

18Cr-8Ni オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに 70547 およぼす腐食雰囲気中の酸素の影響について*

田中 良平**・長崎 久弥***許 廷 珪****

Influence of Dissolved Oxygen on the Stress Corrosion Behavior of 18Cr-8Ni Austenitic Stainless Steel

Ryohei TANAKA, Kyuya NAGASAKI, and Tingkwei HSU

Synopsis:

In order to study the behavior of oxygen dissolved in corrosives which has been reported to influence the stress corrosion cracking of austenitic stainless steels, the specimens of the steel were stressed and exposed to 42% MgCl₂ solution or 40% FeCl₂ solution under nitrogen or normal atmosphere, and the change in ductility and hardness during corrosion, and fracture time were measured.

The results obtained are summarized as follows:

(1) In 42% MgCl₂ solution without dissolved oxygen, the stress corrosion cracking occurred both in case of whole immersion specimen or half immersion specimen.

(2) It was concluded that the dissolved oxygen is necessary for pitting to occur in high temperature sodium chloride solution, but, after the initial pit forms, the crack propagation may depend on hydrogen embrittlement which is resulted from the phenomenon that low pH FeCl₂ is filled in the pit by electrochemical reaction.

(3) The stress corrosion mechanism seemed to be illustrated from the standpoint of crevice corrosion mechanism, and consequently it was concluded that not oxygen but hydrogen plays an important role in stress corrosion cracking processes.

(Received June 14, 1969)

1. ま え が き

18Cr-8Ni オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れの原因について、従来からこれが水素に無関係であるとする説がしばしば唱えられてきた。その根拠として

(1) 完全オーステナイト組織のステンレス鋼は水素脆化を起こさないこと¹⁻²⁾。(2) 腐食雰囲気中に溶存する酸素によって応力腐食割れが加速されること³⁻⁴⁾。および (3) 陰極防食法の効果、すなわち陰分極すると割れが阻止できること、その反面、陽分極すると割れが加速されること⁵⁾などが挙げられている。しかしながら筆者らは種々の文献ならびに筆者ら自身の実験結果から、応力腐食に対して水素が決して無関係ではないとの考えをもっており、たとえば、上記の (1) に関しては WHITEMAN⁶⁾ が 310 型ステンレス鋼 (25Cr-20Ni) について陰極通電により脆化することを報告しているが、筆者らも前報⁷⁾で 18Cr-8Ni ステンレス鋼が種々の環境下で水素脆化を起こすこと、そして応力腐食割れにおいてもこの水素脆化が重要な役割をはたすことなどを明らかにした。

そこで本報では前記の (2) に関連してステンレス鋼の気相あるいは液相中での溶存酸素と応力腐食割れ感受性

の問題を取りあげた。

オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに関する研究については、一般に実験室的な加速試験である 42% 沸とう MgCl₂ 溶液中での実験⁸⁻¹⁰⁾と実用上しばしば問題になる高温低濃度塩化物水溶液、たとえば NaCl 溶液中での現場的な実験¹¹⁻¹⁴⁾とに大別される。しかしこの両試験法間で鋼種による割れ感受性が違うばかりでなく¹⁵⁾、割れ発生および伝播経路にも差異があり、42% MgCl₂ 溶液では高温低濃度塩化物溶液中で発生するようなピットを起点とした割れは認められない^{5, 16)}。

溶存酸素の影響については高温低濃度塩化物水溶液中での応力腐食割れにおいて、液相または気相中に溶存酸素が存在しないと塩素イオン濃度のいかにかわらず割れは認められない^{3, 4, 9, 11, 13)}ことから、溶存酸素がこの条件下での応力腐食割れに重要な役割をもっていることはほぼ異論のないところである。しかし 42% 沸とう MgCl₂ 溶液中での応力腐食割れに対する溶存酸素の影

* 昭和44年3月本会講演大会にて発表
昭和44年6月14日受付

** 東京工業大学工学部 工博

*** 東京工業大学工学部 理博

**** 東京工業大学 大学院

響については不明な点が多い。たとえば BARNATT¹⁰⁾は 18-8 鋼の MgCl₂ 溶液中における応力腐食割れの陰極反応は酸素の還元反応でなく、水素の発生反応であるとしているのに対し、UHLIG ら⁹⁾は 18-8 鋼の応力腐食試験において純粋の窒素ガスを送入して完全に酸素を追出した MgCl₂ 溶液を用いても割れ感受性は変化しないが、逆に酸素ガスを送入すると寿命が 40% に減少することから、応力腐食割れには酸素の存在が大きく影響すると述べている。また DENHARD⁹⁾ も 42% MgCl₂ 溶液中で、試片の下半部を液中に浸漬し、残り半分を気相中に暴露した場合、低応力側では試片は気相中の部分で破断することから酸素が関係しているのではないかと示唆している。これらに対して筆者らは一連の実験より、42% MgCl₂ 溶液中で実験した場合の気相中での破断は酸素と無関係であることを見出し、また高温低濃度塩化物水溶液中での応力腐食割れについても、割れの発生起点であるピットの生成は酸素濃度に密接に依存するが、割れの伝播に関するかぎりでは水素脆化に基因するという結論に達したので、それらの研究経過について以下に述べることにする。なお前記の(3)の問題については次報で検討する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

本研究に用いた試料は市販品の 18Cr-8Ni ステンレス鋼薄板(厚さ 1 mm)で、その化学成分は Table 1 のとおりである。

試験片は全長 120 mm、平行部の長さ 17 mm、幅 6 mm の引張試験片の形に仕上げたのち、1 050°C の真空中で 40 min 溶体化処理を行なった後、スケールの除去および表面の均一化を兼ねて 60°C のクロム飽和リン酸溶液で電流密度 0.5 A/cm² により 1 min 電解研磨を行なつてから実験に供した。

