

UDC 669.14.018.8 : 620.194.2 : 546.33/131-14 : 669.15'24'26'28'74-194

論 文

ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れ新試験法の開発及び 低濃度 NaCl 溶液中 SUS 316 鋼の割れ条件への適用*

辻川 茂男**・玉置 克臣***・久松 敬弘**

Development of A New Test Method for Chloride Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels and Its Application to That of Type 316 in Dilute NaCl Solutions

Shigeo TSUJIKAWA, Katsuomi TAMAKI, and Yoshihiro HISAMATSU

Synopsis:

Tapered Double Cantilever Beam specimen with artificial crevice has been designed to clarify SCC behaviors of Type 316 stainless steel in dilute NaCl solutions. This specimen has two dimensional characteristics, which mean that both mechanical and chemical parameters are independent of the specimen thickness. The former is stress intensity, K_I and the latter is repassivation potential of crevice, E_R . SCC tests have been conducted potentiostatically in 3, 0.3, and 0.03% NaCl solutions at 80°C under K_I constant condition.

Cracking occurs at the crevice bottom only when the bottom surface is dissolving at potentials more noble than E_R and K_I is over K_{ISCC} , 13~14 kgf/mm^{3/2}. Bulk NaCl concentration has no significant influence on K_{ISCC} and i_{II} , crack growth rate in the region II where i is independent of K_I . Cracking occurs at potentials between -0.23 and -0.18 V(SCE) in 3% NaCl, and between -0.11 and +0.10 V in 0.03% NaCl solution. The lower limit of the potential range for cracking is the potential just more noble than E_R in each solution and the upper corresponds to the potential where the dissolution rate at the crevice bottom is equal to i_{II} .

1. 緒 言

著者らはこれまでに SUS 304 鋼について調べ、割れ発生に必要な条件として次の 2 点を指摘した^{1)~5)}:(1) 割れは溶解しつつある表面に生成する。(2)ミクロき裂のマクロき裂(成長性き裂)への発展は、割れ成長速度が溶解速度よりも大きいという基準が満たされたときに起こる。

オーステナイト系ステンレス鋼が塩化物を含む環境中で起こす応力腐食割れ(SCC)について、その条件をさらに明確にすることが望まれている。低濃度環境下の実際の事故例、たとえば 304 鋼、316 鋼が広く用いられている熱交換器や冷却管の SCC についてまとめられた温度-Cl⁻濃度線図⁶⁾⁷⁾をみると、304 鋼の場合、100°C では Cl⁻=100 ppm の低濃度においても SCC の発生し

ていることがわかる⁶⁾。しかし従来の実験室的 SCC 試験は主に高濃度 MgCl₂ 溶液中で行われており、低濃度溶液中における試験報告はきわめて少ない。

さて、中性溶液中ではステンレス鋼の自由表面は不動態にあり、したがって上述の(1)を満たす、すなわち割れが発生すべき溶解しつつある表面は局部腐食部分となる。この点においては孔食もすきま腐食も同じである。小若ら⁸⁾は溶体化処理した SUS 304 鋼、316 鋼の平滑試片の 80°C、MgCl₂ 溶液中における割れを調べた。304 鋼では 20% 以下、316 鋼では 25% 以下の MgCl₂ 濃度では割れ発生は起こらず、孔食のみであると報告している。このように塩化物濃度が低下すると食孔を起点とする割れ発生は起こりにくくなる。われわれは実機における割れが食孔を起点とするのではなくすきまを起点とすることが多い⁷⁾⁹⁾¹⁰⁾ 事実に着目した。一般によ

* 昭和 55 年 4 月 18 日受付 (Received Apr. 18, 1980)

** 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

*** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

り卑な電位域で成長しうるすきまにおいては、その溶解速度は貴な電位域の食孔におけるより小さいため、割れ基準(2)を満たしやすいのであろう。したがって、すきま構造を有する試験片を用いれば低濃度塩化物環境における割れの実験室的再現は容易になると期待される。

すきま腐食が孔食に比較してより一般的な局部腐食形態であり、かつ SCC の起点となる頻度が高いことを反映して、すきま付試片による SCC 試験という考え方はすでに提出されてきた^{11)~15)}。われわれがとくに重視したのは、割れ発生に必要な化学的及び力学的条件を定量的に記述することである。このために、(1)幾何学的形状の定義が明瞭な金属/金属-すきまを採用し、これを(2) K 値一定型の破壊力学試片に付与する、ことを試みた。

本報告は以上の2点を満たす新しい試験法を考案し、これを用いて低濃度塩化物環境下の割れ条件を調べたものである。

2. 実験方法

2.1 試片

20 mm 厚の SUS 316 鋼に $1200^{\circ}\text{C} \times 2\text{h} \rightarrow 1100^{\circ}\text{C} \times 15\text{min} \rightarrow \text{WQ}$ の熱処理を施し、 δ フェライトの除去と溶体化処理を行った。化学組成と機械的性質を Table 1 に示す。平均粒径は $456\mu\text{m}$ である。熱処理後 Fig. 1 (a) (b) に示す2種類の試片を作った。(a)は無負荷条件下にすきまを評価するためのもので、 $\phi 11\text{mm}$ の貫通孔とその下縁から出る幅 a 、深さ h の貫通スリットをもっており、本試験ではこのスリットをすきまとみなした。スリット作製はワイヤカッティング方式の放電加工によった。すきま幅 a は放電加工に用いた銅ワイヤ径 a' よりも太くなり、 $a' = 0.30\text{mm}$ のとき $a = 0.36\text{mm}$ 、 $a' = 0.20\text{mm}$ のとき $a = 0.25 \pm 0.02\text{mm}$ となった。本試験で採用したすきまは幅 a 、深さ h 、板厚 B で定義される金属/金属-すきまである。Fig. 1(b) は割れ試験に

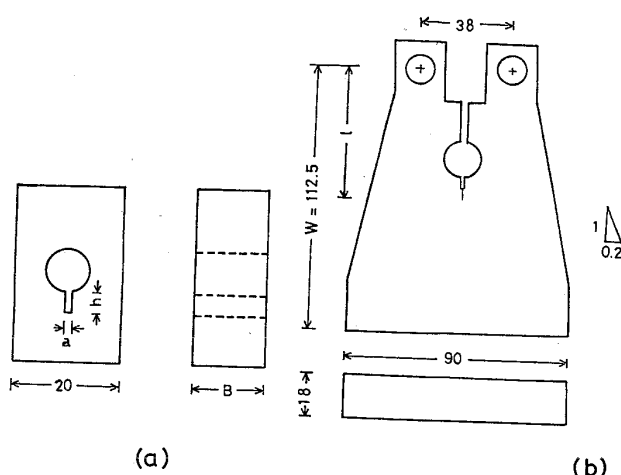


Fig. 1. (a) Specimen used for determination of the relation between crevice geometry and potentiostatically determined repassivation potential. (b) SCC test specimen, Tapered DCB specimen with two-dimensional crevice.

