ステンレス鋼の粒界腐食感受性の電気化学的測定方法 (JIS 案) について*

相山 正孝**, 金子 智***, 梅村 文夫****

** 東京大学名誉教授

*** 日本金属工業株式会社研究開発本部

**** 石川島播磨重工業株式会社技術研究所

Electrochemical Method for Evaluating the Intergranular Corrosion Susceptibility of Stainless Steel (JIS Draft Proposal)*

Masataka Sugiyama**, Satoru Kaneko***, and Fumio Umemura****

**Professor Emeritus of the University of Tokyo

***Research Laboratory, Japan Metal Industry Co., Ltd.

****Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.

EPR Round Robin Test was conducted on austenitic stainless steels by Technical committee of Stainless Steel Association. An excellent reproducibility and a good correlation with JIS G 0571 test were obtained. As a result of the Round Robin Test, JIS draft on EPR test (Electrochemical Method for measuring the reactivation ratio) was proposed.

1. ま え が き

オーステナイト系ステンレス鋼のクロム炭化物の粒界析出に伴う粒界腐食感受性を試験する方法として、現在では下記 5 種類の方法が JIS に規定されている。このうち、G 0571 はスクリーニングテストとして用いられ、他の 4 種は定量評価が行える熱酸試験である。

G 0571 ステンレス鋼の 10% しゅう酸エッチ試験方法

G 0572 ステンレス鋼の硫酸・硫酸第二鉄腐食試験方法

G 0573 ステンレス鋼の 65% 硝酸腐食試験方法

G 0574 ステンレス鋼の硝酸・ふっ化水素酸腐食試験

方法

G 0575 ステンレス鋼の硫酸・硫酸銅腐食試験方法

最近 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KSCN}$ 系溶液中におけるステンレス鋼のアノード分極曲線上の活性態特性から、粒界腐食感受性を評価する電気化学的再活性化法 (EPR 法) が提案され用いられるようになった。この方法は迅速であるとともに、低鋭敏化域から高鋭敏化域の広範囲にわたって定量的な評価ができる。また、非破壊に行えることから、現場の実装置に対しても広く用いられるようになった。

このような状況から、試験結果の相互比較を可能とするために、ステンレス協会技術委員会腐食専門委員会 (委員長 相山正孝) は、この EPR 法を規格化する目的で、昭和 57 年から調査と共同実験を行ってきた。更に昭和 59 年には、工業技術院から JIS 原案作成の委託を受けて、腐食専門委員会と同一メンバーによって原案作成委員会 (委員長 相山正孝) を構成し、JIS 原案及びその解説の作成の審議を重ね、60年 3 月に原案を答申するに至った。

EPR 法に関しては、既に解説¹⁾及び多くの報告^{2)~6)}があるので、本解説では、これまで、当委員会で調査検討を進めてきた内容と共同実験の結果を紹介し、更にそこ

* ステンレス協会技術委員会腐食専門委員会が実施した共同実験と審議内容を中心に解説した。

** 腐食専門委員会委員長 〒151 東京都渋谷区大山町 41-10 (41-10, Oyama-cho, Shibuya-ku, Tokyo, 151 Japan)

*** 腐食専門委員会幹事 〒229 相模原市 大山町 1-30 (1-30, Oyama-cho, Sagami-hara-shi, 229 Japan)

**** 〒135 東京都江東区豊洲 3-1-15 (3-1-15, Toyosu, Koto-ku, Tokyo, 135 Japan)

図1 EPR 試験の分極曲線の一例

で得られた問題について触れる。

2. 試験方法の原理

EPR 法は Novak²⁾, Cihal³⁾ らによって提唱されてたものであり、酸溶液中で活性態域から不動態域へ動電位法によってアノード分極した後、逆掃引し、再活性化過程における溶解電流の大小で鋭敏化の程度を評価する(図1)。ステンレス鋼の粒界腐食感受性は、クロム炭化物の粒界析出による粒界近傍のクロム欠乏に基づくもので、欠乏域の不動態皮膜は粒内のそれに比して不安定であるため、不動態域から活性域へ掃引すると、粒界上の皮膜が破壊(活性化)され溶解が始まる。したがって、この時のアノード電流の大小によって示される再活性化の程度(難易)によって粒界腐食感受性を知ることができる。JIS 原案では測定の簡便さと、評価の信頼性を向上させる目的で、下に示すように再活性化率を定義し、粒界腐食感受性を評価する方法を規定した。

