

定電位分極下のオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ

清水 達次*・大崎 修平*

Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels under Potentiostatic Polarization

Tatsuji SHIMIZU and Shuhei ÔSAKI

Abstract

Stress corrosion test under potentiostatic polarization was conducted for the types SUS27 and SUS33 austenitic stainless steels in the Japanese Industrial Standard in 35% MgCl₂ aqueous solution at 100°C. The relationship on the fixed potential between time to failure and applied tensile stress is investigated and obtained results are as follows.

1. Stress corrosion cracking is closely related to the general electro-chemical corrosion property and namely occurs only in the narrow potential range where incomplete passivation can exist.

It was found that the potential range for stress corrosion cracking of SUS27 and SUS33 to occur was respectively $E = -0.35 \sim -0.41V$ (3.3N KCl calomel electrode) and $E = -0.30 \sim -0.36V$ in the case of constant applied stress, $\sigma = 25\text{kg/mm}^2$ and in the range of more base potential than that, corresponding to passive domain, time to failure increased remarkably.

2. According to the significant decrease of anode current density with time and the behavior of continuous elongation, it may be considered that crack propagates by anodic dissolution at localized active sites.

3. Concerning initiation of cracks, surface of the specimen applied higher stress is corroded widely along slip steps. On the other hand pitting corrosion is often observed under lower stress and the induction period is associated with the time required for effective pit to grow.

Therefore, existence of a critical point on stress vs time to failure curves is owing to the difference of mechanisms to initiate origins of cracking.

1. 緒 言

金属材料の応力腐食割れは引張応力と特有な腐食環境が共存するときに見られるような割れを生じて破壊する現象であり、ことにオーステナイト系ステンレス鋼のごとき耐食性に優れた材料が塩化物水溶液中で著しい応力腐食割れ感受性を示すことから化学装置工業の分野では深刻な問題として関心がもたれてきた。にもかかわらずその機構に関してはいまだ金属学的因子、応力の作用および腐食反応を総合した統一的理論が解明されていない現状である。

ステンレス鋼の応力腐食割れはカソード電気防食によって阻止できることや湿食環境のみで起きる¹⁾ 事実

などから特に電気化学的な腐食機構と密接な関連があると考えられる。本研究はこのような観点から、ポテンショスタットを用いて試料を陽極に定電位分極し表面の電気化学的条件を外部から制御した状態で応力腐食割れ試験および引張試験を行い、電位は割れ感受性にいかなる影響をもつか、また割れの伝播は単なる連続的な局部腐食過程であるのか、または吸着イオンによる材料自体の強度劣化にもとづく機械的な破壊作用の寄与があるのか、応力は割れの発生形態をいかに支配するのかなどについて検討した。

2. 試料および実験方法

* 機械工学科

実験に供した試料は市販のオーステナイト系ステンレス圧延鋼板 SUS27 (18Cr-8Ni鋼) および SUS33 (16Cr-12Ni-2Mo鋼) を用いた。圧延加工のままの SUS 27, 28, 32 および 33 の 4 鋼種について、42% MgCl₂ 沸騰溶液中における応力腐食割れ感受性を比較した結果は SUS 27 が最も感受性が大きき SUS 33 がもっとも割れにくいことが認められた¹⁾。供試材の室温における機械的性質を Table 1 に示す。

Table 1 Results of tensile test of SUS 27 and SUS 33 in various environments

	SUS 27		SUS 33	
	tensile Stress kg·mm ⁻²	percent elongation %	tensile stress kg·mm ⁻²	percent elongation %
in air (25°C)	66.2	80.4	56.8	68.5
boiling water	49.3	84.0	49.5	56.4
35% MgCl ₂ 100°C	50.1	62.6	48.7	54.3

試験片の形状、寸法を Fig. 1 に示す。平行部 3.5 × 2 × 12mm 以外は絶縁塗料とアラルダイトにより、絶縁を施して平行部のみが腐食液に露出するようにした。前処理としてはエメリペーパー 500 番まで研磨し次に (H₃PO₄ 6 容 + H₂SO₄ 4 容) 液 40°C にて電解研磨を行いさらに (HClO₄ 1 容 + C₂H₅OH 15 容 + H₂O 5 容) 液で 3 分間電解腐食し表面条件が同一になるよう留意して実験に供した。

