

# 低ひずみ速度試験によるチオ硫酸イオンを含む 塩化物水溶液中における SUS316L ステンレス 鋼の応力腐食割れ

柴田俊夫\*・春名 匠\*<sup>2</sup>・藤本慎司\*・中根慎介\*<sup>3</sup>

## Stress Corrosion Cracking of SUS316L Stainless Steel in the Chloride Solution Containing Thiosulfate Ion by the Slow Strain Rate Technique

Toshio SHIBATA, Takumi HARUNA, Shinji FUJIMOTO and Shinsuke NAKANE

### Synopsis :

Stress corrosion cracking (SCC) behavior of SUS316L stainless steel in the chloride solution containing thiosulfate has been investigated by using a slow strain rate technique (SSRT). The susceptibility of SCC was found to depend on the strain rate, the concentration of thiosulfate and chloride, and pH. The highest susceptibility was obtained at the condition of 20 mass% NaCl containing  $10^{-2}$  kmol $\cdot$ m $^{-3}$  Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at pH 5.3 and  $2.2 \times 10^{-7}$  s $^{-1}$ . Observations of fractured specimens showed that cracks perpendicular to the tensile axis generated at the pits. The initial fracture mode of the crack was intergranular, followed by transgranular and dimple with propagation of the crack. Intergranular fracture initiated from intergranular corrosion on the bottom of the pit, in which pH decreased less than 2. Immediately after immersion, pits generated easily because the dissolved oxygen with thiosulfate rapidly raise free corrosion potential upto pitting potential in cooperation with the action of thiosulfate to lower the pitting potential. Decrease in pH caused lowering of pitting potential and increase of the number of cracks, while the highest SCC susceptibility was obtained at pH 5.3. At conditions showing the high SCC susceptibility, corrosion potential was always in the range between -400 and -370 mV (Ag/AgCl). Therefore, the SCC behavior in this system is strongly controlled by the electrochemical factors.

**Key words :** stress corrosion cracking (SCC); sour environment; thiosulfate; chloride solution; SUS316L stainless steel; slow strain rate technique (SSRT).

## 1. 緒 言

油井管やガス井管,石油精製装置に用いられる材料は,高腐食性の硫化水素(H<sub>2</sub>S)を含む塩化物環境,いわゆるサワー環境<sup>1)</sup>に耐え,しかも高強度が要求される。これらの要求を満足する材料として,高合金鋼,高Ni合金がよく使用されている<sup>2)</sup>。しかし,これらの材料においても,応力腐食割れ(SCC)は重要な問題になっている<sup>3)</sup>。したがって,サワー環境に適した材料の選択,ならびにその環境中でのSCC挙動の解明が必要となるが,そのためには,実験室内でサワー環境を扱わなければならない。従来,実験室内で用いる模擬サワー環境としてNACE溶液<sup>4)</sup>が広く用いられているが,サワー環

境に含まれており,またこの溶液の調整に用いられるH<sub>2</sub>Sは人体に有毒であるため,H<sub>2</sub>Sの処理施設のない実験室でサワー環境を扱うことは困難である。このような背景から,近年,H<sub>2</sub>Sを含まない模擬サワー環境が模索されている。

ところで,NEWMANら<sup>5)</sup>は,種々の硫黄化合物を添加したNaCl水溶液中で,SUS304鋼の孔食電位を測定し,チオ硫酸イオン,テトラチオン酸イオン,チオシアン酸イオンがH<sub>2</sub>Sとよく似た挙動を示すことを指摘した。また,辻川ら<sup>6)</sup>は,これらの硫黄化合物のうち人体に無毒で入手しやすいチオ硫酸イオン(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>)を添加した塩化物水溶液が模擬サワー環境として有望であることを指摘し,この溶液中における種々のステンレス鋼の孔

平成元年10月本会講演大会にて発表 平成2年11月19日受付 (Received Nov. 19, 1990)

\* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

\*<sup>2</sup> 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

\*<sup>3</sup> 大阪大学工学部 (現:(株)ブリヂストン) (Faculty of Engineering, Osaka University, Now BRIDGESTONE Co.)

食電位と、 $H_2S$  を含む塩化物水溶液中の孔食電位とを比較検討した。

そこで、本研究では、模擬サワー環境として有望である、 $S_2O_3^{2-}$  を添加した塩化物水溶液中における SUS316L 鋼の SCC 挙動を低ひずみ速度試験法 (Slow Strain Rate Technique: SSRT) を用いて調べ、この系の SCC 挙動におよぼすひずみ速度、 $S_2O_3^{2-}$  濃度、 $Cl^-$  濃度および pH の影響を検討した。

## 2. 実験方法

供試材には、Table 1 に示された化学組成の SUS 316L 鋼溶体化材を用いた。この供試材を Fig. 1 に示すゲージ長さ 19.3 mm、ゲージ直径 4 mm の丸棒型引張試験に加工し試験に供した。

試験溶液には、基本溶液として 20 mass% NaCl +  $10^{-2}$   $kmol \cdot m^{-3}$   $Na_2S_2O_3$  (pH 4) 水溶液を 353 K、大気開放下で用いた。また、 $Na_2S_2O_3$  濃度を  $0 \sim 10^0$   $kmol \cdot m^{-3}$  の範囲で、NaCl 濃度を  $0 \sim 20$  mass% の範囲で、また pH を HCl および NaOH により pH 1~9 の範囲で変化させた。

SCC 試験には SSRT 装置 (東伸工業(株)製: MINI 1000T) を用い、ひずみ速度を  $10^{-7} \sim 10^{-4} s^{-1}$  の範囲で変化させた。

SSRT 試験の手順を以下に示す。ゲージ部を乾式エメリー紙 (No. 6/0) で研磨した試料をセル内に取り付け、試験溶液を満たした後、セル内のヒーターにより試験溶液を加熱した。所定の温度に達した後、ただちに SSRT 試験を開始した。セル内に溶液を満たしてから SSRT 試験を開始するまでの所要時間は約 1.8 ks であった。試験中には、クロスヘッド変位、荷重、自然電位を同時に測定した。参照電極には、Ag/AgCl (内部溶

Table 1. Chemical composition of SUS316L stainless steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.029	0.70	1.37	0.032	0.001	12.09	16.87	2.06	Bal.

