低濃度 NaCl 水溶液中における高純度 18Cr-14 Ni 鋼の 応力腐食割れに及ぼす合金元素の影響*

梁 成 浩**, 篠 原 正***, 辻 川 茂 男***

** 大連理工大学化学系

*** 東京大学工学部金属材料学科

Effects of Alloying Elements on Stress Corrosion Cracking of High Purity 18 Cr-14 Ni Steels in NaCl Solutions*

Chenghao Liang**, Tadashi Shinohara*** and Shigeo Tsujikawa***

** Faculty of Chemistry, Dalian University of Tecnology

*** Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo

Effects of P, Si, Mn and Cu on stress corrosion cracking (SCC) were studied with high purity 18Cr-14Ni steels with systematic variations in those alloying elements in 3×10^{-2} , 3×10^{-1} and 3% NaCl solutions at 80°C. SCC tests were conducted using spot-welded specimens which had both metal/metal-crevice and residual stress to provide severe conditions for initiation of SCC cracks. Specimens were immersed in NaCl solutions for 72 h at electrode potentials more noble than their E_R values so that initiation of cracks from dissolving wall inside crevice could be examined. Decreasing P content gives a significant effect on improving cracking tendency. Steels with 1 or 2% Cu combined with 20 ppm P have no potential range for SCC in all the NaCl solutions tested. Increasing contents of Si exerted rather detrimental effect on SCC for the steels with P content as low as 20 ppm, which is contrasted with the beneficial effect of Si as reported for the 18Cr-10Ni steels with P contents higher than 100 ppm in $MgCl_2$ solution boiling at 154°C.

Key words: austenitic stainless steel, NaCl solution, crevice corrosion, repassivation potential, stress corrosion cracking, spot-welded specimen, effect of alloying elements

1. 緒 言

塩化物を含む中性水環境でオーステナイト系ステンレス鋼に起こる応力腐食割れ (SCC) は、すきま腐食を起点として発生しやすい。すきま腐食を防止すればこの割れも防止しうる。この方向での対策として、a) 高合金化によるすきま腐食臨界電位の貴化、b) すきま腐食臨界電位より卑な電位に保持するカソード防食、がある。SUS 304 級の合金組成では a) は期待しにくく、b) は有効であるが、このカソード防食は没水部を対象とするので、

気相部あるいは外面にある部材へは適用できないという制限がある。さて、すきま腐食自体の侵食速度が許容できるほど低ければ、すきま腐食は起こっても割れの発生を防止できれば早期破損は回避できることになる。そこで、すきま腐食が起こることは避けえないとした上で、その場合にも割れ発生は防止したいとする要求が提起される。

本報では、スポット溶接試片¹⁾を用いて、すきま腐食を起こしている局部アノードからの割れ発生に対する、P, Si, Mn あるいは Cu の効果を調べた。

2. 実験方法

試験片は厚さ 6 mm の熱延板を 1.5 mm 厚さの薄板に冷延した後、1100°C×30 min, WQ の溶体化処理を施

* 第 35 回腐食防食討論会 (盛岡, 1988) にて発表

** 中国大連市西岗区歆勝街 1 号 (1 Huansheng Street, Xigang Ward, Dalian, China)

*** 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1 (7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan)

Table 1 Chemical compositions (wt%) of modified 304 steels with mechanical properties.

