鉄鋼の応力腐食割れにおよぼす Al 被覆の影響 (1)

═ 18—8 鋼の塩化物割れについて ═

佐 藤 元 太 郎*

(昭和43年6月29日受理)

1. 緒　　言

応力腐食割れの現象は19世紀後期のボイラのアルカリ脆性割れに端を発し最近では化学工業用装置などに耐食性のすぐれた金属材料として需要の多いオーステナイト系ステンレス鋼，あるいは天然ガス田，油田などに多用されている構造用高張力鋼管などが使用後短期間のうちにあい次いで原因不明の破損事故をおこしたことからこの問題が重要な研究課題としてとりあげられるにいたった．

その後の研究によりこの種の割れは材料に応じた特定の腐食環境中でのみ発生すること，すなわち腐食因子と割れ感受性はごく限られた関係にあること，さらにこれら割れは引張残留応力および負荷応力によって加速されることなどが明らかにされた．

しかしながら破壊の根本的な機構が複雑でこれが単に電気化学的腐食機構によるものなのかあるいは腐食液の分解によって発生した水素による材料の脆化，すなわち水素脆性割れなのか判然としないまま現在にいたっている．

したがって応力腐食割れの完全な防止は現状では不可能であるとされている．

そこで筆者は鋼材に Al 被覆をほどこすと，Al は(1)腐食媒中においては鉄鋼に対して陰極防食的に作用する，(2)鉄鋼の主な腐食因子として知られている Cl^- あるいは H_2S を含む溶液中においてはおかされがたい，さらに(3) Al および Fe 合金に同時に応力腐食をおこさせる腐食媒は存在しない，などの理由から Al 被覆は Fe 系合金の応力腐食割れ防止に対して広範囲にかつほぼ完全に有効ではないかと考え，まず18－8オーステナイト系ステンレス鋼の塩化物割れにおよぼす Al 被覆の影響について若干の実験を行ったので報告する．

2. 実 験 方 法

2－1　供試材および試験片の作製

本実験では18－8オーステナイト系ステンレス鋼のうち最も応力腐食に敏感であるといわれているSuS27を供試材としてえらんだ．その化学組成，機械的性質および熱処理条件を第1表に示す．

供試材にほどこした溶体化処理および敏感化処理は熱処理による組織の変化が割れ感受性にどのような影響をおよぼすかを検討するためである．溶体化処理はこの鋼種の基礎的な熱処理でマトリックス中にCおよびNを完全に固溶させるため最も耐食性が良好である

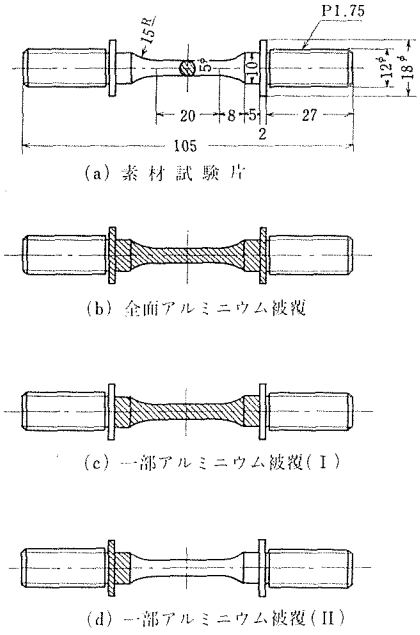
* 機械工学教室，助手

第1表 Sus 27鋼の化学成分および機械的性質

化学成分 (%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.05	0.52	1.58	0.032	0.005	8.88	18.48

機械的性質				熱処理条件	
耐力 kg/mm²	引張強さ kg/mm²	伸び %	絞り %	溶体化処理	敏感化処理
23	59.4	66.8	59	1050°C—1h W.Q	1050°C—1h W.Q 700°C—10h A.C



(a) 素材試験片

(b) 全面アルミニウム被覆

(c) 一部アルミニウム被覆(I)

(d) 一部アルミニウム被覆(II)

第1図 試験片の形状寸法

とされている．一方敏感化処理をほどこすと Cr 炭化物が主に粒界に沿って折出するため粒界近傍のCr含有量が劣化するために応力腐食割れに敏感であるとされている．

本実験に使用された試験片は以上の熱処理をほどこした材料から作製した．

試験片の形状寸法を第1図(a)に示す．

なお機械加工時に発生した試験片の表面加工硬化層は電解研磨によって表面より直径で約150～200μ程度削除し加工硬化層の実験値におよぼす影響をのぞくようにつとめた．

