酸性塩化物溶液における SUS 304 及び SUS 316 オーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れに 及ぼす Cl^- 濃度及び pH の影響

西村 六郎*, 工藤 清勝**

* 中国工業技術試験所機能材料研究室

** 中国工業技術試験所生産技術部

Effect of Cl^- Concentration and pH on SCC of SUS 304 and SUS 316 Austenitic Stainless Steels in Acidic Chloride Solutions

Rokuro Nishimura and Kiyokatsu Kudo

* *Material Engineering Division, Government Industrial Research Institute, Chugoku*

** *Industrial System Department, ibid*

The stress corrosion cracking (SCC) of SUS 304 and SUS 316 austenitic stainless steels in acidic chloride solutions has been investigated as functions of Cl^- concentration and pH under constant stress of 437 MPa. The ratio of transition time, which is obtained from corrosion creep curve, to time to failure (t_f) is found to hold constant with the value of 0.57 ± 0.02 irrespective of Cl^- concentration, pH and material (SUS 304 and SUS 316). It is found that the logarithmic relationship between steady state creep rate ($\dot{\epsilon}_{ss}$) and t_f shows the linear function regardless of Cl^- concentration, pH and material. This implies that $\dot{\epsilon}_{ss}$ becomes the parameter for prediction of time to failure. In addition, it is possible to predict t_f at early stage of experiment, since $\dot{\epsilon}_{ss}$ can be obtained from corrosion creep curve at a time within 10~20% of t_f . The critical Cl^- concentration ($\text{Cl}_{\text{cri.}}$) and critical pH ($\text{pH}_{\text{cri.}}$) for SUS 304 and SUS 316 are estimated by using the logarithmic equations between $\dot{\epsilon}_{ss}$ and t_f obtained already both as a function of stress and under constant stress, as follows, $\text{Cl}_{\text{cri.}} \div 0.036 \text{ kmol/m}^3$ for SUS 304, $\text{Cl}_{\text{cri.}} \div 0.077 \text{ kmol/m}^3$ for SUS 316, $\text{pH}_{\text{cri.}} \div 1.8$ for SUS 304, $\text{pH}_{\text{cri.}} \div 1.0$ for SUS 316. On the basis of the results obtained, a mechanism of SCC for SUS 304 and SUS 316 is inferred.

1. 緒 言

前報において塩酸溶液における SUS 304 及び SUS 316 の応力腐食割れ挙動を応力因子¹⁾及び温度因子²⁾に対して調べ、腐食クリープ曲線からえられる定常クリープ速度 ($\dot{\epsilon}_{ss}$) が早期の破断寿命予測パラメーターとなることを明らかにした。さらに、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 10^{-10} m/s のオーダーあるいはそれ以下になると、実験室時間スケール (約 10^7 s 以上) では試料は応力腐食割れを起こさないと考えられることから、 $1 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ の $\dot{\epsilon}_{ss}$ 値を指針として両

試料の応力腐食割れ発生に対する臨界温度 ($T_{\text{cri.}}$) を求めた。以上のことから、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は (1) 破断寿命予測及び (2) 応力腐食割れ評価の指針のパラメーターとなることが考えられる。しかしながら、これらの $\dot{\epsilon}_{ss}$ の役割が、応力腐食割れを起こすに必要な 3 因子 (応力、材料及び環境) のすべての組み合わせにおいて妥当なものかどうかを詳細に検討する必要がある。

本研究はその一環として、酸性塩化物溶液における SUS 304 及び SUS 316 の応力腐食割れに及ぼす Cl^- 濃度及び pH の影響を調べ、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が破断寿命予測パラメーター及び応力腐食割れ評価の指針となるかどうかを検討したものである。

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

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

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

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。熱処理として、Fig. 1 に示した形状に打ち抜いた試料をアルゴン雰囲気中、1373 K で 3.6 ks 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 番まで研磨し、アセトン中で超音波洗浄後、

Fig. 1 Geometry of specimen (dimensions in mm).

