

(討19) オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす環境因子の影響

住友金属工業株式会社中央技術研究所 小若正倫
 〇 工藤勉夫

I 緒言

ステンレス鋼の応力腐食割れ試験には沸騰4.2% $MgCl_2$ 溶液が多く用いられるが、この溶液は酸性で腐食性のきびしい溶液である。一方応力腐食割れが実際に問題となる環境は中性塩溶液である場合が多く、これらの両環境で割れの挙動にも大きな相異がある。すなわち1沸騰4.2% $MgCl_2$ 溶液中の陰極反応は水素イオンの還元反応であり、応力腐食割れ発生に溶存酸素は必要でないが、中性塩溶液の場合溶存酸素が必要である。2)さらに中性溶液の場合孔食を起点として割れが発生する場合が多い。

本報はこの2点に着目し、 $MgCl_2$ 溶液の濃度および温度を低下させ中性塩溶液に移行させていった場合割れの挙動がいかに変化するかを検討し、同時に応力腐食割れと孔食の相異について若干の考察をおこなったものである。

II 実験方法

供試材はSUS304およびSUS316で、いずれも1100°C×10分の溶体化処理をおこなった後実験に供した。 $MgCl_2$ 溶液の濃度、温度および溶存酸素の影響は20~45%の沸騰 $MgCl_2$ および25~45% $MgCl_2$ 、80~120°Cで酸素飽和および脱気の各条件でU字曲げ法あるいは定荷重法により検討した。また15~35% $MgCl_2$ 、80°Cの溶液中で応力腐食割れと孔食の関係を定電位試験により調べた。その時の付加応力は25 kg/mm²とした。

III 実験結果と考察

応力腐食割れにおよぼす $MgCl_2$ 溶液の濃度、温度および溶存酸素の影響について検討した結果を図1に示す。SUS304の場合脱気状態では割れ発生の下限は約100°Cである。酸素飽和の状態にするとさらに低温低濃度まで割れを発生する。一方耐食性の高いSUS316では脱気状態では約120°Cが下

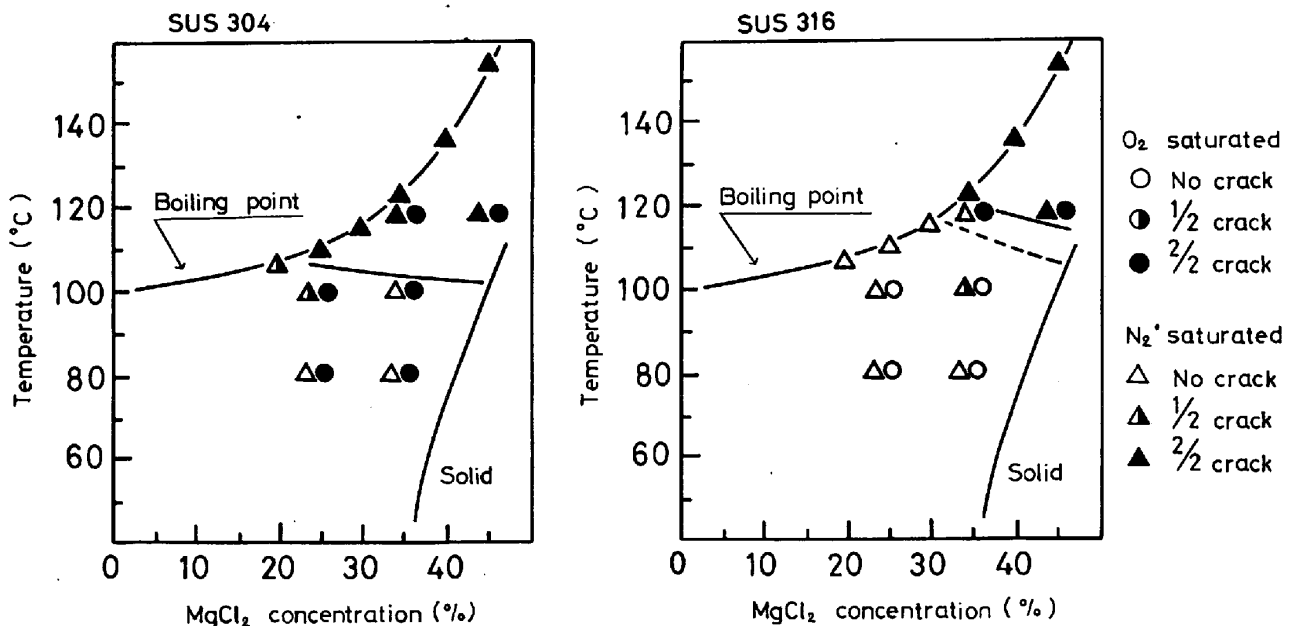


図1. 応力腐食割れにおよぼす $MgCl_2$ 溶液の濃度、温度および溶存酸素の影響
 (U字曲げ法)

