

© 1983 ISIJ

オーステナイトステンレス鋼の耐塩化物応力腐食割れ性に及ぼす合金元素の影響

論文

増尾 誠*・曾根 雄二*²・小野 寛*³

Influence of Alloying Elements on the Susceptibility of Austenitic Stainless Steels to Chloride Stress Corrosion Cracking

Makoto MASUO, Yuji SONE, and Yutaka ONO

Synopsis:

The influence of alloying elements on the susceptibility of austenitic stainless steels to chloride stress corrosion cracking has been investigated by means of 8 months' exposure test of spot-welded specimens at the interface of air and sodium chloride solution with 1 000 ppm Cl⁻ or 21 000 ppm Cl⁻ at 80° C. The occurrence of stress corrosion cracking has been clearly detected on the cross section of the specimen. Both 18Cr-10Ni stainless steel and 18Cr-18Ni stainless steel showed susceptibility to stress corrosion cracking in spite of the decrease in the amount of carbon, nitrogen, phosphorous and sulphur, or the addition of small amount of titanium, niobium, zirconium, vanadium, and tungsten. The addition of 2 wt percent of copper, however, made the steels immune to chloride stress corrosion cracking, while the addition of silicon and molybdenum by 2 wt percent had no effect to its protection.

1. 緒 言

304 鋼などのオーステナイト・ステンレス鋼は主合金成分である Cr と Ni によりすぐれた耐食性を示すが、塩素イオンが存在すると応力腐食割れを生じるという欠点がある。塩化物としては食塩が最も普遍的に存在するために、通常の水環境での応力腐食割れ損傷は NaCl による塩素イオン存在下で起こるものが多い。従来、ステンレス鋼の塩化物割れの研究は濃厚塩化マグネシウム溶液あるいは濃厚食塩水溶液が用いられてきた。これらの促進試験液中の応力腐食割れ感受性は溶液の種類や濃度により変わる。たとえば沸騰 42% 塩化マグネシウム水溶液に対しては Si の添加は有効であるが、Mo の添加は有害である¹⁾。ところが 1% 重クロム酸ソーダを酸化剤として含む沸騰 20% NaCl 水溶液に対しては Si を添加しても有効でなく、Mo の添加が逆に有効に作用する²⁾。このような応力腐食割れ感受性の評価の不一致は、実環境に多い低濃度塩化物と上述のような濃厚塩化物促進液の間にも存在すると考えられている。そして、この不一致が現在一番問題になり解決をせまられている問題である。

しかし、低濃度、たとえば海水の食塩濃度である 3.5

% (21 000 ppm Cl⁻) 以下の食塩水での応力腐食割れの実験室的な再現は難しく、低濃度塩化物環境下の応力腐食割れ挙動、耐応力腐食割れ性あるいは合金元素の影響を直接的に調べた例は少ない。我々は、スポット溶接試験片のようにすきまと残留応力を同時に備えた試験片を用いると 100°C 以下の低濃度食塩水中でも容易に応力腐食割れを再現できることを、既に報告した^{3)~6)}。この方法は溶存酸素だけを酸化剤とする食塩水中に自然浸漬して応力腐食割れを再現するものであり、多くの水使用の実環境を近似している。今回、このスポット溶接試験片の長期間の浸漬試験を 18Cr-10Ni 系および 18Cr-18Ni 系のオーステナイトステンレス鋼につき行い、応力腐食割れ感受性におよぼす合金元素の影響を検討したので報告する。

2. 供試材及び実験方法

実験は、18Cr-10Ni および 18Cr-18Ni を基本組成とするものに、Si, Mo および Cu をそれぞれ 2% 単独あるいは複合添加したもの、Ti, Zr, V, W を少量添加したもの、さらに C, N, P, S の低減を行つたものの合計 29 鋼種の実験溶解材料を用いた。18Cr-10Ni 系の化学成分を Table 1 に示し、18Cr-18Ni 系を Table 2

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 7 月 22 日受付 (Received July 22, 1982)

* 川崎製鉄(株)技術本部 (Kawasaki Steel Corp., 1-1-4 Shibata Kita-ku Osaka 530)

