酸素酸イオンを含む高温水溶液中のステンレス鋼の アノード溶解挙動と応力腐食割れ感受性*

柘 植 宏 之**, 薄 木 智 亮**, 長 野 博 夫**

** 住友金属工業株式会社中央技術研究所

Anodic Dissolution Behavior and Stress Corrosion Cracking of SUS 304 Stainless Steel in High Temperature Water and Chloride Solutions Containing Oxyanions*

Hiroyuki Tsuge**, Noriaki Usuki** and Hiroo Nagano**

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

Relationship between anodic polarization behavior and stress corrosion cracking (SCC) susceptibility of SUS 304 stainless steel has been studied in both high temperature water and chloride solutions containing oxyanions such as MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} and VO_3^- . Results obtained are as follows:

1) Intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) of sensitized SUS 304 stainless steel in water at 250°C occurred at the potential range where Cr depleted zones along grain boundaries dissolve more rapidly than the matrix, e.x., above -100 mV (vs. Ag/AgCl) in the constant load SCC test.

2) Addition of the oxyanions more than 3×10^{-2} M suppresses completely the IGSCC of sensitized SUS 304 stainless steel. The IGSCC inhibition by MoO_4^{2-} seems to be achieved by decreasing the dissolution rate of Cr depleted zones to the level of the matrix owing to the formation of chromium rich oxide film.

3) Addition of the oxyanions more than 2×10^{-2} M suppresses completely the transgranular stress corrosion cracking [TGSCC] of SUS 304 stainless steel in high temperature water containing Cl^- . MoO_4^{2-} makes the corrosion potential of SUS 304 stainless steel in the solution with MoO_4^{2-} more negative than in the solution without MoO_4^{2-} and strengthens the surface oxide film rich in chromium oxide enough to resist Cl^- attack.

1. 緒 言

ステンレス鋼に Mo を添加すると中性の塩化物溶液中での孔食あるいは隙間腐食に対する抵抗性が増加することは良く知られている^{1)~13)}。このため Cl^- イオンを含む環境中での耐局部腐食性を向上させる目的で種々の Mo 含有ステンレス鋼が開発されている。

鋼中の Mo の耐局部腐食性向上の機構としては二つの機構が提案されている。その一つは不働態皮膜説で, Mo が酸化モリブデンあるいはモリブデン酸鉄などの化合物

として鋼表面酸化皮膜中に濃縮することによって耐食性が向上するとする説である^{14)~17)}。もう一つは吸着説で, 溶液中にイオンとして溶出したモリブデン酸イオンが, 鋼表面に吸着し局部腐食を防止する説である^{18), 19)}。

またモリブデン酸イオン, クロム酸イオンあるいはタングステン酸イオン等の酸素酸イオンは冷却器等に用いられる鋼の腐食に対するインヒビターとして実用化されている^{20), 21)}。しかしこれらの酸素酸イオンが使用される温度は主として 100°C 以下であり, 高温水中のステンレス鋼の応力腐食割れに対する効果についてはほとんど報告が無い。

高温水中のステンレス鋼の応力腐食割れの研究において, Mo 含有ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性が良好で

* 第 29 回 腐食防食討論会で発表 (於 名古屋・愛知県産業貿易館西館)

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

あることが明らかとなってきた。そこでその機構の解明並びに環境側からの SCC 防止の対策の一つとして、高温水中のステンレス鋼の応力腐食割れに対するモリブデン酸イオンあるいはその他の酸素酸イオンの影響について、これらのイオンを含む高温水溶液中のアノード分極挙動と粒界応力腐食割れ (IGSCC) 並びに Cl^- イオン含有高温水溶液中のアノード分極挙動と粒内応力腐食割れ (TGSCC) について調査した。

2. 実験法

2.1 供試材

本研究に用いた合金の化学成分を Table 1 に示す。Table 1 中の Cr 変化材の Fe-xCr-11 Ni 材 ($x=8, 12$) は 304 ステンレス鋼の鋭敏化材の粒界 Cr 欠乏層を想定した合金である。Cr 変化材は 17 kg の真空炉で

