定電位 SSRT 法による SUS316 鋼単結晶の 応力腐食割れ[†]

内 田 仁* 井 上 尚 三**
大井戸 敏 宏*** 小寺澤 啓 司*

Stress Corrosion Cracking of SUS316 Steel Single Crystal with Potentiostatic Slow Strain Rate Technique

by

Hitoshi UCHIDA*, Shozo INOUE**, Toshihiro OHIDO***
and Keiji KOTERAZAWA*

The stress corrosion cracking (SCC) of SUS316 steel single crystal was investigated with the potentiostatic slow strain rate technique. The smoothed specimens oriented for [001], [101], [111] and 0.50 in Schmid factor were prepared, and the susceptibility of each specimen to SCC was evaluated from the nominal stress-strain curve in a boiling 42% MgCl₂ solution at 416K.

The results indicated that the SCC under the open circuit condition occurred at the strain rate of $2.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and below, and the tensile strength and the elongation decreased with decreasing strain rate. The potential range for SCC appeared above -400 mV vs. SCE which was nearly the critical potential for cracking. The uneven general corrosion occurred when the potential was shifted to more noble values. The susceptibility index to SCC defined by comparing with the nominal stress-strain curve in noncorrosive oil was almost constant in all single crystals. Thus, the resulting susceptibility was less dependent on the tensile axis orientation in comparison with the constant loading-tests. The fracture surface with coalescent steps was formed by the crack growth along <211> direction on {210} plane, regardless of test conditions.

Key words: Stainless steel, Single crystal, Stress corrosion cracking, Strain rate, Potential, Crack orientation

1 緒 言

応力腐食割れ (SCC) 試験法としての低ひずみ速度法 (いわゆる SSRT 法)¹⁾ は、従来の定ひずみ法や定荷重法などに比べて迅速で再現性が良く、割れ機構の解明や実用面においてもその有用性が指摘されている。²⁾ しかし、この加速試験法による SCC 挙動は環境や電位条件などに大きく依存するものの、^{3,4)} 一般に強制的な表面皮膜の破壊が原因して本来の割れ発生過程が消失しているため、SCC 感受性を評価する際にはあらかじめ他の試験法との相関性についても十分に検討しておく必要がある。⁶⁾⁻⁸⁾

最近、著者らは引張軸方位を制御したオーステナイト系ステンレス鋼単結晶を用い、定荷重法により SCC 感受性の結晶学的検討を行ってきた。その結果、シュミット因子の大小のみならず割れ面上の垂直応力⁶⁾や主すべり方向の採り方などによっても SCC 感受性

が大きく影響を受けることを明らかにした。しかし、この種の影響因子に注目して単結晶への SSRT 法の適用例は現在のところ甚だ少なく、まだ十分とは言えない状況にある。そこで、本研究では引張軸方位の異なる SUS316 鋼単結晶を用意し、定電位 SSRT 法により沸騰 42% MgCl₂ 溶液中における SCC 感受性および割れ面について調べると共に、定荷重法による結果とも比較検討した。

2 実験方法

供試材には SUS316 鋼棒を用い、ここでの実験方法は特に断わらない限り前報のそれと全く同じである。

単結晶は、1773K の高純度 Ar ガス雰囲気中で移動させる方式のブリッジマン法により作製した。これらは真空中で 1573K×14.4 ks→WC の条件で熱処理ののち、Fig. 1 の引張軸方位 (1~5 の ● 印) を有する平滑試験片 (1.8^w×1.8^t×7.0^d) に放電加工、エメリ

† 原稿受理 平成 3 年 8 月 27 日 Received Aug. 27, 1991

* 正 会 員 姫路工業大学工学部産業機械工学科 〒671-22 姫路市書写, Dept. of Chem. Eng., Himeji Inst. of Tech., Shosha, Himeji, 671-22

** 姫路工業大学工学部産業機械工学科 〒671-22 姫路市書写, Dept. of Chem. Eng., Himeji Inst. of Tech., Shosha, Himeji, 671-22

*** 学生会員 姫路工業大学大学院 (現在松下電工株) 〒671-22 姫路市書写, Graduate Student, Himeji Inst. of Tech., Shosha, Himeji, 671-22

X: Normal to top surface. Y: Normal to side surface.
Z: Tensile axis.

Fig. 1. Stereographic projection of the test specimens used.