$$\text{再活性化率(\%)} = \frac{\text{復路の活性態における最大アノード電流密度}(i_r)}{\text{往路の活性態における最大アノード電流密度}(i_a)} \times 100$$

3. 共同実験

3.1 試験条件と供試材

共同実験では表1の標準条件としての条件〔I〕でEPR 法の再現性を検討するとともに、作業上の変動因

表1 EPR 共同実験条件

	条件〔I〕	条件〔II〕
試験液	0.5 M H ₂ SO ₄ +0.01 M KSCN	—
温度	30±0.5℃	—
表面仕上げ	#500 (湿式)	#120 (湿式)
掃引速度	100 mV/分	50 mV/分, 150 mV/分
逆掃引条件	0.3V (vs. SCE)	0.2V(vs. SCE), 2分保持
カソード処理	なし	-1.0V(vs. SCE), 1分
研磨深さ	0.3 mm 以上	—
脱気	あり	なし

子についての影響を調べるため、条件〔II〕の項目についても行った。

供試材としては、表2に示す6種のオーステナイト系ステンレス鋼を用い、650℃で種々の時間、鋭敏化熱処理を施した。なお、SUS 304については、鋭敏化処理前に固溶化熱処理を行ったが、他の鋼種は特に固溶化は行わなかった。また後に述べることから、表面より0.3 mm 以上研磨して試験に供した。

3.2 分極曲線及び再活性化率の再現性

分極曲線の再現性を調べる目的で、SUS 304を用いて、条件〔I〕で共同実験(19機関)を行った。その一例として、650℃×8 h 熱処理材の結果を図2に示す。往路の活性態ピーク電位(E_a)は、-200 mV から +100 mV (vs. SCE) の範囲にばらついているが、 i_a , i_r のばらつきは少ない。図3は再活性化率(i_r/i_a)を正規確率紙にプロットした一例であり、 i_r/i_a は直線上に分布していることから、正規確率分布をしていることが分る。なお、活性態領域の電気量 C による再活性化率(C_r/C_a)もあわせて示した。表3はSUS 304の650℃×1 h 及び650℃×8 h 材についての再活性化率(i_r/i_a)の平均値、標準偏差、変動係数を示す。

表2 供試材の化学組成(%)

材 料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	そ の 他
SUS 304-78	0.066	0.58	0.82	0.029	0.002	8.75	18.29	0.14	0.14	
SUS 304L	0.026	0.67	1.59	0.029	0.004	10.21	18.03	0.10	0.05	
SUS 316-77	0.054	0.67	1.38	0.030	0.005	11.16	17.21	2.21	0.33	
SUS 316L	0.018	0.65	0.98	0.028	0.007	12.75	17.77	2.62	0.30	N0.23
SUS 321	0.035	0.90	1.16	0.027	0.004	9.10	17.31	0.03	—	Ti 0.342 N0.010
SUS 347	0.06	0.56	1.52	0.023	0.006	10.35	18.85	0.01	0.03	Nb 0.74 N0.23

図 2 分極曲線のばらつき
(SUS 304-78, 650°C×8 h)

図 3 再活性化率の正規確率分布
(SUS 304-78, 650°C×8 h)

