オーステナイトステンレス鋼の塩化物応力腐食割れ におけるすきま腐食の役割*

辻 川 茂 男**

** 東京大学大学院工学系研究科金属工学専攻

Roles of Crevice Corrosion on Stress Corrosion Cracking for Austenitic
Stainless Steels in Neutral Chloride Solutions*

Shigeo Tsujikawa**

** Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

Corrosion cracks initiated in the potential zones, zone I (active range) and zone III (pitting region), in 1N H₂SO₄ solution containing 0.5M NaCl at 25°C under pulsating load to promote crack initiation. Based on these facts the following conditions were found to be required for the cracks to initiate : a) cracks must occur at a dissolving surface with {100} faceting, and b) crack growth rate, $\dot{C}$, is faster than the dissolution rate, I_h , at the surface. In practical neutral solutions, the dissolving surface specified in the condition (a) consists of large growing pits or a corroding crevice, depending on the Cl⁻ concentration. The conditions (a) and (b) were also confirmed to apply to SCC initiation from pits under static stress for type 304 steel in 25% MgCl₂ solution at 80°C. A circumferential notch, introduced into a round type 316 S steel bar as both corrosion crevice and stress intensifier, extended the SCC range to both less noble potential region and lower concentration range of MgCl₂ solutions at 80°C when compared to SCC initiated from pits on a smooth specimen. By decreasing the bulk Cl⁻ concentration, it becomes difficult for cracks to start at pits where I_h markedly increases. However, as I_h in crevice is lower than in pits and the condition (b) is readily satisfied with a lower dissolution rate $I_h < \dot{C}$, a corroding crevice becomes a good initiation site. SCC initiations in lower Cl⁻ solutions were demonstrated using c) a tapered double cantilever beam specimen of type 316 steel with an artificial slit crevice, and d) a spot-welded specimen with both crevice and residual stresses for improved SCC resistant 304 steels. By using the spot-welded specimen maintained slightly above the crevice repassivation potential, it was possible to evaluate the sensibilities of the relevant steels at a given solution/temperature with no additional applied stress.

Key words : stainless steel, stress corrosion cracking, localized corrosion, crevice corrosion, chloride, faceting, etch-pits.

1. はじめに

応力腐食割れ (SCC) は、材料・応力と環境の 3 条件がすべて満たされたときに限って起こる。3 要件のうち一つでも欠ければ起こらない。このことはオーステナイトステンレス鋼の塩化物環境における SCC (以下、Cl-SCC とよぶ) にもあてはまる。この型の SCC が多発してきたのは、上述の 3 条件のいずれもが満たされや

すかったからである (Fig. 1)。

1.1 応力条件

沸騰 45% MgCl₂ 液における平滑試片の Cl-SCC 下限界応力 (σ_{th}) は 310 (24 Cr-20 Ni) 鋼で 0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$) にほぼ等しい。しかし 304 (18Cr-9Ni) 鋼の σ_{th} は 0.7 $\sigma_{0.2}$ と低い¹⁾。き裂発生形態が食孔経由型をとる場合には σ_{th} の値はこのようになり低下する。

平滑試片でのき裂発生形態には、試片表面から直接的にき裂が発生する直接貫入型 (Type A) と大きい食孔底に発生する食孔経由型 (Type B) とがあり、80°C の

* 材料と環境 '97 (東京, 1997 年) で発表

** 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1 (7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan)

Fig. 1 Conditions leading to frequent Cl^- SCC for type 304 steel.

35% MgCl_2 液 (pH 3.1) では両者が観察される (Fig. 2²⁾)。Type A では $\sigma_{th} \approx \sigma_{0.2}$ で、10 μm 以下の浅いピットからき裂が発生する。Type B のき裂は、 $\sigma_{th} \geq 0.7 \sigma_{0.2}$ の引張応力下に、負荷応力によって決まる限界深さ以上の食孔から発生する。この応力条件は、食孔を同じ深さの表面き裂におきかえると、 $K_{ISCC} = 8 \text{ kgf} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ ($= 2.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) と表せる。150 μm 深さの食孔があると 15 kgf/mm^2 の応力でき裂発生が起こる。 K_{ISCC} の報告値³⁾ は 3~4 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ に多く、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ などのセラミックスの破壊靱性値に似てかなり低い。

Cl^- -SCC の事例の多い溶接部は、溶接ままでは通常 $\sigma_{0.2}$ 以上の引張残留応力をもつ。銅合金・炭素鋼ではそれぞれ 200~400°C・550~600°C の焼鈍により残留応力が除去され、SCC を回避できる。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼には、この応力除去焼鈍は適用されない。約 1000°C 以上の高温が必要であって、この温度からの冷却過程での変形による新たな残留応力の発生、材料の鋭敏化による粒界腐食・粒界応力腐食割れの恐れがあるからである。こうして、溶接部に残留応力を残したままの使用を余儀なくされてきたことは、応力条件からみた Cl^- -SCC 遍在の最大の原因であった。

なお、1970 年代の沸騰水型軽水炉 304 鋼管溶接熱影響部での粒界型応力腐食割れ対策の一つとして、溶接部の残留応力低減工法⁴⁾が開発された。これらとは別に開発された PWC 法⁵⁾——余熱が残っている間に SCC が懸念される表面を水冷して残留応力を圧縮にかえる——も、 Cl^- -SCC の応力面からの防止に応用できよう。

1.2 材料条件

Cl^- -SCC 事例を多発してきた材料側原因は、まず優れ

Fig. 2 Occurrence (X) or non-occurrence (O) of initiations of Types A and B cracks in relation to pit depth and applied stress.

