80°C の 25% MgCl₂ 溶液中の304に鋼おける 応力腐食割れ亀裂発生

安藤 修*, 辻川 茂男*, 久松 敬弘*

*東京大学工学部金属材料学科

Initiation of Stress Corrosion Cracks in Type 304 Stainless Steel in 25% MgCl₂ Solution at 80°C

Osamu Ando*, Shigeo Tsujikawa* and Yoshihiro Hisamatsu*

*Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo

Initiation of stress cracking of a solutionized Type 304 stainless steel was studied in 25% MgCl₂ solution at 80°C. At first, critical pitting potential (V_c), dissolution rates of pit-bottoms (I_h) at different potentials and repassivation potential for growing pits (E_R) were determined without applied stress. Under a static stress of 20 kg/mm², stress corrosion cracks issued only from corrosion pits which continued to grow at potentials between V_c and E_R . In this potential range it has been found that crack growth rate, $\dot{l}$, is larger than I_h , which had been found to be a requirement for crack initiation of this steel in 1 N H₂SO₄ containing 0.5 M NaCl at 25°C under pulsating load condition.

1. はじめに

304 鋼の塩化物応力腐食割れにおける亀裂成長速度はきわめて速いので、材料寿命は事実上亀裂発生までの期間により決定される。また使用環境として最も多い中性塩化物水溶液中においては亀裂は食孔から発生する。したがって材料の寿命評価を完成するためには亀裂発生をひき起こす食孔のもつべき条件が究明される必要がある。われわれはこのことを 1 N H₂SO₄+0.5 M NaCl (25°C) 水溶液中の 304 鋼について、亀裂発生を実験的に起こしやすい繰返し荷重条件下に調べてきた^{1,2,3)}。本報では同様の検討を、静荷重下で食孔からの亀裂発生が明瞭に観察される 304 鋼-80°C, 25% MgCl₂ 溶液の組合せ⁴⁾において行った。

2. 実験方法

2.1 試料

市販 304 鋼の 8 mmφ 丸棒に 1050°C×30 min, WQ の溶体化処理を施したものを用いた。0.2% 耐力 21.5, 引張り強さ 57.1 kg/mm² である。化学成分 (wt%) は 0.060 C, 0.024 P, 0.50 Si, 0.010 S, 9.98 Ni, 18.55 Cr, 1.60 Mn, 0.06 Mo, 0.07 Cu, Bal. Fe, である。バフ研磨

まで仕上げた後、約 20 mm 長さを自由接液部として 80°C の 25% MgCl₂ 溶液中に鉛直に保持した。

2.2 無負荷条件下の孔食試験

室温の SCE 照合 -800 mV×5 min について -400 mV×1 h の前処理後、種々の電位に設定して 20 h 以内に試片の自由接液部に成長性食孔の発生が起こる下限の電位として定常孔食電位 V_c を求めた。また -800 mV×5 min の前処理後直ちに V_c より貴な -340 mV にきりかえ、以降は図 1 の a~e に示す定電位制御を行って所

Fig. 1. Procedure for potential control to introduce corrosion pits which continue growing at predetermined lower potentials.

* 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1 (7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan)

定の電位で成長継続する食孔をえた。適当な時間毎に空气中へとり出した試片上に観察された最大の食孔深さをダイヤルゲージ付光顕で測定して食孔深さの成長曲線を作成した。同様の手法により食孔の再不働化電位 E_R も求めた。

2.3 割れ試験

図1に示す操作により無負荷条件下に成長性食孔を導入した試片に、目的電位に到達して以降単軸引張りの定荷重を負荷した。発生した亀裂の深さは試片の空气中疲労破断後の破面上で走査電顕下に測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 無負荷条件下の孔食挙動

定常孔食電位 $V_0 \approx -365$ mV であった。 V_0 より貴な電位における食孔の成長曲線を図2に示す。食孔の成長継続は V_0 より卑な -370 mV (図5中○印), -380 mV (図6中○印) でも可能である。しかし, -390 mV においては図3に示すように食孔の成長継続は著しく困難になる。すなわち深さ $200 \mu\text{m}$ 以下の食孔について再不働化電位 $E_R \approx -385$ mV とした。種々の電位での成長曲線の直線部分の勾配より各電位 E における食孔底溶解速度 I_h を求め図4中へ○印で記入した。図示の直線は

$$E(V, \text{SCE}) = 0.040 \log I_h (\text{A}/\text{cm}^2) - 0.280$$

である。各成長曲線の直線部分では食孔はほぼ半球形を保つので食孔内壁は I_h に等しい速度で一様に溶解しているであろう。図4の直線の勾配 $\alpha = 40$ mV/decade は $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M NaCl}$ 溶液中における $\alpha = 300$ mV/decade に比し約1桁小さい。本溶液環境での割れ電位域の広さは後述のように約 20 mV, $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M}$

Fig. 2. Growth behavior of pits at potentials more noble than V_0 .