3.3 再活性化率に及ぼす試験条件の影響

SUS 304 を用い表 1 の条件〔I〕に対して、条件〔II〕に示す各項 (1) 脱酸素, (2) 表面仕上げ, (3) 活性化処理, (4) 電位逆掃引条件, (5) 掃引速度の 1 項目のみを変化させて、各項目の再活性化率に及ぼす影響をそれぞれ調べた。図 4 は条件〔I〕の結果と、条件〔I〕に対して (1)~(4) の項目を変化させた結果を比較した図であり、(1)~(4) の条件は再活性化率にはほとんど影響を及ぼさないことが分かる。図 5 は (5) 掃引速度の影響を調べた結果であり、再活性化率は、速度が速くなるにしたがって小さくなった。

なお、溶液組成に関しては、溶質濃度が高いほどアノード電流密度は高くなるが⁷⁾、0.45~0.55 M H₂SO₄,

表 3 再活性化率の再現性 (SUS 304-78)

	$\bar{\mu}$ (%)	σ (%)	$\bar{\mu}/\sigma$
650 °C/1h	4.82	1.35	0.280
650 °C/8h	23.86	2.80	0.117

$\bar{\mu}$: i_r/i_a の平均値

σ : 標準偏差

$\sigma/\bar{\mu}$: 変動係数

※条件〔I〕: 脱気, #500仕上げ, カソード処理なし, 0.3V/0分

図 4 再活性化率に及ぼす試験条件の影響
(SUS 304-78, 650°C×8 h)

図 5 再活性化率に及ぼす掃引速度の影響
(SUS 304-78, 650°C×8 h)

0.009~0.011 M KSCN の濃度範囲での電流密度の変化は、ほとんど無視できることが酒井ら⁸⁾によって確かめられた(図 6)。温度の影響に関しては、梅村ら^{7),18)}によれば図 7 に示すように、温度が高くなるに従って、 i_a , i_r , 再活性化率 (i_r/i_a) いずれも大きくなる。

以上の試験条件の影響に関する検討結果から、JIS 原案では、条件〔I〕(表 1)を基本とすることにしたが、作業性を考慮して試料の表面仕上げは湿式 #120 以上とし、試験液の脱気は特に規定しないことにした。なお研磨深さについてもとくに規定しないことにした。

図 6-1 アノード電流密度に及ぼす H_2SO_4 濃度の影響⁸⁾

図 6-2 アノード電流密度に及ぼす KSCN 濃度の影響⁸⁾

3.4 各種ステンレス鋼の再活性化率の測定

各種ステンレス鋼について、 650°C で種々の時間鋭敏化熱処理し、鋭敏化の程度を共同実験で調べた。その結果を図 8 に示すが、いずれの鋼種も鋭敏化時間とともに再活性化率は増大する。また低炭素鋼の方が鋭敏化しにくいという一般的傾向と一致した。安定化鋼に関しては、SUS 347 の再活性化率は著しく低い値を示したが、SUS 321 は高い値を示した。鋭敏化熱処理時間による再活性化率の増大の傾向に関しては、SUS 304 と SUS 316 を比べると両者は若干異なった傾向を示す。すなわち短時間側では 304 の再活性化率の方が大きい、長時間側では逆に 316 の方が大きくなる。このような相違が生じ

図 7 ピーク電流密度と再活性化率に及ぼす温度の影響 (SUS 304 鋭敏化材)⁷⁾

図 8 各種ステンレス鋼の 650°C 熱処理による鋭敏化

た原因については、(1) Mo が鋭敏化に対して特別の影響を及ぼしている可能性、(2) 鋭敏化の程度 (進行) と再活性化率との対応が鋼種によって若干異なった傾向を示すなどが考えられる。

3.5 再活性化率と 10% しゅう酸エッチ試験 (JIS G-0571) との相関性

各種オーステナイト系ステンレス鋼の再活性化率を、しゅう酸エッチ試験で得られたエッチ組織と対比させた。その結果を表 4 に示す。なお、SUS 316, 316L に対しては、しゅう酸の代わりに 10% 過硫酸アンモニウムを使用した。表中のエッチ組織の記号の数は、共同実験における各組織の報告機関数に相当し、同一条件で

