

鋭敏化304鋼の粒界応力腐食割れの発生と進展に及ぼすNaF濃度の影響

柴田 俊夫*・春名 匠*・沖 孝広*²

Initiation and Growth of Intergranular Stress Corrosion Cracks
for Sensitized 304 Stainless Steel Depending on NaF Concentration of Aqueous Solution

Toshio SHIBATA, Takumi HARUNA and Takahiro OKI

Synopsis: Using a slow strain rate technique, SSRT, with CCD camera system, initiation and growth behavior of intergranular stress corrosion cracking, IGSCC, for sensitized 304 stainless steel in aqueous solution containing various concentrations of NaF has been investigated. The largest decrease in maximum stress indicating the highest IGSCC susceptibility was found at 10^3 ppm NaF. And at the same concentration of 10^3 ppm NaF, the highest density of crack number and the shortest crack generation time was found. On the other hand, threshold stress intensity factor for IGSCC was independent of concentration of NaF. Crack growth rate showed a little dependence on NaF concentration, exhibiting a decrease at 10^3 ppm. It was obvious from the results that the highest IGSCC susceptibility at 10^3 ppm NaF was caused by increasing the number of cracks and decreasing the crack generation time, not by a change in threshold stress intensity factor for SCC or crack growth rate.

Key words: intergranular stress corrosion cracking; slow strain rate technique; NaF concentration; sensitized 304 stainless steel; crack initiation and growth.

1. はじめに

NaF水溶液中において鋭敏化304鋼が粒界応力腐食割れ(IGSCC)を生じることについては、いくつかの報告例^{1)~8)}がある。しかしながら、この系に関する系統的な研究は少なく、Theusら³⁾、竹本ら⁵⁾、Zucchiら⁷⁾の研究、および我々の研究⁸⁾があるのみである。これまでの研究によると、本系のSCC感受性は次のようにまとめることができる。①NaF水溶液中において304鋼は鋭敏化材のみにIGSCCを生じる。②NaF濃度の増加とともにSCC感受性は増加するが、高濃度では再び感受性の低下が認められる。③373Kまでは温度の上昇とともにSCC感受性は増加する。④溶存酸素がないとIGSCCは発生しない。⑤定電位試験によると 0mV_{SCE} でもっともSCC感受性が高くなり、この電位は活性態域にある。これらの現象の特徴を考えると、本系のSCCは活性経路腐食(APC)機構に支配されていることが推察される。しかしながらこれまでの研究では、一定時間後の試料のき裂の有無や最大応力などの、破断した試料から得られる比較的単純なパラメーターからSCC感受性を評価しており、き裂の発生と進展に関する情報を分離して評価していないため、正確なSCC機構の解明には至っていない。そこで本研究で

は、CCDカメラ付きSSRTによるき裂の発生と進展を分離して解析する手法⁹⁾を用いて、本系のIGSCC感受性に及ぼす特にNaF濃度の影響を詳細に検討したので、これを報告し、温度、電位の影響については次報で報告する。

2. 実験方法

引張試験片は、Table 1に示した化学組成のSUS304鋼をFig. 1に示した形状に加工して用いた。試験片は、あらかじめ1323K×1h、WQの溶体化処理の後、923K×24h、WQの鋭敏化処理を施し、表面をエメリー研磨(〜#6/0)した後試験に供した。試料の鋭敏化度は、JISG0591に準拠した電気化学的再活性化法によって評価したが、そのピーク電流の比で定義される再活性化率は30~35%であった。

Fig. 2に、本研究で用いたCCDカメラ付きSSRT装置の概略図を示した。装置の詳細についてはすでに報告⁹⁾してある。SSRTに用いたひずみ速度は $8.64 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ である。SSRT中の試料表面をCCDカメラにより連続観察し、その画像をビデオレコーダーに記録した。50倍のレンズを用いたときのCCDカメラの測定視野は約 $5 \times 4 \text{mm}$ であるので、パーソナルコンピュータによってコントロールされたX-Zステージ

平成4年8月25日受付 平成5年1月8日受理 (Received on Aug. 25, 1992; Accepted on Jan. 8, 1993)

* 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

* 2 東ソー(株)四日市事業所 (Yotsukaichi Manufacturing Complex, TOSOH Corporation)