実験に供した。溶液は種々の濃度 ($0.2 \sim 5 \text{ kmol/m}^3$) の塩酸溶液及び $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 塩酸溶液と $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 塩化ナトリウム溶液で種々の pH に調製された塩化物溶液で、特級試薬と蒸留水で調製された。実験温度は $353 \pm 1 \text{ K}$ 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 連式レバー式 (レバー比 1:10, 最大荷重 2,000 kg) 装置を用い、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

腐食溶液環境中、試料に一定応力を負荷したとき試料の伸びの経時変化 (歪-時間曲線) をえることができる。これは腐食クリープ曲線^{1), 2)}とよばれ、Fig. 2 に模式的に示す。腐食クリープ曲線から、第 2 次クリープ領域のクリープ速度すなわち定常クリープ速度 ($\dot{\epsilon}_{ss}$)、第 2 次クリープから第 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) の各パラメーターを求めることができる。

3.2 環境因子の影響

353 K, $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 塩酸溶液における SUS 304 及び SUS 316 の応力腐食割れは約 $100 \sim 490 \text{ MPa}$ の応力範囲で起こることが明らかにされている¹⁾。そこで、本

Fig. 2 Schematic representation of corrosion creep curve, where $\dot{\epsilon}_{ss}$ stands for steady state creep rate, t_f for time to failure and t_{ss} for transition time from secondary to tertiary stage, respectively.

Fig. 3 Effect of Cl^- concentration on time to failure and steady state creep rate for SUS 304 and SUS 316 in HCl solutions at 353 K under constant stress of 437 MPa.

研究では応力 437 MPa を用いて環境因子の影響を検討した。

Fig. 4 Effect of pH on time to failure and steady state creep rate for SUS 304 and SUS 316 in 0.82 kmol/m^3 chloride solutions at 353 K under constant stress of 437 MPa .

(a) Cl^- 濃度

Fig. 3 は 353 K , 437 MPa で種々の Cl^- 濃度の塩酸溶液でえられた SUS 304 及び SUS 316 の t_f 及び $\dot{\epsilon}_{ss}$ の対数をそれぞれ Cl^- 濃度の対数に対して示したものである。図から明らかなように、両試料の $\log t_f - \log [\text{Cl}^-]$ 曲線及び $\log \dot{\epsilon}_{ss} - \log [\text{Cl}^-]$ 曲線は傾きの異なる二つの直線からなる。すなわち、SUS 304 では約 $0.7 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、SUS 316 では約 $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下で、 t_f 及び $\dot{\epsilon}_{ss}$ の Cl^- 濃度依存性が大きく、それらの濃度以下では Cl^- 濃度依存性が小さくなっている。

(b) pH

Fig. 4 は 353 K , 437 MPa , $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 塩化物溶液における SUS 304 及び SUS 316 の t_f 及び $\dot{\epsilon}_{ss}$ の対数を pH に対して示したものである。図から、SUS 304 では約 pH 1.8, SUS 316 では約 pH 1.0 以下で、両試料の $\log t_f - \text{pH}$ 及び $\log \dot{\epsilon}_{ss} - \text{pH}$ 曲線は直線になるが、それらの pH 以上では両試料の t_f は急激に増加し、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は 10^{-10} m/s のオーダーになる。

(c) t_{ss}/t_f

両試料の t_{ss}/t_f を Cl^- 濃度及び pH に対してそれぞれ示したのが Fig. 5 である。図から明らかなように、 t_{ss}/t_f は Cl^- 濃度、pH 及び材料 (SUS 304 と SUS 316) に関係なく一定の値 (0.57 ± 0.02) になる。これは応力因子¹⁾ 及び温度因子²⁾ に対してえられた値と一致している。

Fig. 5 Ratio of transition time to time to failure as functions of Cl^- concentration and pH for SUS 304 and SUS 316 in acidic chloride solutions at 353 K under constant stress of 437 MPa , respectively.

4. 考 察

4.1 破断寿命予測パラメーター

一連の論文^{1), 2)}で、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が破断寿命予測のパラメーターになることを明らかにした。本節では Cl^- 濃度及び pH の環境因子に対しても、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が破断寿命予測パラメーターとなるかどうかを検討する。

Cl^- 濃度の関数としてえられた SUS 304 及び SUS 316 の $\dot{\epsilon}_{ss}$ と t_f の両対数関係を示したのが Fig. 6 である。ここで、図中のアラビア数字は両試料の最大及び最小 Cl^- 濃度を示している。図から明らかなように、 $\dot{\epsilon}_{ss} - t_f$ 曲線は材料に関係なく一つの直線になる。一方、pH の関数としてえられた $\dot{\epsilon}_{ss} - t_f$ 曲線を Fig. 7 に示す。図中のアラビア数字は最大及び最小 pH をそれぞれ示している。図より、 $\dot{\epsilon}_{ss} - t_f$ 曲線は同様に材料に関係なく一つの直線になる。これらの直線は環境因子に関係なく次式で表される。

$$\log \dot{\epsilon}_{ss} = -\log t_f - 2.35 \quad (\sigma: 437 \text{ MPa}) \quad (1)$$

Fig. 6 Relationship between the logarithms of steady state creep rate and time to failure as a function of Cl^- concentration for SUS 304 and SUS 316 in acidic chloride solutions at 353 K under constant stress of 437 MPa.