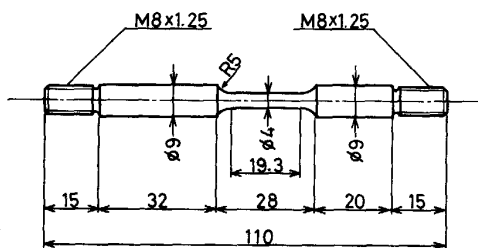


Fig. 1. Shape and size of the specimen (mm).

液:  $3.3 kmol \cdot m^{-3}$  KCl) 電極を室温にて用いた。以下に示す電位はこの参照電極を基準にした電位で示した。

試験後の試料に、約  $0.05 kmol \cdot m^{-3}$   $H_2SO_4$  中で超音波洗浄を施し、試料に付着している腐食生成物を除去した後、試料側面および破面を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

孔食電位の測定は、荷重無付加の試料を用いる場合、脱気した 353 K の溶液に 3.6 ks 浸漬した後、電位掃引速度  $20 mV/min$  で行った。また、SSRT 試験中に行う場合には、窒素脱気された基本溶液をセル内に注入した直後に  $-400 mV$  の電位を付加し、 $8.6 \times 10^{-7} s^{-1}$  のひずみ速度で所定の応力値まで引張り、このひずみ速度を保持したまま動電位法および定電位ステップ法により孔食電位を測定した。電位操作については、動電位法では電位掃引速度を  $20 mV/min$  とし、定電位ステップ法では電位を  $20 mV$  ずつ増加させ、120 s 保持した (見かけの電位掃引速度は  $10 mV/min$  に相当する)。孔食発生によって  $50 \mu A$  のアノード電流を示したときの電位を孔食電位とし、孔食電位測定直後に電位を再び  $-400 mV$  に保持し、次の応力値まで試料を変形させた。以下同様な手順の繰返しにより各応力値における孔食電位を測定した。

## 3. 実験結果

### 3.1 SSRT 試験で得られる応力-ひずみ曲線および自然電位-ひずみ曲線

本実験で典型例として、上述の基本溶液中での SSRT 試験 (ひずみ速度:  $8.6 \times 10^{-7} s^{-1}$ ) において得られた応力-ひずみ曲線および自然電位 ( $E_{Corr}$ )-ひずみ曲線を Fig. 2 に示した。ただし、応力、ひずみはそれぞれ公称応力、公称ひずみで示した。応力-ひずみ曲線中には、比較のため非腐食性であるシリコンオイル (353 K) 中での SSRT 試験結果も同時に示した。約 8% 試料を変形させると基本溶液中での応力値はシリコンオイル中での応力値に比べて若干減少し、また、基本溶液中では約 12% のひずみ量で最大応力を示した。一方、自然電位は、溶液をセルに注入した直後 (298 K) には  $-200 mV$  付近を示し、溶液温度の上昇にともない自然電位は低下し、SSRT 試験直前には  $-360 mV$  付近を示した。この時点で、試料表面には孔食が認められた。SSRT 試験中では、降伏応力以上に試料を変形させると自然電位は約  $-370 mV$  にまで急激に低下し、その後緩やかに低下した。この塑性変形開始域に対応した自然電位の低下挙動については、Mom ら<sup>7)</sup> も SUS304 鋼-MgCl<sub>2</sub> 系で同様の挙動を報告しており、皮膜破壊過

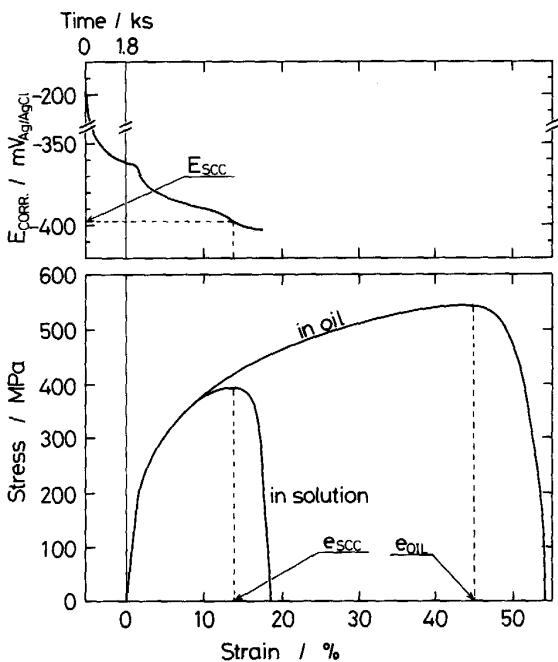


Fig. 2. Changes in stress and corrosion potential ( $E_{Corr.}$ ) during SSRT at  $8.6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  in the standard solution; 20 mass%NaCl +  $10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , pH 4, 353 K.