Table 1. Chemical composition of SUS304 stainless steel in mass%.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	O	N	Mo	Cu
0.05	0.55	0.98	0.026	0.008	9.38	18.39	—	—	0.12	0.05

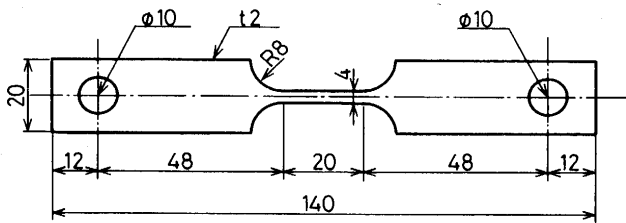


Fig. 1. Shape and size of specimen in mm.

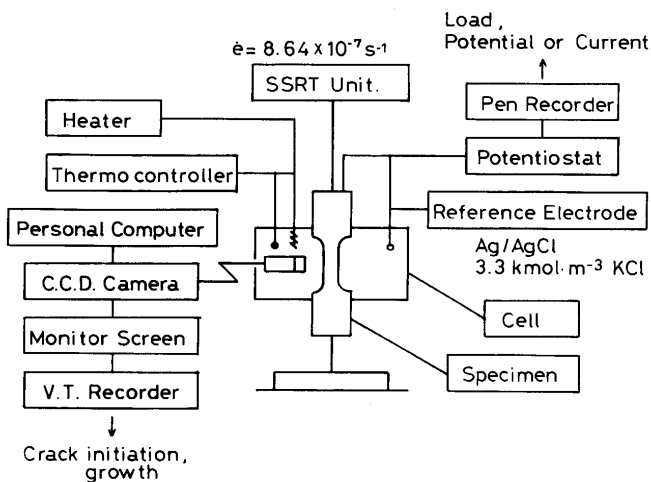


Fig. 2. Schematic drawing for the system of slow strain rate test, SSRT, with CCD camera.

を用いてCCDカメラの対物レンズ部を二次元走査し、試験片表面全体に発生するき裂の数および表面からみたき裂長さを2hごとに記録した。き裂長さの精度は $\pm 20\mu\text{m}$ である。また、ペンレコーダーを用いて、試験中の荷重および自然電位を記録した。参照電極にはAg/AgCl ($3.3\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ KCl) を室温にて用いた。試験溶液としては $10^1\sim 8.4\times 10^3$ ppmの濃度のNaF水溶液を用い、温度は323Kで一定として検討した。

3. 実験結果

3.1 応力-ひずみ曲線

Fig. 3に前報⁹⁾で報告したSSRTで得られた応力-ひずみ曲線および自然電位-ひずみ曲線に及ぼすNaF濃度の影響を再掲した。この結果より、破断伸びや最大応力のような試験片破断後に得られるパラメータをSCC感受性とするとき、NaFが 10^3 ppmのときにSCC感受性が最大になることが容易に理解される。しかしながら、この結果を支配するパラメーターがき裂の発生に関するものなのか、それともき裂の