Table 1 Chemical composition of alloys used (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SUS 304	0.052	0.52	1.73	0.027	0.005	9.75	18.9
Lab. steel A	0.003	0.49	1.51	0.002	0.004	11.2	8.0
B	0.004	0.45	1.48	0.002	0.003	11.6	12.0
C	0.004	0.53	1.48	0.002	0.004	11.5	18.0

溶製後鍛造し、厚さ 7 mm まで熱延後、厚さ 4.9 mm まで冷延し、溶体化熱処理として $1,100^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ 水冷を施し、所定の試験を作製した。

SUS 304 鋼は市販の 4 インチパイプ (外径 114 ϕ × 厚さ 8.6 ϕ) を使用した。溶体化熱処理は $1,060^\circ\text{C} \times 2 \text{ min}$ 水冷であり、その後鋭敏化処理として $650^\circ\text{C} \times 3, 30 \text{ h}$ 空冷を施し、所定の試験片を作製した。

2.2 実験法

2.2.1 高温水中の分極測定

高温水中の分極測定には試験片として $15\phi \times 3'$ の形状を用い、試料表面は湿式 600 番で仕上げた。オートクレープは内容積 4 l の Alloy 600 内張の 316 製オートクレープを用いた。照合電極としては、0.1 MKCl の電解液を持つ Ag/AgCl 内部照合電極を使用し、対極は Pt を使用した。試験液としては純水の場合は電気伝導度を与えるために濃度 0.05 M Na_2SO_4 溶液を使用し、酸素酸イオンを添加した純水の場合はそのまま試験液として使用した。溶液の脱気は 80°C まで溶液温度を上昇し Ar ガスによって行った。分極測定は 250°C (昇温時間 3 h) に安定し、更に試験片の腐食電位 (E_{corr}) が安定する (昇温後 30 min) を待って開始した。電位掃引速度は 20 mV/min を使用した。

また Cl^- 含有高温水中の分極測定には内容積 3 l の

ハステロイ製オートクレープを用い、試験片、照合電極、対極は高温純水の場合と同じものを使用した。試験液としては電気伝導度 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の脱イオン水に NaCl を所定量添加した 1,000 ppm Cl^- イオン溶液を使用し、その溶液に酸素酸イオンを添加して用いた。分極測定の温度は 200°C で行い、Ar 脱気、電位掃引速度は高温純水の場合と同じである。純水及び Cl^- イオン含有水中に添加した酸素酸イオンとしては MoO_4^{2-} , VO_3^- , WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} イオンをナトリウム塩の形で添加した。

2.2.2 高温水溶液中の SCC 試験

a) 定電位定負荷 SCC 試験

定電位定負荷 SCC 試験には平行部 $20' \times 3 \text{ mm}\phi$ の形状の試験片を使用した。表面仕上げは乾式 320 番で行った。試験溶液は 0.05 M Na_2SO_4 溶液を用い、応力の負荷方法としては差圧方式を用い、外部シリンダーに N_2 ガスを注入し、オートクレープ内部の蒸気圧との差で応力を負荷した。試験温度は 250°C で、応力は 25 kg/mm 2 で試験を実施した。SCC 感受性の評価は応力腐食割れ破断時間を測定することにより行った。

b) SSRT 試験 (Slow Strain Rate Test)