程とすべりステップでの新生面の形成によるものであると述べている。

ところで、SSRT 試験による SCC 感受性の評価については、破断伸び、最大応力、断面収縮率など多量のパラメーターが提案されているが、本研究では、本溶液中における最大応力時のひずみ量を  $e_{SCC}$  として SCC 評価パラメーターに採用し、また、 $e_{SCC}$  において試料の示す自然電位を  $E_{SCC}$  とした。一方、シリコンオイル中の最大応力時のひずみ量を  $e_{oil}$  と定義した。

### 3.2 SCC 感受性におよぼすひずみ速度の影響

基本溶液中での SSRT 試験で得られた  $e_{SCC}$  とひずみ速度の関係を Fig. 3 に示した。比較として非腐食性環境であるシリコンオイル (353 K) 中での結果を示した。 $e_{oil}$  はひずみ速度にほとんど依存せず、約 47% とほぼ一定値を示した。一方、 $e_{SCC}$  にはひずみ速度依存性がみられた。すなわち、ひずみ速度が遅くなるにつれて  $e_{SCC}$  は減少していき、検討した範囲における最も遅いひずみ速度での  $e_{SCC}$  は  $e_{oil}$  の 1/2 以下にまで減少した。したがって、検討したひずみ速度域ではひずみ速度が遅くなるにしたがい SCC 感受性が増大することが明らかとなった。

SSRT 試験後の破面を Photo. 1 に示した。ひずみ速度が速い場合 (Photo. 1(a))、試料表面には孔食がわずかにみられ、破面形態は、延性破壊の特徴であるカップ

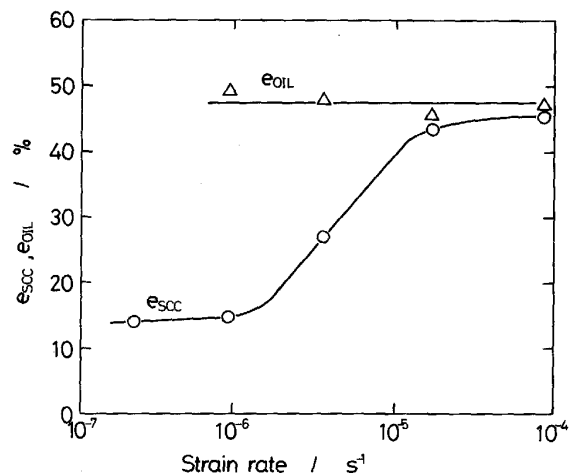


Fig. 3. Dependence of  $e_{SCC}$  in the standard solution and  $e_{oil}$  on the strain rate.

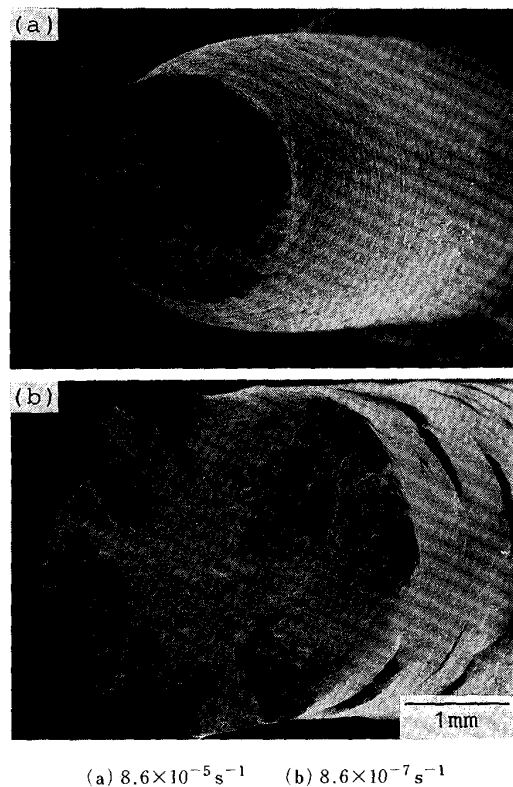
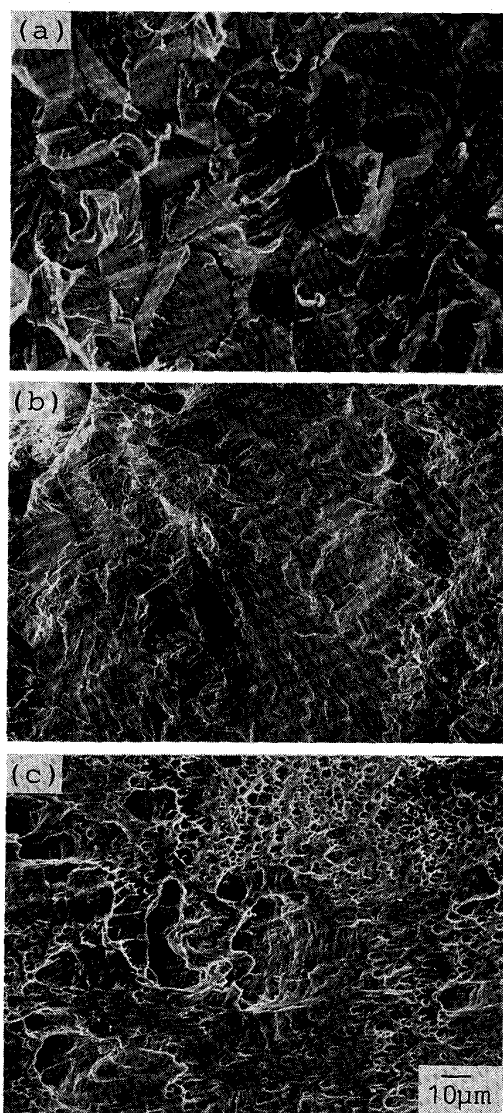


Photo. 1. Photographs of the specimens fractured in the standard solution.

