

JAERI-M
83-137

23%Crステンレス鋼の塩化物応力腐食割れ
におけるNi添加量の影響

1983年9月

木内 清・下平 三郎*

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

23%Cr ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れにおけるNi添加量の影響

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

木内 清・下平 三郎*

(1983年8月4日受理)

ステンレス鋼の応力腐食割れに及ぼすNi添加の効果をも不働態皮膜の役割に注目して検討した。0～18%Niを含む23%Crステンレス鋼を試料とし、沸騰42%塩化マグネシウム中の応力腐食割れ挙動を低速定歪速度引張り試験(SSRT)法で評価すると共に、造膜挙動の電気化学的測定、ESCAによる表面皮膜の示性分析および溶出元素の定量分析結果を併せて調べた。

Niを含まない合金を除いてすべて貫粒型の応力腐食割れ感受性を示した。3%までのNiを含むフェライト単相合金では、Ni量の増加と共に応力腐食割れ感受性が著しく増加した。この傾向は、腐食挙動と対応しており、Ni量の増加と共に不働態皮膜の保護性が高まり一方再不働態化に要する時間が増大した。Niは、皮膜中ではなく皮膜と下地合金の界面に金属の形で濃縮しており、Crを主体とした不働態皮膜の形成を電気化学的に促進する役割を持っている。Niを不働態皮膜主成分のCrと共にイオンの形で溶液中に複合添加した場合にも応力腐食割れ感受性が著しく増大したことから、応力腐食割れにおけるNi添加量の影響は、塑性変形の機構を変えることよりも、造膜挙動に及ぼす効果の方がより重要である。

4%以上の高Ni合金では、Ni量の増加と共に応力腐食割れ感受性が減少し、4対6の比率でフェライト相とオーステナイト相を含む複相合金が最も高い耐応力腐食割れ性を示した。複相合金が比較的良好な耐応力腐食割れ性を示す原因は、フェライト相自体が亀裂成長の抑止効果を持つとする「Keying Effect」よりもむしろ降伏応力の低いオーステナイト相に変形が集中すること、電気化学的に貴なオーステナイト相の共存によりフェライト相の全面腐食傾向が促進され、フェライト相内で亀裂の成長が鈍化するためと解釈した。

* 東北大学

Effect of Nickel Content on Chloride Stress Corrosion Cracking
of Stainless Steels Containing 23% Chromium.

Kiyoshi KIUCHI and Saburo SHIMODAIRA*

Department of Fuels and Materials Research, Tokai Research Establishment, JAERI
(Received August 4, 1983)

Effect of nickel content on SCC susceptibility of 23%Cr stainless steel in boiling 42%MgCl₂ solution was examined by SSRT technique. Corrosion behavior was studied by performing electrochemical potential measurement, XPS analysis of surface films and the quantitative analysis of the elements dissolved during the exposure tests. Susceptibility to TGSCC increased significantly with increasing nickel contents within the single α phase region up to 3%Ni. Such tendency agreed well with that of the formation of passive film. The principal role of nickel on the corrosion process is believed to be the enhancement of the formation of passive film enriched with chromium. Nickel was found to have accumulated in the interface between the passive film and the underlying alloy. The similar effect of nickel was observed in the results obtained Ni²⁺ and Cr⁶⁺ ions. Change in the properties of passive film rather than that in mechanisms of plastic deformation of alloys with increasing nickel content is considered to be a dominant factor in the TGSCC of ferritic stainless steels. With Ni contents above 4%, the SCC susceptibility was decreased with increasing Ni and a duplex stainless steel consisting of 40% ferrite showed optimum resistance to SCC. The increase of resistance to SCC by forming duplex phase in the present case is interpreted as the results of the selective deformation of austenite and crack arresting due to enhanced attack in the ferrite phase, which can be caused by the difference in the yield strength and in the electrochemical properties between ferrite and austenite in the duplex stainless steels.

Keywords : Transgranular Stress Corrosion Cracking, Fe-Cr-Ni Stainless Steel, Slow Strain Rate Test, Surface Film, Mechanical Properties, Ferrite Austenite, Duplex Stainless Steel, Surface Analysis.

* Tohoku University

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	2
2.1 素 材	2
2.2 応力腐食割れ試験	2
2.3 腐食挙動の電気化学的な測定	2
2.4 表面皮膜の化学分析	2
3. 結 果	4
3.1 応力腐食割れ感受性および機械的性質に及ぼす合金元素Niの影響	4
3.2 腐食の電気化学的測定結果と合金元素の溶出挙動	4
3.3 不働態皮膜の性質	5
3.4 応力腐食割れ感受性に及ぼす溶存陽イオンの影響	7
4. 考 察	8
4.1 3%までのNiを含むフェライト単相ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性.....	8
4.2 4%以上のNiを含む複相およびオーステナイトステンレス鋼の応力腐食 割れ感受性	9
4.2.1 応力腐食割れ感受性に及ぼす機械的性質の影響	9
4.2.2 応力腐食割れ感受性に及ぼすフェライト-オーステナイト相間の電 気化学的性質の異なりの影響	10
4.3 応力腐食割れ感受性に及ぼす溶存陽イオンおよびNi添加の影響.....	11
5. 総 括	13

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental procedures	2
2.1 Specimen materials.	2
2.2 Stress corrosion cracking tests.	2
2.3 Electrochemical measurements of corrosion behaviors.	2
2.4 Chemical analysis of surface films.	2
3. Results	4
3.1 Effect of nickel content on susceptibility to stress corrosion cracking and on the mechanical properties.	4
3.2 Results of the electrochemical measurements and chemical analysis of the elements dissolved during exposure tests.	4
3.3 Properties of the passive film formed during the exposure tests.	5
3.4 Effect of dissolved cations on susceptibility to stress corrosion cracking.	7
4. Discussion	8
4.1 Susceptibility to stress corrosion cracking of ferritic alloys containing nickel content less than 3%.	8
4.2 Susceptibility to stress corrosion cracking of duplex and austenitic alloys containing nickel content above 4%.	9
4.2.1 Effect of the mechanical properties on susceptibility to stress corrosion cracking.	9
4.2.2 Effect of the difference in the electrochemical properties between ferrite and austenite on susceptibility to stress corrosion cracking.	10
4.3 Effect of dissolved cations and alloyed nickel on susceptibility to stress corrosion cracking.	11
5. Conclusion	13

1. 緒 言

ステンレス鋼の応力腐食割れは、腐食環境、応力（歪）条件および材料の組成と結晶学的性質などが相互に関係した一種の協同現象と考えられている。現象的には応力-吸着割れ、メカノケミカル反応および高応力下での腐食-機械的割れの複合機構のように分類されている。¹⁾ 一方機構的にみると、水素脆性主導型でない限り、割れの発生および成長が起こるためには、活性点が局在することが必要であり、これには不働態皮膜が重要な役割を果しているものと考えられる。

実用材料として用いられている 13～30%Cr を含むフェライトステンレス鋼は、塩化物を含む水溶液中で孔食を起こすが応力腐食割れを起こさない。しかしNiあるいは、Mn、Coを少量添加すると応力腐食割れ感受性が增大する。^{2)~6)} Niを添加した合金では、数%Niを含むフェライト単相合金でこの傾向が著しくなる。²⁾⁴⁾⁵⁾ この原因として貴な合金元素のNiが表面に濃縮し、Cl⁻イオンの吸着を促進すること、腐食電位と割れ発生電位領域の変化^{4), 5)} およびNiを添加するとplanar型の転位分布となり易く塑性変形の傾向を変える⁷⁾ など、いくつかの機構が考察されているが、まだ定説を得るに到っていない。

フェライト (α) 相とオーステナイト相 (γ) から成る 5～10%Ni を含む複相ステンレス鋼は、Fe-13～30%Cr-Ni 系合金中で耐応力腐食割れ性が極大となると共に、機械的強度が高くまた耐食性、溶接性が良いことから、Ni基耐食合金の代替材としても注目されている。⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ 複相ステンレス鋼が比較的優れた耐応力腐食割れ性を示す原因は、割れの発生よりもその成長を抑止する効果によるものとする説が多い。^{2), 11), 12)} 特に α 相の役割として、複相界面でのすべりの結晶学的な違いによる“Keying Effect”および電気化学的に貴な γ 相をカソード防食する効果が指摘されている。^{11), 12)} しかし割れの発生のし易さからすると、必ずしも α 相で生じにくい傾向は見られず、強加工した複相合金ではむしろ α 相表面に優先的に割れが生じている。¹³⁾ また亀裂の成長下では、一般に割れの進展した内壁面が迅速に不働態化しカソードとなり、割れの先端にアノードが局在化していると考えられている。これから既に亀裂が進展し不働態化した α 相が、 γ 相中の亀裂先端をカソード防食する効果は、期待できないように思われる。

以上の点からすると塩化物を含む水溶液中でのステンレス鋼の応力腐食割れの機構および合金元素Niの役割については、まだ本質的な解明がなされていないといえる。本報告では、0～18%の間でNi量を変えた23%Crステンレス鋼について、沸騰42%塩化マグネシウム溶液中で低速定歪速度引張試験を行ない、応力腐食割れに及ぼすNi含有量および金属組織の影響を調べた。また表面皮膜の生成過程とその構造について、各種機器分析および電気化学的な手段を用いて調べ、アノード溶解反応および不働態皮膜の性質が応力腐食割れ感受性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 素材

真空高周波炉で溶解して3 kgのインゴットとし、1000～1100℃での熱間鍛造により厚さ15 mmの鋼塊にした後、さらに冷間加工により1.5 mmの板とした。試料の平均組成をTable 1に示す。Fe-23%Crを基本組成として0～18%までNi添加量を何段階かに変えた合金を供試材とした。熱処理条件は、合金中のフェライト(α)とオーステナイト(γ)各相の割合に関係するので、Ni含有量により900～1050℃の範囲で条件を変えて行った。詳細は、結果の項に示す。以後Ni含有量を変えた合金を簡略化して表現するために、Table 2に示すように合金中のNi添加量に対応させて0Ni, ……、18Niの記号で略称する。

2.2 応力腐食割れ試験

沸騰42% MgCl_2 中(143℃)で低速定歪速度引張り試験(SSRT)法により、応力腐食割れ感受性を調べた。比較用の基準データには、同一温度のシリコンオイル中で測定した結果を用いた。歪速度は、 $2.3 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ 一定とした。試験片の平行部は、巾2.5 mm、厚さ1.5 mm、長さ18 mmである。また検試液中に溶存した陽イオンの影響をみるために Ni^{2+} および Cr^{6+} イオンをそれぞれ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および CrO_3 を溶かした水溶液として添加した検試液も用いた。

2.3 腐食挙動の電気化学的な測定

○SSRTおよび浸漬試験中の試料の腐食電位の時間変化を測定した。また試料表面が定常状態の腐食電位となった後、表面にスクラッチを入れた後の腐食電位の時間変化を調べた。