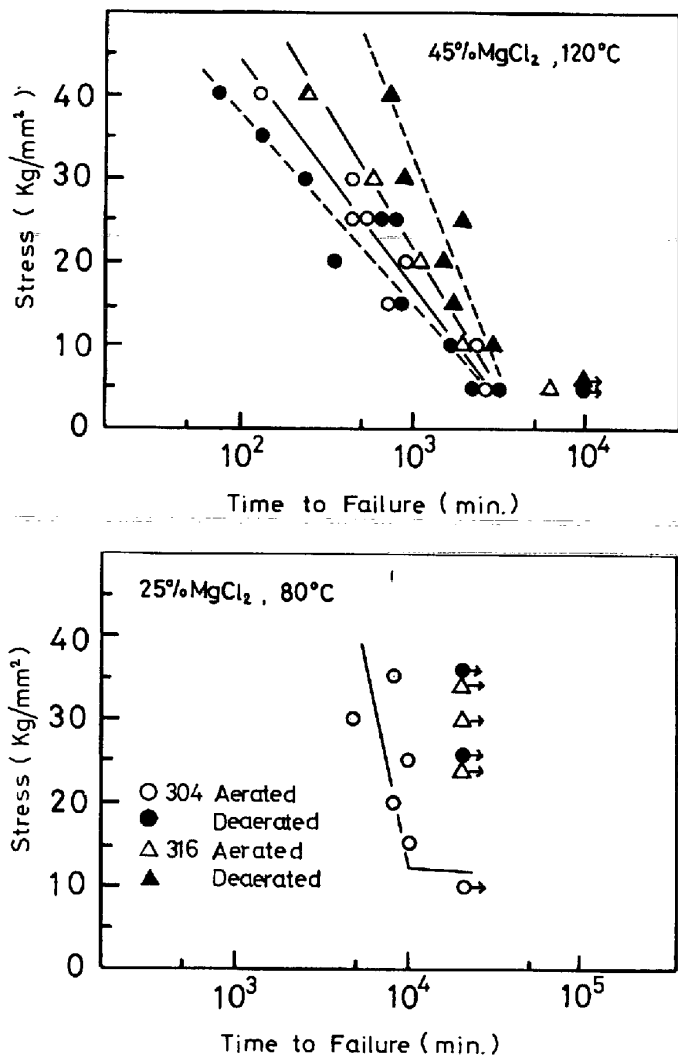


図2. 応力腐食割れにおよぼす MgCl₂ 溶液の濃度，温度および溶存酸素の影響（定荷重法）

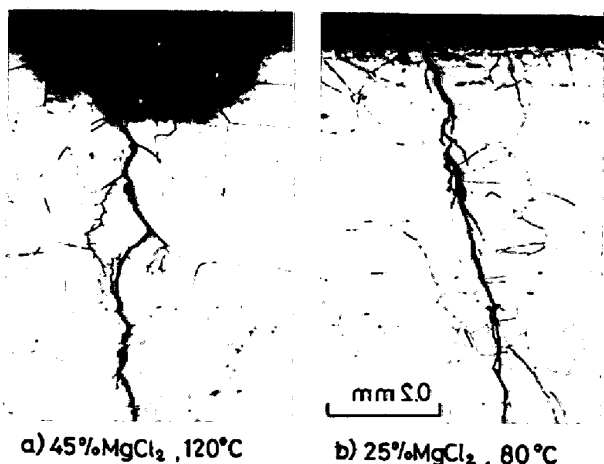


写真1. SUS 304 の応力腐食割れ

限であり，酸素飽和の状態にすると若干下限は低下するが，SUS 304 に較べて高温である。

45% MgCl₂，120°C および 25% MgCl₂ 80°C の溶液中で定荷重法により検討した結果を図2に示す。25% MgCl₂，80°C の溶液中では通気状態の SUS 304 のみ割れを生じた。割れ発生に溶存酸素が必要であることを示している。

ここに脱気状態で割れを生ずる場合，陰極反応としては水素イオンの還元であり，酸素飽和の状態でのみ割れを発生する場合，陰極反応としては主として酸素の還元が割れ発生に関与する。