用いた tapered DCB 試片で、(a)と同様の貫通孔とすきまをもっている点で通常の tapered DCB 試片とは異なる。両試片とも貫通孔の中央以下を試験液に浸漬させた。試験液は脱イオン水と特級の NaCl 試薬とから作った 3.0, 0.3 及び 0.03% NaCl 溶液で、pH 調整はとくに行わず、また大気に開放されている。

なお、割れ試験において割れ先端で平面ひずみ状態が実現され、かつ小規模降伏条件が満たされるためには試片板厚 B と割れ長さ l とに次の条件が要求される。

$$B, l \geq 2.5 \times (K_I / \sigma_{ys})^2 \dots \dots \dots (1)$$

本実験での値、 $\sigma_{ys} = 26.1\text{ kgf/mm}^2$ (Table 1), $K_I = 28\text{ kgf/mm}^{3/2}$ を代入すれば右辺は 2.9 mm となる。実験条件の $K_I \leq 28\text{ kgf/mm}^{3/2}$, $B = 18\text{ mm}$, $l \geq 32\text{ mm}$ では(1)式は十分満足される。

2.2 人工すきまの評価方法

すきまの特性は 25°C の 3.0% NaCl 溶液における再不動態化電位 E_R で評価した。その手順は次のとおりである。Fig. 1(a) の試片をアセトンついで純水中で超音波洗浄したのち、試験液に浸漬し、 -0.80V (室温の SCE 基準) に 5 min 保持 $\rightarrow$ 自然電位に 30 min 保持 $\rightarrow$ 試片電位を貴方向へ $240\text{ min} \cdot \text{V}^{-1}$ の速さで掃引 $\rightarrow$ 試片電流が $200\mu\text{A}$ に達した電位に 5 min 保持 $\rightarrow$ 卑方向へ $240\text{ min} \cdot \text{V}^{-1}$ の速さで掃引、の電位操作を行い、所定の電位に到達後 1 h 保持して試片の電流値からすきまが成長を継続するか、再不動態化するかをみる。再不動態化の起こる最も貴な電位を E_R とした。すきまの E_R は、測定法あるいは成長の度合に依存せず求められる、すきま構造の特性値としうるものである^{16) 19) 20)}。

Table 1. Chemical composition and mechanical properties.

Chemical composition (wt%)							
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
0.08	0.34	1.89	0.017	0.017	12.2	17.8	2.28
Mechanical properties							
0.2% proof stress		Tensile strength		Elongation			
		Mpa (kgf/mm ²)		%			
256 (26.1)		506 (51.6)		73.1			

2.3 コンプライアンス測定

一般に板厚を貫通する割れをもつた板状試片では、応力拡大係数 K_I を実験的に求めることができる。荷重点変位 u と荷重 P の比、すなわちコンプライアンス λ ($=u/P$) を各割れ長さ l に対し測定することにより K_I は次式で与えられる¹⁷⁾。

$$K_I^2 B^2 W / P^2 = (E' B W / 2) \times (d\lambda / dl) \dots\dots\dots (2)$$

ここに B : 板厚, W : 試片幅, $E' = E / (1 - \nu^2)$, E : 縦弾性係数, ν : ポアソン比である。測定には Fig. 1(b) と同一寸法の軟鋼を用い、ノコ歯で割れを模擬した。また、同様の試片で貫通孔をもたない通常の tapered DCB 試片について測定し、貫通孔の影響を調べた。

なお、(2) 式において E' , B , W は定数であるため $d\lambda / dl$ = 一定の範囲があれば、そこでは定荷重下に K_I = 一定となる。本試験で利用するのもそのような l の範囲である。

2.4 応力腐食割れ試験

割れ試験は 80°C の 3.0, 0.3 及び 0.03% NaCl 溶液中で行つた。試片を試験液に浸漬後、すきま腐食をあらかじめ開始させるため 2.2 と同様の電位操作を施した。所定の電位に到達後直ちに定荷重を付加し、以後その電位に保つた。クリップゲージにより荷重点変位を測定し、割れ発生をモニタした。所定の時間後に試験装置から取りはずした試片を水洗、乾燥したのち空气中で疲労破断し、走査型電子顕微鏡により最大の SCC 割れ長さを求めた。また、試験時間をかえて同様の測定を行い割れ成長挙動を調べた。なお割れ発生の有無は 50 h 及び 100 h の試験時間で判定した。

装置の概観を Photo. 1 に示す (ここでは試験中のセット位置よりも試験用セルを下げた状態を示している)。荷重の付加は皿バネ (Belleville spring, JIS B 2706, H-20) を直列に 20 枚組み合わせ、圧縮された皿バネが試片を引張る形式で行つた。このときのバネ特性は Fig. 2 に示すようにたわみ 1 mm につきおよそ 50 kgf の荷重がえられる。実際には試験荷重に相当するたわみをノギスで測定することにより荷重を付加した。割れの成長に伴い荷重は緩和されるが、全試験中最大割れ長さを示したとき ($K_I = 20 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ に相当する 344 kgf の荷重、後述の Fig. 12) でも試験後のたわみ変化はノギス測定にかからない程度、すなわち 0.05 mm 以下であった。したがって割れ試験中の荷重変化は 0.7% 以下であり、定荷重条件は保たれている。以上のように皿バネを使用することにより装置を簡便化でき、かつ精度よく荷重制御できた。

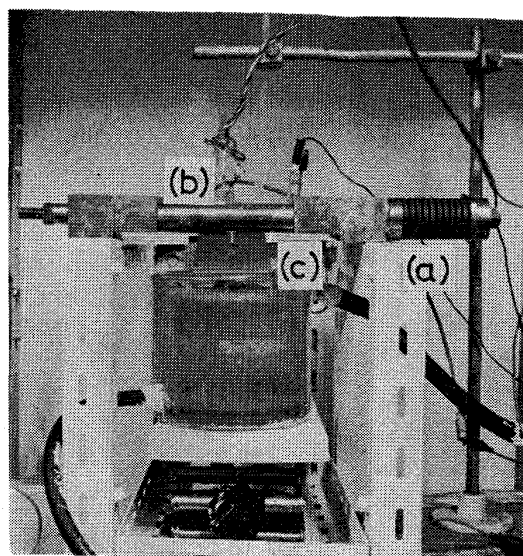


Photo. 1. Apparatus for SCC test; Loading fixtures (a) with belleville washer-type springs, Clip gage (b) to detect crack initiation, and tapered DCB specimen (c). Artificial crevice and $\phi 11 \text{ mm}$ through hole are clearly seen, which are dipped in the solution during SCC test.

