0.82 kmol·m⁻³ 塩酸及び硫酸溶液中における SUS 304, SUS 316 オーステナイトステンレス鋼の応力腐食 割れ—一定荷重法における破断寿命予測 パラメーターの評価

西村 六郎*, 工藤 清勝*

* 中国工業技術試験所

Stress Corrosion Cracking of SUS 304 and SUS 316 Austenitic Stainless
Steels in 0.82 kmol·m⁻³ Hydrochloric and sulfuric Acid Solutions
—Assessment of a Parameter for Prediction of Time to Failure
under Constant Load Condition

Rokuro Nishimura* and Kiyokatsu Kudo*

*Government Industrial Research Institute, Chugoku

The stress corrosion cracking (SCC) of SUS 304 and SUS 316 austenitic stainless steels at 353 K in 0.82 kmol·m⁻³ hydrochloric and sulfuric acid solutions has been investigated as a function of stress by using constant load method. It is found that stress vs. time to failure curve is divided into three regions, stress, SCC and corrosion regions, respectively. In SCC region the logarithm of time to failure shows a linear function of the logarithm of steady state creep rate, which is obtained from corrosion creep curve, both under constant stress irrespective of solution and material and under fixed solution condition regardless of stress. This indicates that the steady state creep rate becomes a parameter for prediction of time to failure. Furthermore, the order of the steady state creep rate at which no fracture occurs within laboratory time scale is estimated to be less than 10⁻¹⁰ m/s. It is also found that the ratio of crack induction time to time to failure holds constant (0.57±0.02) independent of stress, solution and material in SCC region. On the basis of the results obtained, it is inferred that the steady state creep rate is subjected to net corrosion current at the crack tip depending upon the combination of three factors (stress, solution and material). Furthermore, a mechanism of SCC is discussed.

1. 緒 言

最近、孔食、応力腐食割れ等の局部腐食データを確率・統計的手法（確率過程論と極値統計論）で整理し、材料の寿命予測を行うアプローチがさかんになされている^{1),2)}。このアプローチは稼働中の装置材料の寿命予測をすることが可能であるということから、高く評価され注目をあびている。しかしながら、これは材料の寿命予測あるいは信頼性評価をすることであり、局部腐食の機構あるいは因果関係を明らかにすることができない。

また、応力腐食割れを解明するために、種々の試験法

(定荷重法、定歪法、低歪速度法等々)を用いて3因子のそれぞれの作用が検討され、多くの仮説が提出されているが、応力腐食割れを統一的に説明できる仮説は未だ存在しない^{3)~5)}。これは3因子のどれか1つを重視して仮説が立てられていることによると思われる。

以上のような状況において、本研究は応力腐食割れ試験法としては一般的な定荷重法を用いて、0.82 kmol·m⁻³ 塩酸及び硫酸溶液 (353 K) における SUS 304 及び SUS 316 の応力腐食割れ挙動を、応力の関数としてえられた伸び-時間曲線（腐食クリープ曲線）により検討したものである。えられた結果から、腐食クリープ曲線からえられる定常クリープ速度が破断時間を予測するパラ

* 〒737-01 広島県呉市広町 15,000 番地 (15,000, Hirocho, kure-shi, Hiroshima, 747-01 Japan)

メーターとして有望であることを明らかにするとともに、応力腐食割れ機構に新たな知見をえたので報告する。

2. 実験方法

用いた試料は市販の板状オーステナイトステンレス鋼 SUS 304 及び SUS 316 で、それらの化学組成を Table 1 に示す。打抜き試料（平行部：25.6 mm，平行部幅：5 mm，厚さ：1 mm）をアルゴン雰囲気中，1,373 K で 1 時間保持後，水焼き入れの固溶化熱処理を行った。熱処理試料をエメリー紙 800 番まで研摩し，アセトン中で超音波洗浄後，実験に供した。溶液は $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の塩酸及び硫酸溶液で，これらは特級試薬と蒸留水で調製された。実験温度は $353 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ で，実験は大気開放下でなされた。

定荷重試験には東伸工業（株）製 3 連式レバー型（レバー比，1:10，最大荷重，2,000 kg）を用い，試料とチャック部の電気絶縁には酸化皮膜を付けたジルコニウム管を用いた。破断に至る伸びはダイヤルゲージで測定され，その精度は $\pm 0.01 \text{ mm}$ である。

