

NaF水溶液中での鋭敏化SUS304鋼における 粒界応力腐食割れの発生と進展

柴田 俊夫*・春名 匠*・沖 孝広*²

Generation and Propagation of Intergranular Stress Corrosion Cracks
of Sensitized SUS304 Stainless Steel in NaF Aqueous Solution.

Toshio SHIBATA, Takumi HARUNA and Takahiro OKI

Synopsis: The effects of temperature and applied potential on the intergranular stress corrosion cracking, IGSCC, susceptibility of sensitized SUS304 stainless steel in NaF aqueous solution have been investigated by using slow strain rate test, SSRT, based on the direct observation of crack generation and propagation during the test. It was found that the decrease in the maximum stress, which is usually used as a conventional SCC susceptibility index by SSRT, with increasing temperature was caused not only by the decrease in K'_{ISCC} and crack generation time but also by the increase in crack growth rate and the number of cracks. The result of potential-controlled SSRT proved that the lowest maximum stress at 100 mV_{Ag/AgCl} was induced by the decrease in K'_{ISCC} and crack generation time. In conclusion, crack generation is more important compared with crack propagation for deciding the IGSCC susceptibility of sensitized SUS304 stainless steel in NaF solution.

Key words: stress corrosion cracking ; NaF aqueous solution ; sensitized SUS304 stainless steel ; crack generation and propagation.

1. 緒言

我々は、NaF水溶液中における鋭敏化304鋼の粒界応力腐食割れ(IGSCC)挙動を低ひずみ速度試験(SSRT)法により検討してきた¹⁾²⁾。その結果、割れの有無によって評価したIGSCC発生のNaF濃度—温度領域は竹本³⁾が行った定ひずみ試験の結果得られた領域とほぼ一致した。またSSRT法で従来用いられているSCC感受性指数の一つである最大応力で本系のIGSCC感受性を評価した場合、NaF濃度が 10^3 ppmのときに最大のIGSCC感受性を示し、一方368Kまでは温度の上昇とともにIGSCC感受性が増大することを明らかにした¹⁾。しかしながらこの評価では割れの発生と進展のいずれが本系のIGSCCに対して重要な意味を持つのかを明確にすることができない。そこで、最近開発したSSRT中の試料表面をCCDカメラにより観察できるシステム⁴⁾を用いて、き裂の発生および進展挙動を分離して解析し、本系のIGSCC感受性に及ぼす温度ならびに電位の影響を詳細に検討した。

2. 実験方法

供試材であるSUS304鋼の化学組成および引張試験片の形状は前報²⁾と同様である。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)した後に試験に供した。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。

本研究で用いたCCDカメラ付きSSRT装置の詳細についてはすでに報告した⁴⁾。SSRTに用いたひずみ速度は 8.64×10^{-7} s⁻¹である。SSRT中において試料ゲージ部の片面全域をCCDカメラで観察し、その画像を2hごとにビデオレコーダーに記録した。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(定電位SSRT試験の場合には分極電流)を記録した。参照電極にはAg/AgCl(3.3kmol・m⁻³KCl)を室温にて用いた。試験溶液は 10^3 ppmの濃度のNaF水溶液を用い、温度は303〜368Kまで変化させた。また、定電位SSRT試験の場合には323Kの 10^3 ppm NaF水溶液を用い、電位を−200〜200mV_{Ag/AgCl}まで変化させた。

き裂挙動の観察・記録と同時に試料に付加されている荷重が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。前報²⁾と同様に、本実験におけるすべてのき裂は試料端面から発生・進展したので、 K_I は、き裂先端が観察面に垂直になっていると仮定した上で、片ノッチ試験片での算出

平成4年9月9日受付 平成5年2月4日受理 (Received on Sep. 9, 1992; Accepted on Feb. 4, 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)

法により求めた。

き裂は、前報²⁾と同様、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、初めて観察されたき裂長さから求めた K_I を K'_{ISCC} と定義し、評価した。

