応力腐食割れ過程における Type 304, Type 316 および Type 430 ステンレス鋼の溶解挙動*

西 村 六 郎**

** 大阪府立大学工学部機能物質科学科

The Dissolution Behavior of Type 304, Type 316 and Type 430 Stainless Steels during the Process of Stress Corrosion Cracking*

Rokuro Nishimura*

* Department of Applied Materials Science, Osaka Prefecture University.

The dissolution behavior during the SCC process of type 304, type 316 and type 430 stainless steels was investigated in 0.82 kmol/m³ HCl or 0.82 kmol/m³ chloride (pH 1.0) solutions by using ICP under constant applied stress or constant slow strain rate condition. In addition, the maximum stress (σ_m^{air}) of the specimens interrupted at various elongations under a constant applied stress was measured at room temperature by using an Instron tensile machine. The dissolution behavior of the specimens under both the conditions changed at t_{ss} , the transition time in corrosion elongation curve and at t_m at which a stress becomes the maximum stress (σ_m) obtained under constant slow strain rate; that is, the dissolution rate before t_{ss} and t_m was larger than that after those. The σ_m^{air} decreased with time up to failure, but showed a rapid small change at t_{ss} . The results obtained were discussed in terms of the number of cracks, selective dissolution, active dissolution and reduction in cross sectional area.

Key words: SCC, ferritic stainless steel, austenitic stainless steel, ICP spectroscopy, constant load method, slow strain rate technique.

1. 緒 言

材料の応力腐食割れを調べる方法の一つである定荷重試験法を用いると、一定荷重下における伸びの経時変化（腐食伸び曲線）を求めることができる。応力腐食割れが起こるときの腐食伸び曲線は第1次伸び領域、第2次伸び領域、第3次伸び領域の3領域に区分される。この曲線から3パラメーター（定常伸び速度： $\dot{\epsilon}_{ss}$ 、破断時間： t_f 、遷移時間： t_{ss} ）が求められ、これらパラメーターは応力腐食割れ挙動を考える上で、重要なパラメーターであることを報告してきた^{1)~4)}。特に、第2次伸び領域で得られる定常伸び速度は破断時間の予測パラメーター並びに応力腐食割れ感受性評価のパラメーター

になることを明らかにした。一方、遷移時間は第2次伸び領域と第3次伸び領域との境界時間であり、割れ進展による断面積減少の影響が開始する時間であると結論した。しかしながら、上述の各領域及び遷移時間の考えは実験的に確認されていないのが実状である。

そこで、本研究では、破断後の試験片に多数の割れ（割れ数は負荷応力、環境、材料種に依存）が存在し、それらの一つの割れが破断に至るという実験事実から、伸び量に寄与する割れの数が腐食伸び曲線の各領域で相違し、これにより各領域の溶解挙動に相違が現れると推測して、応力腐食割れ過程における溶解量の経時変化を測定した。さらに、SSRTによる応力腐食割れ過程についても、同様の実験を行い、定荷重法とSSRTにおける応力腐食割れ挙動を比較検討した。また、溶解挙動の結果を補足する意味で、一定負荷応力と同一試験溶液下で、種々の伸び量に達した後の試験片の応力-歪曲線を室温、大気中で求めた。これにより得られた最大応力

* 第45回材料と環境討論会（金沢、1998年）で発表
** 〒599-8531 堺市学園町1-1（1-1, Gakuen-cho, Sakai, 599-8531 Japan）

Table 1 The chemical compositions of type 304, type 316 and type 430 stainless steels (mass%).

specimen	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
type 304	0.06	0.06	0.96	0.030	0.008	8.25	18.03	-
type 316	0.054	0.67	1.38	0.030	0.005	11.16	17.21	2.21
type 430	0.06	0.50	0.13	0.029	0.006	0.14	16.13	-

