

(69) 銅添加硫酸—硫酸銅溶液による  
オーステナイト不銹鋼の粒間腐蝕試験

Intergranular Corrosion Test of Austenitic Stainless Steels with Acidic Copper Sulphate Solution Containing Copper

N. Ito, et alius.

日本ステンレス直江津製造所

工 藤田 輝夫・工〇伊東 直也

I. 緒 言

オーステナイト不銹鋼の品質決定試験として JIS に規定されている 5% 硫酸および 40% 硝酸試験ではこの鋼特有の欠陥である粒間腐蝕鋭敏性がほとんど検出されないことは周知である。最近低炭素不銹鋼の需要が増大しており検査試験で低炭素の効果を確立する必要があるが、JIS にはこの種の試験規定がないため主として A.S.T.M. 規定の硫酸—硫酸銅試験あるいは 65% 硝酸試験を使用している現状である。しかし、この両試験とも長時間を要する欠点があり、後者はさらに低炭素 18-8Mo 鋼に対しては炭化物の他に  $\sigma$  相等の異相の重複効果をも現わすので腐蝕量の評価基準は簡単に決定されない。この点硫酸—硫酸銅試験は炭化物の析出効果のみを検出し、その判定は屈曲亀裂によるため簡明であり、定性的ではあるが評価基準の確立している唯一の方法である。

E. Brauns & G. Pier は硫酸—硫酸銅溶液の作用が銅添加でいちじるしく強められることをのべているがわれわれは銅添加法が検査試験としてどの程度有用であるかを銅を添加しない正規方法、たとえば A.S.T.M. 法と比較検討した。

II. 実験方法

試料は Table 1 に示すとき化学組成の 6 種の 18-8 鋼、18-8 Mo 鋼圧延品で巾 15mm、長さ 60mm 大に加工し 650°C×2h 加熱後、03 番エメリー紙で研磨仕

Table 1. Chemical composition of specimens %

A.I.S.I. type	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
304	0.06	0.59	1.12	18.75	9.04	
304	0.033	0.35	1.33	18.65	9.84	
304 L	0.026	0.47	1.43	18.03	10.26	
316	0.06	0.68	1.54	17.88	12.66	2.13
316	0.033	0.56	1.56	17.48	12.57	2.09
316 L	0.026	0.82	1.53	18.52	13.08	2.23

上げして試験に供した。使用した硫酸—硫酸銅溶液は A.S.T.M. 規定 A 240-44 および A 393-55 T, 2 種でその濃度はつきのごとくである。

(a) A240-44:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 13\text{g}$   
+ Conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 47\text{ml/l}$

(b) A393-55T:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 100\text{g}$   
+ Conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 100\text{ml/l}$

上記沸騰溶液のままおよび銅添加の条件で 72 h までの各時間試料を沸騰腐蝕した後粒間腐蝕の度合を 180° 屈曲による亀裂発生および腐蝕前後の電気抵抗の変化で判定し、さらに溶液の酸化還元電位と不銹鋼のこれらの溶液における自然電極電位を測定して銅添加の効果をしらべた。沸騰容器は冷却コンデンサー付 1l フラスコにより比液量は 15ml/cm<sup>2</sup> 銅添加量は電解銅屑 15g/300ml ととして試験した。

III. 実験結果

i) 屈曲判定: (a) 液沸騰のままおよびこれに銅添加の条件で 5~72 h 試料を浸漬腐蝕した後 180° 屈曲し亀裂発生の程度をしらべた。この結果 C>0.03% の鋼は銅添加によれば 5 h の沸騰で銅添加しない正規の方法 72 h の侵蝕度に匹敵することが確められた。C<0.03%, 18-8 Mo 鋼のみ 72 h 後両試験とも亀裂は発生しなかつたがこれは鋭敏化が弱いため銅添加試験の場合溶液の作用が苛酷であることに変わりはないと思われる。

ii) 電気抵抗の変化: 沸騰および銅添加の条件は i) と同様にし (a) (b) 両液により 72 h までの時間沸騰し腐蝕前後の電気抵抗測定によつて粒間侵蝕度を判定した。測定は knife-edge を使用し 0.280 A の一定電流を通じ試料の knife-edge 間の電位差増加率を算出した。この値は試料の電気抵抗増加率に相当する。(b) 液による試験結果の一例を Table 2 に示す。これは銅添加試験の結果であるが銅添加しない正規の方法では C=0.06% type 304 試料が 48 h 試験後 2.0% 72 h 後 6.1% また C=0.06% type 316 試料が 72 h 後 12.3%

Table 2. Increasing degree of electrical resistivity by intergranular corrosion (%) Solution containing copper.