た総合的機能をもつ 304 鋼が広く使われてきたことにあり、かつその 304 鋼が通常の望ましい材料状態である溶体化処理状態においてすでに感受性をもつことに求められる。

この感受性は高温ほど発現しやすいという特徴があり、中性環境では材料ごとにきまる臨界温度 (T_c) を超えた温度で Cl^- -SCC が起こる。304 鋼の T_c は約 50°C で、一般の使用環境温度はこれを超えることが多い。この T_c の低さも 304 鋼の Cl^- -SCC 感受性が高いことを物語っている。

高温・高濃度 MgCl_2 液を用いて 304 鋼の Cl^- -SCC 感受性を改善しようとする世界的努力は 30 年以上の歴史をもっていた。比較的初期 Copson により提出された著名な結果は Ni の効果⁶⁾ である。

まず第 1 に、45% 以上の Ni を含むオーステナイト系鋼は長時間後も破断しない。

第 2 に、低 Ni 量域にも破断しにくい条件がある。その後の報告でも、例えば Ni を含まない高純度フェライト系 28Cr-2Mo、28Cr 鋼は破断しにくい、ただしこれらに 2 または 4% Ni が添加されると破断しやすくなる^{7,8)}。このような SCC 感受性の増大に腐食速度の減少が対応する。同じフェライト系ステンレス鋼であっても、数% の Ni 添加で著しく SCC 感受性が高まることは、「フェライト系ステンレス鋼は Cl^- -SCC を起こさない」という一時の神話を否定する。

10% 以下の Ni 量範囲で一定の成果を収めたのはフェ

Table 1 Different effect of various alloying elements on SCC of austenitic stainless steels in acidic (A) and neutral (B) chloride solutions¹³⁾.

alloying element	A	B
	boiling 45%MgCl ₂	boiling 35%MgCl ₂
C	○	○
Si	○	□
Cr	×	□
Mo	×	○
Cu	×	○
P	×	×
N	×	×
Ni	○	○

○ : beneficial, □ : no significant effect, × : detrimental

1.3 環境条件—伝統的試験液（高濃度沸騰 MgCl₂溶液）の再検討

Cl⁻-SCC は環境に Cl⁻ の存在を要求する。伝統的試験液である 45%MgCl₂ 液中の Cl⁻ は文字通り高濃度である。しかし実環境では 10 ppm さらに数 ppm の Cl⁻ し含まない液環境でも Cl⁻-SCC が多発している。数 ppm Cl⁻ というのはほとんどの“水”がもっている条件であるから、この意味では Cl⁻-SCC はほとんどの水環境で起こりうる SCC であるということになる。すなわち、環境面での Cl⁻-SCC の要件も満たされやすいものになっている。

上述の 10 ppm・数 ppm という Cl⁻ 濃度は沖合液のそれである。304 鋼がこれらと自由面で接して Cl⁻-SCC を起こすことはない。Cl⁻-SCC を発生する箇所での Cl⁻ 濃度は上述の試験液と同等の値にならねばならないとすると、沖合濃度からの濃縮作用が必要である。これは、熱交気相部での塩水の付着・乾燥という単なる物理的作用によってなされる場合もあるが、より基本的には局部腐食とくにすきま腐食によってなされる。このようなすきま腐食の役割発見が本稿の内容である。

歴史的には、Cl⁻-SCC の検討は高温・高濃度 MgCl₂ 試験液（ASTM G 36-73 : 155°C 沸騰 45%MgCl₂, JIS G0576-1975 : 143°C 沸騰 42%MgCl₂）から始まった。1970 年代に入ってこれら伝統的試験液によって開発された鋼が、実環境条件においては必ずしも期待された性能を発揮しないことが判明してきた。この結果は象徴的に Table 1¹³⁾ に示されている。

各種濃度の MgCl₂ 水溶液の温度-pH 関係を Fig. 5¹⁴⁾ に示す。沸騰 42・45%MgCl₂ 液の pH は 1 以下で、304 鋼ははじめ多くのステンレス鋼の pH_d（脱不動態化 pH）より低い。304 鋼の pH_d は約 2 であるから、304 鋼に

Fig. 5 MgCl₂ concentration-temperature-pH¹⁴⁾.

Table 2 Initiation site for SCC cracks in chloride solutions.

solution	pH	test solution	initiation site
A	acidic	boiling 42, 45%MgCl ₂	active plain surface
		H ₂ SO ₄ + Cl ⁻ , HCl	
B	neutral	80°C, 25 ~ 30%MgCl ₂	large growing pits
		boiling 20%NaCl	
C	neutral	lowCl ⁻	corroding crevice

とってこの液は酸性液である。液環境による SCC き裂の発生形態のちがいを Table 2¹⁵⁾ に示す。酸性の A 液では、活性態電位域にあって均一 (faceting) 溶解している平滑自由表面から、き裂はほぼ直接的に（約 10 μm 深さ以下のピットから）発生する。中性の B・C 液では、き裂は、試片表面の大部分を占める不動態化表面からは発生できず、pH が pH_d より低く、濃縮された Cl⁻ を含む局部アノード（大きな食孔—B 液、すきま腐食部—C 液）をその起点として必要とする。この局部腐食の過程における効果（Si は抑制に効果なし、Mo は有効）がその次段階のき裂発生のもそれより優先し、かつ異なる場合に A/B 液間での合金元素の効果の差が顕現するのであろう。ただし、効果発揮の合金量範囲も重要である。例えば、孔食抑制には数%以上の Mo が必要であるが、A 液でのき裂発生は 0.02%以上の Mo によって促進される。

Fig. 6¹⁶⁾ はステンレス鋼の模式的分極曲線中に SCC 感受性電位域 I ~ III を記入したものである。I : 活性態域, II : 活性態—不動態遷移域, III : 孔食域, である。

Fig. 6 Schematic diagram illustrating positions of Zones I, II, and III for stress corrosion cracking on polarization curve¹⁶⁾.

