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温度と硫酸濃度の影響

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 Temperature and Sulfate Ion Concentration on SCC of SUS 304
and SUS 316 Austenitic Stainless Steels in Sulfuric Acid 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 sulfuric acid solution has been investigated as functions of SO_4^{2-} concentration and temperature under constant stress of 437 MPa. It is found that the ratio of transition time (t_{ss}) to time to failure (t_f) holds constant with the value of 0.57 ± 0.02 irrespective of SO_4^{2-} concentration and temperature. The relationship between the logarithms of steady state creep rate ($\dot{\epsilon}_{ss}$) and t_f shows the linear function represented as $\log \dot{\epsilon}_{ss} = -\log t_f - 2.35$ ($\sigma = 437$ MPa), which is the same as that obtained in hydrochloric acid solution under the same stress already reported. Thereby it is confirmed that $\dot{\epsilon}_{ss}$ becomes the parameter for prediction of time to failure. Assuming that the linear equations between $\dot{\epsilon}_{ss}$ and t_f obtained both under various constant stresses and as a function of stress can be applied to the present results, the critical temperature ($T_{\text{cri.}}$) and the critical SO_4^{2-} concentration ($\text{SO}_4^{2-}\text{cri.}$) for SUS 304 and SUS 316 are estimated as follows,

$$\begin{array}{ll} T_{\text{cri.}} \div 321 \text{ K} & \text{for SUS 304} \\ T_{\text{cri.}} \div 338 \text{ K} & \text{for SUS 316} \\ \text{SO}_4^{2-}\text{cri.} \div 0.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} & \text{for SUS 304} \\ \text{SO}_4^{2-}\text{cri.} \div 0.48 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} & \text{for SUS 316} \end{array}$$

On the basis of the present results, the SCC mechanism of SUS 304 and SUS 316 is found to be the same as that in hydrochloric acid solution and is discussed.

Key words: SCC, corrosion creep curve, steady state creep rate, critical value, corrosion current, austenitic stainless steels, H_2SO_4 solution, time to failure

1. 緒 言

一連の論文^{1)~8)}で、塩酸及び塩化物溶液における SUS 304 及び SUS 316 の応力腐食割れを応力因子及び温度、pH、 Cl^- 濃度の環境因子に対して詳細に調べ、腐食クリープ曲線からえられる定常クリープ速度 ($\dot{\epsilon}_{ss}$) がそれらの因子に関係なく破断寿命予測パラメータになることを明らかにした。さらに、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 10^{-10} m/s のオーダーになると、試料は実験室時間スケール (約 10^7 秒) では破断

しないことから、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は応力腐食割れ評価の指針となることを指摘した。すなわち、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は (1) 破断寿命予測と (2) 応力腐食割れ評価において重要なパラメータになることを示している。もし、このことが応力腐食割れの 3 因子 (応力、材料、環境) のすべての組合せにおいて成り立つなら、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が実機の破断寿命予測の直接的なモニターとして有効なパラメータになることが考えられる。しかしながら、過去数十年にわたって応力腐食割れ研究がなされてきたにもかかわらず、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ の重要性を指摘し詳細に調べた研究は皆無に等しい。それゆえ、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ の有効性を

*,** 〒737-01 広島県呉市広町 15,000 番地 (15,000 Hiromachi, Kure-shi, Hiroshima, 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

より一層明確にするには3因子の組合せを広範囲に調べる必要がある。

本研究はその一環として、硫酸溶液における温度及び硫酸イオン濃度の関数として SUS 304 及び SUS 316 の応力腐食割れを調べ、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ 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して妥当であるかどうか、さらに温度及び硫酸イオン濃度の臨界値を検討したものである。

2. 実験方法

用いた試料は市販の板状 SUS 304 及び SUS 316 オーステナイトステンレス鋼で、それらの化学組成を Table 1 に示す。熱処理として、打抜き試料 (平行部 25.6 mm, 平行幅 5 mm, 厚さ 1 mm)²⁾ をアルゴン雰囲気中、1,373 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、実験に供した。試験溶液は種々の濃度の硫酸溶液で、これらは特級試薬と蒸留水で調製された。試験温度は 333~373 K の範囲で設定され、その精度は ± 1 K である。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 ± 0.01 mm である。