SSRT 試験には平行部 $20' \times 2'' \times 2'$ (mm) の形状の試験片を使用した。表面仕上げは乾式 320 番で行った。試験溶液は純水及び酸素酸イオンを添加した溶液を用い、イオン濃度 $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ ($g \text{ イオン}/l$) $\sim 3 \times 10^{-1} \text{ M}$ である。SSRT 試験は温度 250°C 、溶存酸素 36 ppm (酸素飽和) で歪速度 $4.17 \times 10^{-6}/\text{s}$ で実施した。SCC 感受性の評価は試験後の SCC 破面率を測定することによって行った。

c) シングルUベンド SCC 試験

シングルUベンド SCC 試験には $75' \times 10'' \times 2'$ の形状のUベンド試験片を用い、試験片表面は湿式 600 番で仕上げた。試験条件は温度 200°C 、大気飽和 (溶存酸素 8 ppm) 浸漬時間は 500 h である。試験溶液としては 1,000 ppm Cl^- イオン (NaCl で調整) 溶液を用い、酸素酸イオンを添加して実験を行った。イオン濃度は $2 \times 10^{-4} \text{ M} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ M}$ を用いた。SCC 感受性の評価としては試験片中央縦断面における最大応力腐食割れ長さを測定することにより行った。

d) 皮膜分析

高温水中の表面皮膜分析としては、表面を湿式 1200 番仕上げを施した $12' \times 8'' \times 1'$ の形状の試験片を用いた。試験片はオートクレープから取り出した後、純水で洗浄し、乾燥させた。表面分析は IMMA (Ion Microprobe Mass Analyser) 及び ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) を用いて行った。

3. 実験結果

3.1 高温水溶液中のステンレス鋼の粒界応力腐食割れ (IGSCC) に及ぼす酸素酸イオンの影響

3.1.1 高温水溶液中のステンレス鋼のアノード溶解挙動と IGSCC

304 系の Cr 変化材の 0.05 M Na_2SO_4 溶液中のアノード分極曲線を Fig. 1 に示す。SUS 304 鋼では腐食電位 E_{corr} は -750 mV (v.s. Ag/AgCl) である。不働態電位領域は -600 mV $\sim$ 0 mV にあり不働態保持電流密度は $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。過不働態ピークは 100 mV 付近に出現する。Fig. 1 に示したアノード分極曲線にお

Fig. 1 Anodic polarization curves for SUS 304 stainless steel and Fe-xCr-11 Ni alloys in deaerated water with 5×10^{-2} M Na_2SO_4 at 250°C at a scanning rate of 20 mV/min.

いて粒界 Cr 欠乏層を想定した 12Cr-11 Ni 材及び 8Cr-11 Ni 材の不働態領域での電流密度は SUS 304 鋼の値に比較して 3 倍程度高い。

SUS 304 鋼の鋭敏化材の定電位定負荷 SCC 試験結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から明らかなように、SUS 304 鋼の鋭敏化材 ($650^\circ\text{C} \times 30$ h) は -100 mV (vs. Ag/AgCl) 以上で IGSCC を発生する。印加電位を上昇させると、IGSCC による破断時間は長時間側に移行し、 -100 mV 付近の破断時間が最小である。試験後の破面の SEM 観察結果を Fig. 3 に示す。破面は完全な粒界応力腐食割れ破面を示し、印加電位が高電位側になるにつれて粒界応力腐食割れ破面率は減少する。

この結果を Fig. 1 のアノード分極挙動と比較すると、SUS 304 鋼の IGSCC の発生が開始される電位 (-100 mV) は 8Cr-11 Ni 材及び 12Cr-11 Ni 材が SUS 304 鋼に比較して不働態保持電流密度が急激に増加する。このため SUS 304 鋼の鋭敏化材の Cr 欠乏層の

Fig. 2 Potentiostatic constant load SCC test result of SUS 304 stainless steel in water at 250°C with 5×10^{-2} M Na_2SO_4 under a tensile stress of $25 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ (air-saturated).