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Al	N	O	0.2%P.S. (kgf/mm ²)	T.S. (kgf/mm ²)	El (%)
4M-1	0.019	<0.10	<0.10	0.002	0.0018	13.77	17.05	<0.05	<0.01	0.003	0.0015	0.0080	24.7	53.1	50.0
4M-2	0.020	<0.10	<0.10	0.008	0.0019	13.87	17.32	<0.05	<0.01	0.005	0.0018	0.0068	25.8	53.3	48.1
4M-3	0.018	<0.10	<0.10	0.030	0.0097	14.29	18.00	<0.05	<0.01	0.003	0.0050	0.0044	25.8	52.8	47.2
4M-4	0.020	<0.10	<0.10	0.108	0.0096	14.26	17.81	<0.05	<0.01	0.002	0.0064	0.0071	25.0	50.0	46.5
4M-5	0.022	0.52	<0.10	<0.002	0.0093	14.14	17.90	<0.05	<0.01	0.002	0.0052	0.0057	26.1	53.7	50.0
4M-6	0.023	1.01	<0.10	<0.002	0.0093	14.02	17.54	<0.05	<0.01	0.003	0.0049	0.0042	27.1	55.7	48.5
4M-7	0.017	2.03	<0.10	<0.002	0.0069	14.15	17.85	<0.05	<0.01	0.006	0.0029	0.0038	26.7	56.7	54.4
4M-8	0.019	3.05	<0.10	<0.002	0.0070	14.20	18.01	<0.05	<0.01	0.006	0.0038	0.0031	27.7	61.3	55.3
4M-9	0.019	<0.10	<0.10	<0.002	0.0095	14.10	17.72	<0.05	<0.01	0.006	0.0051	0.0061	25.0	51.8	48.5
4M-10	0.022	<0.10	1.07	<0.002	0.0099	14.13	17.69	<0.05	<0.01	0.005	0.0046	0.0058	26.1	53.7	48.2
4M-11	0.019	<0.10	4.93	<0.002	0.0102	14.10	17.68	<0.05	<0.01	0.003	0.0050	0.0029	25.2	51.5	48.5
4M-12	0.019	<0.10	9.57	<0.002	0.0111	14.06	17.50	<0.05	<0.01	0.003	0.0058	0.0060	24.1	50.7	50.3
4M-13	0.019	<0.10	0.13	<0.002	0.0091	14.15	18.14	0.98	<0.01	0.004	0.0050	0.0020	27.0	53.4	42.4
4M-14	0.020	<0.10	0.12	<0.002	0.0089	14.06	17.97	2.03	<0.01	0.005	0.0046	0.0032	25.9	52.4	40.4

し、試験に供試した。供試材の化学組成と機械的性質を Table 1 に示す。4M-1 と 4M-9 は 0.02% C を含む 18% Cr-14% Ni 鋼で、Si と Mn とのいずれも 0.1% 以下、S を 0.01% 以下と高純度化した。両者は S, N 量などを若干異にするが、割れ試験のすべての条件で SCC 生起の有無において同一結果を示した。したがって両者を区別せず基本鋼とよぶことにする。この基本鋼に特定の元素を単独添加してその影響を調べるのであるから、割れ感受性を増す微量元素を有害でない範囲内に抑えておく必要がある。154°C 沸騰 MgCl₂ 水溶液中の 18 Cr-(10~15) Ni 鋼の割れ挙動を検討した小若ら²⁾の報告によれば、P は N と相まって割れ感受性を上げる。すなわち 0.08% までの N 量によらない P の無害範囲は、18 Cr-15 Ni 鋼では 130 ppm 以下、18 Cr-10 Ni 鋼では 30 ppm 以下であり、また P 量が 100 ppm の場合の 18 Cr-10 Ni 鋼の N の無害範囲は 0.01% 以下である。Mo は 0.01% でも下限界応力を著しく低下させると報告³⁾されている。こうして、基本鋼の微量元素量は P: 20 ppm, N<0.006%, Mo<0.01% とした。この基本鋼組成に、P, Si, Mn または Cu をそれぞれ単独添加して計 14 種類の供試材とした。

溶体化処理ままの鋼板は酸化物層や、熱処理時に導入されたうねり等をもつ。これらを除くため、40 mm ×20 mm および 20 mm ×10 mm の大小 2 枚の板に切り出したのち、板厚が 1 mm になるまで湿式研磨した。仕上粗さはすきま面が #800、非すきま面が #400 である。大小の板 1 枚ずつをそれぞれのすきま面を重ね合わせて、2 点のスポット溶接を施し、Fig. 1 に示すような試片とした。溶接条件は電極直径 4.5 mm、電流 4.5~5.0 kA、加圧力 300~350 kg、10 サイクル通電である。溶接後試

Fig. 1 Spot-welded specimen for SCC test.