*² 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*³ 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of the specimens of 18Cr-10Ni stainless steel. (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N
18-10	0.061	0.27	1.38	0.030	0.008		10.0	18.0		0.017
LC 18-10	0.002	0.23	1.40	0.031	0.009		10.1	18.2		0.007
◇ LPS	0.002	0.20	1.44	0.007	0.004		10.0	18.9		0.010
◇ Nb	0.012	0.25	1.39	0.031	0.008		10.4	17.4		0.013 Nb/0.18
◇ Ti	0.013	0.28	1.43	0.030	0.009		10.2	18.3		0.022 Ti /0.19
◇ Zr	0.015	0.25	1.43	0.030	0.007		10.1	18.0		0.015 Zr /0.13
◇ V	0.019	0.22	1.36	0.033	0.009		10.3	18.5		0.019 V /0.93
◇ W	0.012	0.27	1.37	0.030	0.008		10.0	17.8		0.016 W /0.46
18-10 Si	0.049	1.99	1.48	0.030	0.009		10.0	18.3		0.020
◇ Mo	0.047	0.25	1.46	0.031	0.006		10.1	18.1	2.05	0.020
◇ Cu	0.049	0.21	1.50	0.031	0.009	2.05	10.0	18.0		0.018
◇ Si Mo	0.047	2.02	1.46	0.031	0.007		9.8	18.0	1.92	0.019
◇ Si Cu	0.048	2.02	1.52	0.032	0.009	2.12	9.8	18.0		0.022
◇ Si Mo Cu	0.046	2.00	1.51	0.033	0.006	2.04	9.8	17.9	1.93	0.021

Table 2. Chemical composition of the specimens of 18Cr-18Ni stainless steel. (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N
18-18	0.053	0.23	1.42	0.029	0.008		18.5	18.0		0.029
LC 18-18	0.002	0.24	1.44	0.026	0.008		18.8	18.1		0.009
◇ LPS	0.003	0.20	1.42	0.004	0.002		18.4	17.7		0.006
18-18-Si	0.042	1.90	1.44	0.027	0.008		18.4	18.1		0.022
LC 18-18-Si	0.002	1.93	1.47	0.027	0.007		18.4	18.1		0.059
◇ LPS	0.002	1.94	1.45	0.003	0.002		18.5	18.2		0.060
◇ Nb	0.012	1.96	1.46	0.028	0.008		18.6	18.1		0.023 Nb/0.20
◇ Ti	0.012	1.91	1.45	0.027	0.008		18.6	18.0		0.019 Ti /0.22
◇ Zr	0.013	1.95	1.47	0.027	0.008		18.4	18.2		0.021 Zr /0.17
◇ V	0.012	1.94	1.44	0.026	0.008		18.4	18.0		0.018 V /0.48
◇ W	0.014	1.96	1.45	0.027	0.008		18.7	18.0		0.024 W /0.37
18-18 Si Mo	0.047	1.97	1.48	0.028	0.007		18.4	18.2	1.95	0.037
◇ Si Mo Cu	0.054	2.04	1.61	0.031	0.007	2.15	19.2	18.9	2.03	0.041
LC 18-18 Si Mo Cu	0.003	1.91	1.50	0.031	0.008	2.03	18.3	18.1	1.98	0.050
LCPS 18-18 Si Mo Cu	0.002	1.90	1.52	0.003	0.004	2.07	18.2	18.1	1.99	0.030

に示す。供試材は 4 mm の熱延板にした後、2 mm に冷間圧延し、1100°C×5 min 空冷の溶体化処理および酸洗をして実験に用いた。

浸漬試験に用いたスポット溶接試験片は幅 15 mm、長さ 140 mm の板の一端に同一鋼種の幅 10、長さ 30 mm の板を重ねて、3 点のスポット抵抗溶接をして製作した。浸漬試験は Fig. 1 に示すように、3 点スポット溶接部の中央に気液界面がくるように行つた。

試験溶液は、21 000 ppm Cl⁻ と 1 000 ppm Cl⁻ の 2 種類を用いた。液の調整は純水と NaCl を用いた。試

験温度は 80°C である。試験は各鋼種につき、それぞれ 2 テスト行つた。1 試験容器には原則として 2 鋼種の 4 本の試験片を挿入した。同一容器に挿入する鋼種は、原則として同一成分系となるようにし、とくに Mo を含むものと Cu を含むものは同一成分系だけで構成した。1 容器当たりの液量は約 1 l である。液の交換は 1 カ月ごとに行つた。試験は休日も継続し、8 カ月間行つた。

浸漬試験後の腐食損傷の調査は応力腐食割れの有無と腐食減量につき行つた。割れの判定は表面から割れの観察されるものを含めてすべて断面組織を調べて確認し

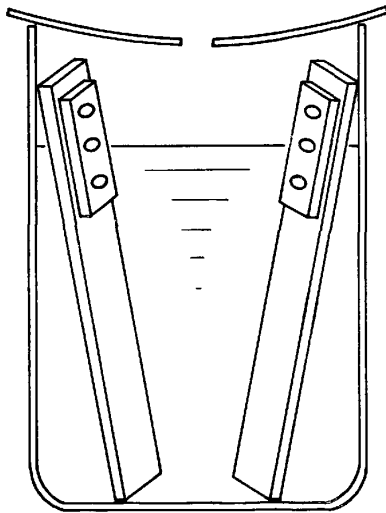


Fig. 1. Schematic illustration of exposure test of spot-welded specimens at air/solution interface.