の経時変化と溶解量の経時変化とを比較検討した。

2. 実験方法

用いた試験片は市販の板状ステンレス鋼 type 430, type 304 及び type 316 で, それらの化学組成(mass%) を表 1 に示す。打抜き試験片 (平行部長さ: 25.6 mm, 平行部幅: 5 mm, 厚さ: 1 mm) をアルゴン雰囲気中, 1373 K (type 304, type 316) あるいは 1073 K (type 430) で 1 時間保持後, 水冷の固溶化熱処理を行った。熱処理試験片をエメリー紙 1000 番まで研磨し, アセトン中で超音波洗浄後, 実験に供した。溶液は 0.82 kmol/m³ 塩酸溶液および pH メーターにより pH 1 に調整した 0.82 kmol/m³ 塩化物 (HCl+NaCl) 溶液を用いた。これらは特級試薬と蒸留水で調製し, 実験は大気開放下で行った。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 2000 kg) を用い, 試験片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。破断に至る伸びは新光電機(株)製の伸び計を用い, レコーダーに記録した。SSRT 及び引張り試験にはインストロン製引張り試験機 (Model 1125) を, 溶解金属イオン種の分析には島津製作所製 ICPQ-100 型発光分析装置を用いた。

破断に至る全溶解量の経時変化を以下のようにして求めた。既知量の電解液をセル内に注入し, 所定の試験温度 (333, 353, 363 K) になってから荷重を負荷した後, 任意の時間間隔で電解液を 10 ml のメスピペットより取り出し, 100 ml のメスフラスコに入れて, 同じ電解液で 100 ml にする。これを ICP 発光分析装置で定量する。このようにして得られた各元素の溶解量を初期溶液量に換算し, それらを総和して全溶解量とした。ここで, ICP 発光分析による試験片の全溶解量は主要構成元素の溶解量の総和, すなわちフェライトステンレス鋼 (type 430) では Fe と Cr, オーステナイトステンレス鋼 (type 304, type 316) では Fe, Cr, Ni 及び Mo の溶解量の総和とした。

また, 定荷重下での割れ進展に伴う断面積の減少を定性的に評価するために, 最大応力の経時変化を次のようにして求めた。同一環境, 一定荷重の実験条件下におい

Fig.1 Time variation of the amount of total dissolved ions and ferrous ions for type 316 during the SCC process up to failure in 0.82 kmol/m³ HCl solution at 363 K under a constant applied stress of 294 MPa, where the dashed line shows the corrosion elongation curve and t_{ss} is the transition time.

て, 試験片が所定の伸びに達した時に, ただちに電解液の排出と無負荷状態にして, 試験片を取り出す。その後蒸留水で洗浄, 乾燥後, インストロン引張り試験機でクロスヘッドスピード (1.67×10^{-5} m/s = 1 mm/min) で室温における応力-歪曲線を求め, これから最大応力を得る。この操作を新たな試験片を用いて種々の伸び量において行う。ここで, 上記のように求めた最大応力を SSRT で得られた最大応力 (σ_m) と区別するために $\sigma_{m,air}$ とし, その次元は実験開始前の断面積を用いて, MPa で表している。最後に, 本研究の実験はすでに報告しているように, type 304, type 316, type 430 の負荷応力, 環境因子 (pH, 試験温度, アニオン濃度), 低歪速度等の依存性を調べた結果に基づいて, 応力腐食割れが起こる条件で行っている^{1)~5)}。

3. 実験結果

3.1 溶解量の経時変化

Fig. 1 は定荷重法を用いて, 0.82 kmol/m³ 塩酸溶液中, 363 K, 負荷応力 294 MPa における type 316 の

Fig. 2 Time variation of the amount of total dissolved ions and ferrous ions for type 304 during the SCC process up to failure in 0.82 kmol/m^3 HCl solution at 333 K under a constant applied stress of 294 MPa, where the dashed line shows the corrosion elongation curve and t_{ss} is the transition time.

Fig. 3 Time variation of the amount of total dissolved ions and ferrous ions for type 430 during the SCC process up to failure in 0.82 kmol/m^3 chloride solution of pH 1.0 at 333 K under a constant applied stress of 245 MPa, where the dashed line shows the corrosion elongation curve and t_{ss} is the transition time.