3. 結果

3.1 腐食クリープ曲線

代表的な高温クリープ曲線は応力負荷直後の瞬間歪を経て，クリープ速度が時間とともに減少していく第 1 次クリープ領域，クリープ速度が時間に関係なく一定になる第 2 次クリープ領域，そしてクリープ速度が時間とともに増加し，破断に至る第 3 次クリープ領域の各領域からなる⁹⁾。ここで，第 2 次クリープ領域でのクリープ速度は定常クリープ速度 ($\dot{\epsilon}_{ss}$) とよばれている。以上のことを模式的に示したのが Fig. 1 である。

本研究で用いた定荷重法において，Fig. 1 の高温クリープ曲線と類似の曲線をえることができる。Fig. 2 は一例として 353 K ， $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 塩酸溶液中，種々の一定応力下でえられた SUS 316 のクリープ曲線である。図から明かなように，えられたクリープ曲線は高温クリープ曲線と同じ形状になることがわかる。これらのクリープ曲線の高温クリープ曲線と異なって，材料内部の変形を生じない低い温度でえられ，さらに界面反応（腐食反応）が重要な役割をしていることから，本研究では高温クリープ曲線と区別するために，これらのクリープ

Fig. 1 Schematic representation of a high temperature creep curve.

Fig. 2 Corrosion creep curves of SUS 316 at various stresses in $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl solution at 353 K .

曲線を腐食クリープ曲線とよぶことにする。腐食クリープ曲線から，第 2 次クリープ領域の定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_{ss}$ ，第 2 次から第 3 次クリープ領域へ移行するときの時間（遷移時間） t_{ss} ，及び破断時間 t_f をそれぞれ求めることができる。

本研究のように，腐食クリープ曲線に注目して応力腐食割れ挙動を調べている論文はほとんどなく，ただ Petit と Desjardins⁷⁾ の論文があるのみである。しかしながら，彼らは定常クリープ速度と破断時間との関係を考慮していない。

3.2 応力と種々のパラメーターとの関係

室温，塩酸溶液中における SUS 304 の応力腐食割れは Bionchi⁸⁾，Torchio⁹⁾ 及び Galvele と共同研究者^{10), 11)} によって調べられている。これらの研究から，SUS 304

Table 1 Chemical composition of SUS 304 and SUS 316 (wt%).

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS 304	0,06	0,58	1,18	0,028	0,009	8,75	18,31	—
SUS 316	0,054	0,67	1,38	0,030	0,005	11,16	17,21	2,21

は室温、塩酸溶液において応力腐食割れを起こすことが明らかにされている。一方、室温、硫酸溶液では SUS 304 は応力腐食割れを起こさないとされている¹¹⁾。また、これらの研究は環境因子 (pH, Cl^- 濃度) 及び電気化学的因子を考慮しているが、応力因子は定歪法及び歪電極法を用いているために、考慮されていない。そこで、本研究では前節で示した種々のパラメーターを応力の関数として求めると同時に、環境因子を考慮するために 2 種類の溶液、塩酸と硫酸、を用いた。

(a) 応力と破断時間

Fig. 3 は 353 K, $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 塩酸溶液における SUS 304 及び SUS 316 の応力 (σ) と破断時間 (t_f) の

Fig. 3 Stress vs. time to failure curves of SUS 304 and SUS 316 in $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl solution at 353 K. Regions 1 to 3 correspond to stress, SCC and corrosion regions, respectively, which is elucidated at section 4.1 in this paper.

Fig. 4 Stress vs. time to failure curves of SUS 304 and SUS 316 in $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 solution at 353 K. Regions 1 to 3 correspond to stress, SCC and corrosion regions, respectively, which is elucidated at section 4.1 in this paper. The allows show that no failure occurs.