○電位の掃引速度をパラメータとして動電位法により分極曲線を測定し、不動電位の電位域を詳細に調べた。

○腐食試験中の腐食減量および溶液中に溶出した各元素の量を吸光光度法を用いて分析した。Feに対してはオルソフェナントロリン法、Niについては、ジメチルグリオキシム法、Crについては、2-メチルオキシシン法を用いた¹⁴⁾。検量線用試料には、検試材に用いた合金を塩酸に溶解し、 MgCl_2 を添加した溶液を用い、共存イオンの干渉効果を少なくし、分析精度を高めた。

2.4 表面皮膜の化学分析

○腐食試験後の試料表面の光電子スペクトルを測定し、Chemical shiftを調べた。 Al-K_α

のX線を用いて、Fe、Ni およびCrの $2P_{3/2}$ とValence band エネルギー領域の光電子スペクトルを測定した。試料のBinding Energyは、無定形炭素の C_{1s} を基準(285.0 eV)とした。¹⁵⁾また皮膜の厚い試料については、赤外多重反射スペクトルを測定し、皮膜の構造を調べた。

○SSRTおよび腐食試験後の表面形態をSEMを用いて観察した。

3. 結 果

3.1 応力腐食割れ感受性および機械的性質に及ぼす合金元素Niの影響

まず本実験結果との比較の為に、従来の報告の例として、18%Crステンレス鋼の耐応力腐食割れ性に及ぼすNi含有量の影響に関するNewbergらの結果を⁵⁾をFig.1に示す。この合金系では、2~4%のNiを含む α 単相合金で応力腐食割れ感受性が最大となる。Fig.2は、今回の実験に用いた各合金の常温における機械的性質および金属組織検査から得た α 相の体積率とNi含有量との関係である。Fig.3は、各々の合金についてSSRT法で応力腐食割れ感受性を評価した結果であり、最大引張り強さ(U. T. S)と破断伸びについて、沸騰42% $MgCl_2$ 溶液中(143℃)と同温度でのシリコンオイル中の比をNi含有量に対してプロットしてある。Fig.1と比較してみると、2~4Ni合金が最大の応力腐食割れ感受性を示す傾向がよく一致している。またいずれの合金も貫粒型の応力腐食割れを主体とする破面形態を呈し、高濃度の塩化物を含む溶液中での他の報告のそれと一致している⁵⁾Niを添加すると転位が、planar型分布をとり易いと言われている⁷⁾。応力腐食割れに及ぼす転位の分布状態の影響は、Swann⁽⁷⁾らにより指摘されているが、インコネルのように塩化物割れを起こしにくい高Ni合金でも転位がplanar分布をとり易いことから、これが応力腐食割れでの必要条件の1つとしても十分条件とは思われていない。^{16) 17) 18)} Fig.2を見ると少なくとも0Ni~2Niの範囲でのNi含有量の増加に伴う機械的性質の変化は、Niの固溶強化に伴う単調な強度増である。18Niの γ 単相合金は、 α 単相2Ni合金と比較して降伏強さが低く、すべり変形を起こし易いと思われるが、上記合金よりも低い応力腐食割れ感受性を示す。応力負荷条件に依っても耐応力腐食割れ性の評価結果が異なる可能性もあるが、塑性変形の性質の変化が少量のNi添加による応力腐食割れ感受性の急激な低下に直接対応するとは、考え難い。また4Ni~14Niの複相合金では、 α 相の体積率が40%程度の10Ni合金が応力腐食割れ感受性の極小を示す。この傾向は、Flowerらの^{11) 12)}同様な観察結果と一致する。しかし彼らにより指摘されているような効果、即ち α と γ の二相間の結晶学的な差に起因した α 相のKeying Effectによる割れ進展の阻止、が重要であるとするには、疑問が残る。この点に関しては、造膜挙動も含めて後で考察する。

3.2 腐食の電気化学的測定結果と合金元素の溶出挙動

Fig.4に試料を沸騰42% $MgCl_2$ 中に浸漬後の自然浸漬電位の経時変化を示す。図中の○印は、浸漬試験の開始直後の最も卑な電位を示し、●印は、定常状態での平衡値である。Ni含有量と共に両者の電位差が増大し、また全体として貴な電位に変化している。3%以下のNiを含む α 単相合金を見てみるとNi含有量の増加と共に定常状態の電位に収斂する迄の時間が増大するが、より高Niの複相合金になるとその時間が短くなる。造膜後の電位は3Ni合金が

最も貴な値を示す。合金の構成元素であるFe, Cr, Niの純金属についての同様な測定結果をみるとFeの場合最も卑な値を示し経時変化も現われず、この環境中では保護性の皮膜が形成されない傾向が見られる。この傾向は、0 Ni合金のそれと似ている。合金表面の造膜反応では、純金属の腐食電位に経時変化が見られるCrとNiの役割が大きいことが示唆される。

Fig. 5に、浸漬後定常状態の平衡電位に達した合金表面にスクラッチを入れた後の電位の経時変化を示す。スクラッチの入った部分がアノードとなって溶解反応が集中して起るとすると電位が元の値に戻るまでに要する時間は、再不動態のそれに対応すると思われる。0 Ni~3 Ni合金の間では、Niの含有量の高い合金程この時間が長くなり、不動態化のしやすさについてのFig. 4と同じ傾向がみられる。

Fig. 6に分極曲線の1例を示す。従来沸騰42% MgCl₂溶液中の応力腐食割れは、一種の活性帯割れでありCl⁻イオンの吸着効果が重要であるとする説もある。^{4) 5)}しかし動分極曲線を調べてみると、電位の掃引速度が高い場合には、いずれの合金も不動態電位域が明瞭に現われないが、この速度を10 mV/min程度の低速にすると図に見られるようにNiを含む合金のそれには、不動態域が明瞭に現われる。アノード分極曲線での活性帯の開始電位から過不動態の開始電位に至る電位領域は、Fig. 4での自然浸漬電位の経時変化領域と一致していることが判る。すなわちFig. 4の自然浸漬電位の経時変化は、不動態皮膜の形成に伴うアノード分極のそれに対応している。

Fig. 7は、Ni含有量により表面反応が大きく変わる3%までのNiを含むフェライト単相合金について、浸漬試験の間に溶出した元素を化学分析した結果である。Ni含有量の高い合金ほど、また浸漬時間の長くなるほど、Feの選択溶出傾向が増大し、一方CrおよびNiの溶出量が低下している。溶出量の時間変化を見ると、Ni含有量が多い合金ほど活性溶解に対応する直線型の腐食量の時間依存性からずれる傾向が見られ、不動態皮膜の保護性が高まる傾向と対応している。Crはいずれの合金でもFe, Niに比較して溶出量の少ない合金元素である。一方Niの場合、Ni含有量の高い合金では、浸漬直後の溶出量は、むしろ大きい。これは、Niが単なる皮膜構成元素でない事と、Niの表面濃縮とCl⁻イオンの選択吸着による保護効果³⁾のある可能性が少ないことを示唆している。以上からNi添加量と共に腐食は、Feが選択的に溶出する傾向が増大して、CrおよびNiが合金表面に多量濃縮することが明らかとなった。次に表面に濃縮したNi, Crの存在状態を調べてみた。

3.3 不動態皮膜の性質

腐食に大きな変化が見られる3%までのNiを含む合金間では、浸漬試験後の表面形態もPhoto. 1のようにNi含有量によって大きく異なっている。0 Ni合金表面は、溶出陽イオンが過飽和となって晶出したと思われるカリフラワー状の析出物が随所に見られ、孔食を伴った全面活性溶解の性状を呈している。3 Ni合金表面に見られる浅いピットの底部は、2 Ni合金表面と同様な形態を示しており、Ni含有量が高い合金ほど、表面皮膜形態がより緻密となる。これは表面皮膜の保護性がNi添加量と共に高まる傾向とよく対応している。

Fig. 8 -a), b), c), Fig. 9は、浸漬試験後の試料表面について、それぞれCr 2 P^{3/2},

Fe 2P^{3/2}, Ni 2P^{3/2} および Valence band エネルギー域の光電子スペクトルを測定した結果である。まず 0 Ni と 3 Ni 合金を比較してみると, 0 Ni 合金表面では酸化状態の Fe の量が多いが, 3 Ni 合金では, Fe がほとんど見られず Cr 主体の皮膜が形成されている。Ni 添加量が大きくなると共に, 金属状態の Ni および Fe のピークが現われ, その強度が増す。これは, 不動態皮膜が Ni 含有量と共に薄くなる傾向と関係している。Fig. 9 - c) から Ni 含有量の高い合金の方が Cr 2P^{3/2} のピークの結合エネルギーが小さく, ケミカルシフトが小さい。しかし Fig. 9 を見てみると, Ni 含有量の増加と共に結合エネルギーの高い側での光電子スペクトルの強度が増大している。これは内殻のケミカルシフトと逆の傾向であるが, Ni 含有量と共にイオン性から共有性の結合の強い構造を持った皮膜に変わると考えると解釈できる。すなわち共有結合性の強い結晶では, イオン性結合の強い結晶よりも配位子場の影響が大きく現われるために, 内殻の光電子のケミカルシフトが少なくなる現象と考えられる。Ni 添加量の高い合金の Valence band の光電子スペクトルには, 皮膜が薄いために酸化皮膜と金属状態の Ni および Fe のそれが重なっている。しかし高い結合エネルギー領域での光電子スペクトルは, 同一条件で腐食試験した純 Cr の光電子スペクトルとピークがよく一致している。これから合金表面には, Cr を主体とした表面皮膜が形成されることが判るが, 光電子ピークの形態に変化が見られることから皮膜の微細な構造は, Ni 量により多少変化しているものと思われる。Valence band 上で, 結合エネルギーの高い領域の光電子スペクトルの強度が増大する傾向は, Ni の含有量と共に増大し 3 Ni 合金で最大となるが, これは, 造膜後の腐食電位が貴となる傾向と対応している。

Ni 含有量の少ない合金表面の皮膜は厚く, XPS では皮膜全体の構造を見ることができない。このため 0 Ni ~ 3 Ni 合金について, 1400 cm⁻¹ ~ 800 cm⁻¹ の波数領域での赤外多重反射スペクトルを測定し, 皮膜の構造を調べてみた。この結果を Fig. 10 に示す。Ni 含有量と共にこの領域での吸収が非常に小さくなることが判る。この傾向は, 皮膜の厚さが薄くなる傾向と対応しているものと思われる。また吸収のピークを見てみると, 0 Ni 合金に対し, 皮膜の保護性の高い 2 Ni, 3 Ni 合金ではその波数位置が異なっている。この領域での吸収ピークは, OH⁻ イオンと金属イオンとの振動に関係すると思われるが, 0 Ni 合金の表面皮膜での主要な吸収のピーク (900 cm⁻¹ および 1025 cm⁻¹) は, 丁度 γ -FeOOH のそれに対応する。²³⁾ 電位-pH 図の平衡的に見ると γ -FeOOH は, α -FeOOH よりも生じにくい水酸化物であるが, 中性または少し酸性の溶液中に過飽和溶解した Fe²⁺ からの最終析出物として観察されており, また環境中の錆としても数多く観察されている。²³⁾