破断に至る全溶解量と鉄イオン量の経時変化を示したものである。ここで、図中の点線は溶解量の経時変化に対応する腐食伸び曲線を実験結果に基づいて模式的に示したものであり、 t_{ss} は腐食伸び曲線の第2次伸び領域と第3次伸び領域の境界を示す遷移時間である。図から明らかに、全溶解量および鉄イオン量の経時変化は t_{ss} を境にして、傾きの異なる直線からなり、 t_{ss} 以前の溶解速度（溶解量と時間の直線の傾き）は t_{ss} 以後の溶解速度より大きいことがわかる。

Fig. 2は定荷重法を用いて、 0.82 kmol/m^3 塩酸溶液中、333 K、負荷応力 294 MPaにおける type 304の破断に至る全溶解量と鉄イオン量の経時変化を示したものである。ここで、図中の点線は溶解量の経時変化に対応する腐食伸び曲線である。得られた結果は Fig. 1と同様に t_{ss} の前後で溶解速度が異なることが分かる。Fig. 3は同様にして、type 430 (0.82 kmol/m^3 塩化物溶液、pH 1.0, 333 K, 245 MPa)の結果である。type 430においても type 304及び type 316と同様に t_{ss} を境にして、溶解速度が異なることがわかる。また、Fig. 1～Fig. 3の溶解量の経時変化からわかるように、本研究の実験条件では第1次伸び領域と第2次伸び領域における溶解挙動に相違が認められなかった。

Fig. 4はSSRTを用いて、353 K、 0.82 kmol/m^3 塩酸溶液中、応力腐食割れを起こす歪速度 ($6.51 \times 10^{-6} / \text{s}$)⁵⁾での type 316の破断に至る全溶解量の経時変化を示したものである。図中にはその時の応力の経時変化を点線で示してある。図から明らかに、最大応力 (σ_m) 近傍までは全溶解量は直線的に増加し、その後直

Fig. 4 Time variation of the amount of total dissolved ions for type 316 during the SCC process up to failure in 0.82 kmol/m^3 HCl solution at 353 K under a constant strain rate of $6.51 \times 10^{-6} / \text{s}$, where the dashed line shows the stress-time curve and σ_m is the maximum stress in the curve.

線から逸脱し、溶解量の増加が小さくなることがわかる。

3.2 溶解イオン種組成の経時変化

Fig. 5は Fig. 1の全溶解量から求めた主要構成元素 (Fe, Cr, Ni, Mo)の溶解イオン種組成の経時変化である。ここで、点線は type 316がこれら4元素からなると仮定したときの化学組成である。図より、荷重の負荷直前・直後ではFeイオンとNiイオンの優先溶解が、CrイオンとMoイオンの溶解イオン種組成は化学組成以下である。しかしながら、その後Feイオンのみが優先溶解を示し、他の元素イオン (Cr, Ni, Mo)は化学組成より小さくなる。そのときの溶解イオン種組成は荷

Fig. 5 Time variation of the compositions of dissolved ions for type 316 during the SCC process up to failure in 0.82 kmol/m^3 HCl solution at 363 K under a constant applied stress of 294 MPa, where the dashed lines show the chemical compositions corresponding to each element of the dissolved ions.

重の負荷後から破断に至るまではほぼ一定になっている。ここで、西村らは室温 (293 K), 1 kmol/m^3 塩酸溶液中、無負荷下、種々の電位で1時間の定電位アノード酸化した後の type 316 及び type 304 の溶解イオン種組成を求めている⁹⁾。その結果を Fig. 5 の結果 (応力負荷後) と比較すると、Fig. 5 の結果は活性態の最大アノード電流までの電位で得られた溶解イオン種組成と同じであることがわかった。また、SSRT より得られた type 316 の溶解イオン組成の経時変化は Fig. 5 と同様の結果であった。type 304 の溶解イオン種組成の挙動においても type 316 と同様の結論となることがわかった。

Fig. 6 は Fig. 3 の全溶解量から得られた type 430 の Fe イオンと Cr イオンの溶解イオン種組成の経時変化である。ここで、点線は type 430 が Fe と Cr の2元素からなると仮定したときの化学組成である。図より、Cr イオンの溶解イオン種組成は化学組成より大きく (優先溶解)、Fe イオンのそれは化学組成より小さくなっていることがわかる。さらに、これらの溶解イオン種組成は Fig. 5 と同様に荷重の負荷後から破断に至るまで一定である。現在のところ、type 316 及び type 304 のように同一溶液中、無負荷における type 430 の溶解イオン種組成のデータがないため、type 430 の溶解イオン種組成が type 316 のように検討することができない。