対数との関係である。図から、両試料の σ - t_f 曲線は応力により領域に区分されることがわかる: 領域 1...約 490 MPa 以上, 領域 2...約 100 MPa~490 MPa, 領域 3...100 MPa 以下。さらに、SUS 304 の t_f は全体的に SUS 316 のそれより約 1 桁短くなっている。Fig. 4 は 353 K, $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸溶液における SUS 304 及び SUS 316 の σ - t_f 曲線である。SUS 316 の σ - t_f 曲線は塩酸溶液のそれと対応する応力範囲で 3 領域に区分される。SUS 316 の σ - t_f 曲線は同様に 3 領域に区分されるが、領域 2 の応力範囲が非常に狭くなり、領域 3 の応力範囲が約 400 MPa 以下となっている。領域 3 では実験室時間スケール (約 10^7 秒以上) で試料は破断しないと思われる。また、両試料ともに、領域 1 の応力範囲は塩酸溶液の場合と同様に約 490 MPa 以上にある。

(b) 応力と定常クリープ速度

Fig. 5 は 353 K, $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 塩酸溶液でえられた SUS 304 及び SUS 316 の定常クリープ速度 ($\dot{\epsilon}_{ss}$) の対数を応力に対して示したものである。えられた σ - $\dot{\epsilon}_{ss}$ 曲線は 3 領域に区別され、それらの応力範囲は σ - t_f 曲線のものと同じである。領域 3 の $\dot{\epsilon}_{ss}$ は他の領域のものと比べて非常に小さくなることわかる。Fig. 6 は 353 K, $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸溶液でえられた SUS 304 及び SUS 316 の σ - $\dot{\epsilon}_{ss}$ 曲線である。えられた σ - $\dot{\epsilon}_{ss}$ 曲線は σ - t_f 曲線と同様に 3 領域に区分される。領域 3 における SUS 316 の $\dot{\epsilon}_{ss}$ は 10^{-10} m/s のオーダーにあり、非常に小さくなっている。

(c) 応力と遷移時間

応力と遷移時間 (t_{ss}) の対数との関係は応力と破断時間の対数との関係 (Fig. 3 と 4) と同様の結果になる。そこで、次に、応力と t_{ss}/t_f との関係で示したのが Fig.

Fig. 5 Stress vs. steady state creep rate curves of SUS 304 and SUS 316 in $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl solution at 353 K. Regions 1 to 3 correspond to stress, SCC and corrosion regions, respectively, which is elucidated at section 4.1 in this paper.

Fig. 6 Stress vs. steady state creep rate curves of SUS 304 and SUS 316 in $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution at 353 K. Regions 1 to 3 correspond to stress, SCC and corrosion regions, respectively, which is elucidated at section 4.1 in this paper.

7 である。 $\sigma-t_{ss}/t_f$ 曲線も同様に 3 領域に区別され、それらの応力範囲は $\sigma-t_f$ 曲線のものと一致している。領域 1 及び領域 3 の t_{ss}/t_f は 1 に近づく傾向にあるが、領域 2 のそれは応力材料及び溶液に関係なく 0.57 ± 0.02 の一定値になる。これは領域 2 の遷移時間が破断時間に対して常に一定割合になっていることを示している。

3.3 外観写真

Fig. 8(a) は 353 K, $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 塩酸溶液中、領域 2 (応力腐食割れ領域, 4.1 節参照) で破断したときの SUS 304 の代表的な外観写真である。試料表面には多数の割れがみられ、これらの割れの 1 つが進展して破断に至ると考えられる。また、割れの数に応力の増加とともに増加する傾向にある。SUS 316 においても同様の結果を与える。Fig. 8(b) は 353 K, $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸溶液中、

(a)

(b)

Fig. 8 Representative cross-section of SUS 304 fractured at SCC region (region 2) in $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCl}$ (a) and H_2SO_4 (b) solutions at 353 K. ($\times 18$).

中、領域 2 で破断したときの SUS 304 の代表的な外観写真である。この場合には、塩酸溶液中の外観写真と異なり、試料の側面 (試料厚さの面) に多数の孔食状の穴がみられ、この数は応力の増加とともに増加していく傾向にある。試料の破断はこれらの穴の 1 つが進展して起こると思われる。以上の外観写真から、両溶液中での応力腐食の割れ形態が大きく相違することがわかる。ま

Fig. 7 Stress vs. t_{ss}/t_f curves of SUS 304 and SUS 316 in $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{HCl}$ and H_2SO_4 solutions at 353 K, t_{ss} is the time until the secondary stage in corrosion creep curve and t_f time to failure. Regions 1 to 3 correspond to stress, SCC and corrosion regions, respectively, which is elucidated at section 4.1 in this paper.