アンドコーンを示した。ところが、ひずみ速度が遅い場合 (Photo. 1(b)) には、試料側面に孔食を起点として引張軸に垂直な方向に進展したき裂が認められ、破面は断面収縮率の小さな脆性破壊形態を示した。また、孔食底部やき裂内部には黒色の腐食生成物が認められた。

Photo. 1(b) に示した破面をさらに詳しく観察した結果を Photo. 2 に示した。Photo. 2(a)(b)(c) はそれぞれ表面近傍、き裂先端部、破面中央部を示している。こ



(a) Intergranular mode found near the side surface  
 (b) Transgranular mode found near the crack front  
 (c) Dimples in front of the crack tip

Photo. 2. Photographs of the fracture surface in the standard solution at  $8.6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ .

これらの写真が示すように、ひずみ速度の遅い場合の破面形態は、き裂の進展にともない、孔食を起点とした粒界割れ、続いて粒内擬へき開割れ、最後に延性破壊を示すディンプル状破面へと変化した。ただし、破面には、希硫酸による洗浄では除去できない黒色の腐食生成物が存在していたため、各割れ形態の面積率の測定は行わなかった。

以上の結果に基づき、以降の実験では比較的短い測定時間で SCC 破面が得られた  $8.6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  のひずみ速度を用いた。

### 3.3 SCC 感受性におよぼす $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 濃度の影響

種々の濃度の  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  を添加した 3 mass% および 20

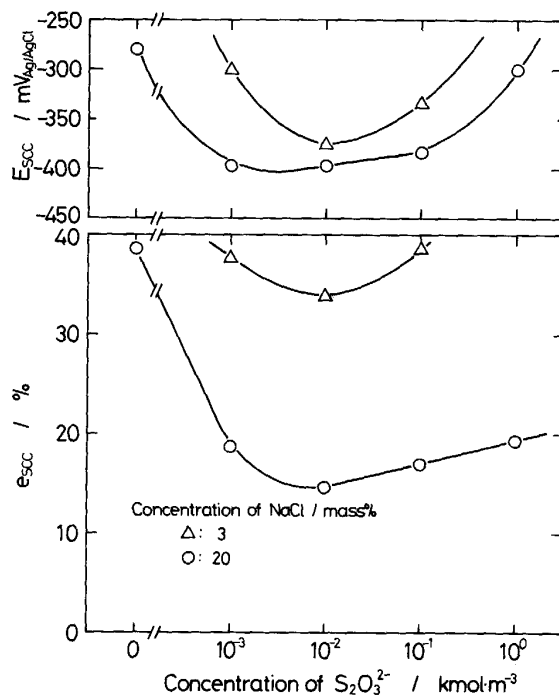


Fig. 4. Dependence of  $e_{SCC}$  and  $E_{SCC}$  on the concentration of thiosulfate.

mass%NaCl (pH 4, 353 K) 水溶液中で SSRT 試験を行った。その結果得られた  $e_{SCC}$  および  $E_{SCC}$  の  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  濃度依存性を Fig. 4 に示した。20 mass%NaCl の場合には次のことが認められた。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  濃度が  $0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  の場合には、 $e_{SCC}$  は  $e_{0H}$  に近い値を示した。破断後の試料には、側面に小さな孔食がみられるだけで延性破壊を示しており、SCC を示さなかった。ところが、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  が  $10^{-3} \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  存在するだけで  $e_{SCC}$  は著しく減少し、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  濃度が  $10^{-2} \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  の時に  $e_{SCC}$  は最小値を示した。また、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  濃度をさらに増加させると  $e_{SCC}$  は徐々に増加した。破断後の試料の観察の結果、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  濃度が  $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  の範囲では、孔食を起点にき裂が発生した。一方、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  濃度が  $10^0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  の場合には、き裂は発生するが、低  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  濃度に比べてき裂長さが減少した。ただし、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  を  $10^0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  含んだ溶液を pH 4 に調整すると溶液が白濁した。この白濁は、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  が酸により分解され遊離した S によると思われる。

$E_{SCC}$  の  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  濃度依存性は、SCC 感受性と  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  濃度との関係によく対応している。すなわち、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  濃度が  $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  の範囲、つまり SCC 感受性が高い場合の  $E_{SCC}$  は  $-400 \sim -370 \text{ mV}$  の範囲にあり、一方、それ以外の濃度で SCC 感受性が低い場合には、より高い電位を示した。

また、3 mass%NaCl の場合、20 mass%NaCl に比べて

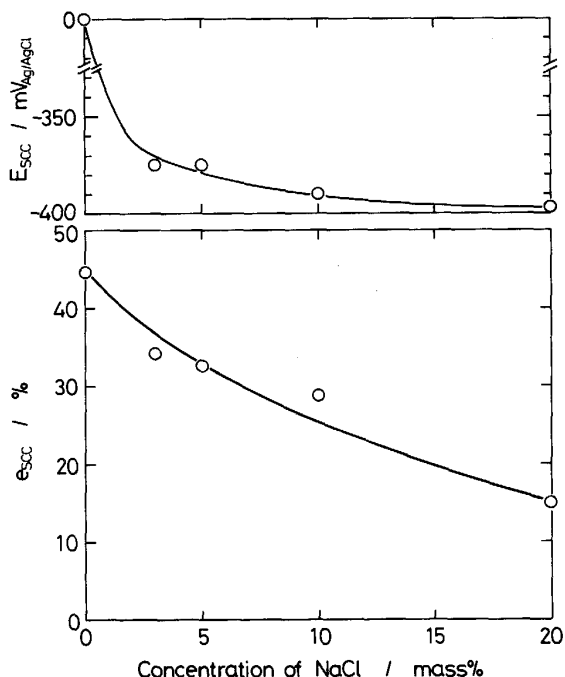


Fig. 5. Dependence of  $e_{SCC}$  and  $E_{SCC}$  on the concentration of NaCl.