Fig. 3 SEM of SUS 304 stainless steel specimen fracture surfaces after potentiostatic constant load SCC tests at different potentials. (Specimen $650^\circ\text{C} \times 30$ h, solution 5×10^{-2} M Na_2SO_4 , 250°C , stress $25 \text{ kgf}/\text{mm}^2$)

溶解が、この電位以上で増加することが IGSCC 発生の原因と考えられる。なお非脱気の E_{corr} は -300 mV (vs. Ag/AgCl) であり、この電位の定負荷試験 (≤ 100 h) では IGSCC は発生しない。SSRT 試験では非脱気の場合の E_{corr} は -500 mV 付近にあり、この場合は SUS 304 鋼鋭敏化材は IGSCC を発生する。SSRT 試験では機械的に皮膜を破壊するため E_{corr} は低くなり、

また SSRT 試験での IGSCC 発生電位領域は定負荷 SCC 試験より広く、少なくとも -500 mV 以上の領域で IGSCC を発生すると考えられる。SSRT 試験において E_{corr} の -500 mV で鋭敏化 SUS 304 鋼が IGSCC を発生する原因としては、Fig. 1 で示した応力を付加しない Cr 変化材と SUS 304 鋼の不働態保持電流密度の若干の差が皮膜破壊によって拡大されることが IGSCC 発生の原因となると考えられる。

なお Na_2SO_4 を添加した溶液中での鋭敏化 SUS 304 鋼の SCC 感受性は純水に比較し若干高くなるが、SCC 発生電位にはほとんど影響がないと考えられる。

3.1.2 酸素酸イオンを含む高温水溶液中のアノード溶解挙動と IGSCC

高温水中の鋭敏化ステンレス鋼の IGSCC の研究において、Mo 含有ステンレス鋼の耐 SCC 性が良好であることが明らかとなっており、鋼中に含まれる Mo は高温水中にモリブデン酸イオンとして溶出すると考えられる。そこでその機構の解明並びに環境側からの SCC 防止について検討するために、高温水中にモリブデン酸イオンを含む各種酸素酸イオンを添加して、鋭敏化 SUS 304 鋼の IGSCC 挙動を調査した。

SUS 304 鋼の高温水中の IGSCC に及ぼす酸素酸イオンの影響を Fig. 4 に示す。Fig. 4 は SSRT 試験の

Fig. 4 Effect of oxyanions on the IGSCC inhibition of sensitized SUS 304 stainless steel (SSRT method; solution 250°C, D.O. 36 ppm, strain rate 4.2×10^{-6} /s).

結果で、縦軸は SSRT 試験後の試験片の IGSCC 破面率である。破面率は全破面の面積中の IGSCC の破面の面積の割合を SEM 観察によって測定して求めた。イオンを添加しない場合の鋭敏化 SUS 304 鋼 ($650^\circ\text{C} \times 3$ h) の IGSCC 破面率は約 70% を示すが、イオンの添加を行うと IGSCC 破面率は減少する。完全に IGSCC が抑制される酸素酸イオン濃度は MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} イオンのいずれも 3×10^{-2} M である。添加した酸素酸イオンの内で鋭敏化 SUS 304 鋼の IGSCC 防止効果の大きい順は $\text{MoO}_4^{2-} > \text{WO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-}$ の順である。

Fig. 5 Anodic polarization curves for SUS 304 stainless steel and Fe-12Cr-11Ni alloy in deaerated water with 3×10^{-2} M MoO_4^{2-} at 250°C at a scanning rate of 20 mV/min.

次に MoO_4^{2-} イオンによる IGSCC 防止機構を検討するため 3×10^{-2} M の MoO_4^{2-} イオン含有高温水溶液中での SUS 304 鋼及び 12Cr-11Ni 材のアノード分極曲線を調査した結果を Fig. 5 に示す。 MoO_4^{2-} 含有溶液中では -800 mV (vs. Ag/AgCl) 付近にある活性溶解の電流密度のピークが消滅すること、また -150 mV 付近に皮膜の生成に関連すると考えられる過不働態溶解の電流密度のピークが出現する。 MoO_4^{2-} イオン含有溶液中のアノード分極曲線と SSRT 試験の結果を比較すると、SSRT 試験での E_{corr} である -500 mV 付近で Cr 欠乏層相当材である 12Cr-11Ni 材の溶解が抑制され粒内相当材である SUS 304 鋼の不働態電流密度とほぼ等しくなることが、 MoO_4^{2-} イオン含有溶液中での鋭

Fig. 6 IMMA analyses of the surface film of 304 stainless steel in water with 3×10^{-2} M Na_2MoO_4 at 250°C .