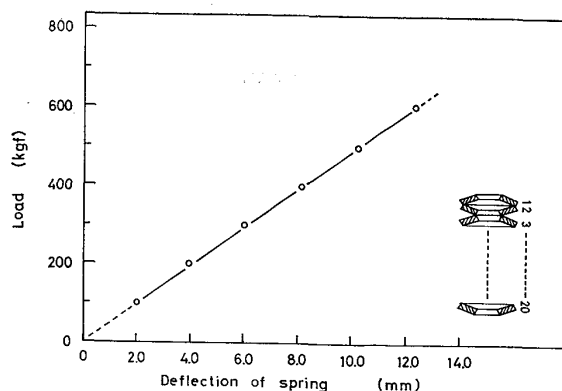


Fig. 2. Load-deflection characteristic of belleville spring. 20 sheets of spring are setted in face to face each other.

2.5 すきま内溶解速度の測定

割れ成長速度と比較するすきま内溶解速度の測定は市販 316 鋼製のボルト (M 10) と 2 つのナットを組み合わせたナット/ナット-すきまで行つた。同すきまの組み立て方法は既報¹⁶⁾のとおりである。大気開放下の 80°C, 3.0 及び 0.03% NaCl 溶液中で同すきまの E_R (それぞれ -0.25 V , $-0.17 \text{ V} \cdot \text{SCE}$) よりも貴な種々の電位に所定の時間定電位保持し、試験終了後、ダイヤルゲージ付光頭で最大侵食深さを測定する。こうしてえられる侵食深さ-時間直線の勾配から各電位におけるすきま内溶解速度を求める。

3. 実験結果と考察

3.1 人工すきまの2次元化

本試験で採用するような板状の破壊力学的試片では、平面ひずみ条件が満たされるときクラック先端の応力状態は板厚方向に一樣であるとみなせる。このときの試片は力学的パラメータ K_I が板厚に依存しない、いわば2次元的な試片となる。したがって tapered DCB 試片に付与する人工すきまについても、すきま特性が板厚に依存しないことが望ましい。ここではすきまの評価を E_R によつて行うので人工すきまのもつべき条件は、「その E_R が板厚に依存しないこと」となる。

種々の寸法を与えた人工すきまの E_R を 25°C 、 3.0% NaCl 溶液中で測定した。すきま幅の影響を Fig. 3 に示す。板厚 $B=20\text{ mm}$ 、深さ $h=4$ 及び 7 mm の人工すきまの E_R はすきま幅の減少に伴い直線的に卑になる。また $B=10\text{ mm}$ 、 $h=7\text{ mm}$ のすきまでは幅 a' が 0.3 mm から 0.2 mm に変化することにより E_R は急激に卑になる。これらの結果から以下の実験ではすきま幅 a' として 0.2 mm を採用した。 $a'=0.2\text{ mm}$ のときの E_R におよぼす深さの影響を Fig. 4 に示す。 $B=5$ 、 10 mm ではすきまが深くなると E_R は貴になるが、 $B=15$ 、 20 mm と板厚が大きいたときは深さの増加とともに E_R は卑になる。また Fig. 5 は板厚の影響をみたもので、「 E_R が板厚に依存しない」という条件は深さに対して板厚が十分大きいとき（およそ $B/h > 2$ ）に達せられることがわかる。具体的には $h=2\text{ mm}$ では $B \geq 5\text{ mm}$ 、 $h=4$ 及び 7 mm では $B \geq 15\text{ mm}$ となる。このときの E_R は幅と深さのみによつて規定され、すきまは2次元化する。 E_R が板厚に依存しないということは試片

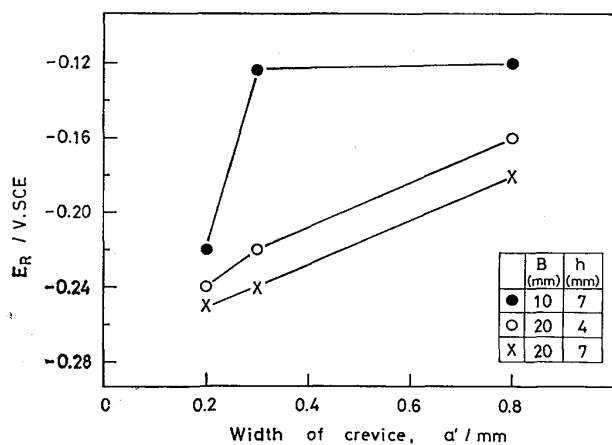


Fig. 3. Repassivation potential, E_R , for crevice specimens shown in Fig. 1 (a) as a function of nominal crevice width, a' , in 3% NaCl solution at 25°C .

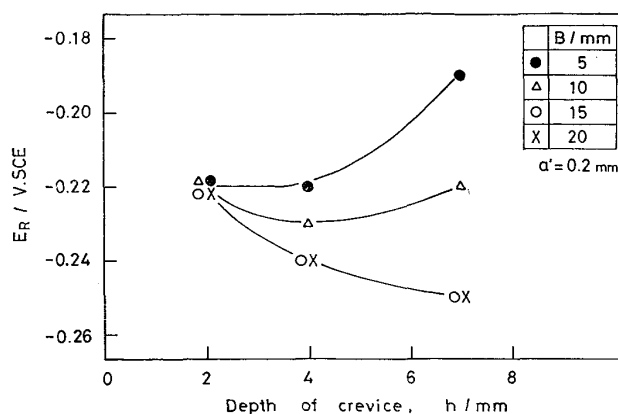


Fig. 4. Dependence of repassivation potential, E_R , on crevice depth, h .

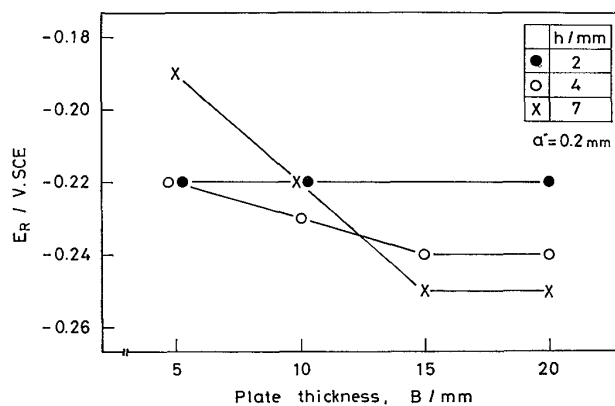


Fig. 5. Dependence of repassivation potential, E_R , on plate thickness, B . When B is sufficiently larger than h , crevice depth, E_R becomes independent of thickness.

側面からの溶液の影響を無視しうることを意味し、実質的にはすきまの上に設けた $\phi 11\text{ mm}$ の貫通孔が沖合空間の役割をしていると考えられる。

以上の結果から、人工すきまとして $a'=0.2\text{ mm}$ 、 $h=4\text{ mm}$ を選んで $B=18\text{ mm}$ の tapered DCB 試片に付与した。

また割れ試験に先立つて割れ試験温度 80°C における E_R も求めた。電位操作は 25°C 、 3.0% NaCl 溶液のときと同様である。Fig. 6 はこのときの試片電位とその電位に 1 h 保持したときの試片電流の関係である。 3.0 、 0.3 及び 0.03% NaCl 溶液中の E_R は室温の SCE 基準でそれぞれ -0.24 、 -0.21 及び -0.11 V となり、塩化物濃度が低くなるほど E_R は貴になった。

人工すきままたは実際すきまについて求められた 316 鋼あるいは 316 L 鋼の E_R を Table 2 に示す。以下の割れ試験に付与する人工すきまは妥当な E_R (No. 4, 5) を示しており、実際すきまを十分模擬しうるとみなせる。

Table 2. Reported values of E_R for various crevices.