一研磨，電解研磨の順で仕上げた。この場合，引張軸方位は X 線背面反射ラウエ法によって決定し，所望の方位に対して精度が $\pm 1^\circ$ 以内に収まるように留意した。溶体化処理は上述の試験片を石英管に真空封入ののち，1373K $\times$ 3.6 ks $\rightarrow$ WC の条件で行った。

SCC 試験には 416K の沸騰 42% MgCl₂ 溶液を用い，低ひずみ速度型引張試験装置（東伸工業，MINI-1000T）により種々の定電位下で公称応力-ひずみ曲線および電流密度の経時変化について調べた。試験後，走査電子顕微鏡（日本電子，JSM-T200）により SCC 試験片の腐食状況および破面形態について観察した。割れ面方位は試験片正面および側面に認められる割れの相対的な位置・角度関係，すなわち二面解析法により決定した。

3 実験結果および考察

3.1 公称応力-ひずみ曲線

(1) ひずみ速度依存性

浸漬電位下において単結晶 3 を種々のひずみ速度で引張試験し，得られた公称応力-ひずみ曲線を Fig. 2

Fig. 2. Strain rate dependence of nominal stress-strain curve under open circuit condition.

Fig. 3. Effect of strain rate on corrosion potential vs. nominal strain curve.

に示す。同図中の破線は沸騰 42% MgCl₂ 溶液と同温度の 416K の油中における結果であり，ひずみ速度の低下と共に引張強さや伸びが幾分減少するもののその程度は MgCl₂ 溶液中に比べて極めて小さい⁹⁾。そこで，便宜的にこの破線と比べると沸騰 42% MgCl₂ 溶液中では低ひずみ速度側ほど引張強さおよび伸びの減少割合が大きいことがわかる。この場合，SCC は $2.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 以下のひずみ速度で発生し，これより高ひずみ速度側の $2.38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ では油中の場合と同様に単なる延性破断の形態を呈した。このような SCC のひずみ速度依存性については本鋼単結晶と同じ安定オーステナイト系に属する SUS310S 鋼単結晶でも同様に認められ，その発生限界についても引張軸方位に無関係にほぼ一定のひずみ速度のオーダーであった。

同時に測定した腐食電位によれば，ひずみ速度の大小によって特有な経時変化を示した。Fig. 3 はこの腐食電位を公称ひずみで整理したものであり，特に SCC が生じる $2.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度では腐食電位がほぼ 2% のひずみ量で最も卑となり，やがてはその増加と共に腐食電位が回復して 8% 程度でピーク値を示すように変化することがわかる（3.3 節参照）。しかし，他のひずみ速度ではこの種の変化が認められず，以下では $2.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度を用いて沸騰 42% MgCl₂ 溶液中における定電位 SCC 試験を実施した。

(2) 電位依存性

上述と同じ単結晶 3 を用いて公称応力-ひずみ曲線の電位依存性を調べ，その結果を Fig. 4 に示す。同図から予想されるように，SCC 発生⁸⁾の臨界電位は公称応力-ひずみ曲線が油中の場合（破線）と同傾向を示し，しかも割れの発生が抑制される付加電位である -400 mV にほぼ対応する。付加電位が -300 ~ -100 mV では，後述のように貴な電位ほど SCC から全面腐食の形態へ変化して引張強さおよび伸びが著しく減少しているのがわかる。

Fig. 4. Potential dependence of nominal stress-strain curve at $2.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Fig. 5. Effect of potential on current density vs. nominal strain curve at $2.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Fig. 5 は同時に測定した電流密度を公称ひずみで整理したものであり、それぞれ特有な経時変化を示している。Fig. 6 は、SCC 破断した試験片表面の腐食状況について示した代表例である。両者を比較すれば明らかのように、付加電位が -200 mV および -100 mV では大きな電流密度で飽和し、試験片表面には割れと共に凹凸の激しい全面腐食の様相が明瞭に観察される (Fig. 6 (a))。しかし、さらに卑な -300 mV では電流密度がピーク値を示したのち減少するように変化し、試験片表面上には四つ等価な $\{111\}$ すべり面に沿った腐食溝および $\{210\}$ 面方位の SCC がそれぞれ観察される (Fig. 6 (b), 3・3 節参照)。特に、約 3% ひずみ量までの急激な電流密度の増加については、以前 Takano らおよび Kessler らも定電位 SSRT 法による SUS304 鋼多結晶において認めており、塑性変形に基づくすべりステップの形成とその腐食溶解に大きく関与しているものと考えられる。なお、SCC 臨界電位にはほぼ相当する -400 mV ではカソード電流が支配的であり、破断した試験片には SCC の発生が認められなかった。

(3) 方位依存性

Fig. 6. Corrosion morphologies of single crystal 3 at $2.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Fig. 7. Orientation dependence of nominal stress-strain curve at $2.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