片をアセトン中、次いで脱イオン水中で超音波洗浄し、試験液中に浸漬した。

試験液は 80°C の 3×10⁻², 3×10⁻¹ または 3% NaCl 水溶液で、pH 調整はとくに行わず、また大気に開放されている。割れ試験中試片を室温の飽和甘汞電極 (SCE) に照合して定電位に保持した。本報の目的はすでにすきま腐食を起こしている箇所からの割れ発生を調べることにあるから、設定電位としてすきま腐食再不動態化電位 E_R より 20, 50, 100, 150 または 200 mV 貴な電位を選んだ。

試験終了後、ナゲットをそれよりやや小さい直径のドリルでくり抜き、大小 2 枚の板片に分離した後、各々のすきま面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、割れの有無を調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 スポット溶接試片のすきま腐食再不動態化電位

SCC 試験片とするスポット溶接試片のスポット溶接部にすきま腐食を発生させ、その再不動態化電位 E_R を

Fig. 2 A relationship between E_R of spot-welded specimen and E_R of metal/metal-crevice in 3% NaCl solution at 80°C.

Fig. 3 Variation with time of crack depth.

前報⁴⁾の 2.2 の方法により 3% NaCl 液中で全鋼種について測定した結果を、前報で報告した金属/金属一すきまのそれと比較して Fig. 2 に示した。

図中添字は鋼種記号 4M-X の X を示している。スポット溶接試片の E_R と金属/金属一すきまの E_R との差は 20 mV 以内であり、これは 3×10^{-2} , 3×10^{-1} % NaCl 液中でも同傾向であった。この結果に基づいて、以後の定電位割れ試験での設定電位の基準として金属/金属一すきまの E_R を採用することにした。

Fig. 4 Comparison of the occurrence of SCC observed in the cross section of spot-welded specimens of 4M-3 stainless steel, which were exposed for 48 h (a), 72 h (b) and 96 h (c) at $E_R + 20$ mV in 3×10^{-1} % NaCl solution at 80°C.

Fig. 5 Typical example of cracks initiated from the crevice corrosion for the 4M-3 steel on spot-welded specimens at $E_R + 20$ mV in 3×10^{-1} % NaCl solution at 80°C.

4M-3 (0.03% P) 鋼の割れ試片を 0.3% NaCl 液中で $E_R (= -220 \text{ mV}) + 20 \text{ mV}$ の定電位に最長 96 h までの各種時間保持した。SEM にて割れの発生位置を確認した後樹脂中に埋め込み、割れに垂直な断面を切り出し、光顕にて観察し割れ深さを測定した。

割れ深さの経時変化を Fig. 3 に、断面写真を Fig. 4 に示す。Fig. 4 では割れを矢印で示した。両図にみられるように、割れは保持時間と共に深くなる。しかし、96 h になると割れの口部分が溶解して幅広くなり Fig. 4 (c), SEM によるすきま面上での観察では、割れと判定しにくくなる。したがって、以後の割れ試験では試験時間を 72 h にとどめることにした。72 h 後に生じた SCC き裂の一例を Fig. 5 に示した。割れはすきま腐食部を起点として発生し、スポット溶接ナゲットの円周方向に伸びるものが多く観察される。割れのこの方向は、スポット溶

Fig. 6 Potential range for SCC against P content in $3 \times 10^{-2}\%$ (a), $3 \times 10^{-1}\%$ (b), and 3% (c) NaCl solutions.

接部近傍で半径方向に生じるとされる、引張残留応力⁴⁾の垂直方向に一致している。

Fig. 7 Potential range for SCC against Si content in $3 \times 10^{-2}\%$ (a), $3 \times 10^{-1}\%$ (b) and 3% (c) NaCl solutions.

3.2 割れ発生におよぼす P 量の影響

基本鋼 (4M-1) およびこれに P を添加した鋼 (4M-2, 3, 4) 試片を 3×10^{-2} , 3×10^{-1} および 3% NaCl 液中において E_R より貴な種々の電位に 72 h 保持した後の割れ発生の有 (×), 無 (○) を Fig. 6 にまとめた。P 量 20 ppm の基本鋼では 3% NaCl 液中 (c) でのみ割れ、 3×10^{-2} (a), 3×10^{-1} (b)% NaCl 液中では割れない。P 量 60 ppm の鋼は、 3×10^{-2} % NaCl 液中では割れないが、 3×10^{-1} % 以上の NaCl 液中では割れる。P 量がさらに高い 300 あるいは 1000 ppm の鋼は、いずれの NaCl 液中でも広い割れ電位域をもつ。このように P 量

Fig. 8 Potential range for SCC against Mn content in $3 \times 10^{-2}\%$ (a), $3 \times 10^{-1}\%$ (b) and 3% (c) NaCl solutions.