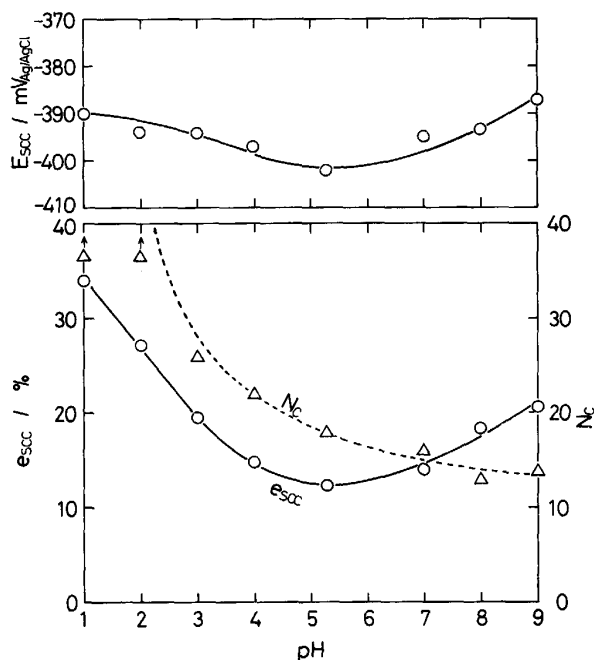


Fig. 6. Dependence of  $e_{SCC}$ , the number of cracks ( $N_c$ ) and  $E_{SCC}$  on pH.

$e_{SCC}$  は増大したが、 $e_{SCC}$  が最小値を示したときの  $S_2O_3^{2-}$  濃度は 20 mass%NaCl の場合と同じ値である  $10^{-2} \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  であった。

### 3.4 SCC 感受性におよぼす $Cl^-$ の影響

基本溶液において  $Cl^-$  濃度を変化させたときの  $e_{SCC}$  および  $E_{SCC}$  を Fig. 5 に示した。この図からわかるように、 $Cl^-$  濃度の増加にともない  $e_{SCC}$  は減少し、SCC 感受性は増大した。破断後の試料観察の結果、NaCl 濃度が 0 mass% の場合には、側面には孔食が認められず、延性破壊形態を示していた。一方、 $Cl^-$  濃度の増加にともない孔食数は増加し、孔食を起点とするき裂長さも増加した。 $E_{SCC}$  は、 $Cl^-$  が溶液中に存在しない場合には 0 mV と非常に高い値を示し、 $Cl^-$  が溶液中に存在する場合には、上述した SCC 感受性の高いときの電位域である  $-400 \sim -370 \text{ mV}$  の範囲で、 $Cl^-$  濃度の増加にともない低下した。

### 3.5 SCC 感受性におよぼす pH の影響

基本溶液において pH を変化させたときの  $e_{SCC}$  および  $E_{SCC}$  を Fig. 6 に示した。また、試料ゲージ部に発生したき裂数 ( $N_c$ ) におよぼす pH の影響も同時に示した。基本溶液である  $10^{-2} \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 20 \text{ mass}\% \text{ NaCl}$  水溶液の pH は未調整時で 5.3 であった。この溶液は pH 2 以下になると白濁したが、これは、 $S_2O_3^{2-}$  が分解して遊離した S によるものと思われる。この白濁現象については、次報にて考察する。

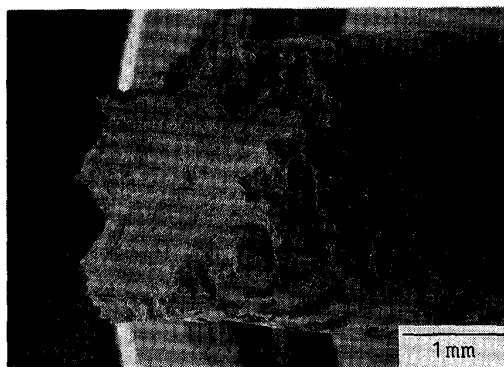


Photo. 3. Photograph of the specimen fractured in the standard solution of pH 1.

pH 2 以下に調整された溶液中で SSRT 試験を行うと、試料が 10% 変形されるまでに試料表面全体に黒色皮膜が形成された。破断後、試料側面を観察すると、Photo. 3 に示すように多数の小さなき裂がゲージ部全体に発生し、しかも全面腐食が認められた。このとき、Fig. 6 に示すように  $e_{SCC}$  はかなり大きな値を示した。一方、pH 3 以上では、試料全体に黒色皮膜が形成されることはなかったが、き裂内部には常に黒色の腐食生成物が存在していた。pH を 3 から 5.3 まで増加させると、き裂数は減少し、また、 $e_{SCC}$  は減少し SCC 感受性が増大した。pH 5.3 以上では、pH の増加にともないき裂数は緩やかに減少するが、 $e_{SCC}$  は増加し SCC 感受性

は減少した。また、 $E_{SCC}$  の pH 依存性は、 $S_2O_3^{2-}$  濃度依存性の場合と同様に、SCC 感受性がより高い pH においてより低い電位を示した。しかし、本実験で採用した pH 域 (pH 1~9) では、 $E_{SCC}$  は  $-400 \sim -390$  mV と、 $S_2O_3^{2-}$  濃度依存性の場合に比べて狭い範囲で変化した。

