室温におけるステンレス鋼の大気腐食割れに及ぼす湿度
および塩化物の種類の影響*

庄 司 三 郎**, 大 中 紀 之***

** 株式会社日立製作所日立研究所(現在: 日立ニュークリアエンジニアリング
株式会社研究開発部)

*** 株式会社日立製作所日立研究所

Effects of Relative Humidity and Kinds of Chlorides on Atmospheric Stress
Corrosion Cracking of Stainless Steels at Room Temperature*

Saburō Shōji** and Noriyuki Ohnaka***

** Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., (Present address: Research and
Development Department, Hitachi Nuclear Engineering Co., Ltd.)

*** Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.

In order to evaluate the effects of relative humidity (RH) at room temperature and kinds of chlorides on atmospheric stress corrosion cracking (SCC) of SUS 304 and 316 L stainless steels in contact with chlorides, SCC tests were carried out in RH controlled environments by using U-bend specimens deposit of 0.5N chloride solutions (NaCl, MgCl₂, CaCl₂, ZnCl₂, LiCl) or synthetic sea water. The maximum SCC susceptibility of steels was observed at the inherent relative humidity (RH_{max}) for each chloride. The SCC susceptibility in contact with synthetic sea water was governed by MgCl₂ which is a minor solute component of sea water. Even with a long time test period of 24 months, atmospheric SCC was observed in a very limited RH range around RH_{max} . From measurements of the maximum crack length (L_{mean}) at RH_{max} of the different chloride solutions, it was concluded that a higher saturated concentration of chloride gave a higher SCC susceptibility. However, the acidic chloride, ZnCl₂, gave a smaller L_{mean} than that overall tendency obtained without ZnCl₂.

Key word: atmospheric corrosion, SCC, stainless steel, room temperature, chloride, relative humidity.

1. 緒 言

ステンレス鋼の大気中での応力腐食割れ (SCC) が化学プラントの塔槽等で生じ, 外面応力腐食割れ (ESCC) と呼ばれて, 割れ事例の解析や現象の解明が進められている。ESCC 現象の解明に関しては, 保温材下の塩化物

* 第 33 回腐食防食討論会 (那覇市 1986) にて発表

** 〒319-12 茨城県日立市久慈町 4026 (現: 〒317 茨城県日立市幸町 3-1-1) (4026, Kuji-cho, Hitachi, Ibaraki, 319-12 Japan) (Present: 3-1-1, Saiwai-cho, Hitachi, Ibaraki, 317 Japan)

*** 〒319-12 茨城県日立市久慈町 4026 (4026, Kuji-cho, Hitachi, Ibaraki, 319-12 Japan)

濃縮¹⁾, 露出金属面の大気暴露試験やその模擬加速試験²⁾, SCC に対する有害イオン種³⁾ 等が検討されている。本研究は, 大気腐食の基本的環境因子である湿度を取り上げ, 露出金属面に塩化物が付着している状態でのステンレス鋼の大気腐食割れに対する影響を明らかにすることを目的としている。塩化物として人工海水, 海水主成分の NaCl, 副成分の MgCl₂ のほかに, CaCl₂ や ZnCl₂ も取り上げ, これらを SUS 304 および 316L の U ベンド試験片に付着させて実験室的 SCC 試験を行った。海水に含まれている Ca は海水の濃縮過程の初期に CaCO₃ や CaSO₄ として析出し⁴⁾, また Zn は含有量が 0.05 mg/l 程度の微量⁴⁾ である。従って, CaCl₂ や ZnCl₂

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

は海塩粒子による ESCC の現象解明や防止法の検討のためには重要でない。これらの塩化物は、塩化物存在下大気 SCC における湿度依存性の機構解明のために実験に加えた。

