

# ステンレス鋼の湿潤大気応力腐食割れ研究の 現状と課題\*

明石正恒

石川島播磨重工業株式会社技術研究所\*\*

はじめに

海岸付近の屋外環境に設置されたステンレス鋼製配管，塔槽類が常温の湿潤大気環境側からの応力腐食割れ（ASCC: atmospheric stress-corrosion cracking）を生じる事例[1-5]が数多く報告されている．

この割れは，当初化学プラントにおけるステンレス鋼製配管，塔槽類が，「内側のプロセス溶液あるいは冷却水側からではなく，外側の大气側から割れる」ことからESCC（external stress-corrosion cracking）と呼び慣わされてきた．しかしながら，これらに限らずより一般的なステンレス鋼部材でも多くの事例が見られることから，ここではASCCと呼ぶことにする．

従来ESCCと呼ばれてきた現象は2種類あって，室温付近で使用される裸のステンレス鋼が結露等による薄い水膜環境下で応力腐食割れ損傷を経験する現象（タイプII: 鋭敏化型）と保温材で覆われた状態で高温（70-130 C）で使用されるステンレス鋼が保温材中への雨水侵入等に起因して応力腐食割れ損傷を経験する現象（タイプI: 塩化物イオン濃縮型）とに分類される[6]．本稿で採り上げるのは前者であって，この穏和な環境条件では割れは本質的に粒界応力腐食割れであって，溶接熱履歴，加工熱処理等による材料の鋭敏化がASCC生起のための必要条件と考えられている．また，非鋭敏化材は実用上ASCCに免疫と考えられている．一方，後者[7,8]は温度も高く，高濃度の塩化物水溶液が豊富に供給される条件であるから，塩化物水溶液環境の通常の大気腐食割れ現象と変わるところがない．これと区別する意味でも，ここでは前者の現象をASCCと呼ぶことにする．

本稿は，ASCCに関する検討例を展望し，理解の現状を整理するとともに，今後の検討課題を抽出する．

## 過程および機構

ステンレス鋼のASCCは結露等により金属表面に形成される海塩粒子を含む薄い水膜という水環境で進行するから，中性塩化物水溶液艦橋における応力腐食割れと本質的に同等な機構による．また，実環境経験あるいは実環境暴露試験片では例外なく食孔を起点とした応力腐食き裂発生が観察される[9]から，中性塩化物環境における場合と同等な発生進展過程を経て進行するものであると言える．

-----  
\* 材料のパフォーマンス研究会（腐食防食協会腐食センター，於東京工業大学百年記念館，05/12/98）にて講演

\*\* Email: akashi@rimat.ty.ihl.co.jp

## 環境因子

ステンレス鋼のASCCは主に結露による水膜形成と乾燥との交番条件で進行する局部腐食である。この際、水膜中における塩分の濃縮が重要であるから、金属表面が降雨により洗い流される条件は付着塩分の蓄積を妨げることになる。配管下部等の直接降雨に洗われない箇所ではASCC損傷事例がむしろ顕著であるという実環境経験はこれを裏付けている。

梅村ら[10]は広島県呉市の海岸近くの屋外環境に鋭敏化Type304鋼のU-バンド試験片を暴露し、試験片に直接降雨が当たらないように、POM製あるいは鋼製の屋根を付けることの影響を検討した。結果を Table I に示す。屋根なしの条件でもASCC生起が観察されるものの、屋根により直接の降雨を防ぎ、付着塩分が降雨により洗い流され難い条件では、POM製屋根の場合も鋼製屋根の場合も同様に、ASCC損傷がきわめて顕著である。

Table I Stress-corrosion crack depth data for 650 C/5 h sensitized Type 304 stainless steel U-bends after the field test at off-Kure port (mm) [10]

test duration (month)	5	10	15
without roof	0	0.6	1.2
under the POM roof	1.4	1.3	1.8
under the steel roof	1.2	1.2	1.7

また、中村ら[2]は実験室における鋭敏化Type304鋼のU-バンド試験片の塩水噴霧（1%[NaCl], 35 C, 3h）+乾燥（70 C, 7h）交番試験の結果として、人工すきま付与の顕著な加速効果を認めている。これらはASCC生起過程において塩分濃縮が重要な支配因子であることを示唆する。