応力腐食試験装置を Fig. 2 に示す。負荷方法はレバー式の定荷重クリーブ試験機により単軸引張応力を作用させた。腐食媒としては 35% MgCl₂ 100°C 水溶液 (20°C において pH=4.8, 沸点 123°C) を用い、液温はヒーターの電圧を調節して ±1°C の誤差以内に保持した。負荷と同時にポテンシostat によって試験片を定電位分極しアノード電流および引張軸方向の伸びを破断にいたるまで連続的に測定した。使用したポテンシostat は ±1.5V, ±100mA 容量のものである。伸びは負荷レバーの端にセットしたダイヤ

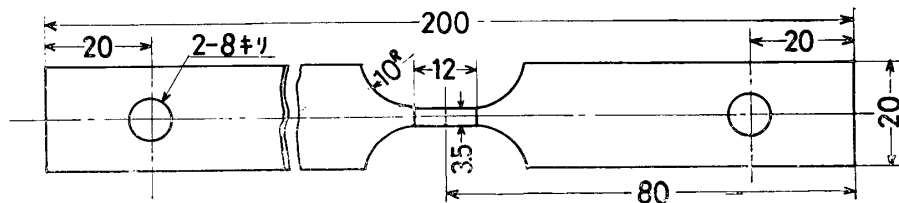


Fig. 1 Size of specimen

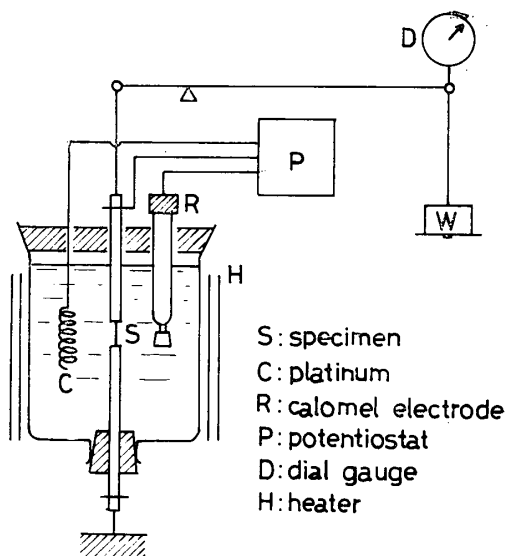


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

ルゲージにより読みとった。なお陰極には白金線を、基準電極としては高温用の甘汞電極 (3.3N KCl 内部溶液) を使用し本報における電位はすべてこの電極電位基準として表わした。

3. 実験結果および考察

3.1 応力腐食割れに対する分極電位の影響

SUS27 および SUS33 について応力腐食試験と同一環境の 35% MgCl₂ 溶液 100°C において陽極分極曲線を測定し電気化学的な腐食特性をしらべた。Fig. 3 にそれぞれの分極曲線を示す。これによると活性域を示す電流密度のピークは現われず自然電位からごく狭い電位域で 1 mA/cm² 以下の低い電流密度を示す不動態領域を有しており、SUS 33 は SUS 27 にくらべてこの不動態領域もやや広く不動態化電流も低くいくぶん耐食性にまさることがうかがえる。SUS 33 で E = -0.38V, SUS 27 で E = -0.42V より貴電位域では不動態は破れ著しく電流密度が増大し酸素の発生を伴って腐食を起こすいわゆる過不動態腐食を呈する。

以上の陽極分極特性に対応した各電位域において引

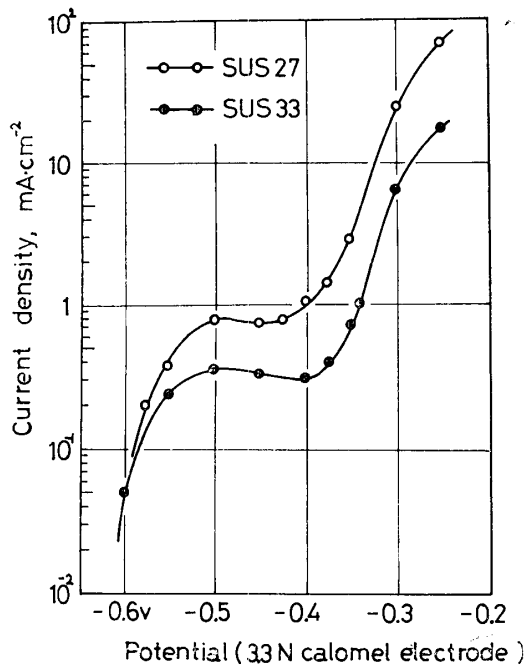


Fig. 3 Anodic polarization curves in 35% MgCl₂ solution at 100°C

張応力 $\sigma = 25\text{kg/mm}^2$ なる一定応力の条件下で負荷と同時に任意の電位に定電位分極して応力腐食試験を行い破断寿命におよぼす電位の影響をしらべた。Fig. 4に示すような電位と破壊寿命曲線が得られた。一般にオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ試験に