No.	Material	Crevice	Environment	E_R (V, SCE)	Ref.
1	316	Cylindrical hole (1 $\phi \times 10$ mm)	3% NaCl, 25°C	-0.18	(18)
2	316	Metal/metal	3% NaCl, 22°C	-0.19	(19)
3	316	Nut/PTFE	3% NaCl, 25°C	-0.18	(20)
4	316	} Metal/metal ($a'=0.2$, $h=4$ mm)	3% NaCl, 25°C	-0.24	} Present work
5	316		3% NaCl, 80°C	-0.24	
5	316	Nut/nut	3% NaCl, 25°C	-0.30	(16)
7	316 L	Metal/asbestos	0.5N NaCl, 70°C	-0.36*	(21)

* The Potential inside the crevice

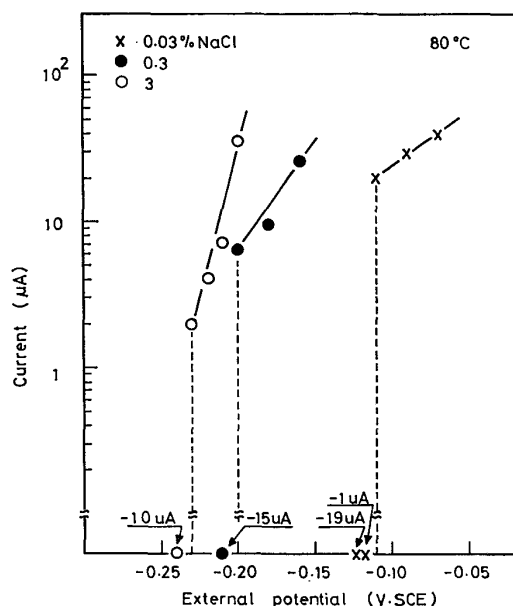


Fig. 6. Variation of anodic current with external potential for the crevice of the size of $a'=0.2$, $h=4$ and $B=18$ in mm in solutions containing 3, 0.3, and 0.03% NaCl at 80°C. The E_R for the crevice is -0.24, -0.21, and -0.12V(SCE), respectively.

3.2 コンプライアンス測定

tapered DCB 試片の特長は先に述べたように割れが成長しても定荷重下に K_I 値を一定に保つことができる点にある。したがって人工すきまに伴って導入される貫通孔がこの特性を変えないかどうか問題となる。 $\phi 11$ mm の貫通孔を $l/W=0.25$ の位置に設けたときのコンプライアンス測定結果を Fig. 7 に示す。横軸には割れ長さ l を試片幅 W で規格化した l/W で表した。最小自乗法で求めた $d\lambda/dl$ の値とこれを (2) 式に代入してえられる無次元パラメータ $K_I^2 B^2 W / P^2$ の値を Table 3 にまとめて示す。無次元パラメータの値はいずれの場合も 122~124 となり, STRAWLY と GROSS²²⁾ の解析値 117~123, MOSTROVOY ら²³⁾ の実験値 119 とほぼ一致した。以上の結果から 11 mm の貫通孔の存在によつて

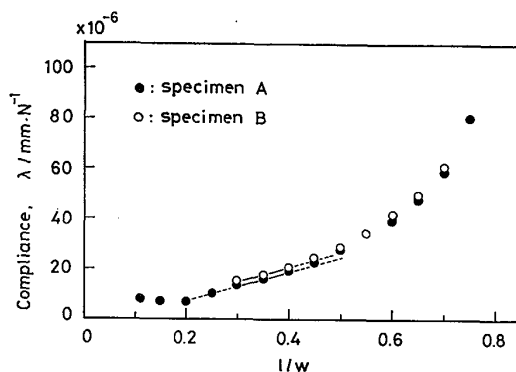


Fig. 7. Determined compliance, λ , with normalized crack length, l/W , for tapered DCB specimen (A, ●) and modified one (B, ○) with the through hole of 11 mm in diameter located at $l/W=0.25$.

Table 3. Results of compliance calibration.

Specimen*	l/W	$\frac{d\lambda/dl}{(10^{-7}N^{-1})}$	$K_I^2 B^2 W / P^2$
A	0.20~0.40	5.38	124
	0.30~0.40	5.28	122
B	0.30~0.40	5.28	122

* Tapered DCB specimen without 11 ϕ through hole (A) and that with 11 ϕ through hole of which center is located at $l/W=0.25$ (B).

も tapered DCB 試片の特長は失われず, $l/W=0.3 \sim 0.4$ の割れ長さ範囲において定荷重下に K_I 値は一定に保たれ, そのときの K_I は

$$K_I^2 B^2 W / P^2 = 122 \dots\dots\dots (3)$$

により与えられることがわかった。

以上から, $l/W=0.25$ の位置に $\phi 11$ mm の貫通孔を設け, その下縁に $a'=0.2$ mm, $h=4$ mm の人工すきまを導入して SCC 試験に供した。

3.3 割れ発生の下限界電位

割れ成長速度 l -応力拡大係数 K_I の関係において II 領域に属する $K_I=28$ kgf/mm^{3/2} (後述の Fig. 13) を負荷し, 80°C の 3.0, 0.3 及び 0.03% NaCl 溶液中で

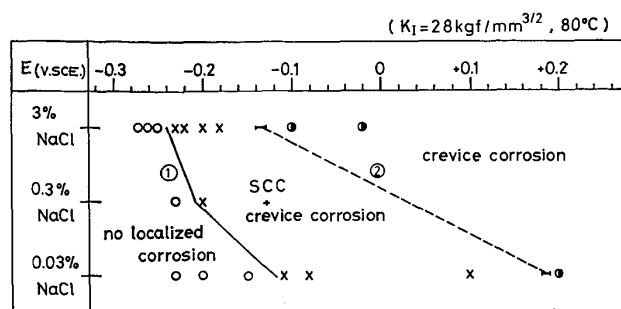


Fig. 8. Localized corrosion morphology against external potential in 3, 0.3 and 0.03% NaCl solutions at 80°C. SCC occurred only in the range between lines ① and ② in the figure. The full line ① means repassivation potential, E_R , in each solution and the broken line ② means the potential where crack growth rate is equal to dissolution rate at the crevice bottom which is determined by means of nut/nut-crevice.