#### 4. 考 察

##### 4.1 孔食電位と SCC 感受性との関係について

以上に述べたすべての SCC 挙動において、その初期過程は孔食の発生であり、孔食を起点に引張軸に垂直にき裂が進展する様式をとっている。また、孔食の一部は SSRT 試験を行う前に発生した。このように、本系の SCC を理解するためには、その初期過程である孔食挙動を理解する必要がある。そこで、基本溶液において、 $S_2O_3^{2-}$  濃度もしくは pH を変化させたときの、荷重無付加状態の試料の孔食電位 ( $E_p$ ) を調べた。孔食電位に対する  $S_2O_3^{2-}$  濃度依存性を Fig. 7 (a) に示した。この図より、 $10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  の  $S_2O_3^{2-}$  濃度で孔食電位の

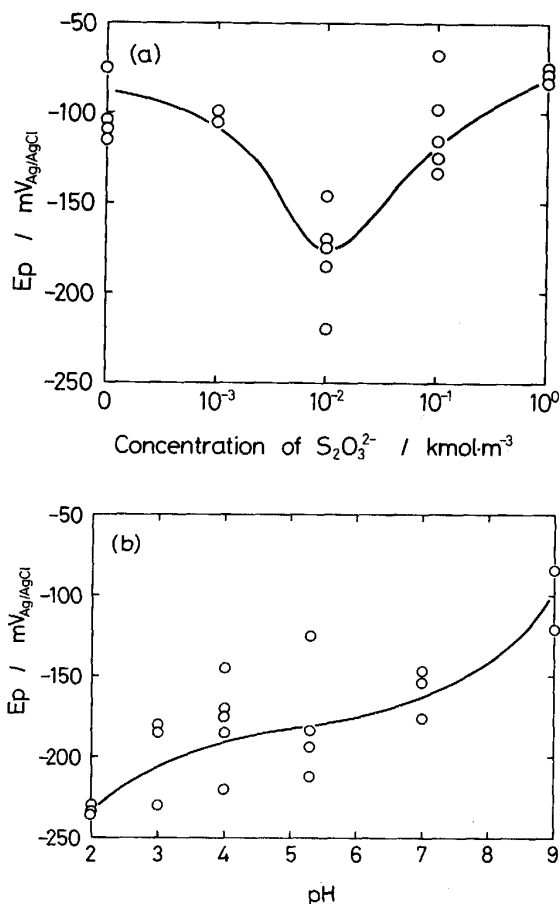


Fig. 7. Dependence of pitting potential ( $E_p$ ) on (a) the concentration of thiosulfate and (b) pH for unloaded specimens.

最低値が認められ、この結果は NEWMAN ら<sup>5)</sup>の報告とほぼ一致する。また、この最低孔食電位を示す  $S_2O_3^{2-}$  濃度は、Fig. 4 で認められた最大 SCC 感受性を示す  $S_2O_3^{2-}$  濃度に対応するため、 $S_2O_3^{2-}$  濃度に依存した SCC 感受性は、 $S_2O_3^{2-}$  濃度で変化する孔食の起こりやすさに支配されていると考えられる。SSRT 試験を行うまでの自然浸漬状態においてすでに孔食の発生が認められたが、このときの自然電位は、最低孔食電位よりも低い値を示しており、孔食発生条件に適合しない。そこで、 $S_2O_3^{2-}$  濃度を変化させた基本溶液を用いて、浸漬直後からの試料の示す自然電位の経時変化を調べ、その結果を Fig. 8 に示した。大気開放下におかれた溶液の場合、 $S_2O_3^{2-}$  濃度が  $0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  では徐々に自然電位が上昇し続けたが、 $10^{-3}$ 、 $10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  では自然

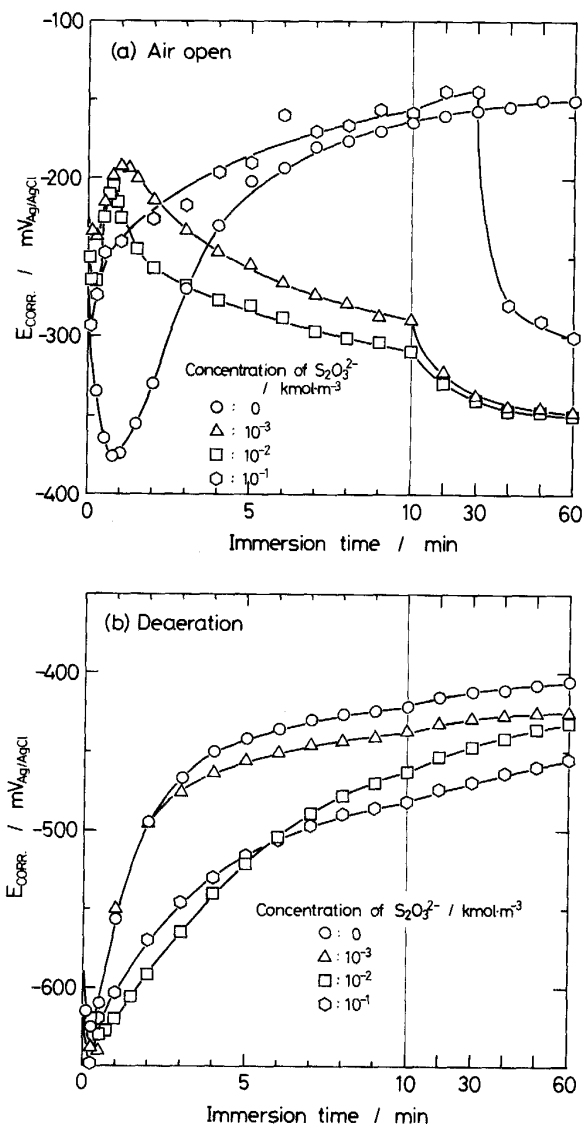


Fig. 8. Changes in  $E_{Corr.}$  with immersion time in the standard solution containing various concentrations of thiosulfate for unloaded specimen.