FeOOH および Fe₂O₃ について XPS によって Fe 2P^{3/2} の光電子スペクトルを測定した結果として, 各 711.5 eV および 700.92 eV の値が得られている。²⁴⁾ Fig. 8 - a) より, 0 Ni 合金のその値は, 711.5 ~ 712 eV の間にあり FeOOH の値に近く, 赤外吸収スペクトルの結果と対応する。また, Cr の水酸化物 Cr(OH)₃ と酸化物 Cr₂O₃ との間のケミカルシフトの差も Fe のそれと同様に Cr(OH)₃ の方が大きな値を持っている。²⁴⁾ 従って Fig. 8 - c) の各合金間での Cr のケミカルシフトの変化は, 水酸化物の Cr から Cr₂O₃ への変化に対応すると考えられる。

これから表面皮膜の保護性が乏しい 0 Ni 合金に見られるカリフラワー状の析出物を伴った皮膜は, 溶出した Fe イオンが過飽和となって晶出した γ -FeOOH を主体とした構造を持つ

ものと考えられる。一方Ni含有量が多くなると共にCrの富化した皮膜が形成されるようになる。しかしこの皮膜の構造は、Ni含有量と共にイオン性結合の強い晶出型MOOH (M:Fe, Cr) から共有性結合の強くまた保護性も高い造膜型Cr₂O₃ 型酸化物へと変化するものと考えられる。Fig. 9での高Ni合金の光電子スペクトル中の2eVおよび5~8eV付近のピークは、Cr₂O₃についての各々、CrおよびOを主体とした最外殻の結合に関係したピークと非常によく一致する。²⁵⁾

3.4 応力腐食割れ感受性に及ぼす溶存陽イオンの影響

前項までの結果から23%Crステンレス鋼が、Niの合金化により応力腐食割れ感受性が增大する傾向は、機械的性質より以上に不動態皮膜が重要な役割を持っている可能性が判ってきた。ここでは、不動態皮膜と応力腐食割れ感受性との関係をより明らかにするために、造膜挙動と係わりのある元素を検試液中に陽イオンとして添加した場合の効果を検討してみた。

Fig. 11に0.5Ni合金に対するSSRTによる結果を腐食電位の経時変化と共に示してある。Ni²⁺イオンの単独添加のみでは、引張り曲線に大きな変化が見られず、むしろ全面腐食が促進される傾向を示した。一方Ni²⁺イオンと共に不動態皮膜の主要な構成元素であるCrをCr⁶⁺イオンとして試験溶液中に添加すると、図のように顕著に破断寿命が低下した。腐食電位の時間変化に見られるように、この条件の試験片は、降伏応力を超えた歪域で応力腐食割れを発生するために電位が卑の値に移行する。Photo. 2に、破断した試験片の表面形態を示す。両イオンを添加した溶液中で試験した試料表面には、クロススリップに沿った割れの発生が顕著に見られ、表面が保護性の薄い皮膜で覆われている。一方これを無添加の溶液中で試験した試料表面は、すべり帯に沿って活性溶解を生じており、過飽和となった溶出イオンがカリフラワー状の析出物となってすべり帯に沈着している。Fig. 12に1Ni合金について、上記の両イオンを試験溶液中に添加した場合の効果を示す。Fig. 12の0.5Ni合金と比較して、Cr⁶⁺とNi²⁺イオンの添加により破断寿命の短縮する傾向が一層明瞭である。

Photo. 3に、0Ni合金の表面に、いくつかの純金属を10Å程度蒸着させた試料を浸漬試験した後の表面形態を示す。Auのように非常に貴な金属を蒸着した場合には、孔食を伴った全面腐食が促進されるが、Co, Cuなど中間的な腐食電位を持つ金属のそれでは、Niと同様に不動態皮膜の形成を促進している。これは、Niと似たような電気化学的な性質を持つ金属の合金化を行った場合、ステンレス鋼の耐食性を改善する傾向があると共に応力腐食割れ感受性も高まるものと考えられる。これは、今迄報告されているこの種の観察結果とよく一致する。^{2)~6)}

4. 考 察

0～18%のNiを添加した23%Crステンレス鋼の沸騰42%MgCl₂溶液中における耐応力腐食割れ性が、Ni含有量に依存して大きく変化する傾向は、合金の機械的性質より以上に溶解および造膜過程に起こる変化と対応することが判った。次に応力腐食割れ感受性に及ぼすNi添加量の影響について、不働態皮膜の性質との関連性から、 α 単相合金と $\alpha + \gamma$ 複相合金とに分けて考察してみる。

4.1 3%までのNiを含むフェライト単相ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性

Fig. 4, 5に示したように、Ni含有量の高い α 単相合金程保護性に優れた不働態皮膜が形成される一方、これの形成に要する時間が長くなる。これからNi含有量の高い α 単相合金では、活性-不働態表面間の電気化学的ポテンシャルの差が大きい一方再働態化しにくいために、表面欠陥のような特定部分が活性に保たれ易くなり、そこに応力集中を生じ、すべりと活性溶解の重畳によって応力腐食割れが発生しやすくなるものと解釈される。一方高い耐応力腐食割れ性を持つ0.5%以下のNiを含む α 単相合金は、Photo. 1, 2のように表面皮膜の保護性が乏しく、孔食を伴った全面活性溶解を起こしている。これにいわば多量の活性点が表面に散在している状態といえる。以上から貫粒型応力腐食割れが起こるには、割れの起点となる活性点の局在化が必要であり、これには不働態皮膜の役割が重要なことが判った。また割れの先端にアノード反応が集中して起こることが割れの成長する上で必要な条件とすると、不働態皮膜の上記の性質がこの過程に対しても重要な役割を果たすものと思われる。

一方この系の合金の耐応力腐食割れ性には、Ni添加により合金の塑性変形の性質が変わることも重要であると言われている⁷⁾。しかしNiを不働態皮膜の構成元素Crと共にイオンの形で溶液中に複合添加した場合でも耐応力腐食割れ性が顕著に低下したことから、上記の効果は不働態皮膜の役割と比較して重要性が低いと言える。

次に合金元素のNiが不働態皮膜の性質を変える機構を考察してみる。結果の項に示したように表面皮膜および溶出元素の分析から、NiおよびCrが表面に濃縮されることが分った。一方XPSによる結果から、Niが不働態皮膜の構成元素としてではなく、皮膜と下地合金との界面に濃縮されることも明らかとなった。保護性の高い表面皮膜は、Crを主体としており、Ni含有量が高くなると皮膜の構造が変わり、保護性の高まることと対応して共有結合性の強い構造Cr₂O₃となる傾向が見られた。またFig. 4のように、Ni含有量と共に腐食電位が貴となることから、Niは皮膜と下地合金界面に濃縮して、電気化学的な効果により保護性の高い不働態皮膜の形成を促進する役割をもっているものと考えられる。これから従来言われている、Niが表面に濃縮して³⁾Cl⁻イオンの吸着を促進する効果がないことが明らかとなった。

また一般に通常の不働態の電位領域で形成される皮膜は、電位が貴になるほど皮膜中のCrの割合が多くなりまた皮膜の厚さも増加する。しかし本実験結果では、Ni含有量の高く腐食

電位が貴な合金ほど皮膜中のCrの割合が多くなるが、一方皮膜の厚さは薄くなり構造も大きく変わった。これは、Ni添加により起こる電気化学的な性質の変化が、従来言われているような腐食電位を変えるだけの効果^{4), 5)}のみではないことを示している。この理由の1つとして、溶液中にNiイオンのみを添加した場合には、活性溶解が促進されるのみで応力腐食割れ感受性が変化しないのに対して、皮膜構成元素のCrを複合添加するとこれが大きく変化したことが挙げられる。また溶出したイオンの分析結果では、Ni量の高い合金ほどFeの選択溶出が起こっていることなどから、Niが皮膜-合金界面に濃縮することにより合金中のFeの選択溶解を促進し、溶出したCrイオンと皮膜中のFeイオンとの置換反応によって徐々にCrを主体とした不働態皮膜を形成するものと推察される。

4.2 4%以上のNiを含む複相およびオーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れ感受性

Fig. 3に示したように40%の α 相を含む複相合金が最も高い耐応力腐食割れ性を示す。複相ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性は、合金中の α 相と r 相の割合に依存すると言われており、上記の傾向は、Flower¹¹⁾、鈴木らの報告と一致している。複相ステンレス鋼が比較的高い耐応力腐食割れ性を示す原因は、従来緒言の項に述べたように α 相が亀裂進展を阻止する効果“Keying Effect”を持つことと r 相をカソード防食する効果¹¹⁾を持つためと考えられてきた。しかしこれらの考え方には、いくつかの疑問が残る。例として複相ステンレス鋼の場合、定荷重試験では優れた耐応力腐食割れ性を示すが、強加工を施した試験材を用いた場合あるいはUバンドなどの強度形拘束型試験では、必ずしも良好な結果を示さず¹³⁾、割れもむしろ α 相の方から発生し易いことが観察されている。また α 相が r 相をカソード防食する効果からみると、 α 相の体積率の大きい方がこの効果が大きく、応力腐食割れを起こしにくいと考えられるが、このような傾向が観察されない。また複相ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性は、Niをほとんど含まないフェライト単相の0Ni合金よりも劣る。

複相ステンレス鋼の性質には各相単独の場合と複相共存する場合の効果の両方が影響するので、まず α および r 両相の組成を知る必要がある。複相ステンレス鋼中の α および r 相中の主要な合金元素の量に関しては、既にEPMA等による測定がなされている。^{2), 19), 20)} 950 ~ 1050°Cの焼鈍後焼入れを行った合金中のそれらの値は、平均するとTable 3のように示すことができる。²⁾ これから合金中のNi量に伴って α 相と r 相の体積率は、Fig. 2のように変化するが、 α 相は、ほぼ一定の組成を持っていることが分かる。これから見ると複相ステンレス鋼中の α 相中のNi量はFig. 2での3%Niフェライトステンレス鋼のそれに近いものと考えられることができる。次に複相ステンレス鋼の機械的性質および電気化学的な性質について上記の各相の役割の観点から検討してみる。

4.2.1 応力腐食割れ感受性に及ぼす機械的性質の影響

Fig. 2に示したように、10 ~ 40%のフェライトを含む複相ステンレス鋼が供試合金中最も高い引張り強さを示す。これは、各相の組成から推定される3%Niの α 単相あるいは18%Niの r 単相各々の強度よりも高い。この原因は、結晶学的性質の異なる複相共存と細粒化による