た、両溶液中での割れが粒内割れであることが確かめられている。

4. 考 察

4.1 各領域の意味

前章の結果から、破断時間、定常クリープ速度及び t_{ss}/t_f が応力によって3領域に区分されることがわかった。そこで、以下に各領域の意味を考えてみよう。

領域1は材料及び溶液に関係なく約490 MPa以上の応力範囲にある。Fig. 3と4の $\sigma-t_f$ 曲線から、領域1の破断時間を零に外そうとしたときにえられる応力は両試料の353 Kにおける機械的引張強度にほぼ対応する。さらに、この領域での破面はせん断破壊を呈している。これらのことから、領域1は高応力による機械的破断領域あるいは応力領域とみなすことができる。すなわち、この領域では塑性変形による断面積の減少が顕著であるため、腐食による断面積の減少は2次的なものとなる。あるいは塑性変形による断面積の減少速度が腐食による断面積の減少速度より大きくなる領域といえる。また、この領域では遷移時間から破断に至る過程が短時間で起こると考えられ、その結果 t_{ss}/t_f は見掛け上1に近づくものと推測される。

領域3の応力範囲は材料及び溶液に依存している。すなわち、塩酸溶液における SUS 304 及び SUS 316 並びに硫酸溶液での SUS 304 では領域3は約100 MPa以下に、硫酸溶液における SUS 316 では約400 MPa以下になっている。これは次のように考えることができると思われる。塩酸溶液のような腐食性の激しい (aggressive) 環境では、SUS 304 及び SUS 316 の腐食速度は無応力下においてもかなり大きいため、腐食による断面積の減少速度が応力による断面積減少速度より大きくなると考えられる。この場合には、腐食は局部的ではなく全面的に起こる。腐食による断面積の減少が進行するにつれて、真の応力が増加していき、ある断面積に達すると急激に試料が破断に至るようになると考えられる。このことにより、領域3の t_{ss}/t_f は見掛け上1に近づくものと思われる。一方、硫酸溶液における SUS 304 及び SUS 316 の腐食速度は塩酸溶液と比べてかなり小さくなる。しかしながら、SUS 304 の腐食速度は硫酸溶液においても比較的大きいため、塩酸溶液の場合と同様に、腐食による断面積減少速度が応力のそれより大きくなると考えられる。SUS 316 の場合には腐食速度がかなり小さくなるために、腐食による断面積減少は無視できる程度になると推測され、高応力においても破断に至らないものと考えられる (4.3節参照)。従って、領域3は腐食による断面積の減少が顕著になる領域あるいは逆に無視できる領域のいずれかであり、腐食が支配している領域

Fig. 9 Apparent corrosion rate vs. time to failure curves of SUS 304 and SUS 316 in $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ HCl}$ solution at 353 K. The apparent corrosion rate is obtained from dividing weight loss between before and after experiment by time to failure. The dashed lines show the apparent corrosion rates of SUS 304 and SUS 316 under no stress condition.

(腐食領域) とみなすことができる。

最後に、領域2は腐食による断面積減少と応力による断面積減少とが相互に作用している領域、すなわち応力と腐食が協同作用する応力腐食割れ領域であると考えられる。この領域では、Fig. 8に示したように、腐食は局部で優先的に起こる。

以上のことを定性的に支持する結果を示したのがFig. 9で、この図は塩酸溶液における SUS 304 及び SUS 316 の見掛けの腐食速度を破断時間の対数で示したものである。ここで、見掛けの腐食速度は実験前後の試料重量差 (腐食損失量、 $-\Delta W$) を破断時間で割ったものである。また、図中の点線は同一条件・同一形状の試料を無応力下で浸漬してえられた腐食速度である。図から明らかなように、領域1では両試料の見掛けの腐食速度は破断時間の増加とともに指数的に減少し、領域2では直線的に減少し、そして領域3では無応力下での腐食速度と等しくなることがわかる。このことから、領域3では応力の影響が無視できることを意味し、上述の考えを支持すると思われる。また、領域1と2での見掛けの腐食速度が無応力下の腐食速度より大きくなるのは、応力によって生じた新生面からの腐食が寄与していることによる。これはひずみ電極の結果¹²⁾から明らかにされている。

4.2 破断寿命予測

前節で領域2が応力腐食割れ領域であることを明らかにしたので、この領域における破断時間と定常クリープ速度との関係を検討してみる。

Fig. 10 Relation between logarithms of steady state creep rate and time to failure under constant stress in $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl and H_2SO_4 solutions at 353 K.