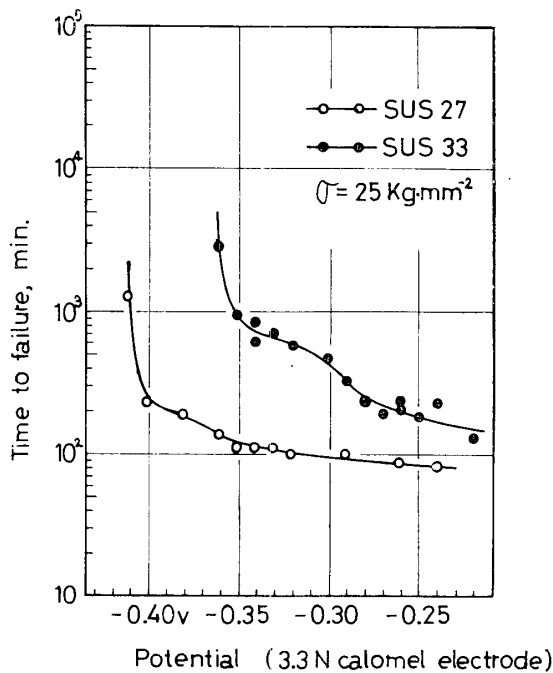


Fig. 4 Variation of time to failure with potential (35% MgCl₂, 100°C)

は42% MgCl₂ 沸騰溶液 (154°C) が使用されこれより低濃度、低温になるにつれて割れにくくなり本実験のごとき35%、100°Cなる環境中では実験室的に割れを起こさせることはほとんど不可能であるが²⁾³⁾、特定の電位に陽分極することによって容易に割れが発生した。すなわち SUS33について $E = -0.20 \sim -0.30\text{V}$ なる過不動態腐食を起こす電位域では数 10mA/cm^2 の大きなアノード電流を伴って試験片表面は著しく全面腐食されるとともに多数の溝状腐食を起こして比較的短時間 (200分前後) で破断した。 $E = -0.30 \sim -0.35\text{V}$ なる電位域では卑電位になるにつれて次第に局部腐食の様相を呈して漸次寿命は長くなるが、 $E = -0.36\text{V}$ より寿命は急激に増大してこれより卑電位側ではほとんど割れの発生をみる事ができなかった。 SUS 27についても同様な電位-寿命傾向が得られたが SUS 33にくらべて相当寿命は短かくまた応力腐食割れを起こす電位域も広く感受性の大きなることがわかる。これは42% MgCl₂ 沸騰溶液における感受性傾向と一致している。いずれにしても寿命の急激に増大する電位域は分極曲線において不動態領域に対応しており不動態域から過不動態域へ遷移するごく狭い電位域でのみ応力腐食割れが起きた。このことはステンレス鋼の応力腐食割れが不動態皮膜の安定性と密接な関係にあることを端的に示すものである。

SUS 33について各電位における破断に至るまでの電流密度、伸びおよび伸び速度の時間的変化をそれぞれ Fig. 5, 6および7に示す。 $E = -0.30\text{V}$ より貴なる過不動態電位域のものでは電流密度は連続的に上昇するが、これは表面の全面腐食と応力の作用によって

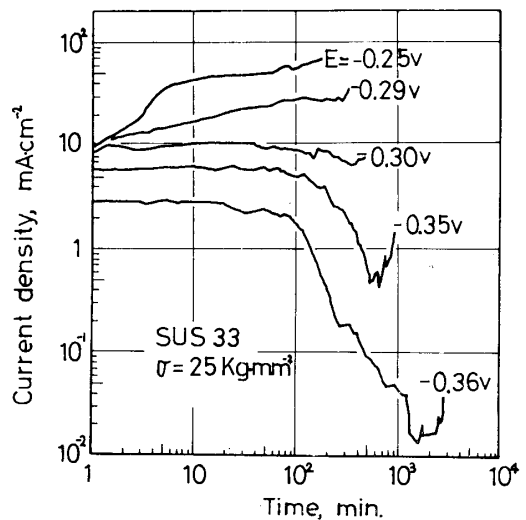


Fig. 5 Current density vs. time curves (35% MgCl₂, 100°C)