2—2 アルミ被覆法

Al 被覆は一浴高温浸漬法により行った．被覆条件は723°C—1 min で，得られた Al 被覆層は Al 層 40～50μ, Al—Fe 合金層20μであった．

本実験では全面を Al 被覆したものの他に，試験中に被覆された Al がいちぢるしく溶解したものと仮定して一部に Al 被覆をほどこした試験片をも作製し試験に供した．

Al 被覆試料を第1図(b, c, d) に示す．図中ハッチングをほどこした部分が Al 被覆部分である．

2—3 応力腐食試験

本実験では単純引張型応力腐食試験装置を用いた。装置を写真1に示す．

この装置の特徴は腐食液中に試験片以外の金属が入らず，したがって他の金属イオンによる実験値のバラツキが僅少におさえられることである．腐食液はこの種の試験に多用されている 42 % $MgCl_2$ 沸騰溶液 (b. P143°C)，および 20 % NaCl 沸騰溶液 (b. P102°C)

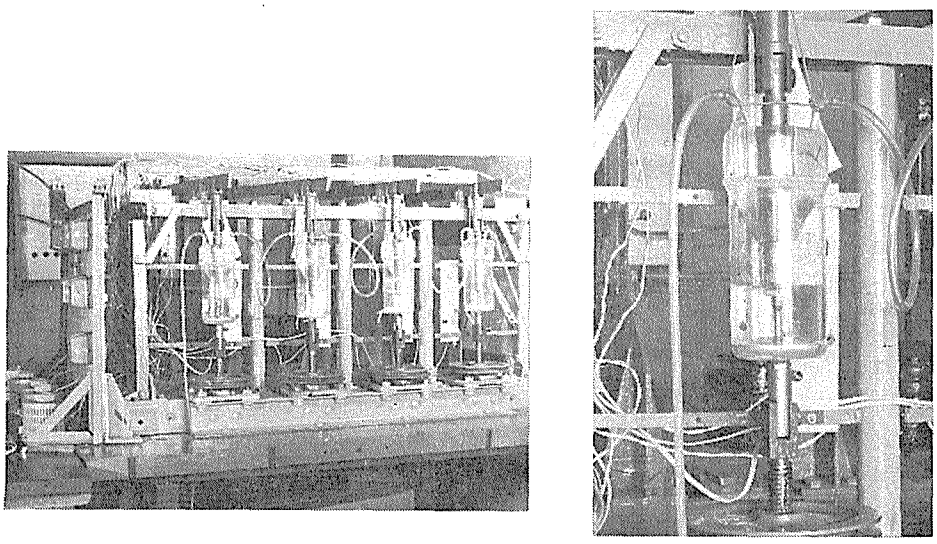


写真1　応力腐食試験装置

を用いた.

腐食液は試験条件をできるだけ一定にするために24時間ごとに新しいものと交換した.

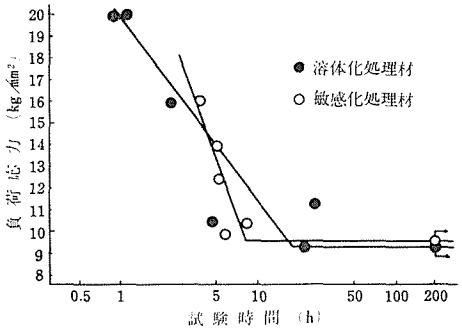
2－4　腐食減量の測定

Al被覆試料については素材(Al被覆しないもの)の応力腐食試験と同一の条件で試験を行い24時間ごとに試料をとりだし腐食減量の測定を行った.