常温の 10N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{N NaCl}$ 液¹⁷⁾, 常温の約 1 M HCl 液¹⁸⁾, にそれぞれ自然浸漬された 304 鋼の SCC は, Zone I の例である。140°C の 45% MgCl_2 溶液中で調べられた 18-8 鋼の真の分極曲線¹⁹⁾によれば, 沸騰 42% MgCl_2 中での割れは Zone I・III のいずれもあり, とくに負荷応力の小さい場合は大きな食孔を経由してき裂が発生する Zone III の形をとる²⁰⁾。しかし, 高温・高濃度の MgCl_2 液中においては活性態電流値が経時的に低下するほか, 元々不動態電位域が狭いため, 電位域 (I ~ III) の区別そのものがむづかしい。

2. 感受性電位域 I・III における変動荷重条件下腐食割れき裂の発生^{22), 27)}

我々は, 304 鋼が Fig. 6 のような典型的分極曲線を示す液として 25°C の 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{M NaCl}$ 水溶液 ($\text{pH} \approx 0.3$) を選んだ。0.5 M Cl^- は海水濃度をねらい, H_2SO_4 を加えたのは後述のような局部アノード内部液の酸性条件を前もって沖合液に与えるためである。この液はまた, 久松ら²¹⁾が, これまで無応力下の孔食研究に用いてきたものであるうえ, 分極曲線において広い不動態域のあとに孔食域をもつという特徴において, Zone I ~ III の割れを比較検討する目的にも適当である。

この液中で 304 鋼平滑試片の電位を種々の値に保って, 割れを発生しやすい変動応力 (回転曲げ 1300 rpm, 空气中疲労限 247 MPa より低い応力振幅 143 MPa) を負荷して破断までのサイクル数を調べた結果を Fig. 7 (b)²²⁾に示す。同 (a) に示した分極曲線に照らして, 破断時間が短くなっている Zone I および III では腐食割

Fig. 7 Result of potentiostatic corrosion fatigue tests under a stress amplitude of 143 MPa (b). There exist potential Zones I, (II) and III for corrosion cracking in relation to the static polarization curve (a).

れが起こっていると推察された。

2.1 活性態電位域における腐食割れの発生

Zone I の腐食割れは, $E_{\text{corr}} \approx -0.37\text{ V}$ を含む $-0.50 \sim -0.20\text{ V vs. SCE}$ で発生した。この電位域が, 静荷重下 (円周切欠き付丸棒試片) SCC 電位域, $-0.52 \sim -0.35\text{ V}$ ³⁾, と比べて貴側でより広いのは, 変動荷重による加速効果によるのであろう。カソード側の -0.55 V より卑な電位, および $-0.15 \sim +0.40\text{ V}$ の不動態域では腐食割れは発生しなかった。以上の事実は, き裂はある程度以上の速度で現に溶解しつつある表面からのみ発生することを示す。

Fig. 8 (a) に電位による割れ発生の有無を, 同 (b) に割れ優先面と溶解の facet (その面に垂直な方向での溶解速度が最小の低指数面——方位性ピットでは内壁を構成する面) との対応をまとめた。Zone I では {100} facet が現れる電位域で {100} 面に沿って割れており, これは静荷重下の単結晶試片の結果²³⁾と同じである。さらに安定オーステナイト系ステンレス鋼の 310 S 鋼と常温の 5N $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ 溶液との組合せにおいて

Fig. 8 Crack initiation in Zones I and II (a) and its close relation with {100} faceting dissolution (b).

Table 3 References on crystallographic plane of fracture surface of Fe-Cr-Ni alloys.

Steels	Solution	Fracture plane	References
20Cr - 20Ni, single	boil. MgCl ₂	{100}	T 3-1
304, poly	boil. MgCl ₂	{100}	T 3-2
304, poly	boil. MgCl ₂	{110}	T 3-3, 4
304, poly	boil. MgCl ₂	{111}	T 3-5
25Cr - 20Ni, single	boil. MgCl ₂	{100}	T 3-6
304, poly	H ₂ SO ₄ - NaCl	{100}	T 3-7, 8
316, single	boil. MgCl ₂	{210}	T 3-9
304, single	H ₂ SO ₄ - NaCl	{100} , {110}	T 3-10
304, single	H ₂ SO ₄ - NH ₄ SCN	{100}	T 3-11

も SCC 破面と溶解の溶け残り facet との一致がみられる²⁴⁾。共通の低指数面は、0.2, 0.5N NaCl では既出の {100}, {100} + {111} であるが、0.8N NaCl において中間の電位域に {110} facet が現れる場合にも両面が一致する。さらに H₂SO₄ + NH₄SCN 液中での 304 鋼単結晶²⁵⁾および Cl⁻液中での純 Al の井戸型の割れ面も溶解の facet {100} と一致し、0.1M H₂SO₄ + 1M NaNO₃ + 0.05M NaCl 水溶液の Al-4%Cu 合金に Al 合金で圧倒的な {100} に加えて {110} facet が現れる場合²⁶⁾にも同様の一致がみられる。

Cl⁻-SCC は典型的に貫粒割れであり、き裂の粒内径路において結晶学的優先面が存在することは古くから報告されている (Table 3²⁴⁾)。ここでの我々の主張は、これら結晶学的割れ径路が、Zone I での活性態溶解に本質的な方位依存性 (faceting) 溶解における溶け残り面 (slowest plane) に一致するということである。

-0.20 V 付近にあると思われる Zone II の割れを検討するため、深さ 15 μm の予き裂を導入した試片での挙動も調べた。この予き裂は -0.20 V (Zone I) では成長継続するが、-0.15 V より貴な電位では 30 μm 以上には成長しなかった。Fig. 8 (b) に示した溶解 facet の観点においても、Zone II ではもっぱら {111} facet で、Zone I のように {100} facet を含まない。このような Zone II での腐食割れはないとみなせる。