2.2 実験方法

用いた応力腐食実験装置については前報⁷⁾に説明したのでここでは省略する。腐食液には沸とう 42% MgCl₂ 溶液、143°C±1°C を用いた。また各雰囲気中の試片の脆化の度合を検出するために、前報と同じような 180° 繰返し曲げ試験材を用いた。この方法による繰返し屈曲数は試料の靱性変化をよく反映し、またその再現性

Table 1. Chemical composition of steel used(%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
0.07	0.74	1.65	0.036	0.010	8.93	18.49	0.027

も非常に良好で誤差は 5% 以内に納まる¹⁷⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 42% MgCl₂ 溶液中での半分浸漬応力腐食試験について

高温低濃度塩化物水溶液中での応力腐食割れ試験において、試験片を気相中に暴露した場合と液相中に浸漬した場合の割れ感受性の差異については STAEHLE⁹⁾やその他の文献⁴⁾によつて明らかにされているが、42% MgCl₂ 溶液中での同様の実験は DENHARD⁹⁾ が試片を半分だけ液中に浸漬した場合、液中で破断するか、気相で破断するかは材質や応力によつて異なると報告しているのみである。そこで 42% 沸とう MgCl₂ 溶液中で試片の下半分を液相中に浸漬し、残りの半分を気相中に露出させた場合の応力-破断時間曲線を求めた。その結果を Fig. 1 に示す。丸印が普通の大気中、三角印が窒素雰囲気中でそれぞれ行なつた実験結果である。黒丸と黒三角は気相破断であることを示している。図に示したように低応力側では主として試片の気相部分で破断を生じており、この点は DENHARD の報告と一致しているが、その破断位置は液面付近またはその少し上約 1 mm の部分であつて DENHARD の溝入試片の場合と異なる結果になつている。DENHARD は試片が液相中で破断するか、気相中で破断するか、その破断位置を支配する要因は明らかでなく、一見破断時間によつて異なるようであるが、これはおそらく気相での塩化物の濃縮および酸素の存在によるものであらうと示唆している。しかし 143°C の沸とう 42% MgCl₂ 溶液における MgCl₂ の濃度は一定であるし、また試片の気相部はたえず水蒸気にさらされた状態にあり、たとえ液滴が付着して濃縮するという現象が起こつたとしても、液の濃縮は温度とのかねあいもあるが、かえつ

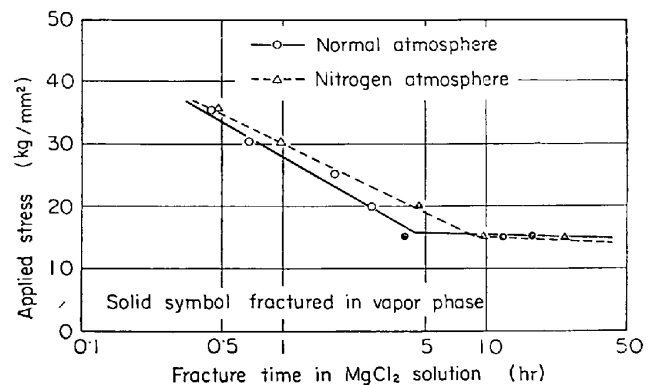


Fig. 1. Stress-time curves for half immersion 18-8 stainless steel in 42% MgCl₂ solution at normal atmosphere and nitrogen atmosphere.

て応力腐食割れ寿命を延長させる傾向がある³²⁾ので、気相破断を塩化物の濃縮に起因すると考えるのは問題がある。また Fig. 1 から明らかなように、大気中、窒素雰囲気中を問わず、応力-時間曲線は近似しており、酸素の多少に関係なく窒素雰囲気中でも気相破断が発生している。ただし窒素雰囲気中での応力-時間曲線の方がやや長時間側にずれるのは、窒素ガス流通の際液面上の温度が多少低下するためとも考えられるが、UHLIG ら³³⁾が示唆しているように酸素を逆に吹込むと破断寿命が短縮することから、酸素の効果も無視しえないように思われるので、この点については次項で考察する。

さて上に述べた半分浸漬試片の場合の破断位置を支配する要因が何であるかをしらべる手掛りとして、試片各部の脆化の程度を繰り返し曲げ試験により検討した。すなわち 42% MgCl₂ 溶液中で耐力の 80% (18.4 kg/mm²) の負荷で応力腐食試験を 1.5 hr 行なった後、試験を中断して直ちに試片を取りはずし、180°繰り返し屈曲数とビッカース硬さ (荷重 50 g²) を測定した。Fig. 2 がその結果で、屈曲試験は多数の試験片について試験機に固定する位置を少しずつずらして試験を行なったものである。横軸の 0 がちょうど水線部を試験した場合、+側は液面上、-側は液面下を試験した場合である。また白丸と白三角は大気中での実験結果、黒丸と黒三角は窒素雰囲気中での実験結果を示している。Fig. 2 から明らかなように、大気中、窒素雰囲気中のいずれも脆化の度合および傾向は一致し、もつとも脆化しているのは水線部から約 1 mm 上の部分である。この事実は前述の実験で応力腐食割れが液面上 0~1 mm の所で発生すること

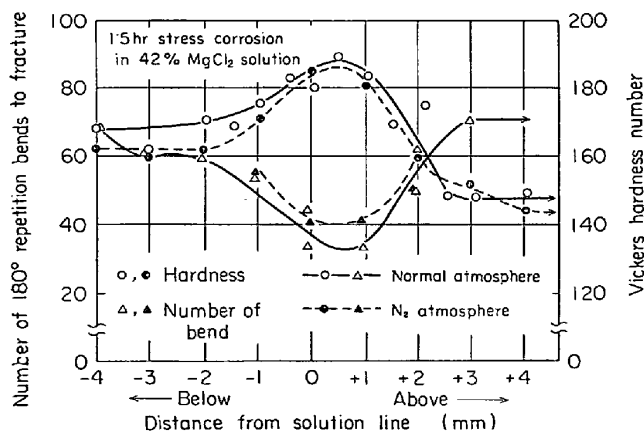


Fig. 2. Change in ductility and vickers hardness of half immersion specimen's various portions in 42% MgCl₂ solution under 18.4 kg/mm² at normal atmosphere and nitrogen atmosphere after 1.5 hr stress corrosion.