3. 実験結果

3.1 応力-ひずみ曲線

Fig. 1およびFig. 2に、SSRTで得られた応力-ひずみ曲線ならびに自然電位-ひずみ曲線の温度依存性および電位依存性をそれぞれ示した。

SSRTで従来評価されるSCC感受性指数の一つである最大応力は、Fig. 1に見られるように、本試験温度域では温度の上昇とともに減少した。すなわち温度の上昇とともにIGSCC感受性が増大した。自然電位はいずれの温度においても、ひずみの増加とともに貴な方向に推移していくが、塑性変形領域で電位は卑な方向に変化した。

一方、定電位SSRT試験で得られたFig. 2から、100 mV_{Ag/AgCl}において最大応力が最小値を示し、この電位においてIGSCC感受性が最大となることが認められた。ひずみにともなう電流の変化を見ると、-200mV_{Ag/AgCl}では塑性変形域でカソード電流を示しSCCが発生せず、それ以上の電位では変形中常にアノード電流が観測され、き裂が進展していると思われるひずみ域ではアノード電流が増大する傾向にあった。

先に述べたIGSCC感受性の温度ならびに電位依存性を支配する因子がき裂の発生にあるのかそれとも進展にあるの

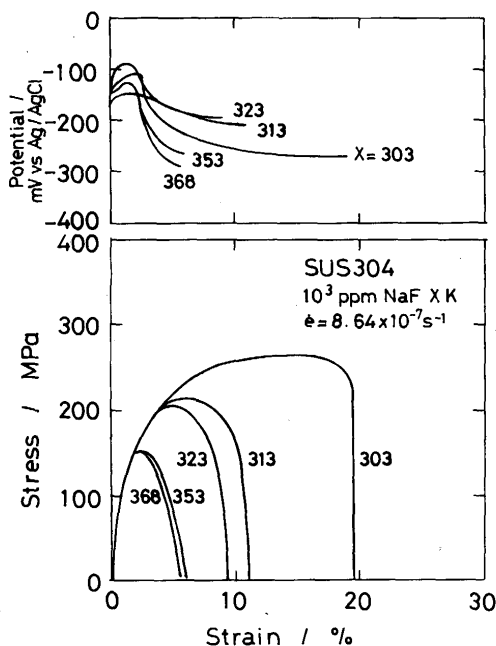


Fig. 1. Stress-strain curves with free corrosion potential of sensitized 304 stainless steel in 10^3 ppm NaF solution at various temperatures.

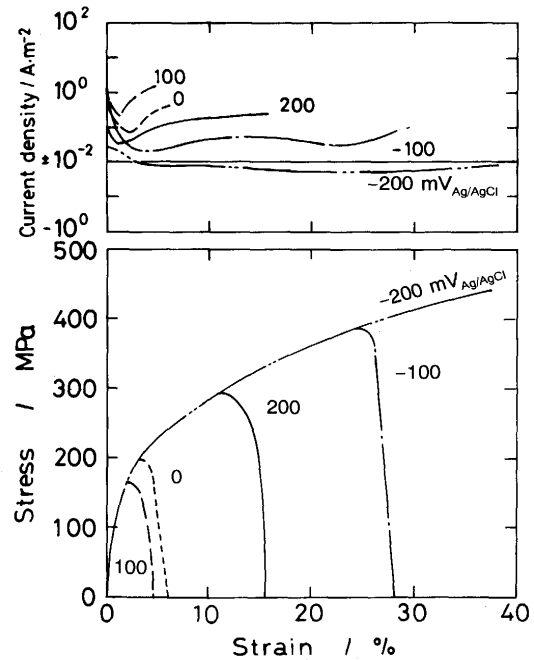


Fig. 2. Stress-strain curves with current density of sensitized 304 stainless steel in 10^3 ppm NaF solution at 323K depending on applied potential.

かを明らかにするために、以下の節において、SSRT中に発生・進展する全き裂の直接観察の結果を解析し²⁾、き裂発生時間、 K'_{ISCC} 、き裂進展速度の温度ならびに電位依存性について検討した。

3.2 き裂発生時間

き裂発生時間は最小値分布に従うと考えられる²⁾ので、き裂発生時間を温度別にWeibull確率紙にプロットした図をFig. 3に示した。また、Fig. 4には同様のプロットを付加電位別に示した。