種々の溶液と材料でえられた σ - t_f 曲線及び σ - $\dot{\epsilon}_{ss}$ 曲線から、一定応力下における t_f と $\dot{\epsilon}_{ss}$ の両対数を示したのが Fig. 10 である。図から明らかなように、一定応力下におけるこれらの両対数は非常によい直線関係を満足し、しかも応力に関係なくその傾きがほぼ -1 となる。すなわち、次式をえる。

$$\log \dot{\epsilon}_{ss} = -\log t_f + C \quad (\sigma: \text{一定}) \quad (1)$$

ここで、(1) 式の C は応力で決まる定数である。さらに、(1) 式の C と応力との関係は直線になり、次式をえる。

$$\sigma = 476C + 1555 \quad (100 \text{ MPa} < \sigma < 490 \text{ MPa}) \quad (2)$$

すなわち、(1) と (2) 式は応力が既知なら、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ より t_f を予測することができることを意味し、しかも材料*及び溶液に関係なく成立する。

さらに、Fig. 10 の細点線は硫酸あるいは塩酸溶液中で応力を変えたときにえられる SUS 304 及び SUS 316 の t_f と $\dot{\epsilon}_{ss}$ との関係を示している。この場合も両者は直線関係を満足し、その傾きは材料及び溶液に関係なくほぼ -2 となる。すなわち、

$$\log \dot{\epsilon}_{ss} = -2 \log t_f + C' \quad (\sigma: \text{変数}) \quad (3)$$

ここで、 C' は溶液と材料で決まる定数である。(2) 式は材料及び溶液が既知なら、応力が未知数であっても $\dot{\epsilon}_{ss}$ より t_f を予測することができることを意味している。

以上のことから、(1) 式～(3) 式を用いれば、3 因子(材料、応力及び溶液)のどれか 1 つが未知数であっても、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ から t_f を予測できることがわかる。換言すれば、定常クリープ速度、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が破断寿命予測パラメータ

になると結論される。さらに、(1)～(3) 式が硫酸及び塩酸溶液中での割れ形態が相違するにもかかわらず、成立することは応力腐食割れ機構を考える上で重要なことと思われる(4.3 節参照)。また、Fig. 1 あるいは Fig. 2 のクリープ曲線からわかるように、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は t_f の 10～20% 程度の時間で求めることができることから、かなり早期で t_f を予測することが可能である。このようにして予測された t_f 精度は $\pm 15\%$ 以内にあり、応力腐食割れ実験としてはかなりの精度であろう。

他方、定常クリープ速度のオーダーから、材料が破断するかしないかの評価をすることが可能であると考えられる。硫酸溶液中の SUS 316 の領域 3 (腐食領域) のように、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 10^{-10} m/s のオーダーになると、 t_f が 10^7 秒以上と予測され、実験室時間スケールでは破断しないとみなすことができる(腐食性の激しい塩酸溶液中は腐食による断面積の減少速度が大きいために、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 10^{-10} m/s のオーダーであっても、見掛け上かなり早い時間で破断する)。 10^{-10} m/s のオーダーの $\dot{\epsilon}_{ss}$ は応力腐食割れを起こさない最小割れ進行速度のオーダー ($10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ m/s}$)¹⁴⁾ とよく対応している。このことは従来定荷重法を用いての応力腐食割れ評価が任意の時間(例えば 300 時間)を設定して、その時間内で破断するかしないかでなされているが、 10^{-10} m/s の $\dot{\epsilon}_{ss}$ を指針として評価を行うことがより一層の信頼性を高めることを示していると考えられる。換言すれば、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 10^{-10} m/s 以下になる応力は応力腐食割れの限界応力以下にあるとみなすことができる。このことから、領域 3 の応力範囲が限界応力以下に対応するものと考えられる。