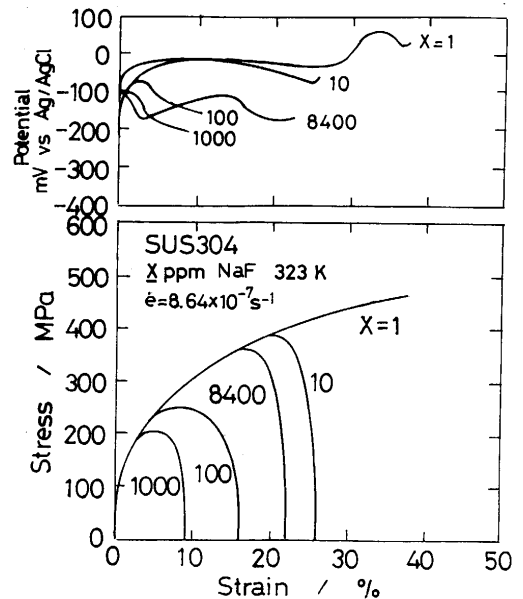


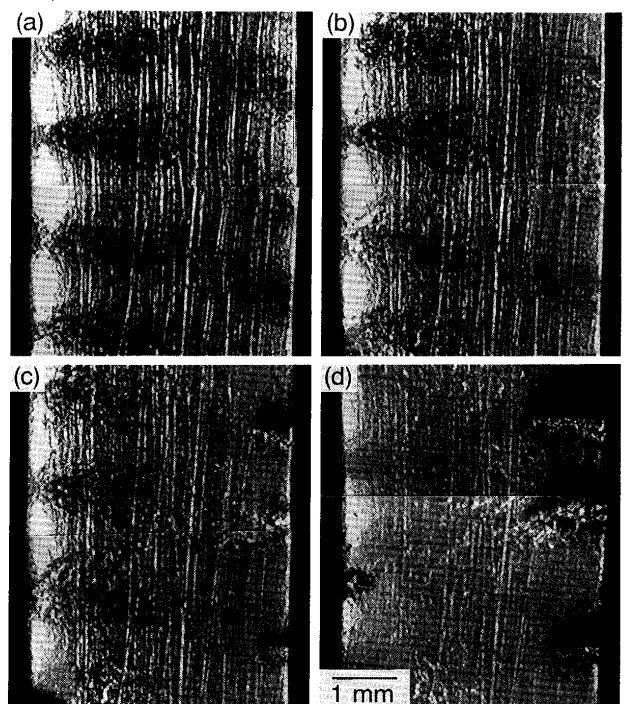
Fig. 3. Stress-strain curves and free corrosion potential at various concentrations of NaF.

進展に関するものなのかをこの結果から推察することは困難である。そこで前述したようにSSRT中のき裂挙動をCCDカメラで追跡した結果を次に示す。

3.2 SSRT中のき裂挙動

SSRT中に観察されたき裂の発生および進展の過程の一例をFig. 4に示した。このときの試験条件は、 10^3 ppm NaF, 323Kである。図に示したように、き裂は試験片端面より位置、時間ともにランダムに発生することがわかる。

この観察から得られた、試験片表面における個々のき裂の

Fig. 4. Crack growth during SSRT under the condition of 10^3 ppm NaF and 323 K; at strain of (a) 3.0, (b) 4.2, (c) 5.4 and (d) 9.0%.

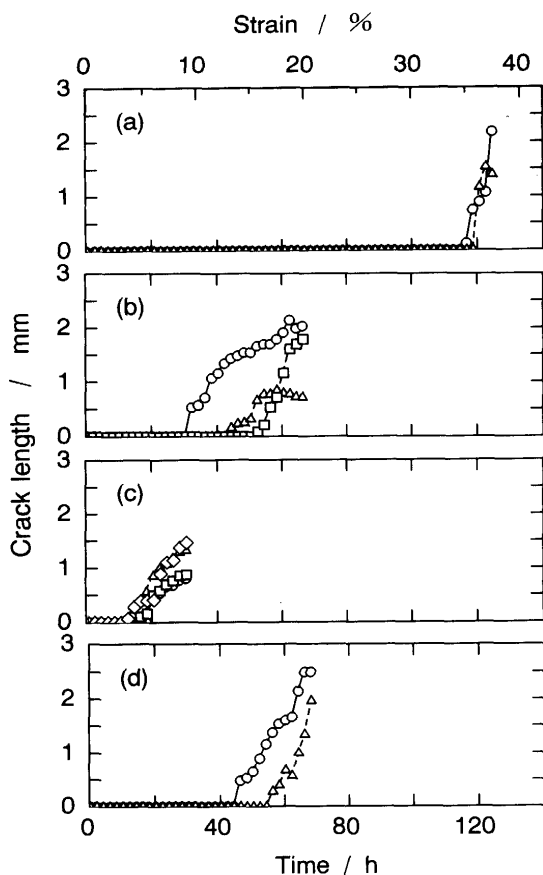


Fig. 5. Changes in length of each crack with time at (a)10, (b)10², (c)10³ and (d)8.4×10³ ppm NaF.