前報⁹⁾では、試験温度が 50°C と 70°C の検討結果を報告し、塩化物存在下の大気 SCC には金属表面に形成される液膜の塩化物濃度が支配的に作用すること、海水の割れ発生作用は MgCl_2 に支配されること等を述べた。しかし、前報は常温よりも温度を高めた条件での検討結果なので、特異な現象が現れていることが懸念された。そこで、室温で長時間の大気 SCC 試験を行って室温での湿度依存性を確認すると共に、割れの進展速度に対する湿度の影響や塩化物の種類による腐食性の差異を定量的に評価した⁹⁾。

2. 実験方法

実験は、SCC 試験における湿度の調節以外は前報⁹⁾と同じ方法で行った。すなわち、供試材には厚さ 2 mm の SUS 304 および 316 L の市販受入れ材そのままを用い、長さ 75 mm、幅 15 mm の平板に機械加工後、8 R で曲げて U ベンド試験片にした。その U ベンド試験片 R 部の外表面 6 箇所に、0.5 規定濃度の塩化物溶液や人工海水の 5 μl を滴下付着させた。これを室内で自然乾燥すると直径約 3 mm の液膜がスポット状に再現性良く形成されるので、この状態で SCC 試験を開始した。供試材の化学組成 (Table 1) や人工海水の組成、塩化物の種類、付着量は前報と同じで、塩化物の見かけの付着量は約 13 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ as Cl である。試験片は各試験条件で 2 個ずつ用いたので、塩化物スポットは各条件 12 個である。

SCC 試験は室温で 24 month (6.22×10^7 s) まで行い、試験雰囲気中の湿度は各種の塩類の飽和溶液^{7,8)}で調節した。容量 2 l の容器に固相 (結晶) を共存させた調湿塩飽和溶液 200 g と試験片を入れ密閉する。密閉空間の湿度は調湿塩の種類によって固有の値に保たれる。Table 2 は SCC 試験に用いた調湿塩の種類と 25°C における湿度^{7,8)}を示す。試験期間中の室温は、最高 31°C、最低 6°C (両者共に瞬時値) で、全期間の平均温度 (日較差の中間値を日平均温度として求める便宜的手法による) は 23°C (296°K) である。室温の変動によって SCC 試験容器内の湿度は多少変動するので、以下では試験湿度

Table 2 Relative humidity of saturated solutions of selected reagents for humidity control at 25°C^{7,8)}.

Reagent	RH(%)	Reagent	RH(%)
Na_2CO_3	90	CH_3COOK	22
NaCl	75	LiCl	11
NH_4NO_3	62	LiBr	6
K_2CO_3	43	CsF	3
MgCl_2	33		

RH: Relative humidity

は概略値で表す。

SCC 試験終了後の試験片は、水洗で可溶性物質を除き、試験片の脚間隔を狭めて割れを開き、塩化物スポットすべてについて割れの有無や数、最大割れ長さを倍率 10~60 倍の光学顕微鏡による観察で調べた。そして、前報⁹⁾と同じ算出方法で、割れの発生頻度や成長速さを示す指標である割れ発生率 (R_{crack} , %), 割れ数の平均 (N_{mean}) および最大割れ長さの平均 (L_{mean} , mm) を求めた。これらの値が大きいくほど割れ感受性が高いと評価する。

3. 実験結果

Fig. 1 は各塩化物存在下で 24 month まで SCC 試験して、割れ発生の有無を調べた結果を示す。図中の破線は SUS 304 に割れが発生した湿度・時間領域を示す。左側の図は海水とその主・副成分のデータである。NaCl 存在下では 40% RH (RH: 相対湿度) で SUS 304 に微小な孔食が生じたが、割れは生じなかった。人工海水存在下では MgCl_2 と同じ 30% RH で最も早く割れが発生した。

割れの形態は、材質や塩化物の種類にかかわらずなく、前報⁹⁾に示したような典型的な貫粒型応力腐食割れ (TG SCC) であった。

Fig. 2~4 は、 R_{crack} (割れ発生率), N_{mean} (割れ数の平均), L_{mean} (最大割れ長さの平均) の測定結果の例を示す。概して、 R_{crack} は比較的短時間で 100% に達することが多く、 N_{mean} や L_{mean} の時間による増加は小さい。

L_{mean} の経時変化から割れ進展と湿度の関係を検討する。Fig. 2~4 に示されているように、割れの進展は割れ発生初期では比較的速いが、6 month 以後は緩やかになり、ほぼ直線的に進展する。Table 3 は、 L_{mean} が直線的

Fig. 1 Effects of relative humidity on the atmospheric SCC of stainless steels contact with several chloride solutions at room temperature.

