304 ステンレス鋼応力腐食割れ破断寿命の 確率分布に及ぼす表面条件の影響*

柴 田 俊 夫**, 麻 田 篤 志**, 中 田 淳 二**

**大阪大学工学部冶金工学科

Effect of Surface Conditions on the Probability Distribution of Stress Corrosion Cracking Failure Times of Type 304 Stainless Steel*

Toshio Shibata**, Atsushi Asada** and Jyunji Nakata**

**Department of Metallurgical Engineering,
Faculty of Engineering, Osaka University

The effect of a difference in surface conditions of emery polish and vacuum anneal on the probability distribution of stress corrosion cracking failure times of Type 304 stainless steel in boiling MgCl_2 solution has been studied. The probability distribution for crack initiation times T_i , crack propagation times T_p and also total failure times T_f is found to obey a three parameter Weibull distribution. The shape parameter estimated by the previously reported method is approximately 1.5 for T_f and T_i and 2 for T_p . It is demonstrated that peak potential, at which crack initiation occurs, determines mean failure time of μ_f , μ_i and μ_p . Surface polish causes peak potential to less noble along with the μ vs. peak potential curves and accelerates crack initiation and hence shortens total failure time.

1. 緒 言

ステンレス鋼/沸騰 MgCl_2 系の応力腐食割れ破断寿命の確率分布がワイブル分布に従うことはすでに報告した¹⁾⁻³⁾。破断寿命の確率分布を2パラメータの複合ワイブル分布に従うとして解析した場合^{1),2)}、分布の形状パラメータは、温度、応力に依存し、割れ機構に対応した特徴的な変化を示すことが明らかにされた。しかしながらその後破断寿命 T_f を割れ発生時間 T_i と伝播時間 T_p とに分離して、それぞれの寿命分布を検討した結果、寿命分布の全体の特徴をより明確に把握するためには、一つの3パラメータワイブル分布に従うとして解析するのが妥当であると結論された³⁾。

従来この系の応力腐食割れ寿命は表面調整法によって大きく影響⁴⁾を受けることが知られている。そこで本研究においては SUS 304 ステンレス鋼/沸騰 MgCl_2 系に

ついて、主として研磨表面についての実験を行い、 T_f , T_i , T_p の寿命確率分布を3パラメータワイブル分布として解析し、真空焼鈍表面との比較を行った。また既報^{1),3)}の真空焼鈍表面についての実験結果との比較を行い、表面研磨と材料組成の影響について検討を加えた。

2. 実 験

用いた SUS 304 ステンレス鋼試料の組成を Table 1 中に No. 2 として示した。No. 1 は既報³⁾の実験で用いた試料の組成である。本実験で用いた No. 2 の試料は Mn 及び Ni 量が、No. 1 に比して少ないのが特徴である。既報¹⁾⁻³⁾の実験と同様に、 $0.35 \text{ mm}\phi \times 150 \text{ mm}$ の線状試片を約 300 本作製し、これを $1,323 \text{ K} \times 900 \text{ s}$

Table 1 Chemical composition of Type 304 stainless steels.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
No. 1	.047	.72	1.28	.032	.003	9.23	18.51
No. 2	.073	.51	.80	.034	.002	8.47	18.29

* 腐食防食協会 '84 春期学術講演大会で発表 (於東京・機械振興会館)

