電気化学的再活性化法(EPR法)による鋭敏化度の評価

梅村文夫* 川本輝明**

1. 序

ステンレス鋼およびニッケル基合金は、腐食性環境下において粒界腐食感受性を示すことがあり、このような場合材料が鋭敏化されていると呼んでいる。鋭敏化の原因は、結晶粒界に炭化物が析出し、そのため粒界近傍のクロム濃度が減少し、耐食性が劣化するためである。鋭敏化の程度を測定する方法としては、10%しゅう酸エッチ試験(JIS G 0571)、硫酸・硫酸第二鉄腐食試験(JIS G 0572)、65%硝酸腐食試験(JIS G 0573)、硝酸・ふっ化水素酸腐食試験(JIS G 0574)、硫酸・硫酸銅腐食試験(JIS G 0575)などが広く用いられている。これらの試験方法にはそれぞれ長所短所がある。たとえば JIS G 0571 に関しては、迅速で非破壊的な方法であるので現場の装置材料にも適用できるが、定性的な評価しかできない。G 0572~G 0575 に関しては、定量的な評価が可能であるが、小試験片を切り出し高温高濃度酸溶液中で数時間以上の腐食試験を行わなければならない。ところで、最近、装置およびプラントの信頼性評価の重要性が認識されるようになり、装置材料の鋭敏化度を現場で非破壊的に、迅速かつ定量的に評価する試験方法が要求されている。その一手段として、最近電気化学的再活性化法(Electrochemical Potentiokinetic Reactivation method, 略して EPR 法)が検討され実用化されつつある⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾。

電気化学的に鋭敏化を検討する試みとしては、これまでにアノード分極曲線を用いて不動態化臨界電流密度、不動態保持電流あるいは不動態化電位と鋭敏化との関連⁽¹⁰⁾や、第2の活性溶解電流(2次アノード極大電流)密度、あるいは特定の電位での溶解電流密度と鋭敏化との関連⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽³⁴⁾が検討されている。

* 石川島播磨重工業株式会社技術研究所主任

** 石川島播磨重工業株式会社技術研究所課長
Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Method to Evaluate Degree of Sensitization; Fumio Umemura, Teruaki Kawamoto (Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industry Co. Ltd., Tokyo)

Keywords: sensitization, stainless steel, electrochemical potentiokinetic reactivation method test, intergranular corrosion, stress corrosion cracking
1983年3月17日受理

不動態化臨界電流、保持電流、不動態化電位に関しては、粒界腐食機構あるいは各種粒界腐食試験法の考察のために主に応用され、それ自体を試験方法として確立するための努力はあまりなされなかった。また2次アノード電流については、カソード領域の電位に保持している間に進入した水素や⁽²¹⁾液中に溶出した金属イオン(とくに Fe^{2+})の酸化⁽²²⁾などに関連づけられて説明される場合もあるが、特定の溶液をもちいると鋭敏化と良い対応を示す。しかしいずれの場合も、鋭敏化度測定方法として用いるにはまだ検討が十分と思われない。

電気化学的再活性化法は Novak⁽⁵⁾、Čihál⁽¹³⁾⁽²³⁾、Gegelova⁽¹⁴⁾、Duffaut⁽¹⁵⁾らによって提唱されたものであり、供試体を活性域から不動態域へアノード分極した後、逆掃引しその後の活性化過程を鋭敏化に関連づける方法である。

2. EPR法の原理

EPR法は供試材を自然電位(E_{corr})より一定の速度でアノード分極させ、活性溶解、不動態を経た後活性域へ逆掃引する方法であり、その概念図を図1に示す。活性域へ一定の速度で逆掃引する際、鋭敏化されている材料の場合は、クロム欠乏層上にできる不動態皮膜が健全な母材部の皮膜より不安定なため、破壊(活性化)されクロム欠乏層を起点として溶解がおこる。したがって逆掃引

図1 EPR試験における分極曲線。

時の溶解電流値の大小がクロム欠乏の程度、すなわち鋭敏化度の指標となりうる。

図 2⁽²³⁾はクロム濃度の異なった Fe-Cr-Ni 合金の、逆掃引過程の分極曲線(5 規定 H_2SO_4 , 343 K (70°C))であり、クロム濃度の減少とともに活性化にともなう電流密度が著しく高くなることがわかる。図 3⁽¹⁾はクロム濃度を変化させた Fe-Ni, Fe-Ni-Mo 合金のクロム量と再活性過程での極大電流密度との関係を、0.5 kmol/m³ H_2SO_4 +0.01 kmol/m³ KSCN (303 K (30°C)) 液中で調べた結果である。極大電流密度はクロム濃度の減少にとも

	濃度%		
	C	Ni	Cr
1	0.018	14.05	7.80
2	0.017	14.36	10.30
3	0.017	14.30	14.30
4	0.015	14.75	16.30
5	0.020	14.10	19.80

