ステンレス鋼の大気腐食割れに及ぼす湿度の影響

庄 司 三 郎*, 大 中 紀 之*, 古 谷 保 正*, 齊 藤 隆**

*株式会社日立製作所日立研究所

**株式会社日立製作所日立工場

Effects of Relative Humidity on Atmospheric Stress
Corrosion Cracking of Stainless SteelsSaburō Shōji*, Noriyuki Ohnaka*, Yasumasa Furutani*
and Takashi Saitō**

*Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.

**Hitachi Works, Hitachi Ltd.

In order to evaluate the effect of environmental parameters on atmospheric stress corrosion cracking (SCC) of SUS 304 and 316 L stainless steels, SCC tests were carried out in laboratory air controlled temperature and relative humidity (RH) environment by using U-bend specimens with the deposition of 0.5 N chloride solution (NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , ZnCl_2) and synthetic sea water droplets.

SCC susceptibilities of steels strongly depend on RH and the maximum susceptibility was observed at the inherent relative humidity (RH_{max}) for each chloride. The values of RH_{max} were about 60, 30, 20 and 10% for NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 and ZnCl_2 solutions respectively, corresponding to their vapor pressure of saturated solution (P_{sat}), and hence, where the specimen surface is covered with a thin saturated chloride solution layer. In case of synthetic sea water, RH_{max} was almost same as that of MgCl_2 , suggesting that SCC susceptibility was affected by the salt with lowest P_{sat} even in minor solute composition.

The critical values of relative humidity (RH_{crit}) below which no-SCC was observed were some what lower than RH_{max} , where the solution dried up. Above RH_{max} , the SCC susceptibilities decreased with increasing RH, due to the dilution of the chloride solutions.

1. 緒 言

化学プラントや発電プラント等の構造用材料として、SUS 304 等のオーステナイト系ステンレス鋼が多く用いられる。オーステナイトステンレス鋼は優れた耐食材料であるが、塩化物を含む環境では孔食や応力腐食割れ (SCC) 等が比較的生じやすい。海に囲まれた我国では、プラント類は海岸近くに建造されることが多く、海塩粒子あるいはこれを含んだ雨水等により、大気側からの腐食が発生しやすい。近年、化学プラントの比較的低い湿度領域で、保温材下や大気露出面での応力腐食割れ事例が報告されている^{1)~3)}。

このような割れは、海塩粒子の付着とその濃縮による

局部腐食個所と溶接による鋭敏化や残留応力あるいは構造的な応力集中個所との組合せによって生じると考えられる。保温材下での割れの環境因子に関しては、塩化物の濃縮や保温材の熱分解等についての報告¹⁾が見られるが、露出表面に塩化物が付着した際の環境因子の影響は不明な点が多く、大気腐食の基本的影響因子である湿度依存性についても明白でない。

そこで、ステンレス鋼表面に海塩粒子等が付着した状態を実験室的に模擬し、大気腐食割れの湿度依存性を調べることにした。本報では、塩化物として、人工海水、海水主成分の NaCl 、副成分の MgCl_2 のほか、湿度依存性の機構解明の一助とするために、より潮解性の強い塩化物も取上げた。これらの塩化物の一定濃度の液滴を応力付与試験片表面に付着させ、恒温恒湿雰囲気中で SCC

*, ** 〒317 茨城県日立市幸町3丁目 1-1 (3-1-1, Saiwai-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken, 317 Japan)

試験を行った。試験材には、SUS 304 及び SUS 316L を用いた。

2. 実験方法

2.1 塩化物付着法と応力腐食割れ試験法

実験には厚さ 2 mm の市販の SUS 304 及び 316L 冷間圧延板を用いた。Table 1 は、素材の化学組成を示す。所定の寸法に機械加工後、トリクレンとアセトン中で超音波洗浄し試験に用いた。試験片への応力の付与は

Table 1 Chemical compositions of materials used.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS304	0.07	0.54	0.95	0.033	0.005	8.88	18.37	
SUS316L	0.023	0.70	1.54	0.035	0.002	11.97	17.85	2.10