4.3 応力腐食割れ機構の一考察

金属材料の応力腐食割れは割れの誘導期間 (crack induction period) と伝播期間 (propagation period) とからなると考えられている。従って、 t_f は次のように表わされる。

$$t_f = t_i + t_p \quad (4)$$

ここで、 t_i は割れの誘導時間、 t_p は伝播時間である。Hoar ら¹⁵⁾ は応力負荷時の浸漬電位の経時変化から t_i と t_p を区別し、 t_i までは割れの発生がなく、伸びは一定で変化しないとしている。大谷と林¹⁶⁾ は t_i を金属表面に割れに有効なビットが発生するまでの時間と考え、伸び一時間曲線から伸びが一定になっているまでの時間を t_i として求めている。しかしながら、本研究の応力腐食割れ領域では、伸びは一定とならず、時間とともに増加していく。そこで、本研究では腐食クリープ曲線の第 2 次クリープ領域までを割れの誘導期間 (t_{ss} は t_i と等価になる)、それ以後の第 3 次クリープ領域を伝播期間に対応すると考えて、以下に応力腐食割れ機構を定性的に考えてみる。割れ誘導期間に伸びの増加が認められること

* SUS 304 及び SUS 316 が (1) 式を満足するのは、両試料の機械的引張強度がほぼ同じであることによるもので、引張強度が異なる材料(例えば SUS 430)では同一の式で表わすことができない¹³⁾。

から、この期間にすでに割れが発生し、進行していくものと考えられる。これは尾崎と西田¹⁷⁾が試験片の伸び増加は割れの進行に基づくと考えていることから妥当であろう。この場合、割れは1つではなく、3.3節の外観写真から推測されるように、多数の割れが発生し等しく進行していくとする。従って、この期間でえられる定常クリープ速度が割れ進行速度と関係していると考えられる。次に、この期間中に割れが進行する距離は L_i で、これは応力、溶液及び材料に関係なく一定であるとする。割れが L_i に達すると、割れの1つのみが伝播期間に入り破断に至る。伝播期間中に割れが進行する距離を L_p とする。ここで、平板試験片では割れは両側面(試料の厚さ面)から等価に発生し、進行すると考えると、破断に至るまでに割れが進行する距離、 $L_f (=L_i + L_p)$ は試料平行部幅の半分になる。また、 L_f は真の割れ進行距離のほかに、塑性変形による断面積減少等の効果をすべて含んでいるとする。

次に、近似的に $\dot{\epsilon}_{ss}$ が誘導期間における割れ進行速度 v_i と対応していると仮定し、

$$\dot{\epsilon}_{ss} \propto v_i \quad (5)$$

さらに、 v_i は Faraday 則から割れ先端における腐食電流 j_i と次式の関係にある。

$$v_i = j_i \cdot M / z \cdot F \cdot \rho \quad (6)$$

ここで、 z : 腐食反応にともなう金属の価数、 F : ファラデー定数、 ρ : 金属の密度、 M : 金属の原子量である。また、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は次のように表わされるので、

$$\dot{\epsilon}_{ss} = L_i / t_{ss} \quad (7)$$

(5)、(6) 及び (7) 式から、

$$t_{ss} \propto L_i z F \rho / j_i \cdot M \quad (8)$$

(8) 式の両辺を t_f で割ると、

$$t_{ss} / t_f \propto L_i z F \rho / t_f \cdot j_i \cdot M \quad (9)$$

(9) 式で、 t_{ss} / t_f 及び L_i が一定であることから、次式をえる。

$$t_f \times j_i = \text{const} \quad (10)$$

(10) 式は t_f と j_i が反比例になっていることを示している。また、(10) 式は実験からえられた (1) 式と (5) 及び (6) 式からも導かれる。従って、(10) 式は一定応力下における t_f と j_i との関係を示していることがわかる。

そこで、(10) 式が妥当であるかどうかを定性的に調べてみる。 j_i が活性態のピーク電流に対応し、ピーク電流の温度依存性が材料及び溶液に関係なく同じであると仮定して、室温、 $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 塩酸及び硫酸溶液における SUS 304 及び SUS 316 のピーク電流を t_f ($\sigma = 437 \text{ MPa}$) に対して示したのが Fig. 11 である。ここで、図中のピーク電流は電位ステップ法でえられたアノード分極曲線から求められたものである。図から明らか

Fig. 11 Logarithmic plots between active peak current in active region and time to failure ($\sigma = 437 \text{ MPa}$). The active peak current is determined from anodic polarization curve which is obtained by using potential step method at 293 K.