SSRTの特性上、試験時間が経過するほど試料に付加される応力は増大するが、それに関わらずFig. 3ではいずれの温度においてもき裂発生時間分布がWeibull確率紙上にほぼ直線関係を示すことが認められ、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、温度の上昇とともに分布はほぼ一定の傾きを保持しながら短時間側に推移していることが認められた。

一方、定電位SSRT試験の結果であるFig. 4から、いずれの電位においてもき裂発生時間分布は確率10%以上の領域内ではほぼ直線関係を示している。すなわち、き裂発生時間はNaF濃度、温度、電位の変化に関わらずWeibull分布に従うことが明確になった。また、IGSCC感受性の最も高い条件であった100mV_{Ag/AgCl}に近づくに従って、分布は傾きを増大させながら全体的に短時間側に推移した。言い換えると、100mV_{Ag/AgCl}ではSSRT中の比較的短時間(すなわち低ひずみ)において多数のき裂がほぼ同時に発生することが明らかになった。

3.3 K'_{ISCC}

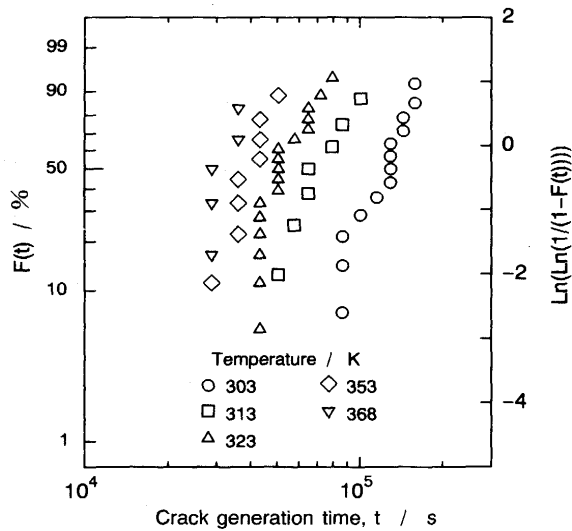


Fig. 3. Weibull probability plots of crack generation time at various temperatures.

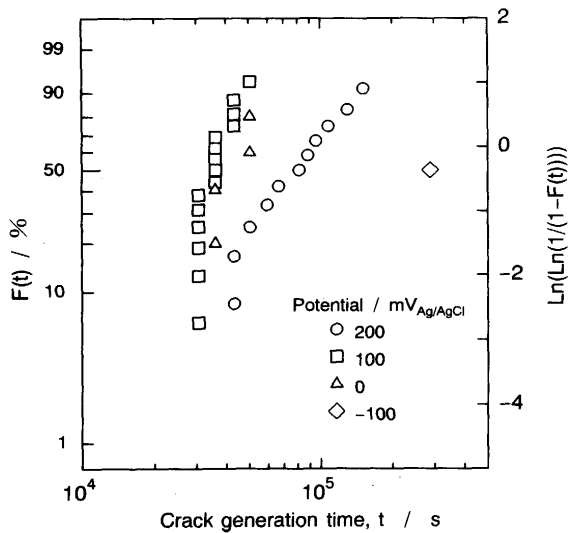


Fig. 4. Weibull probability plots of crack generation time at various applied potentials.

K'_{ISCC} もき裂発生時間と同様に、最小値分布に従うと考えられる²⁾ので、 K'_{ISCC} を温度別にWeibull確率紙にプロットした図をFig. 5に、付加電位別にプロットした図をFig. 6に示した。これらの図より、いずれの温度、電位においても K'_{ISCC} 分布がWeibull確率紙上にてほぼ直線関係を示すことが認められ、前報²⁾の結果も考慮すると、 K'_{ISCC} はNaF濃度、温度、電位の変化に関わらずWeibull分布に従うことが明らかになった。

Fig. 5に示したように、分布の傾きは温度に依存せずほぼ一定であった。また、303Kより313Kにおいて分布は低 K'_{ISCC} 側に推移した。このことは、303Kではより厳しい力学的条件でき裂が発生することを示している。しかしながら、それ以上の温度では分布は温度にほとんど依存しなかった。

