

70571

オーステナイトステンレス鋼の分極下での 水素脆化挙動と応力腐食割れの関連性について*

許 廷 珪**・田中 良平***・長崎 久弥****

Relation between Hydrogen Embrittlement Behavior and Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel under Anodic and Cathodic Polarization

Tinkwei Hsu, Ryohei TANAKA, and Kyuya NAGASAKI

Synopsis:

In order to study the behavior of hydrogen embrittlement under anodic and cathodic polarization of austenitic stainless steels, were measured the change in ductility and amount of adsorbed hydrogen in the 18Cr-8Ni and 25Cr-20Ni stainless steels in H_2SO_4 , HCl, NaCl and $MgCl_2$ solutions.

The main results obtained are as follows:

- (1) Hydrogen absorption and embrittlement occurs in chloride solution under anodic polarization but not in H_2SO_4 solution.
- (2) This hydrogen adsorption was closely connected with the operation of local corrosion cells associated with pits on the surface of the steel.
- (3) It is significant that the pitting and the associated hydrogen adsorption in these steels play an important role for stress corrosion cracking. Therefore impressed anodic current can reduce the stress corrosion cracking time.

(Received Oct. 21, 1969)

1. 緒 言

応力腐食割れと水素脆性割れはともに応力と腐食が共存する場合に起こる遅れ破壊現象の一種と考えられるが一般に両者は異なつた機構で発生するといわれ、その区別は活性化エネルギーの大きさ、割れの深さと陰極印加電流の影響にあるとされている^{1)~3)}。たとえば応力腐食割れと水素脆性割れの電気化学的に見た大きな違いは、前者は陽極反応支配であるため、陰極防食によつて陽極反応を停止させれば割れの発生が防止できるのに対し、後者は陰極反応が主であるため、陰極防食はかえつて割れを助長することがあげられる⁴⁾。

応力腐食割れには電気化学的な作用が重要な関係をもっていることは明らかであり、また純金属では起こり難い事実⁵⁾⁶⁾も侵食が不均質な合金の局部的経路のみで進行することを示唆している。それゆえ応力腐食割れの機構の解明には電気化学的観点からの追求が必要であることはいふまでもない。現に HOAR とその共同研究者は陰分極することによつて応力腐食割れが阻止できることから、電気化学的単一機構を提案し^{7)~12)}、この陰分極効果が一段階説を支持する有力な根拠となつている。これに対して EVANS¹³⁾ や BARNARTT¹⁴⁾ は脆性破断機構によ

つて応力腐食割れの伝播を論じているが、いかにして脆化が導入されるかについては定説がない。とくに脆化過程での水素の可能な役割は完全に無視されてきている。その理由としては(1)完全なオーステナイト鋼は水素脆化を起こさないこと¹⁵⁾¹⁶⁾、(2)腐食雰囲気中に溶存する酸素によつて応力腐食割れが加速されること¹⁷⁾¹⁸⁾、および(3)陰極防食によつて割れが阻止できること^{7)~12)}などがあげられる。しかし筆者らは応力腐食割れにおいて水素が重要な役割をはたしているとする一貫した考え方のもとで、上記の(1)に関しては第一報¹⁹⁾において18Cr-8Ni鋼が種々の環境下で水素脆化を起こすこと、そしてこの水素脆化が応力腐食割れに対して重要な役割をはたすと考えられることを報告し、また(2)に関しても第二報²⁰⁾で高温低濃度塩化物水溶液での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ついては溶存酸素に関係なく、吸蔵水素の脆化作用に基づくものであると推論した。そこで本報では(3)の陰分極の効果と応力腐食割れ機構との関係について、

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表

昭和44年10月31日受付

** 東京工業大学大学院

*** 東京工業大学金属工学科 工博

**** 東京工業大学金属工学科 理博

Table 1. Chemical composition of steels used.

Steel	Thickness	Chemical composition							
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
304	1.0 mm	0.070	0.74	1.65	0.036	0.010	8.93	18.49	0.027
310	1.0 mm	0.137	0.68	1.72	0.030	0.006	21.12	24.71	—
PC4 (High strength steel)	2.0 mm	0.650	0.60	1.30	0.030	0.030	—	—	—

水素脆化の観点からの実験結果を報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

実験には市販の応力腐食割れに敏感な 304 型 (18Cr-8Ni) とやや鈍感な 310 型 (25Cr-20Ni) ステンレス鋼の薄板を用い、一部の実験には高張力鋼である PCコンクリート用鋼 (焼入焼戻材, 引張強さ約 120 kg/mm², 記号 PC4) の薄板を比較のために用いた。これらの鋼の化学成分を Table 1 に示す。

304 と 310 試料は応力腐食実験および 180° 繰り返し屈曲試験に供するため全長 120 mm, 平行部の長さ 17 mm, 幅 6 mm, 厚さ 1 mm の引張試験片の形に仕上げ、また PC4 は 80×15×2 mm の形状寸法に仕上げて用いた。固溶化熱処理条件は 304 型が 1050°C × 40 min, 310 型が 1100°C × 40 min, いずれも真空中で加熱後水冷し、電解研磨を行なつてから、100°C × 1hr 純水中で煮沸して実験に供したが、PC4 はとくに前処理は行なわず受入れのまま (焼入焼戻し状態) 純水中で煮沸後ただちに実験に用いた。

2.2 実験方法

応力腐食実験には 42% MgCl₂ 溶液を用い、143°C ± 1°C で実験を行なつた。実験装置の概略と特長については第 1 報¹⁹⁾ で述べたので省略する。各溶液中で陰分極あるいは陽分極した試片の水素量測定には加熱水銀置換法を用いた。装置は DARKEN²¹⁾ および中田ら²²⁾ の用いた水銀置換装置に多少の改良を加え、0.005cc まで正確に測定できるようにした。この装置の略図を Fig. 1 に示す。DARKEN によると 170°C, 4~5hr で 800°C 真空中の水素抽出量のほぼ 90% が抽出できるとしているので試験片を置換装置中で 200°C に 12hr 保持した後室温に冷却し、水銀の排除された容積によつて水素量を計測し、0°C, 760 mmHg の標準状態に換算した。また各溶液中で陰陽分極した試片の脆化度を検出するため、180° 繰り返し曲げ試験も行なつたが、その詳細については同じく第 1 報を参照されたい。

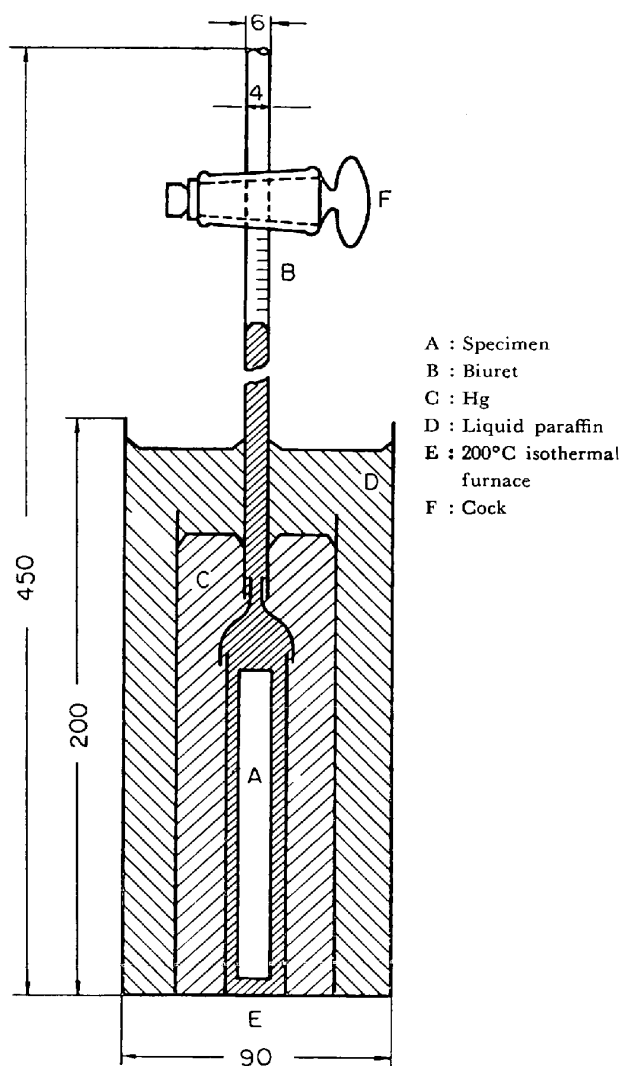


Fig. 1. Hydrogen extracting apparatus.