U ベンド法⁴⁾ によった。

U ベンド試験片に塩化物を付着させるために、本報では、微量の塩化物溶液を試験片表面に滴下付着する方法を用いた。この方法は、脱脂洗浄した試験片表面に微量の溶液を滴下すると、半球状の液滴が乾燥過程で若干広がり、液膜や塩化物結晶が円形に付着することに着目した方法である。それで、本方法を塩化物スポット法と呼ぶことにする。本報の実験では、滴下液量は 5 μ l とした。5 μ l の塩化物溶液を滴下付着した試験片を室内で自然乾燥すると、NaCl スポットには NaCl の結晶が直径 3 mm の円環状にまばらに付着し、MgCl₂ 等の吸湿性塩化物のスポットには直径 3 mm の液膜が形成される。人工海水スポットでは直径 3 mm の液膜のところどころに NaCl と思われる結晶が析出する。塩化物スポットの直径は、種々の湿度雰囲気中で試験した後もほとんど変わらなかった。

実験は、人工海水と海水主成分 NaCl、副成分 MgCl₂ のほかに、潮解性塩化物の CaCl₂ 及び ZnCl₂ について行った。Table 2 は、実験に用いた人工海水の組成を示す。塩化物単独の溶液の濃度は、付着 Cl 量をそろえるため、0.5 規定濃度とした。ZnCl₂ 溶液は、試薬を溶解

Table 2 Composition of synthetic sea water.

Chemicals	g/l
NaCl	27.26
MgCl ₂	3.51
KCl	0.69
KBr	0.09
MgSO ₄	1.84
CaSO ₄	1.29
NaHCO ₃	0.11
pH was adjusted to 8.1	

したままでは白色コロイド状沈殿が生じるので、pH 4.5 になるまで HCl を加えて、透明な溶液にして用いた。滴下溶液の濃度と滴下液量及び塩化物スポットの面積から計算した見かけの付着塩量は、人工海水では 13.9

Fig. 1 Details of U-bend specimen and technique procedure of depositing droplet of chloride solution.

μ g/mm² as Cl, これ以外の塩化物では 12.7 μ g/mm² as Cl である。

Fig. 1 は試験片の形状を示す。U ベンド試験片 R 部の 6 箇所に塩化物溶液 5 μ l を滴下し、自然乾燥後、R 部を上に向けて恒温恒湿雰囲気中で 2 週間 (336 h, 1.21×10^6 sec) 腐食試験した。試験片は各条件 2 個ずつ用い、試験温度は 50°C (323°K) 及び 70°C (343°K) とした。恒温恒湿試験は、大部分を恒温恒湿槽で行ったが、一部は液体調湿法^{5), 6)}を用いた。

なお、試験片材料は市販受入れ材そのままを用い、固溶化等の熱処理を行っていないが、平板のまま塩化物スポット法による SCC 試験をした結果では割れは生じなかった。

2.2 割れの評価

試験終了後、試験片に付着している塩化物を水洗で除去し、試験片の脚間隔を 14 mm に狭めて割れを開き、試験片表面の割れ発生状況を倍率 10~60 倍の光学顕微鏡による観察で調べた。Fig. 2 は割れ発生状況の例を示す。図は試験片表面の塩化物やさびを除き、割れを開いた状態である。図の中央部に円い塩化物スポットの跡が見られ、割れはスポットの外まで伸びている。割れの発生状況を定量的に評価するため、塩化物スポット個々について割れ発生の有無、割れの数及び最も大きい割れの長さを調べ、これらの値から下式により割れ発生率 (R_{crack})、割れ数の平均 (N_{mean}) 及び最大割れ長さの平均 (L_{mean}) を求めた。 R_{crack} , N_{mean} は割れの発生頻度を、 L_{mean} は割れ進展の速さを示す指標である。これらの値が大きいほど割れ感受性が高いと評価する。

$$R_{\text{crack}} (\%) = b/a \times 100$$

Fig. 2 An example of cracked specimen surface in as-received SUS 304 contact with synthetic sea water after 2 weeks at 70°C with 30% RH.

