

討29 溶接試験片による低濃度食塩水中のステンレス鋼の応力腐食割れ感受性

川崎製鉄(株)技術研究所 増尾 誠、小野 寛

1 はじめに

オーステナイトステンレス鋼の塩化物応力腐食割れの研究は主に濃厚 $MgCl_2$ 溶液あるいは濃厚 $NaCl$ 水溶液が用いられている。しかし、これらの濃厚促進液による割れ感受性の評価は溶液の種類や濃度で変わることが知られている¹⁾。このような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濃厚促進液の間にも存在すると考えられる。この点を明らかにするためには、低濃度塩化物溶液による評価を試みる必要がある。しかし、低濃度、たとえば海水の食塩濃度である35%以下の食塩水での応力腐食割れ(SCC)の実験室的な再現は比較的難しく、その報告も少ない。我々はスポット溶接試験片のように隙間と残留応力を同時に備えた試験片を用いると100℃以下の低濃度食塩水中でも容易にSCCを再現できることを見出した²⁻⁴⁾。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SCC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。したがって、このような評価方法は濃厚促進溶液に比べると実用面との結びつきがより大きく、材料の選択や使用限界についての有効な評価手段となり得ると考えられる。溶接試験片の自然浸漬によるこれまでの検討から得られた隙間腐食あるいは孔食と割れの関連、限界 Cl^- 濃度と限界温度、および合金元素の影響について以下に述べる。

2 隙間腐食挙動と応力腐食割れ

図1の(a)に示すように2枚のステンレス鋼板をスポット抵抗溶接し、これを大気開放の低濃度食塩水中に浸漬すると、写真1に示すようにスポット溶接部周辺にSCCを生じる。図1では、スポット溶接試験片を隙間のない共金の対極板と導線で接続し、この間に流れるカップル電流を測定している。このカップル電流は実際の腐食度の5~7割程度を検出している。したがって、このカップル電流により浸漬期間中の腐食活動を追跡することが出来る。図2は1000 ppm Cl^- , 80℃および60℃においてSCCを生じたもののカップル電流の挙動を示したものである。304鋼では24週間後においてもカップル電流が観測され、腐食活動が継続していることがわかる。同じ条件で試験しても、フェライト鋼のようにSCCを生じないときのカップル電流は10週間以内の短期間に零になり、隙間腐食は停止する。このことから隙間腐食活動は腐食形態にも依存し、SCCを伴うときは腐食活動が継続する。その理由はSCC自身が隙間構造を提供することと、割れ先端の塑性変形が金属の溶解を促進するというSCC機構そのものが、逆に隙間腐食の進行を支えているものと考えられる。この割れ