た. 始めに調査対象となつたスポット溶接個所に割れが見られなかつた場合には残りの2つのスポット溶接個所の断面も調べて, 割れの有無を確認した. 3.5%の孔食電位の測定は JIS G 0577 に準じ, 30°C で測定した. 不働態からの立上り電流 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ における電位 ($V_{C'100}$) を飽和カロメル基準 (SCE) で示した.

3. 実験結果

3.1 応力腐食割れ感受性

浸漬試験後のスポット溶接試験片に生じた応力腐食割れは, すでに外観から認められるものも多いが, Mo を含む鋼種のように表面の腐食損傷が小さいものでは外観から割れが識別できないものもある. しかし, 割れを生じているものではスポット溶接の断面組織を調べることから, 割れの有無を明瞭に確認できる. Photo. 1 は 18Cr-10Ni 系ステンレス鋼に Si, Mo および Cu をそれぞれ 2% 単独添加したものの断面組織を示す. Cu を添加した以外のものは明瞭な応力腐食割れが観察される. 断面組織には応力腐食割れ以外に溶融部あるいはこの周辺に高温割れが見られることがある. この高温割れは溶接後の冷却時に生じるもので腐食割れとは生因が異なる. 応力腐食割れは溶融部からかなり離れたところに生じること, 孔食やすきま腐食を起点にしていること, 枝分かれを生じていることなどから, 高温割れとは容易に区別できる. Photo. 1 は 80°C の 1000 ppm Cl^- による結果であるが, 2% Cu を含むもの以外は割れを生じている. この割れは貫粒型で枝分かれしながら進行しており, 典型的な応力腐食割れに一致する. 2% Cu を含むものでは軽度のすきま腐食だけで, 割れは見られな

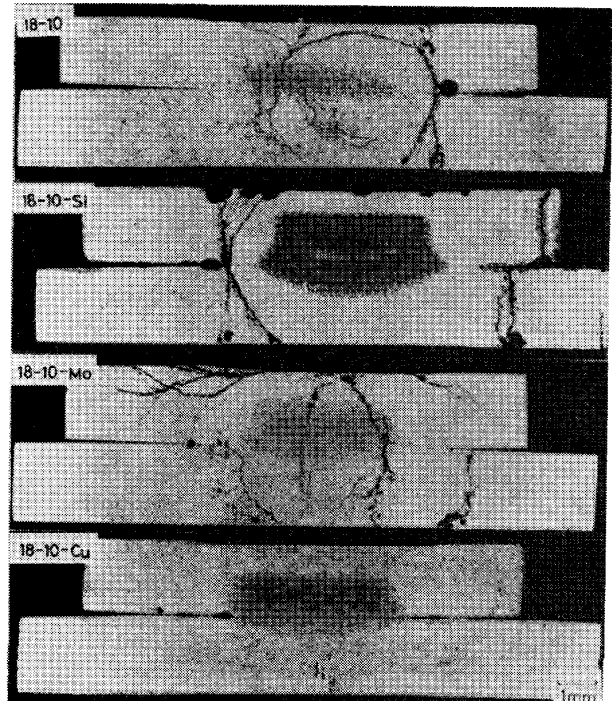


Photo. 1. Comparison of the occurrence of SCC observed in the cross section of spot-welded specimens of 18Cr-10Ni stainless steels containing 2 weight percentage of Si, Mo and Cu respectively, which were exposed for 8 months at 80°C at the interface of air and 1000 ppm Cl^- aq. solution.

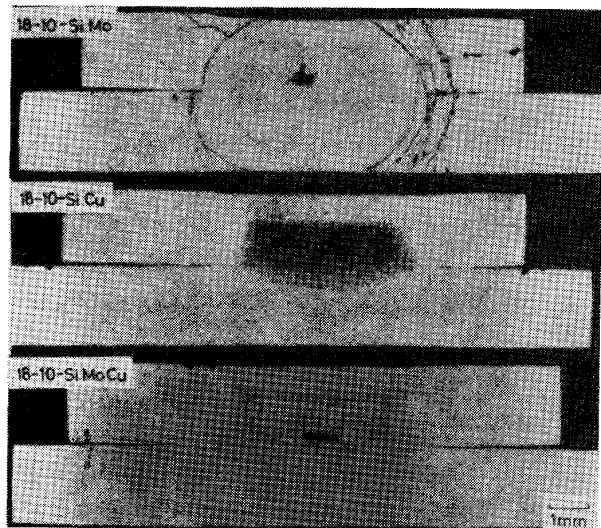


Photo. 2. Comparison of the occurrence of SCC observed in the cross section of spot-welded specimens of 18Cr-10Ni stainless steels containing SiMo, SiCu and SiMoCu by 2 wt percentages of each element, which were exposed for 8 months at 80°C at the interface of air and 1000 ppm Cl^- aq. solution.

Photo. 2 はやはり 1000 ppm Cl^- における 18Cr-10Ni 系ステンレス鋼に Si, Mo および Cu を複合添加したものの断面の損傷状況を比較して示したものである.