3. 実験結果および考察

3.1 304 鋼の陰陽分極と応力腐食割れについて

前述のように応力腐食割れが一段階の電気化学的機構によるものであるとする理論を裏づける一つの有力な根拠は割れが伝播し始めてからでも陰極防食法によつて割れの進行を停止させることができることにある。たとえば HINES らによると 25 μA/cm² の陰極電流を付加す

ることによつて寿命が約 3 hr から 50hr に延びるが、 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ では 250hr に増加し、さらに $170 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ になるといつたん割れの発生したのもその伝播を阻止できる。これはほとんど疑いをはさむ余地のない実験事実であり、UHLIG らの同様の実験でも 42% MgCl_2 溶液 (154°C) 中での 18-8 の U-bend 試片の陰陽分極による破断時間の変化を求めた結果、 $0.03\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の陰極電流を付加すると 24hr 経過しても割れなくなる。逆に陽極電流を付加すると破断寿命は電流密度にかかわらず 4 hr 前後に短縮される²³⁾。Fig. 2 に筆者らの応力腐食中の陰陽分極による電流-破断時間曲線を示した。図には同様の試験片についてそれぞれの電流値に 30 min 保持した直後の 180° 繰り返し屈曲数による脆化度も併記した。分極による破断寿命の変化は、付加応力の違いこそあるが(本実験では $18.4 \text{ kg}/\text{mm}^2$ 、

すなわち耐力の 80%)、HINES や UHLIG らの前述の傾向とよく一致している。ただし陽分極することによつて 4 hr 前後の寿命が 1 hr 前後に短縮され、また過大な陽極電流 ($4\text{mA}/\text{cm}^2$) を付加しても全面腐食に移行せず、破断寿命はさらに 40 min に短縮されるところがやや異なっている。この陽分極による寿命の短縮は同じ条件下での腐食減量の変化とも一致する。すなわち腐食減量が多いほど寿命は短縮されるが、このことは試片が全面腐食に移行したことを意味せず、局部腐食の増大によるものである。

この陰陽分極下での応力腐食割れにおける水素の影響を調べるため、Fig. 2 と同じように 304 鋼を 42% MgCl_2 溶液に浸漬し、一定応力 ($18.4 \text{ kg}/\text{mm}^2$) で 40 min 各電流密度に設定したまま応力腐食を行なつた直後の屈曲数と水素量を Fig. 3 に示した。180° 繰り返し屈曲数が

鋼の脆化の度合を忠実に再現し、またオーステナイト系ステンレス鋼の水素量測定には単位面積当たりの吸収量として表わすべきであることは第 1 報で論じたが、Fig. 3 では微小電流の短時間の付加にもかかわらず、陰分極、陽分極ともに脆化が検出され、水素量もわずかながら増加していることがわかる。このことは脆化と水素量の相関性を示しているのみならず、陽分極においても陰分極と同じように水素脆化が重要な役割をはたしていることを示唆している。また 42% 沸とう MgCl_2 溶液中で $0.004\text{mA}/\text{cm}^2$ の陽極電流を付加した場合の応力腐食割れ挙動と通常の応力腐食割れ挙動の違いを脆化度の観点から比較すると Fig. 4 のとおりである。図の (a) は通常の外部電流なしで応力腐食時間による屈曲数の変化を示したもので、(b) は分極下での同様の変化であり、 $200^\circ\text{C} \times 16\text{hr}$ 時効した場合の屈曲数の変化も付記してある。Fig. 4 (a) (b) の比較からわかるように潜伏期間が存在すること ((b) の方は潜伏期はつきりせず、Fig. 5 の水素量から見た限りでは 4% H_2SO_4 に毒物を添加しての水素チャージの場合と同様に直ちに脆化が始まっているように見える)、時効による靱性の回復が初期に限られることおよびそれ以上

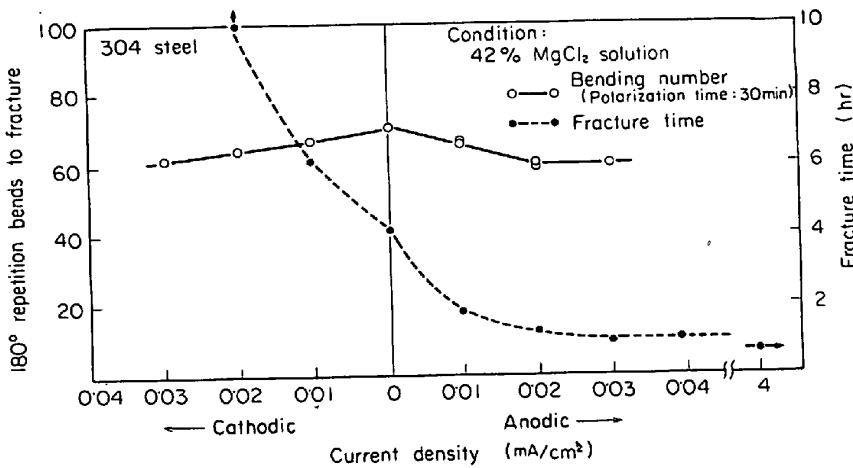


Fig. 2. Effect of anodic and cathodic polarization on ductility and stress corrosion fracture time of 304 steel in 42% MgCl_2 solution under applied stress of $18.4 \text{ kg}/\text{mm}^2$.

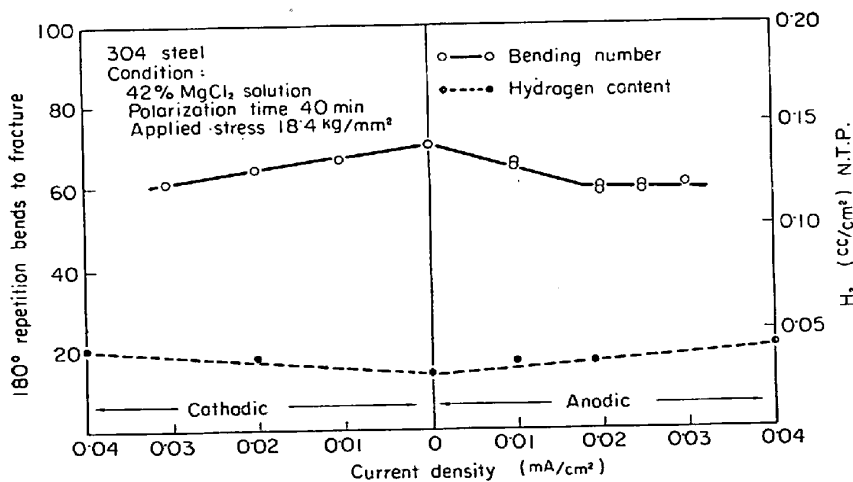


Fig. 3. Effect of anodic and cathodic polarization on ductility and hydrogen adsorption of 304 steel in 42% MgCl_2 solution under applied stress of $18.4 \text{ kg}/\text{mm}^2$.

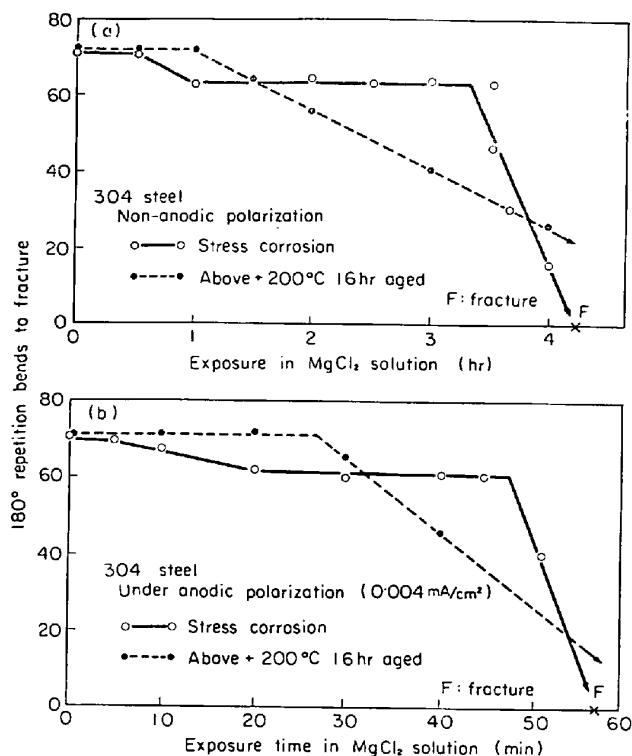


Fig. 4. Comparison of ductility under anodic polarization or non anodic polarization of 304 steel exposed in 42% MgCl₂ solution or aging at 200°C after exposure under 18.4 kg/mm² stress.

