二相ステンレス鋼溶接金属部の塩化物溶液中における分極シミュレーションとその SCC 感受性評価に関する検討[†]

村田 雅人* 向井 喜彦*

Simulation for Polarization of Duplex Stainless Steel Weld Metal in Chloride Solution and Its Estimation of SCC Susceptibility

by

Masato MURATA* and Yoshihiko MUKAI*

Service failure and many accidents induced by stress corrosion cracking (SCC) frequently occur in the structures made of duplex stainless steel. In this paper, the duplex phase effect on susceptibility of SCC in duplex stainless steel weld metal was discussed analytically by an electro-chemical computer simulation method.

The following properties became evident after examining the analytical results. Susceptibility of SCC became lowest under the condition of α content being nearly 30%, which was closely connected with the transition of weld metal solidification mode. As for the duplex phase effect on susceptibility of SCC, in the case that α content being less than 30%, α phase was found to play an important role of preventing SCC initiation by the so-called keying effect which is caused by the potential deviation toward noble potential. On the other hand, γ phase was simultaneously subjected cathodic protection by α phase. High resistance for SCC of duplex stainless steel was confirmed to be based on the interaction of these phenomena.

Key words : Duplex stainless steel, Polarization, SCC Computer simulation, FEM, Keying effect

1 緒 言

二相ステンレス鋼は高い応力腐食割れ (SCC) 抵抗性を示すが、これは二相組織の電気化学的性質によるところが大きいと言われている。^{1)~4)}しかし、現段階においては実際に電気化学的効果を直接実験的に実証することは困難であり、二相組織をモデル化した試験によりその可能性が明らかにされているにすぎない。^{5)~8)}したがって、その機構を明らかにし二相組織において耐食性を保持する上で最適な材料設計を行い、なおかつ実環境における耐食性を予測し、その最適化を図るためには二相組織における電気化学的特性を数値解析的にシミュレートする手法を確立することが重要である。

そこで、本研究では高濃度塩化物中における二相ステンレス鋼溶接金属部の SCC を対象に、電気化学的立場より、電場方程式を二次元有限要素法によって定量的に解析する方法を確立し、^{9),10)}あわせて α 相ならびに γ 相の SCC 感受性に及ぼす役割についても詳細な検討を試みた。

2 供試材料ならびに実験方法

供試材料は市販の 329J2L を用い、入熱約 20000~25000 J/cm の被覆アーク溶接を行った。溶接金属中

の α/γ 比は、被覆剤中の Ni 量を調整することにより変化した。また、 α 相、 γ 相の電気化学的性質を検討するため各単相材を溶解作成した。母材ならびに溶接金属部の化学組成および試験溶解材のそれを Table I に示す。DF2 は α 単相、DA4 は γ 単相再現材である。ともに溶体化熱処理 (1373 K, 3.6 ks, W. Q) を施し使用した。

Fig. 1. Dimensions of test specimen.

SCC 感受性は、定荷重平滑引張り試験における破断寿命により評価した。試験片形状を Fig. 1 に示す。試験環境には 42 % MgCl_2 水溶液 (416 K) を用いた。

3 試験片表面における電場解析法

α 、 γ 二相分離した状態における平滑表面での電位はおおのこの相が分極することにより全体として混成

[†] 原稿受理 平成元年 1 月 30 日 Received Jan. 30, 1989

* 正 会 員 大阪大学工学部 吹田市山田丘, Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadaoka, Suita

Table I. Chemical compositions of material used.

Weld metal										
	Chemical compositions/wt%									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	O
D8A	0.042	0.28	0.73	0.028	0.002	10.01	22.66	3.00	0.156	0.046
D8B	0.039	0.30	0.77	0.029	0.002	8.91	22.75	3.04	0.146	0.055
D8C	0.042	0.28	0.70	0.030	0.002	8.15	22.31	3.05	0.149	0.041
D8D	0.045	0.29	0.79	0.030	0.002	7.29	22.67	3.10	0.154	0.055
D8E	0.045	0.29	0.62	0.031	0.002	6.27	22.77	3.14	0.154	0.045
D8F	0.045	0.29	0.69	0.030	0.001	5.66	22.74	3.14	0.173	0.050
D8G	0.017	0.41	1.55	0.024	0.002	3.52	21.77	2.80	0.136	—
α, γ synthetic material										
	Chemical compositions/wt%									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	
DF2	0.004	0.40	0.96	0.020	0.002	3.02	22.02	3.19	0.0028	
DA4	0.032	0.30	1.19	0.019	0.002	7.92	19.75	2.28	0.291	