$$N_{\text{mean}} = c/b$$

$$L_{\text{mean}}(\text{mm}) = d/b$$

a: 試験した塩化物スポットの数 (=12)

b: 割れが発生した塩化物スポットの数

c: 割れの数の総和

d: 各塩化物スポットにおける最大割れ長さの和

なお、 L_{mean} や N_{mean} の算出に b 値を用いたのは次のような理由による。本報の実験では、例えば MgCl_2 存在下における SUS 304 の 70°C、90% RH (RH: 相対湿度) のデータのように、 R_{crack} が小さいのにかなり大きな割れが生じることがある。このような場合に L_{mean} 式の分母に a 値を用いると、 L_{mean} の値が実際に生じた割れの大きさよりも極端に小さな値に算出されてしまうので、 b 値を用いることにした。 N_{mean} も L_{mean} と同様な算出方法とした。 b 値で算出した方法が、割れ発生の状況が具体的に表現されていると思われる。

3. 実験結果及びその検討

Fig. 3~7 は、割れの湿度依存性を調べた実験結果を示す。 L_{mean} 、 N_{mean} 及び R_{crack} とも湿度によって大きく変化し、塩化物存在下におけるステンレス鋼の大気腐食割れには湿度が大きく影響することが明らかである。そして、 L_{mean} が大きい湿度では N_{mean} や R_{crack} も大きい傾向にあり、割れの発生率が高い条件では成長も速いであろうことがうかがわれる。割れの発生過程と成長過程を包含した値と考えられる L_{mean} で判断すると、各塩化物長過程を包について最も割れやすい湿度 (RH_{max}) が存在し、これより高い湿度領域では高湿度ほど割れにくくなる。 RH_{max} よりかなり低い限界湿度 (RH_{crit}) 以

Fig. 3 Effects of relative humidity and temperature on the atmospheric SCC of stainless steels contact with NaCl solution.

R_{crack} : the ratio of number of chloride spots with cracks to number of tested chloride spots. N_{mean} : mean number of cracks in chloride spots with cracks. L_{mean} : mean length of the largest crack in chloride spots with cracks.

Fig. 4 Effects of relative humidity and temperature on the atmospheric SCC of stainless steels contact with MgCl_2 solution.

See Fig. 3 for R_{crack} , N_{mean} and L_{mean} .

下では割れが生じない。なお、高い湿度で割れにくくなる現象は、NaCl について 60~80% RH で実験された結果⁷⁾でも認められている。

Fig. 8 は、SUS 304 の割れの断面観察結果の例を示す。割れは典型的な貫粒型割れ (TGSCC) である。316L も同様な TGSCC であった。割れ発生部表面の観察によると、割れには常に孔食が伴っているので、割れは孔食を起点としていると判断された。

人工海水による割れの湿度依存性 (Fig. 7) は、海水主成分の NaCl の湿度依存性 (Fig. 3) よりも、副成分 MgCl_2 (Fig. 4) のそれに類似しているため、海水の割れ発生作用 (割れを生じさせる性質の意) は、 MgCl_2 に

Fig. 5 Effects of relative humidity and temperature on the atmospheric SCC of stainless steels contact with CaCl_2 solution.

See Fig. 3 for R crack, N mean and L mean.

Fig. 6 Effects of relative humidity and temperature on the atmospheric SCC of stainless steels contact with ZnCl_2 solution.

See Fig. 3 for R crack, N mean and L mean.