筆者ら[9]は600 C/24 h 鋭敏化Type304鋼ベントビーム試験片の人工海水噴霧+乾燥+湿潤交番試験（CCC試験）を実施し、ASCC発生傾向におよぼす相対湿度の影響を検討し、Fig. 1 の結果を得た。ここでは、10枚の繰り返し試験片すべてに対するき裂発生数の合計を湿潤サイクルにおける相対湿度に大してプロットした。40 の場合と60 の場合とで若干の傾向の違いが見られるが、相対湿度95%よりもむしろ40~60%において割れやすい傾向が認められた。なお、試験片表面における最大き裂長さで整理した結果もほぼ同様な傾向を示した。名渡山ら[11]は同様なCCC試験で乾燥/湿潤サイクルにおける相対湿度が60%の方が10~20%に比して割れやすいことを観察している。

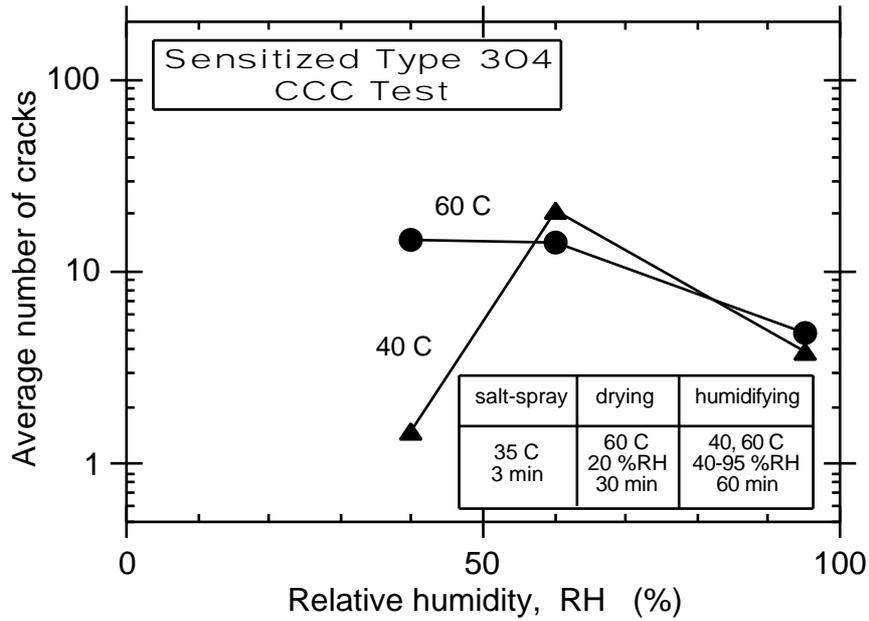


Fig. 1 Effect of relative humidity on theASCC behavior of sensitized Type 304 stainless steel during the CCC test [9].

同じ試験片を沖縄県西原町の琉球大学工学部エネルギー - 機械棟5Fの大気暴露実験場に3ヶ月暴露した結果[12]をTable II に示す。7月～9月の3ヶ月暴露に比して10月～12月の3ヶ月暴露の結果の方がき裂発生数，最大き裂長さともに顕著に大きい。各月の平均気温は夏場の前者の方が高いが，平均湿度は後者の方が低く，とくに相対湿度が40%～60%になる時間割合は顕著に後者で大きい。このように，割れやすい相対湿度範囲に長く保たれることが，沖縄では冬場にむしろASCCを生じやすい結果をもたらしている。

Table II Three-month field ASCC test results for sensitized Type 304 stainless steel at University of the Ryukyus [12].

month	ave. T (C)	ave. RH (%)	40 RH<60	salt deposition (g/m <sup>2</sup> )	ave. No. of cracks	max. crack length (μm)
Jul 1985	28.0	79.3	0.00349	0.283	1.0	333.3
Aug 1985	27.0	78.2	0.0290	0.352		
Sep 1985	25.1	80.2	0	0.185		
Oct 1985	19.8	67.2	0.305	0.0602	3.1	721.6
Nov 1985	16.9	67.3	0.209	0.436		
Dec 1985	16.9	69.9	0.217	0.273		