電位が達成される。この混成電位を推定することができれば各相の分極程度ならびにそれによる電気化学的役割を知ることができる。混成電位を推定するためには各単相状態における分極特性を満たすような溶液中電場を求めなければならない。さて、溶液中の電場は境界における電位が既知であればラプラスの方程式をもとに一義的に与えられる。そこで、まず境界電位が既知である場合の電場解析方法を次に示す。

電場基礎式は溶液中に電荷が存在しないので式(1)に示すラプラスの方程式で表せる。

$$\partial^2 V / \partial X^2 + \partial^2 V / \partial Y^2 = 0 \quad (1)$$

(V: 電位 [V])

また、試料表面の電流密度 i_{di} は溶液と金属の境界における電位勾配と溶液のコンダクタンスによって次のように示される。

$$i_{di} = \lambda (\partial V / \partial Y)_i \quad (2)$$

($\partial V / \partial Y$: 電位傾度 [V/m])
 λ : 溶液コンダクタンス
 $[\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$
 沸騰 42% MgCl_2 では $30.4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

ただし、本解析では二次元アイソパラメトリック有限要素法により解を求めたが、数値が離散化しているために各溶液要素と材料の接する中間節点を代表節点としその電位勾配の値を求めた。

つぎに、本研究で用いた有限要素解析方法の概略を示す。式(1)にガラーキン法を適用し次の剛性方程式を得る。

$$\int_{v_e} [N]^T \partial^2 V / \partial X^2 + \partial^2 V / \partial Y^2 dv = 0 \quad (3)$$

$$\text{or } \int \int [B]^T [B] dx dy [v] = [EK] [v] = 0 \quad (4)$$

ただし、 $[v] = [N] [v]$

$$\begin{cases} \partial V / \partial X \\ \partial V / \partial Y \end{cases} = [B] \begin{Bmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_8 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \partial N_1 / \partial X \cdots \partial N_8 / \partial X \\ \partial N_1 / \partial Y \cdots \partial N_8 / \partial Y \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_8 \end{Bmatrix}$$

(V_e : 要素領域 [m^2])

[N]: 形状関数

[B]: 節点電位-電位勾配マトリックス

[V]: 要素内電位 [V]

[V]: 節点電位マトリックス [V]

[EK]: 要素剛性マトリックス)

更に、アイソパラメトリック写像より

$$[EK] = \int \int [B]^T [B] dx \cdot dy = \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 [B(\xi, \eta)]^T [B(\xi, \eta)] \det[J] d\xi d\eta \quad (5)$$

($\because dx dy = \det[J] d\xi d\eta$)

式(5)に対して Gauss 積分公式 2 点則を適用して

$$[EK] = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 C_i C_j [B_{ij}]^T [B_{ij}] \det[J]_{ij} \quad (6)$$

(ξ, η : 局所座標系位置パラメータ

[J]: ヤコビのマトリックス

$\det[J]$: ヤコビアン

C_i, C_j : Gauss-Legendre の積分点における重み係数

$[B_{ij}]$: 局所座標系に変換された [B] マトリック

ス)

つぎに要素剛性マトリックスを全体剛性マトリックス [TK] におきかえて

$$[TK][v]=0 \quad (7)$$

最終的に式 (6), (7) を有限要素法によって解くことになる. Fig. 2 に α , γ 相金属表面付近の溶液のイオンパラメトリック要素分割図を示す. ここで, α 量は 24.4% から 74.6% まで増加させた. なお, 要素分割図にも示されるように解析範囲は微小領域に局限した. これは以下にも述べるように各相の電位が二相の混成電位に収束するまで繰り返し計算を行わねばならず, また電位分布が著しく変化する範囲が二相の粒子径とほぼ同等の範囲に限られるであろうことから解析領域を決定した. 実際, 収束誤差を大きくし荒い精度で比較すると要素の大きさを更に 10 倍程度拡大しても混成電位はほぼ同一とみなしても良い程度の解が得られた. このことは, 混成電位がほぼ α 相, γ 相粒子径と同程度の溶液範囲で決定され, 微小領域の解析により十分の精度が得られることを示している. さて, 以上の解析によって定常電場の解が得られるが, 更に α , γ 相の混成電位について検討を行った. そのためには, 各単相材における分極特性を知る必要がある.