種々の電位に設定し、割れ発生の有無を調べた。結果を Fig. 8 に示す。いずれの濃度においても、実線①で示される各溶液中における当該すきまの E_R より貴な電位ですきま底から明瞭な SCC が発生した。すきま底からの割れ長さ dl は試験時間 50 h でいずれも 500 μm 以上であり、大部分が粒内割れで占められていた。一方、 E_R より卑な電位では 100 h 後においても SCC の発生は全く認められなかった。すなわち、十分大きな力学的条件下においても割れの発生しない電位²¹⁾²⁴⁾が存在し、その上限電位は当該すきまの E_R に一致するとみなせる。これは中性溶液中のステンレス鋼において全表面が不動態化している状態では割れは発生しないこと、局部腐食-この場合すきま腐食-箇所が存在してはじめてその場所から割れが発生しうることを示している。なお、破線②については 3.6 に後述する。

増尾らのスポット溶接試片を用いた 316 鋼の SCC 試験結果²⁵⁾によれば、80°C において 1000 ppmCl⁻ のとき軽度の割れはみられるが、100 ppmCl⁻ になると割れは発生していない。本試験法によればさらに 180 ppmCl⁻ (0.03%NaCl) まで実験的に SCC を再現しえた。このようにすきまの成長制御と十分な負荷とを組み合わせることにより 180 ppmCl⁻ という低濃度塩化物環境においても容易に SCC を再現しうる事がわかった。

3.4 E_R 近傍、貴側の電位域における割れ挙動におよぼす外部電位と沖合塩化物濃度の影響

すきま腐食を起こしている試片の腐食電位はそのすきまの E_R よりもわずかに貴な電位域にある²¹⁾²⁶⁾ことが多いであろう。このような観点からこの電位域における割

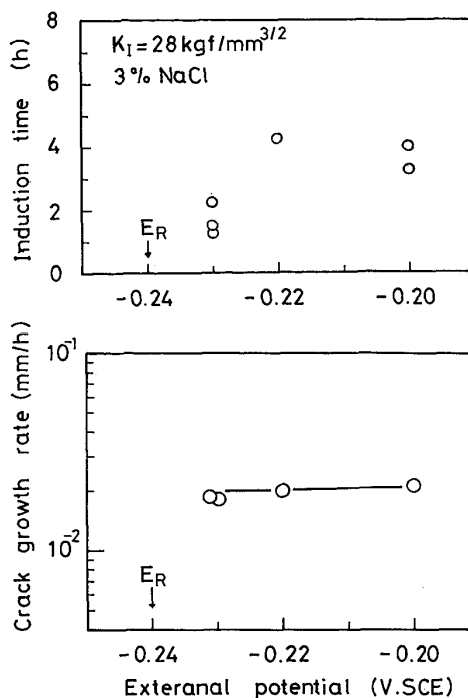


Fig. 9. Effect of external potential in the vicinity of E_R on induction time (a) and crack growth rate (b) in 3% NaCl under a stress intensity of 28 kgf/mm^{3/2}.

れ挙動を 80°C, 3.0%NaCl 溶液中, $K_I=28 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ の条件下に調べた。結果を Fig. 9 に示す。 E_R ($=-0.24 \text{ V}$) よりも貴な -0.23 , -0.22 及び -0.20 V においてクリップゲージで検出される割れ発生までの誘導時間 τ_i に大きな差はなく、また、割れ成長速度も電位によらずほぼ一定である²⁷⁾。これより、以下の実験で塩化物濃度の異なる溶液間の割れ挙動を比較する場合の電位として、各溶液中の E_R より一律 0.01 V 貴な電位 ($E_R+0.01 \text{ V}$) を採用した。

$E_R+0.01 \text{ V}$, $K_I=28 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ としたときの 3.0 及び 0.03%NaCl 溶液における割れ成長挙動を Fig. 10 に、誘導時間 τ_i 及び割れ成長速度におよぼす沖合塩化物濃度の影響を Fig. 11 にそれぞれ示す。Fig. 10 において割れ長さがゼロ ($dl=0$) に対応する試験時間としてえられる誘導時間とクリップゲージにより検出される誘導時間 τ_i とを比較すると、3.0%NaCl 溶液中において 1.3 と 1.5 h, 0.03%NaCl 溶液中では 3.0 と 6.0 h となり両者はよく一致している。割れ成長速度 i は Fig. 10 の直線の勾配もしくは (割れ長さ dl)/{(試験時間) $-\tau_i$ } として求めた。沖合塩化物濃度の低下に伴い τ_i は増加するが、 i はほとんど変化しない。

3.5 割れ成長速度におよぼす応力拡大係数と温度の影響

3.0%NaCl 溶液中, $E=-0.23 \text{ V}$ ($E_R+0.01 \text{ V}$) に

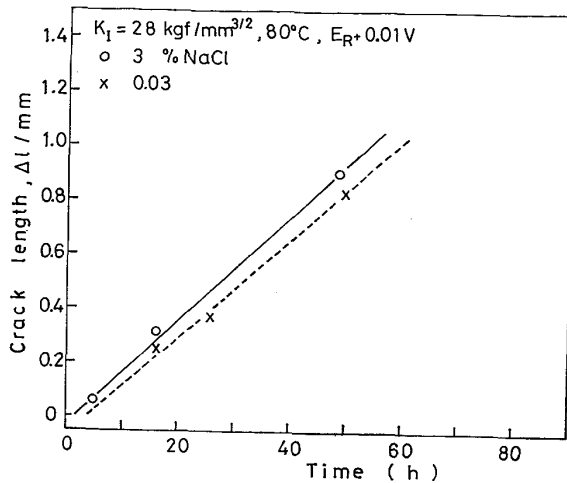


Fig. 10. Crack growth behavior at potentials of $E_R + 0.01V$ in 3 and 0.03% NaCl solutions.

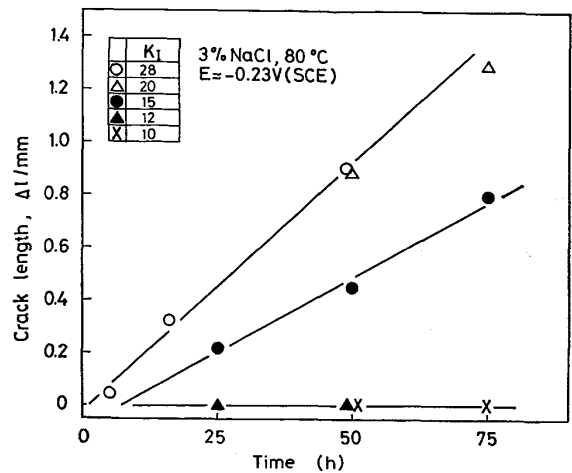


Fig. 12. Crack growth behavior under K_I -constant condition in 3% NaCl solution at 80°C. Electrode potential is kept at $-0.23V$ (SCE). Cracks do not initiate at all at K_I -levels of 10 and 12 kgf/mm^{3/2}.