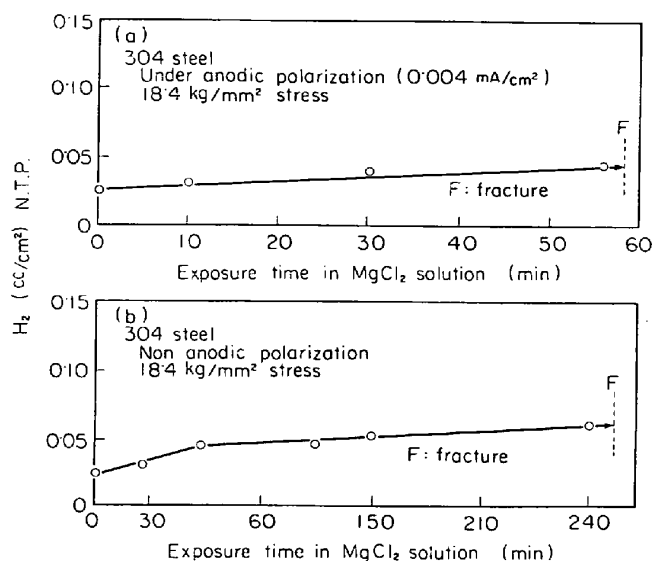


Fig. 5. Comparison of hydrogen content between anodic polarization or non polarization of 304 steel in 42% MgCl₂ solution under 18.4 kg/mm² stress.

長時間応力腐食を行なうとその後の時効によつて脆化がかえつて著しくなる現象はすでに第1報で述べたとおりであるが、ともあれ(a)(b)の両者とも一致した傾向を示している。すなわち、(a)の場合は脆化が1hr前後で発生し、破断寿命が約4hrであるのに対し、(b)は10minで脆化し、破断寿命は約50minである。(b)の場合は陽分極によつて応力腐食割れが加速されているので、脆化開始時間(潜伏期)および破断寿命が短縮されるのは当然予期しうることであるが、両者とも潜伏期後破断直前にいたる間の脆化度がほぼ同じである、およびFig. 5に示したように両者の応力腐食時間の増加に伴う単位面積当たりの水素量の増加傾向がほぼ一致することは、陽分極下の応力腐食割れについても水素の挙動に対して考慮を払わなければならないことを意味しているといえよう。

3.2 304 鋼の各種酸溶液中での分極効果について

応力腐食割れに敏感な304鋼の各種酸溶液中で分極を行なつた場合の屈曲数と水素量を比較したのがFig. 6~9である。実験方法として

は8% HCl, 3% NaCl, 4% H₂SO₄または42% MgCl₂溶液中に304鋼の薄板を浸漬し(応力なし)、それぞれの電流密度で試片を陽極あるいは陰極にして3hr通電した後、ただちに試験片をとり出して180°繰り返し屈曲数または単位面積当たりの水素量を測定した。304鋼の各種酸溶液中における陰陽分極によつてもたらされる脆化度あるいは水素量は各図からわかるように以下に述べるような特徴を持っている。すなわち普通の電気化学的な考え方としては、試片を酸溶液中で陰極にした場合には陰極反応は水素発生反応になるため、試片は脆化し吸蔵水素量が増大する一方、逆に試片を陽極にした場合試片表面は金属の溶解反応に支配されるため、金属の溶

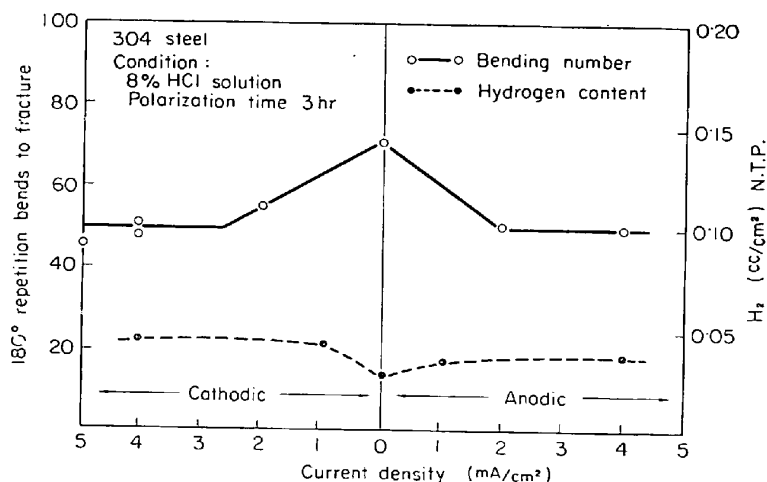


Fig. 6. Effect of anodic and cathodic polarization on ductility and hydrogen adsorption of 304 steel in 8% HCl solution at room temp.

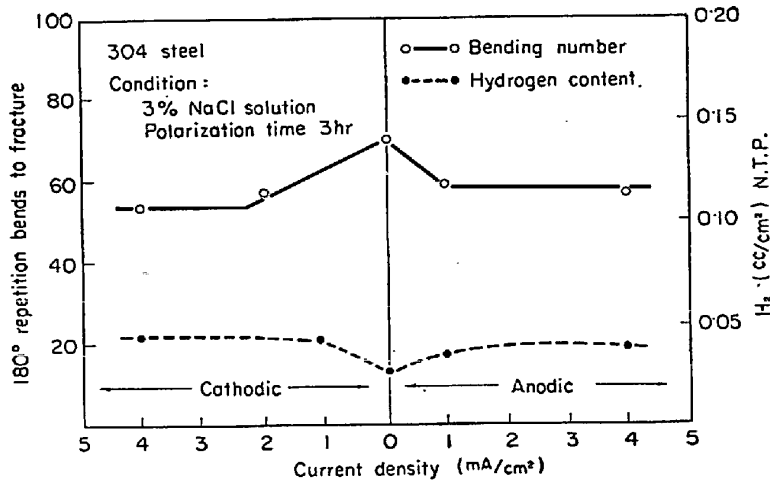


Fig. 7. Effect of anodic and cathodic polarization on ductility and hydrogen adsorption of 304 steel in 3% NaCl solution at room temp.

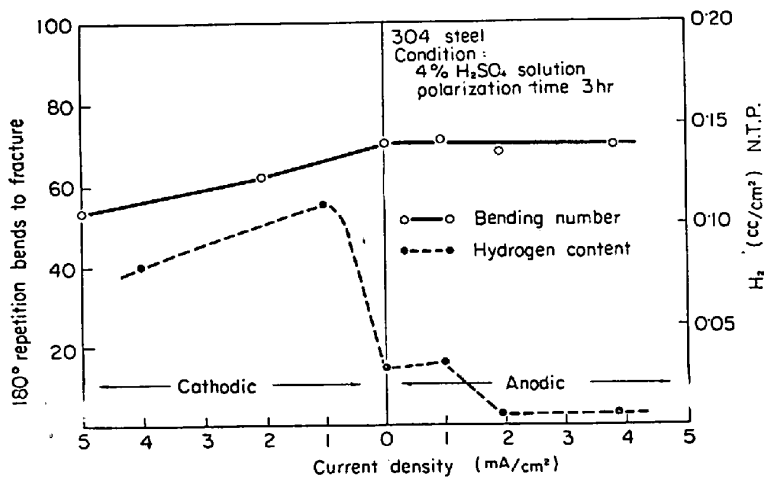


Fig. 8. Effect of anodic and cathodic polarization on ductility and hydrogen adsorption of 304 steel in 4% H₂SO₄ solution at room temp.

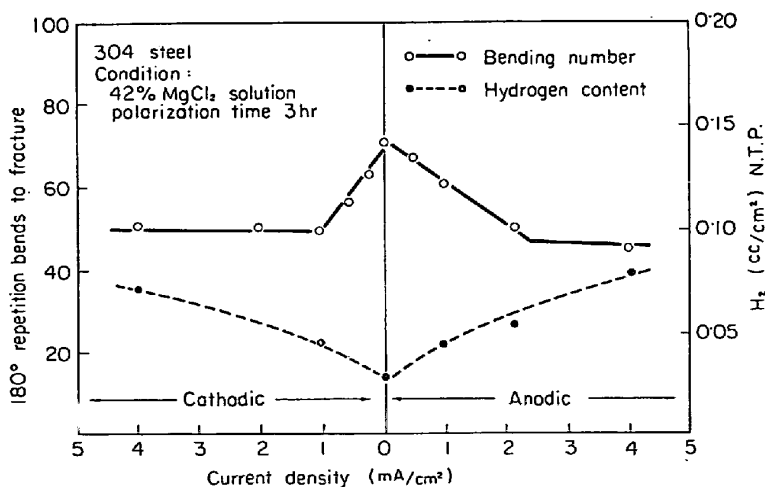


Fig. 9. Effect of anodic and cathodic polarization on ductility and hydrogen adsorption of 304 steel in 42% MgCl₂ solution at 143°C, unstressed.