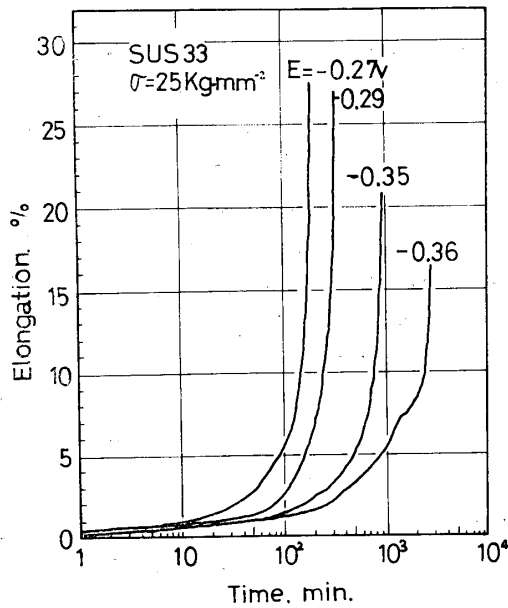


Fig. 6 Elongation vs. time curves (35% MgCl₂, 100°C)

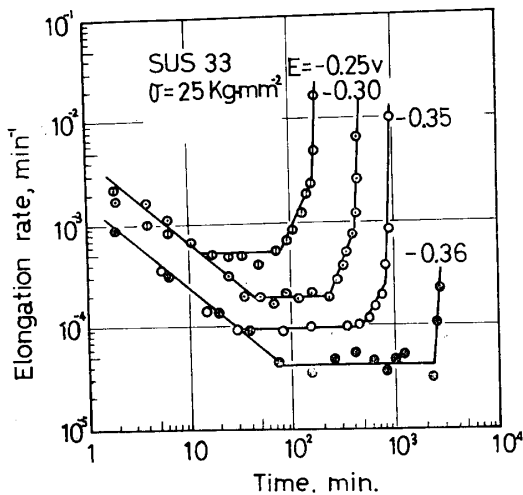
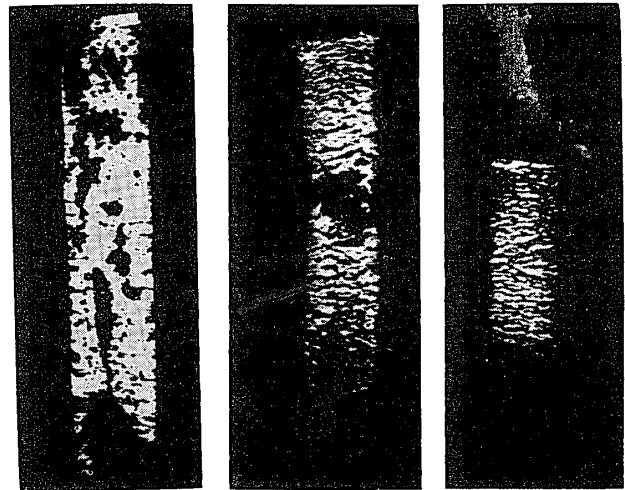


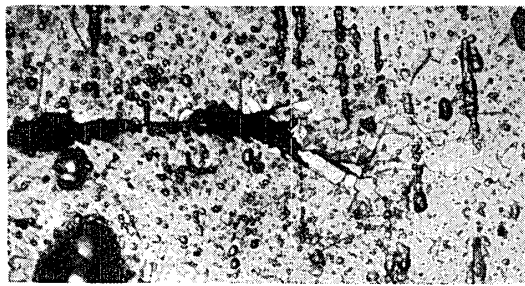
Fig. 7 Elongation rate vs time curves (35% MgCl₂, 100°C)

生じたすべりステップの優先的腐食に誘起された溝状腐食が同時に進行し、表面は常に活性な溶解を受けるためである。したがって過不働態域における破壊は応力腐食割れというよりはむしろ応力によって促進された腐食によるもので延性的な破断をきたす。Fig. 8 (b), (c)にこのときの破断試片の例を示す。これに対し $E = -0.30V$ より卑電位の場合は逆にある時間の後電流密度は次第に低下しはじめ最小値を示した後再上昇過程を経て破断に至る。これは Hoar⁴⁾らによる42% MgCl₂ 沸騰溶液における電位の時間的变化に対応するものである。分極曲線によればこれらの電位域は不安定な不働態が生ずる条件下にあるから負荷直後