3. 結 果

3.1 腐食クリープ曲線

硫酸溶液中、一定応力下において試料の伸びの経時変化をえることができる。これは腐食クリープ曲線¹⁾とよばれ、Fig. 1 に模式的に示す。腐食クリープ曲線は応力負荷直後の瞬間歪、第1次クリープ、第2次クリープ及び第3次クリープの各領域からなっている。第2次クリープ領域でえられるクリープ速度は定常クリープ速度($\dot{\epsilon}_{ss}$)とよばれ、これは破断寿命予測の重要なパラメーターである。また、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を遷移時間(t_{ss})とし、破断時間を t_f と表示してある。

3.2 環境因子の影響

353 K, 0.82 kmol $\cdot$ m⁻³ 硫酸溶液における SUS 304 及び SUS 316 の応力腐食割れは SUS 304 では約 100~490

Fig. 1 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 region, respectively.

Fig. 2 Relationship between the reciprocal of temperature and time to failure/steady state creep rate for SUS 304 and SUS 316 in 0.82 kmol $\cdot$ m⁻³ H₂SO₄ solution under constant stress of 437 MPa.

Fig. 3 Relationship between SO_4^{2-} concentration and time to failure-/steady state creep rate for SUS 304 in H_2SO_4 solutions at 353K under constant stress of 437 MPa.

MPa, SUS 316 では約 400~490 MPa の応力範囲 (応力腐食割れ領域) で起こる¹⁾。そこで、両試料の応力腐食割れに及ぼす環境因子 (温度と SO_4^{2-} 濃度) の影響を応力腐食割れ領域の応力 (437 MPa) を用いて調べた。

Fig. 2 は 437 MPa, $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸溶液における SUS 304 及び SUS 316 の破断時間 (t_f) 及び定常クリー

プ速度 ($\dot{\epsilon}_{ss}$) を温度 (333~373 K) の逆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 t_f 及び $\dot{\epsilon}_{ss}$ は $1/T$ に対して SUS 304 では約 345 K 以上, SUS 316 では約 349 K 以上で直線になるが、それらの温度以下では両試料の t_f は急激に増加し、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は 10^{-10} m/s 以下のオーダーになっている。 $\dot{\epsilon}_{ss}-1/T$ 及び t_f-1/T の直線関係から、アルレニウス式を用いて両試料の見掛けの活性化エネルギー (ΔG) を求めると、両試料共に $\dot{\epsilon}_{ss}-1/T$ からえられた ΔG は約 127.6 kJ/mol (30.5 kcal/mol), t_f-1/T からえられた ΔG は約 118.1 kJ/mol (28.2 kcal/mol) となり、ほぼ一致した ΔG をえる。これらの ΔG は塩酸溶液でえられた ΔG (80.9 kJ/mol or 19.3 kcal/mol)²⁾ と比較してかなり大きくなっている。

Fig. 3 は 437 MPa, 353 K の硫酸溶液における SUS 304 の t_f 及び $\dot{\epsilon}_{ss}$ を SO_4^{2-} 濃度に対して示したものである。図より、 t_f 及び $\dot{\epsilon}_{ss}$ は SO_4^{2-} 濃度に対して直線関係になることがわかる。Fig. 4 は第 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遷移時間 (t_{ss}) と t_f との比を温度の逆数及び SO_4^{2-} 濃度に対してそれぞれ示したものである。えられた t_{ss}/t_f は材料 (SUS 304 と SUS 316)、温度及び SO_4^{2-} 濃度に関係なく一定の値 (0.57 ± 0.02) になる。この値は塩酸及び塩化物溶液でえられた値^{1)~3)}と一致している。

4. 考 察

4.1 破断寿命予測

温度の関数としてえられた SUS 304 及び SUS 316 の $\dot{\epsilon}_{ss}$ と t_f を両対数で示したのが Fig. 5 である。ここで、図中のアラビア数字は試験温度をそれぞれ両試料に対して示しており、矢印は試料が破断していないことを示し

Fig. 4 Ratio of transition time to time to failure as functions of SO_4^{2-} concentration and the reciprocal of temperature for SUS 304 and SUS 316 in H_2SO_4 solutions under constant stress of 437 MPa, respectively.

