

(討20)

ポリチオン酸応力腐食割れの機構

日本鋼管技術研究所

○松島 巖

1. 緒言

鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼が、ポリチオン酸によって腐食割れを生じることは良く知られている。実用面では石油精製工場の接触分解装置や脱硫装置の反応塔、熱交換器などの硫化性環境で生じる割れが問題であり、鋭敏化しにくい鋼種の採用やシャットダウン時の中和洗滌などが行なわれている。他方基礎面ではポリチオン酸割れの本質についての種々の議論がある。すなわちポリチオン酸割れは応力と腐食環境の共存において生じるという点で応力腐食割れの特性をもっているが、一方では割れ感受性が硫酸硫酸銅粒界腐食性とほぼ一致することから粒界腐食的性格も強い。

筆者らは実務上の問題解決のため耐粒界腐食鋼であるSUS321の耐ポリチオン酸割れ抵抗性の向上のための研究を続けるかたわら、ポリチオン酸割れの本質に関する一連の研究を実施しており、以下にこれまでの結果をまとめて報告する。研究の直接の目的はポリチオン酸割れにあるが、この研究を通じて粒界割れ一般のphysical pictureを得るための手がかりとすることも意図している。

2. 実験方法

本研究に用いたステンレス鋼は市販のSUS304で、溶体化のまままたは650°C、10時間の鋭敏化を施して用いた。管状試験片は26.7φ×2.6t×50mmの管を20%扁平して応力を与え、ガラス容器中に満したポリチオン酸液に浸漬して割れを発生させた。引張型試験片は3φ×60mmの平行部をもつ丸棒型で、通常の設定荷重引張型応力腐食割れ試験機を用いた。分極操作や電位測定はポリチオン酸液から飽和亜硫酸を介して設置した飽和甘こう電極を基準とした。ポリチオン酸液はいわゆるワッケンローダ液で、脱イオン水にSO₂を4時間、つづいてH₂Sを3時間通じて作り、室温で用いた。

3. 電気化学的背景

筆者らはすでにポリチオン酸割れの電気化学的背景を報告した¹⁾。前報の結果を要約すると次のようになる。

1) ポリチオン酸液中における鋭敏化SUS304鋼の腐食電位は-0.1~0V SCEにある。この値は粒界腐食試験液である沸騰硫酸硫酸銅溶液中の腐食電位(~0V SCE)とほぼ一致している。

2) 応力下において割れが進行する際の電位変化はあまり顕著ではない。(図1)

3) 定電位に保ったときの割れに至る時間の電位依存性は図2に示す通りで、-0.2~+0.1V SCEの範囲で最も割れやすく、0.25Vより貴な電位では全面腐食が主となって割れにくい。

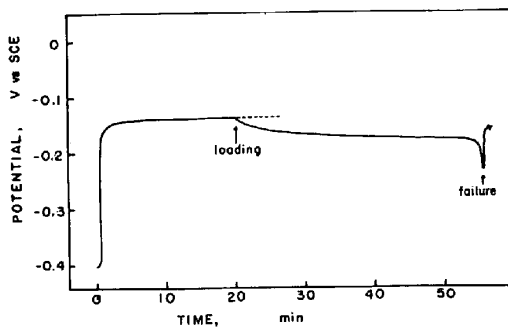


図1 ポリチオン酸割れにおける電位の変化。鋭敏化SUS304。95%耐力

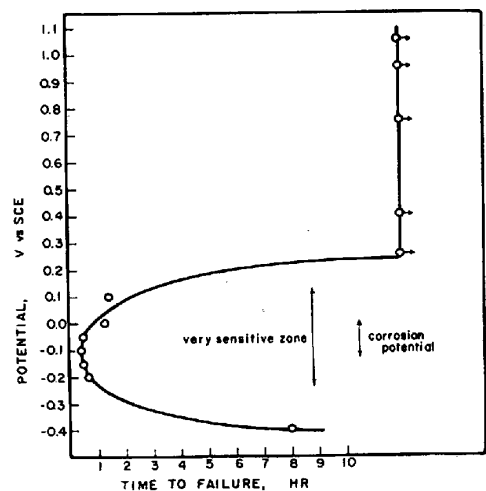


図2 定電位に保った鋭敏化SUS304のポリチオン酸割れ電位依存性

4. 応力の影響

前節で述べた結果は、ポリチオン酸割れが硫酸硫酸銅による粒界腐食と電気化学的にほぼ同等であることを示している。粒界腐食試験においても応力下では当然割れ、破断に至る。このことはポリチオン酸割れが単なる粒界腐食によるものではないかとの印象を与える。

