

硝酸溶液中におけるステンレス鋼の 端面腐食機構およびその防止策の検討

金子 道郎*・阿部 征三郎*²

The Mechanism of The End Grain Corrosion of Stainless Steel in Nitric Acid Solutions and Its Prevention

Michio KANEKO and Seizaburo ABE

Synopsis : Austenitic stainless steels with low carbon content have good corrosion resistance in nitric acid solutions. However, these steels are susceptible to corrosion in nitric acid solutions which contain highly oxidizing ions such as $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Ru^{n+} etc. One of these is called "End Grain Corrosion" or "Tunnelling Corrosion".

In this type of corrosion, a part of the cross-section of plate is preferentially attacked severely. In this study, it was clarified that the end grain corrosion was caused by intergranular corrosion (IGC) at phosphorus segregated areas which were induced during casting. And it was also found that the decrease of P content less than 0.015%, and heat treatments to reduce segregation of P were very effective to prevent the end grain corrosion.

Key words : stainless steel ; corrosion ; nitric acid ; intergranular corrosion ; end grain corrosion ; phosphide ; segregation ; nuclear fuel reprocessing plant.

1. 緒言

鋼板の端面は、表面に対して耐食性に劣ることが多いが、特に核燃料再処理設備のような高酸化性硝酸溶液中においては、ステンレス鋼板の端面が圧延方向に向かって著しく腐食されていく端面腐食（加工フロー腐食とも呼ばれる）を発生することが報告されている¹⁾²⁾。実プラントにおいて端面の露出を完全に防止する設計は非常に困難であり、端面腐食の発生機構の解明並びに防止策を確立することは、核燃料再処理設備の安全性確保に非常に重要となる。

端面腐食の発生機構に関しては、圧延方向に沿って存在する硫化物系の介在物の溶解によって発生するとの報告¹⁾³⁾や凝固偏析に起因するCrの負偏析領域がガルバニック作用で優先的に腐食されていくとの報告³⁾⁴⁾があるが、末だに統一的な見解を得るに至っていない。

そこで、著者らは、実機製造したSUS304L鋼板および再処理設備用ステンレス鋼として極低炭素化と共に低P化を施したSUS304ULC鋼板を用いて硝酸溶液中における端面腐食の発生機構およびその防止策の検討を行った。

2. 実験方法

2・1 供試材

本研究では、実機製造した厚さ10mmのSUS304L鋼板お

Table 1. Chemical Composition of Test Specimens.
(mass%)

Grade	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
Type 304 L	0.021	0.38	0.86	0.032	0.003	10.06	18.15
Type 304 ULC	0.012	0.23	1.04	0.012	0.001	10.78	18.56

よび鋼中P量を0.012%まで低減した厚さ29mmのSUS304 ULC鋼板を供試材として用いた。供試材成分をTable 1に示す。鋼板はいずれも連続鋳造、熱間圧延及び固溶化熱処理工程により製造したもので、製品板よりそれぞれ $10^4 \times 15 \sim 20^w \times 15^1 \text{mm}$ 及び $29^w \times 20^w \times 10^1 \text{mm}$ の形状の腐食試験片を機械加工により作製し、湿式600番研磨後、電解研磨を行い腐食試験に供した。

また均熱処理の端面腐食への影響を検討するため、実機製造スラブ(板厚:190mm)を用いて各種均熱処理を施した後に、熱間圧延試験機を用いて厚さ29mmまで圧延を行った。圧延後、上述と同様な寸法の試験片を切り出し固溶化熱処理を行ったが、固溶化熱処理条件は上記寸法の腐食試験片を実機での固溶化熱処理温度および時間に即して行い、冷却は実機での板厚中心部の冷却速度を模擬するため空冷(約 $30^\circ\text{C}/\text{秒}$)とした。

2・2 腐食試験

腐食試験としては通常の試験期間の3倍のHuey試験(JIS GO573:沸騰 $14.4 \text{kmol}/\text{m}^3$ HNO_3 , 48時間の15サイクル(計

平成7年3月13日受付 平成7年5月26日受理 (Received on Mar. 13, 1995; Accepted on May 26, 1995)

* 新日本製鐵(株)八幡技術研究部 (Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1 Tobihata-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

* 2 新日本製鐵(株)八幡技術研究部(現(株)日鐵テクノリサーチ) (Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp., now Nippon Steel Techno Research Corp.)

