

© 1990 ISIJ

論 文

SUS304/SUS316L 複合材の 35%MgCl₂
水溶液中における応力腐食割れ伝播挙動沼田英夫*・富塚 功*²・山崎道夫*²・星野明彦*²Stress Corrosion Crack Growth Behavior of Austenitic Stainless Steel
Composite Material in 35% MgCl₂ Solution

Hideo NUMATA, Isao TOMIZUKA, Michio YAMAZAKI and Akihiko HOSHINO

Synopsis :

Stress Corrosion Cracking (SCC) in 35% MgCl₂ aqueous solution was investigated at 363K for a sheath-core type composite material comprising two types of stainless steel : SUS316L in the core and SUS304 in the sheath. Followings are main points of the obtained information.

- a) The value of the K_{ISCC} for the composite was lower than those of the component steels.
- b) The rate of the crack propagation, which was initially identical with that of SUS304, suddenly decreased at the SUS304/316L interface to a value which was lower than that of either component.
- c) After the crack arrived at the SUS304/316L interface, it propagated through SUS304 as well as through SUS316L, although the rate of propagation was much slower in the latter.
- d) The slow rate of propagation in SUS316L in the composite was explained from Evans diagram taking account of a shift of the potential by applied stress.

Key words : SUS304/SUS316L composite material ; stress corrosion cracking ; 35% MgCl₂ aqueous solution ; crack propagation rate ; crack opening displacement ; anodic polarization curve ; galvanic corrosion ; Evans diagram.

1. 緒 言

一般に自然腐食電位 (以下 E_{corr}) の異なる 2 種の金属の一方を犠牲電極として防食を図る技法¹⁾²⁾ は, カソード防食法の一つとして広く利用されている. Cl^- イオンを含む環境で, オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ (以下 SCC) の対策にも適用されている³⁾⁴⁾.

一方, 304 型ステンレス鋼内の δ フェライト相が耐 SCC 性の向上に寄与することは, 2 相ステンレス鋼を介して論じられてきた. この場合, 耐 SCC の向上は機械的效果⁵⁾ あるいは電気化学的效果⁶⁾ によるとされているが, その詳細は必ずしも明らかでない.

本報告では, 機械的性質の類似した, E_{corr} の異なる SUS304 (以下 304 鋼), SUS316L (以下 316L 鋼) 及びこれを素材とした鑄包み材 (以下複合材) を溶製し, 363K の 35%MgCl₂ 水溶液中で SCC 試験を行い, 割れ伝播速度 (以下 da/dt) を求め, 破面観察及び電気化学

的な検討から SCC 挙動に考察を加えた.

2. 実験方法

2.1 供試材

市販の 304 鋼及び 316L 鋼を高周波真空溶解炉で 6 kg ずつ再溶解した. 一方, 複合材は市販の 304 鋼を 5.6 kg 溶解し, 直径 20 mm, 長さ 150 mm の市販の 316L 鋼の丸棒を芯金として, 底部の直径 60 mm, 高さ 150 mm の金型に鑄込み, 6 kg の鋼塊とした. これらの 3 鋼塊を 1473 K に 3.6 ks 加熱保持後, 熱間で鍛造圧延して幅 35 mm, 厚さ 12 mm, 長さ 1000 mm の角材とし, さらに 1423 K で 3.6 ks 溶体化後水冷した. 複合材の圧延方向に直角な断面の最終形状とマクロ組織を Photo. 1 に示す. 中央が内層の 316L 鋼である. 304 鋼, 316L 鋼及び複合材の各層の化学組成を Table 1 に示す.

Photo. 2 に溶体化処理後の 3 供試材の光学顕微鏡組織写真を示す. 複合材については, 外層と内層の界面

昭和 59 年 10 月・昭和 61 年 4 月日本金属学会にて発表 昭和 63 年 9 月 29 日受付 (Received Sep. 29, 1988)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

*2 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

Table 1. Chemical composition of specimen.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Al	N
SUS304	0.036	0.78	0.84	0.022	0.008	9.37	18.71	0.13	0.11	0.001	0.03	0.021
SUS316L	0.018	0.34	0.58	0.029	0.016	12.32	16.20	2.02	0.32	0.005	0.04	0.027
Composite	304	0.040	0.78	0.74	0.023	9.38	18.63	0.18	0.09	0.001	0.07	0.020
	316L	0.022	0.33	0.81	0.029	12.09	16.16	2.02	0.35	0.005	0.04	0.035

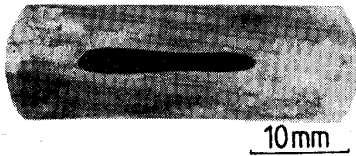


Photo. 1. Cross-section of the 304/316L composite material after forging, hot rolling and heating (316L in core).