3.3 最大応力 (σ_m^{air}) の経時変化

Fig. 7 は 0.82 kmol/m^3 塩酸溶液中、333 K, 負荷応力 294 MPa における type 316 の最大応力 σ_m^{air} の経時

Fig. 6 Time variation of the compositions of dissolved ions for type 430 during the SCC process up to failure in 0.82 kmol/m^3 chloride solution of pH 1.0 at 333 K under a constant applied stress of 245 MPa, where the dashed lines show the chemical compositions corresponding to each element of the dissolved ions.

Fig. 7 Time variation of the maximum stress at a given elongation for type 316 during the SCC process up to failure in 0.82 kmol/m^3 HCl solution at 333 K under a constant applied stress of 294 MPa, where the dashed line shows the corrosion elongation curve and t_{ss} is the transition time. Each of the maximum stresses was obtained at room temperature under an air atmosphere by using an Instron tensile machine after the SCC experiments were interrupted at a given elongation.

変化である。図中には点線で腐食伸び曲線も同時に示している。図より、 σ_m^{air} は伸び量の増加とともにわずかに直線的に減少し、 t_{ss} で屈曲して再び直線的に減少して、破断直前に急激に減少していくことがわかる。

Fig. 8 Time variations of the maximum stress at a given elongation and the amount of total dissolved ions for type 430 during the SCC process up to failure in 0.82 kmol/m³ chloride solution of pH 1.0 at 333 K under a constant applied stress of 245 MPa, where the dashed line shows the corrosion elongation curve and t_{ss} is the transition time. Each of the maximum stresses was obtained at room temperature under an air atmosphere by using an Instron tensile machine after the SCC experiments were interrupted at a given elongation.

Fig. 9 Schematic representation for showing the interrelationship between corrosion elongation curve and crack propagation rate-stress intensity factor curve.

type 316 と同様に t_{ss} で屈曲していることがわかる。このように、最大応力 σ_m^{air} は伸び量の増加とともに減少していくが、 t_{ss} で屈曲する。この結果は溶解量の挙動と対応していることがわかる。

ここで、それぞれの伸び量における最大応力 σ_m^{air} を得るために、1 回の試験ごとに新たな試験片を用いるので、再現性のある実験が要求される。しかしながら、定常伸び速度が破断時間の予測パラメーターになることで、例えば破断時間が弱干相違しても、試験片を取り出したときの時間が破断時間の何%になるかで腐食伸び曲線のどの位置にあるかがわかり、容易に最大応力の経時変化を求めることができた。

4. 考 察

4.1 定荷重法による溶解量及び σ_m^{air} の経時変化と応力腐食割れ過程との関係

一連の論文^{1)~4)}で、腐食伸び曲線から得られた結果に基づいて定性的に応力腐食割れ機構を考察してきた。すなわち、腐食伸び曲線の第 1 次伸び領域は割れ発生期間 (crack nucleation period) に、第 2 次伸び領域は定常割れ進展期間 (steady crack propagation period) に、第 3 次伸び領域は最終割れ進展期間 (terminal crack propagation period) に対応し、遷移時間 (t_{ss}) は定常割れ進展期間と最終割れ進展期間との境界の時間である。また、定常割れ進展期間では割れは多数存在するが、それらは等価に進展することで、伸び量の大きさには寄与するが、伸び速度には影響を与えないために、定常伸び速度を得ることができると考えた。最終進展期間では多数の割れの一つが進展し、同時に割れ進展に伴う断面積の影響が現れるため、伸び速度は時間とともに増加し、最終破断に至ると考えた¹⁾。ここで、 t_{ss} 以前に割れが多数存在し、 t_{ss} 以後それらの割れの一つが破断に至ることは、本研究におけるそれぞれの伸び量で取り出した試験片表面の観察から確認している。