図 2 逆掃引過程の再活性化に及ぼす Cr 濃度の影響(掃引速度 2.5 mV/s (9 V/h)⁽²³⁾)。

図 3 EPR 試験における再活性化極大電流密度あるいは硫酸-硫酸銅腐食試験液中における溶解速度に及ぼす Cr 濃度の影響(掃引速度, 1.6 mV/s (6 V/h)⁽¹⁾)。

なって対数的に増大し, 18%Cr から 10%Cr になると 1000 倍あるいはそれ以上に増大する。

図 3 には硫酸-硫酸銅腐食試験液中での溶解速度も示されているが, 腐食試験における溶解速度はクロム濃度が約 12% 以上ではあまり変化しないが, 12% 以下になると急激に増大する。また合金中のモリブデンの有無は, 腐食速度にほとんど影響を及ぼさない。一方 EPR 試験の再活性化過程の電流値は, クロム濃度が 18~10% 間で最も変化し, 10% 以下ではあまり変化しない。またモリブデンの存在により電流値は著しく抑制される。これらのことはオーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化度の測定に関して, 硫酸-硫酸銅腐食試験は粒界のクロム濃度が 12% 以下に減少した場合のみ溶解がおこるが, EPR 法ではクロムの欠乏状態がわずかの材料でも検出が可能である。すなわち EPR 法は低鋭敏化材の検出にすぐれているとみられる。一方 EPR 法ではモリブデンの含有量により再活性化電流量が影響をうけるため, 304 と 316 のような異鋼種間の比較を行う場合には, 極大電流密度あるいは電流量が同じでも鋭敏化度が同じであるとはいえない。

図 4⁽¹⁾はアノード分極を終了した後の逆掃引過程 (1.67 mV/s (100 mV/min), 0.5 kmol/m³ H_2SO_4 + 0.01 kmol/m³ KSCN, 303 K) での溶解挙動を SUS 304 の高鋭敏化材 ((923 K-108 ks) (650°C-30 h)) と低鋭敏化材 ((923 K-1.8 ks) (650°C-0.5 h)) について調べた結果である。アノード分極終了時 (0.3 V vs SCE) では表面はほとんど平滑であり, 均一な全面溶解についで不動態化されたことが分かる。一方逆掃引によって活性領域に入った高

図 4 逆掃引過程の溶解挙動⁽¹⁾。

表1 EPR 試験条件.

鋼	種	溶 液 組 成		試験温度 K (°C)	不動態化処理		掃引速度 mV/s (mV/min)	引用文献
		H ₂ SO ₄ (kmol/m ³)	KSCN (kmol/m ³)		電 位 (V _{SCE})	時間 (s)		
オーステナイト系ステンレス鋼	304, 304L 316, 316L 347	0.5	0.01	283~303 (10~30)	0.2 0.3	120 0	1.67 (100)	1~8, 17, 19, 24~26, 28~30
	304, 316 347	0.5	0.01	303 (30)	0.2	1200	1.67 (100)	40
		0.5	0.01	303 (30)	0.4	300	1.67 (100)	39
	304, 316	0.5	0.01	293 (20)	0.1 (Ag/AgCl)	240	1.67 (100)	20
	304	0.5	0.005	303 (30)	0.2	120	8.3 (500)	18
		0.5	0.1	298 (25)	0.2	120	1.67 (100)	41
		5 (%)	0.01 (%)	293 (20)	0.8 (Ag/AgCl)	0	2.221 (133.3)	14
		5 (%)	0.1 (%)	303 (30)				
	304, 321	2	0	343 (70)	0.5	0	4.17 (250)	13
	317	2	0.5~1.0 (NaCl)					
	304	0.5	0.01	298 (25)	0.2	300	1.67 (100)	11
	316	1.0	0.1	283~303 (10~30)	0.3	0	1.67 (100)	28
		0.5	0.01	303 (30)	0.2	120	0.83 (50)	8
フェライト系ステンレス鋼	444	0.5	0.1	303 (30)	0.5	120	1.67 (100)	35
		0.5	0.01	303 (30)	0.7	120	1.67 (100)	36
高 Ni 合金 Ni 基合金	800 合金	0.5	0.005	303 (30)	0.4	120	3.33 (200)	38
	600 合金	20 (%)	0.01 (%)		1.0	900	0.28 (16.6)	15
		0.25	0.001	303 (30)	0.6	600	1.67 (100)	37
	45Ni-20Cr-1Nb 36Ni-12Cr-3Ti-1Al	10 (%)	0	298 (25)	0.6 (SHE)	0	3.33 (200)	42
		50 (%)	0		0.7 (SHE)	60		
溶 接 金 属	Cr : 18~20% Ni : 9~14% フェライト : 0~16%	0.5	0.01	303 (30)		0.5	0	1.67 (100)
		0.25	0.0005					

鋭敏化材では粒界に溝状腐食が発生し、活性化の進行につれてその幅、深さとも拡大していく。一方低鋭敏化材の場合は、活性化の開始とともに粒界にエッチピットが発生し、それらは活性化の進行に伴って成長する。このようなエッチピットの発生は場所によって異なり、発生したエッチピットの密度の多い粒界では溝状腐食の形態に近づく。なお SUS 316 系では観察される粒界侵食の幅は、SUS 304 系の場合よりはるかに狭い。これはモリブデンの活性溶解速度の抑制作用および不動態皮膜強化によるとみられる。