2.2 成長性食孔からの腐食割れの発生

孔食電位 $V_{C, PIT} = 0.41$ V より貴な 0.42 V (Fig. 7 の Zone III) では腐食割れの発生は起こるが、ここで採用している変動応力下でも、安定に成長することは稀であった。Zone III の食孔底溶解速度 I_h は 0.41 V で 171 mA/cm² (210 μm/h) と極めて大きいのである。しかし、0.25 V (50 mA/cm² = 61 μm/h), 0.10 V (15 mA/cm² = 18 μm/h) と低電位になるにつれ I_h も減小し、かつ変動応力条件と食孔の切欠き効果とによって割れ速度が加速されるので、腐食割れの発生機会が増す。このような孔食電位より卑な Zone III 電位域での成長性食孔からの腐食割れ発生を調べるには以下の方法を採用した。

活性態電位 -0.45 V で最大深さ 60 μm 以下の複数の予き裂を導入した試片を 0.30 V に保つと、予き裂は食孔に変わって成長を継続する。次いで試片電位を 240

min/V の一定速度で下げる。この間各食孔は Fig. 9 中に記入した左上がりの定勾配直線群 ① のように深くなってゆく。こうして種々の電位まで掃引した試片上の食孔底は「滑らか」であってき裂発生の有無を観察しやすい。定法のように $V_{C, PIT}$ 超から電位を下げたのでは食孔底面の凹凸が激しすぎてしまう。食孔底にき裂発生が起こった試片電位は 0.1~0.3 V であった。同図で、例えば (0.25 V, 約 250 μm) にプロットした (×89) は 0.25V まで掃引した試片上の約 250 μm 深さの食孔底に深さ 89 μm のき裂を認めた (Fig.10) ことを示す。

き裂発生の起こった領域—— $I_h = \dot{C}$ を意味する線 ② より上方——では、後述の競合則 $I_h < \dot{C}$ を満たし、かつ食孔底の小さな方位ピットが Zone I のそれと共通する {100} + {111} facets を示す。久松²¹⁾によれば 0.2~0.3 V は電位降下条件下に食孔内壁上に活性態溶解を行う部分が現れ始めるときの試片電位である。

Fig. 9 Occurrence (×) or non-occurrence (○) of crack initiation at the bottom of growing corrosion pits in relation to the pit depth as well as electrode potential.

以上のき裂発生の起点は、山口大学²⁸⁾での先行的観察のように、成長性食孔底に生成する方位ピットにあるとみなせるのであるが、この方位ピットはその拡大に伴い急速に方位性を失ってゆくため、Fig. 11 に示すように発生するき裂との関係を明瞭には観察しにくい。そこで、より明瞭な方位ピットを作ってそこでのき裂発生を見ることにした。この目的に適した方位ピット（エッチ

Fig. 10 A growing corrosion pit with issuing crack at its center of bottom (after crack opening treatment).

Fig. 11 Likely crystallographic pit formed at a bottom of a growing corrosion pit with a issuing crack indicated by the arrows (after crack opening treatment).

ピット) を作るには、不動態化処理試片を活性態電位に保つとき、いずれ全表面が活性態溶解へ移ってゆくまでの過渡的時間内は孤立の方位ピットの形をとることを利

Table 4 Factors which determine induction periods for corrosion crack initiation.

No.	Stress Amplitude	Electrode Potential		Pretreatment / Initiation sites of cracks	Induction Period	
	MPa	V vs. SCE	Faceting		10 ³ cycles (min)	
1a	143	-0.35	{100}	Passivated Smooth Surface	100	(75)
1b	143	-0.25	{111}	/ Actively Faceting Surface	190	(143)
1c	212	-0.25	{111}	Passivated Smooth Surface + Etch Pitting for 90 min / Active Etch Pits	≥80	(≥60)
2	143	+0.30 → +0.25	{111} + {100}	- / Crystallographic Pits at Bottom of Growing Corrosion-Pits	15.5	(12)
3	143	-0.30	{111} + {100}	Passivated Corrosion-Pits + Etch Pitting for 90 min / Etch Pits at bottom of Passivated Corrosion Pits	~10	(~7.5)

Fig. 12 A passivated corrosion pit with etch-pits having mixed facets of $\{111\}$ and $\{100\}$ developed at -0.30 V in its inner surface (a). The enlarged view (b) shows that relatively large etch-pits issued micro-cracks, whereas small etch-pits did not.

用する。こうしてき裂発生までの期間（変動応力のくり返し数，時間）を調べた結果を Table 4²⁷⁾に示す。平滑試片表面へのエッチピット作成（No. 1 a, 1 b）ではき裂発生までにかなりの期間を要した。同表の No. 3 では平滑試片に再不動態化食孔（機械的切欠き）を導入した後， $\{111\} + \{100\}$ facet のえられる活性態電位 -0.30 V でエッチピット作成を行った。このようにエッチピットを再不動態化食孔底に作成した場合は，Zone III の成長性食孔でのそれ（No. 2）と同様の短期間内にき裂発生を再現できた（Fig. 12）。これは，き裂発生における成長性食孔の役割を，再不動態化食孔の機械的切欠き作用とエッチピットの化学的作用とによって，よく simulate することができたということでもある。

以上の試験においてき裂は，方位ピットの内壁を構成する低指数面が交わる稜部に発生した。き裂発生の頻度は， $\{100\}$ surface——食孔底面が $\{100\}$ 面——である場合が圧倒的に多く， $\{110\}$ surface でも観察された。しかし $\{111\}$ surface では非常に稀であった。

Zone I と III のき裂発生は，Table 4 でみれば，それ

ぞれ，No. 1 a～c と No. 2, 3 に対応する。Zone I では平滑自由表面上に生成した方位ピット，Zone III では食孔底面に生成した方位ピットにき裂が発生する。巨視的な起点は異なるが，方位ピットの稜という微視的起点は両者に共通である。したがって両者は共通のき裂発生機構をもつという。