Fig. 2. Mesh division.

α ならびに γ 相の分極特性の測定は, SCC 環境である 42% 沸騰 $MgCl_2$ 水溶液 (416 K) 中で高濃度 $MgCl_2$ 塩橋を介して行った. ただし, 二相ステンレス鋼における実際の α 相ならびに γ 相単相材を作成することは困難であるのでここでは再現材を使用した. また, 両相の組成はともに α - γ 二相凝固状態の物を対象にした. 分極特性の測定に際して, 溶液が沸騰しているため, 溶存酸素については十分に脱気されているものとしてガスの調節は行っていない. また, キャピラリーの位置は高温環境でバブリングを生じるので測定精度上, 試片に対して十分近づけるのは困難で 1 cm 程度沖合いに設置した. なお, 電気伝導度が高いので抵抗ドロップは無視した. 二相ステンレス鋼の自然電位測定についても同様の手法を用いた. この場合の自然電位は α 相ならびに γ 相の混成電位となる. 以上より得られた各相の分極特性を自然電位近傍のみ直線近似して次式を得た. ただし, ステンレス鋼は塩化物溶液中で局部腐食を生じ, その分極曲線はタッフェル型の整理をしても必ずしも直線化できない. したがって, 以下の直線近似が成立するのは本解析範囲である両相の自然電位近傍に限られる.

$$\alpha \text{ (Anode)}: \log |i| = 12.12 \text{ V} + 4.970$$

$$\gamma \text{ (Cathode)}: \log |i| = -9.520 \text{ V} - 3.333 \quad (8)$$

なお, 実際には α 相においてはカソード反応を, γ 相においてはアノード反応を同時に生じるがそれぞれ問題にしている混成電位範囲での両電流密度は十分に小さいので α 相においてはアノード反応が γ 相ではカソード反応が支配的であるとみなし解析を進めた.

そこで分極過程をシミュレートする方法として試料の表面電位と電流密度が式 (8) を満たすように境界節点電位を変化させながら解を収束させた. Fig. 3 にその収束過程を示す. まず, 初期条件として, α 相ならびに γ 相の自然電位を境界条件として電場方程式を

Fig. 3. Convergence of potential to mixed potential at α and γ phases in FEM calculation process.

有限要素法により解析する。その結果、溶液中における定常電位分布が定まる。しかし、金属表面と溶液間の電位勾配を求め、式(2)から電流密度に換算するとその電位と電流は式(8)を満たさない。そこで、分極曲線上にその電流密度に相当する電位を求めるとそれは現在の電位が移動する方向を示すことになる。電位の混成電位への収束方法として初期状態においては、まず、 α 相(アノード側)に着目し、自然電位における交換電流密度と電位勾配から求めた電流密度の差 Δi を m 等分した $\Delta i/m$ ($m=1000$)に相当する電位 ΔV だけ境界電位を移動させる。つぎに、そのアノード電流に釣り合うカソード電流から γ 相の電流密度を求めそれに相当する電位を α 相の変化した境界電位と合わせて次の境界条件として電場方程式を解く。ここで、両相の自然電位は繰り返して共に $\Delta i/m$ が急速に低下するので混成電位に収束することになり、同時に求められた電場は境界条件として分極特性をも満たすことになる。

4 実験結果

4.1 SCC感受性に及ぼす α/γ 比の影響

Fig. 4. Effect of α content on time to failure and redistribution of element to α and γ phase.

各溶接金属部の平滑材における定荷重破断寿命試験結果を Fig. 4(a) に示す。 α 量が低い状態では SCC 感受性は α 量の増大とともに低下し、30~35% 程度で最も破断寿命が長くなる。更に α 量が増大すると SCC 感受性は再び高くなる。そこで、この現象について金属組織の立場から検討を加えた。Fig. 4(b) は各相の EPMA 解析結果である。各元素量は α 相ならびに γ 相中におけるそれらの比で整理した。 α 量が少ない状態では各元素の各相への分配率は大きく変化し、 α 量が 35% 程度以上では分配率は近づいている。それら材料の金属組織を Fig. 5 に示す。 α 量が 30% 以下の場合、 $\alpha+\gamma$ の二相凝固、40% 以上では γ 相が

Fig. 5. Structures of several weld metals containing different α contents.