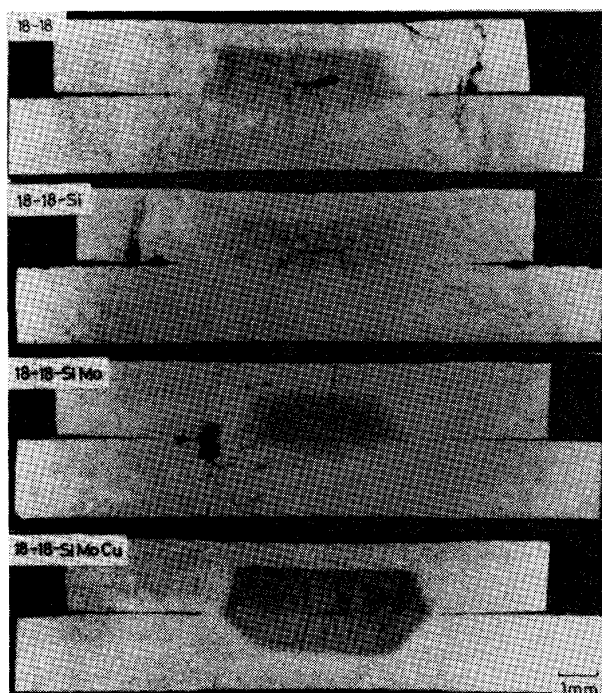


Photo. 3. Comparison of the occurrence of SCC observed in the cross section of spot-welded specimens of 18Cr-18Ni stainless steels containing Si, SiMo and SiMoCu by 2 wt percentages of each element, which were exposed for 8 month at 80°C at the interface of air and 1000 ppm Cl⁻ aq. solution.

Si と Mo を複合添加したものは応力腐食割れが観察されるが、Si と Cu あるいは Si, Mo, Cu の複合添加では軽度の腐食以外に割れは認められない。

Photo. 3 は 1000 ppm Cl⁻ における 18Cr-18Ni 系ステンレス鋼の断面組織を比較したもので、18Cr-18Ni ステンレス鋼およびこれに Si あるいは Si と Mo の複合添加では明らかな応力腐食割れを生じている。しかし、Si, Mo, Cu を複合添加したものでは割れが認められない。

Cl⁻ 濃度が 21000 ppm と高くなると、孔食、隙間腐食がややふえる傾向があるが、断面組織にみられる割れの発生状況は 1000 ppm Cl⁻ におけるものとあまり変わらない。Table 3 は 1000 ppm Cl⁻ および 21000 ppm Cl⁻ における 18Cr-10Ni 系ステンレス鋼の応力腐食割れの有無の判定結果を示したものであり、Table 4 は 18Cr-18Ni 系について同様に示したものである。これから、低濃度食塩水中におけるオーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れ感受性におよぼす合金元素の影響は次のごとくいえる。

(1) 18Cr-10Ni ステンレス鋼および 18Cr-18Ni ステンレス鋼のいずれも顕著な割れ感受性を有する。割れの防止に対する Ni の効果はそれほど大きくない。

Table 3. Effect of alloying elements on the occurrence of SCC in spot-welded elements of 18Cr-10Ni stainless steel which were exposed for 8 months at the interface of air and sodium chloride solution at 80°C.

Cl ⁻ (ppm)	1000	21000
18-10	X X	X X
LC 18-10	○ ○	X X
◇ LPS	○ ○	○ ○
◇ Nb	X X	X X
◇ Ti	X X	X X
◇ Zr	○ X	X X
◇ V	X X	X X
◇ W	X X	X X
18-10 Si	X X	X X
◇ Mo	X X	X X
◇ Cu	○ ○	○ ○
◇ Si Mo	X X	X X
◇ Si Cu	○ ○	○ ○
◇ Si Mo Cu	○ ○	○ ○

O : Not cracked, X : Cracked

Table 4. Effect of alloying elements on the occurrence of SCC in spot-welded specimens of 18Cr-18Ni stainless steels which were exposed for 8 months at the interface of air and sodium chloride solution at 80°C.

Cl ⁻ (ppm)	1000	21000
18-18	X X	X X
LC 18-18	X X	X X
◇ LPS	X X	X X
18-18-Si	X X	X X
LC 18-18-Si	X X	X X
◇ LPS	X X	○ X
◇ Ti	○ ○	○ ○
◇ Nb	○ ○	○ X
◇ Zr	○ ○	X X
◇ V	○ X	X X
◇ W	○ X	X X
18-18 Si Mo	○ X	○ X
◇ Si Mo Cu	○ ○	○ ○
LC 18-18 Si Mo Cu	○ ○	○ ○
LCPS 18-18 Si Mo Cu	○ ○	○ ○

O : Not cracked, X : Cracked

(2) 低 C・N, 低 P・S 化は、18Cr-10Ni 系においては効果があるという結果であるが、18Cr-18Ni 系に対しては効果がみられず、明瞭な割れ防止効果は期待でき