長さの経時変化をNaF濃度別にFig. 5に示した。ただし、各濃度とも任意に選んだ数個のき裂の成長過程を示した。この図から明らかなように、き裂は同時に発生するのではなく、ある時間を経過した後にランダムに発生した。また、発生したき裂の長さは、特にき裂進展初期において、時間とともにほぼ直線的に増加していることもわかり、この傾きからき裂進展速度を求めることができる。

4. 考察

4・1 き裂発生数およびき裂発生時間

我々は、Fig. 5からき裂の発生に関するパラメーターであるき裂発生数、き裂発生時間、き裂発生時の応力拡大係数を、また、き裂の進展に関するパラメーターであるき裂進展速度を解析し、それぞれに及ぼすNaF濃度の影響について検討した。

まず、き裂発生数およびき裂発生時間であるが、後者は極値統計事象であり、最小値分布に属すると考えられるので、得られたデータをWeibull確率紙にプロットし、その結果をFig. 6に示した。図中に打点した印で与えられるき裂発生数は10³ppm NaFの時に最大値を示した。この濃度は応力—ひずみ曲線で得られる最大応力が最低値となる時の濃度に一致した。一方、この図より、各濃度でのデータはほぼ

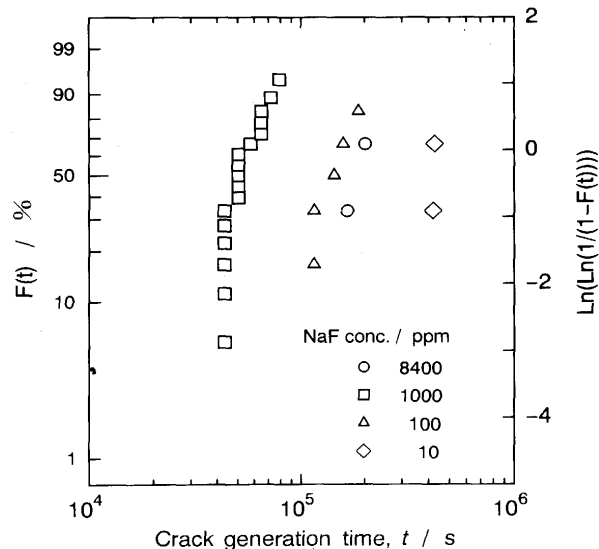


Fig. 6. Weibull probability plots of crack generation time at various concentrations of NaF.

直線関係を示すことより、き裂発生時間はWeibull分布に従うことが明らかになった。また、この図の傾きが示す形状パラメーターはどの濃度においてもほぼ等しい値を示した。き裂の最短発生時間もしくはき裂発生時間の中央値($F(t)=50\%$ のときの t)に注目すると、その時間は10³ppm NaFの時に最小値を示し、き裂発生数と同様の傾向を示した。すなわち、き裂が早い時間に発生する条件ではき裂が数多く発生することが明らかになった。

4・2 き裂発生時の応力拡大係数

Fig. 5のき裂長さの測定の際には、同時に試料に付加されている荷重も測定されているので、き裂発生・進展時の応力とき裂長さからき裂先端の応力拡大係数(K_I)を求めることができる。前述したように本系のき裂は試料端面から発生・進展するので、き裂先端は観察面に垂直になっていると仮定し、次式に示した片ノッチ試験片における K_I の算出法を採用した。

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} \cdot F(x)$$

$$F(x) = 1.12 - 0.231x + 10.55x^2 - 21.73x^3 + 30.29x^4$$

$$x = a/w$$

ここで、 a はき裂長さ、 w は試料幅である。

このように算出された個々のき裂のある時間の K_I とその時のき裂進展速度の関係をFig. 7に図示した。この図には各濃度において数個のき裂の挙動を例示した。いずれの場合にも、き裂進展速度が K_I に依存しないことが明確に示されている。 K_{ISCC} については、孔食からき裂が発生する系の場合⁹⁾には、き裂発生直前の孔食径から求めた K_I とき裂がはじめて観察されたときのき裂長さから求めた K_I の間に K_{ISCC} があることは明らかであるが、本系の場合には、前述したようにき裂はすべて端面から発生・進展したので明確な K_{ISCC} を求めることができなかった。そこで、初めて観察された