敏化 SUS 304 鋼の IGSCC 防止の原因であると考えられる。

MoO_4^{2-} イオン含有溶液中の SUS 304 鋼の表面皮膜の IMMA 分析結果を Fig. 6 に示す。溶液界面近傍の表面皮膜中に Mo の存在が確認でき、また Cr_2O_3 の含有量は高い。添加 MoO_4^{2-} イオン濃度の上昇に伴って表面皮膜の膜厚は減少する。この結果は SUS 304 鋼の表面での腐食が抑制され、Mo の表面吸着あるいは酸化物として表面皮膜内に微量 Mo が存在することによって緻密な皮膜が形成されることを示していると考えられる。

3.2 高温水溶液中のステンレス鋼の粒内応力腐食割れ (TGSCC) に及ぼす酸素酸イオンの影響

3.2.1 Cl^- 含有高温水溶液中のステンレス鋼のアノード溶解挙動と TGSCC

Cl^- 含有高温水溶液中でのステンレス鋼の TGSCC 挙動を検討するため、シングルUベンド SCC 試験で比較的短時間で TGSCC が発生する厳しい条件として、 200°C 、 $1,000 \text{ ppm Cl}^-$ 含有高温水を用いた。SUS 304 鋼の 200°C 、 $1,000 \text{ ppm Cl}^-$ イオン含有水中のアノード分極曲線を Fig. 7 に示す。脱気条件での E_{corr} は -750 mV (vs. Ag/AgCl) であり、孔食発生電位 (電流密度 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を呈する電位) は -150 mV である。非脱気の溶存酸素 8 ppm の条件では、 E_{corr} は -220 mV で孔食発生電位に近く、アノード分極曲線上では不動態領域は存在せず、孔食が発生して、直ちに電流密度は上昇する。Table 2 は定電位シングルUベンド SCC 試験

Fig. 7 Anodic polarization curves for SUS 304 stainless steel in water containing 1000 ppm Cl^- at 200°C at a scanning rate of $20 \text{ mV}/\text{min}$.

Table 2 Potentiostatic SCC test results of SUS 304 stainless steel in $1,000 \text{ ppm Cl}^-$ containing water at 200°C (air-saturated, U-bend).

Applied potential	-700 mV for 500 h	-220 mV for 500 h	0 mV for 90 min	250 mV for 30 min	500 mV for 20 min
Solution	1000 ppm Cl^- containing water	no SCC	TGSCC 820 μ	TGSCC 1700 μ	TGSCC 1300 μ
				TGSCC 1000 μ	

結果を示す。試験時間は非脱気条件下の E_{corr} (-220 mV) における電流密度 $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ から 500 h の自然浸漬 SCC 試験を実施した時の電気量を計算して、同一の電気量になるように各電位での保持時間を計算した。 $1,000 \text{ ppm Cl}^-$ イオン溶液中では非脱気の場合での E_{corr} (-220 mV) 以上で SUS 304 鋼は $1,000 \mu$ 程度の TGSCC を発生した。

この結果を Fig. 7 のアノード分極曲線と比較すると、SUS 304 鋼の TGSCC の発生が開始される電位は孔食発生電位とほぼ一致しており、TGSCC の起点となる孔食が発生することが TGSCC 発生の要因であると考えられる。