電位が孔食電位にまで急速に上昇し、その後約  $-340$  mV にまで低下した。  $10^{-1} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  では自然電位の上昇速度は緩やかであったが、自然電位が孔食電位に到達した後は徐々に低下した。また、窒素脱気溶液の場合には自然電位が孔食電位にまで上昇することはない、試料には孔食がみられなかった。したがって、浸漬初期の孔食発生に対する  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  の役割については、孔食電位を低下させること、さらに、溶存酸素が共存した場合にのみ、自然電位を孔食電位にまで急速に上昇させることが考えられる。ところで、SSRT 試験中の自然電位は孔食電位より低く孔食の発生しない条件になっているが、この試験法では試料に生成した皮膜を連続的に破壊するため、孔食が発生しやすくなる可能性がある。このことを検討するために、SSRT 試験前および試験中に孔食電位を測定し、その結果を Fig. 9 に示した。荷重無付加状態の試料に、SSRT 試験中での孔食電位測定法と同様の電位操作を 10 回繰り返した場合、孔食電位は正規分布にしたがってばらつき、その (平均値  $\pm$  標準偏差) は  $(-158 \pm 38)$  mV となった。また、食孔のない試料で測定した孔食電位 (Fig. 7 (a) の  $10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$  のデータ) は  $(-181 \pm 38)$  mV を示しており、両者を比較すると、孔食電位の平均値の前者の方が少し高くなったものの、標準偏差についてはどちらも同値を示した。したがって、この測定法の場合には、食孔の発生した試料が孔食電位に影響を与えることは少ないと思われる。SSRT 試験中の場合、弾性変形域内の孔食電位は荷重無付加での値に近い値を示したが、塑性変形域内では、動電位法で約  $-250$  mV、定電位ステップ法で約  $-280$  mV と非常に低下した。したがって、SSRT 試験中は、孔食がより発生しやすい状態となることが明らかとなった。SSRT 試験中の自然電位は、この孔食電位よりもさらに低い値を示しているが、動電

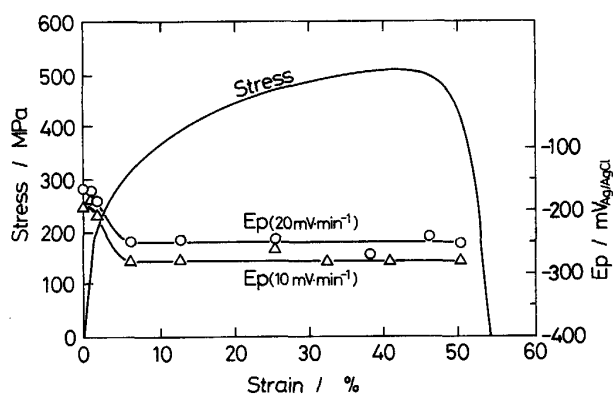


Fig. 9. Changes in  $E_p$  and stress during SSRT in the standard solution at  $8.6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ .

位法と定電位ステップ法とにおける孔食電位の差異から、電位掃引速度をさらに減少させれば、測定される孔食電位はさらに低下することが推測され、SSRT 試験中においても孔食およびき裂が発生する可能性が示唆される。

一方、荷重無付加状態の試料における孔食電位の pH 依存性を Fig. 7 (b) に示した。この図より、pH の減少にともない孔食電位が低下し、孔食が起りやすくなることがわかる。このことを Fig. 5 に示したき裂数の pH 依存性に対応させると、孔食電位が低下するにつれてき裂数が増加することが理解できる。したがって、き裂数が孔食電位に依存していることが明らかとなるが、SCC 感受性は、検討したすべての pH 域で孔食電位に対応しているわけではない。pH 5.3 以上の場合、pH の増加にともないき裂数は減少しており、SCC 感受性も低下している。また、き裂数は孔食電位に依存しているので、この pH 域での SCC 感受性は孔食の起りやすさに支配されていると考えられる。一方、pH 5.3 以下の場合、pH の減少にともないき裂数は増加するが、SCC 感受性は逆に低下しており、この pH 域での SCC 感受性は孔食の起りやすさに支配されているとは言えない。その理由を以下に考察する。孔食電位の pH 依存性 (Fig. 7 (b)) が示すように、pH 5.3 以下では pH の減少にともない孔食が起りやすくなる。そのため、引張試験片のゲージ部に発生する孔食数が増加し、孔食を起点として進展するき裂数も増加する。上出<sup>8)</sup> はき裂が多数発生した場合のき裂間距離と応力拡大係数の関係を検討しており、き裂数が増加し、き裂間距離が減少すると応力拡大係数が減少することを報告している。また、福田ら<sup>9)</sup> は丸棒試験片のゲージ部にき裂が多数存在する場合のき裂先端の応力状態の FEM 弾性解析を行い、この場合には、き裂先端の応力集中は緩和され、あたかもき裂深さだけ直径の小さい無欠陥の試験片を引張る状態になることを報告している。実際、Photo. 3 にみられるように低 pH の方が、pH 4 (Photo. 1 (b)) に比べて一つのき裂長さが小さいことから、応力拡大係数が小さいことが示唆される。また、破面近傍にネッキングが認められたが、この事実は福田らの報告とも一致して、き裂先端の応力状態が緩和されていることを意味している。ゆえに、pH 5.3 以下の領域では、pH の減少によるゲージ部のき裂数の増加が、き裂先端の応力集中の緩和に作用し、SCC 感受性を減少させるものと思われる。