解のみが促進され、水素の発生、吸収も起こらないし、したがってまた脆化もあらわれないはずである。実際に H₂SO₄ 中では Fig. 8 に示すとおり陰極電流の増大にしたがつて脆化度も水素量とともに増加するが、陽極電流を付加すると脆化は起こらず、水素量はゼロに近づいて上記の考え方を裏づけている。しかしながら液中に塩素イオンが存在すると分極結果は完全に異なつた過程をたどるようになることが Fig. 6 の 8% HCl, Fig. 7 の 3% NaCl, および Fig. 9 の 42% MgCl₂ 溶液での実験から明らかである。すなわち塩素イオンが含有されることによつて陽分極した場合にも試片の吸蔵水素量は増大し脆化をもたらし得ることである。このことは Fig. 2 に示したような陽分極による 42% MgCl₂ 溶液中での応力腐食割れの加速に吸蔵水素量の増加とそれにとり兼ね脆化とが寄与していることを示すものであると思われるが詳細については 3.4 および 3.5 項で考察する。なお屈曲試験の際に局部腐食によるピットが屈曲数に影響することも考えられるので、一応巨視的なピットのある位置を避けて屈曲試験を行なつた。微視的ピットの存在あるいは MgCl₂ 溶液中のように多量のピットが生成される場合、屈曲数に多少の誤差が生ずることはまぬがれないと思われるが、一応水素量との間により対応性があることから無視してもよいようである。また陰分極陽分極を問わず Fig. 9 にみるように分極によつて水素量の増加が見られるにもかかわらずある潜伏期を経た後の試片の脆化度が一定に保たれるようになる理由については以下のように解釈される。すなわち 304 鋼は水素の侵入に対して大きな抵抗をもつが、表面層がある一定の水素飽和濃度に達した後、通電時間や浸漬時間の増加に伴つて水素は徐々に鋼内部まで滲透して行き濃度勾配が形成される。しかし 180° 繰り返し屈曲試験は表面層の脆化度を鋭敏に反映するため、その鋼のその雰囲気下における表面層の水素飽和濃度のみが忠実に脆化度で代表され脆化度が一度に保たれるものと思われる。

以上の実験結果から要約できることは、塩素イオンが存在するや否やによつて 304 鋼の陽分極下における吸収水素量および脆化度が異なることである。ちなみに 304 鋼の電解研磨試片を

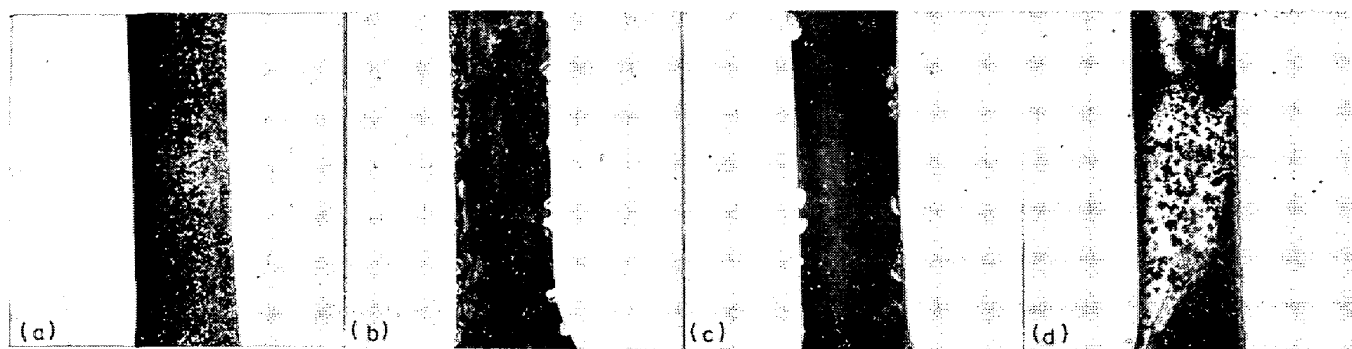


Photo. 1. Outside views of 304 steel after anodic polarization ($4\text{mA}/\text{cm}^2 \times 3\text{hr}$) at room temp. (a) 4% H_2SO_4 (b) 3% NaCl (c) 8% HCl (d) 42% MgCl_2 solution. $\times 2.3$ (3/4)

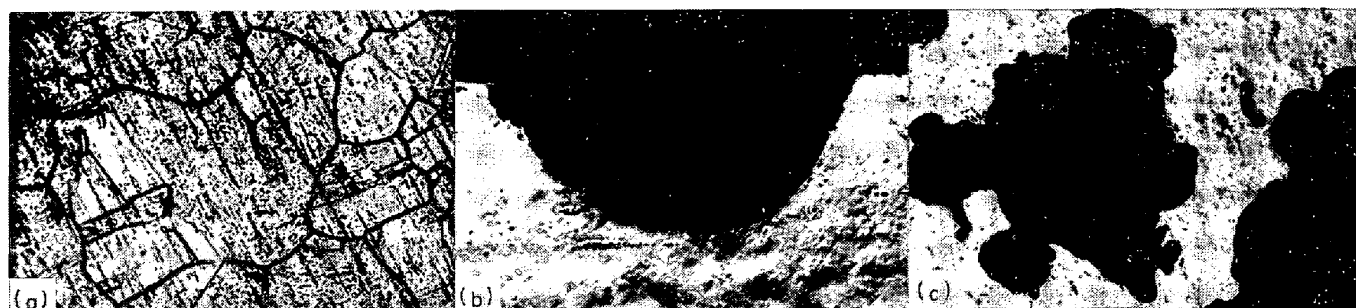


Photo. 2. Enlarged outside views of Photo. 1 (a) 4% H_2SO_4 (b) 8% HCl (c) 42% MgCl_2 solution. $\times 70$ (3/4)

上述の各酸溶液中に浸漬して常温で $4\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で 3 hr 陽分極を行なった後の試験片の表面状態を Photo. 1 に示し、またその局部を拡大して Photo. 2 に示した。これら一連の写真から塩素イオンの存否による陽分極挙動の差異は明らかである。すなわち (a) の H_2SO_4 溶液中での陽分極は試片の全面腐食を促進し、試片が均一に溶解するのに対し、(b)(c)(d) は陽分極下で全面腐食に移行せず、塩素イオンの作用下で依然として局部腐食の様相を示しており、したがって分極によってピットの形成が認められる。これらのピットは $0.3 \sim 0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ でも長時間後には可視的なピットに成長する。

さて、一般に塩素イオンが存在すると不働態化しがたいたことが知られている。応力腐食割れにおいては、すべりを起こした部分または割れ先端は電気化学的に陽極であつて再不働態化が阻止され常に活性状態になる²⁴⁾。そのため陽分極の際に塩素イオンはこれらの欠陥部の活性化を促進し、局部的ピットの形成を助長することが考えられる。しかし塩素イオンと結晶欠陥の相互関係および合金の結晶欠陥と表面酸化皮膜の関係についてはさらに検討する必要がある。

ピットの形成が示すように、局部電池が構成されることによつて陽分極中でも試料表面での陰極反応が打消されず、ピットに陽極電流が集中し、ピット周壁は依然と

して水素発生のような陰極反応が存在していることが、この陽分極の際の試片の脆化と水素量の増大をもたらす原因であると推察されるが、電気化学的に見て難点があるので後節でさらに検討する。またこのような外部電流を付加しない普通の MgCl_2 溶液中での応力腐食割れでも微視的なピットが形成され、これらのピットが応力腐食割れに密接な関係を持つていることについてはすでにいくつかの報告がある。たとえば PICKERING²⁵⁾ は応力腐食の際にピットがスベリ線に沿つて発生するのを薄膜電顕写真で観察しているし、小島²⁶⁾も最近 3 mm 厚の SUS 27 材について U-bend 法で応力を付加し、表面レプリカによつて、応力腐食中のクラック形成の前段階はピットであり、クラックは近接したピット間を縫つて伝播していくと報告している。さらに DEANら²⁷⁾は 304, 309, 310, Incoloy 800 などの 42% MgCl_2 中での応力腐食挙動を観察し、スリップ・ステップに trenches が発生し、これがトンネル状に発達するが、トンネルがどういふ風に割れの伝播につながるかは明らかでないとしている。以上の事実から応力腐食中の局部腐食による局部電池の形成が応力腐食割れにおいて重要であり、さらにこの局部電池における陰極部での水素発生反応が割れの伝播に寄与しているであろうと結論される。