** 〒565 吹田市山田丘 2-1 (2-1, Yamadaoka, Suita, 565 Japan)

の真空焼鈍をした。中央部約 10 mm を残し、他をシリコンシーラントを用いて被覆し応力腐食割れ実験に供した。

応力腐食割れ試験には前報³⁾と同一の内熱型セルを取付けた単軸荷重型装置を 10 台用いた。試料の腐食電位を自作の Ag/AgCl 参照電極を用いて測定した。塩橋の試験液側にはガラスウールを充填したテフロンチューブ (内径 6 mm) を用い、室温に置かれた参照電極側とは KCl 飽和寒天を充填したガラス管で連結した。電位の測定には 12CH のデジタルマルチメータ (AD-5312, MULTI LOGGING METER, エー, アンド, デー (株) 製) を用いた。電位の値は室温の飽和 KCl Ag/AgCl 極に参照した値をそのまま表示した。応力腐食割れ装置に線状試験片を取付けた後、その表面を 6/0 エメリー紙にて軽く研磨し、溶液を導入し直ちに荷重を付加した。溶液は特級 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ と蒸留水とから、35%, 40%, 45% 濃度に調整して用いた。応力腐食割れ試験は上記の溶液の沸点である 399 K, 411 K, 427 K の 3 温度にて、100 MPa, 200 MPa, 300 MPa の 3 応力レベルについて行った。この 9 条件のそれぞれについて 24 回同一条件の実験を行った。なお比較のために表面研磨を行わない真空焼鈍のままの表面の試験片について、411 K, 200 MPa の条件での実験も行った。

3. 実験結果

3.1 腐食電位の時間的变化

Fig. 1 に 411 K, 200 MPa における腐食電位の時間的变化に対する表面調整の影響を示した。すなわち真空焼鈍したままの表面と、これを実験直前に 6/0 エメリー紙にて研磨した表面とについての浸漬直後から破断に至るまでの腐食電位の時間的变化が示されている。

Fig. 1 Effect of the surface condition, i.e., as-vacuum anneal and emery polish, on the corrosion potential vs. time curves of Type 304 stainless steel in boiling $MgCl_2$ solution of 411 K at 200 MPa. For both cases, crack initiation occurs at the peak potential.

真空焼鈍面の試片では、前報³⁾の結果と同様に、浸漬後しばらく卑の電位を示した後貴方向への立ち上がりを示し、ピーク値を経て急激な電位降下の後破断に至る。

これに対して研磨面の試片は早い時期に貴方向への電位上昇を示すが、ピーク電位は焼鈍面試片よりも低く、ピーク電位を示した後しばらく停滞した後に破断に至る。この場合、試片によっては複数のピーク値を示した後電位降下し、焼鈍面試片よりも早く破断する傾向にある。以後とくに述べない限り、この研磨面試片についての結果である。すなわち Fig. 2~Fig. 4 は研磨面試

Fig. 2 Effect of applied stress on the corrosion potential vs. time curves in boiling $MgCl_2$ solution of 399 K.

Fig. 3 Effect of applied stress on the corrosion potential vs. time curves in boiling $MgCl_2$ solution of 411 K.

Fig. 4 Effect of applied stress on the corrosion potential vs. time curves in boiling $MgCl_2$ solution of 427 K.

片についての腐食電位の時間的变化に及ぼす応力の影響である。これらの図を比較すれば明らかに、ピーク電位は高温ほど明確である。

3.2 ピーク電位の応力、温度依存性

各条件の24回の繰返し実験で得られた24個のピーク電位値の分布は正規分布に従うことが明らかとなった。そこで分布の中央値を代表値として、これをピーク電位として、Fig. 5 にその応力並びに温度依存性を実線と○, △, □で示した。図にみられるように、ピーク電位は温度一定の場合、応力の低い程貴の値を示す。応力一定としてみた場合、100 MPa, 200 MPa では温度とともに貴の値となるが、300 MPa では411 K に極大値が認められる。また Fig. 5 中には411 K, 200 MPa における真空焼鈍面試験片についての結果が▲印で記入されている。これらの結果を比較すると、研磨面試験片でのピーク電位は真空焼鈍面試験片の示すピーク電位よりも卑の値を示すことがわかる。なお、同じく真空焼鈍面試験片についての前報の結果も点線と●, ▲, ■で記入してある。本報の鋼と成分は若干異なるが、真空焼鈍表面のためピーク電位は貴の値となっている。

Fig. 5 Change in peak potential with applied stress and temperature for the emery polished and vacuum annealed surface.