Fig. 7 Relationship between the logarithms of steady state creep rate and time to failure as a function of pH for SUS 304 and SUS 316 in acidic chloride solutions at 353 K under constant stress of 437 MPa.

(1) 式は前報^{1),2)}でえられた応力 437 MPa における式と一致することから、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が Cl^- 濃度及び pH に対しても破断寿命予測パラメータになることを示している。さらに、このことから、応力腐食割れ領域の応力範囲 (両試料共に約 100~490 MPa) で、次の一般式¹⁾が Cl^- 濃度及び pH に対しても成り立つものと推測される。

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

$$\sigma = 476C + 1555 \quad (3)$$

それゆえ、応力が既知なら、材料 (SUS 304 と SUS 316)

及び環境因子 (Cl^- 濃度, pH, 温度) に関係なく、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ から t_f を容易に予測することができる。また、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は Fig. 2 の腐食クリープ曲線からわかるように、 t_f の 10~20% 程度の時間で求めることが可能であることから、早期の破断寿命予測をすることができる。このときの破断寿命予測精度は約 $\pm 15\%$ 以内である。

さらに、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 10^{-10} m/s のオーダーになると、Fig. 6 と 7 から推測して試料は実験室時間スケール (約 10^7 s 以上) では破断しないことがわかる。これは 10^{-10} m/s のオーダーの $\dot{\epsilon}_{ss}$ 値が応力腐食割れ評価の指針となることを示している。

4.2 環境因子の臨界値

本節では 10^{-10} m/s のオーダーの $\dot{\epsilon}_{ss}$ を指針として、応力腐食割れを起こさない Cl^- 濃度及び pH の臨界値 (critical value) を検討する。

前報²⁾でえられた両試料の臨界温度 ($T_{cri.}$) は種々の応力でえられた $T_{cri.}$ と σ の関係から推測された。 Cl^- 濃度及び pH に関しては一つの応力 (437 MPa) の結果しかないために、種々の応力における $\text{Cl}_{cri.}$ あるいは $\text{pH}_{cri.}$ と σ との関係を実験結果から求めることができない。しかしながら、一定溶液環境において応力の関数としてえられた SUS 304 及び SUS 316 の $\dot{\epsilon}_{ss}$ - t_f 曲線は次式で表される^{1),2)}ことがわかっている。

$$\log \dot{\epsilon}_{ss} = -2 \log t_f + C' \quad (\sigma: \text{変数}) \quad (4)$$

ここで、 C' は材料及び環境因子 (Cl^- 濃度, pH, 温度) で決まる定数である。

(4) 式が温度と同様に Cl^- 濃度及び pH の環境因子においても成り立つと仮定すると、(2)~(4) 式より両試料の種々の応力における $\text{Cl}_{cri.}$ と $\text{pH}_{cri.}$ を推測することができ、その結果 $\text{pH}_{cri.}$ と $\text{Cl}_{cri.}$ を求めることができる。

(2) と (4) 式から、 $\log t_f$ を消去すると次式をえる。

$$\log \dot{\epsilon}_{ss} = 2C - C' \quad (5)$$

(5) 式の C は応力が決まれば、(3) 式より求めることができる。また、応力に独立な C' は種々の溶液環境でえられた応力 437 MPa における $\dot{\epsilon}_{ss}$ と C から決定することができる。それゆえ、えられた C と C' から種々の溶液環境における $\dot{\epsilon}_{ss}$ の応力依存性が (5) 式より求めることができる。このようにしてえられた種々の応力における両試料の $\dot{\epsilon}_{ss}$ を Cl^- 濃度の関係として示したのが Fig. 8 である。図中の黒丸及び白丸は応力 437 MPa でえられた SUS 304 及び SUS 316 の実験値で、黒三角及び白三角は (5) 式よりえられた計算値である。図より、種々の応力における $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 1×10^{-9} m/s になるときの Cl^- 濃度すなわち各応力における $\text{Cl}_{cri.}$ を求めることができる。このようにしてえられた両試料の $\text{Cl}_{cri.}$ を応力に対して示したのが Fig. 9 である。ここで、図中のアラビア

Fig. 8 Relationship between steady state creep rate and Cl^- concentration for SUS 304 and SUS 316 under various stresses in HCl solutions at 353 K. The open and solid circles are the experimental values and the open and solid triangles those calculated by using eq. (5) for SUS 304 and SUS 316, respectively.