引張軸方位の異なる単結晶 1～5 について浸漬電位および定電位下でそれぞれ引張試験を行い、公称応力-ひずみ曲線の方位依存性について調べた。なお、定電位下の引張試験には SCC の発生を促す -300 mV を付加した。Fig. 7 は得られた公称応力-ひずみ曲線をまとめたものであり、油中における結果と比較するといずれも容易に SCC が発生し、引張強さおよび伸びが大きく減少しているのがわかる。しかし、両者の減少割合は電位条件にも依存するが、 $[001]$ - $[111]$ 対称帯上の多重すべり系単結晶 1, 3 および 4 と単一すべり系単結晶 2 および 5 では幾分異なり、この割合が

Fig. 8. Relationship between SCC threshold stress and susceptibility index of single crystal 1~5 at $2.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

ら SCC 感受性に対する引張軸方位依存性を評価するのは困難である。

そこで、公称応力-ひずみ曲線から求めた引張強さおよび伸びに注目し、SCC 感受性指数⁹⁾すなわち不活性環境中に対する腐食媒中の最大応力ひずみ比を用いて評価した。この感受性指数は Fig. 8 に定荷重法による SCC 限界応力値との関係で示しており、すべてひずみ速度が $1.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ である不活性環境の油中でのデータを基準にして算出した。前報で詳述したように、定荷重法では単結晶 3 を除くとシュミット因子の増加と共に SCC 限界応力値が低下し、割れ感受性が増大する。しかし、今回の SSRT 法では浸漬電位および定電位下の SCC 感受性指数が引張軸方位に無関係にはほぼ一定値を示し、割れ感受性の方位依存性が比較的小さいことが明らかになった。

3・2 SCC 破面形態とその方位

SCC 破断後、試験片平行部における割れ発生状況を調べた結果、いずれの単結晶においても結晶学的な様相を呈していた。Fig. 9 は、一例として単結晶 3 の

Fig. 9. Crack plane orientation determined by the two-surface trace analysis of single crystal 3 at $2.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and -300 mV vs. SCE .

Fig. 10. Oriented fracture surfaces of single crystal 3 at $2.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and -300 mV vs. SCE .

SCC について二面解析法により決定した割れ面方位を示している。同図より明らかなように、試験片平行部には四つの等価な $\{111\}$ すべり面に沿った腐食溝と共に、ほぼ $\{210\}$ 面に沿って伝ばしている割れが観察される (Fig. 6 (b) 参照)。他の単結晶についても同様に調べた結果、いずれも SCC 電位域では $\{210\}$ 面方位の割れが多数観察された。

Fig. 10 (a) は、上述の単結晶 3 における SCC 破面の低倍率写真である。A 部の高倍率写真である同図 (b) より明らかなように、 (012) 面方位の SCC 破面上にはステップの流れ模様が観察され、この流れ方向から割れ伝ば方向を推定するとその方向は $[121]$ および $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方向であることがわかる。また、この破面上には $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 主すべり面 (あるいは (111) 共役すべり面) に沿った二次的な腐食溶解の痕跡も観察される。他の単結晶についても同様に調べた結果、いずれも SCC 電位域では $\{210\}$ - $\langle 211 \rangle$ 型の割れが多数観察され、定荷重法による SCC 試験結果とほぼ同傾向を示していることが明らかになった。

3・3 SSRT 法による SCC 発生挙動

一般に、応力因子を加速して SCC 試験を行う方法には定ひずみ法、定荷重法や SSRT 法など幾つかの応力負荷方法がある。この内、迅速で再現性に優れた

SSRT 法は表面皮膜を強制的に破壊させ, SCC 伝ば挙動に注目した試験法であるため, 割れ発生過程についての情報が得られない欠点がある. 事実, SUS 310S 鋼単結晶において定荷重法⁶⁾および SSRT 法⁹⁾による SCC 感受性は, 必ずしもシュミット因子の大小に依存せず [100] 割れ面上の垂直応力によって支配され, 割れ伝ば過程においては両者に良い相関が認められた. これに対して割れ発生過程では, 一般にシュミット因子の大小や主すべり方向の採り方などが大きく影響するが, 本研究のような SSRT 法では塑性変形による結晶回転が伴うものの SCC 感受性の引張軸方位依存性が比較的小さかった (Fig. 8 参照). 環境や電位条件にもよるが,^{3), 4)}この原因として両試験法による SCC 発生過程の相違が大きく関与しているものと考えられる.

Fig. 11. Corrosion morphologies after interrupted tensile tests of single crystal 3 at $2.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and -300 mV vs. SCE .