3.3 T_f , T_i , T_p のワイブルプロット

表面観察の結果、ピーク電位において割れの発生が認められたので、小若ら⁵⁾あるいは前報³⁾と同様ピーク電位に至るまでの時間を割れ発生時間 T_i とし、全破断寿命 T_f より T_i を差し引いた時間を割れ伝播時間 T_p とした。すなわち

$$T_f = T_i + T_p \quad (1)$$

とし、 T_f , T_i , T_p を分離決定した。各条件について得

Fig. 6 An example of the probability distribution of failure times of T_f , crack initiation times T_i and crack propagation times T_p plotted in the Weibull probability paper.

られた24個の T_f , T_i , T_p の寿命値に基づいて累積確率分布を求め、それらをそのままワイブル確率紙にプロットした一例を Fig. 6 に示した。 T_p の分布のように直線となる場合もあるが、ほとんどの寿命分布は Fig. 7 中の T_i , T_f の分布のように上に凸の曲線となった。

4. 考 察

4.1 3 パラメータワイブル分布

3.3 節に述べたように T_f , T_i , T_p の累積分布をそのままワイブル確率紙にプロットすると、ほとんどの場合上に凸の曲線となった。そこで前報³⁾と同様にこれらを位置パラメータ $\hat{r}$ を導入した、3 パラメータワイブル分布に従うものとして解析することとした。

すなわち3パラメータワイブル分布関数 $F(t)$ は

$$F(t) = 1 - \exp \left[-\left\{ \frac{(t - \hat{r})}{\hat{t}_0} \right\}^m \right] \quad (2)$$

によって表わされる。ここで $\hat{r}$ は位置パラメータ、 m は形状パラメータ、 $\hat{t}_0$ は尺度パラメータである。また

$$X = \ln(t - \hat{r}), \quad Y = \ln \ln \{1 / (1 - F(t))\} \quad (3)$$

$$c = m \ln \hat{t}_0, \quad F(t_i) = i / (n + 1)$$

とおくと、(2) 式は

$$Y = mX - c \quad (4)$$

なる X に関する一次式となる。

各パラメータの推定値 $\hat{r}$, $\hat{m}$, $\hat{t}_0$ は前報³⁾と同様に相関係数法⁶⁾と Gumbel の式⁷⁾を用いて求めた。得られた推定値から寿命平均値の推定値 $\hat{\mu}$ を、次式

$$E(t) = \hat{\mu} = \hat{r} + \hat{t}_0 \Gamma(1 + 1/\hat{m}) \quad (5)$$

を用いて得た。

Fig. 7 に 300 MPa, 411 K の T_f の分布について、相関係数法を用いて推定した $\hat{r}$ の値、並びに他のパラメータ推定値を (2) 式に代入して直線化したプロットと測定値そのままをプロットした分布とを比較して示した。図にみられるように、上に凸の元の分布は $\hat{r} = 3.1 \times 10^3$ s の位置パラメータの導入によって良い直線となる。他の分布についても 0.949~0.996 の高い相関係数で、3 パラメータワイブル分布に従う直線 (4) となることが明ら

Fig. 7 Fitting the curved experimental data (○) to a straight line (△) of the three parameter Weibull distribution by using the location parameter of 3,100 s.

かとなった。

4.2 分布パラメータの温度、応力依存性

得られた分布パラメータ $\hat{\gamma}$, $\hat{m}$, $\hat{\mu}$ の一定応力における温度依存性を Fig. 8~Fig. 10 に、一定温度における応力依存性を Fig. 11~Fig. 13 に示した。簡略化のために、推定値であることを示すへ記号を省略し、また各パラメータに f , i , p の下ツキ添字を加え、それぞれ T_f , T_i 並びに T_p の分布の推定値であることを示した。また図中 γ について () で示した点は $\gamma=0$ を意味している。

Fig. 8 Dependence of the estimated parameter of m , γ and μ on temperature at 100 MPa.