なお、この琉球大学工学部エネルギー - 機械棟5Fの大気暴露実験場は南東側（太平洋側）および北東側（東シナ海側）がともに海に向かって吹き抜けになっていて、屋根が直接の降雨による付着海塩粒子の流出を防いでいることから、ASCCにとって理想的な環境となっている。

庄司ら[13]は各種塩化物水溶液を付着させたType304鋼の受け入れまま材のU-バンド試験片を室温の各種相対湿度の環境に長時間暴露し、Fig.2の結果を得た。NaCl単味の場合は、実験の範囲内では、き裂発生は認められなかったが、人工海水の場合には相対湿度35~45%の条件で軽微なき裂発生が認められた。自然海水中に含まれる成分としてのMgCl<sub>2</sub>単味の実験でも同様な相対湿度範囲でき裂発生が認められた。CaCl<sub>2</sub>の場合もほぼ同様な相対湿度範囲で割れやすく、また図中には引用しなかったが、ZnCl<sub>2</sub>の場合には10 付近でもっとも割れやすかった。室温における飽和溶液の平衡相対湿度[14]はNaClが75%、MgCl<sub>2</sub>が33%、CaCl<sub>2</sub>が31%、ZnCl<sub>2</sub>が11%であるから、飽和溶液の平衡相対湿度付近でもっとも割れやすいと考えられた。したがって、海水と食塩水との決定的な割れ傾向の差異はMgCl<sub>2</sub>の平衡相対湿度を下げる作用に起因すると考えられた。

なお、海水中に含まれるCaはCaCO<sub>3</sub>あるいはCaSO<sub>4</sub>として析出するから、海塩粒子によるASCCには直接関与しない。しかしながら、道路の氷結を防ぐための融雪塩としてCaCl<sub>2</sub>が使用される場合には、海塩粒子の場合よりもさらにASCCが生起しやすい環境条件が形成され得ることに十分注意する必要がある。

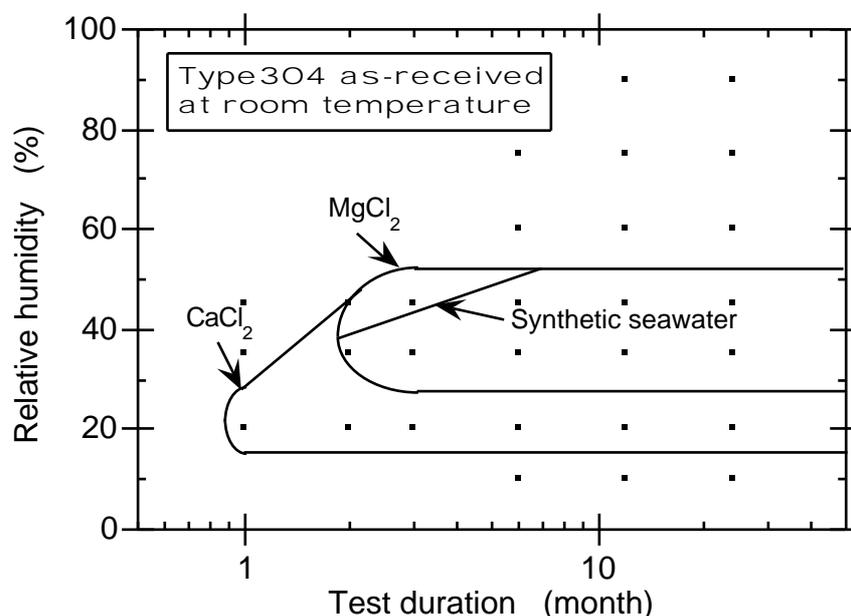


Fig. 2 Effect of relative humidity on the ASCC behavior of Type 304 stainless steel contact with various chloride solutions at room temperature [13].