典型的な割れを写真1に示す。45% MgCl₂ 120°C では孔食の発生は認められず，表面から割れが生じている。一方 25% MgCl₂，80°C では孔食を起点として割れが発生しているのが認められる。

そこで応力腐食割れと孔食の電位的関係を明らかにする目的で，15～35%，80°C の MgCl₂ 溶液中で定電位試験により検討した。結果の1例を図3に示す。ただし図中，孔食と応力腐食割れが共存する場合には割れとして表示し，割れの生じうる電位領域を求めた。25% MgCl₂ 溶液中での割れ発生電位は -380～-370 mV と非常にせまい領域においてであり，それ以上電位を高めると，もはや割れは発生せず，孔食のみを生ずる。それに対して自然電位は約 -390～-360 mV 付近にあり，割れと孔食の両電位領域に存在することがわかる。

一方脱気状態にすると割れ発生電位は -380～-370 mV と変化しないが，自然電位が割れ発生臨界電位に対して 10～20 mV とわずかであるが卑な値を示す。溶存酸素は自然電位を臨界電位以上に高める作用として説明できる。脱気した 25% MgCl₂ 溶液中での腐食形態におよぼす電位の影響を写真2に示す。

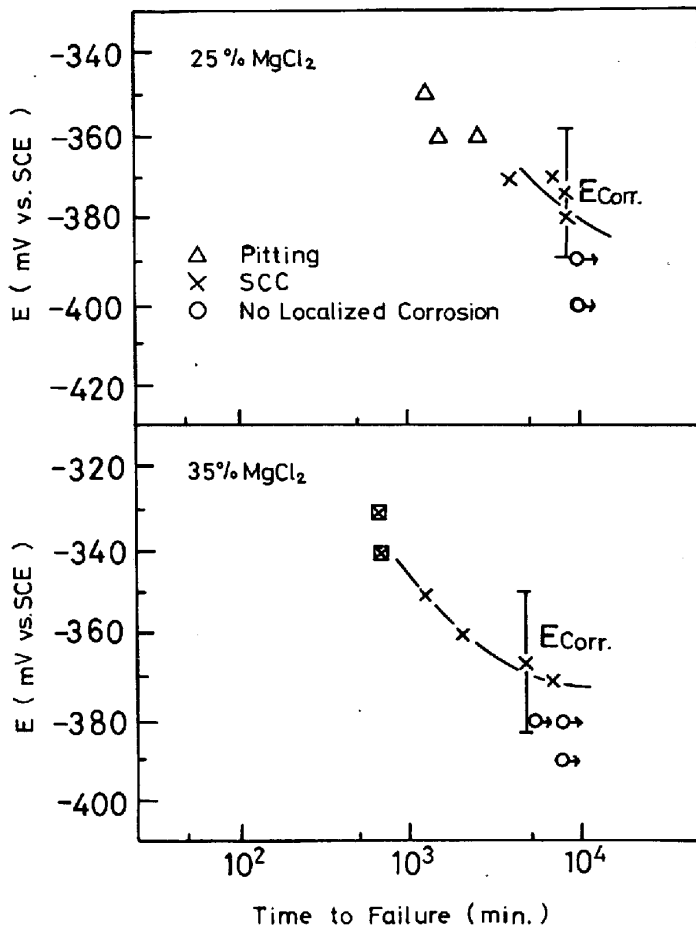


図3. SUS 304 の腐食形態におよぼす電位の影響
(80°C, 通気, 25 kg/mm²)

35% MgCl₂ と濃度が高くなると、割れ発生 の電位領域は広がり -370 mV 以上の電位で割れを発生するようになる。しかし -340 mV 以上では表面は凹凸の激しい全面腐食的形態を示した。

また濃度が 15% MgCl₂ に低下すると割れの発生は全く認められず、孔食発生のみであった。孔食発生臨界電位としては -310 mV が得られた。

これらの結果を MgCl₂ 濃度と電位の関係でまとめ図 4 に示す。約 20% MgCl₂ 以上で割れを発生する電位領域が存在し、濃度が高まるにつれてその電位領域は広がる傾向にある。促進試験に用いられる沸騰 4.2% MgCl₂ 溶液中では応力腐食割れのみが観察されるのはこの結果より推察できることである。一方濃度が約 20% 以下になるともはや割れの発生は認められなくなり、孔食のみが生ずる。低濃度の中性塩溶液中で応力腐食割れが発生するためには隙間あるいは孔食内での Cl⁻ の濃縮および pH の低下が必要であると考えられる。