支配されているといえる。大気腐食割れの特徴のひとつであろう。

SUS316L の割れの湿度依存性は 304 と同様であるが、316L の割れ感受性はいずれの塩化物でも 304 より低い。316L は溶接による粒界鋭敏化が起こりにくい材質として着目されているが、本実験結果から、非鋭敏化状態での塩化物大気腐食割れに対する耐食性も 304 より優れているといえる。割れが孔食起点型なので、Mo の添加等によって耐孔食性が高められていることが寄与していると思われる。

金属表面に吸湿性物質が附着すると腐食発生下限湿度が低下するという考え方は従来よりなされている⁸⁾が、割れ発生湿度領域の比較的低い湿度に RH_{max} が現われ

Fig. 7 Effects of relative humidity and temperature on the atmospheric SCC of stainless steels contact with synthetic sea water.

See Fig. 3 for R crack, N mean and L mean.

Fig. 8 Typical TGSCC observed in as-received SUS 304 contact with synthetic sea water after 2 weeks at 70°C with 30% RH.

ること、海水の割れ発生作用が MgCl_2 に支配されること等は新しい知見といえる。

4. 考 察

4.1 割れの湿度依存性

それぞれの塩化物で、 RH_{max} は 50°C と 70°C でほぼ同じ値である。従って、塩化物存在下の大気腐食割れは相対湿度に支配されているといえる。仮に、絶対湿度

に依存するのであれば、例えば、70°C で 30% RH に $RH_{\max}$ のある $MgCl_2$ においては、50°C では 72% RH に $RH_{\max}$ が現われなければならない計算になる。相対湿度に依存するのは、次に述べるように、塩化物の割れ発生作用が塩化物の吸湿性と密接に関係するためと考えられる。

まず、塩化物固有の湿度に $RH_{\max}$ が現われる理由を考える（人工海水の割れ発生作用が $MgCl_2$ 支配である点に関しては後述）。本報で取上げた温度での腐食には液体の水あるいは溶液の存在が不可欠と考えられるので、割れが発生するような湿度では、スポットの塩化物は飽和までの濃度の溶液あるいは飽和溶液と固相（結晶）が共存した状態にあるはずである。そして、塩化物溶液の割れ発生作用は濃度に依存し、その濃度は雰囲気湿度と平衡にあると考えられる。従って、各塩化物について濃度と平衡湿度あるいは水蒸気圧の関係を示すデータがあれば、割れの湿度依存性を理解するのは比較的容易であろうが、この目的にかなうデータや関係式は見あたらない（溶液濃度と蒸気圧の関係式として Raoult's law があるが、これで計算した値は実測値と一致しないことが多い⁹⁾）。しかし、飽和溶液と平衡にある湿度については、固相共存飽和溶液上の密閉空間の湿度として、塩類による湿度調節や湿度定点の観点から、かなり多くの化合物について求められている^{5), 6)} ので、この値（以下では飽和溶液平衡湿度 P_{sat} と呼ぶ）をよりどころにして考察を進める。Fig. 9 は、割れ試験に用いた塩化物の P_{sat} ^{5), 6)} を示す。Fig. 10 は各塩化物の $RH_{\max}$ と P_{sat} の関係を示したもので、 $RH_{\max}$ と P_{sat} はかなり良く一致している。このことと潮解現象の考え方を結びつけると、次のように考えられる。即ち、 P_{sat} に近

Fig. 9 Equilibrium relative humidity (P_{sat})—temperature relationships of saturated chloride solutions.

Fig. 10 Corresponding to P_{sat} of $RH_{\max}$.

い雰囲気では塩化物スポットには飽和溶液あるいはこれに近い高濃度の液膜が形成されるので割れが生じやすく、高湿度雰囲気では液膜の塩化物濃度が低くなるために割れにくくなる。

$RH_{\max}$ より高い湿度では湿度の増加と共に割れ発生作用が弱くなると述べたが、これは腐食作用が消失するという意味ではなく、割れ発生までに長時間かかるという意味である。このことは 50°C と 70°C のデータの比較検討から推察される。70°C における割れの湿度依存曲線は、50°C の曲線を図の上方に移動したものと見ることが可能で、50°C から 70°C への温度の上昇を反応速度の増加とすれば、70°C のデータは 50°C の長時間側のデータと見なせる。従って、高湿度条件においても長時間かければ割れる可能性がある。