Fig. 2 Changes of R_{crack} , N_{mean} and L_{mean} with test period in atmospheric SCC test for stainless steels contact with MgCl₂ solution at room temperature with 30% RH.

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. 3 Changes of R_{crack} , N_{mean} and L_{mean} with test period in atmospheric SCC test for stainless steels contact with CaCl₂ solution at room temperature with 20% RH.
See Fig. 2 for R_{crack} , N_{mean} and L_{mean} .

Fig. 4 Changes of R_{crack} , N_{mean} and L_{mean} with test period in atmospheric SCC test for stainless steels contact with synthetic sea water at room temperature with 30% RH.
See Fig. 2 for R_{crack} , N_{mean} and L_{mean} .

Table 3 Steady-state propagation rates of crack during atmospheric SCC tests of stainless steels contact with chloride solution at room temperature.

Chloride	RH (%)	Propagation rate (mm/year)	
		SUS304	SUS316L
MgCl ₂	30	0.4	0.3
	40	0.3	N.D.*
CaCl ₂	20	1.0	0.3
	30	1.0	0.4
	40	0.5	0.2
ZnCl ₂	5	0.5	<0.1
	10	1.4	0.3
Synthetic sea water	30	0.5	0.2
	40	0.2	0

* Not determined

に進展した期間の進展速度を求めた結果を示す。割れの定常的進展速度は、MgCl₂ および人工海水存在下では 30% RH で大きく、CaCl₂ では 20~30% RH で大きい。また、ZnCl₂ 存在下での進展速度は 5% RH よりも 10% RH の方が大きい。ZnCl₂ 存在下では 20% RH でも割れているが、 R_{crack} は約 10% と小さかった。なお、割れの定常的進展速度と発生時間の関係を見る⁶⁾ と、割れ発生が早い条件では進展も速い傾向にあった。

4. 考 察

4.1 塩化物の種類と腐食性

Fig. 1 および Table 3 から、各塩化物について最も割れやすい湿度 (RH_{max}) が把握できる。その値は、飽和溶液の平衡湿度^{7),8)} (P_{sat}) とかなり良く一致する。Table 4 は P_{sat} と RH_{max} の値を、温度加速 SCC 実験データ⁵⁾ も含めてまとめたものである。Table 4 には、ZnCl₂ と比較検討 (後述) するために行った LiCl の結果も合わせて示した。CaCl₂ 存在下の室温での RH_{max} は、25°C の

Table 4 P_{sat} and RH_{max} of chloride solutions used for atmospheric SCC tests.

Chloride	25°C		50°C		70°C	
	Psat	RHmax	Psat	RHmax	Psat	RHmax
NaCl	75	no SCC	75	no SCC	75	60
MgCl ₂	33	30	30	30	28	30
CaCl ₂	31	20	17	20	18	20
ZnCl ₂	10	10	10	10	undefined	10
LiCl	11	no tested	11	10	11	10

Psat: Equilibrium humidity of saturated solution (%RH)^{7,8)}

RHmax: Humidity of maximum SCC susceptibility (%RH)

RT: Room temperature

P_{sat} と若干の差が生じた。これは、CaCl₂ の P_{sat} が 20~45°C の間で複雑に変化すること^{7),8),5)}、並びに SCC 試験の温度に変動があったことによると思われる。

これまでに示した SCC データによると、割れ発生作用 (SCC を生じさせる性質の意。発生と成長を区別しない。) の強さは塩化物の種類で大きな差異が見られる。これは、化学凝縮作用で形成される液膜の Cl 濃度の違いが起因になっていると思われるので、以下に考察する。