2.3 機構について

Film rupture (FR) 説によると，活性態溶解面でのき裂発生は均一（全面）腐食だから SCC は出ないと否定された。同様に，半球形状を保ちつつ拡大する食孔内壁の滑らかに均一溶解しつつある表面からのき裂発生も否定された。割れ面は鋭く狭く幅方向への広がりはないというき裂の形状のために，鋼表面と割れ側面とに保護皮膜の存在を必要と考えたからである。

Acello と Greene¹⁷⁾は， $10\text{N H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{N NaCl}$ 水溶液中の 304 鋼についての，保護皮膜の存在する不動態域で noSCC，存在しない活性態域で SCC という事実に基づいて，FR 説に疑問を投げかけた。

常温付近のステンレス鋼表面に生成する不動態皮膜は，1 nm オーダの薄い皮膜であって 50% まで伸ばせる Ta_2O_5 と同様の靱性をもつ²⁹⁾。したがって，負荷応力に応じて下地鋼が変形しても皮膜はこれによく追従し ductile thinning を受けるだけで rupture することはない。これは不動態では腐食割れを起こさなかった事実（Fig. 7）に対応している。

film rupture theory が有効とみなされるのは $1\text{ }\mu\text{m}$ オーダの厚い tarnish film をもつ黄銅の SCC に対して McEvily ら³⁰⁾が提唱した機構であって，希薄アンモニア環境における純銅の SCC³¹⁾において定量的な解析がなされている。 Cu_2O から成る厚い皮膜は 0. X % の歪により割れ，露出部で再生した皮膜が再び割れるということを繰り返して SCC が進む。下限界応力 σ_{th} は，皮膜破壊の限界歪に対応する 0. 2% 耐力にほぼ等しい。

FR 説の時代の付加的特徴は，き裂の起点を与える箇所での腐食形態とき裂進展＝割れ現象とが同じ電気化学的溶解と同一視したことであろう。次節以降では，前者の溶解と後者の割れとの 2 つが，異なる速度をもつことに基づいて，互いに独立な事象であることを静荷重下の SCC において示す。

3. 中性の高濃度 MgCl_2 溶液における SCC き裂発生——食孔経由型と腐食すきま経由型

Table 2 の B 液に相当する 80°C の MgCl_2 溶液における 304 鋼の SCC き裂発生条件は，電位と MgCl_2 濃度とについて，Fig. 13(a)³²⁾ のようである。例えば 25 % MgCl_2 液での腐食形態は孔食（き裂発生なし）(Δ)，孔食+き裂発生 ($\times$) および不動態 ($\circ$) の 3 つに分け

Fig. 13 (a) Relation between SCC and pitting corrosion of SUS 304 stainless steel in aerated MgCl_2 solutions at 80°C (25 kg/mm^2)³².

られる。同じ食孔であってもき裂を発生するもの(×)としないもの(△)との2つがあるが、これは何により分かれるのであろうか？

直径 8 mm の 304 鋼平滑丸棒試片を用いて、食孔底の深さ方向への溶解速度 I_h と 20 kgf/mm^2 の引張静荷重下に食孔底から発生したき裂の成長速度 $\dot{C}$ とを、25% MgCl_2 液中で測定した結果を Fig. 13 (b)³³ に示す。き裂を発生したのは、食孔再不動態化電位 $E_{R, \text{PIT}}$ ($\approx -385 \text{ mV}$) と孔食電位 $V_{C, \text{PIT}}$ ($\approx -365 \text{ mV}$) との間にある -380 と -370 mV に限られ、この電位域では競合則： $I_h < \dot{C}$ を満たしている。Fig. 14 は -370 mV で食孔底の方位性ピット ($\{111\}$ facet - $\{100\}$ surface に該当) の稜にき裂が発生していることを示す。すなわち、変動荷重下 (§ 2.2) と同様の現象が、静荷重下でも確認できた。

SUS 310 S 鋼の直径 8 mm の平滑丸棒試片を用いて、食孔からのき裂発生条件を溶解速度 I_h ・割れ速度 $\dot{C}$ と MgCl_2 濃度とによって整理した結果を、Fig. 15 (a) 中に pitting + SCC (+) で示す。この領域の上限は $\dot{C}$ 、下限は $I_{h, \text{PIT}}$ ($E_{R, \text{PIT}}$ 直上における I_h の値) である³⁴。上述の平滑丸棒に、深さ約 2.2 mm ・幅約 0.3 mm の円周切欠き (=すきま) を導入した試片についての、同様の結果は、Fig. 15 (a) 中に Crevice Corrosion + SCC (×) で記入した。領域の上限は同じく $\dot{C}$ 、下限は $I_{h, \text{CREV}}$ (すきま再不動態化電位 $E_{R, \text{CREV}}$ 直上における I_h の値) である。Fig. 15 (b) に示すように、 MgCl_2 濃度が 15, 20, および 25% へと増加するとき、それぞれ、 $I_{h, \text{PIT}}$ は 200, 20, $5 \mu\text{m/h}$, $I_{h, \text{CREV}}$ は 100, 2,

Fig. 13 (b) Comparison of dissolution rate at pit-bottom, I_h , with crack growth rate, $\dot{C}$, against electrode potential, E .

Fig. 14 Many micro-cracks at the intersections of the crystallographic pits which were formed at a bottom of a growing corrosion pit after 64h under a tensile stress of 20 kgf mm^{-2} at an electrode potential of -370 mV vs. SCE in 25% MgCl_2 solution at 80°C .