本報の実験範囲外の温度での湿度依存性については、Fig. 9 に示した P_{sat} の温度変化曲線から推定できる。NaCl や $ZnCl_2$ 存在下では $RH_{\max}$ が温度でほとんど変化しないが、 $MgCl_2$ では小さな温度変化を示し、 $CaCl_2$ では低い温度領域でやや複雑に変化するであろう。

第3章で述べたように、海水の割れ発生作用は $MgCl_2$ に支配されている。NaCl と $MgCl_2$ の混合系の水に対する溶解度¹⁰⁾や、海水の濃縮過程で析出する固体成分¹¹⁾から推察すると、30% RH では海水中の NaCl は結晶として析出するが、 $MgCl_2$ は溶液として存在し得るために、 $MgCl_2$ 支配になったと考えられる。

4.2 割れ発生下限界湿度

$RH_{\max}$ より低い湿度領域に着目する。割れなくなる湿度 (RH_{crit}) は $RH_{\max}$ よりもかなり低い値である。例えば、 $RH_{\max}$ が 30% RH の $MgCl_2$ では、20% RH 付近以下の湿度で割れなくなる。この実験事実に対して、表面的には、腐食に関与する水の無くなる湿度が 20% RH 付近以下であると説明できる。しかしながら、潮解や風解の基本的考え方によれば、溶液は P_{sat} より

わずかに低い湿度でも乾涸あるいは風解する方向なので、 P_{sat} が 30% RH である MgCl_2 の RH_{crit} は 30% RH より若干低い値でよいはずである。 RH_{crit} が P_{sat} よりもかなり低い湿度である理由を理解するには、他の現象を考える必要があろう。金属表面への固体（塩化物結晶）の付着は毛管凝縮作用を促すので、まずこれが関与するであろうが、毛管作用に係らない物理吸着が寄与する可能性もある。物理吸着は、多分子層吸着が可能で、水分の飽和蒸気圧のところで凝縮と連続的につながる¹²⁾ことを考慮すれば、 P_{sat} より低い湿度領域では物理吸着も関与するという考え方はかなり妥当と思われる。

Fig. 10 に示されているように、 NaCl 以外の塩化物では P_{sat} と RH_{max} はよく一致しているのに対して、 NaCl 存在下では P_{sat} と等しい湿度におけるよりも若干低い湿度の方が割れやすい。この湿度領域では、多量の結晶と毛管作用や物理吸着によって形成される微量の飽和溶液が共存している状態で、液膜の量や厚さ、局所的分布等が割れ発生作用を支配している領域ではないかと思われる。

4.3 塩化物の種類と腐食性

NaCl 存在下では 70°C で SUS 304 のみが割れているのに対して、 MgCl_2 や CaCl_2 では 50°C で 316L も割れているので、割れ発生作用は NaCl よりも MgCl_2 や CaCl_2 の方が強いと判断できる。 RH_{max} における L_{mean} で比較すると、 MgCl_2 よりも CaCl_2 存在下の方が割れやすい傾向にある。このように塩化物の種類によって割れ発生作用に差が生じる理由として、湿度依存性に対する解釈と同様に、液膜の Cl 濃度を考えることができるであろう。

RH_{max} 付近では塩化物の液膜は飽和濃度ないしこれに近い濃度になっていると考えられるので、 NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 ZnCl_2 について 70°C の飽和濃度を調べてみると 17, 29, 38 及び 44 wt% as Cl である。飽和 Cl 濃度の序列と割れ発生作用強さの序列はほぼ一致している。

割れ発生作用の強さは、塩化物液膜の pH や孔食発生作用、腐食に伴う液質の変化、塩化物自身の大気中における安定性等が複雑に作用する総合的結果であろうが、基本的には Cl 濃度が支配する可能性が強い。