(a) $E = -0.35V$ (b) $E = -0.29V$ (c) $E = -0.20V$
 Fig. 8. Fractured specimens of SUS 33 stressed at $\sigma = 25kg \cdot mm^{-2}$ under variously fixed potentials (3.3N . Calomel electrode) in 35% MgCl₂, 100°C solution

は多数のすべりステップを生じて表面のかなり広い面積部分が活性溶解を受けるがやがて腐食の進行につれて溶出金属イオンが水酸化物ないし酸化物となって皮膜の欠陥を補修するためアノード領域が減少し表面は再び不活性状態となる。電流密度の低下過程はこのような再不働態化が進行する期間に対応するものであろう。例えば $E = -0.36V$ についていえば、負荷後約100分までは $2 \sim 3 mA/cm^2$ なる一定電流密度を維持するがその後漸次低下し続け最小となる約2000分における値は負荷直後の数100分の1にまで減少した。一方、伸びは100~2000分間ではほぼ一定の速度で伸び続けており (Fig. 7) すでに微小な割れが発生し一定速度で成長する段階にあると考えられる。すなわち再不働態化と局部的な微小割れが共存することを示している。再不働態化によってアノード領域が減少しカソード領域が増すと局部的なアノード部はますます集中的に活性溶解を受けて腐食溝を形成しこれが応力腐食割れに成長するものと考えられ、この場合再不働態化はむしろ割れを促進する効果をはたす。事実、再不働態化しやすい電位 (卑電位) のものほど破断伸びも小さく (Fig. 6) 割れの密度も少くなり局部的な割れが集中的に伝播する傾向がみられた (Fig. 8 (a)) 電流密度の再上昇過程と伸び速度-時間曲線における加速クリープ段階とは時間的によく一致しており、割れの成長が割れ先端のアノード溶解に関係することを示唆する。鋭い割れ先端での局部降伏によって割れに先行して皮膜が脱落ないしはく離したものとと思われる例を



× 300



× 650

Fig. 9 Tearing off of surface film at advancing edge of a crack

(SUS 33, $\sigma = 20 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$, $E = -0.34 \text{ V}$)

Fig. 9 に示す。皮膜がはく離して金属素地が露呈した部分ははげしく溶解するがすぐに腐食生成物によって被覆される(割れの両側に沿って黒く見える部分)ため活性溶解は常に割れ先端部に限定される結果するどい脆性割れの形態を呈するのである。

SUS 33で $E = -0.36 \text{ V}$, SUS 27で $E = -0.41 \text{ V}$ より卑電位域すなわち不働態が安定な領域でほとんど割れなくなるのは応力の作用で生じた活性部分も短時間に容易に再不働態化されるために割れの成長にとって有力なアノード経路が形成されえないからであろう。Scully⁵⁾によると不働態化の臨界電流密度が小さいほど再不働態化に要する時間が短いため割れにくいとしているが、SUS 33が SUS 27にくらべて割れ感受性が低いのは不働態化電流密度が小さく再不働態化がよりすみやかであることに依り、これは主として多量の Ni および添加 Mo の効果と考えられる。したがってこの場合の再不働態化は割れの抑制効果をはたす。

3.2 応力の影響

応力腐食割れを起こす電位 (SUS 33で $E = -0.34 \text{ V}$, SUS 27で $E = -0.38 \text{ V}$) 一定のもとで応力と破断時間の関係を求めた。試験片を外部から定電位分極し電気化学的に腐食条件を規制した場合の応力腐食割れ

の破断寿命はきわめて再現性が有り⁶⁾、一般の応力腐食割れ試験にみられるような著しいバラツキを生じなかった。Fig. 10およびFig. 11にそれぞれの応力-寿命 ($\sigma \sim \log T$) 曲線を示すがいずれも傾きの異なる二本の直線で構成され折点が現われる。しかし全面腐食を起こす電位 $E = -0.26 \text{ V}$ の場合は明瞭な折点は認められなかった。