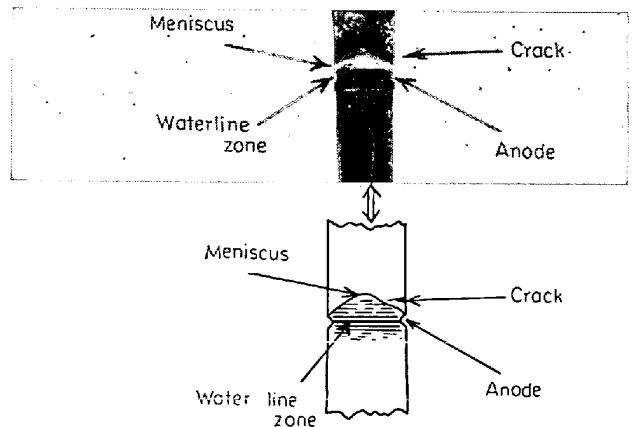


Photo. 1. Out-view of half immersion 18-8 steel specimen in 42% MgCl₂ solution with 10 kg/mm² stress after 100 hr stress corrosion at normal atmosphere.

とよく一致している。

船舶、貯水槽などによく見られる水線部における激しい腐食は酸素濃淡電池の形成が原因であるといわれてきたが¹⁸⁾、酸素の濃淡が顕著でない激しく攪拌された電解液においてもこの現象はしばしば認められることから、他の因子についても考慮を払わなくてはならない。ROSENFELD の定量的な一連の研究¹⁹⁾によると、多くの場合その機構は隙間腐食と類似しているとしている。すなわち金属-電解液-大気境界でのmeniscusは連続的な電解液の供給が困難である狭い隙間と考えられ、このため隙間腐食と同様な腐食電池を生じ、激しい腐食劣化が起こるとしている。

上記の隙間腐食の考え方が本実験の半分浸漬試片の応力腐食機構にも適用できるかどうかを検討するため、半分浸漬試片の腐食状況を綿密に観察した。すなわち大気中、10 kg/mm² の低応力下で試片の下半分だけ 42% MgCl₂ 溶液中に 100 hr 以上浸漬した場合の破断初期の様相を Photo. 1 に示した。長時間の浸漬によつてもつとも激しく腐食されているのは水線部で、液の表面張力によつて生じた三日月状のmeniscus部もやや侵食されているのが明らかに認められ (写真では明るくみえる部分)、この部分が陽極になっているものと考えられる。しかし割れはこの陽極部では発生せず、meniscusに隣接した陰極部と思われる部分で発生している。

試験中溶液は沸とう状態であるため液中の溶存酸素は 10⁻⁷~10⁻⁸ mol/l の程度であると推定される²⁰⁾から、水線部における著しい腐食と脆化に対し、溶存酸素の影響はあまり考えられない。またmeniscusでの侵食がやや軽微なのは酸素が金属表面に吸着して陽極反応を阻害するためと推察されるが、詳細についてはさらに検討を要

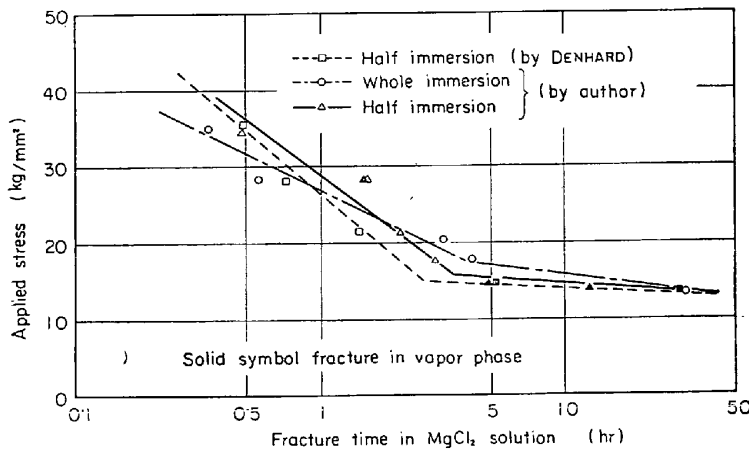


Fig. 3. Stress-time curves for half immersion and whole immersion specimens in 42% MgCl₂ solution at normal atmosphere.

する。ともあれ割れが陽極部を起点として発達せず、meniscus に隣接している陰極部に相当する部分から発生していることは、応力腐食割れが一段階^{21, 22)}で示されるような陽極支配でないことを意味している。

次に Fig. 3 に試片を全面浸漬した場合と半分浸漬した場合の応力-時間曲線を対応させた。参考のため DENHARD の半分浸漬試片の実験結果も付記したが、その曲線は本実験の半分浸漬試片の曲線とほぼ同様の傾向を示している。ところで、全面浸漬と半分浸漬の結果を比較すると、高応力側では全面浸漬のほうが半分浸漬よりも短時間側にずれるが、限界応力は逆に全面浸漬のほうが大きい。この一見矛盾するような現象の原因としては、高応力の場合は応力支配となるため、液相中で生

ずるすべりや局部腐食によつて切欠きが形成されると、直ちに塑性変形を伴つた準機械的破断につながつて、短時間中に液相中で破断するが、低応力の場合は腐食支配となり、水線部での腐食作用が顕著であるため半分浸漬のほうの限界応力が低下するものと考えられる。