Fig. 8, Fig. 9 に明らかなように、応力一定における μ_f の温度依存性には極小値が存在する。これは μ_i が温度とともに増加するのに対して、 μ_p が温度とともに減少することによって生ずることは明らかであって、小若ら⁵⁾ や前報⁶⁾ の結果とも一致している。しかしながら Fig. 10 の 300 MPa においては μ_f に極小値が認められないが、これは後に示すように Fig. 5 でみられたピーク電位の温度依存性が 300 MPa では単調増大せず、411 K で極大値を示したことに関係している。

Fig. 11 や Fig. 13 では応力の増大とともに μ_f は減少しているが、Fig. 12 では 300 MPa の値が大きくなっており、他の温度と異なった傾向を示している。これも 300 MPa のピーク電位が 411 K で極大値を示すことによって生じたものである。

γ は累積確率がゼロである期間を意味するので、これを潜伏期間と考えることができる。図から明らかなようにいずれの条件においても γ_f は存在するが、 γ_i は 399 K ではゼロであり、逆に 427 K では γ_p がゼロかまたは非常に小さい。また γ の温度・応力依存性の示す傾向と μ の示す傾向とがほぼ一致していることから、ほとんどの場合平均寿命は潜伏期間の挙動によって支配されるとしてよい。

m の値は Fig. 8~13 に示したように、温度・応力依

Fig. 9 Dependence of the estimated parameter of m , γ and μ on temperature at 200 MPa.

Fig. 10 Dependence of the estimated parameter of m , γ and μ on temperature at 300 MPa.

Fig. 11 Dependence of the estimated parameter of m , γ and μ on applied stress at 399 K.

Fig. 12 Dependence of the estimated parameter of m , γ and μ on applied stress at 411 K.

Fig. 13 Dependence of the estimated parameter of m , γ and μ on applied stress at 427 K.

Fig. 14 Normal probability plots of the shape parameter for T_f , T_i and T_p .

存性に明確な傾向が認められない。そこで m_f , m_i , m_p のそれぞれについて、応力、温度に関係なく累積分布を求め正規確率紙にプロットした結果、Fig. 14 のように分布はほぼ正規分布に従っており、 m_f , m_i は約 1.5 を平均値とし、 m_p は 2 近くの平均値を示すことが明らか

Fig. 15 Relation between the mean failure time and peak potential at the constant applied stress. Minimum value in the μ_f vs. peak potential curve is caused by the decrease in μ_p and the increase in μ_i with the increase of peak potential. Note that peak potential for the vacuum annealed surface is located on the same curve as for the emery polished surface.

となった。 m_f , m_i の平均値は前報³⁾の値とほぼ等しいが、 m_p の値は若干大である。すなわち T_f , T_i は偶発故障型分布に近く、 T_p は摩耗故障型分布に近い。

4.3 μ のピーク電位依存性

Fig. 15 に μ のピーク電位依存性を示した。図から明らかなように、いずれの応力においても、 μ_f はピーク電位に関して極小値を示している。これはピーク電位の上昇とともに増大する μ_i と、逆に減少する μ_p とによって生じていることは明らかである。なお Fig. 5 で示したように 100 MPa, 200 MPa のピーク電位は温度とともに単調に増大するので、Fig. 15 中の電位軸は温度に比例し、Fig. 16 中の μ -電位曲線はほぼ Fig. 8, Fig. 9 中の μ -温度曲線に一致している。しかしながら 300 MPa については、Fig. 5 中のピーク電位が 411 K で極大を示すため、Fig. 12 と Fig. 15 の曲線とは異なるが、Fig. 15 のように μ を温度ではなく、ピーク電位の関数としてみると、応力に関係なく極小値が存在し、これが μ_i と μ_p のピーク電位依存性の異なることによって生ずることが明確に示される。

また真空焼鈍面試片についての結果も、同一の μ 対ピーク電位曲線上にあることが Fig. 15 中に示されてい

Fig. 16 Comparison of the present work using the lower nickel steel (Ni: 8.47 mass%) to the previous work using the higher nickel steel (Ni: 9.23 mass%). Lower nickel content mainly contributes to shift μ_p to shorter time at a constant potential, but gives almost no effect on μ_i .