3.2.2 酸素酸イオンを含む高温水溶液中のアノード溶解挙動と TGSCC

Cl^- イオン含有中性溶液中では Mo 含有ステンレス鋼は孔食発生の抵抗性が高いことが知られている。孔食は TGSCC の起点になり得ること、また鋼中 Mo はモリブデン酸イオンとして溶出すると考えられるため、TGSCC の機構の解明並びに環境側からの SCC 防止について検討する目的で、高温水中にモリブデン酸イオンを含む各種酸素酸イオンを添加して溶体化 SUS 304 鋼の TGSCC 挙動を調査した。

SUS 304 鋼の高温水中の TGSCC に及ぼす酸素酸イオンの影響を Fig. 8 に示す。Fig. 8 は SUS 304 鋼の溶体化処理材のシングルUベンド SCC 試験結果で、縦軸は最大 TGSCC 深さである。酸素酸イオン無添加の 200°C 、非脱気、 $1,000 \text{ ppm Cl}^-$ イオン溶液中 500 h の

Fig. 8 Effect of oxyanions on the TGSCC inhibition of SUS 304 stainless steel (U-bend specimen, 1000 ppm Cl^- , D.O. 8 ppm , 200°C , 500 h).

Fig. 9 Effect of oxyanions on the anodic polarization curves for SUS 304 stainless steel in air-saturated water containing 1000 ppm Cl^- at 200°C at a scanning rate of 20 mV/min.

SCC 試験では SUS 304 鋼は $800\ \mu$ の TGSCC を生ずるが、酸素酸イオンを添加すると TGSCC 感受性は減少する。SUS 304 鋼では MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 VO_3^- 及び CrO_4^{2-} イオンは共に $2 \times 10^{-2}\ \text{M}$ 以上で完全に TGSCC を防止する。

酸素酸イオンによる TGSCC 防止機構を検討するため、 $2 \times 10^{-1}\ \text{M}$ 酸素酸イオンを含有する非脱気溶液中での SUS 304 鋼のアノード分極曲線を調査した結果を Fig. 9 に示す。1,000 ppm Cl^- イオン溶液のみの場合には SUS 304 鋼の孔食電位は前にも述べたように $-150\ \text{mV}$ (vs. Ag/AgCl) である。酸素酸イオンを添加した場合の E_{corr} から判断すると MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 VO_3^- イオン含有溶液中でのアノード分極曲線では $50 \sim 100\ \text{mV}$ 程度 E_{corr} が卑電位側にずれる。また孔食発生に帰因す電流密度の上昇は認められず Cl^- イオンを含有しない溶液中でのアノード分極挙動 (Fig. 1) とほぼ同じで過不働電位領域に電流密度の極小値が存在し、それ以後再び上昇する。この結果から特に注目している MoO_4^{2-} イオンによるステンレス鋼の TGSCC 防止効果は、①腐食電位を卑に移行させ、②孔食電位を著しく高めることにより孔食発生を防止することが主原因であると考えられる。

MoO_4^{2-} イオンの TGSCC に及ぼす影響を更に検討するため SUS 304 鋼の定電位 SCC 試験を実施した。試験時間は Table 2 の場合と同様に 500 h の自然浸漬 SCC 試験を実施した場合の電気量より各電位の保持時間を計算した。試験溶液としては 1,000 ppm $\text{Cl}^- + 2 \times$

Table 3 Potentiostatic SCC test results of SUS 304 stainless steel in 1000 ppm Cl^- containing water at 200°C with or without MoO_4^{2-} (air-saturated, U-bend).

Applied potential Solution	0 mV for 90 min	250mV for 30 min	500mV for 20 min	610mV for 34 min	720mV for 34 min
1000 ppm Cl^- containing water	TGSCC, 1700 μ	TGSCC 1300 μ	TGSCC 1000 μ	—	—
1000 ppm Cl^- plus $2 \times 10^{-1}\ \text{M}\ \text{MoO}_4^{2-}$ containing water	—	—	no SCC	no SCC	no SCC