表 4 再活性化率と 10% しゅう酸エッチ (JIS G 0571) 試験との相関性

	G0571	再活性化率, i_r/i_a (%)						
		0.050	0.1	0.5	1	5	10	50 100
304-78	段状 混合 溝状	○ ○ ○ (0)		○ ○ ○ (0.5)	○ ○ ○ (1.0)			
304L	段状 混合 溝状	○ ○ ○ (0)		○ ○ ○ (2)		○ ○ ○ △(8)		
316	段状 混合 溝状	○ ○ ○ (0) ○ ○ ○ (1)		○ ○ ○ (2)				△(8)
316L	段状 混合 溝状	○ ○ ○ (0) ○ ○ ○ (2)				○ ○ ○ △(24)		
347	段状 混合 溝状	○ ○ ○ (0) ○ ○ ○ (2)		○ ○ ○ △(8)				
321	段状 混合 溝状	○ ○ ○ (0)				○ ○ ○ (2)		△(24)

注1) 図中の記号○●△はそれぞれ段状, 混合, 溝状組織を示し, 記号の数はそれぞれの組織を報告した機関数を示す。

注2) 括弧内の数字は650°Cでの熱処理時間(h)を示す。

写真 1 SUS 304-78 の EPR 試験後と 10% しゅう酸エッチ試験後の顕微鏡組織

も, 試験機関によって異なった判定をしている。このようにエッチ組織にはばらつきがあるものの, いずれの鋼種においても再活性化率の増大に従って, 段状→混合→溝状組織と変化している。また, 図8で再活性化率の高かった安定化鋼 SUS 321 も混合あるいは溝状組織を示していることから, 両試験には明確に相関性があると判断される。

ところで G 0571 試験における段状, 混合, あるいは溝状組織に対応する再活性化率は鋼種によって異なるようである。例えば, SUS 304 は再活性化率 1.1% で段

状あるいは混合組織を示すが, SUS 316 は 0.41% で段状あるいは混合組織を示す。また SUS 304 は 5.5% で混合組織を示すが, SUS 304L は 4.7% で溝状組織である。すなわち含 Mo 鋼の方が, また炭素含有量の低い材料の方が, いずれも各々のエッチ組織に対応する再活性化率は小さいようである。なお 316 系の場合, 上述のような相違が生じた原因としては, エッチング液の違いが関与しているかもしれない。

SUS 304 の EPR 試験後の顕微鏡組織を, しゅう酸エッチの組織と対比させて写真1に示す。EPR 試験は

写真 2 SUS 321 の EPR 試験後の SEM 観察

#500 番研磨仕上げ状態で行っているため、研磨痕による模様が残されているが、両試験による組織はほぼ同じ傾向を示す。すなわち、EPR 試験によれば、固溶化熱処理材はほぼ均一に腐食されているが、 $650^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{h}$ 熱処理材には食孔が粒界の一部に不連続に発生するとともに、粒内にもわずかに認められる。更に $650^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 材には、大部分の粒界に食孔が連続して発生し、一部の粒界には溝状の腐食が認められた。しゅう酸エッチでは、食孔状の腐食形態は見られないが、鋭敏化の進行とともに粒界侵食の程度（長さ）が増大していく。

写真 2 は、SUS 321 の受け入れまま材及び熱処理材の EPR 試験後の組織である。 $650^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$ 材に関しては、粒界と食孔との位置関係を分かりやすく示すため、顕微鏡写真とともに組織のスケッチを並べて示した。同程度の再活性化率を示す SUS 321、 $650^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$ 材（写真 2）と SUS 304、 $650^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 材（写真 1）を比較すれば分かるように、304 では、粒界に小さい食孔が連続して発生し、一部は溝状の侵食となるが、321 では 304 と比較してかなり大きな食孔が主に粒界上に不連続に発生している。したがって、SUS 321 のクロム欠乏域は全く不連続に形成されていると判断されるので、321 は 304 と同じ程度の再活性化率であっても、実際の環境では 304 より粒界侵食を生じにくいと推測される。