$0.8 \mu\text{m/h}$ と劇的に減少する。そしてこれらが割れ速度 $\dot{C} \approx 5 \mu\text{m/h}$ を切る MgCl_2 濃度—— $I_{h, \text{PIT}}$ で約 25% ; $I_{h, \text{CREV}}$ で約 18%——を超えるとはじめて SCC き裂を発生している。すなわち、SCC き裂を発生する MgCl_2 濃度が、溶解速度 I_h と割れ速度 $\dot{C}$ との競合則： $I_h < \dot{C}$ によって鋭く決定されていることがわかる。局部アノードのうち、食孔に比較して腐食すきまが、卑電位側のより広い電位において SCC き裂を発生することも同様に理解できる。 $E_{R, \text{CREV}}$ が $E_{R, \text{PIT}}$ より卑であり、そのことにより広がった電位域では、より小さい溶解速度ですきま腐食が成長を維持しうるからである。

4. 低濃度 Cl⁻ 溶液中の SCC を再現するための実験室試験

4.1 人工すきま付与テーパ付二重片持り試験片³⁵⁾

実環境においてはかなり温和な条件においても SCC が起こる。このような SCC の実験室的再現に有効であったすきま付試片の例を Table 5 にあげた。

従来困難とされてきた低濃度 NaCl 液中での Cl-SCC の実験室的再現にまず人工すきま付与テーパ付二重片持り試験片を用いた³⁵⁾。この試片 (Table 5, No. 7) を用いて 80°C の $3 \times 10^{-2} \sim 3\%$ NaCl 水溶液中で求めた, $K_{ISCC} = 13.5 \text{ kgf} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ ($= 4.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) および da/dt vs. K_I 曲線における II 領域 ($K_I = 20 \sim 28 \text{ kgf} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ ($= 6.2 \sim 8.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) の範囲) でのき裂成長速度 $\dot{C} = 18 \mu\text{m}/\text{h}$ は沖合 Cl⁻ 濃度に依存しない。作成した電位-NaCl 濃度における割れ条件を Fig. 16 に示す。割れ電位域の下限(線 1)は $E_{R, CREV}$ であり, 上限(線 2)はすきま内溶解速度 I_h が $\dot{C} = 18 \mu\text{m}/\text{h}$ に等しくなる電位であることはこれまでの結果と同じである。

いずれの NaCl 濃度の液中でも $E_{R, CREV}$ 直上での溶解速度 $I_h^+ \approx 1 \mu\text{m}/\text{h}$ ($1 \text{ mA}/\text{cm}^2$) であって, この値は K_{ISCC} の決定に使われる十分遅いき裂成長速度 $(da/dt)_{th} \approx 10^{-9}$ or 10^{-10} m/s ($= 2.7$ or $0.27 \text{ mA}/\text{cm}^2$) と同程度に低い。すなわち, 上述の I_h^+ は, あらゆる成長性き裂 ($\dot{C} > (da/dt)_{th}$) に対して競合則 $I_h^+ \leq \dot{C}$ を満足してそれを発生させるに十分であったわけである。いいかえれば, このように低速の溶解を行う局部アノードを提供することがすきま腐食のユニークな役割である。

Fig. 15 Comparison of SCC region for the smooth specimen with that for the notched specimen in terms of (a) electrode potential, E , and (b) rates of dissolution (I_h) or cracking ($\dot{C}$) against MgCl_2 concentration of the solution at 80°C.

4.2 スポット溶接試験片¹⁵⁾

Table 5 の No. 6 に示すスポット溶接試験片は, § 3 の円周切欠き, § 4.1 の人工すきまよりさらに厳しい

Table 5 Creviced test specimen for SCC.

No.	material	environment	introduced crevice	loading	references
1	Stainless Steels	Cl ⁻ water	metal / wick	U-bent	T 5-1
2	Alloy 600	high temperature pure water	metal / metal	double U-bent	T 5-2
3	Cu alloy	river water	metal / resin	four points bending	T 5-3
4	Type 316	0.6N NaCl	metal / coating	U-bent	T 5-4
5	Stainless Steels	high temperature pure water	metal / graphite fiber	bent beam	T 5-5
6	Type 304	100 ppm Cl ⁻ , 80 C	metal / metal (spot welded)	residual stress	T 5-6
7	Type 316	3 ~ 0.03% NaCl, 80 C	slit	Tapered DCB	T 5-7

Fig. 16 Localized corrosion morphology against external potential in 3, 0.3, and 0.03% NaCl solution at 80°C. SCC occurred only in the range between Lines 1 and 2 in the figure. Line 1 designates repassivation potential ($E_{R, CREV}$) in each solution, and Line 2 designates the potential at which crack growth rate is equal to dissolution rate at the crevice bottom, which is determined by means of a nut/nut crevice.

Fig. 17 Summary of critical temperature in C for SCC in terms of P content and Mo content for 14Cr-16Ni-2Cu-P-Mo steels with 0, 1 and 3% Al.

(E_R が卑な) 金属/金属-すきまをもち、さらに、溶接部近傍に耐力以上の引張残留応力をもっている、新たに応力を付加する必要がない(荷重負荷装置が要らない)という利点をもっている。

この試験ではまず次のことを確認した³⁶⁾: E_R 直上の(20 mV 貴な)電位で感受性を示さない鋼はそれより貴な電位でいずれも no SCC (すきま腐食のみ)であり、SCC 感受性をもつ鋼では必ず E_R 直上の電位で SCC (すきま腐食+割れ)を示す。このように鋼の SCC 感

受性の有無が一つの電位での試験でわかるという特長は多種・多数の試片を用いる鋼組成の検討等に有用である。

つぎに電位は E_R 直上に保ってすきま腐食を起こさせつつ、温度をかえて SCC 試験を実施、14Cr-16Ni-2Cu 鋼の SCC 臨界温度(T_c 、この温度以下では SCC を発生しない)を求めた (Fig.17)。Al を添加しないとき、(20 ppmP, <0.01%Mo) 鋼の T_c は 140°C であるが、(130 ppmP, 0.3% Mo) 鋼で 40°C と著しく低下する。しかし 1 または 3 %Al を添加すると (130 ppmP, 0.3 および 1%Mo) 鋼で T_c は 110°C と著しく改善される。通常商用鋼の P 量 (300 ppm) で 0.3% Mo (スクラップ溶解で入りうる最大の Mo 量)を含んでも $T_c=90^\circ\text{C}$ であって、通常の 304 鋼の $T_c=50^\circ\text{C}$ より改善がみられる。