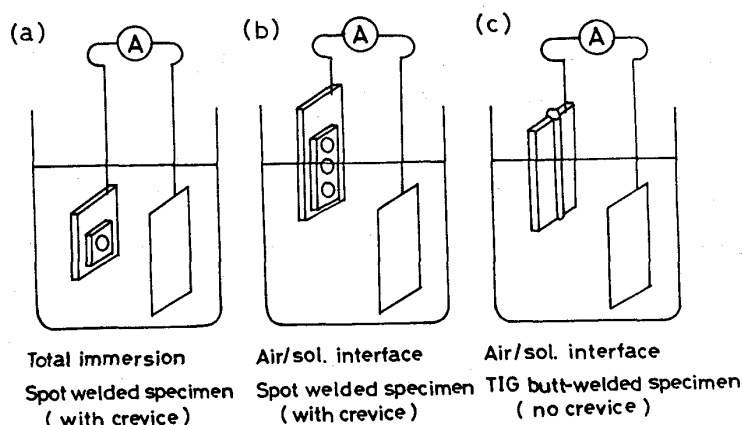


図1 溶接試験片の種類と浸漬試験方法

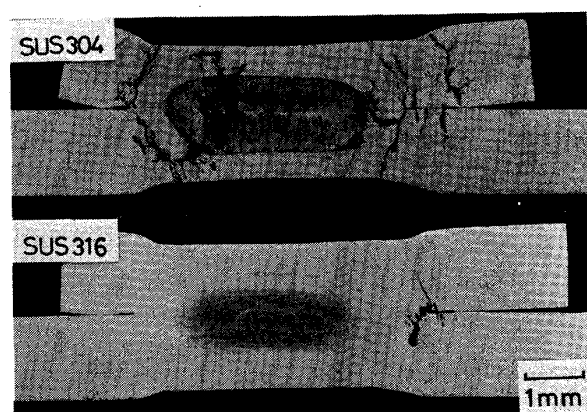


写真1 80℃の1000 ppm Cl^- 水溶液中に6個月間浸漬したスポット溶接試験片の断面の応力腐食割れ状況

発生過程は、316 鋼の腐食損傷状況から推定して、まず初めに隙間腐食を生じ、次でこの奥から割れが発生するものと考えられた。即ち、SCC を発生させるためには隙間腐食の発生が第 1 に必要な前提条件になる。これは、当然ながら、低濃度塩化物環境ではイオンの濃縮や pH の低下という通常の隙間腐食を惹き起す条件がまず満たされる必要がある。そして、隙間腐食の進行に伴う Cl^- 濃度、pH、電位などの環境因子の変化が、その材料の割れ感受性と応力レベルに依存する SCC 発生条件を満たすときに割れ損傷を生じるものと考えられる。これらのことから、低濃度塩化物溶液における SCC の発生は環境の腐食性に依存するところが大きく、隙間腐食あるいは孔食という局部腐食現象との関連の中で SCC を捕えていく必要がある。

上述のスポット溶接試験片では隙間構造のある試験片を用いたが、TIG 突合せ溶接試験片のように隙間構造のないものでも、気液界面浸漬(図 1-c)のように腐食環境側の因子を強めることで、自然浸漬による SCC の評価が可能である。低濃度食塩水中の SCC の評価に用いることの出来る溶接試験片の構造と浸漬条件の組合せを表 1 に示す。U 曲げ試験片のように隙間のない試験片の液中完全浸漬は低濃度溶液における割れの評価には不適である。

3 限界塩素イオン濃度および温度

SCC の発生に対する Cl^- 濃度あるいは温度、の影響、とくにその下限がどこにあるかは、材料の選択、使用限界を知る上で重要である。これらの検討によく用いられる腐食事例の解析では環境や材料の要因の組合せが異ったり、またそれぞれの要因自身にも不明確な点を多く含む。このため、 Cl^- 濃度あるいは温度依存性についてもそれほど明確になっているとはいえない。この問題について溶接試験片を用いて検討した結果を 2 つ示す。

図 3 はスポット溶接試験片を 40~80℃ の 100~21,000 ppm Cl^- に完全浸漬したときの SCC 発生領域を示す。割れを生じる下限の Cl^- 濃度は明らかでないが、304 鋼では 100 ppm Cl^- でも割れが見出される。一方、温度