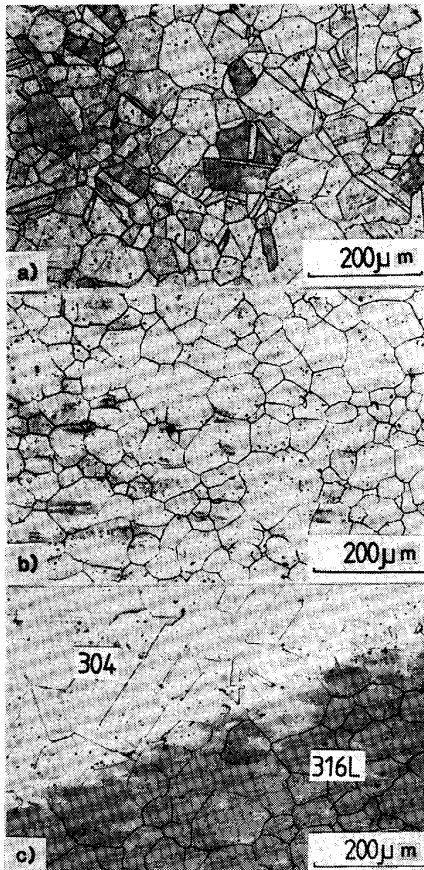


Photo. 2. Microstructures of SUS304(a), SUS 316L(b) and 304/316L composite material(c). Electrolytically etched in nitric acid.

(304/316L 界面) が再結晶によって結晶粒内に移動し、十分に接合していることを確認した (Photo. 2 c)。この境界での Ni, Cr, Mo の化学組成の変動幅は、EPMA による測定では 40 µm であった。また、Table

Table 2. Mechanical properties of SUS304 and SUS316L tested at 363K.

	0.2% σ_y (MPa)	U. T. S (MPa)	Elongation (%)	Red. of area (%)
SUS304	191.0	475.3	72.1	61.8
SUS316L	214.6	460.4	50.6	60.7

Test piece size L : 30 mm Diameter : 4 mm

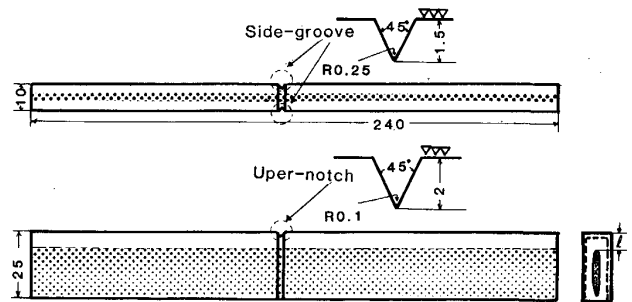


Fig. 1. Specimen geometry for the SCC test. The shadow depicts position of 316L in the core of SUS304/SUS316L composite material. The distance "l" were 9.3 mm, 7.3 mm and 4.6 mm for TP1, TP2 and TP3, respectively.

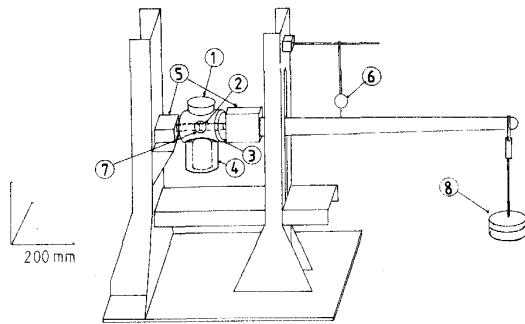
2 に 304 鋼及び 316L 鋼の 363 K, 大気中での引張試験結果を示す。引張強さは 304 鋼の方が高く、逆に 0.2% 耐力は 316L 鋼の方が高かった。しかし両特性値とも鋼種間の差はわずかであり、両鋼の変形挙動や破壊の際の割れ近傍の弾塑性挙動はほぼ同一と考えられた。X 線回折によって求めた格子定数のミスマッチは 0.058% であった。

2.2 SCC 試験

SCC 試験片の形状と寸法を Fig. 1 に示す。割れが試験片の軸方向に対して垂直に進展するように切欠下部の両側面に側溝を付けた。複合材については、304/316L 界面の破壊力学的条件を変えるため、影をつけて示した内層と試験片の上端面との距離 (l) が異なる 3 種の試験片 (TP1~TP3) を作製した。内層が試験片の下端面に露出した場合には、腐食液に接触せぬようシリコンシーラントで被覆した。予き裂を切欠底から 2~3 mm 導入した。この際、最終段階での応力拡大係数 (以下 K) が 15 MPam^{1/2} 以下になるように荷重を調整した。

試験には、片持ちはり試験機を使用した (Fig. 2). 硬質ガラス製の腐食槽に 35% $MgCl_2$ 水溶液を 370 ml 入れ、マントルヒーターを用いて下から加熱して 363 ± 1 K の温度に保持した。なお、試験片のレバー側と腐食槽はシリコンゴム製フレキシブルジョイントでつなぎ、SCC 進展中の試験片の変位が拘束されないように配慮した。必要とする K の範囲で da/dt を求めるため、SCC 試験の途中で試験荷重を変えて割れ長さを測定した。

割れ長さの測定は、読み取り顕微鏡を用いて 1/100 mm の精度で 3.6 ks ごとに行った。測定データから、時間-割れ長さ図を作成し、その勾配から da/dt を求めた。304 鋼を 5 kg 荷重で試験した場合の割れ長さの経時変化の 1 例を Fig. 3 に示す。勾配の決定は最小二乗法によった。 da/dt に対応する K は、勾配の計算に用いた割れ長さのデータ群 (6~10 個) の中央値から計算した値で代表した。この際の割れ長さの最大値と最小値



① Corrosion cell ② Test piece ③ Flexible joint ④ Mantle heater ⑤ Chucks ⑥ Dial gauge ⑦ Window ⑧ Weight

Fig. 2. Schematic illustration of cantilever type SCC tester.