$10^{-1}\ \text{M}\ \text{MoO}_4^{2-}$ イオン溶液を使用し、試験温度は 200°C 非脱気で実施した。試験結果を Table 3 に示す。 $2 \times 10^{-1}\ \text{M}\ \text{MoO}_4^{2-}$ イオン添加溶液では電位を 720 mV まで上昇させても TGSCC は発生しない。この結果から Cl^- イオン含有高温水に MoO_4^{2-} イオンを添加した溶液では MoO_4^{2-} イオンの TGSCC 抑制効果が電位的に見て極めて強力であることがわかった。

そこで定電位下での SUS 304 鋼の表面皮膜の ESCA 分析を実施した結果を Fig. 10 に示す。試験片は 200°C 、

Fig. 10 Surface film analyses of SUS 304 stainless steel in water containing 1000 ppm Cl^- with or without MoO_4^{2-} at 200°C by the ESCA.

非脱気の溶液中に 3 h 各電位に保持後表面皮膜の分析を行った。表面皮膜中には Ni はほとんど存在しなかった。1,000 ppm Cl^- イオン溶液中では電位の上昇に伴って表面皮膜中の Cr 量は増大し、Fe 量は減少する。この Cr, Fe は ESCA の結合エネルギーの解析結果から水酸化物の状態であり、腐食により生成された沈澱表面皮膜であると考えられる。1,000 ppm $\text{Cl}^- + 2 \times 10^{-1}\ \text{M}\ \text{MoO}_4^{2-}$ イオン溶液中では電位が上昇すると過不働電位領域のため表面皮膜中の Cr 量は著しく減少し、Fe 量は増加する。この場合の Cr, Fe の形態は Cr_2O_3 あるいは Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 の酸化物で、緻密な不働電皮膜であると考えられる。Mo は表面外層部にわずかに存在する。なお非脱気条件下での SUS 304 鋼の E_{corr} は $-400\ \text{mV}$ であり、この場合の表面皮膜の金属成分はほ

とんど Cr である。この結果から MoO_4^{2-} イオンの役割りとしては表面皮膜外層部に吸着あるいは取りこまれて、 Cl^- イオンによる表面皮膜の破壊を防止し、内層部に Cr, Fe の酸化物不動態皮膜の生成を可能にして、ステンレス鋼の TGSCC 防止を行っていると考えられる。

4. 考 察

MoO_4^{2-} イオンを含む高温水溶液中の SUS 304 鋼の IGSCC 及び TGSCC 挙動を検討した結果、 MoO_4^{2-} イオンの SCC 防止効果が著しいことが明らかとなった。 MoO_4^{2-} イオンの IGSCC 防止機構は

1) 粒界 Cr 欠乏層部の溶解速度を MoO_4^{2-} イオンがステンレス鋼表面皮膜の外層に吸着あるいは取りこまれて、粒内の Cr 量 18% の領域の溶解速度まで引き下

Fig. 11 Mechanism of IGSCC inhibition of stainless steels by oxoanions.

げることによる粒界選択溶解の抑制にあると考えられる。この模式図を Fig. 11 に示す。

TGSCC 防止機構は

2) MoO_4^{2-} イオンが IGSCC の場合と同様にステンレス鋼表面皮膜外層に吸着あるいは取りこまれ耐孔食性を高める。すなわち①表面電位を孔食電位より卑に移行

Fig. 12 Mechanism of TGSCC inhibition of stainless steel by oxoanions.

させ、② Cl^- イオンに対する孔食電位を著しく貴に上昇させ実質的に孔食の発生を防止する。その結果孔食を起点として発生する Cl^- イオン含有高温水中の TGSCC 発生を抑制する。この模式図を Fig. 12 に示す。

一方、Mo を含有するステンレス鋼の高温水中の耐 SCC 性は Mo を含有しないステンレス鋼に比較して良好である。この原因の一因として、鋼中 Mo が MoO_4^{2-} イオンとして溶液中に溶出し、鋼表面の溶解反応に影響