3.　実験結果および考察

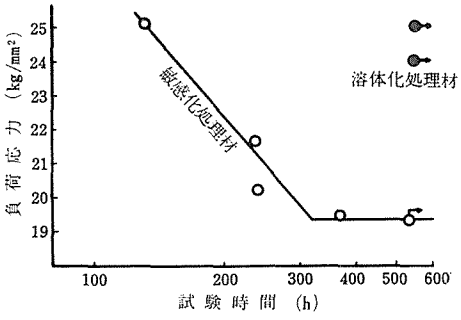
3－1　応力腐食試験結果

応力腐食割れを誘発せしむるのに必要な応力，すなわち限界応力の値が腐食環境の相違により，また材料の組織の違いによりどのような値を示すかを知ることは実用上材料を使用するにあたって必要なことである．そこでまず後述するAl被覆試料の応力腐食に対す



42% $MgCl_2$ 溶液

第2図　素材の応力腐食試験結果



20% NaCl 溶液

第3図　素材の応力腐食試験結果

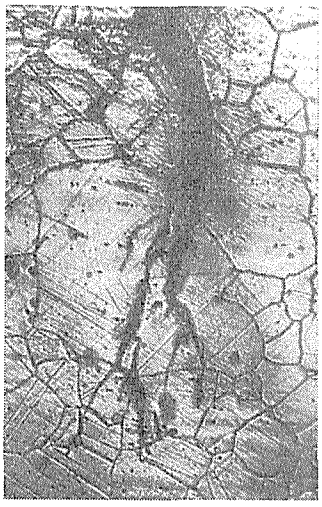
る挙動と比較するために熱処理を異にする素材試験片に関して二種類の腐食液中において応力腐食試験を行った.

図2～3は沸騰 $MgCl_2$ 溶液および沸騰 NaCl 溶液中における応力腐食試験結果である. 図2よりあきらかのように $MgCl_2$ 溶液中にては溶体化材および敏感化材の割れを誘発せしむるのに必要な応力, すなわち見かけの限界応力は約 10kg/mm² を示し熱処理による割れ感受性への影響は全く見られなかった. 一方図3に示されるように NaCl 溶液中においては熱処理による割れ感受性への影響はあきらかであり敏感化材の見かけの限界応力値はほぼ 18.3kg/mm² であるのに対して溶体化材は負荷応力 25kg/mm² (耐力の110%に相当)で試験時間 500 h にても破断しなかった. このような結果は $MgCl_2$ 溶液および NaCl 溶液中ではその割れ機構が根本的に異るためと考えられる. たとえば写真2に $MgCl_2$ および NaCl 溶液中にて破断した試料の割れ径路の顕微鏡写真を示すが写真2(a)よりあきらかのように $MgCl_2$ 溶液中で発生した割れはすべて粒内を貫く割れ径路を示したのに対して NaCl 溶液中での割れは写真2(b)に示すごとくすべて粒界に沿う割れ径路を示した.

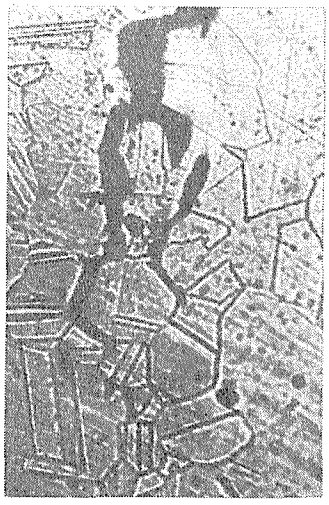
これは $MgCl_2$ の腐食能が強いため組織中の粒界, 粒内に無関係にエッチピットを発生せしめ, これらのうちの特定なものからキ裂が発生し破断にいたるものと考えられる.

また実験の結果負荷応力が大きいほど発生したキ裂の数は多くなっていることが認められた.

一方 NaCl 溶液は本鋼に対する腐食能はさほど大きくなく, 溶体化材は耐食性が良好であることと相まって割れは発生しなかったものとみられる. 一方敏感化材は主に粒界にCr炭化物が析出したため粒界近傍は Cr 含有量が低下し耐食性が劣化したためこの部分から割れが進行したものと考えられる.