しかし、無応力および応力下におけるポリチオン酸および硫酸硫酸銅溶液中での鋭敏化した SUS 304 の腐食挙動を比較すると、表1のように無応力下では硫酸硫酸銅の方がはるかにはげしい粒界腐食をもたらすのに対し、応力下での割れはポリチオン酸液中においてかなり早い。

ポリチオン酸液中における腐食に対する応力の促進作用は表2に示す通りである。すなわち管状の SUS 304 (26.7φ×2.6t×50mm) をポリチオン酸液中で11日間腐食させるとき、鋭敏化した材料は20%扁平による応力を与えると腐食量がかなり増大する。扁平によって応力が加わるのは全表面のうちの一部に過ぎないから、応力による促進の程度は表2の数字で示されるよりも大きい。

一般に粒界腐食は応力によって多少とも促進される。²⁾ 沸騰硫酸硫酸銅液中で引張型試験片に耐力の95%の応力を与えておくと約4.5時間で破断するが、無応力で4.5時間腐食させたのち応力を与えても破断せず、さらに2時間(最初から6.5時間)で破断した。このことは応力下で粒界腐食が促進されることを示している。促進されるのでなければ、第2の試験片は4.5時間後に応力を付加したとき、はじめから応力を与えた第1の試験片同様破断したはずである。

これらの結果はポリチオン酸割れ、硫酸硫酸銅粒界腐食とも応力によって促進されるが、前者において応力の役割りがより重要であることを示唆している。この状況をより詳細に調べるため、定電位下における溶解電流に対する応力の影響を求めた。実験には引張型試験片を用い、自然電

表1 ポリチオン酸液および硫酸硫酸銅液の鋭敏化 SUS 304 に対する作用の比較

	応力なし	応力あり
ポリチオン酸液(室温)	11日間ごく軽微な粒界腐食	30分以内に破断
硫酸硫酸銅液(沸騰)	16時間ではげしい粒界腐食	4.5時間で破断

表2 管状 SUS 304 のポリチオン酸液による腐食に対する応力の影響。11日浸漬。単位mg

	応力なし	応力あり
鋭敏化試験片	73.2	114
溶体化試験片	35.8	36.3

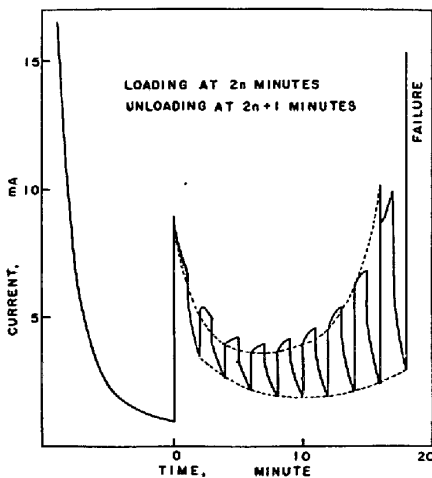


図3 -50 mVでの荷重 on-off

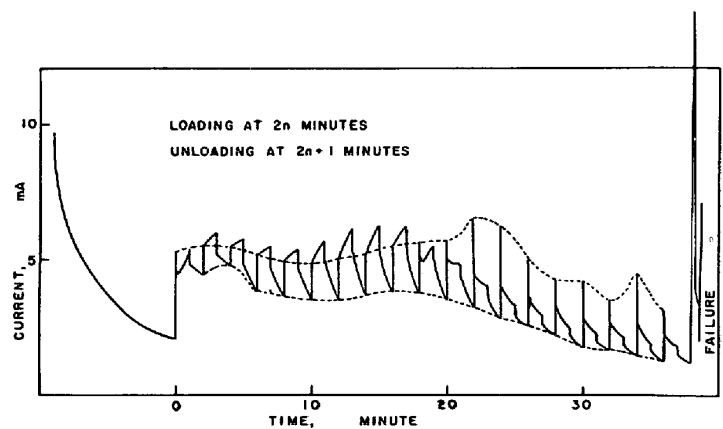


図4 +50 mVでの荷重 on-off

位よりもやゝ貴な電位に保って、耐力の95%に当る荷重を1分間隔で付加、除去を繰返し、アノード電流の変化を求めた。なお粒界腐食液には銅の析出を防ぐため硫酸銅を加えず、保持電位を銅が存在するときの値とした。