塩化物の種類による割れ発生作用強さの差異を定量的に評価するため、各塩化物の飽和濃度と RH_{max} での割れ発生作用強さの関係を求めた。飽和濃度を指標としたのは、 RH_{max} では飽和溶液あるいはこれに近い濃度の液膜が形成されていると考えられるからである。ここで、飽和濃度による評価の妥当性を吟味し、更に割れ発生下限界湿度について触れる。NaCl 以外の MgCl₂ 等の存在下では、 RH_{max} は P_{sat} と良く一致しているので、飽和濃度で評価して問題ない。NaCl 存在下での割れ発生湿度領域は、 P_{sat} (75% RH) より低い湿度 45~60% RH である (前報⁹⁾ Fig. 3 参照)。この湿度領域は、イオンの表面拡散が可能な 1 分子層程度以上の NaCl 結晶表面吸着水¹²⁾や、結晶の析出に伴う毛細管凝縮が支配的な領域と推察される。従って、NaCl については溶液濃度による評価では不十分で、吸着水や毛細管凝縮についての説明が必要とされるが、ここでは便宜的に、溶液としての最高濃度すなわち飽和濃度で考察を進める。なお、NaCl 以外の MgCl₂ 等の存在下における割れ発生下限界湿度が P_{sat} よりかなり低い湿度である事実に対しても、上述のような吸着水が寄与していると考えられる。

割れ発生作用強さの指標には、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} を用いた。Fig. 5 は、SCC 試験した塩化物の飽和濃度と RH_{max} での L_{mean} の関係を示す。白抜き印およびこれを結んだ線は、これまでに試験した塩化物について示したものである。概して濃度が高ければ割れやすい傾向にあることが明白であるが、濃度が最も高い ZnCl₂ は、これより濃度の低い CaCl₂ よりもむしろ割れにくい結果となっている。こ

Fig. 5 Dependence of L_{mean} at RH_{max} on saturated concentration of chloride.

Fig. 6 Effects of relative humidity on the atmospheric SCC of SUS 304 contact with LiCl and $ZnCl_2$ at high temperature.

See Fig. 2 for R_{crack} , N_{mean} and L_{mean} .

のような不規則なデータが現れたのには、 $ZnCl_2$ が酸性塩化物であることがかかわっていると予想されるので、 P_{sat} が $ZnCl_2$ とほとんど同じ中性塩化物の LiCl (P_{sat} は 0~80°C で 11% RH)^{7),8)} について 50°C と 70°C で 2 週間の SCC 試験を行った。Fig. 6 は LiCl 存在下 SUS 304 の SCC 実験結果を示す。図には $ZnCl_2$ の結果⁵⁾ も合わせて示した。LiCl 存在下の 70°C, 10% RH では試験片の全幅および板厚を貫通する割れが生じたので矢印付きで示した。Fig. 5 の ▲ 印は、LiCl 存在下 10% RH のデータを示す。▲ 印と $CaCl_2$ のデータ (○ 印) を線で結ぶと、図示のように、濃度と割れ発生作用強さの関係は規則的に配列されるようになる。この検討結果から、割

Table 5 Equilibrium relative humidity (P_{sat})^{7),8)}, concentration⁹⁾ and liquid film thickness of saturated chloride solutions at 25°C.