Fig. 5 Relationship between the logarithms of steady state creep rate and time to failure as a function of temperature for SUS 304 and SUS 316 in $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution under constant stress of 437 MPa. The arrows mean that the specimens do not fracture.

Fig. 6 Relationship between the logarithms of steady state creep rate and time to failure as a function of SO_4^{2-} concentration for SUS 304 in H_2SO_4 solutions under constant stress of 437 MPa.

ている。図から明らかなように、 $\dot{\epsilon}_{ss}-t_f$ 曲線は $\dot{\epsilon}_{ss}-1/T$ 及び t_f-1/T が直線になる温度範囲で材料に関係なく一本の直線になることがわかる。Fig. 6 は SO_4^{2-} 濃度の関数としてえられた SUS 304 の $\dot{\epsilon}_{ss}$ と t_f の両対数曲線である。えられた $\dot{\epsilon}_{ss}-t_f$ 曲線は同様によい直線になっている。これらの直線は温度及び SO_4^{2-} 濃度に関係なく次

式で表され、

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

(1) 式は塩酸及び塩化物溶液中、応力 437 MPa で温度、pH 及び Cl^- 濃度の関数としてえられた $\dot{\epsilon}_{ss}-t_f$ 曲線^{2), 8)}と一致する。このことから、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は硫酸溶液の環境因子(温度と SO_4^{2-} 濃度)においても破断寿命予測パラメータになることがわかる。さらに、(1) 式が溶液アニオン種 (Cl^- と SO_4^{2-})、材料 (SUS 304 と SUS 316) 及び環境因子に関係なく成り立つことから、次式の $\dot{\epsilon}_{ss}-t_f$ 曲線の一般式^{1), 2)} が硫酸溶液での応力腐食割れ領域の応力で満足すると考えられる。

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

$$\sigma = 473 C + 1,555 \quad (3)$$

以上のことから、塩酸及び硫酸溶液において応力が既知で、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が測定されれば、(2) と (3) 式より SUS 304 及び SUS 316 の t_f は容易に予測されることができ、さらに、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は Fig. 1 の腐食クリープ曲線からわかるように t_f の 10~20% の時間で求められることから、早期の破断寿命予測が可能である。

また、Fig. 5 から明らかなように、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ m/s}$ のオーダーになると、 t_f は 10^7 秒以上になることが予測される。このことは試料が実験室時間スケールでは破断しないすなわち応力腐食割れを起こさないとみなすことができる。それゆえ、硫酸溶液においても $\dot{\epsilon}_{ss}$ が応力腐食割れ評価の指針となることがわかる。

4.2 環境因子の臨界値

本節では硫酸溶液における SUS 304 及び SUS 316 の温度及び SO_4^{2-} 濃度の臨界値を前報³⁾で行ったと同じ方法を用いて推測してみる。

種々の一定応力(応力腐食割れ領域)のもとでは $\dot{\epsilon}_{ss}-t_f$ 曲線は (2) と (3) 式が成り立つ。さらに、一定溶液環境において、応力の関数としてえられる $\dot{\epsilon}_{ss}-t_f$ 曲線は次式で表されると考える^{1), 2)}。

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

ここで、(4) 式の C' は溶液条件 (pH, 濃度, 温度) 及び材料 (SUS 304 と SUS 316) で決まる定数で、応力に独立である。(2) と (4) 式から、 $\log t_f$ を消去すると、

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

(5) 式において、未知数は $\dot{\epsilon}_{ss}$ と C' である。しかしながら、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は応力 437 MPa で温度及び SO_4^{2-} 濃度の関数として実験よりえられているので、(5) 式からそれぞれの溶液条件における C' を求めることができる。それゆえ、逆に C と C' から、種々の応力における $\dot{\epsilon}_{ss}$ を (5) 式から求めることができる。

このようにしてえられた両試料の $\dot{\epsilon}_{ss}-\text{SO}_4^{2-}$ 濃度曲線を種々の応力に対して示したのが Fig. 7 である。ここで、図中の黒丸及び白丸は両試料の実験値を、黒三角及

Fig. 7 Relationship between steady state creep rate and SO_4^{2-} concentration for SUS 304 and SUS 316 under various stresses in H_2SO_4 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.