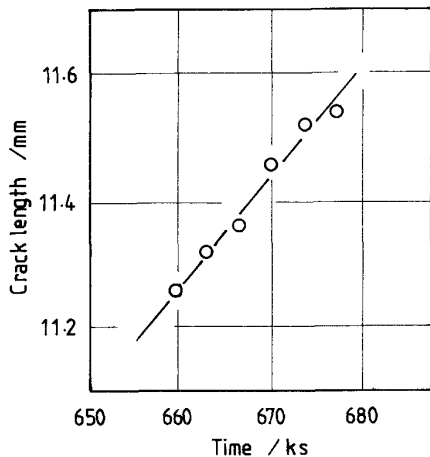


Fig. 3. An example of the plots of crack length against SCC test time for SUS304 loaded by 5 kg in 35% $MgCl_2$ solution 363 K.

から求めた K の変動は、Fig. 4 の各プロットの記号の幅の中に収まった。 K は式 (1), (2) 及び (3) によって計算した⁷⁾。

$$K = \sigma_0 \sqrt{\pi a} F(a/W) \dots \dots \dots (1)$$

$$F(a/W) = 1.22 - 1.40(a/W) + 7.33(a/W)^2 - 13.8(a/W)^3 + 14.0(a/W)^4 \dots \dots (2)$$

$$\sigma_0 = 6M/W^2 \dots \dots \dots (3)$$

ここで a は割れ長さ、 W は板幅で、 M は単位厚さ当たりのモーメントである。なお、板厚は側溝底部の厚さと公称厚みの幾何平均とした。

読み取り顕微鏡による割れ長さの測定に加えて、試験片の中央から 0.4 m の位置にダイヤルゲージを取り付け、レバーのたわみの変化も同時に測定した。

2.3 アノード分極曲線の測定

SCC 試験後の試験片から切り出して、分極曲線及び E_{corr} の測定に供した。試験面の面積を 100 mm^2 とし、残部をエポキシ樹脂で被覆した。試験溶液には SCC 試験の腐食液と同様、35% $MgCl_2$ 溶液を使用し、温度は 353 K とした。測定中は試験溶液にアルゴンガスを通して脱気を行った。電位のスイープ速度は 0.33 mV/s (20 mV/min) とした。その他の条件は JIS の規定⁸⁾ に準じた。

3. 結果と考察

3.1 da/dt の K 依存性

Fig. 4 に 304 鋼、316L 鋼及び複合材 da/dt と K の関係を示す。304 鋼の da/dt (Fig. 4 a) は、 K の値が

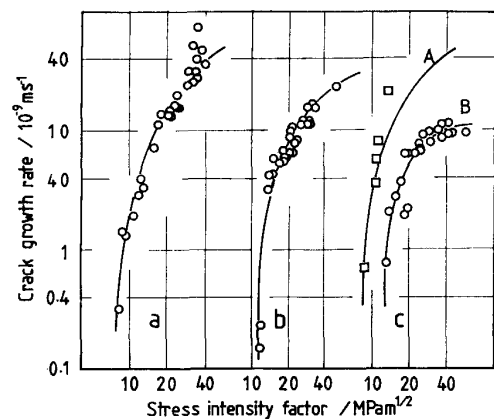


Fig. 4. Effect of stress intensity factor on the crack growth rate in SUS304 (a), SUS316L (b) and composite material (c) tested in 35% $MgCl_2$ solution at 363 K. In Fig. 4 c line A combines plots of crack growth rate for the crack tips located in non-composite region, while line B in composite region.

40 MPam^{1/2} で 4×10^{-8} m/s であった。また、同図から K_{ISCC} は 8 MPam^{1/2} であった。なお、 K に対して da/dt が一定となる領域 II (プラトー部) は明確でなかった。316L 鋼の da/dt (Fig. 4 b) は、 K の値が 40 MPam^{1/2} で 2×10^{-8} m/s であり、304 鋼よりやや低く、高い K 値側ほど 304 鋼との差が大きくなった。 K_{ISCC} は 304 鋼より高く、11 MPam^{1/2} であった。この鋼種にも明瞭な領域 II は認められなかった。

ところで、304 鋼の da/dt は、MgCl₂ 系で一般に報告されている値^{9)~13)} よりも 1 桁低い。この da/dt の低下は下記の理由により、単に試験温度が低いためであると考えられる。(1) 向井¹⁰⁾ らの求めた da/dt のアレニウスプロットの外挿線上に乗る。(2) 破面(後述)の形態は、より高温の条件下での SCC 破面と同様に扇状破面である。(3) 割れ内部では Cl⁻ イオンの濃縮および pH の低下が起こるので、 da/dt の濃度依存性は小さい。(4) 領域 II の da/dt は温度のみに依存する¹⁴⁾。