Chloride	Equilibrium relative humidity (P_{sat} , %)	Saturated concentration (wt% as Cl)	Liquid film thickness (μm) [*]
NaCl	75	16	66
MgCl ₂	33	27	35
CaCl ₂	31	29	30
ZnCl ₂	10	42	14
LiCl	11	38	25

* Chloride deposit amount is $13\mu\text{g}/\text{mm}^2$ as Cl

れ発生作用強さには液膜の Cl 濃度が基本因子として働くことが明確になった。

$ZnCl_2$ と LiCl の比較によれば、酸性塩であることが割れ発生作用強さに対して常に加速因子として作用するとは限らず、減速因子として作用することもあり得ることが示されている。酸性塩が中性塩よりも割れ発生作用が弱くなる原因には、全面腐食の優先発生や液膜液質の変化が考えられる。

大気 SCC では、金属を溶液中に浸漬した場合に比べて比液量 (金属表面積に対する腐食媒溶液量の比) が極端に少ない。大気 SCC 試験で、塩化物を $13\mu\text{g}/\text{mm}^2$ as Cl で付着させて、それぞれの塩化物の P_{sat} (飽和濃度の液膜が形成される湿度) に置いた状態での液膜厚さを、厚さが均一に付着していると仮定して計算した。Table 5 は 25°C における P_{sat} ^{7),8)}、飽和濃度⁹⁾ および液膜厚さをまとめたものである。液膜厚さは数 $10\mu\text{m}$ 程度である。このように薄い液膜なので、液質の変化およびこれの割れ発生作用強さに及ぼす影響はかなり大きいと推察される。

液膜液質の変化には、孔食や割れの発生により生じる腐食生成物が関与するであろう。このほかに、大気 SCC 試験で割れや孔食が生じない高湿度で試験した $ZnCl_2$ スポットに純水に溶けにくい白色の固形物が観察されたことから推察すると、腐食反応にかかわりなく進む水酸化物等の沈でん生成反応も関与する可能性がある。

4.2 室温での割れ発生湿度範囲

温度加速条件⁵⁾ では、かなり高い湿度でも比較的短時間 (2 week) の SCC 試験で割れた。このことから、低湿度高湿度の条件でも長時間かければ割れると予想した。しかし、室温で割れが発生する湿度の範囲はかなり狭く、 P_{sat} に対応する湿度付近でのみ割れた。ここで、前報⁵⁾ の結果も含めて、割れが発生する湿度と温度の関係をまとめると次のような傾向にある。すなわち、70°C のような高温では比較的高湿度でも割れるが、室温のように低温になると高湿度では割れなくなる。つまり、高湿度では液膜の Cl 濃度が低いので、低温では割れない

が温度で加速すれば割れるようになるということである。 P_{sat} に対応する湿度では、飽和濃度ないしこれに近い濃度の液膜が形成されるので、室温でも比較的短時間に割れが発生し、進展速度も大きい。それぞれの温度で割れが発生する臨界濃度が存在し、その濃度は温度が高いほど低下することがうかがわれる。割れ発生臨界濃度の存在は塩化物溶液による検討結果^{10),11)}でも認められている。

4.3 海水存在下での SCC 挙動

Fig. 1 に示したように、人工海水による割れの湿度依存性は MgCl_2 と同じである。これより、海水の室温での割れ発生作用は、 50°C や 70°C における⁵⁾と同様に、 MgCl_2 に支配されると解釈できる。

海水存在下での 50°C 以上における割れ発生下限界湿度は 20% RH 付近以下であった⁵⁾。この近傍の湿度では、本報の室温試験で割れは生じていないが孔食が生じているので、割れ発生下限界湿度が 20% RH 付近以下であることは室温でも同じといえる。これは、海水の割れ発生作用を支配する MgCl_2 の P_{sat} が温度であまり変化しない (Table 4 あるいは前報⁵⁾ Fig. 9 参照) ことによると考えられる。

ここで、 MgCl_2 と人工海水による割れ挙動を比較し、割れ発生作用に対する Cl 付着量の影響を予想する。人工海水 (Fig. 4) では、 MgCl_2 (Fig. 2) に比べて R_{crack} が 100% に達するのに長時間を要し、また SUS 316 L に割れが発生するまでに長時間かかっている。従って、Cl 付着総量が同じでも、海水の割れ発生作用は MgCl_2 より若干弱いと評価できる。この理由は、海水の割れ発生作用を支配する MgCl_2 の含有量が海水中全 Cl 量の約 10% であるためと考えられる。これより、割れ発生に寄与する Cl の付着量が少なければ、割れは発生しにくくなると予想される。