一方、Fig. 6に示した定電位SSRT試験の結果では、200

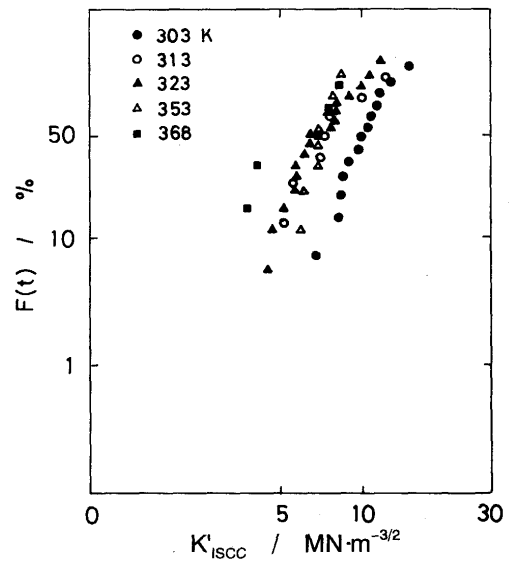


Fig. 5. Weibull probability plots of K'_{ISCC} at various temperatures.

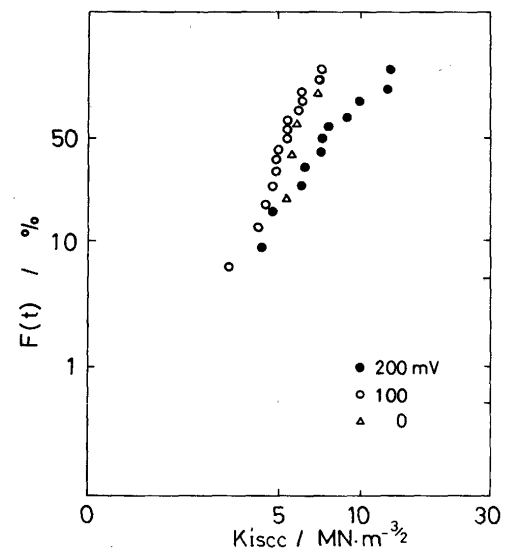


Fig. 6. Weibull probability plots of K'_{ISCC} at various applied potentials.

$mV_{Ag/AgCl}$ に比べても0もしくは100 $mV_{Ag/AgCl}$ の場合に、分布は傾きが大きくなり、しかも低 K'_{ISCC} 側に存在することが認められた。すなわち後者の電位条件下の方がより緩やかな力学的条件でき裂がほとんど同時に発生することが明らかになった。

3・4 き裂進展速度

き裂長さは最大値分布に従うことが従来から報告されている⁵⁾ので、その時間微分であるき裂進展速度も同様に最大値分布に従うことが考えられる。そこで、き裂進展速度を温度別にGumbel確率紙にプロットした図をFig. 7に、付加電位別にプロットした図をFig. 8に示した。これらの図より、いずれの温度、電位においてもき裂進展速度分布はGumbel確率紙上にてほぼ直線関係が認められた。したがって、前

報²⁾の結果も考慮すると、NaF濃度、温度、付加電位のいずれを変化させてもき裂進展速度がGumbel分布に従うことが明らかになった。

また、Fig. 7に見られるように、温度の上昇とともに分布は傾きを小さくしながら高き裂進展速度側に推移した。すなわち、高温ほどき裂進展速度はばらつくが、その中でより高速に進展するき裂は高温ほどその速度を増大させることがわかった。

一方、Fig. 8からは、分布の傾きは200mV_{Ag/AgCl}より0お

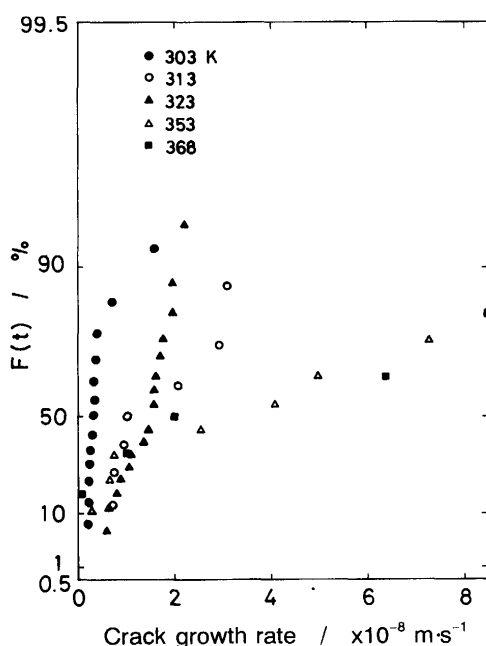


Fig. 7. Gumbel probability plots of crack growth rate at various temperatures.