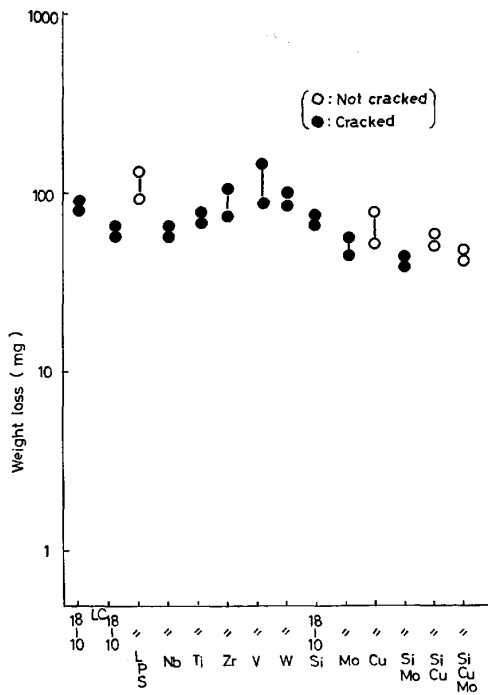


Fig. 2. Comparison of the weight loss of spot-welded specimens of 18Cr-10Ni stainless steel exposed for 8 months at 80°C at the interface of air and 21 000 ppm Cl⁻ aq. solution.

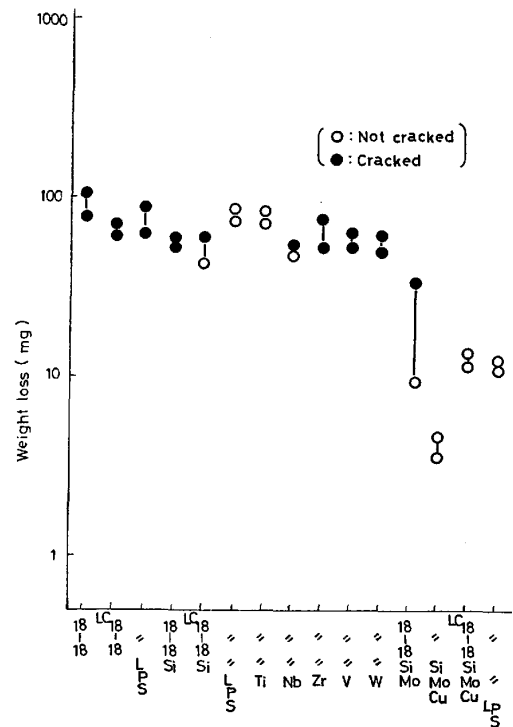


Fig. 4. Comparison of the weight loss of spot-welded specimens of 18Cr-18Ni stainless steels exposed for 8 months at 80°C at the interface of air and 21 000 ppm Cl⁻ aq. solution.

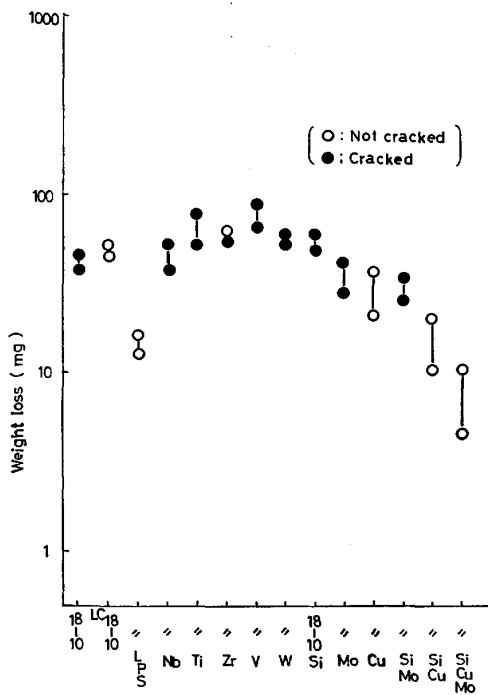


Fig. 3. Comparison of the weight loss of spot-welded specimens of 18Cr-10Ni stainless steels exposed for 8 months at 80°C at the interface of air and 1 000 ppm Cl⁻ aq. solution.

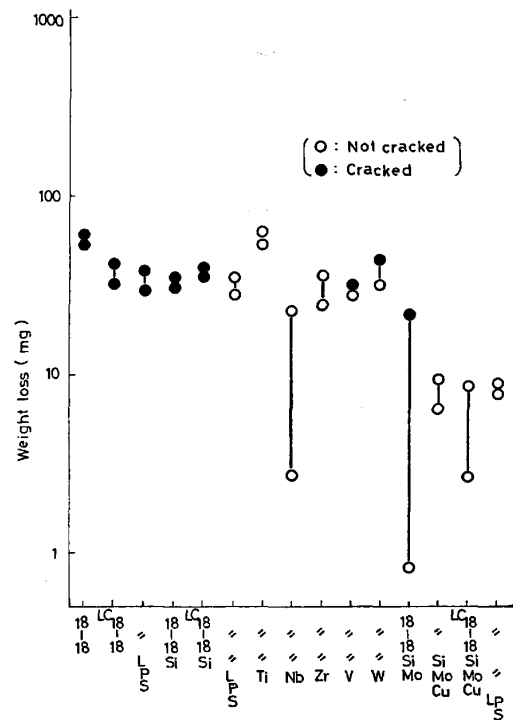


Fig. 5. Comparison of the weight loss of spot-welded specimens of 18Cr-18Ni stainless steels exposed for 8 months at 80°C at the interface of air and 1 000 ppm Cl⁻ aq. solution.