び白三角は両試料の計算値である。また、SUS 316 の実験値は一点しかないため、その点を通る $\dot{\epsilon}_{ss}$ - SO_4^{2-} 濃度曲線は SUS 304 の応力 437 MPa でえられた $\dot{\epsilon}_{ss}$ - SO_4^{2-} 濃度曲線 (実験値) と同じ傾きをもつ直線で表されると仮定している。この図から、種々の応力において $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 1×10^{-9} m/s になるときの SO_4^{2-} 濃度を求め、それらを応力に対して示したのが Fig. 8 である。図中のアラビア数字 (1, 2, 3) は 353 K, $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 溶液における両試料の応力 (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。応力に関係なく応力腐食割れを起こさなくなる臨界 SO_4^{2-} 濃度 ($\text{SO}_4^{2-} \text{cri.}$) は応力 490 MPa (応力腐食割れ領域の最大応力) での SO_4^{2-} 濃度に対応する。その結果、両試料の $\text{SO}_4^{2-} \text{cri.}$ は以下の値になる。

$$\text{SO}_4^{2-} \text{cri.} \div 0.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ for SUS 304}$$

$$\text{SO}_4^{2-} \text{cri.} \div 0.48 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ for SUS 316}$$

えられた両試料の $\text{SO}_4^{2-} \text{cri.}$ はそれらの $\text{Cl}_{\text{cri.}}$ ⁸⁾ より約 1 けた程度大きい。

Fig. 8 Relationship between stress and SO_4^{2-} concentration, which is the concentration at which $\dot{\epsilon}_{ss}$ becomes the value of 1×10^{-9} m/s in Fig. 7. The arabic numerals (1, 2 and 3) correspond to stress, SCC and corrosion regions for SUS 304 and SUS 316, respectively. $\text{SO}_4^{2-} \text{cri.}$ in the figure is the critical SO_4^{2-} concentration, below which no SCC occurs at any stress in SCC region.

Fig. 9 Relationship between stress and steady state creep rate for SUS 304 and SUS 316 under various constant temperatures in $0.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution. 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.

次に、種々の一定温度における SUS 304 及び SUS 316 の $\dot{\epsilon}_{ss}$ を応力に対して示したのが Fig. 9 である。ここで、図中の黒丸及び白丸は本報及び前報¹⁾ でえられた実験値を、黒三角及び白三角は計算値である。また、図中のアラビア数字 (1, 2, 3) は Fig. 8 と同じ意味である。図より、応力腐食割れが起こる最大応力は両試料共に 490 MPa であることから、この応力での両試料の $\dot{\epsilon}_{ss}$ を温度に対して求めることができる。このようにしてえら

Fig. 10 Relationship between temperature and steady state creep rate obtained at 490 MPa in Fig. 9. The stress of 490 MPa means the maximum stress in SCC region for SUS 304 and SUS 316. T_{cri} in the figure is the critical temperature, below which no SCC occurs at any stress in SCC region.

れた $\dot{\epsilon}_{ss}$ を温度に対して示したのが Fig. 10 である。両試料の $\dot{\epsilon}_{ss}-T$ 曲線は直線になり、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 1×10^{-9} m/s になるときの温度を外そうして求めると、SUS 304 では約 321 K, SUS 316 では約 338 K をえる。これらの温度以下では、両試料の $\dot{\epsilon}_{ss}$ は 10^{-10} m/s のオーダーになるため、実験室時間スケールでは応力腐食割れが起こらないと考えられるので、えられた温度は両試料の臨界温度 ($T_{cri.}$) である。

$$T_{cri.} \div 321 \text{ K for SUS 304}$$

$$T_{cri.} \div 338 \text{ K for SUS 316}$$

えられた $T_{cri.}$ は塩酸溶液でえられた $T_{cri.}^{(2)}$ より約 50 K 高くなっている。

4.3 応力腐食割れ機構

本研究と前報^{1)~3)}から、SUS 304 及び SUS 316 の応力腐食割れはアニオン種 (Cl^- と SO_4^{2-})、応力因子及び環境因子 (温度、濃度、pH) に関係なく同一機構で説明されることが $\dot{\epsilon}_{ss}-t_f$ 曲線の式及び t_{ss}/t_f の値が一致していることから推測される。そこで、本節では両試料の応力腐食割れ機構を総合的に考察してみる。