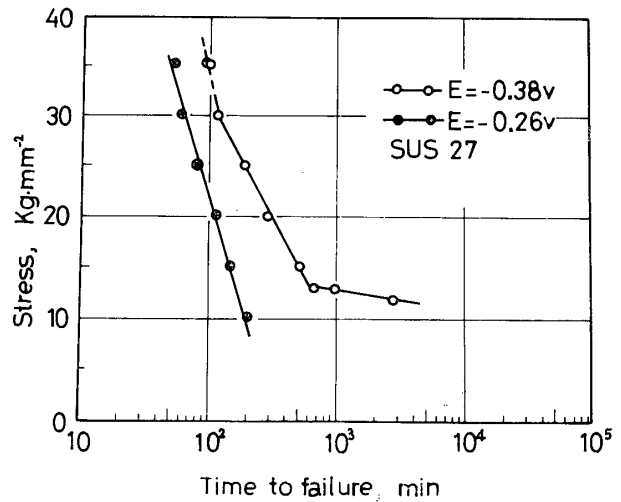


Fig. 10 Stress vs. time to failure curves (35% MgCl_2 , 100°C)

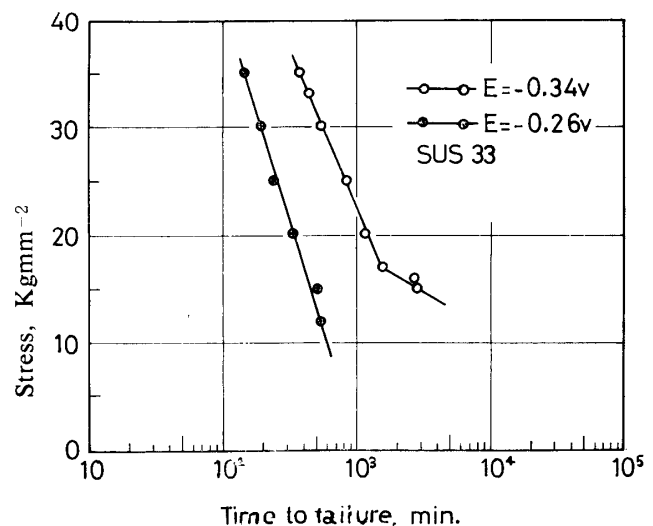


Fig. 11 Stress vs. time to failure curves (35% MgCl_2 , 100°C)

SUS 33について $E = -0.34 \text{ V}$ の一定電位下で応力をパラメーターとした電流密度および伸び速度の破断に至るまでの時間的变化をFig. 12およびFig. 13に示す。応力の高いほど負荷直後の電流密度は大きくなる傾向がみられ応力の作用によって表面は相当活性化されることがわかる。 $\sigma = 25 \text{ kg/mm}^2$ 以上の場合、高密度に

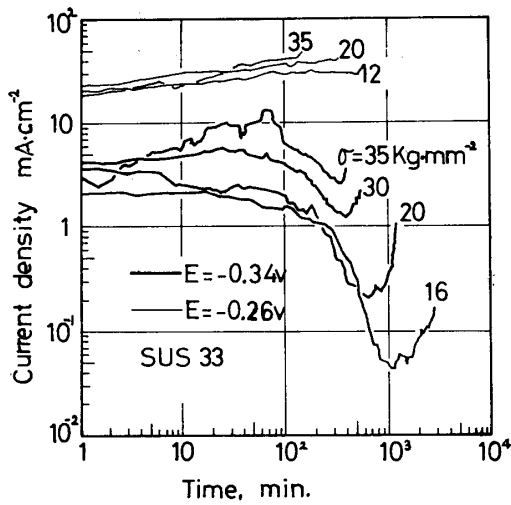


Fig. 12 Current density vs. time curves (35% MgCl₂, 100°C)

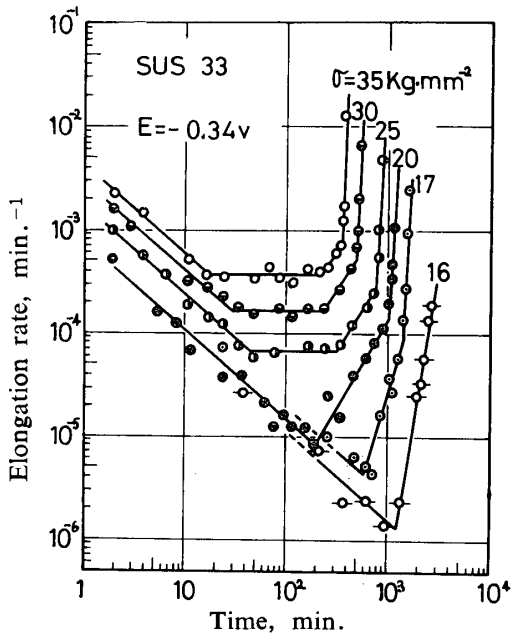


Fig. 13 Elongation rate vs. time curves (35% MgCl₂, 100°C)