図3、4は鋭敏化試験片をポリチオン酸液中で腐食電位よりも約50~150mV貴な-50mVおよび+50mV SCEに保持して行った実験の結果である。応力の存在によってアノード溶解が活発となることが判る(電流の増加が単に割れ進行による面積増大の結果であるとの議論があろうが、図4のように応力付加時の電流が減少する時期があることがこれを否定する。また割れが発達しないごく初期から荷重のon-offによって電流が増減することも面積効果を否定する。さらにのちに述べるように硫酸中では荷重のon-offによる増減が小さいことは面積効果では説明できない。他方電流増加が皮膜破壊によるとすれば、荷重を除くことによって電流が減少することを説明できない)。比較のために常に荷重を与えた場合のアノード電流の変化を図5に示した。

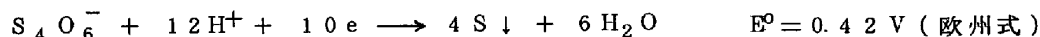
図6は15%沸騰硫酸中で鋭敏化SUS304を+50mV(硫酸硫酸銅液中の腐食電位に相当)に保ったときの同様のデータである。この場合の応力による溶解促進はかなり小さい。

以上を総合すると、ポリチオン酸割れと硫酸硫酸銅粒界腐食はかなり類似した現象であるが前者においては応力の果す役割りが大きく、しかも不可欠であることが判る。この意味でポリチオン酸割れは応力腐食割れの性格が強い。

5. カソード反応

ポリチオン酸割れが生じたとき、割れ開口部に沿って黄色の析出物が認められる。X線回折によるとこの析出物はいおうである。同様な析出物はポリチオン酸液中で白金をカソードとして定電流を与える

ときにも得られることから、この析出物はカソード反応生成物であり、その析出場所がカソード反応が進行した場所である可能性が強い。(ただしH₂Sの酸化反応によってもいおうが生じるので断定はできない)。ポリチオン酸液のpHは0~1以下であるから、自然電位である-0.1~0V SCEでは水素イオンの還元は考えにくく、カソード反応は主としてポリチオン酸(およびおそらくは他のいおう化合物)の還元であると思われる。たとえば4チオン酸では



いおうの析出は主として割れに沿った外表面であるが、SEMで破面を調べるとごく外表面に近い割れ内部の壁でも生じている。図7は外表面の析出状況、図8は比較的顕著な内面壁の析出物を示す。割れ深さ0.5~1mmに対して析出深さは0.1mm程度である。