複合材の da/dt と K の関係 (Fig. 4 c) は単味材の場合と異なり、 K が 13~20 MPam^{1/2} の範囲で、同一の K 値に対して二つの da/dt が対応した。大多数のデータは同図曲線 B を構成したが、少数のデータは曲線 A を構成した。曲線 B は 304 鋼及び 316L 鋼より低い da/dt 側において、 K 値が 40 MPam^{1/2} での da/dt は 1×10^{-8} m/s であった。また、曲線 B の K_{ISCC} は 13 MPam^{1/2} であり、本実験の中で最も高い値であった。なお、この曲線 B には K が増加しても da/dt が増加しない領域 II が認められた。

前述のように、複合材の da/dt は K で整理すると、一つの K の値に対して二つの異なる値が得られる。しかし、Fig. 4 c の曲線 A の各点は SCC 試験の初期に限られていた。そこで、この問題を経時的に調べるために、割れの開口変位の関数であるレバーのたわみの経時変化をプロットした。5.5 kg 荷重で SCC 試験中に測定した試験片 TP1 の例を Fig. 5 に示す。このたわみの変化は、初期には時間と共に単調に増加するが、210 ks に変曲点があり、その後は再び単調に増加した。この変曲点における割れの長さは、Fig. 1 に示す複合材の上端面から内層までの距離 (l) に一致した。従って、この変曲点は、割れが 304/316L 界面に達した時点を示すものである。

Fig. 5 から求めたたわみの変化率 (以下 $d\delta/dt$) 及び 300 ks より長時間側の $d\delta/dt$ と、その試験時間に対応する K との関係を図 6 の中に TP1 の記号で示した。図から明らかなように、 K に対する $d\delta/dt$ は、曲線 A と曲線 B とに区分された。Fig. 5 の変曲点より短時間側のプロットは曲線 A に属し、変曲点で急激に低下し、長

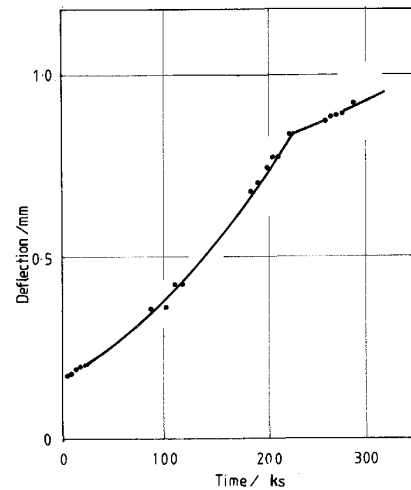


Fig. 5. Relationship between beam deflection and SCC testing time of composite material loaded by 5.5 kg in 35%MgCl₂ solution at 363 K.

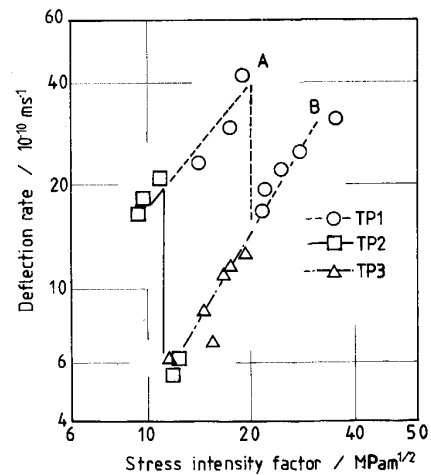
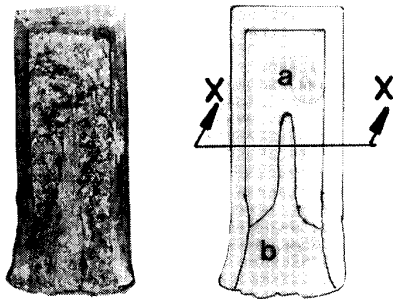


Fig. 6. Effect of stress intensity factor on beam deflection rate of composite material in 35%MgCl₂ solution at 363 K. Line A is obtained from beam deflection when the crack tip being in the non-composite region of the specimen TP1 and TP2, and line B in the composite region of the TP1, TP2 and TP3.