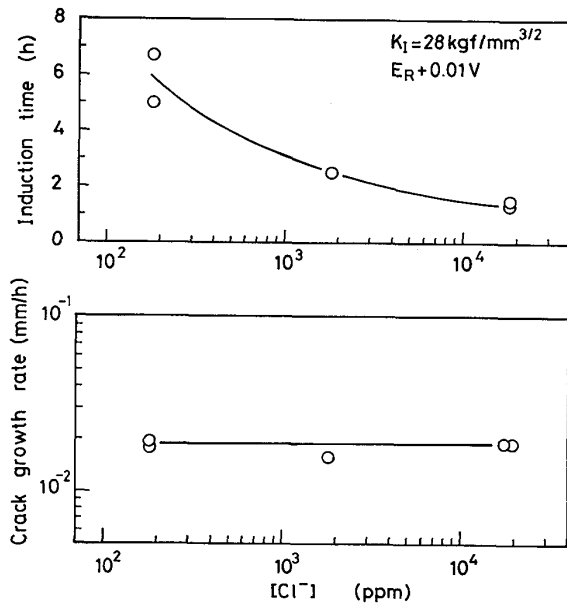


Fig. 11. Effect of Cl^- concentration in bulk solution on induction time for crack initiation (a) and crack growth rate (b) at potentials of $E_R + 0.01V$.

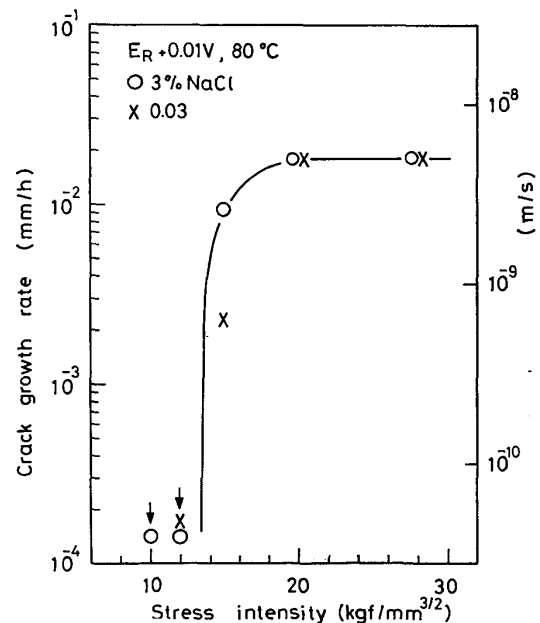


Fig. 13. Crack growth rate as a function of stress intensity. K_{ISCC} values are ~ 13 and ~ 14 kgf/mm^{3/2}, respectively in 3 and 0.03% NaCl solutions at 80°C.

において Δl 及び $\dot{l}$ に与える K_I の影響を調べた。10~28 kgf/mm^{3/2} の K_I を負荷したときの Δl - t 関係を Fig. 12 に、この直線の勾配より求めた $\dot{l}$ - K_I 関係を Fig. 13 に示す。15 kgf/mm^{3/2} 以上の K_I に対し割れは成長性となるが、 $K_I = 10$ kgf/mm^{3/2} では 50 及び 75 h 後においても割れは認められなかつた。また、 $K_I = 12$ kgf/mm^{3/2}、50 h 後においても割れは認められなかつたが、Photo. 2 に示すように深さ 70 μm の半球形ピットが板厚方向のほぼ中央のすきま底に観察された。割れの発生したものにもピットはみられ、Photo. 3-(a) は $E = -0.23V$ 、 $K_I = 15$ kgf/mm^{3/2} の条件下に 75 h 試験した

試片の破面である。ピット先端に Photo. 3-(b) に示すように SCC 破面が認められた。Photo. 4 は同試片の断面図である。割れが枝分かれしており、かつその割れが溶解しているのがわかる。0.03% NaCl 溶液中、 $-0.11V$ ($E_R + 0.01V$) においても Fig. 12 と同様の測定を行い、 $\dot{l}$ - K_I 関係を求めて Fig. 13 に併せて示した。以上の結果から次のことがいえる。

(1) 20~28 kgf/mm^{3/2} の K_I の範囲では割れ成長速度は K_I に依存せずほぼ一定値 18 $\mu m/h$ を示す。

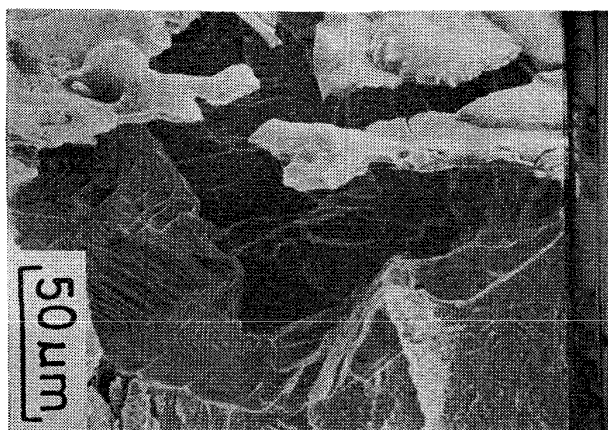


Photo. 2. Scanning electron micrograph of a pit at the crevice bottom observed in the specimen tested at the potential of -0.23V for 50 h under $K_I = 12 \text{ kgf/mm}^{3/2}$.

(2) 割れ発生に関する下限界応力拡大係数としての K_{ISCC} は $13 \sim 14 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ である。

(3) 上記(1)(2)の結論は沖合塩化物濃度が3.0及び0.03%NaClと異なっても成立する。

濃厚塩化物環境中のオーステナイト系ステンレス鋼 SCC についてこれまで報告されている K_{ISCC} の値は約 $10 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ とするものが多く^{(28)~(32)}、本実験でえられた低濃度塩化物環境中の値もほぼこれに一致している。人工すきま付割れ試片を用いる試験では沖合塩化物濃度の違いは K_{ISCC} に差を生まないという結果をえた。

3.0%NaCl 溶液中、 $E = -0.23\text{V}$ 、 $K_I = 28 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ の条件下で 60°C 及び 25°C における i を求め、II 領

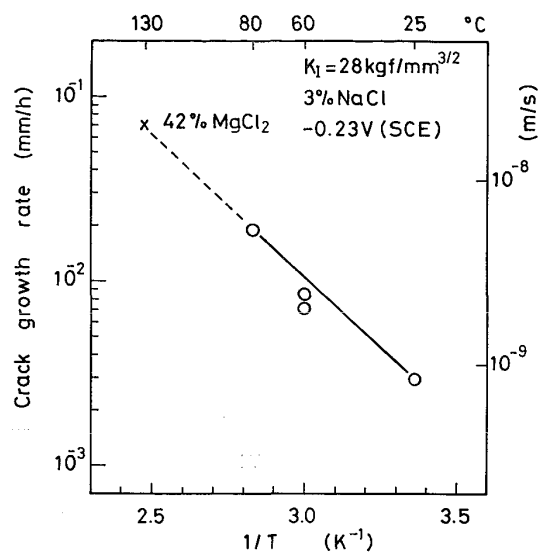


Fig. 14. Arrhenius plot for crack growth rate i_{II} of Type 316 steel in 3% NaCl solution.