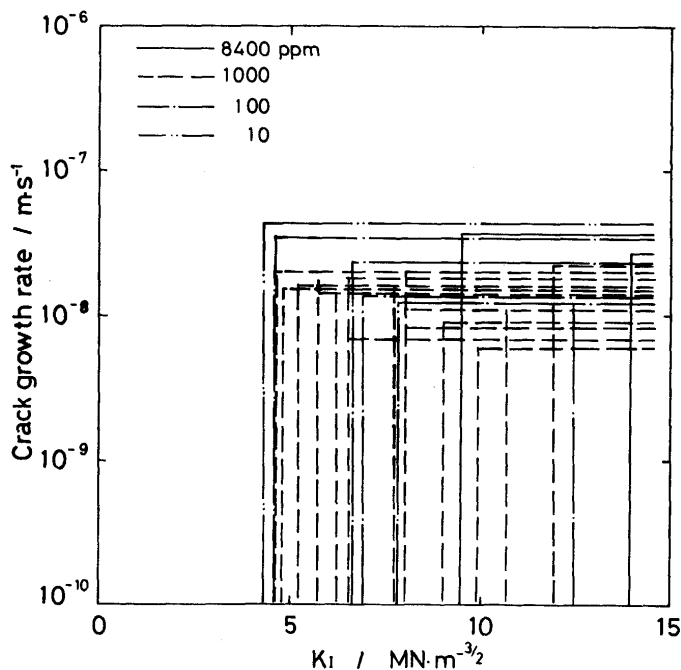


Fig. 7. Relationship between stress intensity factor, K_I , and growth rate of each crack at various concentrations of NaF.

き裂長さから求めた K_I を K'_{ISCC} と定義した。Fig. 7 にみられたように、同一条件においても K'_{ISCC} 、き裂進展速度ともに各き裂間でばらつくことが理解できる。このばらつきを整理するために各パラメーターを統計的に整理する。

K_{ISCC} は極値統計事象であり、最小値分布に属することが考えられるため、本実験で得られた K'_{ISCC} をWeibull確率紙にプロットした。その結果をFig. 8 に図示した。どの濃度の場合にもほぼ直線関係が成立し、 K'_{ISCC} がWeibull分布に従

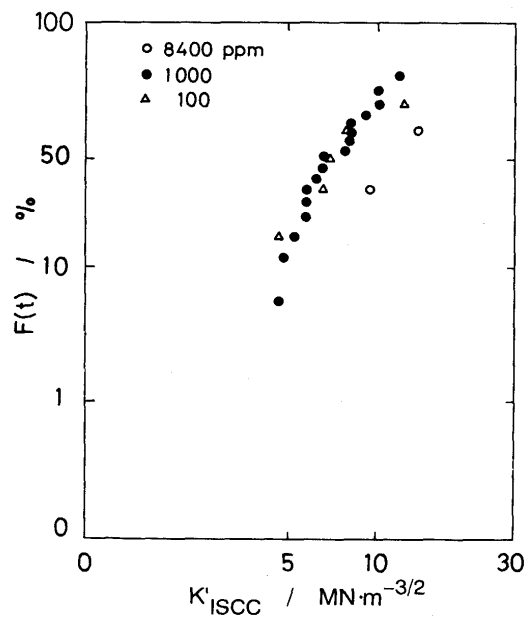


Fig. 8. Weibull probability plots of K'_{ISCC} at various concentrations of NaF.

うことが明らかになった。 10^2 および 10^3 ppm NaFの場合にはほぼ同じ分布を示したが、 8.4×10^3 ppm NaFの場合には分布が高 K'_{ISCC} 側に移行した。つまり、 10^2 および 10^3 ppmより 8.4×10^3 ppmの条件の方がき裂発生に対しより高い力学的条件が必要であることを意味している。

4・3 き裂進展速度

き裂長さが極値統計事象であり最大値分布に属することが知られている¹⁰⁾ので、その時間微分であるき裂進展速度も最大値分布に属することが考えられる。そこで、本実験で得られたき裂進展速度をGumbel確率(二重指数確率)紙にプロットし、得られた結果をFig. 9 に示した。この図より、どの濃度についてもほぼ直線関係が成立しており、き裂進展速度がGumbel分布に従うことが確認された。この直線が示す分布は 10^3 ppm NaFの時に最も低速度側に移行し、さらにその傾きが示すデータのばらつきはこの濃度で最も急になった。すなわちこの濃度の時に各き裂がほとんど同じで、しかも比較的低速度で進展することがわかった。