4.4 海塩粒子存在下における防食湿度

本報の実験は、試験片表面に多量の塩化物を付着させた状態での定湿度試験なので、降雨のたびに可溶性塩化物が洗い流される屋外大気ばくろ状態に比べれば、かなり苛酷な加速試験であることを否定できない。しかしながら、人工海水のデータは、海塩粒子が付着した状態で長期間使用されるステンレス鋼の大気腐食割れに対する湿度依存性が端的に表われていると思われる。

人工海水による割れは 20% RH 付近以下では発生しないので、これより低い湿度を保てば恒久的に防食されるであろう。そして、塩化物存在下の大気腐食割れが付着塩化物の吸湿性いわば化学凝縮に基づく現象である点に着目すれば、防食湿度は塩化物付着表面における相対湿度で達成されるべきと考えられる。

なお、実験結果に記したように、割れには常に孔食が伴っている。割れの観察で得た経験によると、割れに伴っている孔食の大きさ（表面観察による大きさ）は、高湿度条件でよりも、比較的低い湿度（液膜の塩化物濃度が飽和濃度に近い）の方が小さい傾向が見られた。割れに移行する孔食限界大きさあるいは孔食の発生や成長に対する湿度依存性など今後解明して行く必要がある。本報では、孔食と割れを区別することなく、大気腐食割れに対する湿度の影響に関した基本的データの把握とその化学的解釈に重点を置いた。

5. 結 論

海塩粒子等の塩化物存在下におけるステンレス鋼の大気腐食割れに対する湿度の影響を、実験的に調べた結果、次のことが明らかになった。

(1) 塩化物存在下の大気腐食割れには、湿度が大きな影響を及ぼす。そして、塩化物の種類により、それぞれ固有の湿度で最も割れやすく (RH_{max})、これより高湿度では割れにくくなる。この現象は塩化物の吸湿性に基づく液膜の塩化物濃度の差により生じるもので、 RH_{max} 付近では飽和溶液あるいは飽和溶液と結晶の混合液膜が形成され、高湿度では濃度の低い液膜が形成され则认为られる。

(2) 割れが発生しなくなる湿度 (RH_{crit}) は、 RH_{max} よりもかなり低い値である。

(3) RH_{max} 付近における割れ発生作用は、塩化物の種類で異なる。 RH_{max} 付近で形成される液膜の塩化物濃度が、塩化物の種類により異なることが基本的な因子と考えられる。

(4) 海水の割れ発生作用は MgCl_2 に支配され、 RH_{max} は 30% RH 付近である。海水存在下の防食湿度は 20% RH 付近以下である。

終りに、本研究に関して種々のご討論やご指導を頂いた(株)日立製作所日立工場 伊藤久雄専門副技師長に深く感謝致します。
(Received April 16, 1986)

文 献

- 1) 大久保勝夫: 防食技術, **30**, 705 (1981).
- 2) 中村寿和, 山本勝美, 賀川直彦: 防食技術, **34**, 346 (1985).
- 3) M. Takemoto, T. Shonohara, M. Shirai &

- T. Shinogaya: *Materials Performance*, **24**, 26 (June 1985)
- 4) 庄司三郎, 大中紀之, 菊池英二, 湊 昭, 丹野和夫: 防食技術, **29**, 323 (1980).
 - 5) 高分子学会編: 材料と水分ハンドブック, p. 240, 共立出版 (昭 43).
 - 6) L. Greenspan: *J. Res. N.B.S.*, **81A**, 89 (1977).
 - 7) M. Yajima, M. Arie: *Materials Performance*, **19**, 17 (Dec. 1980).
 - 8) N. D. Tomashov: *Theory of Corrosion and Protection of Metals*, p. 367, Macmillan Co. (1966).
 - 9) 佐藤 靖: 防錆防食塗装技術, p. 72, 工学図書 (昭 56).
 - 10) 日本化学会編: 化学便覧, 基礎編 II, p. 798, 丸善 (昭 55).
 - 11) 永井彰一郎: 海水化学, p. 81, 日刊工業新聞社 (昭 38),
 - 12) D. J. Shaw (北原, 青木訳): コロイドと界面の化学, p. 99, 広川書店 (昭 42).