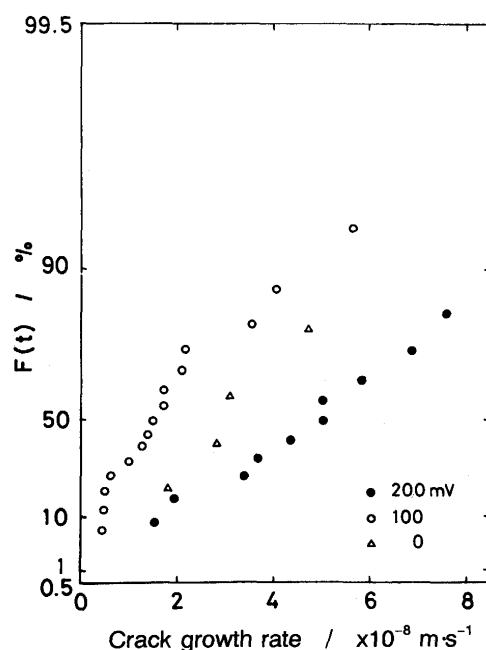


Fig. 8. Gumbel probability plots of crack growth rate at various applied potentials.

よび100mV_{Ag/AgCl}の場合に増大することが認められた。すなわち後者の電位条件の方が比較き裂進展速度にばらつきが少ないことがわかった。また、分布は100mV_{Ag/AgCl}に近づくほど全体的に低き裂進展速度に推移することが明らかになった。

4. 考察

4・1 き裂の進展挙動

前述したようにき裂進展速度は温度の上昇とともに増加した。このことはき裂の進展が熱活性化過程に支配されていることを意味していると考えられる。そこで、き裂進展速度をその平均値を用いてアレニウスプロットした。その結果をFig. 9 (a)に示した。この図には各温度における最大値から最小値までのばらつきを誤差棒で示した。この図より、き裂進展速度はほぼアレニウスの関係を満たしていることがわかり、き裂の進展が熱活性化過程に支配されていることが明確になった。また、その傾きから算出されるき裂の進展に関する見かけの活性化エネルギーは23kJ・mol⁻¹となった。この活性化エネルギーが示すき裂進展の律速段階を検討するために、10³ppm NaF水溶液中で応力無付加状態の試料の分極曲線を各温度について求め、Fig. 1に示したSSRT中に変化した自然電位域の代表値であり、分極曲線上の活性態域である-200mV_{Ag/AgCl}における電流密度のアレニウスプロットを行った。その結果をFig. 9 (b)に示した。この電位での電流密度もアレニウスの関係をほぼ満たしており、これより得られる活性化エネルギーは20kJ・mol⁻¹であることがわかった。したがって、き裂進展速度の活性化エネルギーは、活性態域である-200mV_{Ag/AgCl}での電流密度の活性化エネルギーとほぼ一致し、また、この電位がSSRT中に変化した自然電位域の代表値であることより、き裂の進展が活性経路腐食(APC)機構に律速されていると考えられる。さらにこの値は、溶液中の物質移動律速の時の一般的な値(約15kJ・mol⁻¹)に近い⁶⁾ことから、本系の応力腐食割れの進展過程は物質移動律速過程に支配されていると推察される。

4・2 IGSCC感受性の温度依存性を決定する因子

以上の結果を総括して検討するために、上述した各パラメーターの温度依存性をまとめてFig.10に示した。IGSCC感受性の指標である最大応力値は、Fig.10(a)に示したように、温度の上昇とともに低下し、感受性が増大する結果になった。Fig.10(b)に示したK'_{ISCC}は、その平均値を大きな●で、最小値を小さな●で示した。いずれの値も変化の割合は小さいが温度の上昇とともに減少した。このことは、温度が高いほど力学的に緩やかな条件でもき裂が発生することを意味し、最大応力から判断されるIGSCC感受性が高温ほど増加する事実と一致した。同図(b)に示したき裂進展速度はその平均値を大きな○で、最大値を小さな○で示した。