Table I. Relationship between nominal strain (ϵ) and peak values of corrosion potential (E_{corr}) and current density (I) of single crystal 1~5 at $2.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

	ϵ (%)	Peak value	
		E_{corr} mV vs. SCE	I $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
Open circuit	10 ± 3	-340 ± 10	—
-300 mV vs. SCE	2.5 ± 1	—	35 ± 10

そこで, SSRT 法による SCC 発生過程を詳しく検討するため, 単結晶 3 を用いた定電位 SCC 試験を途中で中断し, 試験片表面の腐食状況について観察した. すなわち, Fig. 11 の模式図において電流密度がピーク値 (▼印) に達する以前に中断した場合, 四つの等価な [111] すべり面に沿った腐食溝と共に, この交差箇所付近からのマイクロき裂の発生 (欠印) がそれぞれ観察される (同図 (a)). これに対してピーク値以後に中断した場合, マイクロき裂は成長, 合体を繰り返しながら [210] 面に沿って伝ばしている (同図 (b)). したがって, 電流密度がピーク値を示すまでの領域 I はマイクロき裂の発生期間に, ピーク値以後の領域 II は伝ば期間にそれぞれ対応するものと解釈して差し支えない. また, 浸漬電位下の SCC 試験においても本質的にはこれと同じ挙動を示すものと考えられ, 腐食電位のピーク値を境にして上述の領域 I と領域 II に分離できる. Table I は, Fig. 7 の SCC 試験で得られた腐食電位および電流密度のピーク値をまとめたものである. アノード電位を付加するほどピーク値を示すひずみ量は小さく, 割れの発生が加速されており, またこのピーク値は引張軸方位に無関係にはほぼ一定値を示しているのがわかる. いずれにせよ, SSRT 法による高濃度 MgCl_2 溶液中の SCC 過程では割れの発生が定荷重法に比べてかなり加速されるため, 必ずしも十分な結晶学的評価を行えず, 今後はさらに低濃度溶液中での検討が必要であろう.

4 結 言

本研究では, 定電位 SSRT 法により SUS316 鋼単結晶の沸騰 42% MgCl_2 溶液中における SCC 感受性および割れ面について検討した結果, 以下のような結論が得られた.

- (1) 浸漬電位下の SCC は $2.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 以下のひずみ速度で発生し, 公称応力-ひずみ曲線における引張強さや伸びはひずみ速度の低下と共に減少する.
- (2) SCC 発生時の臨界電位は約 -400 mV 付近にあり, これよりも貴な電位域では引張強さや伸びが減少し, やがては凹凸の激しい全面腐食の電位域へ遷移してそれぞれ特有な電流密度の経時変化を示す.
- (3) 最大応力ひずみ比基準の SCC 感受性指数は定

電位下において引張軸方位に無関係にほぼ一定値を示し、定荷重法の場合と異なり SSRT 法による割れ感受性の方位依存性は比較的小さい。

(4) SCC 破面は電位条件に依存せず、またいずれの引張軸方位においても割れは $\{210\}$ 面に沿って $\langle 211 \rangle$ 方向へ伝ばする。

最後に、実験にご協力いただいた姫路工業大学卒研究生山口祥功君ならびに百田憲司君に謝意を表する。

(平成 2 年 9 月 27 日 日本金属学会秋期第 107 回大会; 平成 3 年 5 月 22 日 日本材料学会第 40 期学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) R. N. Parkins, "Stress Corrosion Cracking-The Slow Strain Rate Technique", ed. by G. M. Ugiansky and J. H. Payer, ASTM STP 665, 5 (1979).
- 2) 高野道典, 日本金属学会報, **18**, 566 (1979).
- 3) M. Takano and S. Shimodaira, Trans. JIM, **9**, 294 (1968).
- 4) K. J. Kessler and H. Kaesche, "Electrochemical Corrosion Testing", ed F. Mansfeld and U. Bertocci, ASTM STP 727, 84 (1981).
- 5) 岡田秀弥, 細井祐三, 阿部征三郎, 山本州一, 日本金属学会誌, **38**, 646 (1974).
- 6) 内田 仁, 小寺澤啓司, 材料, **37**, 5 (1988).
- 7) H. Uchida and K. Koterazawa, "Fractography", ed. R. Koterazawa, R. Ebara and S. Nishida, CJMR-vol. **6**, p. 203 (1990) Elsevier Applied Science Publishers
- 8) 内田 仁, 井上尚三, 大井戸敏宏, 小寺澤啓司, 材料, **40**, 889 (1991).
- 9) 内田 仁, 井上尚三, 大井戸敏宏, 小寺澤啓司, 材料, **40**, 718 (1991).