4. EPR 法の適用例

EPR 法は、国内では最初、沸騰水型発電用原子炉（BWR）ステンレス鋼配管の粒界型応力腐食割れ（IGSCC）感受性の評価に用いられた経緯があり、高温純水中における IGSCC 感受性と再活性化率との相関性が各種オーステナイト系ステンレス鋼について広く検討されている⁵⁾。オーステナイト系以外の鋼種への適用例としては、遅沢らのフェライト系ステンレス鋼への適用⁹⁾、松島らの高 Ni 合金への適用¹⁰⁾、玉置らの溶接金属に適用した例¹⁶⁾がある。

図 9 SUS 304 の再活性化率に関する温度較正曲線⁷⁾

5. 再活性化率に及ぼす結晶粒度の影響

往路の活性態のアノード電流は全表面からの溶解に基づくので、結晶粒度に依存しないが、復路（再活性化過程）の電流は結晶粒界に沿った溶解に基づくので、結晶粒界の長さの総和が大きな細粒の方が大きな値となり、再活性化率も高い値になる。JIS 原案では、結晶粒度が異なる材料間の再活性化率を比較する場合の補正については規定しなかったが、Clarke¹¹⁾ や鬼村ら¹²⁾ は再活性化電流量を補正する場合について補正式を提案している。これらの式を再活性化率の補正に適用すると (1)、(2) 式のようになる¹⁷⁾。

$$i_r/i_a(N_1) = e^{0.347(N_1 - N_2)} \cdot i_r/i_a(N_2) \quad (1)$$

$$i_r/i_a(N_1) = \sqrt{2(N_1 - N_2)} \cdot i_r/i_a(N_2) \quad (2)$$

ここで N_1 、 N_2 及び $i_r/i_a(N_1)$ 、 $i_r/i_a(N_2)$ はそれぞれ粒度番号とその粒度における再活性化率を示す。なお (1) 式は Clarke の式を再活性化率の補正に適用した場合であり、(2) 式は鬼村らの式を適用した場合であり、両式は、粒界長さの算出方法が異なるために違った式となっているが、計算値はほとんど同じである。

6. 現場の装置材料への適用

再活性化率の測定は、適当なセルを用いることにより、簡単に現場の装置材料の粒界腐食感受性を調べることができることから⁶⁾、既に化学プラントにおける塔槽類の鏡板¹⁴⁾や、海塩粒子が飛散堆積する環境での配管¹⁵⁾などに適用した結果が報告されている。今後も広く使われることが予想されるので、JIS 原案では、試験条件を多少変更し、実装置に準用することも許容した。現場の測定では、次の点に注意する必要がある。

6.1 試験温度

試験温度は大気温度に左右される。再活性化率は図 7

図 10 再活性化率の肉厚方向分布¹³⁾ (SUS 304-78)

に示したように温度の上昇とともに増大する。その程度は鋼種によって異なるとともに、同一鋼種でも鋭敏化の状態でも異なってくるので、厳密に温度補正する場合は試験片ごとに温度の影響を調べなくてはならない。梅村ら^{7), 13)}は、SUS 304 の場合の再活性化率の温度校正曲線を作成し、現場測定の際に利用している。

6.2 研磨深さ

ステンレス鋼の表面近傍の鋭敏化の程度は、通常板厚方向によって変化する。SUS 304 に関する測定例を図 10¹³⁾ に示すが、再活性化率は表面近傍で著しく高かった。この原因は、表面には加工あるいは焼入れ時の歪・応力等の残留によって、鋭敏化の進行が加速されたためと考えられる。したがって、現場の装置材料の鋭敏化の程度を調べる場合、研磨深さについて注意する必要がある。