を与え、 MoO_4^{2-} イオン含有高温水中の IGSCC 及び TGSCC 防止機構と同様の機構で SCC 発生を抑制すると考えられる。

5. 結 言

SUS 304 鋼の酸素酸イオンを含む高温水溶液中のアノード溶解と SCC 挙動を検討し、以下の結果を得た。

1) 鋭敏化 SUS 304 鋼の高温水中の IGSCC は Cr 欠乏層相当部である 12 Cr-11 Ni, 8 Cr-11 Ni と粒内相当部である SUS 304 鋼の不動態電流密度の差が大きくなる電位以上で発生する。

2) MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} イオンを非脱気高温水中に添加することにより鋭敏化 SUS 304 鋼の IGSCC を防止できる。

3) MoO_4^{2-} イオンによる鋭敏化 SUS 304 鋼の IGSCC 防止機構は Cr 欠乏層部の溶解電流密度を粒内の溶解電流密度まで減少させることによる粒界選択溶解の抑制にあると考えられる。

4) 溶体化 SUS 304 鋼の Cl^- 含有高温水中の TGSCC は孔食発生電位領域より貴な電位領域で発生する。

5) MoO_4^{2-} , VO_3^- , WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} イオンを非脱気 Cl^- 含有高温水中に添加することにより、SUS 304 鋼の TGSCC を防止できる。

6) MoO_4^{2-} イオンによる溶体化 SUS 304 鋼の TGSCC 防止機構は表面皮膜外層に吸着あるいは取りこまれ、表面電位を孔食発生より卑に移行させ、内層に Cr_2O_3 を主体とする酸化物不動態皮膜を形成し Cl^- イオンによる表面皮膜破壊を防止することにあると考えられる。

(Received September 18, 1984)

文 献

- 1) J. M. Kolotyrkin: *Corrosion*, **19**, 261 (1963).
- 2) O. Steensland: *Corrosion Prevention and Control*, **15**, 25 (1968).
- 3) J. Horvath & H. H. Uhling: *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 791 (1968).
- 4) E. A. Lizlovs & A. P. Bond: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 574 (1969).
- 5) N. D. Stolica: *Corr. Sci.*, **9**, 205 (1969).
- 6) Z. Szklarska-Snialowska: *Corrosion*, **27**, 223 (1971).
- 7) R. Bandy & J. R. Cahoon: *Corrosion*, **33**, 204 (1977).
- 8) E. A. Lizlovs: *Localized Corrosion-Cause of Metal Failure*, ASTM STP 516, 201 (1972).
- 9) R. J. Brigham: *Corrosion*, **30**, 396 (1974).
- 10) H. Nagano, T. Kudo, Y. Inada & M. Harada: The 19th "Journées des Aciers Speciaux", International Colloquim on Stainless steels,

- France (1980).
- 11) F. P. Ijsseling: *Brit. Cor. J.*, **115**, 51 (1980).
 - 12) A. Garner: *Corrosion*, **37**, 178 (1981).
 - 13) A. Garner: *Mater. Perform.*, **21**, 9 (1982).
 - 14) J. W. Johnson, C. H. Chi, C. K. Chen & W. J. James: *Corrosion*, **21**, 9 (1982).
 - 15) E. A. Lizlovs: *Corrosion*, **32**, 263 (1976).
 - 16) T. Kodama and J. R. Ambrose: *Corrosion*, **33**, 155 (1977).
 - 17) J. N. Wanklyn: *Corr. Sci.*, **21**, 211 (1981).
 - 18) K. Sugimoto and Y. Sawada: *Corrosion*, **32**, 347 (1976).
 - 19) M. Sakashita and N. Sato: Proceedings of the First Soviet-Japanese Seminar on Corrosion and Prevention of Metal, 173 (1979).
 - 20) W. Robertson: *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 94 (1951).
 - 21) K. K. Chew and D. R. Gabe: *Corrosion Prevention and Control*, **26**, 5 (1979).