3. EPR 試験条件

再活性化の程度は試験条件によって異なるし、また材質によっても異なる。試験結果を正しく評価するには材質ごとに最も適した条件を選定し、常に一定の条件で試験を行わなければならない。多くの研究者がこれまで検討した試験条件を表 1 にまとめて示す。ここではオーステナイト系ステンレス鋼について EPR 試験条件の影響を述べる。

(1) 試験溶液の組成と温度

Čihal ら⁽¹³⁾⁽²³⁾は 304 系ステンレス鋼の試験溶液として 5 規定 H_2SO_4 (343 K) を使用したが、Duffaut⁽¹⁵⁾、あるいは Gegelova ら⁽¹⁴⁾は KSCN を微量添加した硫酸溶液を用いた。KSCN の効果については Prazak ら⁽¹⁶⁾の研究で知られるように活性溶解を著しく加速する。したがって KSCN の微量の添加により硫酸の濃度を低くすることができ、また常温で感度良く試験することも可能になった。硫酸単独水溶液と KSCN 添加液の 2 種の溶液について比較検討した結果によると⁽¹⁷⁾、硫酸単独液では分極曲線の形状が鋭敏化の程度あるいは硫酸の濃度、温度などによって変化する。すなわち固溶体化材や低鋭敏化材の逆掃引過程での分極曲線はアノード電流のピークが 2 段に現われるが、強鋭敏化材では 1 つだけである (5 規定 H_2SO_4 , 343 K)。また硫酸の濃度あるいは温度が低い場合は、強鋭敏化材でもアノード電流 (再活性化電流) は現われない。一方 KSCN 添加液では液組成、温度により電流値の大きさは変化するが、形状は一定であり試験溶液としてより安定した液であることを示唆する。KSCN の影響については図 5⁽⁶⁾に示すように濃度の増大とともに、再活性化過程での電流量は増大する。すなわち感度は増大する。しかしあまり濃度が高くなるとアノード分極過程で不動態化しにくくなること、鋭敏化してない材料も再活性化してしまうこと、あるいは試験溶液中の KSCN が分解しやすくなるなど不具合が生じる⁽⁶⁾。

図 6⁽¹⁴⁾は 5% H_2SO_4 + 0.01% KSCN (293 K (20°C)) と 5% H_2SO_4 + 0.1% KSCN (303 K) の 2 種の溶液中で、鋭敏

図 5 再活性化電流量に及ぼす KSCN 濃度の影響⁽⁶⁾.
(304 鋭敏化処理材)
(不動態化処理 0.2 V_{SCE} , 120 s (2 min))
(掃引速度 1.6 mV/s
 H_2SO_4 , 0.5 kmol/m³)

図 6 試験溶液の影響⁽¹⁴⁾.
曲線 1 : 5% H_2SO_4 + 0.01% KSCN, 293 K (20°C)
曲線 2 : 5% H_2SO_4 + 0.1% KSCN, 303 K (30°C)
掃引速度, 2.2 mV/s (8 V/h)

化度の異なる 304 について EPR 試験を行った結果である。KSCN 濃度および温度が高い後者の場合の方が鋭敏化度の変化に対して電流値の変化は大きく感度の高いことが分かるが、電流値は鋭敏化度の低い材料に対してより大きく変化する。一方 KSCN 濃度、温度が低い前者の場合は、鋭敏化度の高い材料に対して電流値はより大きく変化する。このことから試験溶液の選定は、どの範囲の鋭敏化度をより感度良く測定したいかによっても若干異なることが分かる。後述するように最適な溶液組成は他の条件 (掃引速度等) にも依存するが、実用的には 0.5 kmol/m³ H_2SO_4 + 0.01 kmol/m³ KSCN (303 K) が最も多く用いられており、また多くのデータも蓄積されている。

(2) 不動態化処理電位、時間および掃引速度

再活性化過程での電流によって鋭敏化度を精度よく評価するためには、この過程での健全な母材部 (粒内) の腐食は極力少なくし、粒界近傍のクロム欠乏層を起点とする腐食のみとすることが望ましい。そのためには適切な