の低減は割れ電位域を狭く、あるいはなくすなど割れ感受性を低くする効果があることがわかる。Fig. 6 (a) に示した、P 量が約 150 ppm をこえると割れ感受性が著しく増大するという挙動は、 154°C 沸騰 MgCl_2 液中の 18Cr-13.5/15 Ni-0.5 Si- <0.01 N 鋼のそれ²⁾と類似である。

本報と同じスポット溶接試片を用いた割れ試験において、50 ppm Cl^- 水溶液中の自然浸漬条件下に 19Cr-9 Ni-0 Cu 鋼が割れない上限 P 量は 80°C で約 30 ppm と認められる⁹⁾。この限界 P 量は Fig. 6 (b) に示す $3 \times$

Fig. 9 Potential range for SCC against Cu content in $3 \times 10^{-2}\%$ (a), $3 \times 10^{-1}\%$ (b) and 3% (c) NaCl solutions.

$10^{-1}\%$ NaCl 液中のそれに近く、また 154°C 沸騰 MgCl_2 液中で 18Cr-10 Ni-0.5 Si 鋼が N 量によらず割れないための上限 P 量²⁾にも等しい。

3.3 割れ発生におよぼす Si および Mn の影響

Si 量が 0.1% 以下である基本鋼およびこれに Si を添加した鋼 (4M-5, 6, 7, 8) の割れ試験結果を Fig. 7 に示す。Si 量 0.5% の 4M-5 鋼は $3 \times 10^{-2}\%$ NaCl 液中では割れないが、 3×10^{-1} および 3% NaCl 液中では割れる。さらに Si 量を 1, 2 あるいは 3% 含む鋼は $3 \times 10^{-2}\%$ NaCl 液中でも割れる。ただしいずれの液中でも割れ電位域が E_R の直上だけにみられ、P 添加の場合

Fig. 10 SCC and no SCC ranges determined with spot-welded specimens at a potential of $E_R + 20\text{mV}$ in terms of NaCl concentration of solutions and alloying content of P (a), Si (b), Mn (c) and Cu (d).

(Fig. 6) のように広い電位域にまたがる傾向は認められない。

本報の Fig. 7 の結果は Si 量の増大は割れ感受性を高めるというものであり、 154°C 沸騰 MgCl_2 液において、2% 以上の Si は 18Cr-12.5Ni 鋼の割れ回避に有効⁸⁾ という結果と異なる。しかし後者の調査に用いられた鋼の P 量は 120~200 ppm と本報の 20 ppm に比較して著しく高い。Si の影響は P 量レベルにより異なるのであろう。

Mn 量が 0.1% 以下である基本鋼およびこれに Mn を添加した鋼 (4M-10, 11, 12) についての試験結果を Fig. 8 に示す。Mn 量 1% の 4M-10 鋼は 3×10^{-2} および 3×10^{-1} % NaCl 液中では割れず、3% NaCl 液中では割れる。Mn を 5 あるいは 10% 含む鋼ではいずれの NaCl 液中においても割れる。これらの割れ電位域が広がらず E_R 直上の狭い範囲に限られるのも Si 添加鋼の場合と同じである。Fig. 8 (a) および Fig. 8 (b) にお

いて Mn 量が 1% をこえると割れるようになるという挙動は、 154°C 沸騰 MgCl_2 液において 18Cr-10Ni-(60~80) ppm P 鋼で約 2% 以上の Mn 量が割れを促進する挙動⁹⁾ に対応している。

3.4 割れ発生におよぼす Cu の影響

Cu 量が 0.05% 以下である基本鋼およびこれに Cu を添加した鋼 (4M-13, 14) の割れ試験結果を Fig. 9 に示す。1 あるいは 2% の Cu を含む鋼はいずれの NaCl 液中においても割れない。