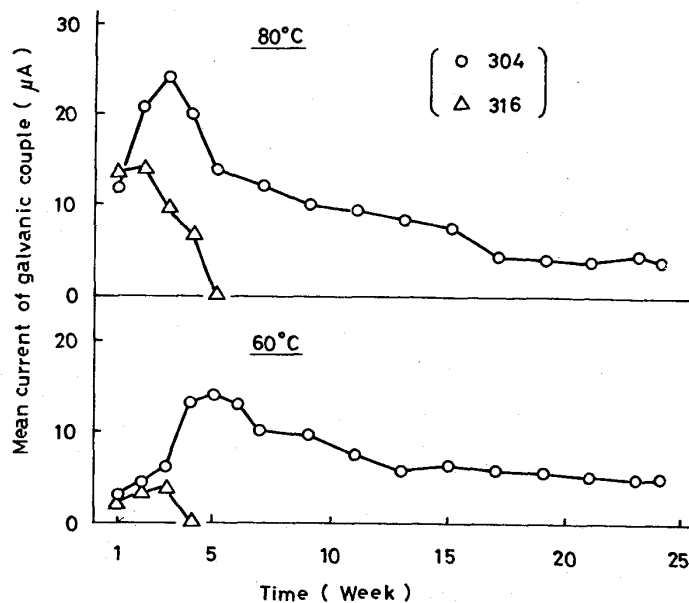


図 2 304 鋼と 316 鋼の応力腐食割れにともなう腐食活動状況

表 1 応力腐食割れ評価のための溶接試験片の形状と浸漬条件

	液中	気液界面
隙間なし	評価できる	評価できる
" あり	評価できる	評価できる

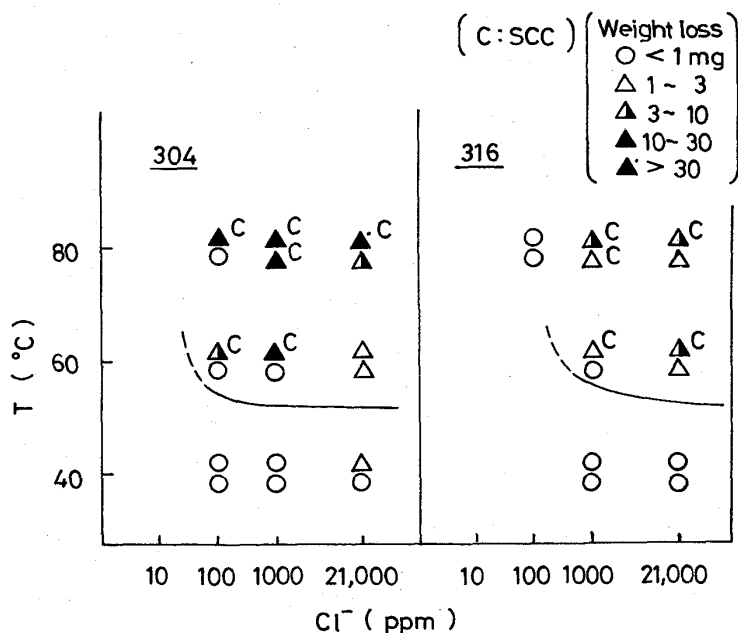


図 3 6 個月間液中浸漬したスポット溶接試験片における応力腐食割れ発生に及ぼす Cl^- 濃度と温度の影響

の影響は明瞭で、304 鋼と 316 鋼のいずれも 40℃では割れを生じないが、60℃では割れを生じた。この下限温度が約 60℃という結果はこれまでの報告や事例など^{5,6)}ほぼ一致する。実験室試験にもかかわらず再現性の良い理由は隙間構造を持つという腐食条件の影響によると考えられる。

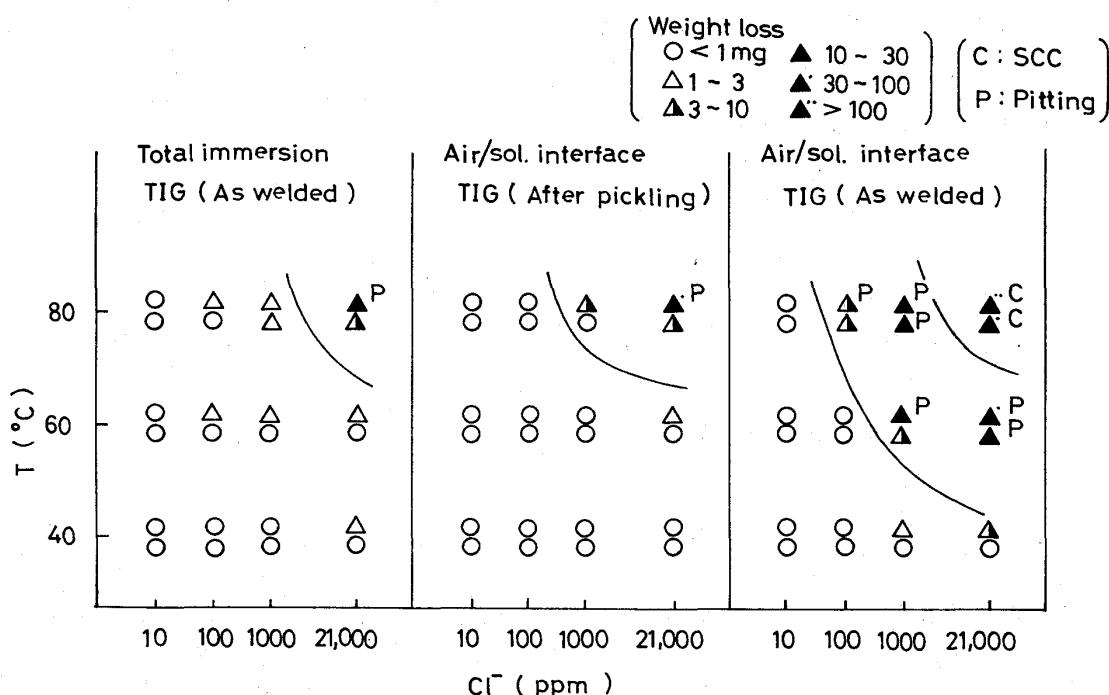


図 4 TIG 突合せ溶接試験片の SCC 発生に及ぼす試験条件の影響
(304 鋼、11 週間浸漬)