不動態化処理をする必要がある。不動態化処理電位が低いと(0~0.1 V_{SCE})再活性化過程で、健全な母材部(粒内)に多くのピットあるいは活性溶解が生じる。不動態化処理電位を高くする、あるいは不動態化処理時間を長くすることによって、結晶粒内のピット数は減少する傾向を示す⁽¹⁸⁾。掃引速度に関しては、速すぎると粒界近傍のクロム欠乏層を起点とする溶解も抑制され検出感度が低下するが、遅すぎると粒内ピットあるいは活性溶解が生じる。不動態化電位を 0.2 V_{SCE} として、不動態化処理時間および掃引速度の影響について調べた結果をそれぞれ図 7⁽⁶⁾、図 8⁽¹⁹⁾に示す。これらの条件は試験溶液と同様どの範囲の鋭敏化度をより感度良く測定したいかによって最適条件は異なるが、実用的に適した条件として一般的には 0.5 kmol/m³ H₂SO₄+0.01 kmol/m³ KSCN 溶液(303 K)を用い掃引速度を 1.67 mV/s(100 mV/min)、不動態化処理電位-時間を 0.2 V_{SCE}-120 s⁽¹⁾(⁽⁵⁾-(⁽⁷⁾)⁽¹⁹⁾)あるいは 0.3 V_{SCE}-0 s⁽²⁾(⁽³⁾)として実施している。なお 0.3 V-0 s は 0.2 V で 120 s 間保持するかわりに、0.3 V まで分極した後ただちに逆掃引する方法で、試験方法の簡便さをはかったものであるが、試験結果について両条件間の差はほとんどない⁽²⁾。

図 7 再活性化電量に及ぼす不動態化処理時間の影響(304)⁽⁶⁾。

(不動態化電位 0.2 V_{SCE}
掃引速度 1.6 mV/s
0.5 kmol/m³ H₂SO₄+0.01 kmol/m³ KSCN,
303 K(30°C))

図 8 逆掃引分極曲線に及ぼす掃引速度の影響⁽¹⁹⁾。(304 鋭敏化処理材、試験片表面積=0.497 cm²)
(0.5 kmol/m³ H₂SO₄+0.01 kmol/m³ KSCN,
303 K(30°C))

(3) 表面仕上げ

EPR 法は鋭敏化度を試験片の表面について測定するので、表面仕上げの影響を受ける。表 2⁽⁶⁾は鋭敏化された 304 について再活性化電量に及ぼす研磨面粗さの影響について調べた結果であり、粗さが大になるに従って電量量が減少する。理由は研磨紙が粗いと研磨による粒内健全部からのフローメタルが粒界近傍のクロム欠乏域を覆ってしまうため、欠乏域を起点とした活性化が抑制されるためとしている⁽⁶⁾。

なお高速回転砥石で研磨した試験片をそのまま試験に供すると、粒内ピットが生じ高い電流が検出されることもあり⁽⁸⁾、一般的にはエメリー研磨仕上げあるいはバフ研磨仕上げをしている。

表 2 再活性化電量(P_a , 10⁴ C/m²)に及ぼす表面
研磨粗さの影響⁽⁶⁾。
(SUS 304, 0.5 kmol/m³ H₂SO₄+0.01 kmol/m³ KSCN,
303 K(30°C))

ヒート	最 終 研 磨				
	240 番	400 番	600 番	6 μm	1 μm
2P6424	1.520	1.375	2.264	2.435	2.800
2P6396	1.150	1.238	2.647	2.716	2.904
TH6656	0.807	1.348	1.713	1.981	2.120
M7772	1.578	1.848	2.185	2.203	2.412
M7616	1.976	1.786	2.948	3.129	4.031

(4) 脱気、カソード還元処理

実験室的に EPR 試験を行う場合は、多くは高純度 N₂, Ar ガス等で電解液を脱気してる。脱気の影響について詳細に検討した報告はないが、著者らの経験ではあまり影響はなく実用的には非脱気で行っても問題を生じない。

EPR 試験は多くの場合腐食電位(E_{corr})からアノード分極するが、試験片を電解液に浸漬しても活性化(-0.45 V_{SCE} 前後以下)しない場合カソード還元処理をすることがある。あまり長く処理すると不動態化しにくくなるとか、あるいは再活性化過程での電流が高くなることがあると報告されているが⁽⁶⁾、詳細なことは不明であり実際には -1.0 V_{SCE}-60 s⁽³⁾、あるいは -0.5 V_{SCE}-120 s⁽⁶⁾で行われている。

(5) 評価方法

評価方法としては再活性化過程の極大電流密度(I_r)、単位面積当り電量(Q)、再活性化率($R: I_r$ と不動態化臨界電流密度 I_{crit} との比)あるいは Q を結晶粒界の全面積で補正した値 P_a などが用いられている。 P_a は Clark ら⁽⁶⁾(⁽⁷⁾)によって提唱された以下の式で表わされる。

$$P_a = Q / GBA \quad Q: \text{総電量 (C)} \\ GBA = A_s [5.09544 \times 10^{-3} \exp(0.34696 X)] \quad (1)$$

A_s : 試験片の表面積 (10^{-4} m^2)

X : ASTM 規定による結晶粒度番号

鋭敏化度の異なる SUS 304 (粒度番号 5) について行った著者らの実験結果を用いて⁽²⁾, 4 種類の評価方法で図示したものを図 9 に示すがいずれの評価方法とも良い対応を示す。なお本技術資料で引用している図, 表は引用文献に記載されているものをそのまま使用したので, 評価方法は統一されていない。各図表間の結果を相互に比較したい場合は, 304, 321, 347 系については図 9 を用いて換算することができるが, 含 Mo 鋼については I_r - Q - P_a 間の変換は可能であるが, R と他の値の変換は I_{crit} が Mo の濃度によって変化するのでできない。