Fig. 3 と関連して 42% MgCl₂ 溶液、18.4 kg/mm² の条件で試片を全面浸漬したときと半分浸漬したときの応力腐食時間による靱性の変化を 180° 繰り返し屈曲試験より求め、Fig. 4 に示した。この場合全面浸漬試片は平行部の中心部、半分浸漬試片はちょうど水線部にあたる部分がつとも強く曲げられるように試験機に固定した。両者とも応力腐食過程におけるオーステナイト鋼特有の脆化傾向を示すが、半分浸漬のほうが全面浸漬試片よりも脆化が著しく、また破断時間も短く、Fig. 3 で得られた結果とよく一致している。

3.2 高温低濃度塩化物水溶液中での応力腐食試験について

中性に近い塩化物、たとえば NaCl が水中に存在するとき、応力腐食割れを起こすのにピットの生成が必要であることは多くの報告から明らかであり、またピットを生ずるのに酸素あるいは酸化剤が必要なこともほぼ異論のないところである^{5, 23~25)}。ピットの生成機構については種々な説があり、いまだに確立された機構はないが、ピットの成長に関しては隙間腐食と同じような過程をたどるようである。すなわち欠陥部にいつたんピットが生ずると、自己触媒作用によつて pH を下げ腐食速度が増大し、金属は短時間に深く侵食される。この場合ピット内で酸素が消耗し、他の所からの拡散が遅れると Fe⁺⁺ の生成は Cl⁻ に支配されるようになり、電流によつて塩素イオンはピット内部に運ばれ、Fe⁺⁺、Ni⁺⁺、Cr³⁺ などの塩化物の濃厚溶液（たとえば FeCl₂ 溶液）が生成され、腐食がさらに助長される²⁶⁾。中性の塩化物溶液においてピットが生成するためには酸化剤が必要なことから、溶存酸素が応力腐食割れの全過程を律速するという考え方が今までの報告の大部分を占めているが、酸素濃度が高いほど割れ感受性が大きく、また酸素を除いた場合に割れが全く生じないことは、中性付近の低濃度塩化物溶液中の応力腐食割れに酸素が重要な役割を演じていることを示すものと考えられる。他方、酸素の役割は応力腐食割れの前段階としてのピットの発生のみならず、すなわちピット生成の段階では陰極部で $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ のような反応が

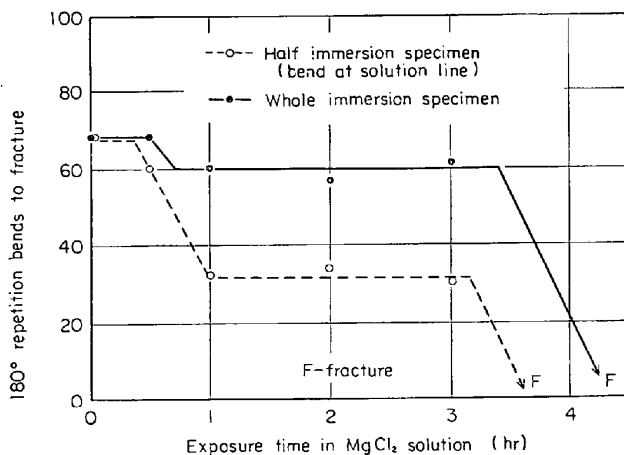


Fig. 4. Change in ductility of half immersion and whole immersion specimens of 18-8 stainless steel in 42% MgCl₂ solution under applied stress of 18.4 kg/mm² at normal atmosphere.

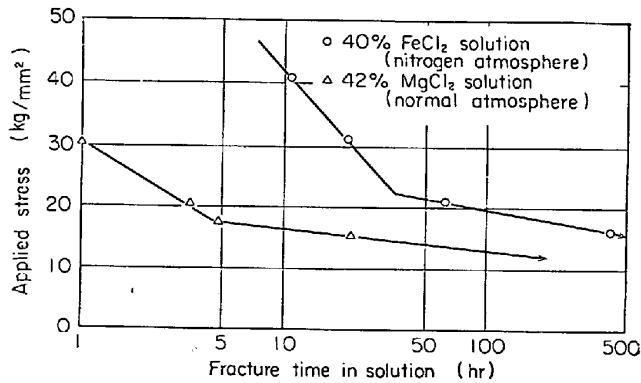


Fig. 5. Stress-time curves for 18-8 stainless steel in 42% MgCl₂ solution under normal atmosphere and in 40% FeCl₂ solution under nitrogen atmosphere.

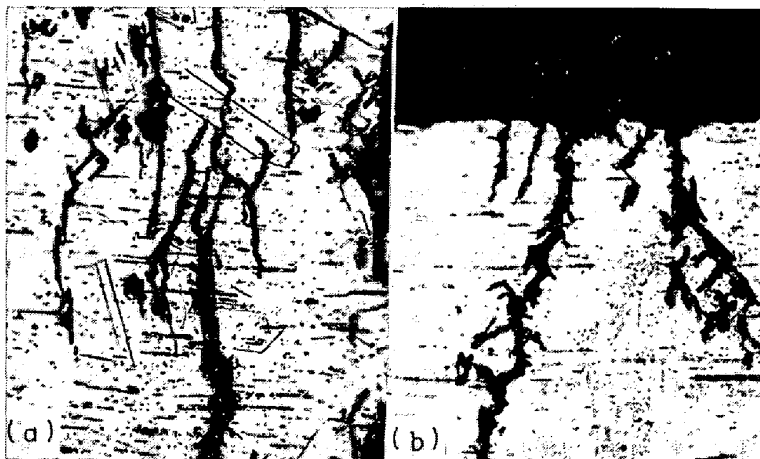


Photo. 2. Surface and cross sectional views of cracking on 18-8 steel in 40% FeCl₂ solution with 30 kg/mm² stress at nitrogen atmosphere. $\times 100(4/5)$