30日)) と共に硝酸溶液中に $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ を添加することによって溶液中のステンレス鋼の腐食電位をHuey試験よりもさらに貴にしたCoriou試験 (沸騰 $5 \text{ kmol/m}^3 \text{ HNO}_3 + 0.077 \text{ kmol/m}^3 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ で添加), 24時間の8サイクル(計8日間)) を用い, 端面腐食の発生を検討した。

なお, Huey試験においては48時間毎に, Coriou試験では24時間毎に液を新液と交換した。端面腐食の評価は, 目視観察および光学顕微鏡観察によってその深さを測定することにより行った。

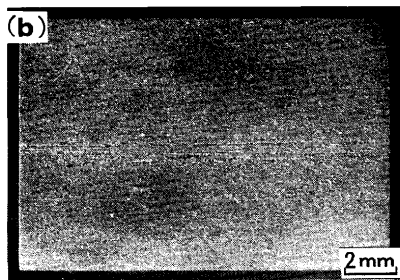
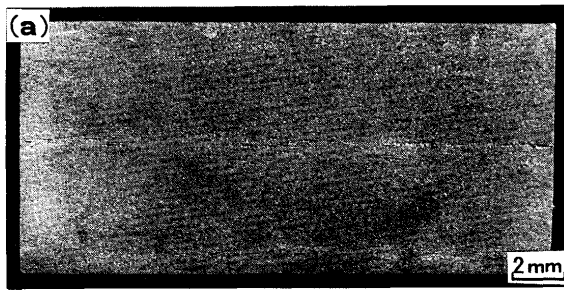
2・3 EPMA分析

端面腐食機構を解明するために, 鋼板の圧延方向に垂直な面 (C断面) と平行な面 (L断面) におけるCr, Pの濃度分布の定量分析を行ったが, 分析方法としては, 各断面をダイヤモンド粒子により鏡面に研磨仕上げした後, Computerized-Micro-Analyzer (日本電子製: JXA-733)を用いてピーム径 $20\mu\text{m}$ の条件で測定を行った。

3. 実験結果および考察

3・1 SUS304L鋼板

Fig. 1にHuey試験後のSUS304L鋼板のC断面およびL断面の腐食形態のマクロ観察結果を示すが, C, L断面とも中心付近の領域が食孔状に腐食されることが観察された。腐食形態をより詳細に観察するため, 鋼板中心付近の食孔状に腐食された領域を断面から光学顕微鏡により観察したところ, Fig. 2に示すように, 端面腐食は中心付近の領域が著しく粒界腐食されることによって進行していることが観察



(a) Cross Section
(b) Longitudinal Section

Fig.1. Corrosion Morphology of Type304L SS in Huey Test.

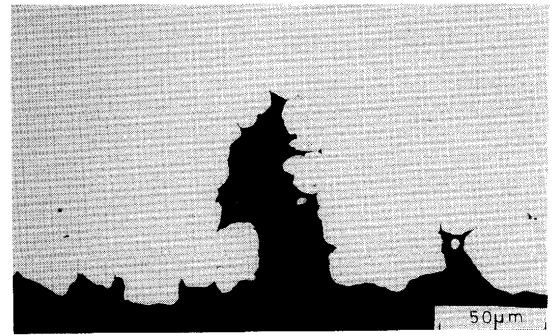
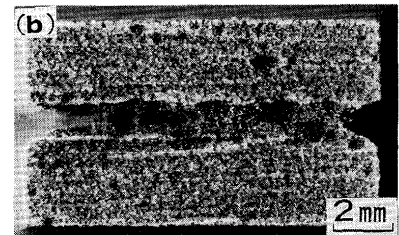
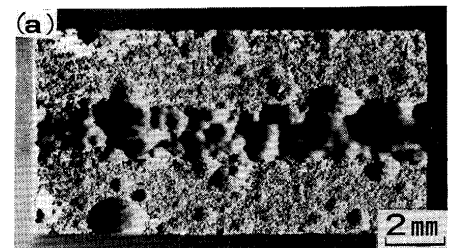


Fig. 2. Optical Microphotograph of End Grain Corrosion.