Fig. 9 Relationship between stress and critical Cl^- concentration ($\text{Cl}_{\text{cri},\sigma}$) for SUS 304 and SUS 316. $\text{Cl}_{\text{cri},\sigma}$ is the concentration at which $\dot{\epsilon}_{\text{ss}}$ becomes the value of 1×10^{-9} m/s in Fig. 8. The arabic numerals (1, 2 and 3) correspond to stress, SCC and corrosion regions, respectively. $\text{Cl}_{\text{cri},\sigma}$ in the figure is the critical Cl^- concentration, below which no SCC occurs at any stress in SCC region.

数字 (1, 2, 3) は応力 (1), 応力腐食割れ (2) 及び腐食 (3) の各領域¹⁾ をそれぞれ示している。図から明らかなように、両試料の $\text{Cl}_{\text{cri},\sigma}$ は応力の減少とともに増加していくが、限界応力 (領域 2 と領域 3 の境界応力) 近傍では $\text{Cl}_{\text{cri},\sigma}$ は存在しなくなる傾向にある。これは $T_{\text{cri},\sigma-\sigma}$ 曲線²⁾ と同様の結果である。この図から、応力に関係なく応力腐食割れが起こらなくなる Cl^- 濃度すなわち臨界 Cl^- 濃度 (Cl_{cri}) は応力 490 MPa (領域 1 と領域 2 の境界応力) での $\text{Cl}_{\text{cri},\sigma}$ に対応することから、両試料の Cl_{cri} はそれぞれ次の値になる。

$$\text{Cl}_{\text{cri}} \div 0.036 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ for SUS 304}$$

$$\text{Cl}_{\text{cri}} \div 0.077 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ for SUS 316}$$

同様に、pH の関数として種々の応力における $\dot{\epsilon}_{\text{ss}}$ -pH 曲線を SUS 304 及び SUS 316 に対してそれぞれ示したのが Fig. 10 である。図中の黒丸及び白丸は両試料の実験値、黒三角及び白三角は計算値である。また、計算でえられた $\dot{\epsilon}_{\text{ss}}$ -pH 曲線は応力 437 MPa でえられた両試料の $\text{pH}_{\text{cri},\sigma}$ が応力に関係なく一定であると仮定して表されている。しかしながら、 $\text{pH}_{\text{cri},\sigma}$ は $T_{\text{cri},\sigma}$ あるいは $\text{Cl}_{\text{cri},\sigma}$ のように応力依存性を示す可能性があることから、Fig. 10 から $\text{pH}_{\text{cri},\sigma}$ を推測することができない。そこで、Fig. 10 を再整理して一定 pH における σ - $\dot{\epsilon}_{\text{ss}}$ 曲線で表したのが Fig. 11 である。図中の黒丸

Fig. 10 Relationship between steady state creep rate and pH for SUS 304 and SUS 316 under various stresses in 0.82 kmol/m^3 chloride solutions at 353 K. The circles and triangles in the figure are the same meaning as those in Fig. 8.

Fig. 11 Relationship between stress and steady state creep rate for SUS 304 and SUS 316 under various pHs, which are led by rearrangement in Fig. 10.

Fig. 12 Relationship between steady state creep rate and pH for SUS 304 and SUS 316. These creep rates are those obtained at the stress of 100 MPa from $\dot{\epsilon}_{ss}$ - σ curves in Fig. 11. The stress of 100 MPa corresponds to the threshold stress for SUS 304 and SUS 316 in 0.82 kmol/m³ HCl solution at 353 K¹⁾. In the figure, pH_{cri} stands for the critical pH, above which no SCC occurs at any stress in SCC region.