約 20% の MgCl₂ 溶液を境にして腐食現象に大きな差が認められたが、この相異は

Cl⁻ の濃度差だけに起因しているものでなく、次の要因が相乗的な役割をなしているものと考えられる。MgCl₂ 溶液の濃度増大に伴う pH の低下および pH 緩衝能の低下がそれである。pH の低下は割れ感受性を増大させるが、pH 緩衝能の低下も¹⁾ 応力腐食割れに対して重要な因子である。MgCl₂ 溶液中での割れ内部の pH は 1.2~2.0 の一定直を示すことが報告されているが、逆に pH が²⁾ ある特定の値になることが

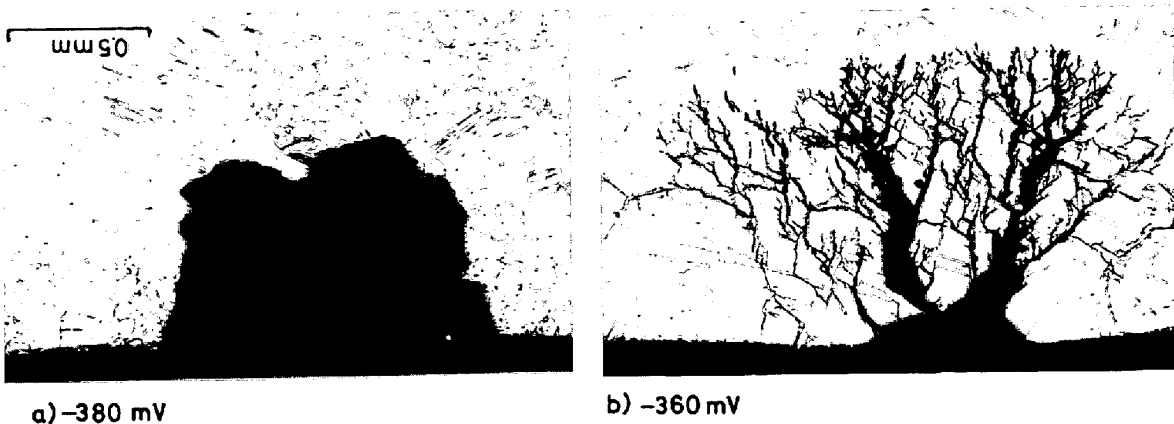


写真2. SUS 304 の腐食形態におよぼす電位の影響
(25% MgCl₂, 80°C, 脱気)

応力腐食割れ発生の必要条件と考えれば、pH 緩衝能が小さいことが割れ発生に対して好条件となることは明らかである。高濃度 $MgCl_2$ 溶液の緩衝能の小さいことが応力腐食割れ感受性を非常に高めている原因の1つと考えられる。

IV 結言

以上ステンレス鋼の応力腐食割れについて、環境側から検討を加えた。そして $MgCl_2$ 溶液の濃度あるいは温度が低下するにつれて、従来から多く用いられている沸騰 42% $MgCl_2$ 溶液中とは異なった現象が生じてくることが確認された。

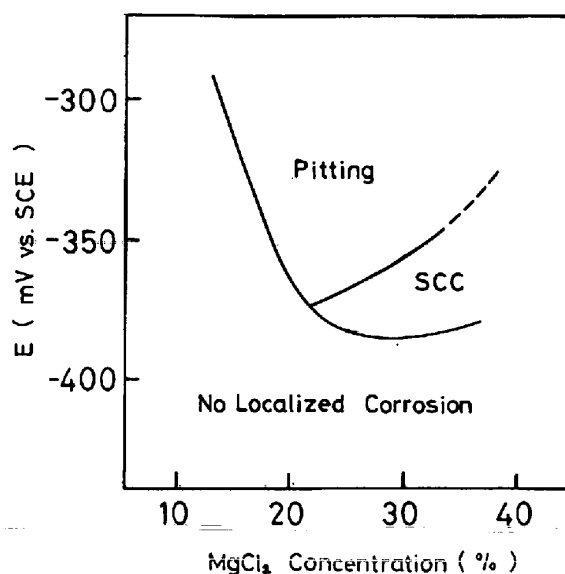


図4. SUS 304 の腐食形態におよぼす $MgCl_2$ 濃度と電位の関係 (80°C, 通気)

文献

- 1) 高橋：防蝕技術 21(1972), 199
- 2) H.R. Baker, M.C. Bloom, R.N. Bolster and C.R. Singleterry: Corrosion, 26(1970), 420