EPR 法では再活性化過程においてはクロム欠乏域の不動態皮膜の破壊を起点とし, その周辺へ溶解が広がっていく。したがってこの過程を反映する電流値は, クロム欠乏域の活性溶解の程度を示すが, これは合金中の Cr 以外の合金元素 (たとえば Mo) によって影響を受ける。したがって同じ程度の鋭敏化度であっても, 再活性化過程での電流値は合金組成によって異なる。一方アノード分極過程における活性溶解も合金組成の影響を受け, 不動態化臨界電流密度 (I_{crit}) も同様に变化する。したがって再活性化率 R (I_r/I_{crit}) を使用すれば, 合金元素による活性溶解の影響の多くを消去することができ, 異鋼種間の鋭敏化度を同じ基準 (たとえば高温水中のステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ感受性の場合) で評価できる可能性が報告されている⁽²⁾。また試験溶液温度の影響も他の評価方法 (I_r , Q , P_a) と比較すると少ない。また再活性化率 (R) では, 測定面積も無関係となるため EPR 法を現場で適用する場合, 他の評価方法よりも優れていると

図 9 SUS 304 (粒度番号 5) に関する R , I_r , Q , P_a 間の関係⁽²⁾。

みられる。なお Cihal ら⁽¹³⁾は再活性化率として, 帰路の全電気量と往路での全電気量の比を使用している。

P_a は結晶粒度の異なる材料間の比較をするために提唱されたものであり, EPR 試験による粒界侵食の幅が鋭敏化度の大小にかかわらず常に一定で, 全粒界に一樣に生じていると仮定して, Q を全粒界面積で割った値である。しかし実際には低鋭敏化材では粒界に不連続な侵食が生じるだけであり, 連続的な溝状腐食が生じる場合でもその幅は鋭敏化度が高くなるに従って増大するなどの現象が認められており, 仮定のたてかたに問題があるが, 米国で多く用いられている。なお粒度補正式に関しては式 (1) とは異なる他の補正式も提案されている⁽²⁰⁾。

4. オーステナイト系ステンレス鋼への応用

ここでは現在最も一般的に使用されている試験条件 ($0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ kmol/m}^3 \text{ KSCN}$, $303 \text{ K}(30^\circ\text{C})$ 掃引速度 1.67 mV/s , 不動能化処理 $0.2 \text{ V}-120 \text{ s}$ あるいは $0.3 \text{ V}-0 \text{ s}$) で行ったオーステナイト系ステンレス鋼の EPR 測定結果と粒界腐食および粒界型応力腐食割れ感受性との相関性について述べる。

(1) EPR 法による各種ステンレス鋼の T-T-S 曲線⁽³⁾

各種温度・時間条件で鋭敏化熱処理した SUS 304, 304 L, 316, 316L について, EPR 法による再活性化率の測定結果を図 10 に示す。いずれも高温短時間域から低温長時間域にかけて高鋭敏化領域が存在し, この傾向はオーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化挙動に関する他の多くの研究結果とよく一致している。SUS 304 と 304L, 316 と 316L を比較するといずれも低炭素材のほうが再活性化率は小さく, 炭素量の低い材料ほど鋭敏化されにくいことがわかる。また 304 系と 316 系とを比較すると, 後者の鋭敏化温度領域は前者のそれよりせまかつ高温側にずれており, Mo の低温度領域での鋭敏化を抑制する効果を示している。

(2) EPR 法と粒界腐食試験法との相関性⁽³⁾

$873 \text{ K}-(0.36-288 \text{ ks}(0.1-80 \text{ h}))$ で鋭敏化した SUS 304 について, EPR 試験と腐食試験 ($G 0572, 0573, 0575$) を比較した結果を図 11 に示す。鋭敏化時間が $7.2 \text{ ks}(2 \text{ h})$ まではいずれの腐食試験でも, 全く粒界腐食を示さないが, $18 \text{ ks}(5 \text{ h})$ 以上になると腐食度は急激に高くなり, $72 \text{ ks}(20 \text{ h})$ 以上ではほぼ一定の値を示す。一方, EPR 試験の場合, 再活性化率は $360 \text{ s}(6 \text{ min})$ から鋭敏化時間とともに上昇している。このことは, これらの腐食試験ではある程度以上鋭敏化が進んで初めてこの現象を検出し始めるが, EPR 法ではきわめて軽微な鋭敏化度も定量的に検出できることを示している。上記の実験結果

図 10 EPR 法による各種ステンレス鋼の T-T-S 線図(再活性化率%)⁽³⁾.

図 11 SUS 304 に関する試験結果(熱処理温度: 873 K(600°C))⁽³⁾.

図 12 SUS 304 における再活性化率 - 腐食速度の関係⁽³⁾.