ない。

(3) Nb, Ti, Zr, V およびWの微量添加は 18Cr-18Ni 系では若干の効果がみられるものの, 18Cr-10Ni

系の結果からみるとほとんど割れ防止効果があるとはいえない。

(4) Si, Mo および Cu の 3 元素を 18Cr-10Ni 系で比較すると, Si と Mo は単独あるいは複合添加のいずれの場合も効果がない。しかし, Cu を添加したものは, Cu 単独あるいは Cu と Si, Mo の複合添加のいずれの場合もすべて割れを生じない。18Cr-18Ni 系でも Si と Mo の複合添加では割れを防止できないが, これに Cu が添加されると全く割れを生じなくなる。したがって, Si と Mo は単独あるいは複合添加のいずれでも応力腐食割れの防止に対して効果がないが, Cu の添加は応力腐食割れの防止に対して明らかな効果が認められる。

上述の Cu の効果は 1000 ppm Cl⁻ および 21000 ppm Cl⁻ のいずれでも明瞭に認められる。

3.2 腐食度

スポット溶接試験片の 80°C で 8 ヶ月間の浸漬試験における腐食度をこの間の質量減で比較したものを Fig. 2~5 に示す。18Cr-10Ni 系ステンレス鋼では, 21000 ppm Cl⁻ 中ではすべて 36 mg 以上の大きな腐食度を示す。Cu を含むものも腐食度としては同レベルにある。むしろ Mo を含むものと比べるとやや大きい傾向がある。1000 ppm Cl⁻ に塩濃度が低下すると Si, Mo, Cu を含むもののように腐食度が 10 mg 以下に低下するものがあるが, Cu 単独添加材では Si や Mo と同レベルの大きな腐食度を示している。したがって Cu の添加は腐食度に対してはそれほどクリティカルにきかず, 応力腐食割れは防がが, 腐食—すきま腐食など—は起こっていることがわかる。

18Cr-18Ni 系ステンレス鋼でも Mo および Cu が入らないと 18Cr-10Ni 系と同程度の腐食度を示す。しかし, Mo と Cu が複合添加されると 1000 ppm Cl⁻ のみならず, 21000 ppm Cl⁻ でも腐食度は低下する。また, 18Cr-18Ni 系では Si と Mo を複合添加したものに認められるように, 繰り返し試験片のうちの割れを生じたものと割れを生じなかつたものとの腐食度にきわめて大きな差を生じている。すなわち Mo と Si の複合添加は割れを生じないときの腐食抑制の効果は大きい。

Fig. 6 と 7 は 3.5% NaCl, 30°C における孔食電位を比較したものである。18Cr-10Ni 系ステンレス鋼では Mo を含むものの孔食電位は他のものに比べて 0.2 V 以上高い値を示している。Mo 以外の元素は孔食電位に著しい影響は認められない。Cu の添加も孔食電位に対してはほとんど寄与しない。18Cr-18Ni 系においても孔食電位に対する元素の効果は 18Cr-10Ni 系とほぼ同

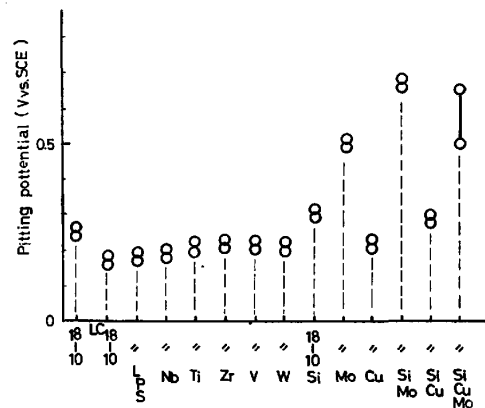


Fig. 6. Comparison of the pitting potentials of 18Cr-10Ni stainless steels in 3.5% sodium chloride solution at 30°C.