Hall-Petchの効果が寄与しているためと考えられる。一方降伏強さは、Niを最大限固溶した3%Ni合金が最も高く、複相ステンレス鋼ではNi量の増加と共に急速に減少し、低い降伏強さを持つ r 相の体積率の増加傾向と対応している。複相ステンレス鋼中では、前述のように α 相組成を3%Ni合金相当と仮定すると、 α と r 両相間の降伏強さの差は、Fig. 2より約25 kg/mm²程度あるものと思われる。これから応力の高いあるいは強度の変形を与える条件でない限り、すべりが降伏強さの低いオーステナイト相でのみ優先的に起こることか予測される。従って低い応力負荷条件によって α 相のKeying Effectが観察される現象は、 α 、 r 両相間の機械的性質の差に依る見かけの効果であり、 α 相自体が割れの抑止効果を持つこととは無関係のように思われる。複相ステンレス鋼とSUS 304 L, SUS 316 Lのオーステナイトステンレス鋼について沸騰42% MgCl₂溶液中で定荷重試験を行った結果に^{21), 22)}依ると、両者の限界応力値の差は25~30 kg/mm²となる。この差はほぼ上記の α 相および r 相単相相間の降伏応力の差に対応している。貫粒型応力腐食割れが平滑な表面に発生するには、APC (Active Path Corrosion) 機構からするとマクロ的なすべりによる活性点の存在—すなわち降伏点近くの応力が必要と言われている。¹⁾割れがマクロ的な交互すべりと強い関連性を持っている傾向は、Fig. 13にも見られる。以上からすると、特に複相ステンレス鋼の場合、定荷重試験とUベンドのような強度形拘束型試験では試験結果の傾向に大きな異なりが現れることが、塑性変形の局在化傾向の違いとして説明できる。

4.2.2 応力腐食割れ感受性に及ぼすフェライト-オーステナイト相間の電気化学的性質の異なりの影響

複相ステンレス鋼中の α 相が3Ni合金に相当すると仮定すると、試験結果のようにこの相単独の応力腐食割れ感受性は高いものと思われる。SSRTのように強制引張り型の試験では α 相の体積率の多い合金程、Fig. 3のように応力腐食割れ感受性が高まる。一方40%程度の α 相を含む10Ni合金が比較的低い感受性を示す原因は、 α 相と r 相との体積率が等量に近いことから、塑性変形がオーステナイト相に選択的に集中する効果が大きいと思われるが、 α と r 相間の電気化学的性質の違いによる効果の寄与もあるであろう。既に論議したように、これを α 相による r 相のカソード防食効果とするには問題点が多い。 α 相のKeying Effect説が考えられているように¹¹⁾、 r 相の多いステンレス鋼中の割れは、主として α - r 相界面あるいは α 相内で阻止される傾向が見られる^{2), 11)}。複相合金中の α および r 相を3Ni- α 単相合金、18Ni- r 単相合金のそれに近いとすると、腐食の初期電位は、Fig. 4に示すように後者の方がより貴な電位となるが、不動態皮膜形成後のそれは、逆の傾向となる。もし亀裂の進展した割れ壁面に、自由表面と同様な不動態皮膜が形成されるとすると、不動態化した α 相から r 相へ亀裂が進展する際に r 相内の亀裂先端が α 相によりカソード防食される可能性は少ないと言える。次に r 相から α 相へ亀裂が進展した場合を考えてみる。

Fig. 4, 5のように18Ni- r 単相合金の不動態化速度は、非常に速いが、3Ni- α 単相合金のそれは非常に遅い。 α と r が混在した複相合金表面では、腐食電位が速く平衡に達することから、 α 相表面の不動態皮膜の形成速度も速いと思われる。しかし割れ内部では、アノードとカソードが局在化しており、亀裂が進展した r 相の割れ壁面は、むしろカソードとなって

不働態化速度の遅い先端の α 相の割れ壁面の全面活性溶解を促進する、一種のアノード効果が期待される。合金元素Niは、既に述べたように不働態皮膜の形成元素となるよりも、電気化学的にCrを主体とした不働態皮膜の形成を促進する役割を持っている。不働態皮膜が十分形成した r 相内の割れ壁面と α 相のその間には、18Niの r 単相合金の定常腐食電位と3Ni- α 単相合金の初期腐食電位の差に相当する電気化学的なポテンシャルが発生するものと仮定される。この値は、Fig. 4より約100 mVとなる。もしこの電位差がアノード反応を促進するとすれば、割れ先端にある α 相壁面は、3Ni合金よりも100 mV程度卑な電位の0.5Ni合金と同様により活性な表面状態になると考えられる。このため α 相の割れ壁面では、アノード溶解が促進されて再不働化を起こしにくくなり、亀裂の先端が鈍化して見かけ上Keying Effectのように割れ進展の抑止現象が観察される可能性がある。Fig. 3を見てみると複相ステンレス鋼の耐力腐食割れ性の極大値は、ほぼ0.5Ni合金のそれに近いことが判る。以上の点からみて、 α 相と r 相の体積率が1に近い複相ステンレス鋼が比較的良好な耐力腐食割れ性を示す原因の1つには、 r 相が α 相をアノード分極することにより、亀裂の進展を鈍化させる効果が考えられる。複相合金中の α 相が r 相と比較して電気化学的に卑で非常に腐食され易いことは、定電位エッチングや塩化金酸溶液中の浸漬試験により観察されている²⁾。しかしこれは前項で述べたように、 α 相と r 相の腐食電位自体の差よりも、造膜の動力学的な過程すなわち不働態化速度の差により生じるものと解釈される。いずれにしても複相ステンレス鋼の長所が十分発揮されるような実用条件は、応力および歪が低くまた応力拘束に近いような場合であろう。

4.3 応力腐食割れ感受性に及ぼす溶存陽イオンおよびNi添加の影響

応力腐食割れに及ぼす Cl^- イオンの役割は、広範に検討されている。M-H₂O系とM-H₂O- Cl^- 系のPoulbaix diagram上の違いとして明らかにされているように²⁶⁾、 Cl^- イオンが存在すると不働態皮膜の安定な形成領域が狭まる。これは一般に応力腐食割れが発生し易くなる傾向と対応づけられている。しかしすきま亀裂を持ったDCB試験片での応力腐食割れの発生、成長を調べた結果によると、 Cl^- イオンが多い程すきま腐食を起こす電位域が増大し、むしろ応力腐食割れの発生する電位域が狭くなる²⁷⁾。この点からみると本報告と同じように、応力腐食割れか発生、成長するには、不働態皮膜の保護性が高いことと、割れ先端でのメカノケミカル反応が集中的に持続して起こるために適当な再不働態化速度を持っている事が必要といえる。また溶液中に存在する陽イオンとくに Cr^{6+} 、 Mo^{6+} および W^{6+} などのイオンが応力腐食割れ感受性に及ぼす影響は、従来、酸化剤としての電気化学的な役割が中心に指摘されてきた。しかし例えば、BWR一次冷却系水環境中の応力腐食割れ試験では、Moイオンが存在すると、粒界に沿ったCr欠乏域に起こる粒界型応力腐食割れはむしろ抑制される傾向が見られる。もしMoイオンが酸化剤としての役割のみ持つとすれば、溶存酸素が増大する場合と同じように粒界型応力腐食割れ感受性を増大させることになるが、実際には逆の傾向が観察される。この原因の1つとして、Moが造膜元素としてとり込まれるような表面反応の起こることが考えられる。本報告の結果のように Ni^{2+} と Cr^{6+} イオンを含む検試液中にNi添加量の少ない合金を浸漬する

と高Ni合金と同様にCrを主体とした保護性の高い皮膜が形成した。同様な効果が電気化学的性質の似ている Mo^{6+} あるいは W^{6+} イオンの場合にも予想される。Fig. 13は、 Ni^{2+} と Mo^{6+} イオンを複合添加した沸騰42% MgCl_2 中で浸漬試験後0.5Ni合金表面のXPS測定結果である。Moが皮膜構成元素として表面に多量濃縮しているのが判る。Chemical Shiftの測定から皮膜中のMoが Mo^{3+} の状態に還元された形で存在することが見出された。

以上から、 M^{6+} イオンを含む溶液中では、 Cr^{6+} の場合と同様に選択溶解した Fe^{2+} イオンと M^{6+} イオン間で電荷移動反応が起こり、 Mo^{3+} を含む不動態皮膜の形成が起こるものと考えられる。

また本報告では、応力腐食割れ性に及ぼす合金元素Niの役割として、Fe-Cr-Ni系合金について検討を行ったがFe-Ni二元合金の場合にもNi添加量によって応力腐食割れ感受性が同じように変化することが見出されている¹⁾。しかし造膜過程におけるNiの役割は、両者の合金系間で異っているように思われる。この一例としてFe-2.5%Ni合金を沸騰42% MgCl_2 溶液中に浸漬試験後、Auger分析した結果をFig. 14に示す。Niが皮膜中のとくに表面層中に多量濃縮している傾向を見ることができる。これは、不動態皮膜の形成能の大きいCrを含まないFe-Ni系でのNiは、金属状態で合金-皮膜界面に濃縮するのではなく、皮膜の構成元素となることを示している。応力腐食割れ感受性が極大を示すNi添加量は、Fe-Ni系合金の場合、Fe-Cr-Ni系合金のそれよりも高く¹⁾、上記のような両合金間のNiの状態の違いに対応するものと推察される。しかしいずれにせよ、不動態皮膜がNiの含有量により大きく変わりまた応力腐食割れ感受性と密接な関連性を持つ点からすると、応力腐食割れにおける合金元素Niの重要な役割は、造膜反応を変えることにあると言える。

本報告では、塩化物を含む溶液中のステンレス鋼の応力腐食割れについて、不動態皮膜との関連性を明らかにすることができたが、同様な概念は、実際のBWR一次冷却系での応力腐食割れの問題に対しても共通するものと考えられる。実際のプラントでは、溶存酸素を微量含む高温高圧純水中の問題であり、破壊形態的にも粒界型の応力腐食割れが多く本報告のそれとは異なる。しかし応力腐食割れの機構的にみると、不動態皮膜の保護性および再不動態化速度が重要な役割を持ったメカノケミカル反応に基づく点では、いずれの問題も類似している。貫粒型あるいは粒界型などの破面形態の違いは、腐食あるいは応力集中の起る活性点の発生部位の違いに依るものと考えられ、同一試験環境中でも応力、表面電位の規制条件により破面形態が変わる傾向がしばしば観察される。しかし高温高圧純水環境中の試験では、とくに電気化学的測定のための電極を始めとして高度な測定装置および技術の開発が必要であり、今迄の所、信頼性のあるこの種の実験データは得られていない。今後これらの電気化学的手法の開発とESCA/AUGER等の表面分析法による高温高圧純水中の造膜挙動に関する実験データの蓄積が望まれる。

5. 総 括

18%までのNiを添加した23%Crステンレス鋼について、沸騰42% $MgCl_2$ 溶液中(143%)での応力腐食割れ感受性と腐食挙動との関係を検討した。応力腐食割れ感受性をSSRT法を用いて評価するとともに、腐食電位および動電位分極曲線の測定、ESCAを用いての表面皮膜の構造の解析および溶出元素の化学分析などの結果を基に応力腐食割れの機構と合金元素Niの役割を考察した。これらの結果を総合して、次のような知見を得た。