## 材料因子

この湿潤大気という穏和な環境では、材料の鋭敏化がASCC生起のための、実質的な必要条件となっている。中原ら[15]は化学プラントのType304ステンレス鋼

製有機酸槽外面に発見されたASCC損傷とEPR試験（JIS G0580）で求めた当該箇所の材料の鋭敏化度との関係を検討し，Fig. 3 を得た．この例では，ASCC生起のためにはEPR試験の再活性化率で10数%以上の鋭敏化度が必要である．

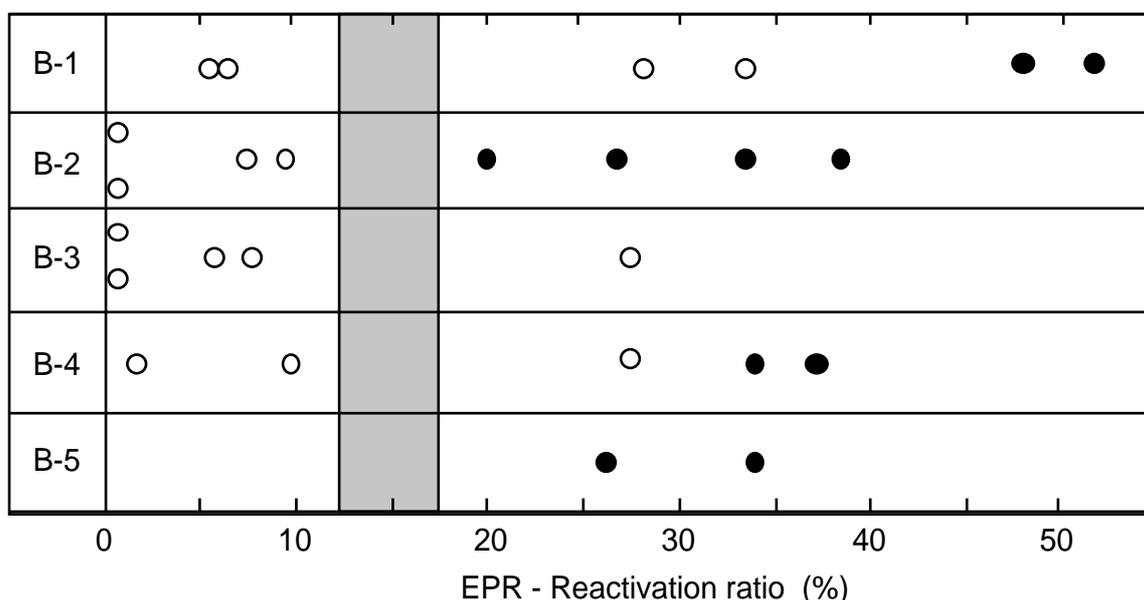


Fig. 3 EPR vs. ASCC behavior observed in an organic-acid tank made of Type 304 stainless steel at 60 C [15].

福田ら[16]は海岸近くで8年間供用されたType304ステンレス鋼製ボルトのASCC損傷解析から，EPR試験の再活性化率で10%以上の鋭敏化度が必要としている．また，中村ら[2]は石油化学プラントにおけるASCC損傷解析から，EPR試験の再活性化率が5%の場合の損傷事例を報告している．

また，中村ら[2]は実験室における鋭敏化ステンレス鋼のU-バンド試験片の塩水噴霧（1%[NaCl], 35 C, 3h）+乾燥（70 C, 7h）交番試験の結果として，Fig. 4 を得た．この実験では，EPR試験の再活性化率が3%を超えるとASCC生起が観察されている．

梅村ら[10]は鋭敏化度を変化させた種々のType304鋼U-バンド試験片について，Table I と同じ大気暴露試験によりTable III の結果を得た．EPR試験における再活性化率が5%以下の試験片は，13ヶ月という試験時間の範囲内ではASCCを生じなかったが，5%を超える試験片にはASCC生起が観測された．なお，この場合の，ASCC生起が観察された試験片の内でもっとも鋭敏化度が低かったものの再活性化率は6.7%であった．また，福田ら[17]はTable II と同じ琉球大学の大気腐食実験場の暴露試験において，熱処理条件を変化させた種々のType304鋼U-バンド試験片のASCC生起におよぼす材料の鋭敏化度の影響を検討し，EPR試験における再活性化率が1.5%の試験片においてもASCC生起を認めている．