4・4 本系の応力腐食割れに対する支配因子

以上のようにSSRT中の試料表面で起こるき裂の成長過程を連続的に観察することにより、従来のSCC感受性因子からは得られなかったき裂発生時間、 K'_{ISCC} 、き裂進展速度等の情報について検討することができ、さらに一つの試料で多数のき裂の情報が得られるため、各パラメーターを統計的に検討することもできた。その点でも本実験手法は今まで以上にSSRTを活用できる方法であると考えられるが、さらに、本系のたとえば最大応力を決定するき裂自身のパラメーターを理解するために、今まで取り上げた種々のパラ

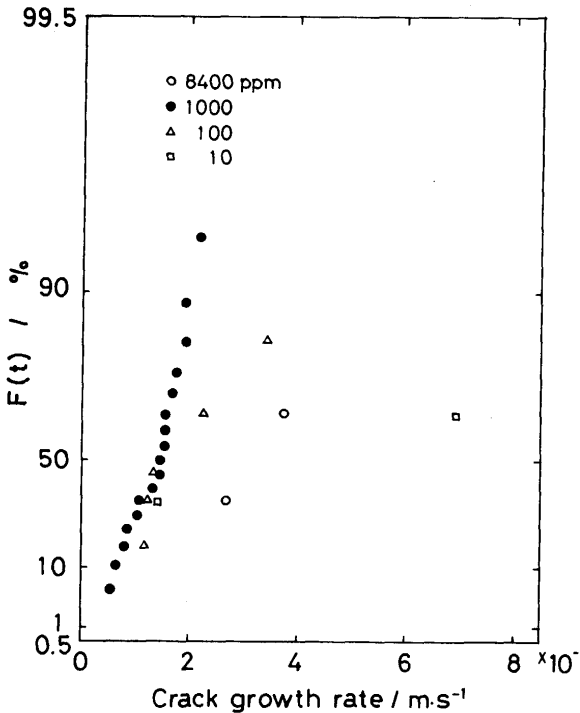


Fig. 9. Gumbel probability plots of crack growth rate at various concentrations of NaF.

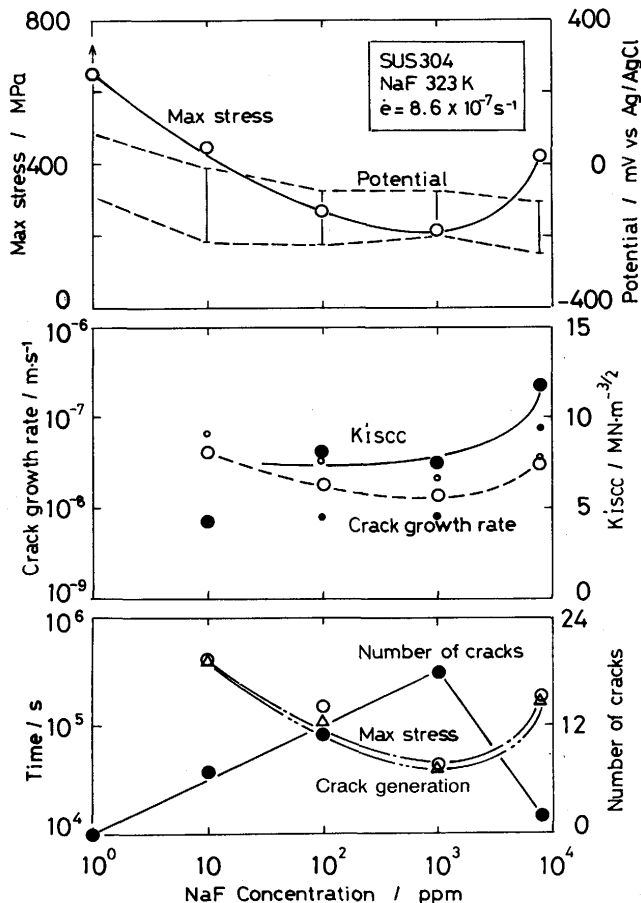


Fig. 10. Effect of NaF concentration on maximum stress, transition region of free corrosion potential, K'_{ISCC} , crack growth rate, the number of cracks and the shortest time of crack generation.