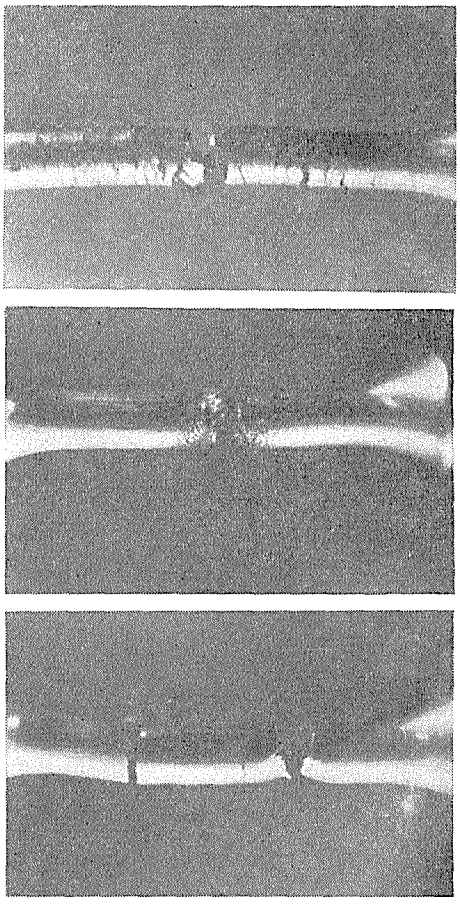


$MgCl_2$ 溶液中にての破断径路 (貫粒割れ)
(a)



NaCl 溶液中にての破断径路 (粒界割れ)
(b)

写真2 素材試験片の割れ径路の顕微鏡写真



$\sigma = 19.5 kg/mm^2$（耐力80%）
1.5h にて破断した試料
〔42% $MgCl_2$ 溶液〕

$\sigma = 11.5 kg/mm^2$（耐力50%）
11.2h にて破断した試料
〔42% $MgCl_2$ 溶液〕

$\sigma = 21.5 kg/mm^2$（耐力90%）
215h にて破断した試料
〔20% NaCl 溶液〕

写真3　破　断　試　験　片

したがって $MgCl_2$ 溶液中の応力腐食割れは最も典形的な応力腐食割れ機構によって伝播したのに対し NaCl 溶液中では主に腐食によってキ裂が伝播したものと考えられる．たとえば敏感化材について応力 $20 kg/mm^2$ の場合を例にとり $MgCl_2$ 中での破断時間の外捜値と NaCl 中でのそれとを比較すると，前者は後者の 100 倍程度のキ裂伝播速度を示している．

つぎにすでに述べた Al 被覆面積を異にする試料を素材における試験と同一の条件で $MgCl_2$ 溶液中にては 200 h，NaCl 溶液中では 500 h，応力腐食試験を行った．その結果を第 2 表に示す．

第2表 アルミニウム被覆材の応力腐食試験結果

腐食液	試験片の種類	試験片本数	試験時間	破断の有無
42% 沸騰 $MgCl_2$	全面アルミニウムメッキ材	1	200 h	破断せず
	一部アルミニウムメッキ材 (I)	2	〃	〃
	〃 (II)	2	〃	〃
20% 沸騰 NaCl	全面アルミニウムメッキ材	1	500 h	〃
	一部アルミニウムメッキ材 (I)	1	〃	〃
	〃 (II)	2	〃	〃

これによるといづれの試験片も試験時間中には破断しなかったばかりでなくエッチピットの発生も見られなかった．これは Al 層，Al-Fe 合金層が素材に対して犠牲防食的に作用しているためと考えられる．

写真4は MgCl 溶液中にて 200 h 試験した Al 被覆材の写真である．

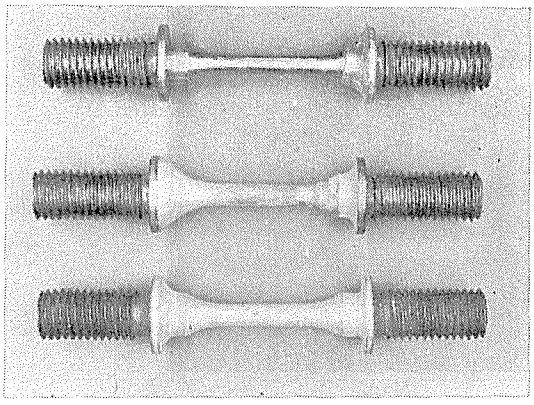
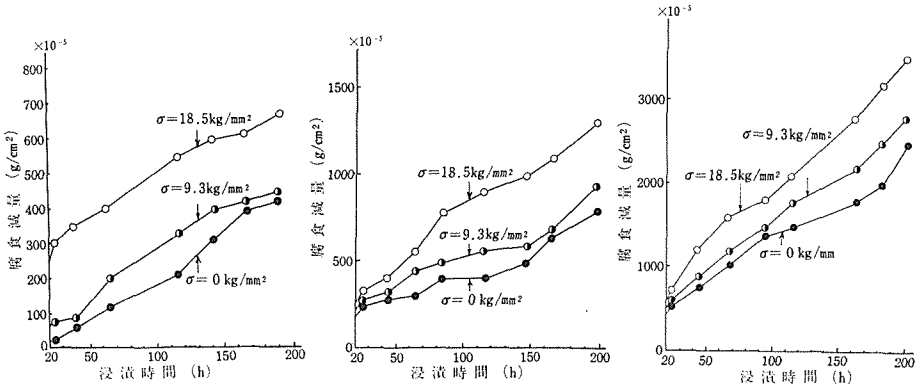