図 4 は TIG 突合せ溶接試験片を 40~80℃の 10~21,000 ppmCl⁻ に液中および気液界面浸漬したときの孔食領域と割れ領域を示す。溶接のまゝの試験片を液中に完全浸漬すると、腐食は起りにくく、割れは生じない。しかし、気液界面浸漬すると孔食領域は広がり、SCC 領域が出現する。この割れの典型的な外観を写真 2 に示す。同じ気液界面浸漬でも、酸洗して溶接時に生じた酸化皮膜を除去した試験片を用いると孔食領域は狭くなり、割れを生じなくなる。このことは、厚い酸化皮膜の付着部は活性で、しかも皮膜が一種の隙間構造の役割りを果し、Cl⁻ の濃縮場所を提供するものと思われる。

結局、応力レベルが一定であっても SCC の発生は Cl⁻ 濃度と温度で一義的に決るものでなく、表面状態、隙間あるいは気液界面浸漬などの環境側の腐食因子に依存する。

4 合金元素の影響

溶接試験片の自然浸漬から割れ感受性を評価したときの合金元素の影響を調べた結果を表 2 と 3 に示す。この試験は、実験溶解材から製作した 2×15×140mm の板の一端に 2×10×30mm の共金を 3 点スポット溶接し、80℃の 1000 お

写真 2 TIG 突合せ溶接試験片の気液界面浸漬による応力腐食割れの外観

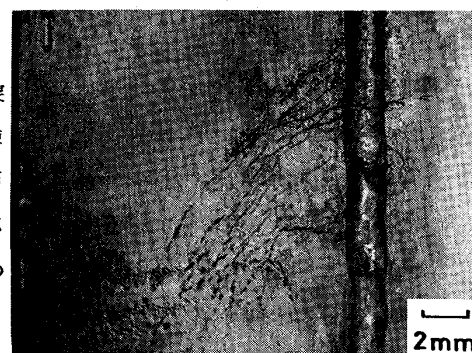


表 2 18Cr-10Ni 鋼のスポット溶接試験片の 8 個月間気液界面浸漬試験後の SCC の有無と腐食減量

鋼種	Cl ⁻ (ppm)	SCC の有(×)、無(O)		腐食減量(%)	
		1000	21,000	1000	21,000
18Cr-10Ni	×	×	×	44.3	78.6
	×	×	×	38.5	85.8
18Cr-10Ni-0.002C	O	×	×	54.9	56.9
	Q	×	×	53.3	65.2
18Cr-10Ni-2Si	×	×	×	59.9	65.9
	×	×	×	49.4	65.5
18Cr-10Ni-2Mo	×	×	×	40.6	54.9
	×	×	×	29.6	42.1
18Cr-10Ni-2Si-2Mo	×	×	×	33.5	35.7
	×	×	×	25.7	41.2

よび 21000 ppmCl⁻ で 8 個月間浸漬した。18% Cr-10% Ni の基本組成に Si と Mo を単独あるいは複合で 2% 添加しても SCC を防止できない。この結果は 18% Cr-18% Ni を基本組成としてもほとんど変わらない。この割れの 1 例を写真 3 に示す。表 4 は SCC に及ぼす合金元素の影響をいくつかの試験条件で比較したものである。同じ塩化物環境でも、沸騰 MgCl₂ のように Si の効果は見られない。また、同じ NaCl でも 20% NaCl 試験では有効と見られる Ni、Mo も低濃度の NaCl 中では効果がみられない。

これらの合金元素の効果の違いは大気開放の 35% 以下の低濃度食塩水中の SCC 現象が濃厚溶液中と異なる点があり、濃厚促進液からだけでは評価しきれない面のあることを示す。