のように、両者の間により直線関係がえられ、さらにその傾きがほぼ -1 になる。このことから、(10) 式が定性的に妥当なものであることがわかる。

次に、同一溶液環境で応力を変数とした場合には、(3) 式と (5) 及び (6) 式から、次式をえる。

$$t_f^2 \times j_i = \text{const} \quad (\sigma: \text{変数}) \quad (11)$$

(11) 式は (10) 式と異なって j_i が t_f の 2 乗に反比例することを示している。

以上の考察から、塩酸及び硫酸溶液における SUS 304 及び SUS 316 の応力腐食割れはメカノケミカル (mechano-chemical) 反応による割れ先端の腐食挙動が重要な因子になっていることがわかる。すでに提出されているメカノケミカルモデルはすべりによる活性点の増加を重視し、皮膜の破壊過程を必要としない¹⁸⁾。一方、Galvele ら¹⁰⁾は室温、塩酸溶液における SUS 304 の応力腐食割れは皮膜破壊モデルに従うと考えている。そこで、割れ先端における腐食電流をより詳細に検討してみる。

定常クリープ速度が 10^{-10} m/s のオーダーになると、実験室時間スケールでは試料は破断しないとみなすことができる。このときの割れ先端の腐食電流を推定してみよう。(5) と (6) 式から、近似的に次式が成り立つとし、

$$1 \times 10^{-9} \div j_i M / z F \rho \quad (12)$$

Galvele ら^{11,12)} が SUS 304 で用いている値、 $M/z = 26.0 \text{ g/eq}$ 、 $\rho = 7.9 \text{ g/cm}^3$ を代入して、 $j_i (\text{A/cm}^2)$ を計算すると、

$$j_i \div 2.9 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2 \quad (13)$$

をえる。 j_i がこの値より小さくなると、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 10^{-10} m/sのオーダーになることから、これが割れが進行するかどうかの臨界腐食電流である。この値はHoarら¹⁰⁾がメカノケミカルな溶解に支配されているとして求めた値、約 1 A/cm^2 と比べて数オーダー小さい。このことは応力腐食割れを起こす j_i がかならずしもHoarらが考えたような大電流を必要としないことを意味している。すなわち、割れ先端において新生面からの溶解反応のほかに、皮膜生成反応を考える必要があることを示していると思われる。

割れ先端で皮膜が生成すると考えると、材料と環境の組合せに依存して、生成する皮膜は以下に示す特徴あるいは性質のどれかをとると考えられる。

- (1) 皮膜生成速度が大きく、皮膜保持電流が小さい。
- (2) 皮膜生成速度と皮膜保持電流の両方が大きい。
- (3) 皮膜生成速度と皮膜保持電流の両方が小さい。
- (4) 皮膜生成速度が小さく、皮膜保持電流が大きい。

ケース(1)は不働態皮膜が生成することに相当する。この場合には、新生面からの溶解はただちに抑制され、皮膜の溶解速度も小さいために、 j_i は臨界腐食電流に達することができない。それゆえ、応力腐食割れは起こらない。しかしながら、高応力で塑性変形による皮膜の破壊速度が皮膜生成速度と等しいかそれ以上になると、 j_i は臨界腐食電流に達することが可能である。硫酸溶液におけるSUS 316がケース(1)に適用されるであろう。ケース(2)は皮膜によって新面からの溶解は抑制されるが、皮膜自身の溶解速度が大きいために、 j_i は臨界腐食電流に達する可能性がある。この場合には特に皮膜の破壊を必要としないと推測される。ケース(3)は新生面からの溶解が j_i を支配している場合で、皮膜生成によって j_i は急激に減少するが、それが塑性変形で破壊されると j_i は再び大きくなる。皮膜の生成-破壊-溶解-生成の過程で流れる j_i は平均として臨界腐食電流をこえる可能性がある。これは皮膜破壊説に対応するであろう。硫酸溶液におけるSUS 304はケース(2)あるいはケース(3)で説明されるかもしれない。ケース(4)は皮膜が生成したとしても、新生面からの溶解とそれほど大きな差がない場合である。これは塩酸溶液におけるSUS 304及びSUS 316に適用されることは室温、塩酸溶液における両試料のアノード分極曲線²⁰⁾から推測される。また、皮膜生成速度が小さいために、特に高応力側で新生面からの溶解が j_i を支配する可能性があり、これは活性経路溶解説に相当すると考えることができる。