について再活性化率を横軸に各種腐食試験結果を縦軸に整理しなおしたものを図 12 に示す。粒界腐食感受性を示すのは、EPR 法により数パーセント以上の再活性化率が得られる場合に対応していることがわかる。同じ試験片について 10% しゅう酸エッチ試験 (JIS G 0571) および EPR 試験後の顕微鏡組織の観察結果によると、10% しゅう酸エッチ試験では 7.2 ks (2 h) までは段状組織 18-36 ks (5-10 h) 間では混合組織を示し、72 ks (20 h) 以上で溝状組織になる。

る。段状あるいは溝状組織となるものは、EPR 試験法でも同様に段状あるいは溝状組織を示すが、混合組織の場合は、EPR 法では粒界に沿って孔食が発生した組織あるいは孔食がつながり、溝状に似た組織となる。なお EPR 試験の再活性化率と各種腐食試験結果との相関性をまとめると表 3 のようになる。なお、これらの相関性 (表 3) が SUS 304 以外のオーステナイト鋼について、すべての場合についてもあてはまるかについては必ずしも明確ではなく、今後研究で明らかにされなければならない。図 13⁽⁵⁾ は SUS 304 を各種温度・時間条件で鋭敏化処理した試験片について硫酸 - 硫酸銅腐食試験と EPR 試験結果を比較した結果である。斜線の引かれている範囲が腐食試験で粒界侵食の見られた範囲であり、等電気量線は EPR 試験による結果である。両試験法による鋭敏化領域は若干異なり EPR 法の方が高温側にずれている。すなわち高温で鋭敏化した材料および回復過程における材料に関しては EPR 試験の方がより高い値となる。この原因は図 3 の結果から推測されるように両試験法ではクロム欠乏の程度に対する感受性が異なるため

表 3 EPR 試験の再活性化率と各種腐食試験結果との⁽³⁾相関性 (SUS 304)。

EPR 試験	1.0%	5.0%	10%	50%
JIS G 0572	○			×
〃 0573	○			×
〃 0575	○			×
〃 0571	段 状	混 合	溝 状	

(注) ○ : 合格 × : 不合格

ある。具体的には高温と低温で鋭敏化された材料のクロム量のプロファイルの違い⁽¹⁾によって説明されているが、析出物に基づいて説明される報告もある⁽⁵⁾⁽²⁴⁾。溶接継手について溶接ラインからの鋭敏化度の変化を EPR 法および硫酸-硫酸銅腐食試験で行った結果を図 14⁽¹⁾に示す。腐食試験では粒界侵食深さを測定している。いずれの試験法でも溶接線から 10 mm 前後の部分に鋭敏化領域がみられ、両試験法が良い対応を示すことがわかる。

なお、本技術資料では EPR 法と粒界腐食との相関性だけに内容をしぼったが、EPR 法の開発当初から本方法を粒界型の応力腐食割れに適用した例は多く、応力腐食割れの評価にも優れていることが明らかにされている。高温水応力腐食割れに適用した例としては文献 (2) (6) (24) (26) (39) (40)、ポリチオン酸割れに適用した例は文献 (44) を参照されたい。塩化物割れに関しては次節に述べる。

図 13 SUS 304 に関する EPR 試験と硫酸-硫酸銅腐食試験結果⁽⁶⁾。

図 14 SUS 304 溶接熱影響部の鋭敏化度⁽¹⁾。

(3) EPR 法の現場への応用

最近 EPR 法による現場測定用自動鋭敏化度測定装置が市販され⁽³⁾、それを用いて現場での適用が試みられている⁽²⁵⁾。たとえば最高 333 K (60°C) 以上には加熱されないであろう工業用水 (Cl^- : 20~30 ppm) にて冷却されている塔槽類の鏡板について粒界型応力腐食割れの発生分布と鋭敏化度との相関性を調査した結果によると、再活性化率 20% 以下の鏡板には割れの発生は見られないが、20% を超える鏡板には多数の割れが見られた⁽²⁵⁾。また海塩粒子が飛散堆積する環境での SUS 304 配管 (常温大気) に関する著者の調査によると、再活性化率 5% を超える溶接継手部に粒界型の応力腐食割れが多数見られた⁽²⁷⁾。また 423 K (150°C) に加熱される SUS 304 の配管の溶接熱影響部に関しては再活性化率 7% 以上で割れが発生した。環境因子としてはスケール除去時に混入した微量の残留 Cl^- が考えられている⁽⁴³⁾。

上記 3 種類の異なった環境における例で分かるように、割れの発生する限界の鋭敏化の程度は環境 (応力にも依存するが) によって異なった値を示す。今後各種環境における現場での割れ事例と鋭敏化等の測定結果が蓄積されていけば、EPR 法の利用価値も高まっていくものとみられる。なお、EPR 試験結果は試験温度に影響をうけるので、現場で測定する場合は温度補正曲線⁽²⁸⁾を用い同一温度条件の値に変換して比較する必要がある。また市販材料では表面近傍が肉厚中央部より鋭敏化度が高い場合があり、研摩深さの影響をうけて試験結果が異なることがある。すなわち表面近傍には製造過程で生じる加工歪、焼入れ歪等が残留し、熱履歴を受けるとこれらが鋭敏化を加速するためである。図 15⁽²⁹⁾は鋭敏化に及ぼす冷間加工率の影響を示しており、加工後恒温熱処理を行うと著しく鋭敏化が加速されることが分かる。ま

図 15 再活性化率におよぼす冷間加工の影響⁽²⁹⁾。

図 16 SUS 321 チューブの鋭敏化度プロファイル⁽²⁷⁾.