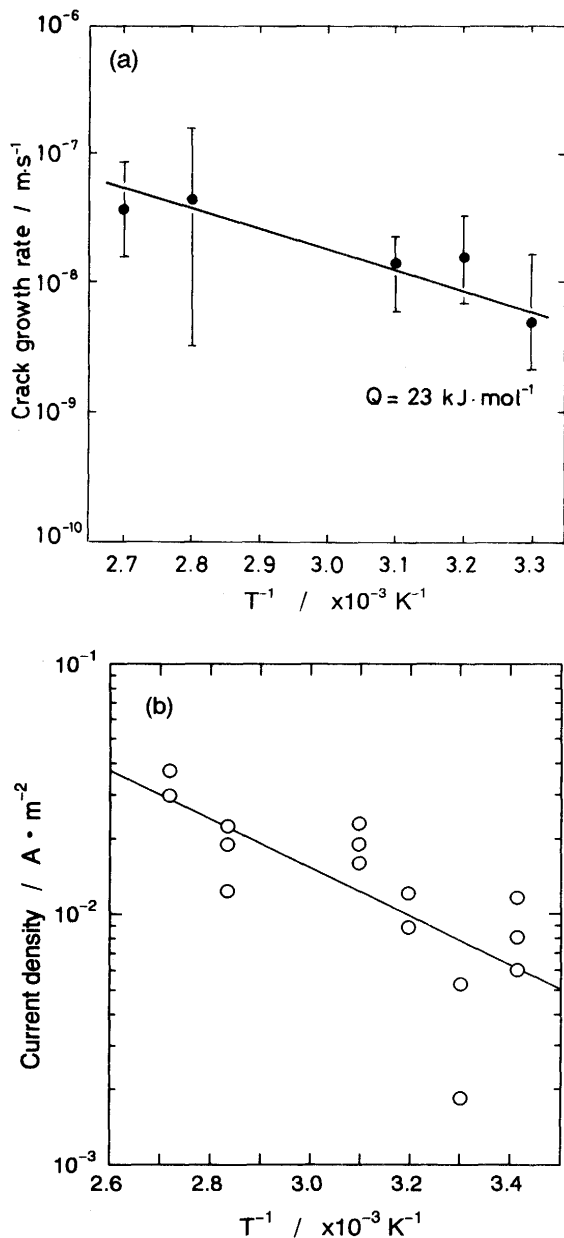


Fig. 9. Arrhenius plot of (a) crack growth rate and (b) current density at $-200\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

この図はFig. 7と同様に、温度の上昇とともにいずれの値も大きくなっており、高温ほどき裂の進展が速くなることを示している。したがって、この挙動も高温ほどIGSCC感受性が増加する結果と一致した。一方、Fig.10(c)に示したき裂発生数は353Kで最大値を示し、それ以上の温度では逆に減少する結果となった。同図(c)に△で示したき裂発生時間は高温になるほど小さくなり、しかも○で示した最大応力が認められた時間との差が高温になるほど小さくなることから、き裂の発生がSSRTにおける最大応力の減少、あるいは破断伸びの減少を決定する最も重要な因子であることがわかる。