写真4 試験後のアルミニウム被覆試験片
(42%$MgCl_2$溶液 試験時間200h)

3—2 腐食減量測定

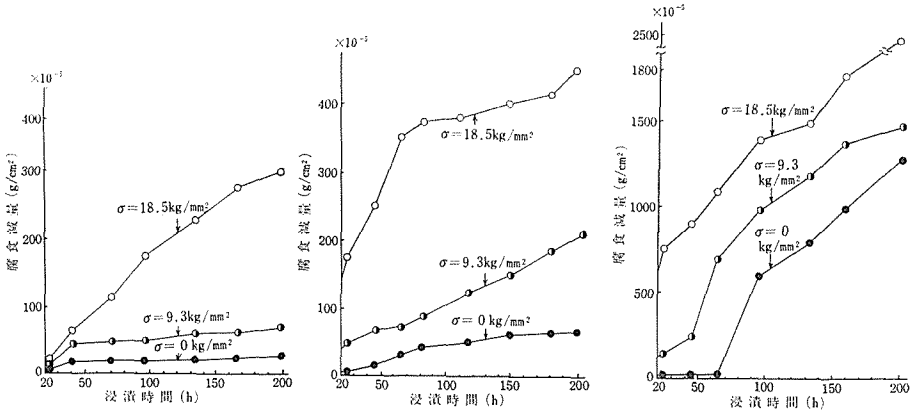
上述したように Al 被覆によって本鋼の応力腐食割れが完全に阻止される原因は被覆された Al の母材に対する防食電流密度の値が割れを阻止するのに必要な値をうわまわっているためと考えられる．そこで Al および母材間に流れる電流密度を腐食減量の測定から推定できること，および Al 被覆鋼の実用に際しては Al の溶解速度が問題となる，などの理由から各溶液中における腐食減量の測定を行った．なお腐食減量に影響をおよぼすと思われる負荷応力，および Al 付着面積を変えたものについて実験を行った．

第4～5図は $MgCl_2$ および NaCl 溶液中で負荷応力を三種類変えた場合の腐食減量を示したものである．これによると腐食減量におよぼす応力の影響は $MgCl_2$ に対して腐食能の小さい NaCl 溶液中においてその影響は顕著であった．$MgCl_2$ の場合腐食減量の増加率は試験中ほぼ一様であるのに対して NaCl 中においては比較的低応力側の腐食減量は浸漬



(a) 全面アルミニウム被覆材　(b) 一部アルミニウム被覆材(Ⅰ)　(c) 一部アルミニウム被覆材(Ⅱ)

第4図　42%沸騰 $MgCl_2$ 溶液中における腐食減量におよぼす応力の影響



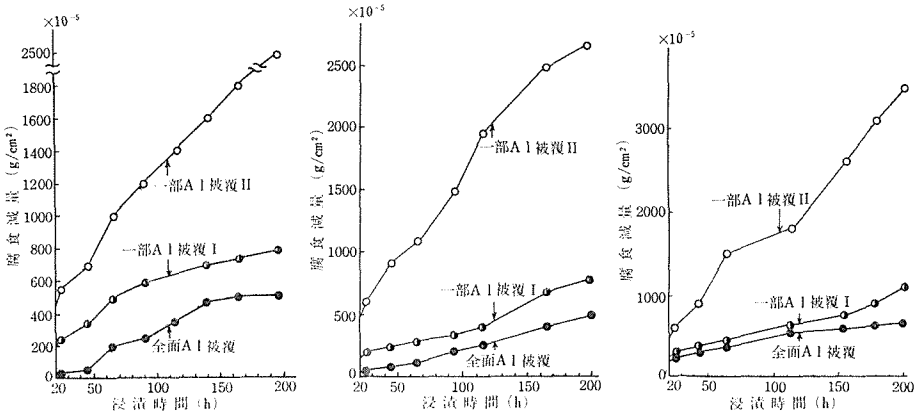
(a) 全面アルミニウム被覆材　(b) 一部アルミニウム被覆材(Ⅰ)　(c) 一部アルミニウム被覆材(Ⅱ)