メーターをNaF濃度に対し系統的に検討する。

Fig.10には最大応力、自然電位の推移域、 K'_{ISCC} およびき裂進展速度の平均値、き裂発生数、最短短き裂発生時間、最大応力を示した時間のNaF濃度に対する変化を示した。最大応力は10³ppm NaFで最小値をとり、従来の評価基準によると、この濃度においてSCC感受性は最大である。 K'_{ISCC} は、その平均値を大きな●で、最小値を小さな●で示した。10 ppmのデータ数は一つである。平均値で見ると濃度が減少するとともに K'_{ISCC} は減少するが、実際のSCC挙動に重要な K'_{ISCC} の最小値は 8.4×10^3 ppmを除きほとんど同値であった。したがって、 K'_{ISCC} はNaF濃度に依存しないと推察される。一方、き裂進展速度は、平均値を大きな○で、最大値を小さな○で示した。このデータより、き裂進展速度は平均値でも実際のSCC挙動に重要な最大値でも10³ppm NaFの時に最小値を示した。このことはこの濃度の時にSCC感受性が最小になることを意味し、最大応力で判断されるSCC感受性とは逆の傾向にある。よって最大応力はき裂進展速度によって決定されないことが確認された。このき裂進展速

度のNaF濃度依存性は、前報⁸⁾で報告した分極曲線の自然電位が示す電位のアノード電流密度のNaF濃度依存性に一致する。つまり、アノード電流密度が大きいときき裂進展速度も大きな値を示した。このことは、き裂進展過程がAPC機構によって支配されることを示している。一方、き裂発生数、最短短き裂発生時間とも10³ppm NaFの時にそれぞれ最大値、最小値を示しており、これらが最大応力で評価したSCC感受性の変化に対応する結果となった。以上の結果は、SCC感受性を示すパラメーターとして用いられている最大応力のNaF濃度依存性を支配するパラメーターが、 K'_{ISCC} やき裂進展速度ではなく、き裂発生数やき裂発生時間であることを明確に示している。

5. まとめ

NaF水溶液中における鋭敏化304鋼の応力腐食割れを詳細に検討するために、SSRT中に試料に発生するき裂の成長過程をCCDカメラを用いて連続的に観察し、次に示す結果を得た。

(1) き裂発生時間はWeibull分布に従い、その最小値もしくは平均値は10³ppm NaFにおいて最小値を示した。また、き裂発生数は同濃度において最大値を示した。

(2) K'_{ISCC} はWeibull分布に従い、その平均値はNaF濃度の減少とともに低下したが、実際に重要な K'_{ISCC} の最小値は、NaF濃度にほとんど依存しないことがわかった。

(3) き裂進展速度はGumbel分布に従い、その平均値もしくは最大値は10³ppm NaFにおいて最小値を示した。

(4) SSRTによって評価されるSCC感受性因子として従来用いられる最大応力は10³ppm NaFにおいて最低値を示したが、この因子を支配するのは K'_{ISCC} やき裂進展速度ではなくき裂発生数およびき裂発生時間であることが明確となった。

文 献

- 1) D. E. Hetzel: Metal Progress, **125**(1984)3, p.73
- 2) C. T. Ward, D. L. Mathis and R. W. Staehle: Corrosion, **25** (1969), p.394
- 3) G. J. Theus and J. R. Cels: Corrosion Problem in Energy Conversion and Generation, (1974), p.384 [The Electrochemical Society, Princeton, N. J.]
- 4) G. J. Theus and R. W. Staehle: Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, (1977), p.845 [NACE]
- 5) 竹本幹男, 篠原孝順, 白井正博: 防食技術, **36**(1987), p.210
- 6) M. Takemoto, T. Shinohara and M. Shirai: Materials Performance, **24** (1985), p.26
- 7) F. Zucchi G. TrabANELLI and G. Demertzis: Corrosion Science, **28** (1988), p.1
- 8) 柴田俊夫, 沖 孝広, 春名 匠: 材料と環境, **42** (1993), p.15
- 9) 柴田俊夫, 春名 匠: 材料と環境, **41** (1992), p.809
- 10) 明石正恒, 川本輝明: 防食技術, **32**(1983), p.9