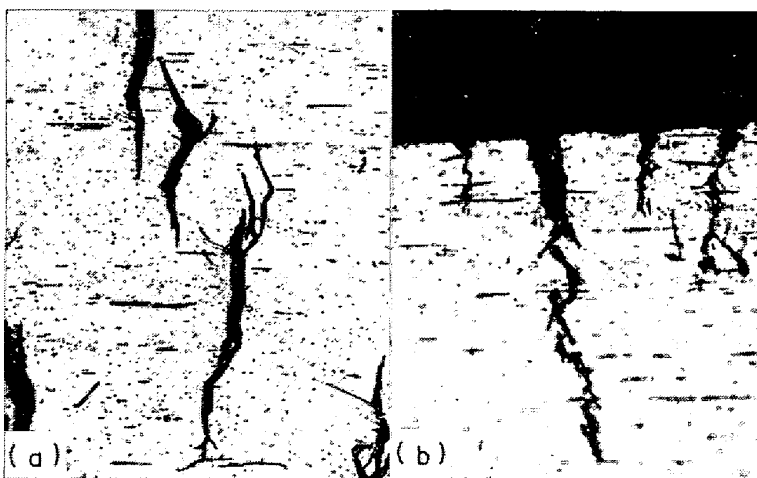


Photo. 3. Surface and cross sectional views of cracking on 18-8 stainless steel in 42% MgCl₂ solution with 18.4 kg/mm² stress at normal atmosphere. $\times 100(4/5)$

適当な早さで起こる必要があるのに対し、応力腐食割れの伝播過程では割れの微細な間隙に酸素の拡散していくのが困難になり、一方、割れ間隙中では陽極反応、あるいは金属塩化物の加水分解によつて H⁺ 濃度が高まり、陰極反応として容易に $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ なる反応が起こるため酸素の存在が必要でなくなるものと考えられる。しかしながらぼう大な応力腐食割れの文献の中で腐食液として FeCl₂ 溶液を使用した研究は見当たらない²⁷⁾。ただ 18-8 鋼を窒素雰囲気中で 114°C の沸とう FeCl₂ 溶液中に浸漬した場合、U ベンド試片が 7.4 ± 0.5 hr で貫粒割れを生じたとする UHLIG らの断片的な報告²⁸⁾があるのみである。

そこで以下 FeCl₂ 溶液中での応力腐食割れと MgCl₂ 溶液中での応力腐食割れを対比し、その挙動から上記の機構の考察を試みた。Fig. 5 に 114°C の 40% 沸とう FeCl₂ 溶液と 143°C の 42% 沸とう MgCl₂ 溶液中での応力-破断時間曲線を示した。FeCl₂ 中における応力-破断時間曲線は MgCl₂ に比べて長時間側にずれ、限界応力も大きくなっていることが明らかである。この感受性の差異は 114°C と 143°C という試験温度に起因する²⁸⁾ものか、溶液そのものの加水分解度の大小による²⁹⁻³¹⁾ものか、あるいは局部腐食性と全面腐食性との違い³²⁾によるものかは今後の検討を必要とするが、おそらくこれらの因子の相乗作用によるものと思われる。ともあれ、18Cr-8Ni ステンレス鋼は FeCl₂ 溶液中で応力腐食割れを起こすことが確認された。なお、すべての FeCl₂ 溶液中での実験は窒素雰囲気中で行なわれた。

次に 40% FeCl₂ 溶液中、負荷応力 30 kg/mm² での応力破断試片の表面および断面の割れ模様を Photo. 2 に示した。また比較のために MgCl₂ 溶液中での同様の割れ模様を Photo. 3 に示した。Photo. 2 の FeCl₂ 溶液の場合は応力がやや大きいため、割れは数多く分布しており、また (b) の断面写真に見られるように MgCl₂ 溶液中での破断面に比べて全面腐食の様相が著しいという差はあるが、両者ともピットから割れが発生した形跡は認められない。すなわちこの MgCl₂ や FeCl₂ 溶液のような pH の低い高濃度溶液では、応力腐食割れに対してピットの生成は必ずしも必要でないことがわかる。一方 NaCl 溶液などの高温低濃度塩化物水溶液の場合にピットの生成が必要であることはすでに述べたが、この場合はピットがいつたん発生するとそのピット内で陽極金属が溶け

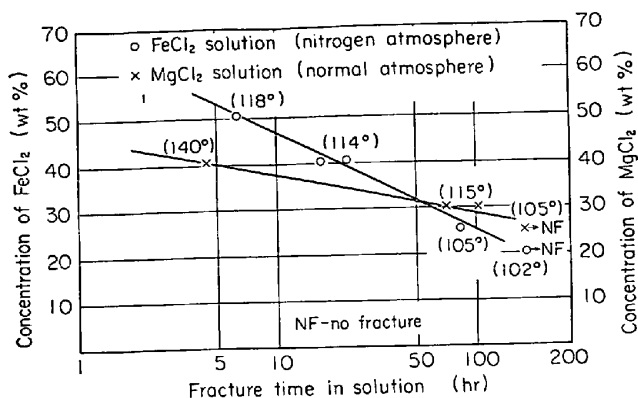


Fig. 6. Variation of time to fracture with concentration of FeCl₂ solution and MgCl₂ solution under 30 kg/mm² stress.