5 おわりに

大気開放の 35% NaCl 以下の低濃度食塩水中に溶接試験片を自然浸漬することから SCC を評価する試みについて述べた。最後に本評価法の利点と欠点をあげておく。

- 利点：(1) 実環境に近い条件で評価できる。
 (2) 割れ損傷以外に耐孔食あるいは耐隙間腐食性も同時に評価できる。
 (3) 特別な装置を要しない。
 (4) 多量に処理することが出来る。
- 欠点：(1) 長時間を要する。
 (2) 応力レベルの情報が得られない。
 (3) バラツキが大きい（試験片、試験条件などの影響を受ける）
 (4) 割れの判定が定性的で、手間がかかる。

文献

- (1) 小若：防食技術、26(1977)、5、p.257
- (2) 増尾、小野、大橋：同上、26(1977)、10、p.573
- (3) “ ” “ ”：同上、28(1979)、11、p.577
- (4) “ ” “ ”：同上、29(1980)、1、p.3
- (5) 日本材料学会腐食部門委員会 T G 「腐食事例」編：「設計・保全技術者のための応力腐食割れ事例の収集と解析」、p.24、日本材料学会（1978）。
- (6) J. E. Truman: Corr. Sci., 17(1977)、9、p.737.
- (7) 小若：鉄と鋼、60(1974)、3、p.427.

表 3 18Cr-18Ni 鋼のスポット溶接試験片の 8 個月間気液界面浸漬試験後の SCC の有無と腐食減量

鋼種 \ Cl ⁻ (ppm)	SCC の有無 (○、×)		腐食減量 (mg)	
	1000	21,000	1000	21,000
18Cr-18Ni	×	×	55.5	77.5
	×	×	58.9	101.7
18Cr-18Ni-0.002C	×	×	41.0	64.0
	×	×	32.2	66.6
18Cr-18Ni-2Si	×	×	31.9	57.4
	×	×	32.7	54.1
18Cr-18Ni-2Si-2Mo	×	×	20.2	34.6
	○	○	0.8	9.5

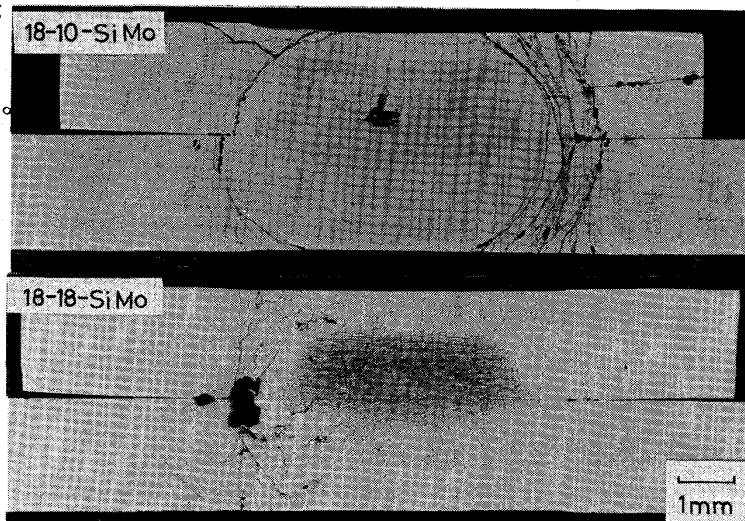


写真 3 Si と Mo をそれぞれ 2% ずつ含んだ 18Cr-10Ni 鋼と 18Cr-18Ni 鋼の、1000 ppmCl⁻、80℃、8 箇月の気液界面浸漬により生じた応力腐食割れ（スポット溶接試験片の断面組織）。

表 4 各種試験環境における応力腐食割れに及ぼす合金元素の影響

	高温高圧水 [*] (300℃)	沸騰 MgCl ₂ [*] (154℃)	沸騰 20% NaCl ^{**} +1% Na ₂ Cr ₂ O ₇ (107℃)	低濃度 NaCl (80℃)
C	×	◎	○	□ (〜×)
Si	○	◎	□	□
Cr	○	×	□	
Ni	○	◎	○	□
Mo	○	×	○	□

備考 1) ◎ 著しく有効、○ 有効、□ 効果なし、

× 悪影響、× 著しく悪影響

2) * : 文献 7、** 文献 1