SUS 304 と 316 L の耐割れ性について、割れ発生時間や進展速度を比較すると、316 L の方が優れていることが明らかである。そして、環境がマイルドな方が、すなわち、 MgCl_2 存在下でよりも人工海水存在下で、また 30% RH でよりも 40% RH での方が、耐割れ性の差が大きい傾向にある。

以上、塩化物存在下におけるステンレス鋼の室温での大気 SCC に対する湿度の影響について述べると共に、塩化物の種類による割れ発生作用強さの差異について考察した。大気等の気相中の腐食では、金属表面に付着する海塩粒子等の腐食媒が湿度に対応する濃度の薄膜状の液膜を形成すること、海水のような混合塩では構成塩の吸湿性によって主成分と異なる腐食挙動を示すことがあること等を考慮する必要がある。ESCC の現象解明の観点で、塩化物付着量の影響解明や塩化物の腐食性と液質

変化の定量的解析、割れ発生下限界付近の湿度領域の界面化学的解明等が今後の課題である。本報では、塩化物の種類や湿度によっては室温のように温度が低くても大気 SCC が発生すること等の基本的データの把握に重点を置いた。

5. ま と め

塩化物存在下におけるステンレス鋼の室温での大気 SCC に対する湿度の影響を、24 month までの実験室湿度試験で調べた結果、次のことが明らかになった。

(1) 大気 SCC には湿度が大きな影響を及ぼし、塩化物固有の湿度 (RH_{max}) で最も割れやすいこと、海水の割れ発生作用は MgCl_2 に支配されること等が、 50°C や 70°C における検討結果で既に得られている⁵⁾が、これらの腐食挙動は室温でも同様であることが確認された。ただし、室温での割れ発生湿度範囲は高温時に比べてかなり狭く、塩化物の飽和溶液平衡湿度 (P_{sat}) に対応する湿度付近でのみ割れる。

(2) 室温では海水主成分の NaCl 存在下では割れが発生しないが、人工海水や海水副成分 MgCl_2 の存在下では湿度が 30~40% RH 付近で割れる。

(3) 割れの定常的進展速度は、塩化物の P_{sat} に対応する湿度で大きく、高湿度では小さい。

(4) 最も割れ易い湿度 (RH_{max}) すなわち飽和濃度あるいはこれに近い濃度の液膜が形成される湿度における割れ発生作用強さは、塩化物の種類で異なる。概して、飽和濃度の高い塩化物ほど割れ発生作用が強い。

本研究を推進するに当たっ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 July 21, 1988)

文 献

- 1) 大久保勝夫: 防食技術, **30**, 705 (1981).
- 2) 梅村文夫, 松倉伸二, 中村英之, 川本輝明: 防食技術, **36**, 571 (1987).
- 3) 竹本幹男, 篠原孝順, 白井正博: 防食技術, **36**, 210 (1987).
- 4) 永井彰一郎: 海水化学, p. 81, 日刊工業新聞社 (昭 38).
- 5) 庄司三郎, 大中紀之, 古谷保正, 斉藤 隆: 防食技術, **35**, 559 (1986).
- 6) 庄司三郎, 大中紀之, 古谷保正: 第 33 回腐食防食討論会予稿集, p. 236 (1986-10).
- 7) 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).
- 8) L. Greenspan: *J. Res. N.B.S.*, **81A**, 89 (1977).
- 9) 日本化学会編: “化学便覧”, 改訂 2 版, 基礎編 II, p. 798, 丸善 (昭 50).
- 10) 柴田俊夫, 藤本慎司, 麻田篤志, 中田淳二: 第 33 回腐食防食討論会予稿集, p. 82 (1986-10).
- 11) 西村六郎, 工藤清勝: 防食技術, **36**, 292 (1987).
- 12) 金澤孝文, 近沢正敏: 表面, **23**, 270 (1985).