A.I.S.I.	Type 304			Type 316			
	C%	0.06	0.033	0.026	0.06	0.033	0.026
h							
5		5.7	1.1	0	8.2	0	0
8		10.1	6.8	0	14.9	0	0
16		33.2	18.9	1.5	31.4	0	0
24		64.5	33.4	3.9	46.9	1.0	0
48		418	118	9.6	105	2.7	0
72		1700	583	15.2	160	3.3	0

の電気抵抗増加を示しただけで他の4種は72h後全く変化は見られなかった。以上の結果  $C > 0.03\%$  鋼は銅添加5h試験で正規の72h試験の結果にほぼ相当し8hではより苛酷になるといえる。

iii) 電位測定: (a) (b) 両硫酸—硫酸銅溶液で不銹鋼を沸騰腐蝕する場合の溶液の酸化還元電位の変化, および銅を添加した場合の諸電位の変化を1N甘汞電極を照合極として測定した。(b)液による結果, 溶液電位は72h後, type 316 L 鋼  $650^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$  加熱試験の場合は, 750mV から 650mV まで低下  $C = 0.06\%$  type 316 鋼  $650^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$  加熱試験料では初めの 750mV から 450mV まで低下した。比液量はいずれも 15ml, 値は水素電位基準である。後者の場合, 試験開始後 40h 附近からの溶液電位の降下がいちじるしく, これは並行して行った腐蝕量測定の結果とも比較的対応した。Fig. 1 は (b) 液に銅を添加した場合の溶液電位および不銹鋼な

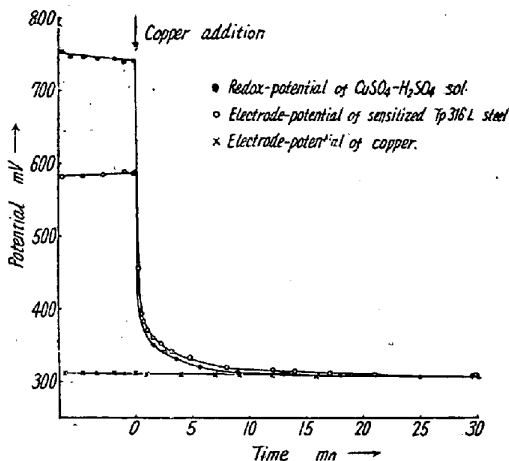


Fig. 1. Effect of copper on the redox-and electrode-potential.

らびに銅の自然電極電位の変化を示したもので, 銅投入で瞬時的に電位は低下し 20 分後には平衡電位約 320 mV に達している。また電位降下におよぼす添加銅表面積の影響は比較的小さく, 溶液 300 ml に対し添加量を 5, 10, 20 cm<sup>2</sup> とした場合投入後 5 分で初期電位 750 mV はそれぞれ 350, 335, 330 mV に低下し 1h 後には三者とも 320 mV に達し連続 8h 後も同電位を示した。

#### IV. 結果の検討

硫酸—硫酸銅沸騰溶液の酸化還元電位は 700~800mV でこれにより不銹鋼は不働化されるが組織に鋭敏化部分があつて, その活性化電位が溶液電位よりも高ければ鋭敏化局部において侵蝕がはじまり,  $\text{Cu}^{++}$  の還元を伴うから溶液電位は  $\ln a_{\text{Cu}^{++}}/a_{\text{Cu}^{+}}$  にしたがつて低下し, さらに鋭敏化の弱い部分まで侵蝕に曝されると考え

られる。低炭素鋼の鋭敏化試料は銅添加しない時は72h後でも電位降下はわずかであり,  $C = 0.06\%$  鋼の鋭敏化試料でもいちじるしい電位降下は沸騰 40h 後をはじめて起つていることから, 硫酸—硫酸銅溶液試験が長時間を要するのは溶液電位が低下し粒界反応のはじまるまでの時間がこのように長いことによるものといえる。低炭素鋼では 72h 後も溶液電位高く粒界反応は起り難いと思われる。

銅添加でえられる溶液電位 310 mV は正規の試験法では到底えられない低い値であつて鋭敏化部の侵蝕が迅速かつ広範囲に起るのもこのためである。したがつて銅添加によれば正規の試験に見られる初期不反応時間は全く存在せず, また条件細部の影響は非常に小さいものになる。

#### V. 結 論

オーステナイト不銹鋼の粒間腐蝕に対する抵抗性の試験として用いられる硫酸—硫酸銅試験法は銅添加によれば正規の 72h は 8h に短縮できることを知つた。超低炭素鋼の場合は銅添加 8h 試験でもほとんど屈曲による亀裂を起さないが粒間腐蝕に対する実用的な免疫性を考慮する場合はこれで充分と考える。したがつて製品の品質決定のために, 銅添加 8h の試験で充分代用できた完全免疫性の鋼を研究する場合でも非常に有用であると思われる。(文献省略)

### (70) 露点凝縮型腐食について (I)

#### On the Bellow-Dew-Point Type Corrosion (I)

S. Jo.

日本特殊鋼管, 研究部 理博 条 朔 朗

#### I. 緒 言

石油精製における熱交換器を実例としてこの型の腐食を化学工学的に検討したので報告する。腐食は露点凝縮現象でその化学的主因子は原油中に含まれる塩化物の加水分解によつて生じた塩酸と, 有機硫黄化合物の分解によつて生じた硫化水素などである。

#### II. 腐食領域の推定

##### II-1 水蒸気凝縮点の推定

ガソリンには吹込水蒸気が蒸気の状態に含まれている。この水蒸気は油と水蒸気の分圧の関係から, ある温度において急に凝縮するものと考えられる。一方ガソリンは多成分系であるため, 熱交換器を通過する間には逐時高沸点成分より凝縮する。したがつて熱交換器の各部