6. 割れの進行

耐力の95%の荷重を与えた

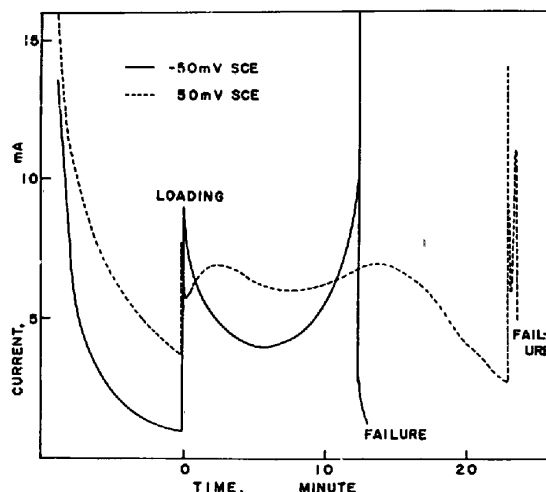


図5 常に荷重を与えた時のアノード電流

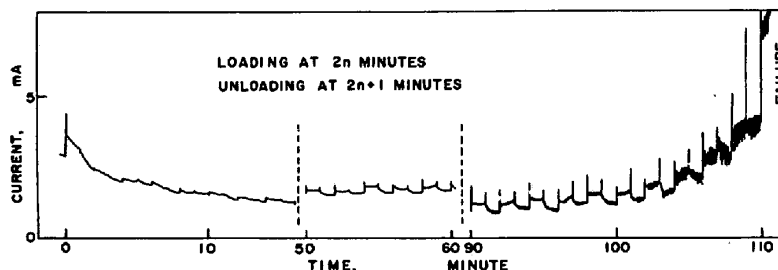


図6 沸騰15%硫酸中での荷重のon-off。+50mV SCE

引張型試験片が自然電位で割れるときの試験片の歪みの変化を測定した結果を図9に示した。図はきわめてなめらかな曲線を示しており、割れの進行が一段階機構であることが判る。したがって同じ粒界割れでもNaCl-H₂O₂中におけるAl-4%Cuについて報告されている機構³⁾とは異なる。同様の結果が-50 mVの定電位に保持した場合にも見出された。このときのアノード電流がjumpを示さないことも一段階機構を支持する。アノード電流は約5 mAであるが、割れの長さを10 mm、巾0.1 μで約20個とすると溶解面積は約2 × 10⁻⁴ cm²となり、溶解電流密度は25 A/cm²となる。これはほぼ0.5 mm/minの割れ速度に相当し、やや大き過ぎるきらいはあるが溶解のみによる割れ進行を説明するのに十分の大きさである。

7. 考察

以上を総合してポリチオン酸割れの機構をまとめて見たい。

鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼の粒界に沿ったクロム欠乏部はポリチオン酸によってある程度の侵食を受けるが、その程度は1粒子深さくらいで小さい。侵食がこれ以上深くならない理由として、保護皮膜の形成、侵食内部の濃度または抵抗分極の増大などが考えられる。応力の存在によって侵食はきわめて活発に進行し、粒内割れの形態をとる。割れの進行はもっぱらアノード溶解により、脆性割れを含む二段階機構によらない。割れ進行時、割れの先端がアノードとなり、開口部付近がカソードとなる。粒内割れにおいては応力の作用は粗大すべりおよび皮膜の破壊に伴う新生面の露出にあるとされるが、粒界割れにおいては常温における粒界のすべりは考えにくい。他方Al-Cu合金とは異なり、割れが切欠となって脆性破壊を生じることはない。ポリチオン酸割れにおける応力の作用の一つは割れを開いた状態に保つことによって(yawning)液の補給を助け、濃度分極、抵抗分極を下げることにあると思われる。しかし荷重をon-offするとき、ごく初期の、まだyawningが電流値を変えるほど割れが進行していない時点でも電流値が増減することを考えると、応力の直接的な溶解促進作用が示唆される。これには粒界近傍における転位の集積などの作用が考えられるが、今のところ実験的事実はない。

オーステナイト系ステンレス鋼の粒界割れは別報⁴⁾にまとめたように種々報告されている。これらの割れがいかなるphysical pictureによって進行するかは今後の研究を必要とするが、本報はこれらへのアプローチに対する手がかりを与えるものである。

- 1) 松島 : 防蝕技術, 22, 141(1973).
- 2) I.A. Levin : 第3回国際金属腐蝕会議, Proc., 英語版 P. 418(1969).
- 3) P.T. Gilbert, S.E. Hadden : J. Inst. Met. 77, 237(1950).
- 4) 松島 日本鋼管技報, No 62, 559(1973).

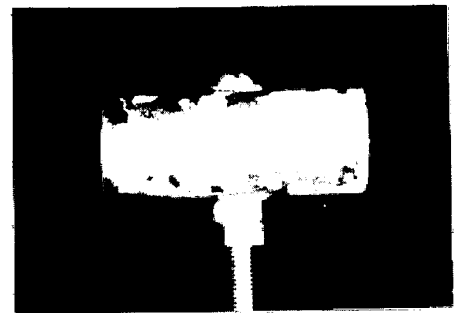


図7 外表面の析出物



図8 割れ内部の析出物

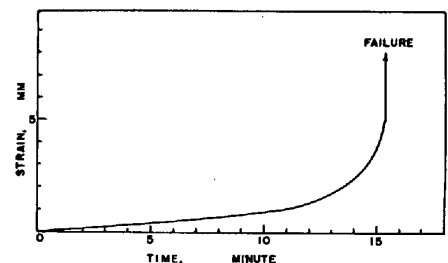


図9 割れ進行中の歪みの増加