす

Fig. 3 Effect of pH on the anodic polarization behavior in deaerated 0.005 M Na_2SO_4 solution at 285°C.

Fig. 4 Effect of pH on the cathodic polarization behavior in deaerated 0.005 M Na_2SO_4 solution at 285°C.

Fig. 5 SCC of double U-bend specimen in air saturated and deaerated 0.005 M Na_2SO_4 solution at 285°C.

pH の影響を示すものである。この図から溶液の pH の低下に伴って陰極反応が加速されていることが明らかであり、このため pH の低下と共に鋼の自然電位が貴な方向に移行する。

3.2 中性溶液中における Double U-bend 試験片の応力腐食割れ

285°C で約 40 ppm の溶存酸素を含む pH 6 の 0.005 M Na_2SO_4 溶液中に Double U-bend 試験片を浸漬すると、図5-(A)に示すように Double U-bend の内側試験片にのみ粒界応力腐食割れが認められた。

一方、285°C の脱気した中性の 0.005 M Na_2SO_4 溶液中において Double U-bend 試験片に +0.05 V の電位を印加すると、図5-(B)に示すように 40 時間の浸漬後にやはり内側試験片にのみ粒界応力腐食割れが認められた。この +0.05 V の電位は、図6に示す自然電位と

Fig. 6 Relationship between the corrosion potential of sensitized Type 304 SS and the dissolved oxygen in 0.005 M Na_2SO_4 solution at 285°C.

溶存酸素量との関係図から判るように 285°C で 40 ppm の溶存酸素を含む 0.005 M Na_2SO_4 溶液中での 304 ステンレス鋼の自然電位に対応するものであり、また図 5-(C)に示すように陽分極曲線上の不動態域に位置する。

両者の割れ形態が酷似していることは応力腐食割れにおける溶存酸素の働きは脱気溶液中での鋼に溶存酸素の酸化力によって定まるある電位を印加することによって代替しうることを意味するものと考えられる。

3.3 脱気溶液中での Single U-bend 試験片の粒界応力腐食割れに及ぼす pH と印加電位の影響

脱気した pH 6, 285°C の 0.005 M Na_2SO_4 溶液中で、図 1-(B) に示した Single U-bend 試験片を自然電位 (−0.7 V) から陽分極曲線上の二次不動態域の電位 (+0.6 V) の範囲の各電位に保持した場合、いずれの印加電位においても 100 時間以内に応力腐食割れを生じなかった。このことは Double U-bend 法による中性の高温 Na_2SO_4 溶液中における粒界応力腐食割れは溶存酸素の酸化力により鋼が陽分極されることだけでなく、隙間の存在によって隙間内の液性が変化することにより生じることを示唆するものと思われる。この隙間内溶液の液性の変化として考えられることは鋼から溶出した金属イオンの加水分解による pH の低下であろう。

そこで、pH を 3, 2.5 および 2 に調整した脱気、285°C の 0.005 M Na_2SO_4 溶液中で、上記と同様に隙間のない Single U-bend 試験片を用いて、各電位に保持した場合の応力腐食割れ挙動を調べた。図 7 はそれらの結果をまとめて示したものである。

pH 3 では、自然電位は約 −0.4 V でありその電位に放置した場合応力腐食割れは発生しなかった。応力腐食割れが発生したのは −0.3 V の電位に保持した場合のみであり (図 7-(A)-a), −0.2 ~ +0.5 V の間および自然電位より卑な印加電位では応力腐食割れは認められな

Fig. 7 Effects of pH and applied potential on the SCC of single U-bend specimen in deaerated 0.005 M Na_2SO_4 solution at 285°C.

った。印加電位が +0.6 V の場合には粒界腐食形態を生じた (図 7-(A)-b)。

pH 2.5 では、自然電位 (約 −0.35 V) に放置した場合に最も激しい応力腐食割れが認められ、−0.3 V あるいは −0.2 V に陽分極すると応力腐食割れは若干軽微になり、更に陽分極して −0.1 ~ +0.3 V の範囲にすると応力腐食割れは認められなかった。更に陽分極した +0.4 V および 0.5 V の場合には粒界腐食形態を示した。また、自然電位より卑な電位を印加した場合 −0.5 V では激しい応力腐食割れが認められ、−0.6 V では粒界腐食形態を示したが、−0.7 V では応力腐食割れや粒界腐食のような局部腐食は認められなくなった (図 7-(B))。

pH 2 では −0.8 ~ +0.3 V の範囲のいずれの電位に保持した場合にも応力腐食割れあるいは粒界腐食形態の局

Fig. 8 pH-potential dependences of SCC of single U-bend specimen in deaerated 0.005 M Na_2SO_4 solution at 285°C.