3.3 310 鋼および PC4 鋼の分極効果について

応力腐食割れに敏感な 304 鋼の分極効果と比較対応し

て考察するため、応力腐食割れにやや鈍感な310鋼および通常著しい水素脆化を起こす高張力鋼PC4の8% HCl溶液中での分極による屈曲数と水素量の変化を調べた。Fig. 10に310、Fig. 11にPC4鋼の結果をそれぞれ示した。310鋼の場合 Fig. 6の304鋼にくらべて水素量が多いにもかかわらず脆化度は低い。この鋼はTable 1に示すように多量のNiを含有しているので304にくらべてやや水素が試料内部に拡散しやすいと考えられ²³⁾、また18%Ni以上になると常温でも水素を放出してもとの状態に戻りやすいといわれているので²⁹⁾、310が応力腐食割れに鈍感なのは水素が試料内部に滲透しやすく、また試料より逸出するのも容易なため、304のように試料表面に水素が濃縮せず、脆化をもたらしにくくなるのではないかと考えられる。一方310の8% HCl中での陽分極(4mA/cm²×3hr)には興味深い現象が認められる。すなわちPhoto. 3から明らかなように電解研磨を行なつて試料表面を均一化した部分には巨視的なピットは全く認められないが、固溶化のままの部分にはところどころにピットの生成しているのが認められる。同様の現象がピット抑制元素であるMoを含む316鋼についても認められている²⁴⁾。非鉄合金の応力腐食割れについてもCu-Au, Cu-Al, Cu-Zn, Mg-Alなどの研究によると、溶液中で局部的ピットを生ずる合金は応力腐食割れを生ずるが、均一な表面粗化が起こる合金は応力腐食割れを生じないとされている²⁵⁾ことから、ピット生成の難易が応力腐食割れの難易に通ずることは容易

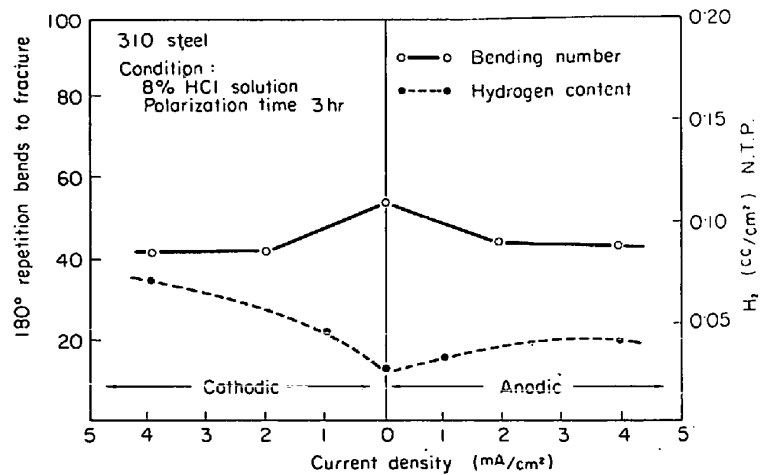


Fig. 10. Effect of anodic and cathodic polarization on ductility and hydrogen adsorption of 310 steel in 8% HCl solution at room temp.

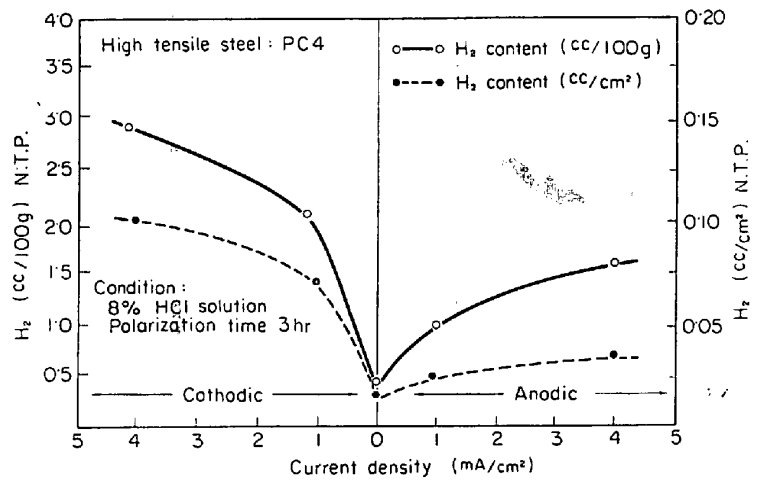


Fig. 11. Effect of anodic and cathodic polarization on hydrogen adsorption of high tensile steel PC4 in 8% HCl solution at room temp.

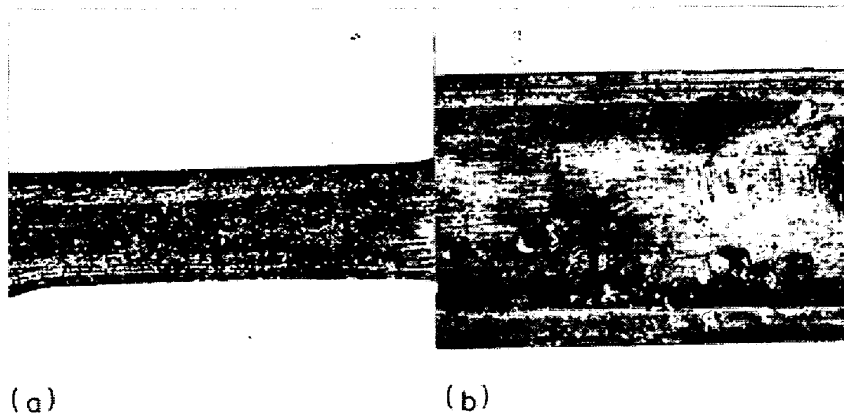


Photo. 3. Outside views of 310 steel after anodic polarization (4 mA/cm²×3hr in 8% HCl solution) at room temp.
(a) Parallel portion (×2.3) (b) Grip portion. (×2.1) (9/10)

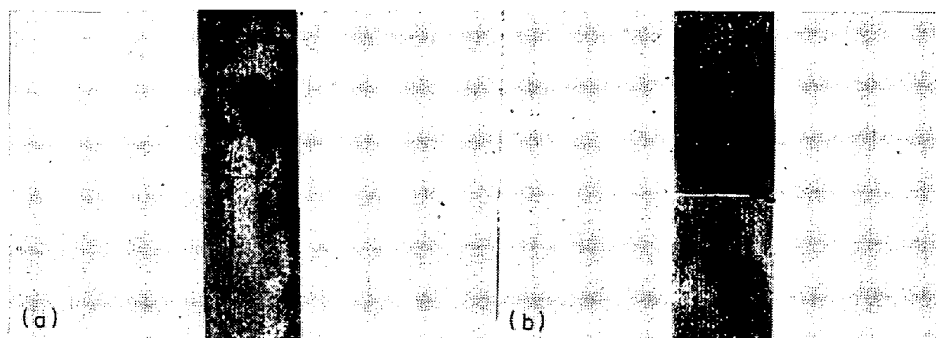


Photo. 4. Outside views of high tensile steel PC4 (a) after anodic polarization ($4\text{mA}/\text{cm}^2 \times 3\text{hr}$ in 8% HCl solution) at room temp. (b) brittle fracture in H_2S saturated 0.5% acetic acid, stressed. ($\times 0.9$) (4/5)

に想像される、Ni は一般に全面腐食に対して弱い欠点を持っているようであり³⁾、このことは 310 試片を 8% HCl 中で陽分極した際、 H_2SO_4 中の 304 と同様に固溶化熱処理の際に生じた高温酸化膜が容易に解離することともよく一致する。これらの事実から 310 は表面皮膜の除去によって“Potential stress concentration”の場所がなくなるので、ピットが生じにくく、感受性が低下することが推論できる。

著しい水素脆化を惹起する PC4 の場合、高張力鋼であるため屈曲試験による脆化の検出は望めなく、また水素は必ずしもオーステナイト鋼のように表面層のみに吸蔵されず、鋼内部に拡散しやすいことはよく知られているので、Fig. 11 には単位面積当たりの水素量 (cc/cm^2) と単位体積当たりの水素量 ($\text{cc}/100\text{g Fe}$) とを图示した。