ウィドマンステッテン組織を示し α 相の単相凝固後 γ 変態が生じたことを示している。すなわち、SCC 感受性に関しては α 量が少ない場合、凝固偏析のため組成差が大きく γ 相よりも電気化学的に卑となり優先溶解を生じる。SCC は不動態皮膜が比較的安定でその修復能力も高い場合に生じることが従来より言われている。^{13),14)}したがって、 α 相の自然腐食電位が低いことは皮膜の性質が不安定であることを示している。したがって、 α 相においては腐食は生じるが SCC は生じにくく SCC に対し強い阻止効果を有することになり、 α 量の増大とともにその阻止効果は大きくなる。一方、 α 量が 30% を超えると凝固形態が α 単相凝固に移行し、 γ 相は変態によって生じるため組成的差異は少なくなる。この時、 α 相中には Ni が γ 相に近い量だけ含有される。一般に、 α 相が Ni を含有すると SCC 感受性が増大することが言われており、そのため α 相のき裂伝ばに対する阻止効果は低下し、SCC 感受性が増加したものであろう。

以上は、金属組織学的な立場から各単相状態の SCC 感受性をもとに二相ステンレス鋼の SCC 感受性を検討したものであるが、実際には各相間で電気化学的相互作用が働き各相の SCC 感受性に及ぼす影響は複雑になる。そこでつぎに、各相の電場解析を元にその影響について検討を行った。

4・2 各相の SCC に対する電気化学的效果

溶接金属は二相凝固状態で使用されるので実用性の観点から二相凝固金属における各相の電気化学的效果について数値解析の立場から検討を加えた。Fig. 6 は α 相量を変化した時の金属表面における電流密度分布である。 α 量の増加に従って α 相の溶解電流は減少し、一方 γ 相では常に卑な電流が流れ、その絶対値は α 相の増加に従って増大する。ただし、 α 相の化学組成はすべて二相凝固状態の物を対象としているので α 量が 35% 以上の単相凝固状態の物については実際問

Fig. 6. Current density distribution at duplex phase material.

Fig. 7. Effects of ferrite content on SCC and current density.

題との対応は期待できない。Fig. 7 に各溶接金属の α 量と SCC 感受性ならびに本解析による各相の電流密度をあわせて示す。さて、 α 量が 24~30% の範囲では α 量の増大とともに SCC 感受性は低下するがこれは次のように説明される。 α 相は γ 相により著しく分極され皮膜は不安定となり溶解は促進される。この時 α 相は皮膜不安定腐食性は上昇するが腐食の集中性は低下し SCC 感受性は減少する。^{13),14)}つまり、 α 相は SCC にたいし阻止効果を有するようになる。一方、 γ 相は α 相の存在により卑方向に分極される。 γ 相はわずかに卑方向に分極されるだけで SCC 感受性は著しく低下することが言われており、¹⁵⁾ γ 相中においても SCC 感受性は低下する。さて、電位に及ぼす合金元素の影響が同一凝固形態を示す組織においては小さいものと仮定すると、上記の現象は主に両相の面積率が重要因子となる。すなわち、 α 量の増加によって α 相の阻止効果は顕著になり、また γ 相に対する陰極防食電流密度も同時に増加し SCC 感受性が低下したものである。このことは、例えば準安定型オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属部のように δ フェライト量の少ない二相状態のステンレス鋼における SCC 感受性の低下原因が単に α 相の阻止効果のみにあるのではなく γ 相が陰極防食を受けることによるその相互作用に起因していることを示している。

また、 α 量が 35% 以上では、先に述べたように両相の化学組成の変化が小さくなる。さて、このような

状態において両相の単相材を作成することはほとんど不可能で、その電気化学的性質を知ることは困難である。しかし、その電気化学的性質の両相における差異は α - γ 二相凝固領域のそれよりも小さいことが推定され、 α 量が35%以上の領域におけるSCC感受性に対しては両相のガルバニックセルによる電気化学的相互作用は必ずしも支配的因子とはならないように思われる。すなわち、単相凝固の溶接金属では α 相中のNi量が増え、 α 相自身の応力腐食割れ感受性は増大し、そのき裂に対する阻止効果は低減することが考えられる。また、 γ 相は二相凝固状態ほどではないが若干陰極防食を受けき裂を阻止するものの、その面積率が低くなるため阻止効果は低下するであろう。したがって、この領域におけるSCC感受性の増大は α 相の阻止効果の低減が主原因であると言える。