以上の結果をまとめると、温度の上昇にともなうIGSCC感受性の増大には、 K'_{ISCC} の減少、き裂進展速度の増大、お

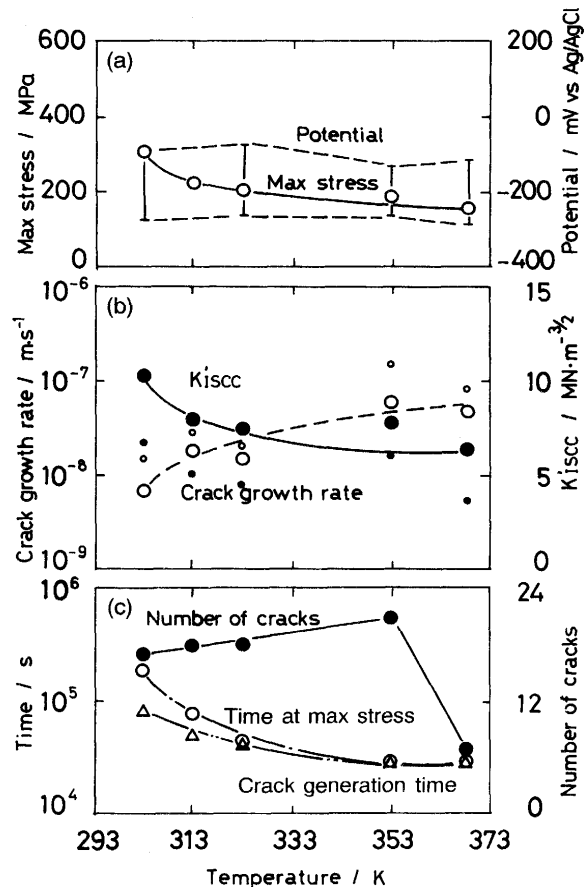


Fig. 10. Effect of temperature on maximum stress, free corrosion potential, crack growth rate, K'_{ISCC} , crack generation time and the number of cracks.

よびき裂発生時間の減少のいずれもが大きく寄与していることがわかった。すなわちIGSCC感受性の決定因子としては、NaF濃度を変化させた場合にはき裂発生数ならびにき裂発生時間が最も重要であったが、温度を変化させた場合には K'_{ISCC} ならびにき裂進展速度の効果も無視できないことが明確となった。

4・3 IGSCC感受性の付加電位依存性を決定する因子

SSRT中における自然電位は一度貴な方向に変化した後に、卑な電位に推移し、この自然電位の変化域は分極曲線上では不動態域と活性態域との境界にある¹⁾。また、き裂は自然電位が貴から卑へと変化した後に観察面に現れることが確認されている²⁾。このようにIGSCCの発生、進展には電位が非常に大きく影響していることは明らかである。そこで、き裂挙動に対する電位の影響をFig.11にまとめて示した。図中の各印はFig.10と同様である。Fig.11(a)に示した、従来のSCC感受性指数の一つである最大応力の最小値は $100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ に認められた。Fig.11(b)に示した K'_{ISCC} は平均値、最小値とも $100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ で最小となり、このことはこの電位では比較的緩やかな力学的条件でき裂の発生が可能であることを意味する。したがって、この結果はFig.11(a)に示した最大応力によって判定したIGSCC感受性の電位依存性の

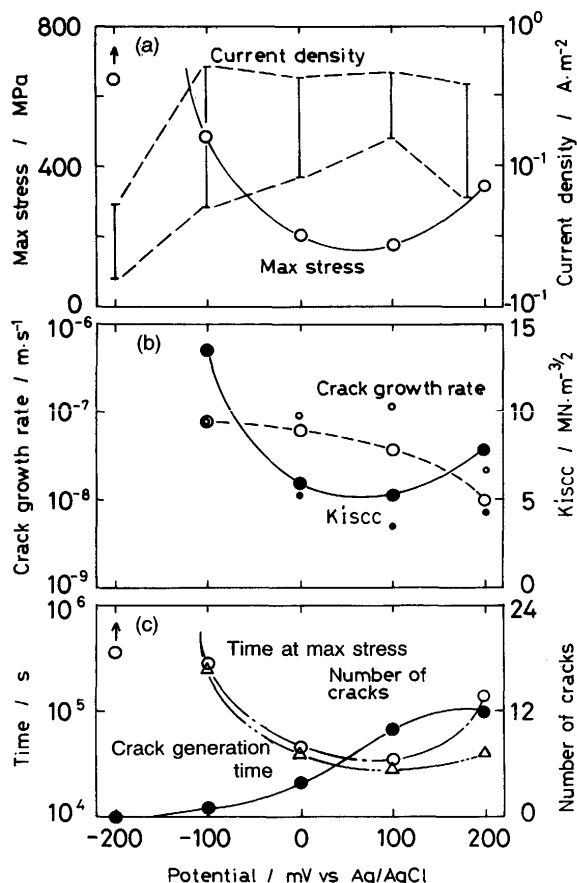


Fig. 11. Effect of applied potential on maximum stress, free corrosion potential, crack growth rate, K'_{ISCC} , crack generation time and the number of cracks.