された。また端面腐食の侵食深さは, 約 $100\mu\text{m}$ /試験期間(30日)であった。

Coriou試験における同鋼の腐食形態のマクロ観察結果をFig. 3に示すが, 本試験においては, Huey試験よりもはるかに激しい端面腐食の発生が観察され, 鋼板の中心部は谷のような形状を呈する程腐食された。端面腐食の発生領域を断面から観察した結果を, Fig. 4に, また腐食孔先端の拡大写真をFig. 5に示すが, Coriou試験においても端面腐食は, 中心付近の領域が特に著しく粒界腐食を発生することによって生じていることは明らかである。また端面腐食の侵食深さは, 約 $2400\mu\text{m}$ /試験期間(8日)とHuey試験よりも試験期間が短いにもかかわらず, 同試験の24倍にも達していた。

緒言で述べたように, 端面腐食機構として, 介在物の溶解説¹⁾が提唱されているが, Fig. 2, 4, 5より明らかなごとく端面腐食は, 鋼板の中心付近の領域が優先的に粒界腐食されることによって発生しており, 端面腐食の発生機構を



(a) Cross Section
(b) Longitudinal Section

Fig. 3. Corrosion Morphology of Type304L SS in Coriou Test.

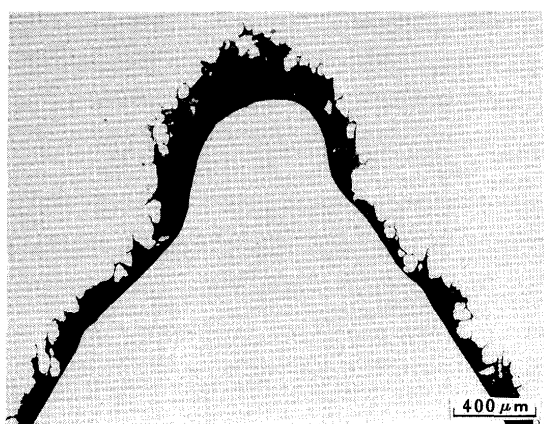


Fig. 4. Optical Microphotograph of End Grain Corrosion of Type304L SS in Coriou Test.

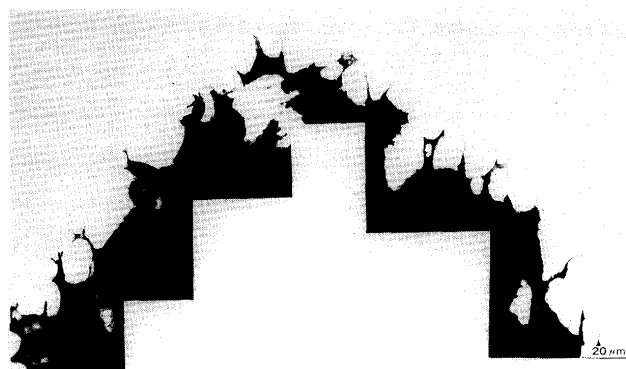


Fig. 5. Optical Microphotograph of The Tip of End Grain Corrosion of Type304L SS in Coriou Test.

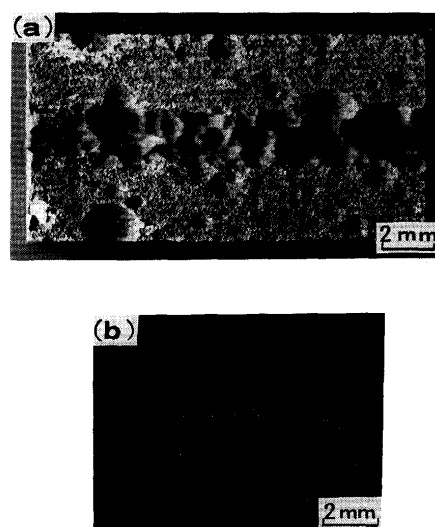
介在物の溶解で説明することは困難である。

また介在物の溶解以外の機構として、凝固偏析に起因する鋼中Crの負偏析領域がガルバニック作用によって選択腐食されるとの報告³⁾⁴⁾がある。そこで、端面腐食を発生した断面における鋼中Cr濃度分布の定量分析をCMA分析器を用いて行った。