発生したすべりステップが活性溶解をうけるため表面は全面腐食の形態を呈し、負荷後電流はむしろ増加する傾向を示す。SUS 33について応力腐食試験と同一環境、同一分極条件 ($E = -0.34\text{ V}$) 下で引張試験を行ったところ、かなり速い引張速度 (ひずみ速度 = $5 \times 10^{-4}\text{ sec}^{-1}$) にもかかわらず Fig. 14に示すような著しいすべり線の腐食と割れの発生が認められた。このときの割れは応力腐食における貫粒性の割れと異り、しばしば結晶粒界および双晶境界に沿う粒界性の割れを生じた⁷⁾。また 100°C において蒸溜水および 35% MgCl₂ 溶液中における引張試験結果 (Table 1) による



×320

Fig. 14. Examples of cracks of tensile specimen (SUS 33, $E = -0.34\text{ V}$, 35% MgCl₂, 100°C)

り、塩化マグネシウム溶液の場合伸び率はやや低く塑性変形が拘束されることがわかる。環境による材料の脆化機構として Rostoker ら⁸⁾ は吸着による表面エネルギーの低下を考へ結晶粒径と破壊応力の関係を表わす Stroh-Petch の理論を適応して機械的な破壊の可能性を説明しているが、これは粒界が転位の障害物として働き応力集中をきたし割れの核を発生するという考へに基づくもので、引張試験による高応力の作用によって粒界割れが認められたことはこの考への妥当性を示唆するものと言える。したがって高応力の応力腐食にも機械的な破壊作用の寄与があるように思われる。

一方低応力の場合 ($\sigma = 20\text{ kg/mm}^2$ 以下) は最初から電流の降下がみられ、試験片表面は金属光沢を有し安定に不動態化しているが同時に円形ないし方向性をもったピットが観察された活性な陽極溶解はピットの底でのみ可能と考えられる。Fig. 15に各応力における破断試験片の例を示すが、折点の $\sigma = 17\text{ kg/mm}^2$ 以下になると極端に割れの密度が少くなり、ピットを起点として発生した割れが集中的に伝播することがわかる。このような場合の伸び速度—時間変化をみると遷

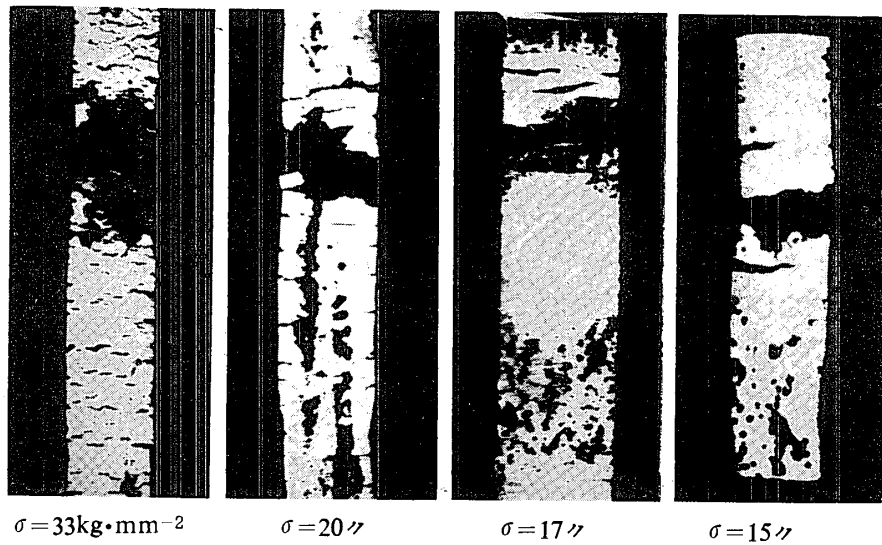
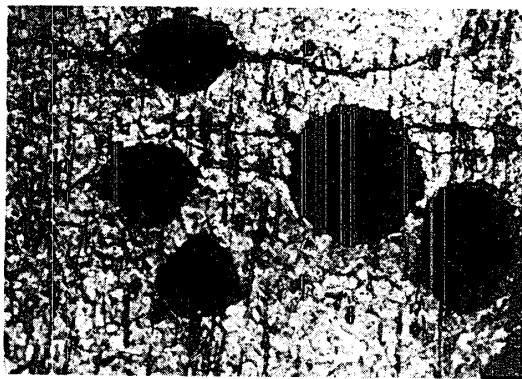
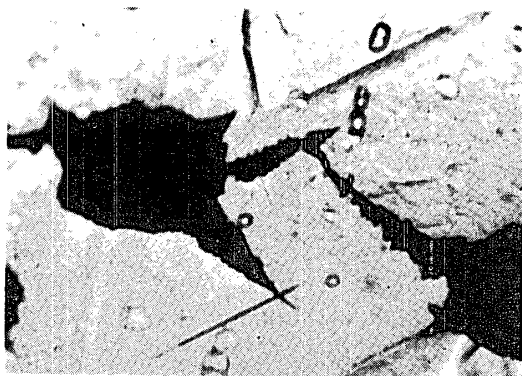