中性の Cl⁻環境中で使われるステンレス鋼の SCC 生起条件を、局部腐食と温度との関係において Fig.18 にまとめた。ステンレス鋼の自然電位 (E_{sp}) が局部腐食再不動態化電位 E_R より卑なとき、局部腐食は起こらず、したがって SCC も起こらない。これは (a) 臨界温度 T_c より高い温度でも、(b) 低い温度でも同じである。 E_R より貴な電位における局部腐食部内壁の溶解速度 I_h ととき裂成長速度 $\dot{C}$ との電位依存性は、図示のように I_h は貴な電位ほど大きく、 $\dot{C}$ は高温ほど大きく、電位にはよらない。ステンレス鋼が局部腐食を起こしているときその電位 (E_{corr}) は E_R より少し高い電位に保たれていよう。この場合 (c) E_R 直上の電位 (E_R^+) で競合則 $I_h < \dot{C}$ を満たすとき SCC を起こす電位域が E_R^+ から貴側に存在する。しかし、より貴な電位では I_h が $\dot{C}$ より大きくなるので、SCC を起こさなく (局部腐食のみに) なる。これは T_c より高い温度での挙動である。しかし (d) に示すように T_c より低い温

度では E_R^+ においてすでに I_h が $\dot{C}$ より大きくそれより貴などの電位においても競合則を満たせず、局部腐食は継続しても SCC は起こさない。 $\dot{C}$ と I_h (モアレ法) との実測値に基づいて T_c を決定できることは別に報告³⁷⁾している。 $\dot{C}$ のより大きい温度依存性が、高温ほど感受性が高いという Cl-SCC の特徴を作っている。すきま腐食の臨界電位については解説³⁸⁾を参照してほしい。

T_c : critical temperature for SCC

I_h : dissolution rate at local anode

$\dot{C}$: crack growth rate

E : electrode potential

E_R : repassivation potential

E_R^+ : electrode potential slightly above E_R

Fig. 18 Cl^- SCC condition in terms of localized corrosion and temperature.

5. ま と め

1) 304 鋼を中心とするオーステナイトステンレス鋼の Cl^- -SCC では、応力腐食割れ条件を構成する応力・材料・環境の 3 条件がいずれも満たされやすく、事例の多い原因になっている。本稿では、環境条件を構成するすきま腐食の役割を抽出した。

2) 304 鋼組成範囲での Cl^- -SCC 感受性改善の検討は、当初、酸性の高温・高濃度 MgCl_2 水溶液を試験液として開始された。この成果に基づいて開発された鋼が、中性の実環境では必ずしも期待通りの成績を示さなかったことを契機として、試験環境の再検討、とくに、酸性液中の直接貫入型とは異なる中性環境中でのき裂発生形態・条件の解明が必要になった。

3) 直接貫入型と食孔経由型との 2 つのき裂発生形態を、硫酸酸性 NaCl 水溶液中での割れ感受性電位域、それぞれ Zone I と Zone III、において変動荷重下に再現し、割れの巨視的起点はそれぞれ活性態溶解平滑自由表面と成長性食孔底面と異なっても、微視的起点は共通して方位性ピットの稜であること、を見出した。

4) 中性液での Zone III 型き裂発生は食孔・すきまなどの局部アノードからのみ発生する。そのときの電位条

件は

$$E_R < E \leq E(I_h = \dot{C}) \quad (\text{i})$$

ここに E_R : 再不動態化電位, $E(I_h = \dot{C})$: $I_h = \dot{C}$ をみたす電位で表され、これは、局部アノード内壁溶解速度 I_h に関する次式と同等である。

$$I_h^+ \leq I_h \leq \dot{C} \quad (\text{ii})$$

ここに I_h^+ : E_R 直上における溶解速度, $\dot{C}$: き裂成長速度。

5) 食孔底に比べて腐食すきま内壁では、 $E_R \cdot I_h^+$ ともに低く 4) の (i)・(ii) を満たす電位域・溶解速度域が低い側へ広がるという特性によって、局部腐食が起こりやすく、かつき裂発生も起こりやすい。この傾向は液環境の Cl^- 濃度が低くなるほど顕著になり、一部の高濃度液を除いた中性実環境条件では、 Cl^- -SCC は圧倒的にすきま腐食経由型になる。

6) このようなすきまを付与した試験片を用いると、中性低濃度 Cl^- 液中の SCC が実験室的に容易に再現できる。とくにスポット溶接試片のような自己負荷型すきま付試片では、実液に浸漬するだけで当該環境でのステンレス鋼の SCC 感受性の判定ができる。

文 献

- 1) E. E. Denhard and R. R. Gaugh: Stress Corrosion Testing, ASTM STP-425, p.42 (1967).
- 2) 杉下隆雄, 篠原 正, 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術, **36**, 781 (1987).
- 3) 中村 哲, 辻川茂男, 久松敬弘: 日本金属学会誌, **46**, 503 (1982).
- 4) 明石正恒: 防食技術, **29**, 142 (1980).
- 5) 白井正博, 篠原孝順, 竹本幹男: 防食技術, **32**, 83 (1983).
- 6) H. R. Copson: "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Cracking Fracture", p.247 Interscience (1959).
- 7) R. F. Steigerward, et al: Corrosion, **33**, 279 (1977).
- 8) 小若正倫: 「金属の腐食損傷と防食技術」, p.356, アグネ (1983).
- 9) 小若正倫ほか: 防食技術, **30**, 218 (1981).
- 10) 遅沢浩一郎: 第 20・21 回西山記念技術講座「鉄鋼材料の環境脆化」日本鉄鋼協会, p.134 (1973).
- 11) A. J. Sedrics: J. Inst. Met., **101**, 225 (1973).
- 12) M. Kowaka and H. Fujikawa: Localized Corrosion, NACE-3, p.437 (1974).
- 13) 小若正倫: 「金属の腐食損傷と防食技術」, p.339, アグネ (1983); 小若正倫, 工藤起夫: 住友金属, **29**, 72 (1977).
- 14) 木島 茂: 鉄と鋼, **60**, A139 (1974).
- 15) S. Tsujikawa, T. Shinohara and L. Wen: Application of Accelerated Corrosion Tests to Service Life Prediction of Materials, ASTM STP 1194, p.340 (1993).
- 16) R. W. Staehle: SCC and HE of Iron Base Alloys, NACE-5, p.180 (1977); The Theory of