た図 16⁽²⁷⁾は実装置で使用されていた SUS 321 のパイプの測定結果であり、表面近傍がより鋭敏化されている。なお著者らが 2 mm 厚さの SUS 304 冷延材について、恒温熱処理の影響を調べた結果によると鋭敏化条件が比較的軽い場合には上に述べた傾向が特に顕著であるが、鋭敏化条件が厳しくなると肉厚中央部も著しく鋭敏化されるので、表面近傍が特に高い鋭敏化度を示す傾向は不明瞭になってくる。

(4) 測定値の再現性

SUS 304 の鋭敏化度を実験室で繰り返し測定して得た再活性化率のばらつきについて正規確率紙にプロットした結果を図 17⁽³⁾に示す。変動係数は 0.03 と小さく再現性の良い試験法である。なお現場的に測定する場合は変動係数は 0.10~0.15 と若干高くなる⁽³⁾。

ASTM では 304, 304L の同一試料を 8 機関で測定し、試験機関間のばらつきについて検討した (ASTM ROUND ROBIN TEST PROGRAM)。その結果を表 4⁽¹⁹⁾に示すが、ばらつきは比較的少ない。

図 17 再活性化率の正規確率分布⁽³⁾.
(SUS 304 鋭敏化材)

表 4 ASTM ROUND ROBIN 試験結果⁽¹⁹⁾.

材 料	熱処理条件 (K-ks) [°C-h]	P_a (10^4 C/m ²)
304 結晶粒度番号 8	受入れまま	0.04 ± 0.04
	894-86.4 [621-24]	10.3 ± 5.5
	894-3.6 [621-1]	0.24 ± 0.13
	773-86.4 [500-24]	0.10 ± 0.03
304L 結晶粒度番号 5	受入れまま	0.007 ± 0.016
	894-86.4 [621-24]	3.40 ± 1.00
	894-3.6 [621-1]	0.45 ± 0.32
	773-86.4 [500-24]	0.11 ± 0.05

(5) EPR 法の問題点

SUS 347 について EPR 法と硫酸-硫酸銅腐食試験を適用したところ、腐食試験で粒界侵食が見られないにもかかわらず、EPR 法で高い値が得られたという報告があり、その理由として EPR 法では粒内の未溶解炭化物 (NbC 等) の周辺が溶解したためとしている⁽³⁰⁾。

冷間加工を行った後熱履歴を受けると鋭敏化が著しく速く進行することはすでに述べたが (図 15)、このような試料の EPR 試験後の組織を観察すると 773~823 K (500~550°C) 以上で熱履歴を受けたものは粒界が特に腐食されているが、773~823 K 以下の場合は粒界だけでなく粒内のすべり線に沿って溶解が生じることが報告されている⁽⁸⁾⁽²⁹⁾。

その外にも EPR 法では粒界のみならず粒内の欠陥部も溶解してしまうという報告例⁽³¹⁾⁽³²⁾があり、必ずしも粒界腐食感受性のみを検出するとは限らない場合がある。そのような危険性のある場合は、EPR 試験後顕微鏡で粒内侵食の有無を確認する必要がある。

なお、冷間加工そのものが EPR 試験結果に及ぼす影響は図 15 にも示されているように比較的少なく無視してよい⁽⁸⁾⁽²⁹⁾、との報告があるが、著者らの実験によると 304 に 60% の強い冷間加工を行うと鋭敏化熱処理を行わない材料でも 2% 前後の再活性化率が得られている⁽³³⁾。

本技術資料では EPR 法をオーステナイト系ステンレス鋼へ適用した例を紹介してきたが、フェライト系ステンレス鋼、高 Ni 合金、Ni 基合金、溶接金属 (铸造材) に適用した例も報告されている。試験条件については表 1 を、内容については表 1 に示した文献を参照されたい。

5. あ と が き

EPR 法は比較的新しい試験方法であり、これから初め

て行う機関も多いと思われるので、試験条件の意味について多くのスペースをさいた。EPR 法の最大の特長は、迅速、定量的、感度が高い (低鋭敏化度の測定に優れている) 非破壊的試験等であり、今後現場での装置材料の測定に広く使われるようになると思われる。4. (5) で記述した EPR 法の問題点については、必ずしも今日明らかにされているとは思われず、今後の研究が期待される。