てピットを充満し、pH の低い FeCl₂ のような濃厚金属塩化物をつくることによつて、溶存酸素が存在しなくとも十分応力腐食割れが進行する可能性があることを意味している。

Fig. 6 に一定応力 (30 kg/mm²) 下での FeCl₂ 溶液の濃度と応力腐食割れ寿命の関係を示した。比較のため MgCl₂ 溶液中での同様の実験結果もプロットしてある。括弧内はその濃度での試験温度 (沸とう温度) を示したものである。FeCl₂、MgCl₂ のいずれの場合も明らかに濃度が高くなるほど短時間で破断するようになり、また MgCl₂ 溶液中では FeCl₂ 溶液に比べて感受性は大であるが、同じ温度では逆に FeCl₂ 溶液のほうが破断寿命は短くなるようである。また 100°C 以下になるとほとんど割れなくなることは、塩化物割れの事故が 80°C 以下では起きないという報告³³⁾ともよく一致する。

なお、前報において応力腐食割れに対して水素脆化が

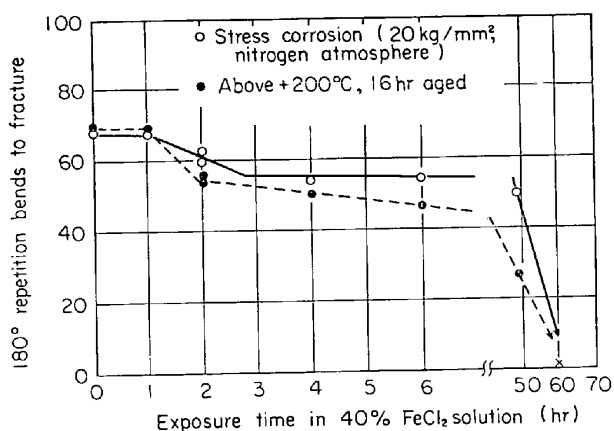


Fig. 7. Effect of exposure in 40% FeCl₂ solution under applied stress of 20 kg/mm² and of aging for 16 hr after the exposure on ductility of the 18-8 stainless steel.

重要な役割を果たすことの実験的証拠の一つとして、陰極通電による水素チャージと、MgCl₂ 溶液中での応力腐食に伴う脆化が互いに酷似した経過をたどることを明らかにしたが、FeCl₂ 溶液中でも応力腐食時間-屈曲数曲線は MgCl₂ 溶液中のそれと同じような傾向を示す。Fig. 7 はその実験結果の一例で、前報の水素チャージおよび MgCl₂ 溶液中での応力腐食の場合にくらべて破断までに著しく長時間を必要 (負荷応力は前報の MgCl₂ の場合 18.4 kg/mm² に対し、今回の FeCl₂ 溶液では 20 kg/mm² としている) としているが、応力腐食時間とともに脆化していく傾向は同じである。ただし時効による脆化の傾向はややゆるやかである。これは多分全面腐食の傾向が激しいためと思われる。この180°繰り返し屈曲数の低下と水素脆化との関連性についてはすでに前報で詳細に議論したので省略するが、Fig. 7 から明らかなように、FeCl₂ 溶液中での応力腐食割れも MgCl₂ 溶液に比べて程度の違いこそあれ、水素脆化と密接な関係を持っていることが示唆される。

3.3 オーステナイト系 ステンレス鋼の応力腐食割れ機構について

以上に述べた 42% MgCl₂ 溶液中での半分浸漬試片の応力腐食割れや高温低濃度塩化物水溶液中の応力腐食割れの機構は一貫して隙間腐食の観点から説明できるものである¹⁹⁾。すなわち、狭い隙間あるいはピット内で起こる特殊な電気化学反応は主として電解液から隙間内の金属表面への腐食性物質の輸送の困難性と隙間からの電気化学的生成物の除去の速度によつて決定され、酸素の隙間内部への出入の極度の困難性のみを考慮しても、隙間における陽極、陰極反応は独特の条件下で起こることになる。凹部における金属のイオン化反応は、隙間における酸素濃度が低いため、より負の電位で起こり、保護性のない 2 価の鉄化合物が形成され、直ちに隙間内の腐食媒質を酸性化する。水線部腐食現象を伴う半分浸漬試片においても、その機構が真に ROSENFELD の指摘しているように、隙間腐食と類似して、金属-電解液-大気境界での meniscus は連続的な電解液の供給が困難である狭い隙間に相当するものと考えれば、この領域においても同じような考え方が適用できる (Photo. 1 参照)。

しかしながら、ここで懸念されるのはピット内または meniscus での液性である。当然ピットや meniscus の上部では Fe(OH)₂ が生成され、pH の変化をもたらすことが考えられるが、ピットや meniscus の底部、すなわち隙間の先端に相当する部分では、アルカリによる酸の中和があるとしても、陽極反応による腐食生成物が加

水分解を受けるため制限される。換言すれば、隙間内は Fe^{++} と Cl^- イオンに解離して存在しているが、最終的には水と反応して $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と H^+ となり、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は弱アルカリであるため液は酸性化されるのではないかと考えられる。また NaCl 溶液は電導度が大きいので距離的に互いに少し離れた陽極と陰極でも活動することができ、その結果陰極で生成する NaOH は陽極で生成する FeCl_2 と直ちに反応せず、これらの溶液内を拡散して金属からかなり離れた所で反応して $\text{Fe}(\text{OH})_2$ となる可能性もある³⁴⁾。その他 NaCl のような中性塩の塩化物溶液ではアルカリの添加によつてピットが防止できるとする報告³⁵⁾や、逆にアルカリがピット内に充満した場合、金属の塩基性化合物は不動態を破壊する性質を持っていないので、ピットの成長がおさえられるとの報告³⁶⁾もある。この点について最近鈴木らは 70°C の NaCl 溶液中における人工ピットによるステンレス鋼の孔食成長過程を電気化学的に検討し、アノード電流の通電開始直後からピット内部の電位、 pH とともに急激に低下し、電位は最終的に -0.25V (SCE) 付近、 pH は約 30 min でほとんど 0 近くまで変化すると報告している³⁷⁾。