第5図　20%沸騰 NaCl 溶液中における腐食減量におよぼす応力の影響

後50 h をすぎるといちぢるしく少なくなる．一方高応力側における腐食減量はほとんど直線的に浸漬初期と同じ傾向で進行している．なお Al 被覆面積の少い一部 Al 被覆Ⅱは第5図(c)に示したように $MgCl_2$ 中における腐食減量試験の結果と同じような傾向を示している．これらのことから NaCl 中では負荷応力がある値をすぎると腐食減量が急激に増加することがわかる．

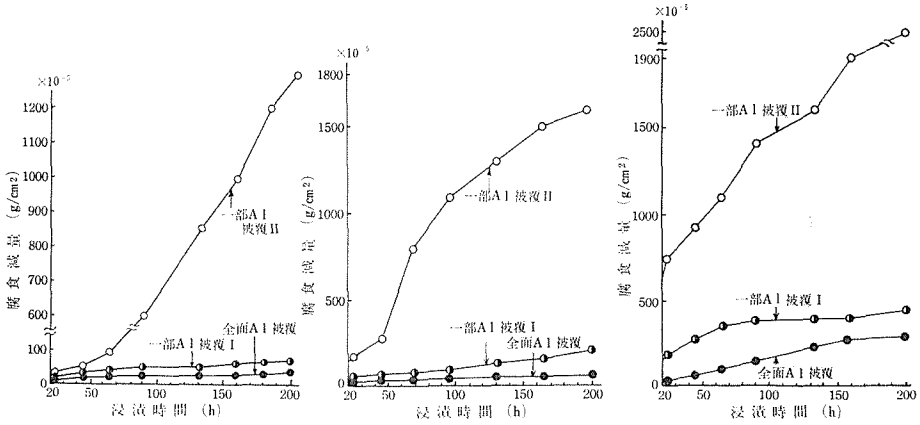
これらの結果についての説明として考えられることはまず $MgCl_2$ は高温で分解して HCl を生成するがこの HCl が Al の酸化皮膜を容易に溶解して皮膜の安定がさまたげられ Al は腐食液中に常に一様に溶解するものと考えられる．一方 NaCl 溶液中においては Al の酸化皮膜は安定化し低応力側では酸化皮膜の機械的破壊がほとんど行なわれないため腐食減量はいちぢるしく少いが高応力側では酸化皮膜の機械的破壊が行なわれるため腐食減量は

いちぢるしく増加するものと考えられる．



(a) 応力＝0　(b) 応力＝9.3kg/mm²　(c) 応力＝18.5kg/mm²

第6図　42%沸騰 $MgCl_2$ 溶液中における腐食減量におよぼす Al 被覆面積の影響



(a) 応力＝0　(b) 応力＝9.3kg/mm²　(c) 応力＝18.5kg/mm²

第7図　20%沸騰 NaCl 溶液中における腐食減量におよぼす Al 被覆面積の影響

第6～7図は Al 被覆面積の腐食減量におよぼす影響を示したものである．これによると Al 付着面積の腐食におよぼす影響は顕著でとくに $MgCl_2$ に比較して腐食能の弱い NaCl 溶液中においてその影響は大であることがわかる．これは後述する腐食電流密度の実測値からも実証されている．

3—3　腐食電流密度

第3表は $MgCl_2$ および NaCl 溶液中で，被覆されたAl–母材間に流れる電流密度の値を示したものである．こゝで理論電流密度とはいづれの Al 被覆材の腐食減量も Al のみが溶解したものと仮定しファラディの式から算出したものである．また実測電流密度とは試

験片と同材質の Al および 18—8 鋼を各腐食液中に浸漬しその自然電極による電流密度を測定したものである。こゝで理論電流密度と実測電流密度の値にわずかながら差があるのは溶解金属のすべてが Al ではないことおよび酸化皮膜の安定度などがたえず時間とともに変動しているためと考えられる.