図からわかるように PC4 は陽分極の場合 304 や 310 と比較して水素量がやや少なくとくに大きな変化は認められないが、陰分極すると大量の水素が吸収されることは明白である。このことは高張力鋼とオーステナイト鋼の水素侵入過程に大きな差異のあることを示している。

Photo. 4 の (a) は PC4 の $4\text{mA} \times 3\text{hr}$ 陽分極直後の表面状態であるが、Photo. 1 および 3 と異なり、縦しま状の黒色条痕が認められるのみでピットは生成しない。すなわち陽分極によって局所的なピットが生成するか全面的な金属溶解が起こるかによって水素量や脆化度が異なり、しいては応力腐食割れと密接な関係のあることは明らかである。参考のため (b) に H_2S で飽和した 0.5% 酢酸溶液中で応力を付加した場合の PC4 の水素脆性割れ破断部を示した。

3.4 各鋼の分極挙動と応力腐食割れ感受性の関係について

以上の結果から明らかなように各鋼の応力腐食割れ感受性は直接的にはピットの多少および有無に左右されるようである。すなわち塩素イオンを含む溶液中において

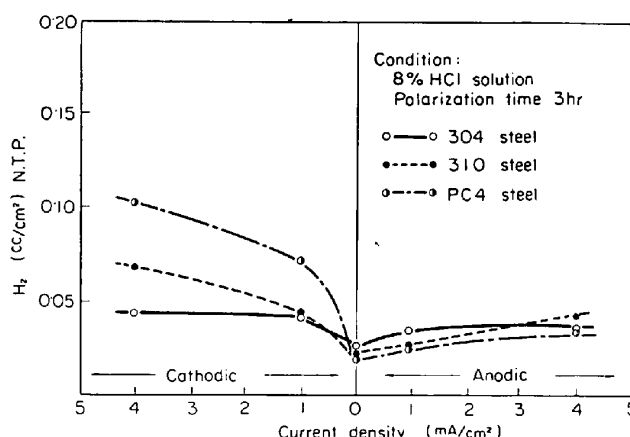


Fig. 12. Comparison of hydrogen adsorption under cathodic and anodic polarization between 304, 310 and PC4 steels in 8% HCl solution at room temp.

ピット生成の難易が応力腐食割れに密接な関係を持ち、たとえば 304 鋼のようにピットが多数生成される鋼は応力腐食割れに敏感であり、310 のようにピットが少なく電解研磨などによってピットの生成を阻止できるような鋼は感受性が低くなり、PC4 のように金属の全面溶解を伴うためピットが生成されない鋼は応力腐食割れに強いことが予測できる。また同じ鋼でも MgCl_2 中と NaCl 中でのピットの数や応力腐食割れ感受性も違うような相関性があり、ピットの生成を加速する溶液のほうが鋼の応力腐食感受性は大きくなるようである。一方 Fig. 12 に示したように分極によって吸蔵される水素量の観点から見ると、陰分極による水素吸収量の多少が水素脆性割れに直接つながり、陽分極による水素吸蔵量の多少が応力腐食割れの感受性に反映する。たとえば陰分極によって水素を多量吸収し脆化を起こす PC4 は、陽分極の際その全面腐食性のため水素の吸蔵量が制限され、電流一破断寿命曲線では陰分極することによって破断寿命は短縮するが、陽分極すると破断寿命は伸びる。逆に陰分極による水素吸蔵に抵抗性を持ち、陽分極によつて

少量ながら水素を吸蔵する 304 では分極効果を示す電流一破断寿命曲線は全く逆になる。Ni 量が多く陰分極による水素吸収量のやや多い 310 鋼は、陽分極による水素量は 304 より少ないが PC 4 より多く、分極による寿命の変化は両鋼の中間をたどる。オーステナイト系ステンレス鋼の水素拡散については 310 鋼の脆化³⁰⁾や水素透過率³¹⁾に関する若干の報告はあるが、304 鋼については脆化することが最近明らかになりつつある¹⁹⁾³²⁾³³⁾もの水素透過率についての報告がまったく見当たらない。このことは、図中の陰分極効果から明らかのように 304 は水素の侵入に対して抵抗が大きく、水素が表面層のみに吸蔵されやすいため見かけ上の拡散定数が非常に小さいためと考えるてもよいだろう。

310 鋼の水素透過率について SHIVELY は薄膜試片を用いて片面に陽分極を行ない、薄膜を通過した水素ガスをマンメータで測定した³¹⁾。その結果を参考のため Fig. 13 に示したが、上述の 304 鋼の陽分極挙動とまったく一致した傾向を示し、4% H₂SO₄ 中で陽分極を増大すると水素透過は完全に止まるのに対し、塩化物溶液中では陽分極により水素透過量はほとんど減少せず活性溶解が起こる。しかし陽分極によつて水素透過量や水素吸収量の増大をきたすことについては、単純に 3.5 項で述べるような局部的陰極電流の残存のみでは説明できず、さらに検討を要するが、ともあれこの SHIVELY の実験結果は Fig. 6~9 の 304 鋼に関する陽分極挙動が確かに生ずることを意味するのみでなく、塩化物溶液中での陽分極によつて水素が析出し脆化をもたらし、またこの脆化が応力腐食割れに寄与していることを裏づけていると考えてもよいだろう。

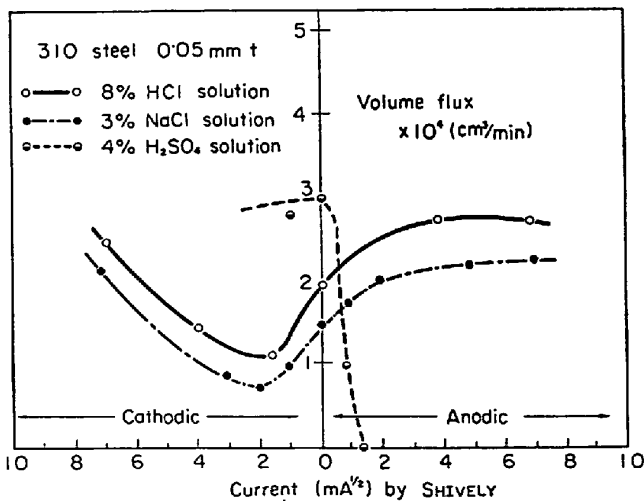


Fig. 13. Hydrogen permeability of 310 steel in various solution under cathodic and anodic polarization.

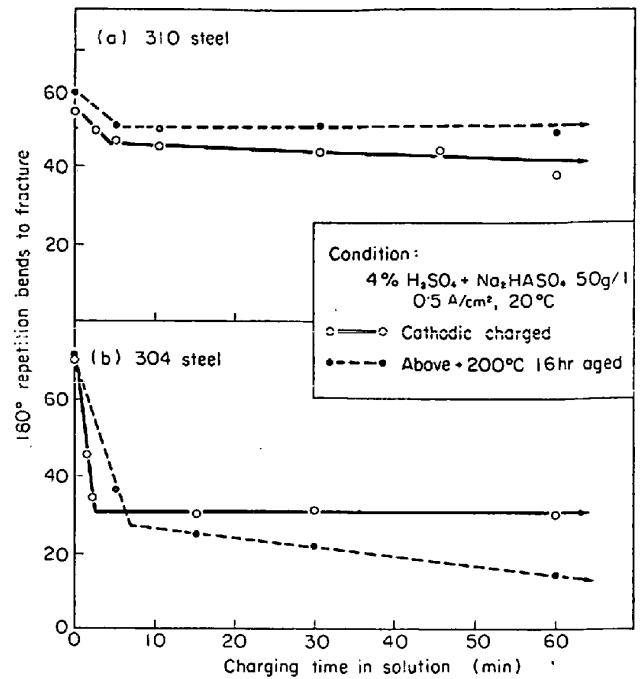


Fig. 14. Comparison of ductility between 310 steel and 304 steel as a function of cathodic charging.