上記のことから、 t_{ss} までは発生した割れすべてが溶解量に寄与し、 t_{ss} 後はそれらのうちの一つのみが溶解量に寄与すると考えると、前者の溶解速度が後者のものより大きくなることが定性的に説明される。また、割れ一つ当たりの溶解量で考えると、 t_{ss} 以前のその溶解量は t_{ss} 後のものより小さいと推測される。なぜなら、歪み速度 (伸び速度に対応) が大きいほど、溶解電流は大きくなる⁷⁾ ことが知られているからである。それゆえに、発生した割れすべてが溶解量に関与することで、 t_{ss} 以前の溶解量が t_{ss} 後より大きくなったと考えること

Fig. 8 は Fig. 3 と同一実験条件下で得られた type 430 の σ_m^{air} の経時変化を示したものである。この結果も

は妥当なものであろう。

一方、 t_{ss} 前後の最大応力 σ_m^{air} の変化は期待したほどには大きくないが、 t_{ss} を境にして屈曲が生じている。定常割れ進展期間(t_{ss} 以前)における σ_m^{air} の減少は割れ進展に伴う断面積の減少によると考えられるが、定荷重法で得られる伸び速度が t_{ss} まで一定であることから、断面積の減少は伸び速度に影響していないと考えることができる。これは腐食伸び曲線と破壊力学的手法で得られる割れ進展速度と応力拡大係数の関係⁸⁾との比較検討から説明できるものと考えられる。Fig. 9は腐食伸び曲線と割れ進展速度-応力拡大係数曲線との対応関係を模式的に示したものである。図より、応力拡大係数が増加しても、割れ進展速度が一定になる領域(2)があることが知られている。この領域では割れ進展による断面積減少が起きているにもかかわらず、割れ進展速度が一定になることを示している。これは定常割れ進展期間において割れが進展しているにもかかわらず伸び速度が一定になることとよく対応していると考えられる。このことから、 t_{ss} 以前においても、断面積の減少による σ_m^{air} の減少が起こるが、伸び速度は一定になると考えられる。

上述から、 t_{ss} は断面積の減少が伸び速度に影響をもたらす開始時間であり、同時に、多数の割れの一つのみが進展していくようになる。これが t_{ss} で σ_m^{air} の屈曲として現れたと推測される。 t_{ss} 以後では一つ割れの進展により再び断面積の減少が起こり、その結果、 σ_m^{air} が減少していくと考えられる。

4.2 溶解イオン種組成の説明

溶解イオン種組成は荷重の負荷直後を除いて破断に至るまで変化せず一定で、しかもその溶解イオン種組成はtype 316およびtype 304では活性態(室温、無負荷条件)のものと同じになる。これを説明するには定性的でも割れ進展機構を考える必要がある。割れ進展機構には(1)皮膜破壊モデル(二段階説:皮膜破壊と生成のサイクル)と(2)活性溶解経路モデル(一段階説)に大別される⁹⁾。活性溶解経路モデルでは溶解が活性溶解に支配され、大きな溶解電流が継続的に生じていると考えられているので、本研究の結果を容易に説明することができる。しかしながら、前報では(1)の皮膜破壊モデルが伸び挙動の負荷応力および環境因子依存性を説明するのに有効であることを示した¹⁰⁾。さらに、金属学的には延性材料であるオーステナイトステンレス鋼が応力腐食割れでは脆性的な破面になることを考えて、皮膜破壊モデルが妥当なモデルと考えられている¹¹⁾。皮膜破壊モデルにおいても、皮膜破壊直後では割れ先端で新生面が現れ、そのときの溶解電流は大きい、皮膜生成とともに急激に減少していくと考えられる。皮膜破壊時の

溶解量が皮膜破壊-生成サイクルにおいて測定される溶解量のほとんどを支配していると考え、本研究で得られた溶解イオン種組成が活性態のものと同じになることが推測される。

また、前報で述べた皮膜破壊モデルでは破断に至るまで、皮膜破壊-生成サイクルが起きていると考えていることから、溶解挙動は領域に依存せず同じであるとみなすことができる。それゆえに、溶解イオン種組成が領域に関係なく一定になるものと考えられる。