以上より、二相ステンレス鋼の溶接金属部における応力腐食割れ感受性を低減させるにはその凝固形態を二相凝固状態とし α 量をできるだけ増大させることが望ましく、電気化学的な立場からもその根拠が与えられた。

5 結 論

二相ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性に及ぼす二相効果について金属組織的ならびに電気化学的検討を行った結果、以下の結論を得た。

1) 溶液の電場方程式を有限要素解析し、その分極特性を数値解析的にシミュレートすることができた。

2) 二相ステンレス鋼の応力腐食割れ抵抗性は α 量が約35%程度の時最大となった。

3) 金属組織の観察からその凝固形態は α 量が35%以下の場合には二相凝固であり、それ以上の α 量では α 単相凝固であることが明らかになった。また、二相凝固状態では凝固偏析のため各相間の合金組成は大きく異なり、 α 単相凝固ではそれらの組成差は小さい。

4) SCC感受性に及ぼす電気化学的二相効果としては、 α 量が35%以下の時 α 相は γ 相により電気化学的に貴に分極され皮膜が不安定となり耐食性が低下するが同時に腐食の集中性も低下するためSCCに対する強い阻止効果を有する。したがって、 α 量の増加と共にSCC感受性は低くなる。また、 γ 相は α 相により卑な電位に分極され陰極防食が働きSCC感受性は低下する。

5) α 量が35%以上では、その電気化学的性質の両相における差異は α - γ 二相凝固領域のそれよりも小さいことが推定され、 α 量が35%以上の領域におけるSCC感受性に対しては両相のガルバニックセルによる電気化学的相互作用は必ずしも支配的因子とはならないように思われる。すなわち、 α 相中のNi量が増え、 α 相自身に割れを生じ、そのき裂に対する阻止効果は低減する。

6) 二相ステンレス鋼の溶接金属部における応力腐食割れ感受性を低減させるにはその凝固形態を二相凝固状態とし、 α 量をできるだけ増大させることが望ましく、電気化学的な立場からもその根拠が与えられた。

最後に、本研究を遂行するに当たり試料の作成にご協力をいただきました住友金属(株)総合技研に感謝いたします。また、実験に多大なご協力を頂きました当時、大阪大学大学院(現、日本原子力発電(株))坂井毅志氏ならびに大阪大学大学院吉田健氏に謝意を表します。

(昭和63年12月8日 第32回材料研究連合講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) J. W. Flowers, F. H. Beck and M. G. Fontana, Corrosion, **19**, 186 (1963).
- 2) D. H. Sherman, D. J. Duquette and W. F. Savage, Corrosion, **31**, 376 (1975).
- 3) W. A. Baeslack, D. J. Duquette and W. F. Savage, Corrosion, **35**, 45 (1973).
- 4) 向井喜彦, 村田雅人, 溶接学会誌, **48**, 242 (1979).
- 5) 向井喜彦, 村田雅人, 溶接学会誌, **50**, 53 (1981).
- 6) 小若正倫, 長野博夫, 工藤赴夫, 山中和夫, 防食技術, **30**, 218 (1981).
- 7) 向井喜彦, 村田雅人, 溶接学会論文集, **4**, 408 (1986).
- 8) 向井喜彦, 村田雅人, 材料, **36**, 476 (1987).
- 9) 向井喜彦, 村田雅人, 溶接学会全国大会講演概要, 第41集, 392 (1987).
- 10) 村田雅人, 向井喜彦, 第32回材料研究連合講演会前刷集, 75 (1987).
- 11) E. Hinton and D. R. J. Owen, 川井忠監訳, “有限要素プログラミング”, p. 69 (1984) 丸善.
- 12) 向井喜彦, 村田雅人, 溶接学会全国大会講演概要, 第39集, 396 (1986).
- 13) 村田雅人, 向井喜彦, 日本金属学会誌, **44**, 230 (1980).
- 14) 村田雅人, 向井喜彦, 日本金属学会誌, **44**, 713 (1980).
- 15) 向井喜彦, 村田雅人, 溶接学会誌, **50**, 53 (1981).