さらに応力腐食割れ感受性の違いと水素チャージによる脆化、時効による脆化の回復現象の違いから水素の鋼中での挙動を推測するため、310 鋼と 304 鋼を毒物添加の 4% H₂SO₄ 溶液中で水素チャージしたときの脆化傾向を Fig. 14 に示した。同一電流密度とチャージ時間において 304 鋼の方が 310 鋼に比べて激しいのは、304 は水素の侵入に対して抵抗があるので表面層のみに水素が濃縮して飽和濃度に達し著しい脆化をもたらし、310 場合は 304 よりも水素の侵入に対する抵抗がやや小さく、より深く内部に拡散するため表面の水素量は飽和濃度に達しないため脆化もやや緩和されるのか、あるいは VAUGHAN²⁹⁾が指摘しているように Ni 量が増すと常温でも水素の放出が容易になるためのいずれかであると推測される。一方軟鋼は水素チャージ後時効すると完全に靱性を回復する⁸⁴⁾⁸⁵⁾のに対し、310 の場合はある程度の回復は望めるが水素チャージ以前の状態にまでは戻らず、304 にいたつては回復しないばかりか、かえつて一層の脆化をもたらししている。304 の脆化が時効によつて著しくなることについては第 1 報¹⁹⁾で詳細に論じたので省略するが、310 の部分的な回復については WHITEMAN の引張りによる実験で 75% 回復するという報告がある³⁰⁾。また Fig. 15 に 310 の 8% HCl 中での分極直後の脆化と時効による回復を示したが、Fig. 14 や WHITEMAN の結果と同じように回復は 70~80% 程度に限られ、軟鋼や高張力鋼など完全に回復する鋼と対比させる

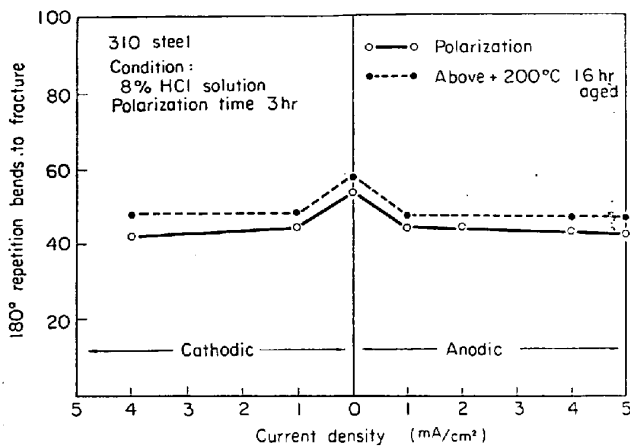


Fig. 15. Effect of anodic and cathodic polarization on ductility of 310 steel exposure in 8% HCl solution or aging at 200°C after exposure.

と、水素の侵入および逸出の難易が応力腐食割れに重要な関連性を持つていることは容易に理解される。

3.5 応力腐食割れ機構について

陽極電流を付加すると割れが促進されること、あるいは陰極電流を付加すると割れが防止できるからといって外部電流を付加したときの挙動によつて自然電極電位における試料の応力腐食割れ機構を推論するのは危険である。たとえば HUGHES らは 3% NaCl 溶液中で応力を付加した場合の種々な電位での破断寿命を求めた結果、 -200mV (SCE) より貴の電位では応力腐食割れ、より卑な電位では水素脆性割れが起こることを発見した³⁶⁾。同じく 0.1N HCl 中で陰分極すると寿命は短くなるが、3%食塩水の場合は逆に陽分極すると短くなる³⁷⁾。このように同一材料の同一環境においても保持電位を変えることによつて割れは異なつた機構で起こる可能性がある。その意味でもここで述べる機構は普遍的なものではなく、あくまでもある材料のある環境下での機構の推論であることに注意されたい。

まず陽分極によるピットと応力腐食割れの関係について論じなければならないが、ステンレス鋼やアルミニウムのピットに関してはすでに多くの研究がなされている。この中でピットが発生と成長の2段階過程よりなること³⁸⁾、発生に関してはある限界電位が存在すること³⁹⁾、成長が進むにつれてピット内の液は低 pH、高 Cl^- 濃度に変化し、これによつて成長が促進されること²⁴⁾⁴¹⁾などが明らかにされている。しかし Photo. 1 のピットの生成および生長は $0.3\sim 0.5\text{mA/cm}^2$ で発生しているが、混成電位から見ると、自然電極電位は -0.25V (SCE)、孔食電位は $+0.02\text{V}$ (SCE) 近辺にあるため、水素

が陽極部で発生することは考えにくい⁴²⁾。ちなみにピットは不動態域において発生し Cl^- イオン濃度が一定ならば、ある一定電位—孔食電位 (E_p) 以上でのみピットを生じ、 E_p は鋼組成と Cl^- イオン濃度に依存する³⁹⁾。この系のピット発生電位は $+0.02\sim 0.035\text{V}$ (SCE) であるから⁴³⁾²⁴⁾、この電位での水素発生は到底望めなく、したがつていままでの電気化学的見地からみると、陽分極によるピットの生成→局部電池による水素の発生→脆化過程は否定されるかのように見える。しかしそれはあくまでも外部に現われた混成電位からの判断であり、局部的な微細ピットとその周壁での電位は別に考慮する必要がある。すなわちピットの成長に関してはピット内部の状態も考慮しなければならない。一般にピット内では溶液の pH が変化するので外部分極曲線はそのまま適用できず、ピット内外に形成されるマイクロ・セルでの低 pH、高 Cl^- イオン濃度の条件下における分極特性を考えるべきである。その例として鈴木らは人工ピットを使用して中性付近の塩化物水溶液中における SUS 27, 33 のピット成長過程を検討し、活性化後のピット内部の電位は約 -0.25V (SCE) であり、pH も 5 min で pH 1 に 30 min でほとんど 0 に近づくことを示した⁴⁴⁾。この系のマクロ的な孔食発生電位は $+0.02\sim +0.05\text{V}$ (SCE) であるから約 0.3V も卑な電位域までピット成長が可能であることに注意すべきである。鈴木らの場合の人工ピットは径 1 mm、深さ 5.5 mm とやや大きすぎるきらいがある。実際に生ずる微視的ピットの場合はピット内部の溶液の交換が行なわれにくいので、さらに酸性化しピット成長速度も大になり、電位もさらに卑の方に移行することが考えられるので水素の挙動も無視できなくなる。筆者らの前報²⁰⁾もこの考え方に立つものである。このピットの成長過程は局部的には沖合とは著しく異なる環境条件下における電気化学的反応であり、これはまた隙間腐食や応力腐食割れの溶解過程などの機構とも互いに相通ずるものがあると推測され、ミクロ的ピット溶解機構の解明がこれら現象の原因を明らかにするのに必要と思われる。また MgCl_2 溶液中では自然電極電位は $-0.38\sim -0.40\text{V}$ (SCE) であり²⁴⁾⁴⁴⁾、応力腐食の割れ発生起点がすべり面に沿つて発生するミクロ的ピットや腐食溝であるとする報告が最近の電頭を用いた研究から漸次明らかにされている^{25)~27)}、ことから上記のマイクロピットの溶解機構は MgCl_2 溶液中でのオーステナイト鋼の応力腐食割れにも適用できよう。また同じく MgCl_2 溶液中での実験で木島は陰分極下で電位をコントロールしながら一定時間内での電流減少を測定した結果、自然電極電位より卑な電位に設定しても局部的な陽極電流は

打消されず、 -175mV (Eh) でも微細な割れが発生し -225mV (Eh) にいたつて初めて局所的な陽極電流が消滅すると報告している⁴⁵⁾。このことは逆に自然電極電位より貴な電位に設定しても水素平衡電位を越えなければ陰極電流は消滅せず、局所的な水素発生は完全に抑制されないはずである。

つぎに分極による応力腐食割れ寿命の変化について考察しよう。陰分極の効果は陽極電流の消滅、しいてはピット生成の抑制にあり、通常の水素脆性割れは亀裂の進行に金属の溶解を必要としない⁶⁾のはその裏づけである。換言すれば実際の腐食環境では当然陽極陰極の両反応が同時に進行するが、このような腐食反応の割れに対する役割としては陽極反応それ自体は直接割れには関係しないことになるが、陰極反応は水素イオンを還元して原子状の水素を生成して直接脆化をもたらす割れの原因となる。そのため陽極反応が起きなくても外部電流などによつて陰極反応を進行させれば割れは同様に発生する。たとえば高張力鋼のように水素脆性割れを起こしやすすい鋼は金属の電位を十分負に保つことによつて水素を導入すると欠陥部への水素の拡散や内部圧によつて割れが促進され割れ寿命も短縮される^{46)~49)}。その反面 304 などの応力腐食割れの場合、金属の電位を十分負に保つと陽極反応は起こらなくなり、したがつて割れ発生起点となる場所がなくなり、微量の水素が表面層に濃縮するのみであることから、割れ発生および伝播を生ずる条件が満たされず、かえつて割れが阻止されることになる。つまり両者の陰分極によるまったく相反する効果は水素のこれらの鋼中での挙動の根本的な差異に基因すると考えられる。