域の割れ成長速度 i_{II} の温度依存性を調べた。これらの結果をアレニウスプロットしたもの (Fig. 14) は一直線上にあるとみなされ、KEYS ら⁽²⁷⁾ の 130°C 、42% MgCl_2 溶液中の値も延長線上にある。Fig. 9, 11 及び 14 から E_R 近傍においてはII領域の割れ成長速度 i_{II} は外部電位や沖合塩化物濃度の化学的な環境条件によらず、もっぱら温度に依存することがわかる。

3.6 割れ発生の上限界電位

われわれは先に食孔経由型 SCC の割れ電位域の上限は、食孔底溶解速度が割れ成長速度に等しくなる電位

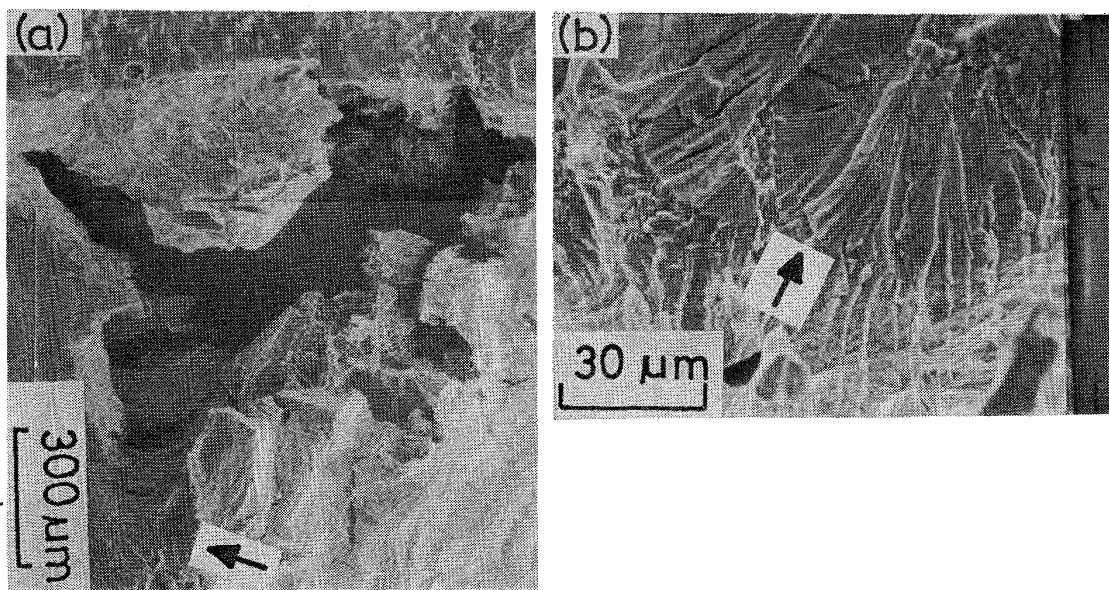


Photo. 3. Fractographs of the specimen which was tested at the potential of -0.23V for 75 h under $K_I = 15 \text{ kgf/mm}^{3/2}$. A leading edge of the crack is shown by the arrow in Photo. 3 (a) and enlarged in Photo. 3 (b).

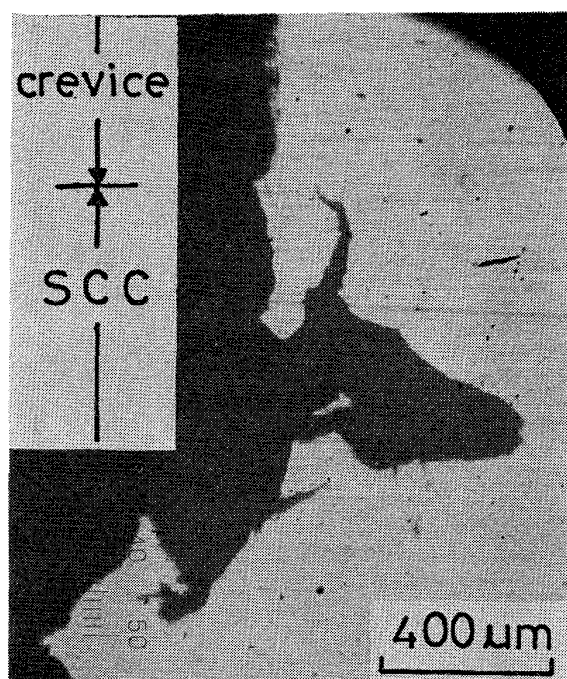


Photo. 4. Cross section of Photo. 3 (a).

であるとみなせることを報告した。ここでは tapered DCB 試片に付与した人工すきまの代りにナット/ナット-すきまにおいてすきま内溶解速度を求めて成長速度と比較する。割れ試験片に付与した人工すきまをナット/ナット-すきまで代用しうる根拠として、すきまの E_R が両者ではほぼ等しいこと（それぞれ 3.0%NaCl 溶液中で、 $-0.24V$ 、 $-0.25V$ ）、 $E = -0.23V$ における溶解速度がよく一致していること（Fig. 16 中●印が tapered DCB 試片に付与した人工すきまにおける値で、Photo. 2 のピット深さ $70\mu m$ を試験時間 $50h$ で除して求めた）、があげられる。

2.5 の方法により求めた各電位における保持時間と最大侵食深さの関係を Fig. 15 に、また、この直線の勾配から求めた各電位におけるすきま溶解速度を Fig. 16 にそれぞれ示す。図には同様にして求めた 0.03%NaCl 溶液中の結果も併せ示した。比較すべき割れ成長速度として 3.0 及び 0.03%NaCl 溶液中、 $E_R + 0.01V$ でえられた $\dot{l}_{II} = 18\mu m/h$ を用いた。この値がすべての電位域においても成り立つと仮定する。これより、すきま内溶解速度が $\dot{l} = 18\mu m/h$ に等しくなる電位として、 $-0.14V$ (3.0%NaCl) 及び $+0.18V$ (0.03%NaCl) をえた。この 2 点を Fig. 8 に記入して結んだものが破線②である。破線②は、割れ発生の確認された電位 (×印) とすきま腐食のみで割れの認められなかつた電位 (●印) との境界になつている。すなわち、すきま腐食経由型の SCC においても割れ電位域の上限はすきま内溶解速度が割れ成長速度に等しくなる電位であるとみなせる。

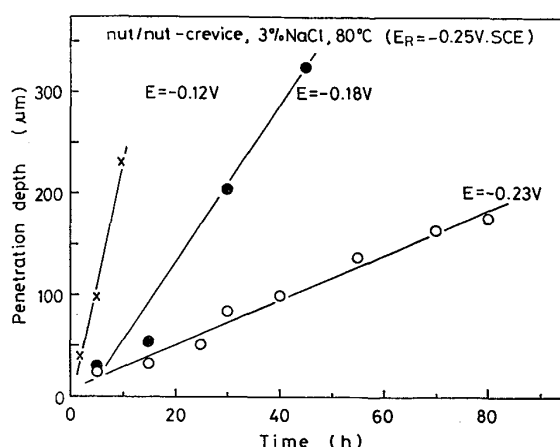


Fig. 15. Variation of penetration depth with time for nut/nut-crevice at potentials more noble than E_R in 3% NaCl solution at $80^\circ C$.