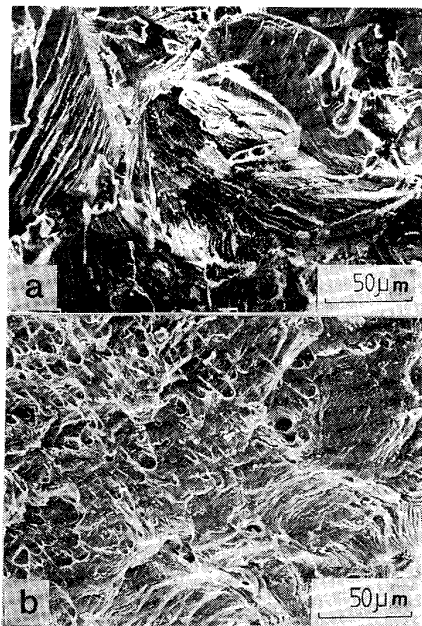
時間側のプロットは曲線 B に属した。なお、Fig. 6 には複合材試験片 TP2 及び TP3 についても併せて示した。試験荷重または割れ長さなど試験条件が異なっても K で整理すると、 $d\delta/dt$ は割れ先端が 304 の領域にあれば曲線 A に属すること、304/316L 界面に到達すると $d\delta/dt$ が急激に低下すること、それ以後、304/316L 複合域では、 $d\delta/dt$ が曲線 B に属することなどが確認された。この界面における $d\delta/dt$ に遷移点が存在すること、その後の変化は、この複合材特有のものであると考えられる。

Fig. 4 c の縦軸は da/dt を, Fig. 6 の縦軸は $d\delta/dt$ を表示しているが, これらは相互に関連するものである¹⁵⁾. 従って, Fig. 4 c の da/dt が一つの K の値に対して二つの値をとる理由は, 割れが内層の 316L に達する前後で da/dt が異なるためであると考えられる. また, 単味の 304 鋼の $d\delta/dt$ の K 依存性は Fig. 6 の曲線 A のそれと一致した. これから複合材では, 割れが 304 の領域を進展している間は, 単味の 304 鋼と同一の SCC 挙動を示すことが明らかである. 事実, Fig. 4 a の曲線と Fig. 4 c の曲線 A は良く一致した (これは, 複合材の機械的性質が意図したとおりであることを示すものである). また, 316L 鋼の $d\delta/dt$ の K 依存性を示す



a : SCC fracture region b : Mechanical fracture region
X-X line : Cutting plane for Photo. 6

Photo. 3. Low magnification fractograph of the 304/316L composite material.



a : Fan shape pattern in region a in Photo. 3
b : Dimple pattern in region b in Photo. 3

Photo. 4. High magnification fractograph of SUS304/SUS316L composite material.

曲線は, 曲線 A と曲線 B との中間に位した. 以上の結果はそれぞれの鋼種における da/dt の K 依存性と同一傾向を示している.

3.2 破面形態

SCC 試験終了後, 試験片を強制的に破断した. 破面は肉眼で観察すると, 光沢, 着色の度合い及び破面形態から, SCC によって破壊した領域 a と機械的に破壊した領域 b に区別できた. 複合材のマクロ破面と領域 a 及び b を Photo. 3 に示す. 両領域の境界の形状は, 単味材ではほぼ直線的であったのに対し, 複合材では領域 b が舌状に領域 a に突き出ているのが特徴的である. この舌状形は, 内層の 316L の形状と良く一致した. SEM で観察すると, 領域 a は扇状の SCC 破面で (Photo. 4 a), 領域 b はディンプル (Photo. 4 b) であった. 単味の 316L 鋼の破面 (Photo. 5 a) は 304 鋼の破面 (Photo. 5 b) と同様に扇状であることから, 単味の 316L 鋼には SCC が生じたことが明らかである. Photo. 6 は複合材の破面に対し直角に切断 (Photo. 3 に X-X で示す) して, そのプロフィールを観察したものである. 中央は内層の 316L で, その破断部には絞りが見られ, 延性がかなりあることを示している. SCC 試験時間の長い試験片ほど 316L 部の伸びが大きい事実から, この絞りは強制破断時ばかりでなく SCC 試験中にも生じたものである. 従って, 複合材の da/dt が低いのは, この 316L が SCC 損傷を受けにくく, 内層の 316L が舌状に残ることに密接に関連していると推測される (複合材の割れ

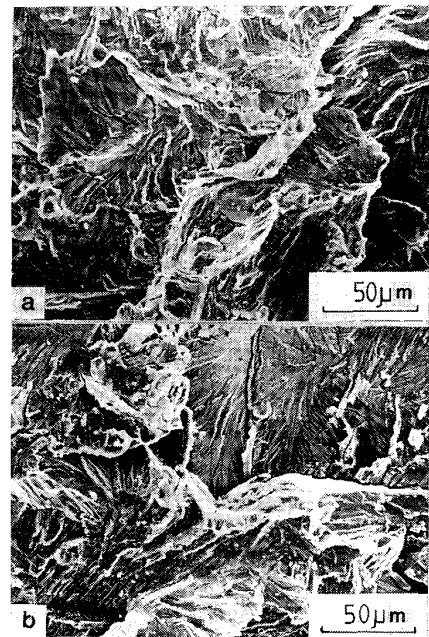
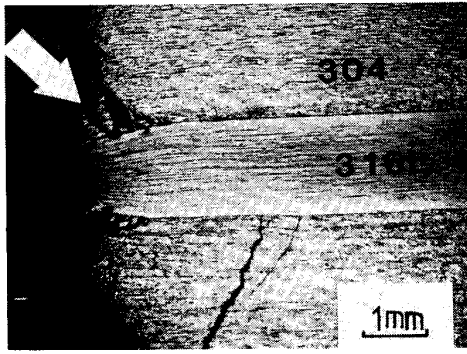
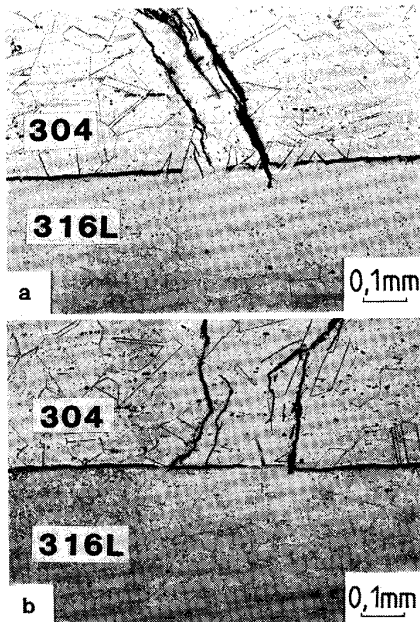