Fig. 6にCMA分析結果を示す。端面腐食を発生した板厚中心部にはCrの負偏析領域(図中の輝点領域)は存在しておらず、板厚の1/4 t付近の領域にその存在が検出された。またCrの負偏析の程度も鋼中Cr量(約18%)に対して約1%低下している程度であった。

さらに著者らは、激しい端面腐食を発生したCoriou試験溶液中においては、鋼中Cr量の高いステンレス鋼の方が低いものより速い速度で溶解していくこと⁵⁾⁶⁾および該溶液中においては低Cr鋼の腐食電位の方が高Cr鋼のそれよりも高い値を示すことを観察しており⁷⁾、鋼中Crの負偏析領域がガルバニック作用によって選択溶解する機構を妥当とする結論は得られなかった。

一方、著者らは、再処理設備環境のような高酸化性硝酸溶液中においては、粒界への非晶質のNi-P化物の析出が粒



(a) Corrosion Morphology
(b) CMA Analysis of Cr Content
(Bright Points:Cr Depleted Areas)

Fig. 6. Comparison between End Grain Corrosion and Cr Content at Cross Section of Type304L SS.

界腐食の発生原因となることを観察⁵⁾⁶⁾している。鋼中Pは鉄鋼材料の凝固時に凝固偏析し易い元素であり、連続铸造の最終凝固位置となる板厚中心部に濃化しやすい傾向を有する。さらに、板厚中心部は、固溶化熱処理後の冷却速度を表面ほど速くとれない部位であり、Pの中心偏析を生じているとすれば、冷却速度の遅いこととあいまって、板厚中心付近の領域の粒界には非晶質のNi-P化物の析出を生じることが予測される。またNi-P化物はHuey試験よりも腐食電位の高いCoriou試験の方がより溶解し易く、より激しい粒界腐食を発生するが、この傾向は、Huey試験よりもCoriou試験においてより激しい端面腐食を発生する本試験結果と合致するものである。

そこで、鋼板断面における鋼中P量の濃度分布をCMA分析により測定した。分析結果をFig. 7に示すが(輝点は、Pの正偏析領域)板厚中心付近の領域には、鋼中成分(0.032%)の約6倍近くもPが濃化していることが観察され、その領域は端面腐食を発生した領域とはほぼ合致していた。ただし抽出レプリカ法を用いた分析電子顕微鏡分析により板厚中心付近の領域での、粒界Ni-P化物の同定を試みたが、P化物の存在を検出することはできなかった。

板厚中心付近の領域での粒界P化物の直接観察を行うことはできなかったが、Pの中心偏析と端面腐食の発生領域とはほぼ合致しており、端面腐食は、凝固偏析に起因するPの中心偏析領域において、固溶化熱処理後の冷却過程に粒界へのNi-P化物の析出を生じ、選択的な粒界腐食を発生するものと考えられる。

したがって、耐端面腐食性の向上には鋼中P量の低減が不可欠であると考えられる。また目標Pレベルについては、既

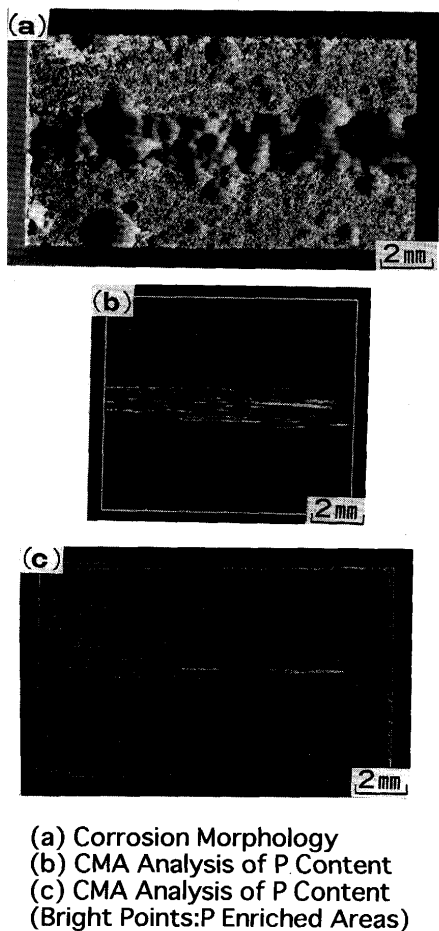


Fig. 7. Comparison between End Grain Corrosion and P Enriched Areas at Cross and Longitudinal Section of Type304L SS.
 (a) (b) Cross Section, (c) Longitudinal Section