る。すなわち研磨面試片と真空焼鈍面試片の相違はそのピーク電位にあり、ピーク電位が決まると μ_i , μ_p が決定され、従って μ_f が決定される。本実験の場合真空焼鈍面試片の μ_f が長いのは、ピーク電位が貴となり、 μ_i が長くなるために生ずると結論することができる。

Fig. 16 に 200 MPa の結果を、前報³⁾の結果と比較して示した。 μ_i の電位依存性はほぼ等しく、 μ_p の電位依存性が若干貴に移行している。使用した鋼組成は Table 1 に示したように、Ni 以外はほぼ等しく、本報の鋼の Ni 量が前報³⁾の鋼より少ない。これがピーク電位を卑にし、かつ同一のピーク電位で比較した場合の μ_p を短くすることに寄与しているものと考えられる。この事実はひずみ電極法⁹⁾によって測定される新生面溶解電流が Ni 量の減少とともに増大することと一致する。すなわち割れ伝播がアノード活性経路 (APC) 機構に従うため、 μ_p はピーク電位が貴となるとともに減少し、かつ Ni 量の減少とともに減少するものと考えられる。 μ_i がピーク電位とともに増大するのは皮膜形成によって、割れ発生が抑制されることによると考えられるが、機構の詳細は更に検討する必要がある。

5. 結 論

(1) SUS 304 ステンレス鋼/沸騰 MgCl_2 系について、主として 6/0 エメリー紙研磨面について、100 MPa, 200 MPa, 300 MPa, 399 K, 411 K, 427 K を組合わせた 9 条件について、応力腐食割れ破断寿命 T_f , 発生時間 T_i , 伝播時間 T_p の確率分布を検討した。

(2) T_f , T_i , T_p の確率分布はいずれも 3 パラメータ

ワイブル分布に従うことが明らかにされた。

(3) 形状パラメータ m_f , m_i はほぼ 1.5 となり、 m_p は約 2 となった。

(4) 位置パラメータ γ の応力・温度依存性は平均寿命 μ のそれとほぼ等しく、平均寿命は潜伏期間の挙動によって決定されている。

(5) μ のピーク電位依存性、Ni 量依存性は割れ伝播過程が APC 機構に従っていることを示している。

(6) 真空焼鈍面のエメリー紙による研磨は、ピーク電位を卑にすることにより μ_i を短くし、 μ_f を短くする。

本研究は昭和 58 年度科学技術振興調整費による補助によって行われた。記して感謝申し上げる。

(Received August 17, 1984)

文 献

- 1) 柴田俊夫, 竹山太郎: 鉄と鋼, **66**, 693 (1980).
- 2) 柴田俊夫, 竹山太郎: 防食技術, **30**, 47 (1981).
- 3) 柴田俊夫, 古崎圭三, 中田淳二: 防食技術, **33**, 223 (1984).
- 4) R. W. Cochran & R. W. Staehle: *Corrosion*, **24**, 367 (1968).
- 5) 小若正倫, 工藤赳夫: 日本金属学会誌, **37**, 1320 (1973).
- 6) 酒井達雄, 田中道七: 材料, **29**, 17 (1980).
- 7) E. J. Gumbel, 河田竜夫, 岩井重久, 加瀬滋男訳: “極値統計学——極値理論とその工学的応用”, 生産技術新社, p. 37 (1978).
- 8) T. Shibata & T. Takeyama: *Boshoku Gijutsu*, **23**, 379 (1974).