以上のことからピットを通じて結晶内に割れが進行する過程は微視的には以下のようになることが提案される。まず Cl^- イオン濃度と溶存酸素濃度の相互作用によつて、あるミクロ的な組織欠陥上で不動態皮膜が破壊されピットが発生する^{38,39)}。ステンレス鋼のように皮膜が比較的不活性の場合、残った皮膜表面で陰極反応が起こり陰極通電を受けるため、腐食は活性点であるピットのみで進行し続ける。このようにして陽極はピット内に完全に固定され、短時間内に深く侵食されることは、ピットの深さに沿つた電流分布によつても立証されている¹⁹⁾。ピット内が溶けた陽極金属で充満し、内部の酸素が消耗すると同時に、この微細な先端に他の所からの酸素の拡散が困難になると、陽極金属の溶解は Cl^- イオンに支配されるようになる。つまり FeCl_2 が生成され酸性化するため、腐食はさらに助長される。脱気した溶液での陰極反応 (ピット内に相当する) は $\text{H}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 - e^-$ で、この反応は酸中でかなり早いと UHLIG が述べている⁴⁰⁾ように、ピット形成の段階での陰極反応は $\text{OH} + e^- \rightarrow \text{OH}^-$ であることが考えられ、ピット形成後も中性溶液に接触している表面では同じ反応を示す。一方、ピット底部は塩化物の濃厚溶液ができて pH が低くなるので、ピット先端部近傍に形成される陰極では $\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$ なる陰極反応が優先し、前進する割れ先端への水素吸蔵が脆性破壊を導入し、断続的な応力腐食割れを形成する。ちなみに皮膜が溶解しピットが発生するまで

の時間は応力が低い (11 kg/mm^2) 場合は応力の有無にかかわらず同じであるが、ピットが発生してから破断するまでの時間は応力の大きさに敏感であること²⁸⁾からもこの考え方は支持されよう。

酸素の影響については 0.1 ppm のような微量の溶存酸素が存在すると応力腐食割れが発生する^{3,25)}ことから、あるいは隙間内の微量の酸素の影響も無視できないかもしれない。Fig. 1 の窒素雰囲気中での破断がやや長時間側にずれること、および Fig. 2 の窒素雰囲気中での脆化度がややゆるやかなのも、あるいはそのためであるかもしれない。しかし、かりに陰極において水素の発生と溶存酸素の還元が同時に起こるとしても、 pH が 0 に近い液中⁴¹⁾では、水素発生が優勢であることには変わりがなく、電位—電流曲線においては pH が低いと陰極反応の合成曲線は右に移動し、交換電流も大になる。すなわち酸素還元は水素発生に加算されて交換電流密度を増大させる結果、全体的に電気化学的反応が加速されることが予想される。UHLIG や LINCOLN²⁾ による酸素の送入によつて割れ寿命が短縮される事実も、あるいはこの交換電流の増大による腐食反応の加速に起因するとも考えられるが、ピットの陰極方向分極曲線の環境雰囲気による変化の観察³⁷⁾や、Fig. 1~2 から明らかなように、溶存酸素による影響はほとんど見られないことから、陰極での還元反応は生成した H^+ の放電反応が主であることは明白である。

4. む す び

以上の実験結果から見て、42%沸とう MgCl_2 溶液中での応力腐食割れにおいて、全面浸漬試験、半分浸漬試験を問わず、水素脆化が応力腐食割れの過程で重要な役割を果たしていることが推論され、また高温低濃度塩化物水溶液の場合も割れ発生起点は明らかに酸素濃度に依存するが、発生した割れの伝播に関しては溶存酸素に関係なく吸蔵水素の脆化作用が重要な役割を果たしているものであると結論づけられる。

また、この隙間腐食を出発点とした応力腐食割れ機構によつて上記条件下での各現象がよく説明される。しかし筆者らの提案したこの応力腐食割れの機構は単なるモデルや計算によるものでなく、実験事実を基礎とした考察に立脚しているが、依然として定性的かつ巨視的な域を脱していない。今後は meniscus やピット内の pH 、電流密度、電流分布の変化、溶解生成物の定量など微視的な研究がとり上げられなければならない課題であるように思われる。