及び白丸は 353 K, 0.82 kmol·m⁻³ 塩酸溶液 (pH 0 と表示) でえられた σ - $\dot{\epsilon}_{ss}$ 曲線¹⁾ で、実験値である。この図から、両試料の限界応力 (100 MPa) での $\dot{\epsilon}_{ss}$ を種々の pH に対して求めることができる。このようにしてえられた両試料の $\dot{\epsilon}_{ss}$ を pH の関数として示したのが Fig. 12 である。図から明らかなように、両試料の $\dot{\epsilon}_{ss}$ -pH 曲線は直線となり、それらを外そうして $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 1×10^{-9} m/s になるときの pH を求めると、SUS 304 では約 1.9, SUS 316 では約 1.2 となる。これらの pH は応力 437 MPa でえられた両試料の pH_{cri,σ} とほぼ一致するとみなすことができる。すなわち、両試料の pH_{cri,σ} は応力

依存性を示さないと考えることができる。それゆえ、両試料の pH_{cri} は以下の値になると考えられる。

$$\text{pH}_{\text{cri}} \doteq 1.8 \text{ for SUS 304}$$

$$\text{pH}_{\text{cri}} \doteq 1.0 \text{ for SUS 316}$$

Truman⁸⁾, Bianchi ら⁴⁾, Torchio⁹⁾ によって、室温、塩酸及び塩化物溶液における SUS 304 の応力腐食割れに及ぼす Cl⁻ 濃度及び pH の影響が調べられている。しかしながら、彼らは定歪法 (U-ベンド法等) を用いているため、応力因子を考慮していないことから、本研究でえられた Cl_{cri} 及び pH_{cri} と比較検討することができない。ただ、Bianchi らは SUS 304 が 0.5~1.0 kmol·m⁻³ の Cl⁻ 濃度範囲で応力腐食割れを起こすことを明らかにしている。

4.3 応力腐食割れ機構の一考察

Cl⁻ 濃度及び pH の関数としてえられた SUS 304 及び SUS 316 の $\dot{\epsilon}_{ss}$ - t_f 両対数曲線は前報^{1),2)} と同じ式で表され、さらに t_{ss}/t_f も同じ値になる。このことから、塩酸及び塩化物溶液における SUS 304 及び SUS 316 の応力腐食割れは応力因子及び温度、Cl⁻ 濃度、pH の環境因子に関係なく同一の機構で説明されることを示している。

すでに明らかにしたように^{1),2)}, $\dot{\epsilon}_{ss}$ は誘導期間における割れの進行速度 (v_i) に対応し、さらに v_i は割れ先端の腐食電流 (j_i) と密接な関係にある。

$$\dot{\epsilon}_{ss} \propto v_i = j_i \cdot M / zF\rho \quad (6)$$

ここで、 M : 金属の原子量, z : 腐食反応にともなう金属の価数, F : ファラデー定数, 及び ρ : 金属の密度である。それゆえ、破断寿命予測パラメーターである $\dot{\epsilon}_{ss}$ は j_i と関係している。また、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 10^{-10} m/s のオーダーになると、実験室時間スケール (約 10⁷ s) では試料は応力腐食割れを起こさないと考えられ、これは誘導期間中に進行する割れの距離が L_i^* に達することができないことによる。すなわち、(6) 式の j_i が小さくなり、臨界腐食電流 ($j_{i,cri}$)¹⁾ をこえることができないと考えられる。以上のことから、(6) 式の j_i が応力腐食割れにおいて重要な因子であることがわかる。そこで、本節では j_i の中味をより詳細に検討してみる。

j_i は (1) 活性面からの溶解反応 (j_a), (2) 皮膜生成反応 (j_f) 及び (3) 生成した皮膜の溶解反応 (j_{fd}) の各反応で流れるアノード電流の総和 ($j_a + j_f + j_{fd}$) であると考えられる。これらの反応において、どの反応が j_i を支配しているか*は応力、材料及び溶液環境の組み合わせに依存する。例えば、活性経路溶解モデル⁶⁾ では、 j_i は j_a に支配されている。皮膜破壊モデル⁷⁾ では (1)~(3) の反応のほ

* L_i は誘導期間に進行する割れの距離で、割れが L_i に達すると伝播期間に入り、応力腐食割れを起こす。

かに (4) 再不動態化速度 (v_{rp}) あるいは皮膜生成速度 (v_f) 及び生成皮膜の機械的性質 (延性的あるいは脆性的) を考える必要がある。不動態皮膜のような薄くて ($100 \text{ \AA}$ 以下) 耐食性のある皮膜が生成すると, j_i は (1) と (4) で支配され, *tarnish* 皮膜⁹⁾ のような厚い皮膜が生成すると j_i は (2) と (5) で支配されるであろう。また, 皮膜破壊モデルに従うとしても, 高応力側において (6) 塑性変形にともなう活性面の生成速度 (v_{as}) が v_{rp} あるいは v_f より大きくなると, j_i は活性径路溶解モデルと同様 j_d に支配されると思われる。さらに, 不動態皮膜及び *tarnish* 皮膜と異なる皮膜 (例えば沈殿析出皮膜のようなもの) が生成すると, j_i は主に j_{fd} に支配されると思われる。いずれにせよ, j_i が j_{icri} をこえることができるかどうかで, 応力腐食割れが起こるかどうかが決まる。