4.3 定荷重法とSSRTによる応力腐食割れ過程の比較検討

SSRTでの溶解量の経時変化より、溶解量は最大応力(σ_m)までは直線的に増加していくが、 σ_m 後の溶解量の増加は小さくなる。SSRTにおいても定荷重法と同様に、破断後の試験片は多数の割れが観測され、それらの一つが破断に至ることがわかっている。それゆえに、 σ_m に達する時間 t_m が t_{ss} に対応すると考えると、SSRTの結果は4.1で述べた考えで説明される。すなわち、SSRTにおける応力腐食割れ過程は t_m までは割れ発生期間と定常割れ進展期間に、 t_m 後は最終割れ進展期間に対応するものと推測される。

さらに、SSRTにおいても、 t_m 以前で割れ進展による断面積減少が起きているが、割れ先端に生成する皮膜の塑性変形の抑制による硬化¹⁰⁾が優勢であるために応力は増加していき、 t_m では断面積減少による応力の減少とその硬化がバランスし、 t_m 後は断面積減少による応力の減少が優勢になるために、応力が減少していくものと考えられる。それゆえに、 t_m で応力が最大応力 σ_m になると考えられる。これは基本的に非腐食環境下における材料の応力-歪曲線の説明と同じである¹²⁾。

4. 結 論

定荷重法を用いて、type 304、type 316及びtype 430の応力腐食割れ過程における溶解挙動及び最大応力 σ_m^{air} 並びにSSRTを用いてのtype 316の溶解挙動を調べた結果、以下のことがわかった。

(1) 定荷重法において、これら試験片の溶解速度は遷移時間 t_{ss} を境にして異なり、 t_{ss} 以前の溶解速度が t_{ss} 後のものより大きくなることがわかった。これは t_{ss} 以前では発生した割れすべてが溶解量に寄与し、 t_{ss} 後ではそれらの割れの一つのみが溶解量に関与することによるものと考えた。同様の結果がSSRTにおいても得られた。

(2) type 304とtype 316の溶解イオン種組成は荷重の負荷直前・直後を除いては破断に至るまで一定であり、さらに、そのときの溶解イオン種組成は室温、無負荷条件で得られた活性態の溶解イオン種組成と同じにな

ることがわかった。これは割れ進展機構が皮膜破壊-生成モデルにおいて割れ先端で新生面が現れて、その溶解が溶解量を支配していることによると考えた。

(3) 定荷重法により種々の伸び量で実験を中止して得られた最大応力 σ_{m}^{air} は負荷応力直後から減少していくが、 t_{ss} で屈曲することがわかった。 σ_{m}^{air} の減少は割れ進展による断面積減少によるものであり、 t_{ss} での屈折は断面積減少による影響がより顕著に現れたことによるものと推測した。

(Manuscript received May 28, 1999;
in final form October 2, 1999)

文 献

- 1) R. Nishimura and K. Kudo: *Corrosion*, **45**, 308 (1989).
- 2) R. Nishimura: *Corrosion*, **46**, 311 (1990) ; **48**, 882 (1992) ; **49**, 796 (1993).
- 3) R. Nishimura: *Corros. Sci.*, **34**, 1463, 1859 (1993).
- 4) R. Nishimura and K. Yamakawa: *Nuclear Eng. Design*, **182**, 165 (1998).
- 5) 西村六郎, 山川宏二: 材料と環境, **45**, 11 (1996).
- 6) 西村六郎, 荒木道郎, 工藤清勝: 日本金属学会誌, **47**, 413 (1983).
- 7) A. Damjanovic, R. Raicev and J.O'M. Bockris: *J. Chem. Phys.*, **49**, 926 (1968).
- 8) "Stress-Corrosion Cracking", Edited by R. H. Jones, p.28, ASM International, (1992).
- 9) 伊藤伍郎: 「腐食科学と防食技術」, 第 19 版, p. 193, コロナ社, (1994).
- 10) 西村六郎, 山川宏二: 材料と環境 '99 講演集, p. 185, (1999).
- 11) K. Sieradzki and R. C. Newman: *Phil. Mag.*, **51**, 95 (1985).
- 12) G. E. Dieter: *Mechanical Metallurgy*, second edition, Materials Science and Engineering Series, p.330, McGRAW-HILL, (1976).