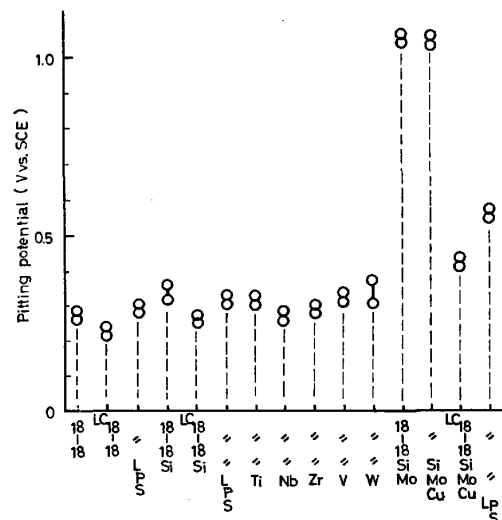


Fig. 7. Comparison of the pitting potentials of 18Cr-18Ni stainless steels in 3.5% sodium chloride solution at 30°C.

一である。実際のスポット溶接試験片の腐食度は Mo の添加によるこのような効果は認められていない。このことから, 応力腐食割れを含むような試験片の腐食度は孔食電位とは直接結びつかないことがわかった。

4. 考 察

4.1 割れ防止に及ぼす Cu の効果

今回の調査から 100°C 以下の低濃度食塩水中における応力腐食割れ感受性は Cu の添加によつてのみ著しく低減することが明らかとなつた。この Cu の効果は Mo の作用と比べるとかなり異なつている。Mo の添加は孔食電位を貴にし, 耐孔食性を向上させる。このため, 実際の浸漬試験でも割れを生じないときは腐食は非常に小さくなるが, 割れを生じたものでは腐食度は大きくなる。このことから Mo は割れを防止する効果, すなわち一旦発生した割れの進行を妨げる効果はないと考えられ

る。一方、Cu の添加は、孔食電位が変化しないことからわかるように、耐孔食性に対する寄与はなく、実際の浸漬試験における腐食度も、割れを生じないのにもかかわらず、かなり大きな値を示す。しかし、それにもかかわらず割れの防止に対してはきわめて有効である。このように Cu と Mo はかなり対照的な作用を示す。そこで Cu の効果を Mo の効果と対比させて考えてみる。

すでに、低濃度塩化物溶液中の応力腐食割れはすきま腐食などの腐食が発生し、イオンの濃縮、pH の低下が第一に必要な前提条件となること、次いで腐食の進行に伴うすきま内の Cl⁻ 濃度、pH、電位などの環境因子の変化が、材料の割れ感受性と応力レベルに依存する割れ発生条件を満たすかどうか割れの発生を支配するという考えはこれまでの報告にも現した⁴⁾。この考えに今回の実験結果をあてはめてみると、Mo の添加は腐食の発生を抑制することによる第 1 の前提条件に対して主に作用し、一旦すきま内に腐食を発生してしまうと割れの進行を抑える効果は小さい。一方、Cu は第 1 の前提条件に相当するすきま腐食の発生に対する作用は小さいが、腐食から割れを生じる第 2 の段階に対して強く作用するものと考えられる。

Table 5 は今回の浸漬試験におけるピーカーの底に沈澱したさびの量を写真で比較し、定性的ではあるが、腐食の経時変化を示した 1 例である。これから最初の 1 カ月間の腐食度はいずれの鋼種もきわめて多く、しかもその程度はほぼ同じであることがわかる。すなわち、Cu を添加しても最初の 1 カ月の腐食度は Cu を含まないものと同程度とみなされる。なお、この表に示す Mo を添加したものでは割れを発生したために、最初の 1 カ月の腐食度は Mo なしと同様に多く、またその後の腐食度も Cu 添加鋼に比べやや大きくなっている。

Table 5. Typical example of corrosion behavior of spot-welded specimens in exposure period of 8 months, which were obtained by visual inspection of the amount of corrosion product precipitated monthly in the bottom of glass beaker.

Type of steel \ Month	0-1	1-2	2-3	4-5	7-8
18-10	✳	X-Δ	X-Δ	X-Δ	X-Δ
18-10Si	✳	X-Δ	X-Δ	Δ	Δ
18-10Cu	✳	Δ	X-Δ	Δ	Δ
18-10SiCu	✳	Δ	Δ	Δ	Δ
18-10SiMoCu	✳	Δ	Δ	Δ	Δ

(not corroded O < Δ < X < ✳ corroded)

Cu を添加すると、第 2 段階のすきま腐食からの割れ発生に対し防止効果を持つ理由は今回の実験ではわからない。しかし、Cu のすきま内への析出などにより、すきま内部の pH、電位などの環境因子が変化して割れ発生条件を満足しなくなるものと推察される。

4.2 試験条件による評価の差

オーステナイト・ステンレス鋼の代表的な促進試験として用いられてきている濃厚 MgCl₂ 溶液と食塩ベースの試験としてよく用いられる 20% NaCl における合金元素の影響と、今回の我々の低濃度溶液中における実験結果の違いを見るために、MgCl₂ ベースと NaCl ベースのものについての小若らの結果¹⁾²⁾ と対比して示したのが Table 6 である。この表には参考までに高温高圧水(純水)に対する割れ一粒界割れも同時に示した。Table 6 の合金元素の効果のランク付けは試験法ごとに尺度が異なっているものであるが、それぞれの試験法の中での割れ防止の効果のある元素とない元素の区分はできる。