6.3 フィールドテストとピーカテストの違い

現場で測定する場合、通常小型のプラスチック製の中空管を電解容器とし、試験表面に接着剤で取り付けるため、多くの場合試験表面が上向きになる。この場合の再活性化率の値は、ピーカテスト（試験片は横向き）と比べ、若干高くなることが報告されている^{6), 18)}。

6. あとがき

ステンレス鋼の電気化学的再活性化率の測定方法は、ばらつきが少なく迅速であるという特徴があり、また現場の装置材料を非破壊的に評価できる。以上の特色により、今後ますます多くの分野で利用されることと思う。再活性化率と粒界腐食感受性との相関性は、鋼種によって異なる可能性があるなど、今後に残された課題もあるが、本試験方法を活用することによって明らかにされる

ことを望む。

本文で紹介した共同実験結果は、JIS 原案作成委員会で実施したものであり、参加者は次の通りである。

梶山正孝（東京大学）、渡辺武夫（工業技術院）、大屋武夫（ステンレス協会）、梶野秀夫（笹倉機械製作所）、金子 智（日本金属工業）、梅村文夫（石川島播磨重工業）、中内博二（化学技術研究所）、松島志延（金属材料技術研究所）、水沼武久（新日本製鉄）、栗本昭仁（日本金属工業）、藤原最仁（日本冶金工業）、岸本耕司（山陽特殊製鋼）、酒井潤一（日本鋼管）、倉橋速生（川崎製鉄）、吉井紹泰（日新製鋼）、久間英典（日本ステンレス）、本蔵義信（愛知製鋼）、石井利明（久保田鉄工）、泊里治夫（神戸製鋼所）、樽谷芳男（住友金属工業）、藤根道彦（大同特殊鋼）、藤間高義（日立金属）、都島良治（千代田化工建設）、中村寿和（日揮）

（1985 年 7 月 22 日受理）

文 献

- 1) 梅村文夫, 川本輝明: 日本金属学会会報, **22**, 894 (1983).
- 2) P. Novak, R. Stefec & F. Frong: *Corrosion*, **31**, 344 (1975).
- 3) V. Cihal: *Kovové Metariály*, **11**, 86 (1973).
- 4) 梅村文夫, 川本輝明: 防食技術, **28**, 24 (1979).
- 5) 梅村文夫, 明石正恒, 川本輝明: 防食技術, **29**, 163 (1980).
- 6) 梅村文夫, 花井康夫, 川本輝明: 石川島播磨技報, **22**, 303 (1982).
- 7) 梅村文夫, 川本輝明: 鋭敏化度測定器 DOS テスター技術資料 (石川島播磨重工業株式会社).
- 8) 酒井潤一, 山本茂明 (日本鋼管株式会社): ステンレス協会技術委員会 腐食専門委員会 資料927.
- 9) 遅沢浩一郎, 根本力男, 藤原最仁, 池田克己: 腐食防食協会春期講演大会, A-206 (1979).
- 10) 松島志延, 清水義彦: 第 29 回腐食防食討論会, A-208 (1982).
- 11) W. L. Clarke, R. L. Cowan & H. L. Walker: *ASTM STP 656*, 99 (1978).
- 12) 鬼村吉郎, 有岡孝司, 宝来 学, 野口 繁: 三菱重工業技報, **18**, 527 (1981).
- 13) 梅村文夫, 川本輝明 (石川島播磨重工業株式会社): ステンレス協会技術委員会 腐食専門委員会資料.
- 14) 中原正大, 高橋 克: 腐食防食協会春期学術講演大会, A-211 (1982).
- 15) 中村寿和, 山本勝美, 賀川直彦: 腐食防食協会春期学術講演大会 C-204 (1984).
- 16) 玉置克臣, 中野昭三郎, 西山 昇: 腐食防食協会春期学術講演大会, A-306 (1983).
- 17) 福田敬則, 梅村文夫, 川本輝明: 第 32 回腐食防食討論会, B-214 (1985).
- 18) 中内博二, 大里一夫 (化学技術研究所): ステンレス協会技術委員会 腐食専門委員会 資料923.