1) 3%までのNiを含むフェライト単相合金

Ni添加量とともに応力腐食割れ感受性が著しく増大する。これはNi添加量とともに不働態皮膜の保護性が高くなりまた再不働態化に要する時間が増大する傾向と対応した。Niをイオンとして造膜元素のCrと共に添加した場合にも、合金化した場合と同じ効果が現われた。これらの点から応力腐食割れが起こるには、活性点の局在化が必要であり、合金の塑性変形の性質より以上に不働態皮膜の性質“保護性および再不働態化速度”が重要な因子となることが明らかとなった。

2) 4～18%のNi添加量を持つ複相およびオーステナイト単相合金

40%のフェライト相の体積率を持つ複相合金が、最も高い応力腐食割れ抵抗性を示した。二相共存により応力腐食割れ抵抗性が高まる原因は、降伏応力の低いオーステナイト相に塑性変形が集中し、応力腐食割れを起こし易いフェライト相を機械的に保護することと、電気化学的に貴で再不働態化速度の速いオーステナイト相がフェライト相の全面活性溶解を促進し、二相界面およびフェライト相内での割れの成長を鈍化させる効果とによるものと解釈される。

3) 造膜反応における合金元素Niの役割

Niの重要な役割は、不働態皮膜の性質を変えることであり、Ni添加量と共に表面皮膜がMOOH型のFeを主体とした構造からCrを主体とした Cr_2O_3 型に変わる。Niは、皮膜と基地合金との界面に金属の形で濃縮して、Feの選択溶解を助長し、Crを主体とした皮膜の形成を促進することが判った。

REFERENCES

- 1) 下平三郎：鉄と鋼， 55, 68 (1969)
- 2) S. Shimodaira, M. Takano, Y. Takizawa, H. Kamide : Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, International Corrosion Conference Series, NACE-5, 1003 (1973)
- 3) A.P. Bond and H.D. Dundas : Corrosion, 24, 344 (1968)
- 4) H.H. Uhlig and R.T. Newberg : Corrosion, 28, 337 (1972)
- 5) R.T. Newberg and H.H. Uhlig : J. Electrochem. Soc. , 119, 981 (1972)
- 6) E.A. Lizlov and A.P. Bond : J. Electrochem. Soc., 118, 22 (1971)
- 7) P.R. Swann and J. Nutting : J. Inst. Metals , 88, 478 (1960)
- 8) R.W. Latanision and R.W. Staehle : Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking , International Corrosion Conference Series, NACE-1, 214 (1969)
- 9) 水輝誠, 鈴木陸志：日本金属学会会報, 8, 716 (1969)
- 10) 小若正倫：日本金属学会会報, 17, 657 (1978)
- 11) J.W. Flowers, F.H. Beck and M.G. Fontana : Corrosion, 19, 186 (1963)
- 12) 鈴木隆志, 長谷川博一, 渡辺三雄：日本金属学会誌, 32, 1171 (1968)
- 13) 滝沢貴久男, 志水康彦, 米田英作, 庄司丈止, 田村今男：鉄と鋼, 65, 617 (1979)
- 14) F.D. Snell and C.T. Snell : Colorimetric methods of analysis Vol. 11, D.Van. Nostrand Company Inc., New York (1949)
- 15) U. Gelius, P.F. Heden, J. Hedman, B.J. Lindberg, R. Manne, R. Nordling and K. Siegbaum : Physica Scripta , 2 , 70 (1970)
- 16) D. Tromans and J. Nutting : Corrosion, 21, 143 (1965)
- 17) N.A. Nielsen : Corrosion, 20, 105 (1964)
- 18) 高野道典, 下平三郎：日本金属学会誌, 29, 553 (1965)
- 19) 中川龍一, 乙黒端男, 河部義邦：鉄と鋼, 48, 1504 (1962)
- 20) 泉久司, 砂田久吉, 篠田軍治：日本金属学会誌, 35, 324 (1971)
- 21) E.E. Denhard : Corrosion ,16, 359 (1960)
- 22) 藤田輝夫：ステンレス, 14, 25 (1970)

- 23) T. Misawa, T. Kuno, W. Suetaka, S. Shimodaira : Corrosion Science, 11, 35 (1971)
- 24) K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira : Corrosion Science ,
16, 387 (1976); 17, 713 (1977); 18, 125 (1978)
- 25) D.W Fischer : Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys ed. by
D.J. Fabian and L.M. Watson, Academic Press , 669 (1973)
- 26) M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions,
Pergamon Press (1966)
- 27) 辻川茂男, 玉置克臣, 久松敬弘 : 鉄と鋼, 66, 47 (1980)

Table 1 Chemical composition of specimen materials.

Cr	Mn	Si	C	N	P	S	Fe+Ni
22.5-23.7	< 0.02	< 0.13	< 0.01	< 0.01	< 0.004	< 0.015	Bal.

wt%

Table 2 Abbreviated sign of alloys referred to nickel contents.

Sign	0Ni	0'Ni	0.5Ni	1Ni	1.8Ni	2Ni	3Ni
Ni contents	0.017	0.033	0.49	0.911	1.75	1.96	2.97
	4Ni	6Ni	10Ni	12Ni	14Ni	18Ni	
	3.91	6.08	10.04	12.02	13.88	18.10	wt%

Table 3 Chemical composition of austenite and ferrite in duplex stainless steels.

	Ni contents	Cr contents
Ferrite	3.0 ~ 3.2	27.0 ~ 31.0
Austenite	8.0 ~ 12.0	19.0 ~ 20.0

for 6Ni ~ 12Ni (Volume fraction of ferrite : 20~70%)
wt%

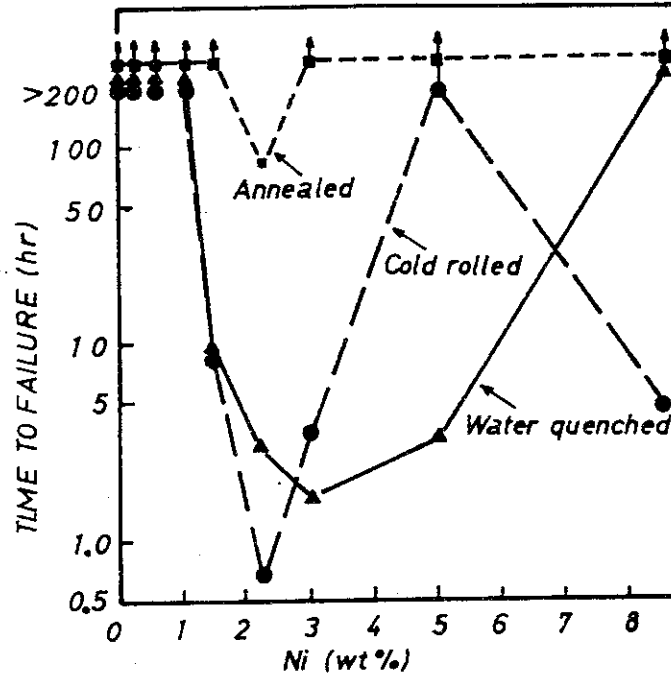


Fig. 1 Effect of nickel content in 18%Cr stainless steels on stress corrosion cracking in boiling $MgCl_2$ solution. (after Newberg and Uhlig, ref.4,5)

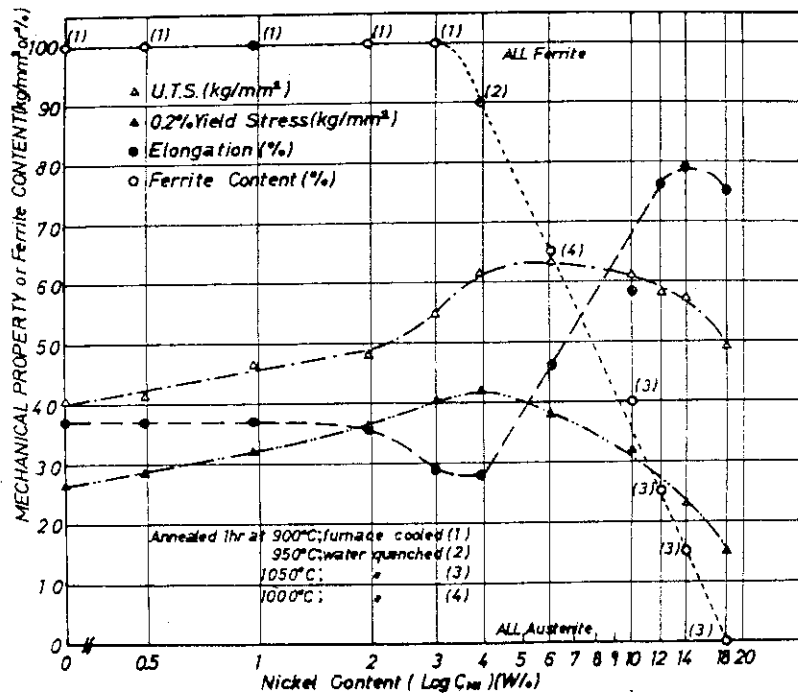


Fig. 2 Effect of nickel content on amount of α phase and the mechanical properties of 23%Cr stainless steels.

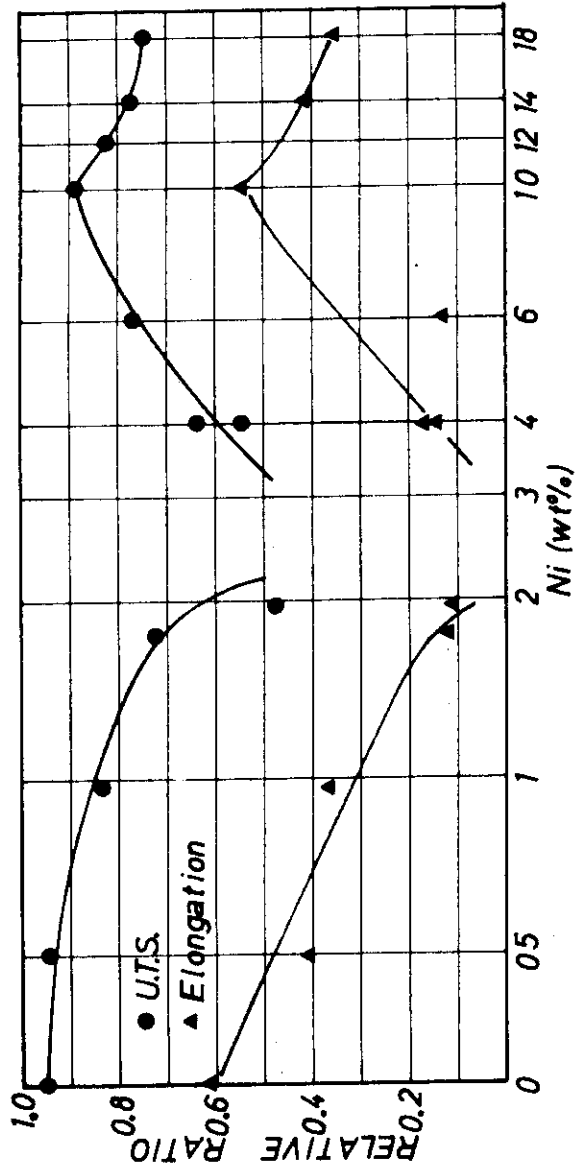


Fig. 3 Effect of nickel content on stress corrosion cracking in boiling 42%MgCl₂ solution examined by SSRT. Relative values were obtained by the results with the standard values measured in silicon oil at same testing temperature.