これらの結果を総合的に評価すると，報告された損傷事例では再活性化率 = 5%が下限界値であるが，暴露試験結果からは下限界値は1%程度と見なし得る．したがって，損傷事例は報告されていないものの，EPR試験における再活性化率が1%を超えるステンレス鋼部材はASCC生起の潜在的可能性を持っていると考えるべき

であろう。なお、この1%という値は高温高純度水環境におけるType304系ステンレス鋼の粒界応力腐食割れ規範[18]と一致している。

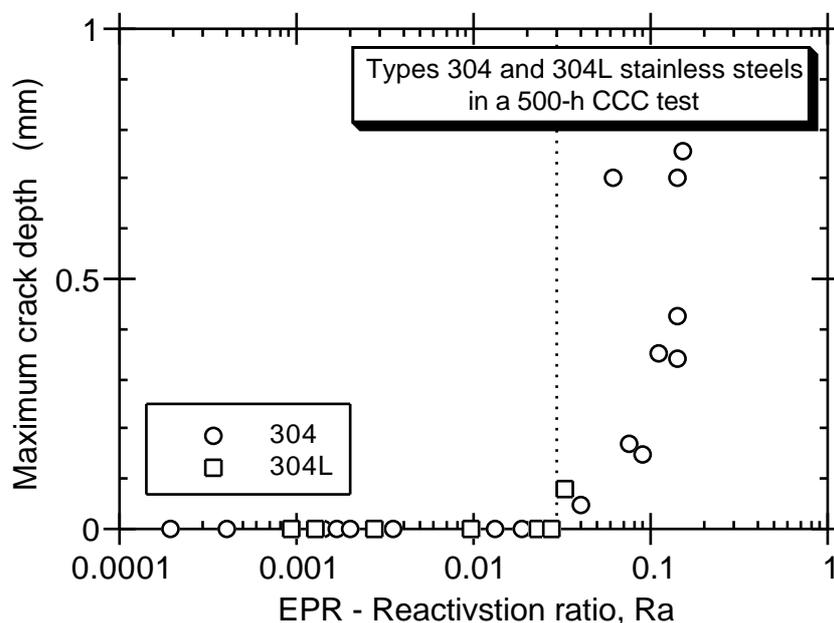


Fig. 4 Effect of the degree of sensitization of material on the maximum crack depth of sensitized Types 304 and 304L stainless steels in the wet and dry test at 70 C [2].

Tabel III Relation between the EPR test results and the ASCC tendency observed for variously sensitized Type 304 U-bends in the atmospheric weathering test at off-Kure port [10].

EPR - reactivation ratio	cracked / tested
0 - 0.05	0 / 12
0.05 - 0.10	1 / 10
0.10 - 0.20	7 / 18
0.30 - 0.40	3 / 4
0.40 - 0.50	4 / 4

## 応力因子

ステンレス鋼のASCCは、塩化物水溶液環境の応力腐食割れと同様に、APC（活性経路腐食）機構によるものであるから、き裂発生下限界応力（ $\sigma_{th}$ ）は材料の降伏応力（ $\sigma_y$ ）に比してきわめて低い。鋭敏化Type304鋼の例として、Takemotoら[19]は  $\sigma_{th}=49$  MPaを報告している。

すなわち、溶接残留応力の存在はつねに応力因子としての必要条件を満たしていると言える。

## 対策

上述のように、湿潤大気環境に曝されるType304鋼溶接構造物の場合、溶接残留応力により応力因子としてのASCC生起の必要条件は満たされていること、および多くの場合、溶接熱履歴を受けることによる材料の鋭敏化によって材料因子としての必要条件も満たされていることから、材質変更あるいは環境面からの対策が採られることになる。

材料の鋭敏化が材料因子としての実質的な必要条件であるから、極低炭素鋼種（Type304L/316L）の採用が有効な対策になり得る[2,5]。

環境面からの対策として、塗膜による環境からの遮断対策[5]が採られていて、樹脂コーティングの有効性[2]が報告されている。

笠原ら[3]は 650 C/24 h 鋭敏化Type304鋼U-バンド試験片に各種のASCC対策を施したのち、50 Cの人工海水を用いた100 hの塩水噴霧試験を実施し、Table IVの結果を得た。

Table IV Evaluation of various countermeasures for ASCC by means of salt-spray test at 50 C [3].