報⁵⁾⁶⁾のステンレス鋼の粒界腐食性に及ぼす鋼中P量の影響の検討結果より、鋼中P量を0.015%以下に低減することによって、固溶化熱処理後の冷却速度が空冷と実機製造工程での板厚中心付近での冷却速度とほぼ同様な場合も優れた耐粒界腐食性を示すことを見いだしていることから、本知見に基づき、鋼中P量を0.012%まで低減したSUS304ULC鋼板を実機製造し、端面腐食の評価試験を行った。

3・2 SUS304ULC鋼板 (低P)

Huey試験後のSUS304ULC鋼板のC断面のマクロ観察結果をFig. 8に示すが、本試験においては端面腐食の発生は全く観察されなかった。同鋼のCoriou試験結果をFig. 9に示すが、本試験においては板厚中心付近の領域に点状に端面腐食の発生が観察された(試料表面を観察しやすいように、侵食深さの測定後、表面の湿式研磨を行った)。しかしながら端面腐食の侵食深さは1200 μ m/試験期間(8日)と前述のSUS304L鋼の場合の半分に低減していた。前述の手法と同様に鋼中Pの偏析状態をCMA分析によって調べたところ、端面腐食の発生領域は鋼中Pが鋼中濃度に対して約6倍程度濃化した正偏析領域に対応していることが観察された。そこで、Pの濃化領域を均一化させるために、a)製品板にさ

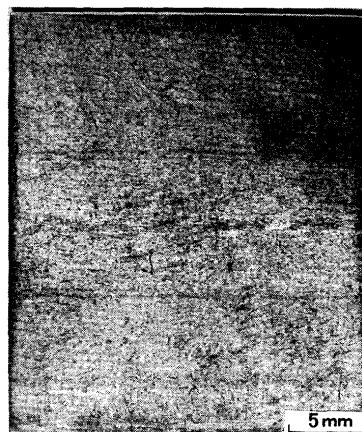


Fig. 8. Corrosion Morphology at Cross Section of Type304ULC SS in Huey Test.



Fig. 9. Corrosion Morphology at Cross Section of Type304ULC SS in Coriou Test.

らに1050 $^{\circ}$ Cでの固溶化熱処理を施し、室温まで水冷した場合と実機の冷却速度を模擬するために空冷とした実験と、b)実機製造スラブを用いて各種温度、時間で均熱処理を施した後、熱間圧延試験機により29mm厚まで圧延し、機械加工により切りだした腐食試験片を1050 $^{\circ}$ Cで固溶化熱処理後、空冷によって室温まで冷却した場合の端面腐食の侵食深さの変化を調べた。

Fig. 10および11にそれぞれ実験結果を示すが、固溶化熱処理後の冷却速度を水冷とするか、固溶化熱処理時間を5時間以上とし空冷するか、あるいはスラブ加熱の熱処理条件を1220 $^{\circ}$ C以上で5時間とすることによって端面腐食の侵食深さをほぼ1/6程度に低減できることが判明した。Fig. 12は、製品板およびそれにさらに1050 $^{\circ}$ Cで5時間の固溶化熱処理を施した場合の板厚中心部でのPの濃度分布を調べた結果を示すが(輝点:Pの正偏析領域)、固溶化熱処理によってPの島状の偏析が大幅に均一化されているのが分かる。

また、Fig. 10に示した水冷材の結果は、鋼中Pの正偏析領域が存在しても、固溶化熱処理後の冷却速度を水冷にすることによって端面腐食の発生をほぼ防止できることを示

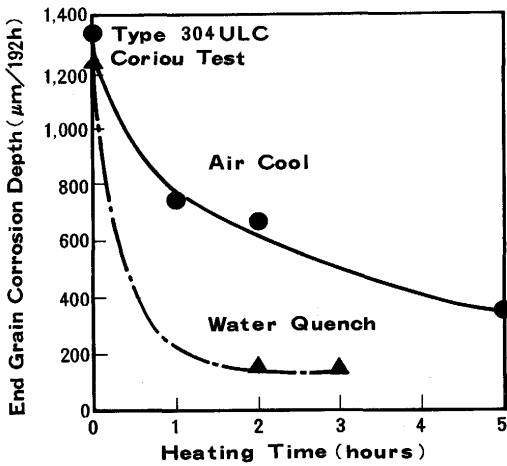


Fig. 10. Effects of Solution Heating Time (h) and Cooling Rate on End Grain Corrosion Depth of Type304ULC SS in Coriou Test.