以上のことをふまえて, 塩酸及び塩化物溶液における SUS 304 及び SUS 316 の応力腐食割れを考えてみよう。この環境特に塩酸溶液では中性溶液で生成するような完全な不動態皮膜が生成することは両試料の定常アノード分極曲線 (室温)⁷⁾ から考えてありそうにない。換言すれば, 沈殿析出皮膜のような皮膜が生成していると考えた方が妥当である。この場合には生成皮膜の j_f はかなり大きいので, j_i は j_f に支配されていると考えられる。しかしながら, 臨界 Cl^- 濃度及び臨界 pH の溶液条件に近づくにつれて, 生成皮膜は沈殿析出皮膜から不動態皮膜に変化していくと考えられる。それゆえ, j_f は小さくなり, j_{icri} をこえることができなくなるために, 応力腐食割れが起こらなくなるものと考えられる。

5. 結 論

塩酸及び塩化物溶液における SUS 304 及び SUS 316 の応力腐食割れに及ぼす Cl^- 濃度及び pH の影響を調べた結果, 次のことがわかった。

(1) 遷移時間と破断時間との比 (t_{ss}/t_f) は材料 (SUS 304 と SUS 316), Cl^- 濃度及び pH に関係なく 0.57 ± 0.02 の一定の値になる。

(2) 一定応力 (437 MPa) 下でえられた $\dot{\epsilon}_{ss}$ と t_f の

両対数曲線は材料, Cl^- 濃度及び pH に関係なく次式で表される。

$$\log \dot{\epsilon}_{ss} = -\log t_f - 2.35 \quad (\sigma: 437 \text{ MPa})$$

これは前報^{1), 2)}でえられた式と一致する。

(3) (2) から $\dot{\epsilon}_{ss}$ は Cl^- 濃度及び pH の環境因子に対しても, 破断寿命予測パラメーターになることがわかる。さらに, $\dot{\epsilon}_{ss}$ は t_f の 10~20% の時間で求められるため, 早期の破断寿命予測が可能である。

(4) 10^{-10} m/s のオーダーの $\dot{\epsilon}_{ss}$ は実験室時間スケールでは試料が破断しない (応力腐食割れを起こさない) ことを示していることから, $\dot{\epsilon}_{ss}$ は応力腐食割れ評価の指針となることが推測される。

(5) 一定応力でえられる $\dot{\epsilon}_{ss}$ - t_f 両対数曲線の式 ($\log \dot{\epsilon}_{ss} = -\log t_f + C$) と応力の関数としてえられる $\dot{\epsilon}_{ss}$ - t_f 両対数曲線の式 ($\log \dot{\epsilon}_{ss} = -2 \log t_f + C'$) から, 両試料の臨界 Cl^- 濃度 ($\text{Cl}_{cri.}$) と臨界 pH ($\text{pH}_{cri.}$) が推測され, 以下の値を与える。

$$\text{Cl}_{cri.} \div 0.036 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \quad \text{for SUS 304}$$

$$\text{Cl}_{cri.} \div 0.077 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \quad \text{for SUS 316}$$

$$\text{pH}_{cri.} \div 1.8 \quad \text{for SUS 304}$$

$$\text{pH}_{cri.} \div 1.0 \quad \text{for SUS 316}$$

(6) 以上の結果に基づいて, 塩酸及び塩化物溶液における SUS 304 及び SUS 316 の応力腐食割れ機構を割れ先端における腐食電流 (j_i) によって検討した。

(Received November 13, 1986)

文 献

- 1) 西村六郎, 工藤清勝: 防食技術 **36**, 74 (1987).
- 2) 西村六郎, 工藤清勝: 防食技術, **36**, 228 (1987).
- 3) J. E. Truman: *Corros. Sci.*, **17**, 737 (1977).
- 4) G. Bianchi, F. Mazza & S. Torchio: *Corros. Sci.*, **13**, 165 (1973).
- 5) S. Torchio: *Corros. Sci.*, **20**, 555 (1980).
- 6) 大谷南海男: “金属の塑性と腐食反応”, 産業図書 (1974).
- 7) 西村六郎, 荒木道郎, 工藤清勝: 日本金属学会誌, **47**, 413 (1983).