一般に、応力腐食割れは割れの誘導期間 (induction period) と伝播期間 (propagation period) からなる。腐食クリープ曲線においては第 2 次クリープ領域までが割れの誘導期間に、それ以後の破断までの領域が伝播期間に対応すると考えられる。試料の伸び増加すなわち腐食クリープは割れの進行に基づいていると考えられている⁴⁾ ことから、割れ誘導期間に測定される $\dot{\epsilon}_{ss}$ は誘導期間での割れ進行速度 (v_i) に対応すると推察される。

$$\dot{\epsilon}_{ss} \propto v_i \quad (6)$$

一方、遷移時間 t_{ss} (割れ誘導時間と等価) と t_f との比は

応力腐食割れ領域において材料 (SUS 304 と SUS 316)、応力因子及び環境因子に関係なく一定値 (0.57 ± 0.02) になる。これは誘導期間に進行する割れの進行距離 (L_i) と破断するまでに進行する割れの全進行距離 (L_f)¹⁾ との比が t_{ss}/t_f と対応していると考えられる。

$$t_{ss}/t_f \propto L_i/L_f \quad (7)$$

さらに、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は近似的に次のように表すことができるので、

$$\dot{\epsilon}_{ss} = L_i/t_{ss} \quad (8)$$

(7) と (8) 式から、次式の間係をえる。

$$\dot{\epsilon}_{ss} \propto L_f/t_f \quad (9)$$

(9) 式の L_f は試料幅に依存するので、同一試料形状を用いる限り一定とみなすことができるとすると、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は t_f の逆数に比例することがわかる。これは定性的に (2) 式と一致する。それゆえ、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は破断寿命予測パラメーターになるものと考えられる。

さらに、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 10^{-10} m/s のオーダー以下になると、応力腐食割れが実験室時間スケール (約 10^7 秒) では起こらない。これは v_i が非常に小さくなるために、割れがその時間スケール以内で L_i に達することができないことによると考えられる。そこで、 v_i は割れ先端の腐食電流 (j_i) と次のような関係にあることがわかっていて、

$$v_i = j_i \cdot M/ZF \cdot \rho \quad (10)$$

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、 ρ : 金属の密度である。

(6) と (10) 式より、

$$\dot{\epsilon}_{ss} \propto j_i \cdot M/ZF \rho \quad (11)$$

前報¹⁾において、(11) 式を用いて $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 1×10^{-9} m/s になるときの j_i を推測すると、 j_i は約 $2.9 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ になることを示した。この値以下になると、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 10^{-10} m/s のオーダーになることから、これが誘導期間に割れが進行するかしないかの最小電流すなわち臨界腐食電流 ($j_{i, cri.}$) とみなすことができる。このように推定された $j_{i, cri.}$ は Hoar ら⁵⁾ が応力腐食割れを起こすに必要と考えた腐食電流より数オーダー小さいことから、割れ先端で皮膜生成が生じていると考えることが妥当である。そこで、次に j_i の中味を考えてみよう。

j_i は次の反応で生じるアノード電流の総和であると考えられる。

- (1) 活性面からの溶解反応 (j_a)
- (2) 皮膜生成反応 (j_f)
- (3) 皮膜溶解反応 (j_{fd})

さらに、これらの反応のほか j_i に影響する因子として、

- (4) 皮膜生成速度 (v_f)
- (5) 生成皮膜の機械的性質 (延性的あるいは脆性的)
- (6) 塑性変形による活性面の生成速度 (v_{as})