したがって、孔食の起りやすさと、き裂数に依存するき裂先端の応力集中の程度により、SCC 感受性は pH 5.3 で最大になると考えられる。

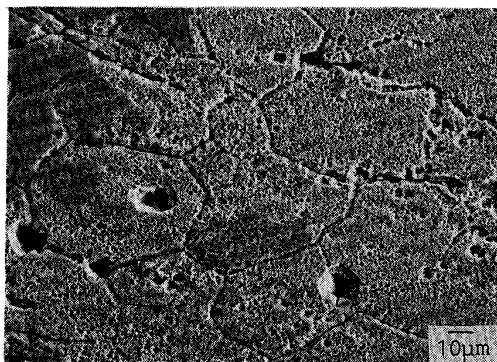


Photo. 4. Photograph of the specimen surface immersed in the standard solution of pH 1 for 300 s.

#### 4.2 本系での SCC 機構

Photo. 2 に示されたように、本系の SCC は、孔食を起点としてき裂が発生・進展し、その破面形態は、き裂の進展にともない、粒界割れ、粒内割れ、ディンプル状破面と変化した。このような SCC 破壊過程を下記のように考察した。 $S_2O_3^{2-}$  を含む溶液中での SSRT 試験において発生した孔食底部には、黒色の腐食生成物が存在した。一方、基本溶液の pH を 2 以下に減少させると試料表面全体に黒色皮膜が生成することから、孔食内部の pH は 2 以下にまで低下していると推定される。ここで、孔食内の優先腐食位置を調べるために、孔食内部を模擬した pH 1 の基本溶液に、バフ研磨まで施した試料を荷重無付加状態で 300 s 浸漬した。この処理後の試料表面を Photo. 4 に示した。この図より、粒界が優先して腐食していることがわかる。したがって、pH の低い孔食底部では粒界腐食が進行して初期き裂となり、これに引張応力が加わることによりき裂が進展していくものと思われる。さらに応力が増大すると粒内のすべり系が活発になるため粒界割れから粒内割れへ転じ、き裂が進行して応力がさらに増大すると、割れを起こしていない部分がネックを起こし、やがて延性破断を生じる。

しかしながら、黒い腐食生成物を有している孔食から必ず大きなき裂が進展するとは限らず、 $E_{SCC}$  が  $-400 \sim -370$  mV 以外の値を示すときには SCC 感受性は低下した。したがって、本系の SCC は、電位すなわち電気化学的因子が強く作用していることは明らかである。

### 5. 結 論

低ひずみ速度試験法を用いて、チオ硫酸イオンを含む

塩化物水溶液中における SUS316L 鋼の SCC 挙動を調べ、次に示す結果を得た。

(1) この系での SCC 感受性は、ひずみ速度、 $S_2O_3^{2-}$  濃度、 $Cl^-$  濃度、pH に非常に大きく依存し、検討した範囲では  $10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$   $Na_2S_2O_3$ , 20 mass% NaCl, pH 5.3,  $2.2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  のときに最大の SCC 感受性を示した。

(2) SCC は、孔食を起点としたき裂の進展によるものであり、その破面形態は、粒界割れ・粒内割れへき裂へと変化した。このき裂進展の初期過程には、粒界腐食が関与しているものと思われる。

(3)  $S_2O_3^{2-}$  は孔食電位を低下させ、溶存酸素と  $S_2O_3^{2-}$  とが共存した場合にのみ、自然電位にまで急速に上昇させる。このことによって、浸漬初期に孔食が発生し、この孔食発生が本系の SCC に重要な役割を演じている。

(4) pH の減少にともない、孔食電位は低下し、き裂数は増加した。しかしながら、SCC 感受性は pH 5.3 で最大となった。

(5) 自然電位が  $-400 \sim -370$  mV の範囲にあるときに SCC 感受性が高いという事実は、本系での SCC が電気化学的因子に強く影響を受けていることを示している。

本研究で用いた引張試験片をご提供いただいた、住友金属工業(株)研究開発本部鉄鋼技術研究所 工藤越夫氏、ならびに本研究に関してご討論いただいた日本鉄鋼協会特定基礎研究会 応力下における腐食評価部会の皆様に深く感謝申し上げます。

### 文 献

- 1) NACE Standard MR0175-84 (1984)
- 2) 小川洋之: 第 133 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1990), p. 18
- 3) M. WATKINS and J. B. GREER: J. Petroleum Technology (1976) June, p. 698
- 4) NACE Standard TM-01-77 (1977)
- 5) R. C. NEWMAN, H. S. ISAACS and B. ALMAN: Corrosion, **38** (1982), p. 261
- 6) 辻川茂男, 工藤越夫, 小川洋之, 酒井潤一, 藤原最仁, 福田 隆, 久原昭夫, 小野山征生, 玉置克臣, 泊里治夫: 腐食防食 '88 (1988), p. 368
- 7) A. J. A. MOM, R. T. DENCHER, C. J. v. d. WEKKEN and W. A. SCHULTZE: ASTM STP 665 (1979), p. 305
- 8) 上出英彦: 北海道大学学位論文 (1984)
- 9) 福田敬則, 明石正恒, 吉田和夫, 平野 隆: 腐食防食 '89 (1989), p. 223