Photo. 5. SEM fractographs of SCC of SUS316L (a) and SUS304 (b).



Small block of 304 attached to 316 (Arrow). This block is separated from the main block by SCC crack to compensate elongation of 316L.

Photo. 6. Cross-section along $\times-\times$ plane in photo. 3 for composite material.



a : Crack tip passed through the 304/316L interface
b : Crack tip stopped at the interface

Photo. 7. High magnification micrographs from parts of photo. 6.

先端は直線でないから、複合域の K の値は見掛け上の K の値として取り扱う)。

なお、複合材の SCC 破面上 (領域 a) には機械的破面 (領域 b) を囲むように、a/b 境界の外側にクレバス状の溝が観察されることが多かった。領域 b は 316L で、SCC を生じなかった領域である。しかし、この 316L に接合した SCC 破面が観察された (Photo. 6 の矢印)。このような破面形態となった理由について考察する。

SCC が進展している切欠下部では、割れの成長につれて開口して、割れていない 316L には高い応力が掛か

る。それに伴って 304 側にも剪断応力が作用する。そのため、SCC 破面から二次的に SCC が発生し、304/316L 界面に向かって進展する。その結果、316L の伸びを可能にすると共に 2 次割れが開口することによって、領域 a にクレバス状の溝が生ずる。

なお、2 次割れは、極く希に 304/316L 境界を通過した (Photo. 7 a) が、大部分は境界で停止した (Photo. 7 b)。このことから、複合材中の 316L 鋼は特定の条件下で、SCC による損傷を受けるものと推定される。

3・3 複合材の SCC 挙動の Evans 図による考察

3・1 項で述べたように、単味の 316L では SCC が容易に生ずるのに対して、複合材の 316L はほとんど進展しなかった。SCC のように腐食環境と応力とが重畳して作用する材料の損傷には、材料側の機械的及び電気化学的要因が関係している。本研究に用いた 304 鋼と 316L 鋼は、機械的性質にほとんど差がなく、結晶構造が同一で、格子定数のミスマッチが小さいこと、また磁氣的に測定した結果、塑性変形によって生じた SCC 破面上のマルテンサイト量にも差がないこと、などからこの複合材に特有な SCC 挙動に及ぼす機械的及び物理的要因の影響は無視できると考えられる。ステンレス鋼の SCC 機構に関する諸説¹⁶⁾ には、SCC 過程に電気化学的過程を含めているものが多い。そこで、この複合材中における 316L の SCC が 316L 単味材より極めて進展しにくい理由も、割れの成長が電気化学的過程に律速されるという考えで説明することを試みた。

Fig. 7 は 353 K の 35%MgCl₂ 水溶液中で、応力を負荷しない状態で測定した 304 鋼、316L 鋼及び複合材 (304/316L の試験面の面積比は 2:1) のアノード分極曲線である。電流密度が 10³ A/m² 付近まではほぼ同様なアノード分極特性を示し、304 鋼が卑側に、316L 鋼は貴側に、複合材はその中間に位した。なお、これらの E_{corr} も 304 鋼が最も卑で複合材、316L 鋼の順に貴となった。

Cl⁻ イオンを含む水溶液中において、平滑なステンレス鋼¹⁷⁾¹⁸⁾ でも割れ材でも¹⁹⁾²⁰⁾、応力によって E_{corr} が著しく卑側に移行する事実はよく知られている。割れ先端では降伏応力の増大及び塑性域の拡大の下での新生面の出現によって活性化し、 E_{corr} が卑になると考えられる。また、割れ先端と側壁でガルバニ対を構成する説もある²¹⁾。

以上のことから、複合材内層の 316L の SCC 感受性が低下する本研究の結果について、局部腐食に関する WEST の考え²²⁾ に従い、Evans 図²³⁾²⁴⁾ による解釈を試みた。