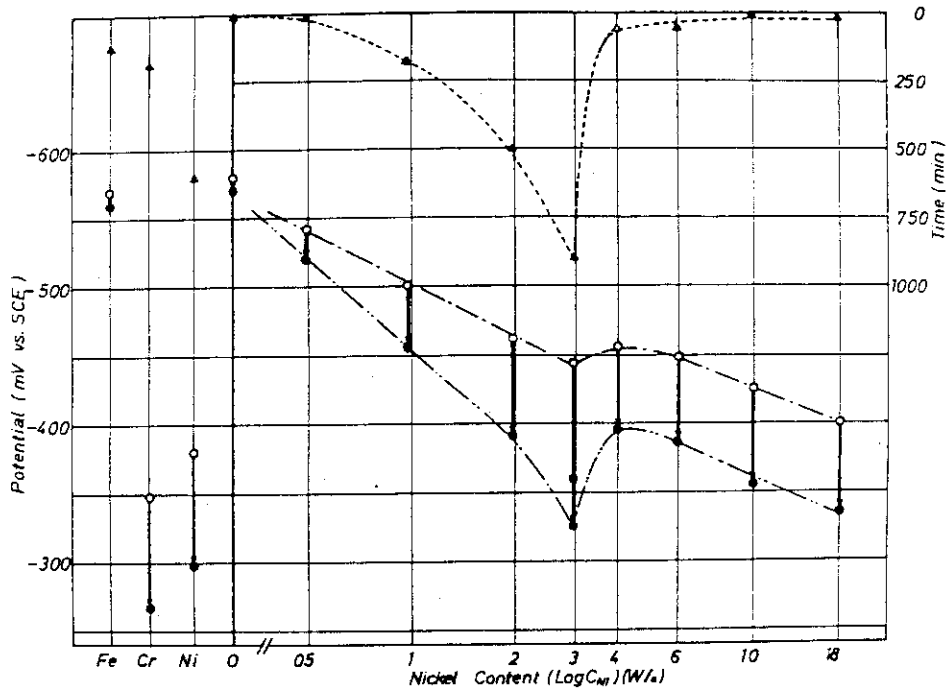


Fig. 4 Change of the corrosion potential (○ at start, ● at steady state in corrosion tests) and the time spent up to indicate the steady state corrosion potential after exposure to boiling 42% MgCl₂ solution for 10hr.

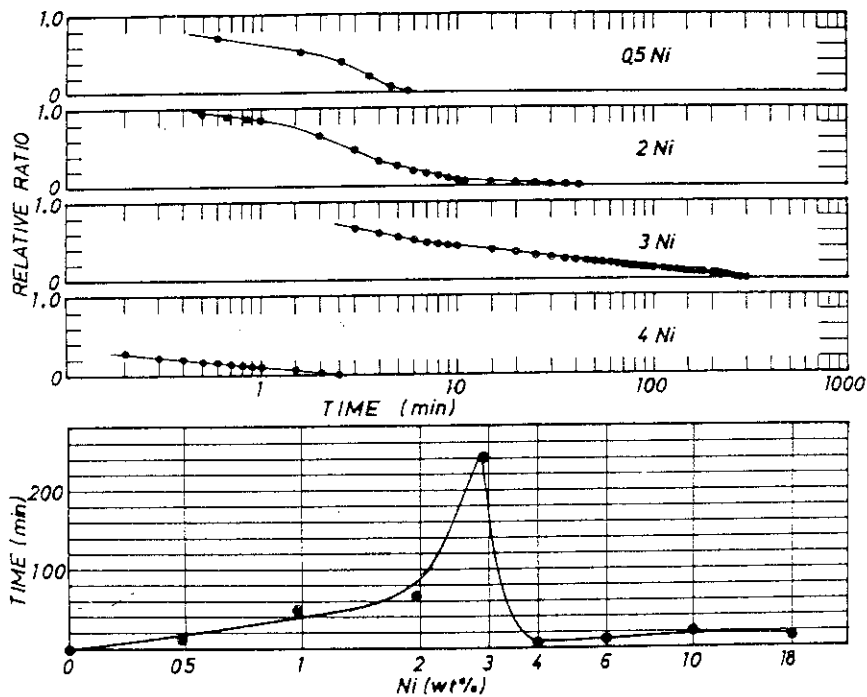


Fig. 5 Time decay curves of the corrosion potential and time spent to retrace the fixed potential after scratching specimens exposed in boiling 42% MgCl₂ solution.

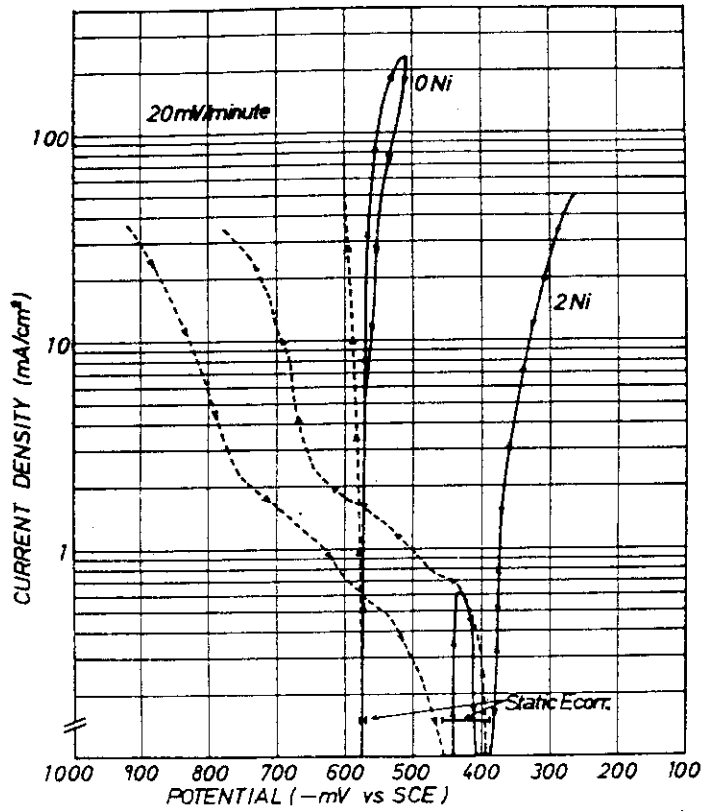


Fig. 6 Representative polarization curves for 0Ni and 2Ni alloys in boiling 42%MgCl₂ solution.

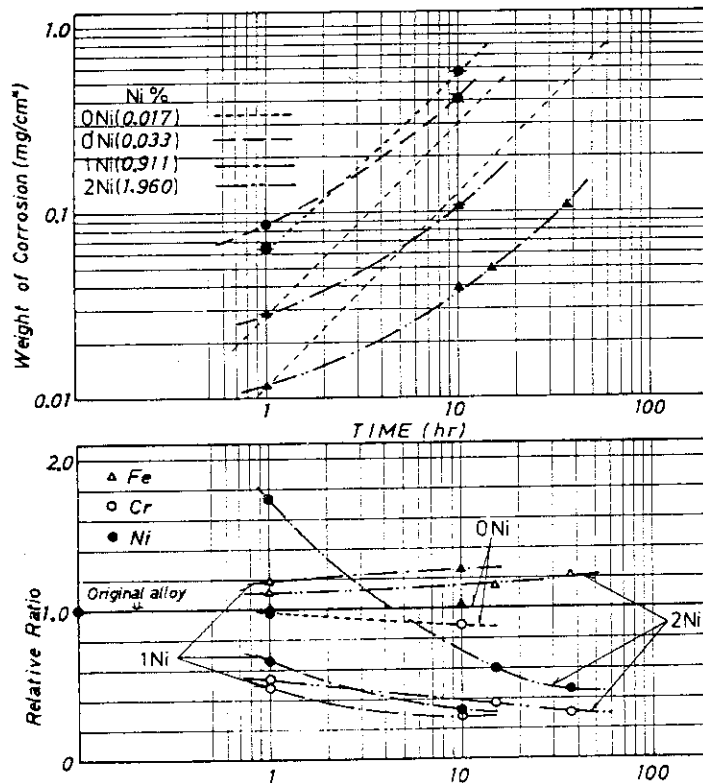


Fig. 7 Change of weight and the ratio of amount of each elements dissolved during corrosion tests in boiling 42%MgCl₂ solution to that of starting specimen materials.

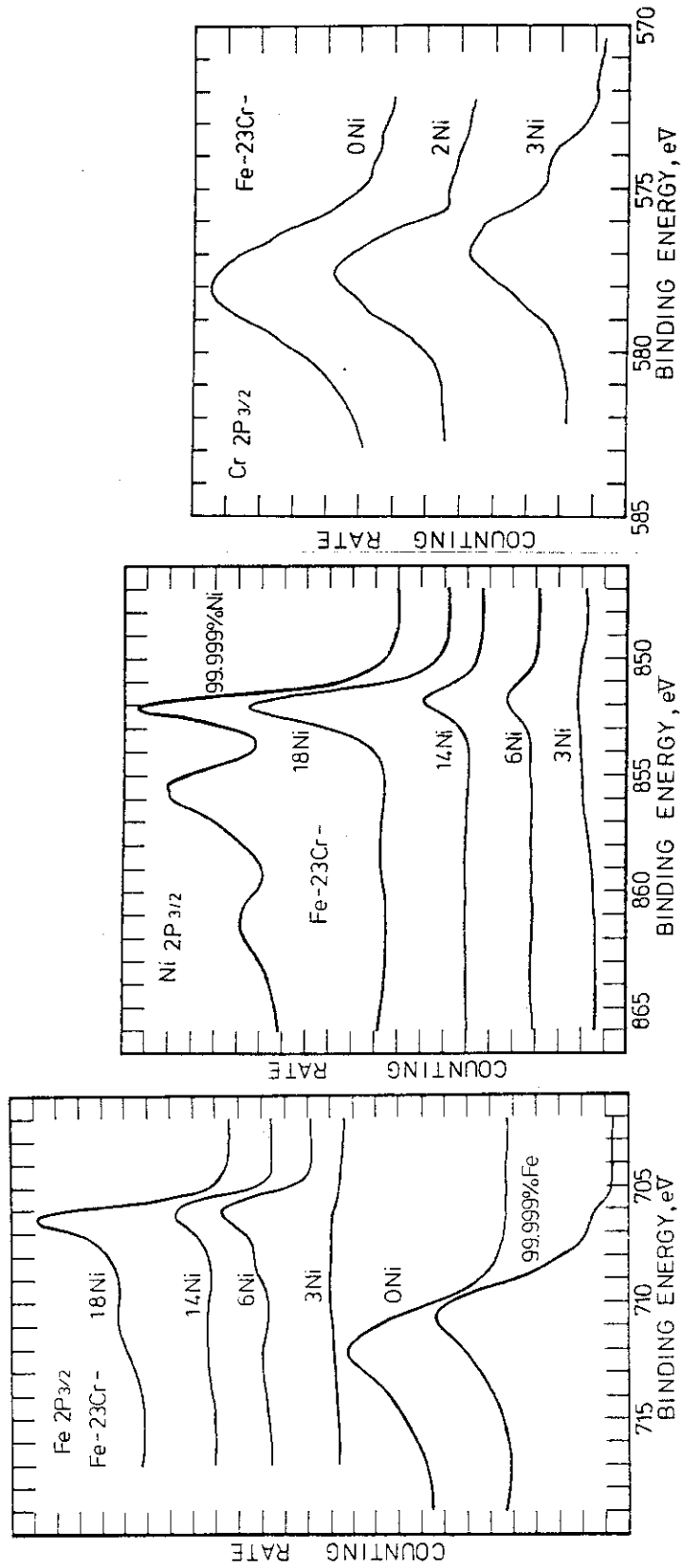


Fig. 8-a)

Fig. 8-b)

Fig. 8-c)

Fig. 8 Effect of nickel content on photoelectron spectra of Fe 2P_{3/2} (Fig. 8-a)) , Ni 2P_{3/2} (Fig. 8-b)) and Cr 2P_{3/2} (Fig. 8-c)) measured by XPS with respect to specimens exposed in boiling 42%MgCl₂ solution for 10hr.