文 献

- 1) J. D. HOBSON and J. HEWITT: J. Iron Steel Inst., 173 (1953), p. 131
- 2) C. A. ZAPFFE and M. E. HASLEM: Trans. ASM., 39 (1947), p. 213
- 3) R. W. STAEHLE, F. H. BECK, and M. G. FONTANA: Corrosion, 15 (1959), p. 373 t
- 4) 下瀬, 高村, 森, 下郡: 日本金属学会誌, 27 (1963), p. 530
- 5) H. H. UHLIG and J. LINCOLN Jr.: J. Electrochem. Soc., 105 (1958), p. 325
- 6) M. B. WHITEMAN and A. R. TROIANO: Corrosion, 21 (1965), p. 53
- 7) 田中, 長崎, 許: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 576
- 8) T. P. HOAR and J. G. HINES: J. Iron Steel Inst., 182 (1956), p. 124
- 9) E. E. DENHARD Jr.: Corrosion, 16 (1960), p. 359
- 10) S. BARNARTT and D. van ROOYEN: J. Electrochem. Soc., 108 (1961), p. 222
- 11) C. EDELEANU and P. P. SNOWDEN: J. Iron Steel Inst., 186 (1957), p. 406
- 12) L. R. SCHARFSTRIN and W. F. BRINDLEY: Corrosion, 14 (1958), p. 588 t
- 13) T. MARSHALL: Corrosion, 14 (1958), p. 159 t
- 14) P. P. SNOWDEN: J. Iron Steel Inst., 194(1960), p. 181
- 15) P. D. NEUMANN and J. C. GRIESS: Corrosion, 19 (1963), p. 345 t
- 16) 伊藤, 石原, 清水: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 888
- 17) R. TANAKA, K. NAGASAKI, and T. K. Hsu: 12th Proceedings of the Japan Congress on Materials Research, (1969), p. 222
- 18) R. B. MEARS and U. R. EVANS: Trans. Faraday Soc., 30 (1934), p. 417 t
- 19) I. L. ROSENFELD and I. K. MARSHAKOV: Corrosion, 20 (1964), p. 115 t
- 20) 春山志郎: 私信
- 21) E. H. DIX: Trans. AIME, 137 (1941), p. 11
- 22) J. G. HINES: Corrosion Science, 1 (1961), p. 2
- 23) F. W. DAVIS: Trans. Am. Soc. Metals, 42
- 24) T. MARSHALL and W. L. WILLIAMS: Corrosion, 13 (1957), p. 539 t (1950), p. 1233
- 25) 前川, 香川: 防蝕技術, 16 (1967), p. 122
- 26) H. H. UHLIG: Trans. Am. 1st Mining Met. Engrs., 140 (1940), p. 411
- 27) H. I. LOGAN: The Stress Corrosion of Metals, (1966), p. 110 [John Wiley]
- 28) T. P. HOAR and J. G. HINES: J. Iron Steel Inst., 177 (1954), p. 248
- 29) M. G. FONTANA: Ind. Eng. Chem., 46 (1954), p. 99A
- 30) 角野: 防蝕技術, 8 (1959), p. 53
- 31) 下平: 防蝕技術, 9 (1960), p. 208
- 32) 伊東, 吉野, 関口: 日本金属学会第 63 回大会, (1968), p. 120
- 33) J. A. COLLINS: Corrosion, 11 (1955), p. 11 t
- 34) H. H. UHLIG: Corrosion and Corrosion Control, (1963), p. 94 [John Wiley] 訳本
- 35) J. MATTHEWS and H. H. UHLIG: Corrosion, 7 (1951), p. 419
- 36) H. H. UHLIG and A. GEARY: J. Electrochem. Soc., 101 (1954), p. 215
- 37) 鈴木, 北村: 防蝕技術, 18 (1969), p. 100
- 38) 水野, 塚本: 防蝕技術, 8 (1959), p. 468
- 39) 大西, 中村: 防蝕技術, 14 (1965), p. 344
- 40) H. H. UHLIG: Corrosion and Corrosion Control, (1963), p. 77 [John Wiley] 訳本
- 41) S. KISHIMA: Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels in Boiling Concentrated MgCl₂ Solution, 1st Report, (1965), p. 12, Sumitomo Chemical CO., LTD.

討 論

【質問】

1. 住友化学 (新居浜) 大久保勝夫
18-8 ステンレス鋼の水素脆化が低温時効によつて逆
に増す理由は?
2. 八幡製鉄東京研究所 細井祐三
鋼の水素脆性の場合, 鋼中に水素が吸蔵されている
ことが多くの報告で認められている. 本実験の場合, 脆化
を起こした試料の水素を分析されたのか.
3. 八幡製鉄東京研究所 阿部征三郎
硬さ測定方法について: 硬度測定前の表面研摩はいか
がか? 硬度測定深さはいかがか?
4. 日本鋼管技研 松島巖
この実験では水素化物の生成は認められたか?
5. 住友金属中研 長野博夫
空气中, H₂ のいずれでもメニスカスの所で割れが発
生するのはメニスカスの所に H⁺ イオンが濃縮するため
なのか?

【回答】

1. 常温あるいは 140~200°C での時効によつて脆化
が増すのは固溶水素が水素化物として析出するためと考
えている (水素化物については質問 4 参照).
2. 脆化した試料中の水素抽出は水銀置換法で行なつ
たが, その結果については前報りで詳細に述べてあるか
ら参照されたい. なおガスの捕捉および分析については
真空加熱法が望ましいが, 筆者らは簡便な方法として
DARKEN ら²⁾の水銀置換装置に多少の改良を加えて用い
た. DARKEN らによれば 80°C 真空加熱法による水素抽
出量のほぼ 90% がこの水銀置換法で抽出できるとされ
ているので水素分析はとくに行なわなかつた.
3. 硬さ測定前の試料表面は電解研摩状態である. 硬
さ測定方法および圧痕の深さについては前報りを参照さ
れたい.
4. 陰極通電による水素吸収材と 42% MgCl₂ 溶液中で
の応力腐食材の各時効試験片について X 線回折を行な
い, (111)_r 近傍での回折パターンが両試験片とも一致
し, かつ固溶化熱処理のままの試験片とは異なつた回折
パターンを示すことを確認している. ただしこの回折パ

ターンが水素化物によることを確認するまでにはいたっていない⁴⁾。なお付言すれば、VAUGHAN ら⁴⁾は同様に X 線解析により水素化物を確認したと報告しているのに対し、HOLZWORTH ら⁵⁾はこれを否定している。筆者らの前述の回折パターンはこの両者の文献に報告されている回折パターンのいずれとも若干異なっている。板状試験片であるため圧延の影響が完全に除去できず、X 線による水素化物の同定が難かしく今後の研究課題であると考えられる。

5. メニスカスの近傍に H^+ イオンが濃縮するためというよりは、その場所が陰極となり、陰極反応が水素発

生型であるため、水素が吸着侵入し脆化を起こすものと考えられる。

文 献

- 1) 田中, 長崎, 許: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 576
- 2) L. S. DARKEN and R. P. SMITH: Corrosion, 5 (1949), p. 1
- 3) 田中, 長崎, 許: 未発表
- 4) D. A. VAUGHAN and D. I. PHALEM: Met. Eng. Quart., 5 (1965), p. 39
- 5) M. L. HOLZWORTH and M. R. LOUTHAN Jr.: Corrosion, 24 (1968), p. 110