Fig. 9 Correspondences of the potential range for IGSCC to the local cell and outward polarization curves in deaerated 0.005 M Na_2SO_4 solution at 285°C.

部腐食を呈した (図 7-(C))。

以上のように、pH 6 ではいずれの電位に保持しても何等の局部腐食も認められないが、pH 3 以下になると応力腐食割れが生じるようになり、しかも pH の低下と共に応力腐食割れは激しくなり、かつその発生電位域も拡がる事が分かる。

図 8 はこれらの結果を pH-電位-応力腐食割れの相関

図としてまとめたものである。図 8 における粒界応力腐食割れ発生電位域を図 3 に示した外部分極曲線との対応でみると、pH 3 の場合にはそれは活性態から不動態への遷移電位域に位置するが、pH が 2.5 になると活性態域および自然電位より卑な電位域まで拡がり、また pH 2 では更に過不動態域にまで拡がっていることが分かる。

一方、Double U-bend 試験片を 40 ppm の溶存酸素を含む高温水中に浸漬した場合、隙間部分における鋼の電位は脱気した酸性溶液中での自然電位より卑になることはなく、また非脱気、pH 6 の溶液中における隙間外の鋼の自然電位より貴になることはない。従って、隙間部分における粒界応力腐食割れは図 8 の一点鎖線で囲まれた pH-電位域で発生するものと推定される。

3.4 局部電池陽分極曲線と応力腐食割れ発生電位域との関連性

図 9 は図 1-(C) に示した試験片を用いて、285°C の脱気 0.005 M Na_2SO_4 溶液 (pH 2.5) 中において、各電位に 20 時間保持した後の腐食減量から計算によって求めた局部電池陽分極曲線および外部分極曲線と応力腐食割れ発生電位域との対応を示したものである。

なお、局部電池陽分極曲線を求めるに際してはステンレス鋼は Fe^{2+} 、 Cr^{3+} および Ni^{2+} の形で溶出し、かつその割合は鋼組成と同一であると仮定した。

この図より、pH 2.5 の脱気 0.005 M Na_2SO_4 溶液中での鋭敏化 304 ステンレス鋼の応力腐食割れ発生電位域は外部分極曲線上では活性態を含む卑な電位に拡がっているが、真の陽極反応を示す局部電池陽分極曲線上では、活性態から不動態への遷移電位域に対応していることが明らかである。

従って、前述の考察結果と併せると Double U-bend 法における粒界応力腐食割れは真の陽極反応を示す局部電池陽分極曲線上においては、活性態から不動態への遷移電位域でしかも不動態域に近い電位域で生じているものと考えられる。

4. 結 論

Double U-bend 法によるステンレス鋼の高温水粒界応力腐食割れ感受性評価試験における溶存酸素と隙間の役割を明らかにするため、鋭敏化 304 ステンレス鋼について 285°C の稀薄 Na_2SO_4 溶液中での粒界応力腐食割れに及ぼす pH と印加電位の影響を分極曲線との関連で検討した。その結果は次のように要約される。

(1) 高温水中において U-bend 法のような定歪応力腐食割れ試験により鋭敏化 304 ステンレス鋼が短時間内に応力腐食割れを起すためには、溶存酸素と隙間の存在が必要である。すなわち、溶存酸素の役割は鋼の電位を貴にすることにあり、隙間の存在によって隙間内の溶存

酸素が消費されて酸素濃淡電池が形成され、更に溶出した金属イオンの加水分解により隙間内溶液の pH が 3 以下に低下することにより粒界応力腐食割れが著しく加速される。

(2) 溶存酸素を含む高温水中における Double U-bend 法による粒界応力腐食割れは局部電池陽分極曲線の活性態から不働態への遷移域で、しかも不働態に近い電位域で生じるものと考えられる。

(Received December 8, 1980)

文 献

- 1) 例えば, C. F. Cheng: *J. of Nuclear Materials*, **56**, 11 (1975).
- 2) K. Shimogori, T. Fukuzuka, K. Fujiwara and H. Tomari: Paper presented at the First U.S.-Japan Joint Symposium on Corrosion Problems in Light Water Reactors held at Fuji, Japan (1978), 印刷中.
- 3) K. Fujiwara, T. Fukuzuka, K. Shimogori & H. Tomari: 同上.