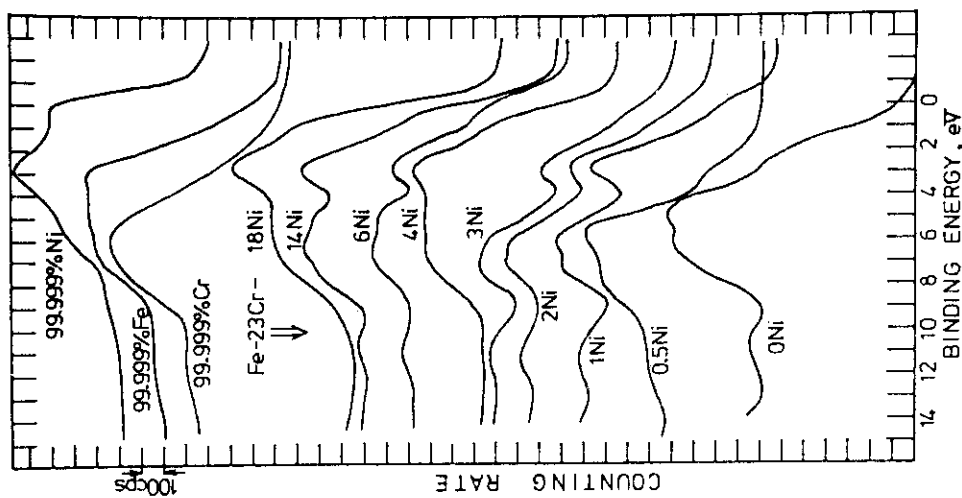
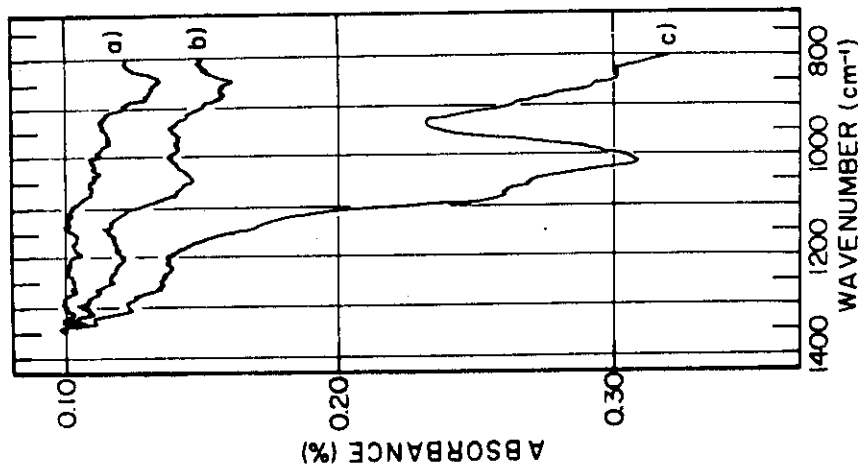


Fig. 9 Effect of nickel content on photoelectron spectra at the energy region near valence band measured by XPS with respect to specimens exposed in boiling 42%MgCl₂ solution for 10hr.



- a) 23Cr-2Ni (multiplicity: 3)
- b) 23Cr-0.5Ni (multiplicity: 2)
- c) 23Cr-0Ni (multiplicity: 1)

Fig. 10 Change in infrared absorption spectra with the amount of nickel in 23%Cr stainless steels after exposure to boiling 42%MgCl₂ solution for 10hr.

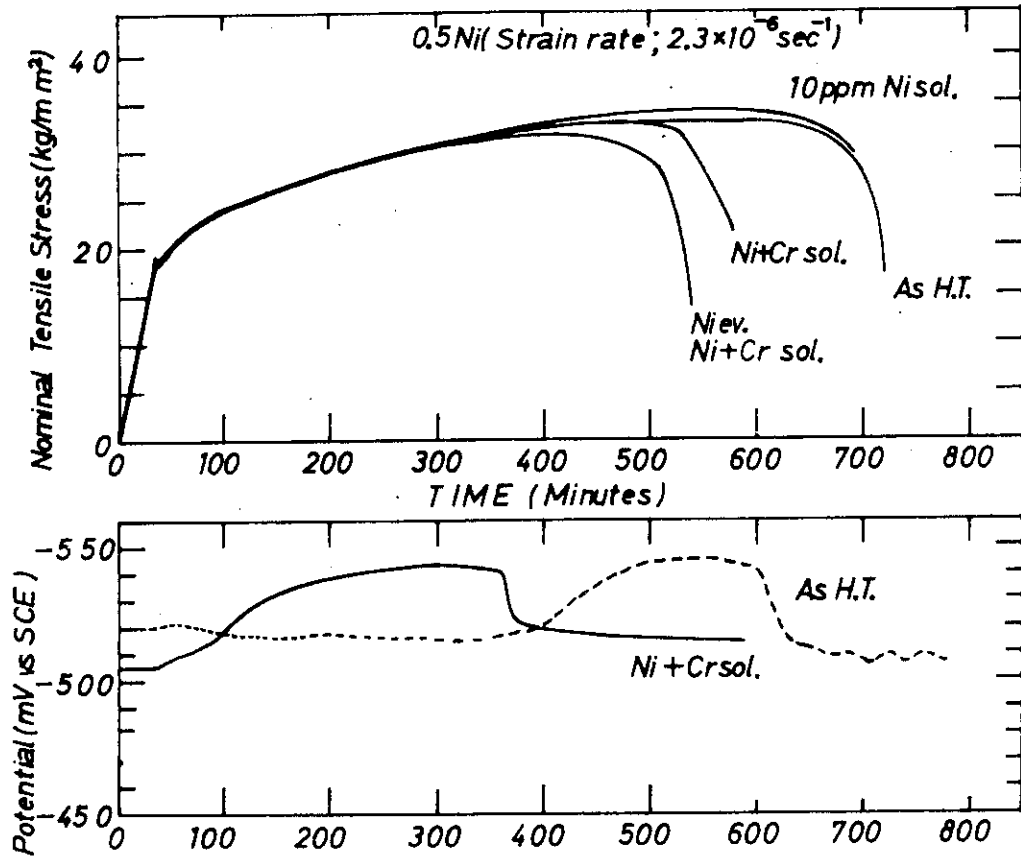


Fig. 11 Effect of cations dissolved in the solution on the stress corrosion cracking and on the change of corrosion potential during SSRT of 0.5Ni alloy immersed in the boiling 42%MgCl₂ solution.

[Ni + Cr sol.: 10ppm Cr⁶⁺ + 10ppm Ni²⁺

[Ni ev. : Evaporation coating of Ni with thickness of 10A

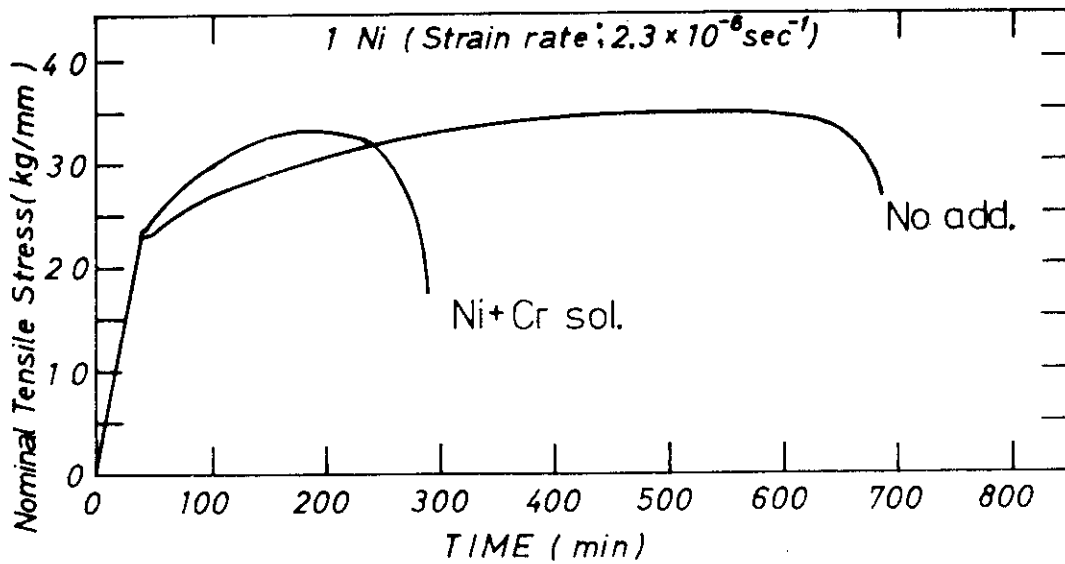


Fig. 12 Effect of dissolved cations on stress corrosion cracking of 1Ni alloy in boiling 42%MgCl₂ solution by SSRT.