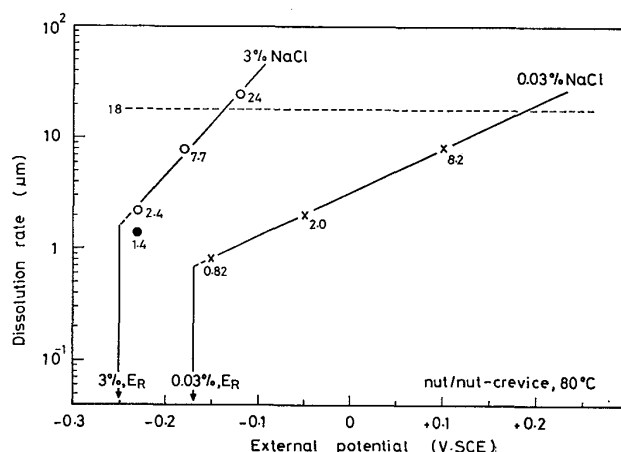


Fig. 16. Dissolution rate of nut/nut-crevice as a function of external potential in 3 and 0.03% NaCl solutions at $80^\circ C$. The broken line in the figure means crack growth rate in the region II, $\dot{l}_{II}$, at $80^\circ C$ determined by means of tapered DCB specimen. The data indicated by a closed circle (●) is the dissolution rate calculated on the pit (Photo. 2) of $70\mu m$ in depth observed after a test duration of $50h$ at the bottom of artificial crevice in tapered DCB specimen.

4. 結 言

ステンレス鋼の低濃度塩化物環境下の応力腐食割れ発生条件を調べる目的で、応力拡大係数一定型の tapered DCB 試片に幾何学的形状の定義が明瞭な金属/金属-人工すきまを付与した新しい試験片を考案した。付与すべき人工すきまの特性を再不動電位 E_R で評価した結果、次のことがわかつた。

(1) 本試験法に採用した人工すきまは実際すきまを

十分シミュレートしうる。

(2) 板厚を十分大きくとることにより, すきまを 2 次元化することができる。

こうして人工すきまを 2 次元的な板状の破壊力学的試片—ここでは tapered DCB 試片—に付与し, 80°C, 3.0~0.03%NaCl 溶液中における SUS 316 鋼の割れ条件を調べた。

(3) 試片の電位を当該すきまの E_R よりも貴な電位に保持して, すきま腐食を起こしつつ, $K_{ISCC}=13\sim14$ kgf/mm^{3/2} 以上の力学的条件を与えると SCC が発生する。

(4) 3.0%NaCl 溶液中で $-0.23\sim-0.18$ V, 0.03%NaCl 溶液中では $-0.11\sim+0.10$ V の電位域で割れ発生が確認できた。下限界電位は当該すきまの E_R 直上である。上限界電位は (溶解速度) $\simeq$ (割れ成長速度) となる電位にほぼ一致するとみなせる。

(5) II 領域の割れ成長速度 $\dot{l}_{II}$ は, E_R 近傍において外部電位や沖合塩化物濃度の化学的な環境条件には依存せず, もっぱら温度に依存する。

本研究の研究費の一部は昭和 53 年度試験研究(2)補助金(代表者, 久松)によつていたことを付記し謝意を表す。また, コンプライアンス測定及び実験結果の破壊力学的検討につきご教示賜った東京大学工学部船用機械工学科高野太刀雄氏に感謝する。

文 献

- 1) 辻川茂男, 久松敬弘: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 823, 829
- 2) 辻川茂男, 篠原 正, 久松敬弘: 防食技術, 29 (1980), p. 512
- 3) 辻川茂男, 久松敬弘: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 863
- 4) 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 770
- 5) 安藤 修, 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術, 27 (1978), p. 580
- 6) 西野知良, 藤咲 衛: 石油学会誌, 13 (1970), p. 555
- 7) 中村耕治: 腐食防食協会春期講演大会予稿集, B309 (1979), p. 265; 防食技術, 29 (1980), p. 354
- 8) 小若正倫, 工藤赴夫: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 390
- 9) 渡辺竹春, 藤 咲衛: 溶接学会誌, 48 (1979),

p. 162

- 10) 小野山征夫, 辻 正宣, 志谷健才: 防食技術, 28 (1979), p. 532
- 11) H. R. COPSON and S. N. DEAN: Corrosion, 21 (1965), p. 1
- 12) 川口政二: 古河電工時報, 55 (1974), p. 45
- 13) C. M. CHEN, M. H. FRONING, and E. D. VERINK Jr: ASTM STP 610, (1976), p. 289
- 14) 明石正恒, 川本輝明: 石川島播磨技報, 17 (1977), p. 472
- 15) 増尾 誠, 小野 寛, 大橋延夫: 防食技術, 26 (1977), p. 573
- 16) 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術, 29 (1980), p. 37
- 17) 岡村弘之: 線型破壊力学入門, (1976), p. 62 [培風館]
- 18) 久松敬弘, 辻川茂男, 曾根雄二: 日本金属学会春期大会講演概要集, (1976), p. 119
- 19) J. M. DRUGLI and E. BARDAL: Corrosion, 34 (1978), p. 419
- 20) 辻川茂男, 柏瀬正晴, 久松敬弘, 玉置克臣: 鉄と鋼, 66 (1980) 4, S20; 防食技術, 30 (1981) 1
- 21) T. SUZUKI and Y. KITAMURA: Corrosion, 28 (1972), p. 1
- 22) J. E. STRAWLY and B. GROSS: Stress-Intensity Factors for Crackline-Loaded Edge-Crack Specimens, NASA TND-3820 (1967)
- 23) S. MOSTOVOY, P. G. CROSLLEY, and E. J. RIPLING: Use of Crackline Loaded Specimens for Measuring Plane Strain Fracture Toughness: Metals. Res. Lab. (1966)
- 24) R. T. NEWBERG and H. H. UHLIG: J. Electrochem. Soc., 120 (1973), p. 1629
- 25) 増尾 誠, 小野 寛, 大橋延夫: 防食技術, 28 (1979), p. 577
- 26) D. A. JONES and B. E. WILDE: Corr. Sci., 18 (1978), p. 631
- 27) A. J. RUSSELL and D. TROMANS: Met. Trans., 10A (1979), p. 1229
- 28) A. J. BURSLE, K. R. L. THOMPSON and L. H. KEYS: 6th Intern. Congress Metallic Corrosion, (1975) Sydney
- 29) H. LEFAKIS and W. ROSTOKER: Corrosion, 33 (1977), p. 178
- 30) M. O. SPEIDEL: Corrosion, 33 (1977), p. 199
- 31) 向井喜彦, 村田雅人, 福嶋寿文: 溶接学会誌, 48 (1979), p. 338
- 32) 小若正倫, 山中和夫: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 800