Countermeasures	Test results
control	cracked
shot blasting	not cracked
Al-spray coating	not cracked
Al-foil wrapping	not cracked
paint coating	cracked

ショットブラストによる応力改善が効果的であることが示されるとともに、アルミ溶射あるいはアルミ箔巻きつけによるカソード防食対策が有効であることが示されている。しかしながら、単なる塗装の場合は、膜厚が厚く下地まで到達する欠陥のない樹脂コーティングとは異なって欠陥の存在を避けられないから、塗膜欠陥部が

ら侵入した塩化物水溶液によりASCCが生起したから，必ずしも有効な対策とは言えない．

## 実験室加速試験

大陸内部では海塩粒子の飛来がほとんど観測されない欧米とは異なって，列島全体が言わば海岸地帯であるわが国ではステンレス鋼溶接構造物のASCC損傷事例が多い．しかしながら，現状では現象の定性的な理解に基づく経験論的な対応に終始しているのみであって，定量的な検討は今後の課題である．これは，主に実環境におけるASCC生起／進展過程あるいは機構との対応が十分確認されている実験室加速試験法が確立していないことに原因している．この方面での努力[9,11917]は続いているものの，更なる検討が望まれている．

[ 了 ]

## 引用文献

- [1] K.L. Money: *Mat. Perform.*, **17** [7], 28 (1978).
- [2] 中村寿和, 山本勝美, 賀川直彦: 防食技術, **34**, 346 (1985).
- [3] 笠原晃明, 小向 茂: *ibid.*, **34**, 355 (1985).
- [4] 中原正大, 高橋 克: *ibid.*, **35**, 467 (1986).
- [5] 川本輝明: *ibid.*, **37**, 30 (1988).
- [6] 中原正大: 材料と環境, **40**, 363 (1991).
- [7] 大久保勝夫: 防食技術, 30, 705 (1981).
- [8] 竹本幹男, 篠原孝順, 白井正博: *ibid.*, 36, 210 (1987).
- [9] 明石正恒, 福田敬則, 押川 渡, 糸村昌祐: "ステンレス鋼のESCC加速試験法の検討", 腐食防食'96講演集, 腐食防食協会, p. 113 (1996).
- [10] 梅村文夫, 松倉伸二, 中村英之, 川本輝明: 防食技術, **36**, 571 (1987).
- [11] 名渡山兼也, 押川 渡, 糸村昌祐: "複合サイクル試験によるステンレス鋼の加速試験条件の検討", 腐食防食'96講演集, 腐食防食協会, p. 117 (1996).
- [12] 明石正恒, 福田敬則, 押川 渡, 糸村昌祐: 未発表データ.
- [13] 庄司三郎, 大中紀之: *ibid.*, 38, 92 (1989).
- [14] L. Greenspan: *J. Res. NBS*, **81A**, 89 (1977).
- [15] 中原正大, 高橋 克: "EPR法による化学プラント材料の非破壊的評価", '82春期学術講演大会講演予稿集, 腐食防食協会 (1982).
- [16] 福田敬則, 梅村文夫, 川本輝明: "電気化学的再活性化率におよぼす結晶粒度の影響", 第32回腐食防食討論会予稿集, 腐食防食協会, p. 235 (1985).
- [17] 福田敬則, 明石正恒, 押川 渡, 糸村昌祐: "複合サイクル試験法によるステンレス鋼のESCC加速試験法の検討", 第44回腐食防食討論会予稿集, 腐食防食協会, p. 503 (1997).
- [18] 梅村文夫, 明石正恒, 川本輝明: 防食技術, 29, 163 (1980).
- [19] M. Takemoto, T. Shinohara, M. Shirai, T. Shinogaya: *Mater. Perform.*, **26** [4], 26 (1985).