文 献

- (1) 梅村文夫, 川本輝明: 防食技術, **28** (1979), 24.
- (2) 梅村文夫, 明石正恒, 川本輝明: 防食技術, **29** (1980), 163.
- (3) 梅村文夫, 花井康夫, 川本輝明: 石川島播磨技報, **22** (1982), 303.
- (4) F. Umemura and T. Kawamoto: *Predictive Methods for Assessing Corrosion Damage to BWR Piping and PWR Steam Generators*, (1982), 179, Ed. by H. Okada & R. W. Staehle, NACE, No. 81-85852.
- (5) P. Novak, R. Stefec and F. Frong: *Corrosion*, **31** (1975), 344.
- (6) W. L. Clark, V. M. Romero and J. C. Denko: NACE Corrosion Conference, Paper No. 180, San Francisco, (1977).
- (7) W. L. Clarke, R. L. Cowan and W. L. Walker: ASTM STP 656, (1978), 99.
- (8) W. L. Clarke: NUREG/CR-1095, GEAP-24888, R-5 (1981).
- (9) 朝倉祝治, 美田邦彦: 日本金属学会会報, **21** (1982), 3.
- (10) K. Osozawa, K. Bohnenkamp and H.-J. Engell: *Corrosion Science*, **6** (1966), 421.
- (11) S. Pednekar and S. Smialowska: *Corrosion*, **36** (1980), 565.
- (12) P. Chung and S. Szklarska-Smialowska: *Corrosion*, **37** (1981), 39.
- (13) V. Cihál: *Corrosion Science*, **20** (1980), 737.
- (14) H. B. Гегелова: *Защита Металлов*, **8** (1972), 420.
- (15) F. Duffaut, J.-P. Pouzet and P. Lacombe: *Corrosion Science*, **6** (1966), 83.
- (16) M. Prazak: *Corrosion*, **19** (1963), 75t.
- (17) 佐々木良一, 湊 昭, 深井 昌: 腐食防食協会春期学術講演大会講演予稿集, (1977), A102.
- (18) 足立俊郎, 神余隆義, 前北杲彦: 日新製鋼技報, **45** (1981), 9.
- (19) A. Parvizi-Majidi and M. A. Streicher: NACE Corrosion Conference, Paper No. 183, Houston, Texas, (1982).
- (20) 鬼村吉郎, 有岡孝司, 宝来 学, 野口 繁: 三菱重工技報, **18** (1981), 527.
- (21) P. Sury and J. Weber: *Werks. Korr.*, **23** (1972), 112.
- (22) O. L. Riggs, Jr.: *Corrosion*, **31** (1975), 413.
- (23) V. Cihál: *Kovové Metariály*, **11** (1973), 86.
- (24) 明石正恒, 服部和治: 防食技術, **30** (1981), 230.
- (25) 中原正大, 高橋 克: 腐食防食協会春期学術講演大会, (1982), A-211.
- (26) 明石正恒, 服部和治: 防食技術, **30** (1981), 559.
- (27) 梅村文夫, 川本輝明: 未公開資料.
- (28) 鋭敏化度測定器 DOS テスター技術資料 (石川島検査計測株式会社).
- (29) 賀川直彦, 山本勝美, 中村寿和: 腐食防食協会春期学術講演大会, (1982), A-210.
- (30) 森 康彦, 服部成雄, 深井 昌, 幡谷文男, 佐々木良一: 腐食防食協会春期学術講演大会, (1979), A-104.
- (31) 木内 清, 近藤達男, 耐熱金属材料第 123 委員会研究報告書, **22** (1981), 11.
- (32) E. A. Loria: *Corrosion*, **37** (1981), 481.
- (33) 梅村文夫, 明石正恒, 川本輝明: 未公開資料.
- (34) 菅原英夫: 日本金属学会会報, **13** (1974), 723.
- (35) 遅沢浩一郎, 根本力男, 藤原最仁, 池田克己: 腐食防食協会春期学術講演大会講演予稿集, (1979), A206.
- (36) 福塚敏夫, 下郡一利, 藤原和雄, 泊里治夫: 第 26 回腐食防食討論会予稿集, (1979), 56.
- (37) 松島志延, 清水義彦: 第 29 回腐食防食討論会, (1982), A-208.
- (38) A. Mignome, A. Borello and A. La Barbera: *Corrosion*, **38** (1982), 390.
- (39) 深井 昌, 森 康彦, 浦山義直, 服部成雄, 佐々木良一, 伊藤久雄: 腐食防食協会春期学術講演大会予稿集, (1979), A-105.
- (40) 福塚敏夫, 下郡一利, 藤原和雄, 泊里治夫, 原 龍雄: 同上, (1979), A-106.
- (41) 浜田幾久, 仲尾元六, 薬師寺善雄, 丸山武志: 腐食防食協会春期学術講演大会予稿集, (1977), A-102.
- (42) Н. Д. Томашов: *Защита Металлов*, **15** (1979), 661.
- (43) 中原正大, 高橋 克: 第 28 回腐食防食討論会予稿集, (1981), 18.
- (44) 玉置克臣, 中野昭三郎, 西山 昇: 腐食防食協会春期学術講演大会講演予稿集, (1973), A-306.