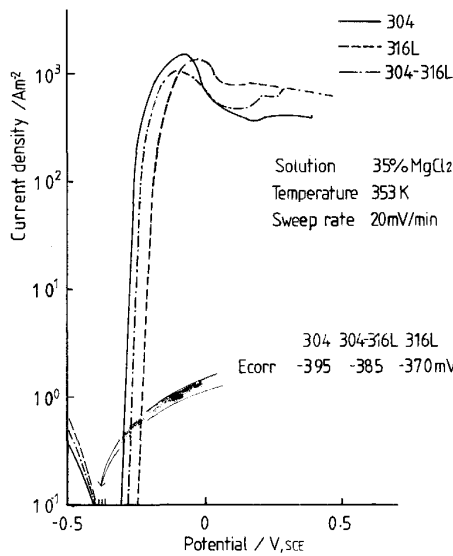


Fig. 7. Polarization curves and corrosion potentials (E_{corr}) of SUS304, 316L and composite material in 35% $MgCl_2$ deaerated solution at 353 K. Area ratio of SUS304 to SUS316L of the composite material is 2 : 1.

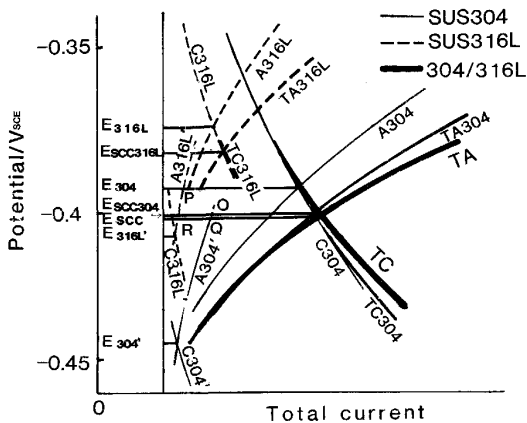


Fig. 8. Schematic illustration of Evans diagram to explain electrochemical process of SCC in 304/316L composite material.

3.3.1 単味材の SCC 過程の Evans 図

単味材及び複合材の電位対全電流の関係を Fig. 8 に模式的に示した。単味の 304 鋼について述べると、図中の A304 は、Fig. 7 における 304 鋼の外部分極曲線²⁵⁾ 及び E_{corr} を基にして作成したアノード分極曲線であり、割れ先端部以外のアノード全電流の電位変化を示すものである。C304 はカソード分極曲線である。A304' は割れ先端の新生面におけるアノード分極曲線であり、C304' はカソード分極曲線である。割れ先端の面積が非常に小さいので、A304' と C304' は小さくなるが、こ

では誇張して作図してある。

E_{304} , E_{304}' はそれぞれの E_{corr} であり、前者は Fig. 7 に示した値である。 E_{304}' は類似のデータ¹⁸⁾¹⁹⁾ から、降伏応力レベルで E_{304} より 50 mV 卑とした。

TA304 及び TC304 は、それぞれ次式で表される。

$$TA_{304} = A_{304} + A_{304}' \dots\dots\dots (4)$$

$$TC_{304} = C_{304} + C_{304}' \dots\dots\dots (5)$$

TA304 = TC304 として、SCC における混成電位 (E_{SCC304}) が求まる。この混成電位は割れ先端のアノード面積が小さいため、無応力状態の E_{304} の近傍にある²³⁾。割れ先端のアノード電流は A304' と E_{SCC304} の交点 O で示される。

単味の 316L 鋼でも、式(4)及び(5)と同様の関係が成り立つ。また E_{316L} は類似のデータ²⁰⁾ から、降伏応力レベルで E_{316L} より 35 mV 卑とした。割れ先端のアノード電流は 304 鋼と同様に A316L' と $E_{SCC316L}$ の交点 P で示される。

3.3.2 複合材の SCC 過程の Evans 図

複合材では、初期には割れ先端が 304 の領域にあるから、単味の 304 鋼と同電位 (E_{SCC304}) で SCC が進展する。

割れが 304/316L 界面に達すると、アノード全電流 TA 及びカソード全電流 TC は次式で表せる。

$$TA = A_{304} + A_{304}' + A_{316L}' \dots\dots\dots (6)$$

$$TC = C_{304} + C_{304}' + C_{316L}' \dots\dots\dots (7)$$

TA = TC となる混成電位 (E_{SCC}) は E_{SCC304} に近いので、 $E_{SCC316L}$ より著しく卑側にある。そして、同図の A316L' において、316L 単味材では交点 P の腐食電流であるのに対し複合材では交点 R まで極端に低下する。また A304' は複合化によって交点 O から交点 Q に低下する。

E_{SCC} は割れ先端の 304/316L 界面の面積比に依存するが、少なくとも E_{304} より貴になることはない。従って内層の 316L の da/dt は低いままである。

ただし、応力から開放された 316L が存在するようになると C316L, A316L の関与によって、電位は貴方向に移行し、316L' の腐食電流は増大する傾向にある。しかしこの場合、C316L の増加はわずかであるうえ、304 側に 2 次的 SCC が発生し、A304' が増大するから、 E_{SCC} は結果として貴方向に移行せず、A316L' の腐食電流は低下する。以上のことから、複合域の 316L の da/dt は極めて小さい状態を長時間持続すると考えられる。