5. 結 論

353K, $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 塩酸及び硫酸溶液における

SUS 304 及び SUS 316 の応力腐食割れを定荷重法により応力の関数として調べた結果、次のことがわかった。

(1) 応力-破断時間曲線は応力が支配している応力領域、応力と腐食が協同作用する応力腐食割れ領域及び腐食が支配している腐食領域の3領域に区分される。

(2) 一定応力において、破断時間と腐食クリープ曲線からえられる定常クリープ速度の両対数は溶液及び材料に関係なく次式を満足する。

$$\log \dot{\epsilon}_{ss} = -\log t_f + C \quad (\sigma: \text{一定})$$

また、同一条件において、応力を変数としたときにえられる両者の関係は次式を満足する

$$\log \dot{\epsilon}_{ss} = -2 \log t_f + C' \quad (\sigma: \text{変数})$$

これらの関係から、定常クリープ速度($\dot{\epsilon}_{ss}$)が破断寿命予測パラメーターとなることがわかる。

(3) $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 10^{-10} m/sのオーダー以下になると、試料は実験室時間スケール(約 10^7 秒以上)では破断しないことから、このオーダーの $\dot{\epsilon}_{ss}$ が応力腐食割れ評価の指針になると考えられる。また、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 10^{-10} m/s以下になるときの応力は限界応力以下にあると考えることができる。

(4) 応力腐食割れ領域における割れ誘導時間 t_{ss} と破断時間 t_f の比(t_{ss}/t_f)は応力、材料及び溶液に関係なく一定(0.57 ± 0.02)になる。

(5) 単純なモデルから、割れ誘導期間における割れ先端の腐食電流 j_i と t_f との間に、次のような関係式が導びかれる。

$$j_i \times t_f = \text{const} \quad (\sigma: \text{一定})$$

$$j_i \times t_f^2 = \text{const} \quad (\sigma: \text{変数})$$

(6) j_i は塑性変形によって生成した新生面からの溶解(メカノケミカル反応)と生成皮膜の性質(皮膜生成速度と皮膜保持電流あるいは機械的性質)に依存すると考えられる。

終わりに、本研究に協力された畝光嘉之君(元近畿大学・呉工学部学生)に感謝します。

(Received September 1, 1986)

文 献

- 1) 柴田俊夫: 鉄と鋼, **67**, 51 (1981).
- 2) “装置材料の寿命予測入門”, 腐食防食協会編: 丸善 (1984).
- 3) 松島 巖: 鉄と鋼, **60**, 88 (1974).
- 4) 小若正倫: 鉄と鋼, **60**, 105 (1974).
- 5) 大谷南海男: 鉄と鋼, **60**, 121 (1974).: 防食技術, **26**, 655 (1977).
- 6) “材料強度学”, 横堀武夫: 岩波全書 (1971).
- 7) “Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys” Editors, R. W. Staehle, J. Hochmen, R. D. McGrignt

- and J. E. Slater, NACE, p. 1205 (1977).
- 8) G. Bianchi, F. Mazza and S. Torchio: *Corros. Sci.*, **13**, 165 (1973).
 - 9) S. Torchio: *ibid*, **20**, 555 (1980).
 - 10) J. R. Galvele, S. B. de Wexler and I. Gardizabal: *Corrosion*, **31**, 352 (1975).
 - 11) I. A. Maier, C. Manfred and J. R. Galvele, *Corros. Sci.*, **25**, 15 (1985).
 - 12) 村田朋美: 鉄と鋼, **60**, 116 (1974).
 - 13) 西村, 未発表.
 - 14) M. O. Speidel: "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys," J. C. Scully (ed.), NATO, p. 289 (1971).
 - 15) T. P. Hoar and J. G. Hines: *J. Iron Steel Inst.*, **182**, 124 (1956).
 - 16) 大谷南海男, 林安 徳: 日本金属学会誌, **38**, 1103 (1974).
 - 17) 尾崎敏範, 西田修: 防食技術, **22**, 221 (1973).
 - 18) 大谷南海男: 塑性と加工, **19**, 579 (1978).
 - 19) T. P. Hoar, J. M. West: *Proc. Roy. Soc., A*, **268**, 304 (1962).
 - 20) 西村六郎, 荒木道郎, 工藤清勝: 日本金属学会誌, **47**, 413 (1983).