154°C 沸騰 MgCl_2 液中の 18Cr-10Ni-(60~80) ppm P 鋼は Cu を添加しない場合にも割れるが、0.5% 以上の添加によりさらに早く割れるようになる⁹⁾。この結果は、割れ回避に有害という意味では Fig. 9 とは逆である。本報の結果は同じスポット溶接試片を用いた 50 ppm Cl^- 液中試験の結果⁹⁾ に一致する。すなわち 19Cr-9Ni 鋼は Cu を 0→1→2% と添加するにつれ、より高い温度まで割れなくなり、この傾向は低 P 鋼ほど大き

い。

Fig. 6, 7, 8 および 9 に示した割れ電位に関して以下の特徴がある。割れ電位域は必ず E_R の直上を含んで、ここから貴側にある範囲まで存在し、これより貴な電位域ではすきま腐食のみで割れは発生しない。すなわち、SCC を起こす鋼では必ず $E_R + 20$ mV で割れており、この電位で割れない場合には割れを起こす電位は存在しない。このような意味をもつ $E_R + 20$ mV での SCC の有無を、液の NaCl 濃度と合金元素量との関係において Fig. 10 にまとめた。

Fig. 10 (a)~(d) において、20 ppm P (a), <0.1% Si (b), <0.1% Mn (c) および <0.05% Cu (d) にプロットしたものはいずれも基本鋼の結果である。基本鋼は 3% NaCl 液中では割れたが、 3×10^{-2} 及び 3×10^{-1} % NaCl 液中では割れなかった。これに P, Si 及び Mn を添加すると割れ発生下限界 NaCl 濃度は低下し、P は 0.03% 以上、Si は 1% 以上及び Mn は 5% 以上添加すると 3×10^{-2} % NaCl 液中でも割れた。これに対して、Cu を 1 または 2% 添加した鋼ではいずれの NaCl 濃度においても割れず、耐 SCC 性の改善に効果があることがわかる。

4. 結 論

80°C の 3×10^{-2} , 3×10^{-1} および 3% NaCl 水溶液中における高純度 18Cr-14Ni 鋼の応力腐食割れにおよぼす P, Si, Mn および Cu の単独添加の影響について調べた。すでにすきま腐食を起こしている局部アノードからの割れ発生挙動を検討するため、残留応力と幾何学的すきま構造の両者を備えたスポット溶接試片を用い、すきま再不動電位より貴な電位に保持して割れ試験を

行った。結果は以下のようにまとめられる。

- 1) P 量の低減は耐 SCC 性の改善に有効である。P 量 20 ppm の基本鋼は 3% NaCl 液中では割れるが、 3×10^{-1} および 3×10^{-2} % NaCl 液中では割れない。
- 2) 基本鋼に Si あるいは Mn を単独添加しても耐 SCC 性は改善されない。Si を 1% 以上あるいは Mn を 5% 以上添加した場合、いずれの NaCl 液中においても割れる。
- 3) Cu の添加は基本鋼の耐 SCC 性を改善する。1 あるいは 2% Cu の添加によって、いずれの NaCl 水溶液中においても割れなくなる。

この研究は、耐塩化物応力腐食割れ 304 鋼を検討する研究の一環として、NiDI (Nickel Development Institute, 本部 Toronto, 中澤元一東京事務所長) の援助の下になされた。高純度 18Cr-14Ni 鋼試料の溶製およびスポット溶接については、新日鉄第二技術研究所ステンレス・チタン研究センター安保秀雄所長のお世話になった。

(Received March 31, 1989)

文 献

- 1) 増尾 誠, 小野 寛, 大橋延夫: 防食技術, **26**, 573 (1977).
- 2) 小若正倫, 富士川尚男: 日本金属学会誌, **34**, 1047 (1970).
- 3) 小若正倫, 富士川尚男: 同上, **34**, 1054 (1970).
- 4) 梁 成浩, 篠原 正, 辻川茂男: 防食技術, **37**, 679 (1988).
- 5) 米谷 茂: 「残留応力の発生と対策」, p. 231, 養賢堂, (1983).
- 6) 足立俊郎, 藤井 敦, 吉井紹泰: 鉄と鋼, **73**, S1390 (1987).