- Stress Corrosion Cracking in Alloys, NATO, p.223 (1971).
- 17) S. J. Acello and N. D. Greene : *Corrosion*, **18**, 286t (1962).
 - 18) G. Bianchi, F. Mazza and S. Torchio : *Corr. Sci.*, **13**, 165 (1973).
 - 19) T. P. Hoar and J. E. Slater : *Corr. Sci.*, **14**, 415 (1974).
 - 20) E. Brauns and H. Ternes : *Werks. u. Korr.*, **19**, 1 (1968).
 - 21) 久松敬弘 : 防食技術, **21**, 503 (1972); Localized Corrosion, NACE-3, p.427 (1974); 日本金属学会誌, **34**, 1207 (1970); **35**, 151, 633, 820 (1971); **36**, 750 (1972).
 - 22) 辻川茂男, 久松敬弘 : 日本金属学会誌, **41**, 823, 829 (1977).
 - 23) 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘 : 日本金属学会誌, **43**, 770 (1979).
 - 24) 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘 : 日本金属学会誌, **45**, 1043 (1981).
 - 25) 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘 : 日本金属学会誌, **45**, 867 (1981).
 - 26) 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘 : 防食技術, **35**, 642 (1985).
 - 27) 辻川茂男, 久松敬弘 : 日本金属学会誌, **42**, 863 (1978).
 - 28) 清水達次, 大崎修平, 関 弘也 : 第 17 回腐食防食討論会講演要旨集, p.9, 腐食防食協会 (1970).
 - 29) S. F. Bubar and D. A. Vermilyea : *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 882 (1967).
 - 30) A. J. McEvily, Jr. and A. P. Bond : *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 131 (1965).
 - 31) Y. Suzuki and Y. Hisamatsu : *Corr. Sci.*, **21**, 353 (1981).
 - 32) 小若正倫, 工藤超夫 : 鉄と鋼, **62**, 390 (1976).
 - 33) 安藤 修, 辻川茂男, 久松敬弘 : 防食技術, **27**, 580 (1978).
 - 34) 篠原 正, 辻川茂男, 久松敬弘 : 防食技術, **34**, 283 (1985); "Corrosion Cracking", p.35, ASM (1986).
 - 35) 辻川茂男, 玉置克臣, 久松敬弘 : 鉄と鋼, **66**, 2067 (1980); "Advances in Localized Corrosion", NACE-9, p.207 (1990).
 - 36) 梁 成浩, 篠原 正, 辻川茂男 : 防食技術, **38**, 650 (1989); **39**, 309 (1990).
 - 37) Peter Chen, T. Shinohara and S. Tsujikawa : *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 313 (1997); 篠原 正, 新谷嘉弘, 辻川茂男 : 材料と環境, **46**, 695 (1997).
 - 38) 辻川茂男 : 第 103 回腐食防食シンポジウム資料, p.1, 腐食防食協会 (1995).

* References for Table 3

- T3-1 R. E. Reed and H. W. Paxton : 1st. Intern. Cong. on Metallic Corrosion, p.301, Butterworths, (1961).
- T3-2 M. Watanabe *et al.* : *Zairyo*, **27**, 87 (1978).
- T3-3 J. D. Harston and J. Scully : *Corrosion*, **26**, 387 (1970).
- T3-4 G. M. Scamans and P. R. Swann : *Corros. Sci.*, **18**, 983 (1978).
- T3-5 H. Okada *et al.* : *J. Japan Inst. Metals*, **37**, 197 (1973).
- T3-6 M. Ahlers and E. Riecke : *Corros. Sci.*, **18**, 21 (1978).
- T3-7 S. Tsujikawa and Y. Hisamatsu : *J. Japan Inst. Metals*, **41**, 823, 829 (1977).
- T3-8 S. Tsujikawa and Y. Hisamatsu : *J. Japan Inst. Metals*, **42**, 863 (1978).
- T3-9 M. Marek and R. F. Hochman : *Corrosion*, **27**, 361 (1971).
- T3-10 K. Kon *et al.* : *J. Japan Inst. Metals*, **43**, 770 (1979).
- T3-11 K. Kon *et al.* : *J. Japan Inst. Metals*, **45**, 867 (1981).

* References for Table 5

- T5-1 A. W. Dana and W. B. Delong : *Corrosion*, **12**, 309t (1956).
- T5-2 H. R. Copson and S. N. Dean : *Corrosion*, **21**, 1 (1965).
- T5-3 M. Kawaguchi : *Furukawadenko-Jiho*, **55**, 45 (1974).
- T5-4 C. M. Chen, M. H. Froning and E. D. Verink Jr. : ASTM STP 610, p.289 (1976).
- T5-5 M. Akashi and T. Kawamoto : *IHI Technical Report*, **17**, 472 (1977).
- T5-6 M. Masuo, H. Ono and N. Oh-hashii : *Boshoku-Gijutsu*, **26**, 573 (1977).
- T5-7 S. Tsujikawa, K. Tamaki and Y. Hisamatsu : *Tetsu-to-Hagane*, **66**, 2067 (1980).