結果と一致する。Fig.11(b)に示したき裂進展速度は平均値、最大値とも $-100 \sim 100 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ ではほとんど変化がないが、 $200 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ では減少した。この結果はFig.11(a)に示したIGSCC感受性の変化には対応しない。Fig.11(a)に示したアノード電流密度は、 -200 から $-100 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ までは増加し、その後 $100 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ までは一定値を示し、それ以降の不働態域である $200 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ では減少している。すなわちき裂進展速度はこのアノード電流密度の電位依存性と完全に対応しており、このことはIGSCCがAPC機構によって進行していることを示唆している。しかしながら辻川ら⁷⁾⁸⁾が報告したステンレス鋼/MgCl₂系でのき裂進展速度と同様に、この系においても $-100 \sim 100 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ の電位範囲ではき裂進展速度に電位依存性が認められない。き裂進展速度が電位に依存しないこと、および前節で述べたき裂進展速度および分極曲線の活性態アノード電流密度の温度依存性から求めた活性化エネルギーが約 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ とほぼ等しくなったことは、き裂進展過程が溶解生成物(鉄イオンを主とする金属イオンと考えている)の溶液中への物質移動によって律速されていることを示している。したがって、き裂進展過程はき

裂先端の活性溶解と物質移動との両過程が直列にカップルしたAPC機構によって律速されているものと推定される。一方、き裂発生数は電位の上昇とともに増加し、また、き裂発生数の最短時間は、Fig.11(c)にみられるように、 $100 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ で最小となった。以上の結果を考慮すると、SCC感受性指数である最大応力の電位依存性を決定する因子はき裂発生時間および K'_{ISCC} であると結論することができる。

SSRTによって従来評価される本系のIGSCC感受性を支配するき裂挙動について、NaF濃度²⁾を含めた3因子の依存性の共通点から考えると、 K'_{ISCC} やき裂進展速度の寄与は比較的小さく、き裂発生時間やき裂発生数の影響が大きい点に留意する必要がある。

5. 結言

SSRTを用いて、NaF水溶液中における鋭敏化304鋼の応力腐食割れに及ぼす温度ならびに電位の影響をき裂の発生・進展挙動に注目して検討し、以下の結果を得た。

(1) $303 \sim 368 \text{ K}$ の温度範囲においては、温度の上昇とともに最大応力は減少した。一方、多数のき裂から得られた K'_{ISCC} およびき裂進展速度の平均値は温度の上昇とともにそれぞれ減少および増加した。また、き裂発生数ならびにき裂発生時間は温度の上昇とともに増加ならびに減少した。したがって、最大応力の温度依存性を支配する因子は K'_{ISCC} 、き裂進展速度、き裂発生数およびき裂発生時間である。

(2) 定電位SSRTの結果、 $-200 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ 以下ではSCCは発生せず、 $100 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ において最大応力に最低値が認められた。一方、 K'_{ISCC} は同電位で最低値を示し、き裂進展速度はほとんど電位に依存しなかった。また、き裂発生数は電位の上昇とともに増加し、き裂発生時間は $100 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ において最短値を示した。したがって、最大応力の電位依存性を支配する因子は K'_{ISCC} およびき裂発生時間であることが明らかになった。

(3) 前報で示したNaF濃度の影響も含めて考えると、本系のIGSCCをSSRTによって評価する場合、き裂の進展に関する因子の寄与は比較的小さく、き裂の発生に関する因子の寄与が大きく影響を与えることが明らかになった。

文 献

- 1) 柴田俊夫, 沖 孝広, 春名 匠: 材料と環境, **42** (1993), p.15
- 2) 柴田俊夫, 春名 匠, 沖 孝広: 鉄と鋼, **79** (1993), p.721
- 3) 竹本幹男, 篠原孝順, 白井正博: 防食技術, **36** (1987), p.210
- 4) 柴田俊夫, 春名 匠: 材料と環境, **41** (1992), p.809
- 5) 明石正恒, 川本輝明: 防食技術, **32** (1983), p.9
- 6) 大瀧仁志, 田中元治, 舟橋重信: 溶液反応の化学, (1977), p.169 [学会出版センター]
- 7) 安藤 修, 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術, **27** (1978), p.580
- 8) 篠原 正, 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術, **34** (1985), p.283