一方陽分極した場合を考えると、高張力鋼などはステンレス鋼のように表面層に緻密な酸化膜が存在しないため、液中で直ちに全面腐食を起こし、試料自体の断面積が減少し付加応力に耐えられなくなるまで破断を生じないし水素の吸収も考えられないが、オーステナイト鋼は酸化皮膜による保護のため耐全面腐食性をもち、応力によつて鋼中に塑性変形が生じ、そこに発生する拘束すべり面が連続的に腐食液にさらされる場所は化学活性点となつて微視的なピットを生じる。このピットが割れ発生点となり、 Cl^- イオンは電流によつてピット内部に運ばれ、 Fe^{++} 、 Ni^{++} 、 Cr^{3+} などの塩化物の濃厚溶液をつくり、 Cl^- 濃度が高いのでピット内部は確実な活性態に保たれ陽極部分での腐食は大きくなる。同時にそのまわりの部分は陰極通電を受け脆化する。したがつてオーステナイト鋼の腐食中の陽分極は局部侵食や水素の吸収を阻止しないばかりか、かえつてピットの数や水素量を増

加させる³¹⁾結果割れが加速される。しかし前述のようにアノード分極が増すにしたがつてカソード電流が減少すると考えるのが自然であるにもかかわらず、SHIVELY と筆者らの data が示すように水素含有量が増す理由については電気化学的立場からさらに深く掘り下げる必要がある。

結局高張力鋼とステンレス鋼の陽分極によるまったく相反する効果は陰分極の場合と同じく水素のこれらの鋼中での挙動の違いに帰せられ、全面腐食によつて金属の溶解が起こり、水素を吸収する余地のないのが高張力鋼や軟鋼であり、したがつてこの場合は陽分極によつて破断寿命が伸びるのに対し、局部腐食によつてピットが生成され、その周辺は陰極通電を受けるのがステンレス鋼であり、この場合は陽分極によつて生じたピットが切欠きの役目をはたし、その周辺の脆化部分に割れが伝播していくために破断寿命が逆に短縮される。

したがつて HOAR ら^{11)~12)}による水素脆化と応力腐食割れが異なつた機構で発生するという考え方の根拠としてあげている陰陽分極による破断寿命の差異は鋼中における水素挙動の観点からの説明が可能である。

4. 結 言

以上応力腐食割れの発生が水素脆化に基因するとする立場から、陰陽分極による種々の鋼中での挙動を中心に考察を行つた。材料面、環境面に関与する因子が複雑であつて、必ずしも一概には論じられないが、各鋼の応力腐食割れ感受性の差は主として (1) 全面腐食と局部腐食の違い、(2) 腐食反応にもとづく原子状水素の金属表面での濃度、(3) 水素の吸蔵、拡散および局部集中の難易に支配されるようである。すなわち (1) については腐食液中で試料表面にピットを生じやすいものは応力腐食割れ感受性が大であり、これはピットが切欠きとなり、局部電池によつて生じたピット周辺の水素脆化部に割れが伝播するためと考えられる。(2) は腐食環境で水素の侵入に強い抵抗性をもち、金属表面層のみに水素が吸蔵濃縮されるものが表面脆化も著しく、割れの伝播を容易ならしめる。(3) は腐食によつて多量の水素を吸収し、金属内部への拡散集中が容易な場合は水素脆化を起こしやすいため反面応力腐食割れ感受性が小さくなる。

この水素の挙動による感受性の差異は化学組成、熱処理、ひいては金属組織に依存することが予想されるが、この点については次報に譲る。また本報のデータが限られていて、部分的な現象のみをとらえて論じたきらいがないでもないが、これによつて問題提起の役割がはたせ

れば幸いである。

文 献

- 1) M. G. FONTANA and D. STAEHLE: 7th World Petroleum Congress, Apr., (1967), Mexico City
- 2) 下平: 第36回金属材料講習会, (1965)
- 3) 木島: 防蝕技術, 12(1963), p. 359
- 4) H. H. UHLIG: Corrosion and Corrosion Control, (1963), p. 47, 120[John Wiley]New York
- 5) E. E. DENHARD. Jr.: Corrosion, 16 (1960), p. 359t
- 6) S. BARNARTT: Corrosion, 18 (1962), p. 322
- 7) T. P. HOAR and J. G. HINES: J. Iron Steel Inst., 182(1956), p. 124
- 8) J. G. HINES and T. P. HOAR: *ibid.*, 184(1956), p. 166
- 9) J. G. HINES and T. P. HOAR: J. Appl. Chem., 8 (1958), p. 764
- 10) T. P. HOAR and J. M. WEST: Nature, 181 (1958), p. 835
- 11) J. G. HINES: Corr. Sci., 1 (1961), p. 2
- 12) T. P. HOAR: Corrosion, 19 (1963), p. 331t
- 13) U. R. EVANS: in "Stress Corrosion Cracking and Embrittlement", (1959), p. 202, [John Wiley]
- 14) S. BARNARTT et al.: Corr. Sci., 3 (1963), p. 9
- 15) J. D. HOBSON and J. HEWITT: J. Iron Steel Inst., 173(1953), p. 131
- 16) C. A. ZAPFFE and M. E. HASLEM: Trans. Amer. Soc. Metals, 39 (1947), p. 213
- 17) R. W. STAEHLE et al.: Corrosion, 15 (1959), p. 373 t
- 18) 下瀬, 高村, 森, 下郡: 日本金属学会誌, 27 (1963), p. 530
- 19) 田中, 長崎, 許: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 576
- 20) 田中, 長崎, 許: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 342
- 21) L. S. DARKEN and R. P. SMITH: Corrosion, 5 (1949), p. 1
- 22) 中田, 樽野: 防蝕技術, 14 (1965), p. 1
- 23) H. H. UHLIG and J. LINCOLN Jr.: J. Electrochem. Soc., 105 (1958), p. 325
- 24) N. D. GREENE and G. JUDD: Corrosion, 21 (1965), p. 15
- 25) N. W. PICKERING and P. R. SWANN: Corrosion, 19 (1963), p. 373 t
- 26) 小島: 日本金属学会第64回大会, (1969), p. 127
- 27) M. F. DEAN, F. H. BECK, and R. W. STAEHLE: Corrosion, 23 (1967), p. 192
- 28) T. BONISZEWSKI and G. C. SMITH: Acta Met., 11 (1963), p. 165
- 29) D. A. VAUGHAN and D. I. PHALEM: Met., Eng. Quart., 5 (1965), p. 39
- 30) M. B. WHITEMAN and A. R. TROIANO: Corrosion, 21 (1965), p. 53
- 31) J. N. SHIVELY, R. F. HEHEMANN, and A. R. TROIANO: Corrosion, 22(1966), p. 253, 23 (1967), p. 215
- 32) M. L. HOLZWORTH: Corrosion, 25(1969), p. 107
- 33) R. LAGNEBORG: J. Iron Steel Inst., 207(1969), p. 363
- 34) A. E. SCHVETZ and W. D. ROBERTSON: Corrosion, 13 (1957), p. 437 t
- 35) 石塚, 大西: 日本金属学会第54回大会, (1964), p. 62
- 36) P. C. HUGHES, I. R. LAMBORN, and B. B. LIEBERT: J. Iron Steel Inst., 203(1965), p. 728
- 37) P. C. HUGHES: J. Iron Steel Inst., 204 (1966), p. 385
- 38) P. W. AZIZ and H. P. GODARD: Ind. Eng. Chem., 44 (1952), p. 1791
- 39) V. HOSPADARUK and J. V. PETROCELLI: J. Electrochem. Soc., 113 (1966), p. 878
- 40) H. P. LECKIE and H. H. UHLIG: *ibid.*, 113 (1966), p. 1262
- 41) 鈴木, 北村, 防蝕技術, 18 (1969), p. 100
- 42) 許, 長崎, 田中: 未発表
- 43) 鈴木, 北村, 防蝕技術, 17 (1968), p. 154
- 44) S. BARNARTT and D. van ROOYEN: J. Electrochem. Soc., 108 (1961), p. 222
- 45) S. KISHIMA: "Stress Corrosion Cracking Test under Potentio and Galvano-Static Control" 5th Report, (1966), p. 13
- 46) N. J. PETCH and P. STABLE: Nature, 169 (1952), p. 842
- 47) C. A. ZAPFFE: Trans. ASM, 39 (1947), p. 190 ~191, Discussion for the paper of S.A. Herres.
- 48) F. de KANZINGZY: J. Iron Steel Inst., 177(1954), p. 85
- 49) A. R. TROIANO: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960), p. 54