154°C の MgCl₂ での有効元素は C, Si, Ni であり、Mo, P, Cu は割れに対し有害であるとみなされている。一方、1% 重クロム酸ソーダを含む 20% NaCl の試験では有効元素が C, Ni, Mo, Cu となる。MgCl₂ に比べると Si の効果がなく、逆に Mo, Cu の効果がここでは浮上してきている。同じ NaCl ベースでも、低濃度での我々の実験結果では Cu の効果だけがきわめて顕著に浮かび上がって、Ni, Mo の効果も顕著でなくなる。

Table 6. Comparison of the effectiveness of additional elements for protecting SCC of austenitic stainless steels.

	MgCl ₂ ¹⁾ 154°C	High Temp. Water ¹⁾	20% NaCl +1% Na ₂ O ₂ ²⁾ 107°C	Dilute NaCl Sol. 80°C
C	◎	XX	○	X-□
Si	◎	○	□	□
Cr	X	○	□	
Ni	◎	○	○	□
Mo	XX	○	○	□
Cu	X	○	○	◎
P	XX	X	X	X-□
S				X-□
N	X	X	X	
Nb				□
Ti				□
Zr				□
V				□
W				□

(1) ◎: very beneficial, ○: beneficial, □: no effect
X: detrimental, XX: very detrimental

高温高圧水中では粒界割れであり、貫粒型の塩化物割れと同一に論じることができないが、C以外のものでは食塩ベースの試験に近い。

我々の実験範囲内でさらに細くみると、 Cl^- 濃度が21 000 ppm と 1 000 ppm ではあまり差がなく、いずれの時もCuだけが効果があるという同じ結果となつている。しかし、同じ食塩系でもさらに濃厚な20% NaClになると合金元素の効果が異なる原因としては、塩濃度以外に前者では溶存酸素を酸化剤とする系であるのに対し、後者では $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を酸化剤とする系であるという違いがある。塩濃度と酸化剤のいずれがきいているのかはつきりしない。しかし、いずれにしても低濃度食塩水に対する応力腐食割れ感受性の評価は濃厚塩化マグネシウムよりは20% NaClの方がよりよく一致するが、20% NaCl溶液の評価でもすべてカバーできているわけではないことは上述のとおりである。

我々としては低濃度食塩中で直接的に割れを再現し評価することにより新しい知見、すなわち100°C以下の溶存酸素を酸化剤とする水環境における応力腐食割れの防止に対しては2%程度のCuの添加がきわめて有効であり、高価なMoなどを含まずとも効果的に応力腐食割れを防止することが可能であるという知見を得ることができたと考えている。

この知見の実効性については正確には実装置のテストにより裏付けしていくことが必要であろう。しかし、Cuによる応力腐食割れの防止法は実用的にはかなり広い範囲をカバーでき、これまでの304ステンレス鋼の唯一の欠点と目されていた応力腐食割れに対する実用的な対策材としては十分有効であると考えられる。

5. ま と め

低濃度食塩水中におけるオーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れ性に及ぼす合金元素の影響を、80°Cの1 000 ppm Cl^- および 21 000 ppm Cl^- 水溶液中にスポット溶接試験片を8カ月間の気液界面浸漬試験を行つて調べた。得られた結果は以下のとおりである。

(1) オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れの発生に対しては、2%のSiとMoを単独あるいは複合添加しても効果がみられなかつた。しかし、2%のCuの添加は単独あるいはCuとSi, Moとの複合添加のいずれにおいても有効であることがわかつた。

(2) 応力腐食割れの防止に対するNiの効果はあまり認められなかつた。CとNの低減およびPとSの低減はあまり顕著な影響を示さなかつた。またTi, Nb, Zr, V, Wの微量添加も割れ感受性に対してほとんど影響しなかつた。

(3) 浸漬試験による腐食度から、Cuの添加はMoのような腐食(すきま腐食)の進行そのものを抑制することによる割れ抑制効果と異なつて、すきま腐食を生じてもすきま内部からの割れの発生を防ぐ作用があるものと推察された。

文 献

- 1) 小若正倫: 鉄と鋼, 60 (1974) 13, p. 427
- 2) 小若正倫: 防食技術, 26 (1977) 5, p. 257
- 3) 増尾 誠, 小野 寛, 大橋延夫: 防食技術, 26 (1977) 10, p. 573
- 4) 増尾 誠, 小野 寛, 大橋延夫: 防食技術, 28 (1979) 11, p. 577
- 5) 増尾 誠, 小野 寛, 大橋延夫: 防食技術, 29 (1980) 1, p. 3
- 6) 増尾 誠, 小野 寛: 川崎製鉄技報, 12 (1980) 2, p. 82