第3表　一部アルミニウム被覆材の電流密度

腐食液	試料		電流密度(mA/cm²) 理論電流密度	電流密度(mA/cm²) 実測電流密度
42 % $MgCl_2$ 沸騰溶液	一部アルミニウムメッキ（無応力）	I	0.081	0.196
		II	0.79	1.10
20 % NaCl 沸騰溶液	一部アルミニウムメッキ（無応力）	I	0.09	0.104
		II	0.29	0.41

18—8 鋼の応力腐食割れの一部に電気化学的過程が含まれていることは実験的にも確かめられているが Hoar および Hines によると割れ発生防止に必要な電流密度は約 0.03mA/cm²であるとされている. したがって第3表に示した電流密度はいづれも割れを防止するのに必要な値を上まわっているため割れ防止に Al 被覆は十分有効であると言える.

4. 結　　論

(1) 素材の応力腐食試験で 42% 沸騰 $MgCl_2$ 溶液中では割れ感受性に対する熱処理の影響は認められず，溶体化材，敏感化材とも，見かけの限界応力値はほぼ 10kg/mm² を示した.

(2) 20% 沸騰 NaCl 溶液中では割れ感受性に対する熱処理の影響は顕著で敏感化材の見かけの限界応力値はほぼ 18.3kg/mm² であるのに対して溶体化材は耐力以上の応力下で 500 h の試験時間にても破断しなかった.

(3) 破断試料の割れ径路は $MgCl_2$ 溶液中にては貫粒割れ NaCl 溶液中にては粒界割れであった.

(4) Al 被覆材の応力腐食試験は $MgCl_2$ 溶液中では 200 h，NaCl 溶液中では 500 h 行ったが母材試験片に Al および Al-Fe 合金層が付着している限り破断に至らなかった.

(5) 腐食減量におよぼす応力の影響は NaCl 溶液中で特に著しい.

(6) 腐食減量におよぼすAl付着面積の影響は NaCl 溶液中で著しい.

(7) $MgCl_2$ および NaCl 溶液中にて求めた理論電流密度および実測電流密度の値はいづれも18—8 鋼の応力腐食割れ防止に必要な電流密度の値を上まわる結果を得た.

文　　献

(1) 嵯峨，宮川，戸部，日本機械学会講演前刷集，No. 161. p. 121
(2) 田島，森，小宮，防蝕技術，14, No. 3，13
(3) 森田茂，日本金属学会誌，25, 667,(1962).
(4) 森田茂，日本金属学会誌，25, 671,(1962).
(5) T. P. Hoar, J. G. Hines, J. Ironsteel Insr., 182, 124 (1956).
(6) W. G. Renshaw, Corrosion, 12, 477 (1956).

Summary

Studies for Prevention of Stress Corrosion Cracking of Ferric Material by Hot Dip Aluminizing.

—For Chloride Stress Corrosion Cracking of 18-8 Austenitic Stainless Steel.—

Mototarō SATŌ
(Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering)

The author has studied mechanical properties of aluminum coated steel and carried out an experiment, expecting that the aluminum coating on steel might prevent various kinds of alloy from stress corrosion cracking.

The author first has studied the effects of aluminum coating and of heat-treatments on stress corrosion cracking of 18-8 austenitic stainless steel using a pure tension specimen in 42% boiling $MgCl_2$ solution (b. P143°C) and boiling 20% NaCl solution (b. P102°C)

The results obtained were as follows :

(1) As the results of rupture test of the specimens, it was proved that there was no effect of heat treatments on stress corrosion cracking of 18-8 austenitic steel in boiling 42% $MgCl_2$ solution and its apparent threshold stress was about 10kg/mm^2. On the contrary, the effects of heat treatment were remarkable in boiling 20% NaCl solution.

(2) All the paths of crack of specimens were trans-crystalline in $Mgcl_2$ solution and inter-granular in NaCl solution.

(3) In aluminum coated 18-8 austenitic stainless steel, no rupture or etch pit was found after 200h. test in $MgCl_2$ solution and 500h. test in NaCl solution.

(4) Weight loss per unit area in coated aluminum increased both with the increase of applied stress and with the decrease of coated area of aluminum.

(5) Current dencity between 18-8 austnitic stainless steel and coated aluminum in $MgCl_2$ or NaCl solution was higher than that which was required to prevent the steel from creating and propagating Craks.