この複合材は鑄包み材であるために、前述の場合を除いて、A316L 及び C316L は SCC に関与しない。鑄包

みでない場合は、316L が割れ先端以外で最初から腐食液に接しているため、A316L 及び C316L は無視できない。(6), (7)式に A316L 及び C316L を加えると、この混成電位はより貴に移行するから、316L の SCC 感受性が増大し、複合化の効果が見られないことになる²⁶⁾。

4. 結 言

片持ちはり試験機を用いて、35% MgCl₂, 363 K における水溶液中で、316L 鋼を 304 鋼で錆包んだ複合材の応力腐食割れ伝播速度 da/dt を測定した。得られた結果を、単味の 304 鋼及び 316L 鋼の結果と比較すると共に、破面の観察及び電気化学的測定からその SCC 挙動を考察し、以下の知見を得た。

(1) 複合材の K_{ISCC} は 316L 鋼、304 鋼のいずれよりも大きくなった。同じ K 値で比較すると da/dt は複合材が最も小さく、304 鋼が最も大きくなった。

(2) 複合材の da/dt は、初期においては、304 鋼と同一であったが、304/316L 界面に到達すると、単味材のいずれよりも小さくなった。

(3) 複合材の SCC において割れ先端が 304/316L 界面に達した後は、304 鋼の領域と 316L 鋼の領域とでは da/dt が異なり、後者の da/dt は極めて小さいものと考えられた。

(4) 複合材内層の 316L 領域における da/dt が極端に低下する理由を、応力下の E_{corr} の変化を考慮した Evans 図のモデルから説明した。

この研究にあたり、ご討議下さった金属材料技術研究所の青木孝夫、松島志延、石原只雄、升田博之各主任研究官及び錆包み材の作製を担当された佐久間信夫、谷治治男、本田均一、斎藤正の各氏、試験機の製作を担当された伊野口育雄氏に感謝します。

文 献

- 1) G. WRANGLER 著, 吉沢四郎, 山川宏二, 片桐 晃訳: 金属の腐食防食序論 (1973), p. 159 [化学同人]
- 2) H. H. UHLIG 著, 松田誠吾, 松島 巖訳: 腐食反応とその制御 (岡本 剛監修) (1968), p. 174 [産業図書]
- 3) V. V. GERASIMOV, F. S. POVLOVA, V. N. KUZNETSOVA and V. N. BRATCHICOV: *Zashch. Metal*, **6** (1970), p. 420
- 4) 特公昭 56-51905
- 5) 小若正倫, 長野博夫, 工藤越雄, 山中和男: 防食技術, **30** (1981), p. 218
- 6) Y. MUKAI and M. MURATA: *Trans. Jpn. Weld. Soc.*, **15** (1984), p. 50
- 7) J. E. SRAWLEY: *Fracture*, Vol. IV ed. by H. LIEBOWITZ (1969), p. 64 [Academic Press]
- 8) 日本工業標準調査会: ステンレス鋼のアノード分極曲線測定方法 G 0579 (1983) [日本規格協会]
- 9) 小若正倫, 山中和男: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 800
- 10) 向井善彦, 村田雅人: 溶接学会誌, **48** (1979), p. 937
- 11) M. O. SPEIDEL: *Corrosion*, **33** (1977), p. 199
- 12) A. J. BURSLE, K. R. TOMPSON and L. H. KEYS: *Proc. 6th. International Congress on Metallic Corrosion* (1975), p. 375
- 13) 三沢俊平: 鉄鋼の応力腐食割れ (鉄鋼基礎共同研究会鉄鋼の応力腐食割れ部会編) (1980), p. 87
- 14) 辻川茂男, 玉置克臣, 久松敬弘: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 2067
- 15) J. F. KNOTT 著, 宮本 博訳: 破壊力学の基礎 (1977), p. 71 [培風館]
- 16) 小若正倫: 金属の腐食損傷と腐食技術 (1983), p. 361 [アグネ]
- 17) G. GABETA: *Fatigue Eng. Mat. Struct.*, **5** (1982), p. 215
- 18) 木島 茂: 防食技術, **17** (1968), p. 193
- 19) J. R. GALVELE, S. B. de WEXLER and I. GARDAZABAI: *Corrosion*, **31** (1975), p. 352
- 20) A. J. RUSSEL and D. TROMANS: *Metall. Trans. A*, **10** (1979), p. 1229
- 21) Л. Н. Петров and А. Ю. Калинин: *Физ.-Хими. Механ. Матер.*, **24** (1988), p. 3
- 22) J. M. WEST 著, 柴田俊夫訳: 腐食と酸化 (1979), p. 81 [産業図書]
- 23) J. M. West 著, 石川達雄, 柴田俊夫訳: 電析と腐食 (岡本剛監修) (1968), p. 61 [産業図書]
- 24) 柴田俊夫: 防食技術, **18** (1969), p. 415
- 25) 石川達雄: 防食技術, **27** (1978), p. 139
- 26) D. Van ROOYEN: *First International Congress on Metallic Corrosion* (1962), p. 390