Fig. 15 Fractured specimens of SUS 33 under the given Potential of $E = -0.34V$ (35% $MgCl_2$, $100^\circ C$)



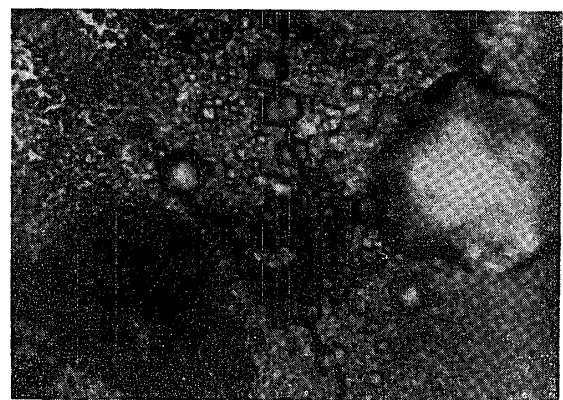
×80



×1600

Fig. 16 Pit-type crackings of SUS 33 ($\sigma = 17kg \cdot mm^{-2}$, $E = -0.34V$, 35% $MgCl_2$, $100^\circ C$)

とみなすことができる。Fig.16にピット状の割れの例を示す。Fig.17はこのような円形ピットの底にみられた微小な割れを示すが、底面には結晶の溶解反応の進行を示唆するさらに微視的な多角形状のピットが認められ、割れはこのようなピットを媒介として発生するように思われる。このように応力の低い場合には割れの発生、成長に関し局所的な腐食作用が主として寄与すると考えられる。応力～破断寿命曲線における折点は鋼の降伏強に関連すると言われるか⁹⁾、割れ核の形成機構の違いに起因して現われるものであるう。



×2400

Fig. 17 Micro cracks at the basal part of the pit ($\sigma = 17kg \cdot mm^{-2}$, $E = -0.34V$, 35% $MgCl_2$, $100^\circ C$)

移クリープ段階からいきなり加速クリープ段階に移る時間の存在することが認められるが、この期間は割れの核となる有効なピットが形成されるための誘導期間

4. 結 言

35%塩化マグネシウム溶液、 $100^\circ C$ なる比較的低い

濃度、温度の環境においても特定の電位に陽分極することによって容易に応力腐食割れを生じた。このときの分極条件は陽分極曲線における不完全な不動態が生ずる電位域に対応しており、表面の再不動態化と局部的な活性部の腐食が共存しうるような電気化学的条件下になければならない。したがって再不動態化速度の大小が重要な因子となる。

割れの発生に関し、高応力の場合には機械的な破壊作用の寄与が考えられるが、降伏点以下の低応力の場合には長い誘導期間を要して形成されるピットの底での局部腐食作用によって発生成長する。

参 考 文 献

- 1) 清水達次, 杉山芳樹: 山口大学工学部研究報告 17, 41 (1966)
- 2) W. W. Kirk, F. F. Beck and M. G. Fontana: Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel in High Temperature chloride Water, Interscience, New York, (1954)
- 3) ステンレス鋼便覧: 日刊工業
- 4) T. P. Hoar: Corrosion, 19, 331 (1963)
- 5) J. C. Scully: Corrosion Sci., 8, 513 (1968)
- 6) H. Kohl: Corrosion, 23, 39 (1967)
- 7) 清水達次, 大崎修平, 関弘也: 第17回腐食防食討論会講演要旨集, 9 (1970)
- 8) E. G. Coleman, D. Weinstein, and W. Rostoker: Acta Met., 5, 491 (1961)
- 9) J. G. Hines and T. P. Hoar: J. Iron Steel Inst., 184, 166 (1956)

(昭和46年1月30日受理)