が考えられる。他方、生成する皮膜の性質あるいは特徴は以下の四つのケースに分類される。

- (a) v_f が大きく、 j_{fd} が小さい。
- (b) v_f と j_{fd} の両方が大きい。
- (c) v_f と j_{fd} の両方が小さい。
- (d) v_f が小さく、 j_{fd} が大きい。

ケース (a) は不働態皮膜が生成することに相当する。この場合には、活性面からの溶解はただちに抑制され、 j_{fd} も小さいために、 j_i は $j_{i\text{cri}}$ に達することができず、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 v_f と等しいかそれ以上になると、 j_i は $j_{i\text{cri}}$ 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 (a) に適用されるであろう。ケース (b) は皮膜によって活性面からの溶解は抑制されるが、 j_{fd} が大きいために、 j_i は $j_{i\text{cri}}$ 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と考えられる。ケース (c) は活性面からの溶解反応が 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、皮膜が塑性変形で破壊されると j_i は再び増加する。皮膜の生成—破壊—溶解—生成のサイクル過程で流れる平均の j_i は $j_{i\text{cri}}$ をこえる可能性がある。これは皮膜破壊機構⁹⁾に対応する。硫酸溶液における SUS 304 はケース (b) あるいはケース (c) で説明できると思われる。ケース (d) は皮膜が生成したとしても、 j_a と j_{fd} がそれほど大きな相違がない場合である。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⁷⁾から推測される。特に、 v_f が小さいために、高応力側で j_a が j_i を支配する可能性があり、これは活性経路溶解機構⁹⁾に相当すると考えられる。

以上述べてきた応力腐食割れ機構は塑性変形によって生成した活性面からの溶解反応 (メカノケミカル反応) とその後の皮膜生成速度並びに皮膜溶解速度との関係に基づいて、 j_i が $j_{i\text{cri}}$ に達することができるかどうかを定性的に示したものである。このことから、従来提出された機構 (水素脆性を除く) は個々に独立したものではなく、共通の考えで統一されることを示唆していると思われる。

5. 結 論

硫酸溶液中、温度及び SO_4^{2-} 濃度の関数として SUS 304 及び SUS 316 の応力腐食割れを調べた結果、次のことがわかった。

(1) 腐食クリープ曲線からえられる遷移時間 (t_{ss}) と破断時間 (t_f) との比 (t_{ss}/t_f) は材料 (SUS 304 と SUS 316)、温度及び SO_4^{2-} に関係なく一定の値 (0.57 ± 0.02) をとる。

(2) 一定応力 (437 MPa) において、定常クリープ速度 ($\dot{\epsilon}_{ss}$) と t_f の両対数曲線は温度及び SO_4^{2-} 濃度に関係なく、次式で表される。

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

このことから、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ は硫酸溶液においても破断寿命予測パラメーターとなることがわかる。

(3) さらに、 $\dot{\epsilon}_{ss}$ が 10^{-10} m/s のオーダーになると、試料は実験室時間スケール (約 10^7 秒) では応力腐食割れを起こさない。これは $\dot{\epsilon}_{ss}$ が応力腐食割れ評価の指標となることを示している。

(4) 両試料の臨界温度 ($T_{\text{cri.}}$) 及び臨界 SO_4^{2-} 濃度 ($\text{SO}_4^{2-}\text{cri.}$) が推測され、以下の値を与える。

$$T_{\text{cri.}} \doteq 321 \text{ K for SUS 304}$$

$$T_{\text{cri.}} \doteq 338 \text{ K for SUS 316}$$

$$\text{SO}_4^{2-}\text{cri.} \doteq 0.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ for SUS 304}$$

$$\text{SO}_4^{2-}\text{cri.} \doteq 0.48 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ for SUS 316}$$

(5) (1) と (2) から、硫酸溶液における両試料の応力腐食割れ機構は塩酸溶液のそれと同じであると結論され、定性的に考察される。

(Received December 8, 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) 西村六郎, 工藤清勝: 防食技術 **36**, 292 (1987).
- 4) 尾崎敏範, 西田 修: 防食技術, **22**, 221 (1973).
- 5) T. P. Hoar & J. G. Hines: *J. Iron Steel Inst.*, **182**, 124 (1956).
- 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).