Fig. 3. Subsequent growth behavior at -390 mV of pits which had grown at more noble potentials to 60, 100, and $200 \mu\text{m}$ in depth. These pits are practically stifled at this potential.

Fig. 4. Comparison of dissolution rate at pit-bottom, I_h , with crack growth rate, i , against electrode potential.

NaCl 溶液中のそれは約 0.2 V^{20} であった。すなわち上述の α の大きさはそれぞれの液環境における割れ電位域の広さに対応している。

3.2 亀裂発生

予め無負荷条件下に成長性食孔を導入した試片に 0.2% 耐力より小さい $\sigma = 20 \text{ kg}/\text{mm}^2$ の応力を負荷した。亀裂発生は -370 , -380 mV において起こった。 -370 , -380 mV における食孔と亀裂との最大深さの成長曲線をそれぞれ図5, 図6に示す。食孔深さの成長は負荷応力の有無によっては有意差を示さない。成長性亀裂(マクロ亀裂)は, -370 mV においては約17時間以降深さ $206 \mu\text{m}$ 以上の成長性食孔底に, -380 mV においては約48時間以降深さ $180 \mu\text{m}$ 以上の成長性食孔底に生成した。いずれの電位においても生成した亀裂は

Fig. 5. Growth behavior of corrosion pits and cracks at -370 mV.

Fig. 6. Growth behavior of corrosion pits and cracks at -380 mV.

必ず食孔に伴って観察された。これらの事実は成長性亀裂が成長性食孔からのみ発生することを示している。

-370 mV における食孔内壁には顕著な $\{100\}$ faceting 溶解が観察された。さらに食孔内壁に生成した方位ピットの稜におけるマイクロ亀裂の生成が観察された (図 7)。これは繰返し荷重下において観察された^{2,3)}と同じ事実である。次に $\sigma=20$ kg/mm² における亀裂成長速度 $\dot{l}$ は図 5 と図 6 の亀裂成長曲線の勾配より -370 mV では 8.8 $\mu\text{m}/\text{h}$ 、 -380 mV では 6.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ であった。これらの値を図 4 中へ×印で書き込み食孔底溶解速度 I_h と比較した。食孔から成長性亀裂が発生する電位域では $I_h < \dot{l}$ である。このことは、「亀裂の成長速度が食孔底溶解速度より大きい条件下にのみ、マイクロ亀裂のマクロ亀裂

Fig. 7. Cracks issued from etch-pits developed in the bottom surface of a growing corrosion pit under a stress of 20 kg/mm² at -370 mV.

への発展、すなわち成長性亀裂の発生が起こる」という繰返し荷重下 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5$ M NaCl 溶液中でえられた解釈が本静荷重条件下においても適用できることを示している。

4. ま と め

80°C の 25% MgCl_2 溶液中の 304 鋼について静荷重条件下の亀裂発生と孔食との関係を調べ、次の結論をえた。(1) 亀裂は成長性食孔から発生する。(2) 応力下に亀裂発生の起こる電位領域は無負荷条件下の定常孔食電位と食孔再不働電位との間にある。(3) 食孔内壁に生成する方位ピットの稜に割れが入ること、および割れ電位域では (食孔底溶解速度) $<$ (亀裂成長速度) という関係が成立することの二点において繰返し荷重下でえたと同じ事実をえた。これは、静・動荷重下を問わない共通の腐食割れ亀裂発生機構が存在することを示している。

(Received July 19, 1978)

文 献

- 1) 辻川茂男, 久松敬弘: 金属学会誌, **41**, 823 (1977).
- 2) 辻川茂男, 久松敬弘: 金属学会誌, **41**, 829 (1977).
- 3) 辻川茂男, 久松敬弘: 金属学会誌, **42**, 863 (1978).
- 4) 小若正倫, 工藤起夫: 鉄と鋼, **62**, 390 (1976).

定の電位で成長継続する食孔をえた。適当な時間毎に空气中へとり出した試片上に観察された最大の食孔深さをダイヤルゲージ付光顕で測定して食孔深さの成長曲線を作成した。同様の手法により食孔の再不働化電位 E_R も求めた。

2.3 割れ試験

図1に示す操作により無負荷条件下に成長性食孔を導入した試片に、目的電位に到達して以降単軸引張りの定荷重を負荷した。発生した亀裂の深さは試片の空气中疲労破断後の破面上で走査電顕下に測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 無負荷条件下の孔食挙動