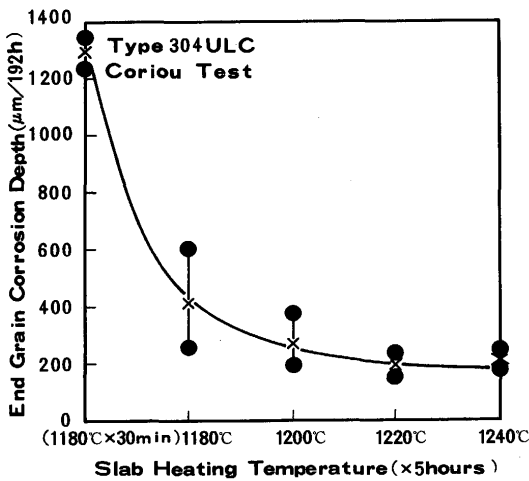
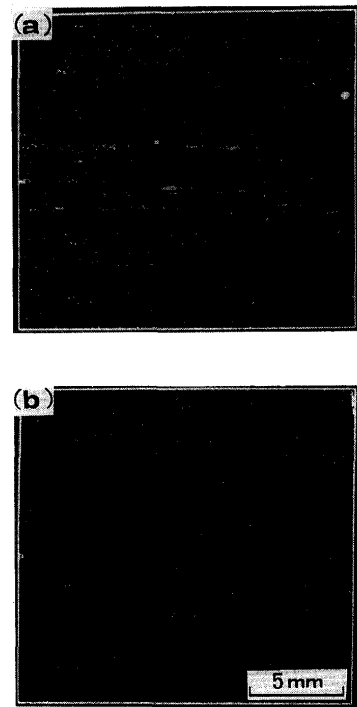


Fig. 11. Effect of Slab Heating Temperature(°C) on End Grain Corrosion Depth of Type304ULC SS in Coriou Test.

しているが、これは既報⁵⁾⁶⁾のごとく、鋼中P濃度が³⁾高い場合も固溶化熱処理後の冷却速度を水冷のごとく速くすることによってNi-P化合物の粒界析出を防止できる実験結果と合致するものである。

4. 結言

硝酸溶液中におけるステンレス鋼の端面腐食機構およびその防止策について検討を行った結果、以下の点が明らか



(a) 1050°C × 5min (Mill Anneal)
(b) 1050°C × 5h

Fig. 12. CMA Analysis of P Enriched Areas at Cross Section of Type304ULC SS.

となった。

(1) 硝酸溶液中におけるステンレス鋼の端面腐食は、鋼板の板厚中心付近の領域が圧延方向に向かって選択的に粒界腐食されることによって発生する。

(2) 端面腐食の発生領域は、鋼中Pの正偏析領域に対応しており、端面腐食は、かかる領域においてP化合物の粒界析出を生じることによって発生すると考えられる。

(3) 端面腐食の発生を防止するには、鋼中P量の低減および均熱処理が有効となる。

文 献

- 1) R.D.Shaw and D.Elliot: Stainless Steels '84, (1985), p.395
- 2) 武田誠一郎, 林正太郎: 動燃技報, 67 (1988), p.64
- 3) 梶村治彦, 長野博夫, 原田 誠: 腐食防食'88, C-310 (1988), p.384
- 4) 長野博夫, 原田 誠, 梶村治彦, 岡田隆保, 大久保勝夫, 伊藤昭紀, 永山正明: 日本原子力学会講演予稿集, (1988), p.290
- 5) S. Abe and M. Kaneko: Proceedings of 11th International Corrosion Congress, Vol.5 (1990) p.195
- 6) 阿部征三郎, 金子道郎, 小松 肇, 黒沢文夫: 鉄と鋼, 79 (1993), p.95
- 7) 金子道郎, 阿部征三郎: 材料と環境 (投稿中)