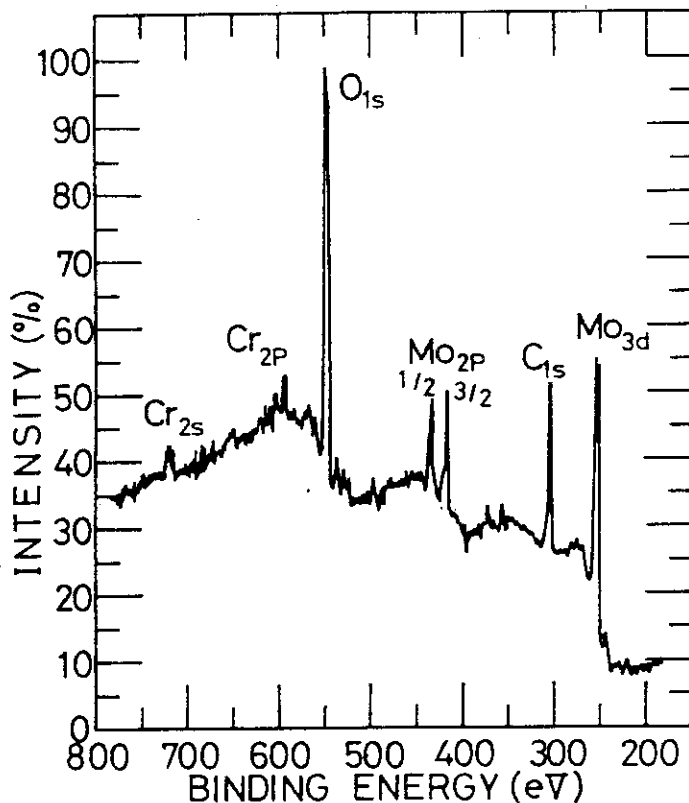


Fig. 13 Photoelectron spectrum of the surface film of 0.5Ni alloy exposed in boiling 42%MgCl₂ solution contained 10ppm Cr⁶⁺ and 10ppm Ni²⁺ ions for 10hr.

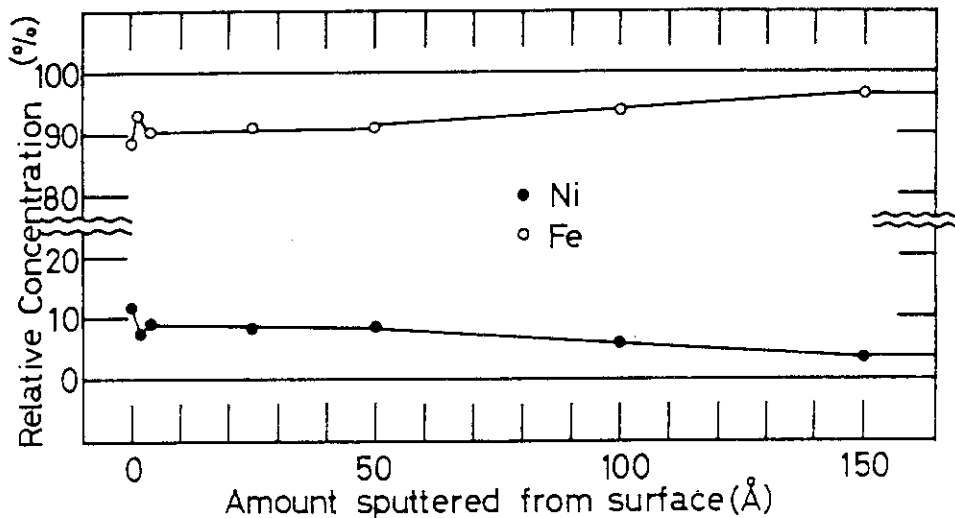


Fig. 14 Depth profile of Ni and Fe contents obtained by Auger analysis of the surface oxide films on Fe-0.5%Ni alloy after exposure to the boiling 42%MgCl₂ solution for 10hr.

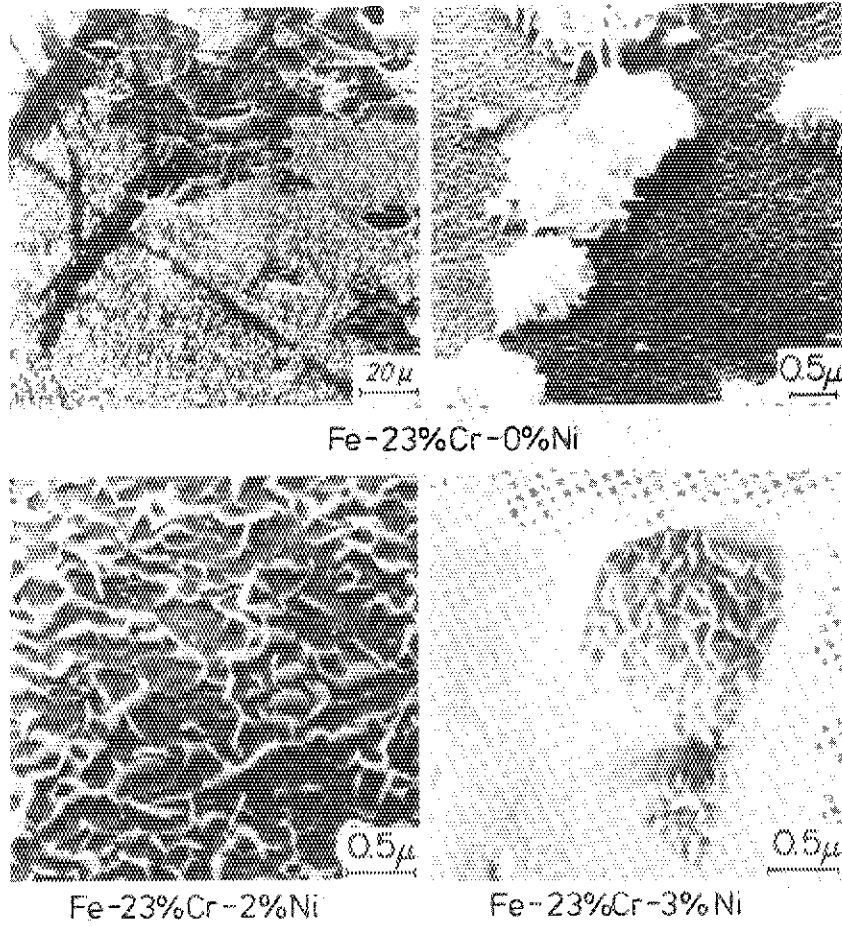


Photo. 1 Effect of nickel content on surface topography of 23%Cr stainless steels after exposure to the boiling 42% $MgCl_2$ solution for 10hr.

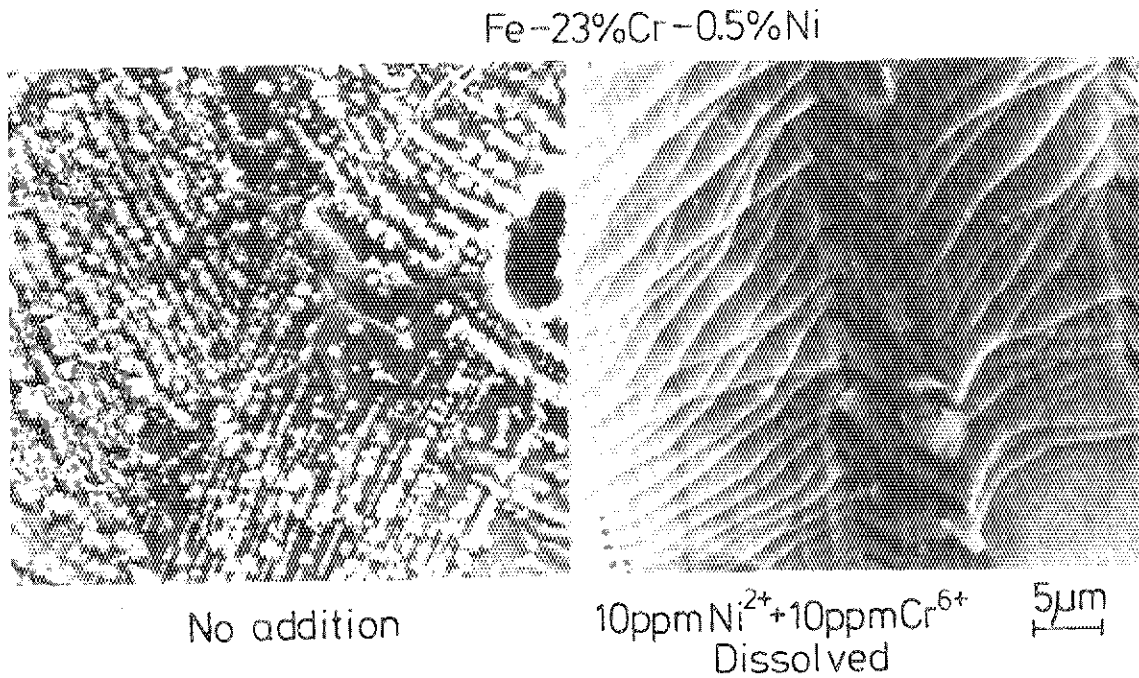


Photo. 2 Surface topography of 0.5Ni alloy ruptured by SSRT in boiling 42% $MgCl_2$ solution.

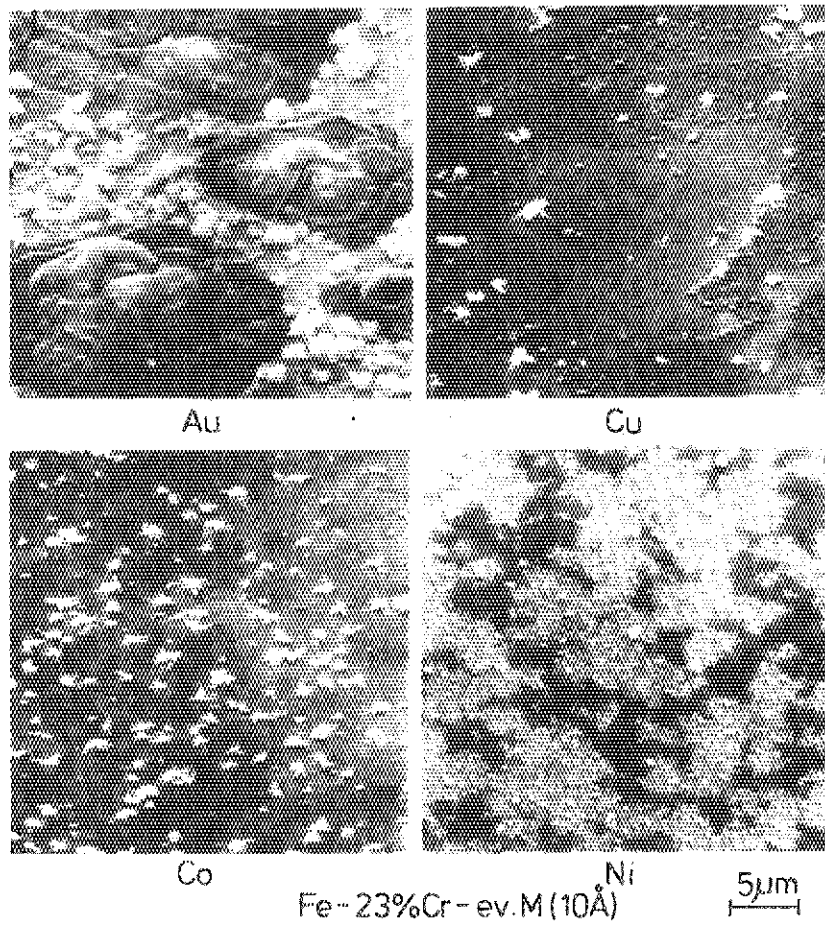


Photo. 3 Effect of evaporation coating of metallic thin films on the surface topography of Ni-free alloy after exposure to boiling 42% $MgCl_2$ solution for 10hr.