定常孔食電位 $V_0 \approx -365$ mV であった。 V_0 より貴な電位における食孔の成長曲線を図2に示す。食孔の成長継続は V_0 より卑な -370 mV (図5中○印), -380 mV (図6中○印) でも可能である。しかし, -390 mV においては図3に示すように食孔の成長継続は著しく困難になる。すなわち深さ $200 \mu\text{m}$ 以下の食孔について再不働化電位 $E_R \approx -385$ mV とした。種々の電位での成長曲線の直線部分の勾配より各電位 E における食孔底溶解速度 I_h を求め図4中へ○印で記入した。図示の直線は

$$E(V, \text{SCE}) = 0.040 \log I_h (\text{A}/\text{cm}^2) - 0.280$$

である。各成長曲線の直線部分では食孔はほぼ半球形を保つので食孔内壁は I_h に等しい速度で一様に溶解しているであろう。図4の直線の勾配 $\alpha = 40$ mV/decade は $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M NaCl}$ 溶液中における $\alpha = 300$ mV/decade に比し約1桁小さい。本溶液環境での割れ電位域の広さは後述のように約 20 mV, $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M}$

Fig. 2. Growth behavior of pits at potentials more noble than V_0 .

Fig. 3. Subsequent growth behavior at -390 mV of pits which had grown at more noble potentials to 60, 100, and $200 \mu\text{m}$ in depth. These pits are practically stifled at this potential.

Fig. 4. Comparison of dissolution rate at pit-bottom, I_h , with crack growth rate, i , against electrode potential.

NaCl 溶液中のそれは約 0.2 V^{20} であった。すなわち上述の α の大きさはそれぞれの液環境における割れ電位域の広さに対応している。

3.2 亀裂発生

予め無負荷条件下に成長性食孔を導入した試片に 0.2% 耐力より小さい $\sigma = 20 \text{ kg/mm}^2$ の応力を負荷した。亀裂発生は -370 , -380 mV において起こった。 -370 , -380 mV における食孔と亀裂との最大深さの成長曲線をそれぞれ図5, 図6に示す。食孔深さの成長は負荷応力の有無によっては有意差を示さない。成長性亀裂(マクロ亀裂)は, -370 mV においては約17時間以降深さ $206 \mu\text{m}$ 以上の成長性食孔底に, -380 mV においては約48時間以降深さ $180 \mu\text{m}$ 以上の成長性食孔底に生成した。いずれの電位においても生成した亀裂は

Fig. 5. Growth behavior of corrosion pits and cracks at -370 mV.

Fig. 6. Growth behavior of corrosion pits and cracks at -380 mV.

必ず食孔に伴って観察された。これらの事実は成長性亀裂が成長性食孔からのみ発生することを示している。

-370 mV における食孔内壁には顕著な $\{100\}$ faceting 溶解が観察された。さらに食孔内壁に生成した方位ピットの稜におけるマイクロ亀裂の生成が観察された (図 7)。これは繰返し荷重下において観察された^{2,3)}と同じ事実である。次に $\sigma=20$ kg/mm² における亀裂成長速度 $\dot{l}$ は図 5 と図 6 の亀裂成長曲線の勾配より -370 mV では 8.8 $\mu\text{m}/\text{h}$ 、 -380 mV では 6.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ であった。これらの値を図 4 中へ×印で書き込み食孔底溶解速度 I_h と比較した。食孔から成長性亀裂が発生する電位域では $I_h < \dot{l}$ である。このことは、「亀裂の成長速度が食孔底溶解速度より大きい条件下にのみ、マイクロ亀裂のマクロ亀裂

Fig. 7. Cracks issued from etch-pits developed in the bottom surface of a growing corrosion pit under a stress of 20 kg/mm² at -370 mV.

への発展、すなわち成長性亀裂の発生が起こる」という繰返し荷重下 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5$ M NaCl 溶液中でえられた解釈が本静荷重条件下においても適用できることを示している。

4. ま と め

80°C の 25% MgCl_2 溶液中の 304 鋼について静荷重条件下の亀裂発生と孔食との関係を調べ、次の結論をえた。(1) 亀裂は成長性食孔から発生する。(2) 応力下に亀裂発生の起こる電位領域は無負荷条件下の定常孔食電位と食孔再不働電位との間にある。(3) 食孔内壁に生成する方位ピットの稜に割れが入ること、および割れ電位域では (食孔底溶解速度) $<$ (亀裂成長速度) という関係が成立することの二点において繰返し荷重下でえたと同じ事実をえた。これは、静・動荷重下を問わない共通の腐食割れ亀裂発生機構が存在することを示している。

(Received July 19, 1978)

文 献

- 1) 辻川茂男, 久松敬弘: 金属学会誌, **41**, 823 (1977).
- 2) 辻川茂男, 久松敬弘: 金属学会誌, **41**, 829 (1977).
- 3) 辻川茂男, 久松敬弘: 金属学会誌, **42**, 863 (1978).
- 4) 小若正倫, 工藤起夫: 鉄と鋼, **62**, 390 (1976).