

669.14.018.8:669.15.24.26-194.56:620.194.2:546.11:620.193.46.1
 オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食挙動に

およぼす水素の影響*

田中良平**・長崎久弥***・許廷珪****

Influence of Hydrogen on Stress Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel

Ryohei TANAKA, Kyuya NAGASAKI and Tinkwei Hsu

Synopsis:

In order to investigate the behaviors of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking in austenitic stainless steel, the change in ductility of 18Cr-8Ni steel under various environments was studied chiefly by means of 180° repetition bending test.

The main results obtained are as follows:

(1) The hydrogen embrittlement in austenitic stainless steel was determined sensitively by the bending test after pickling and electrolysis.

(2) It was found that the steel also embrittled during stress corrosion test in boiling 42 percent magnesium chloride solution and took a process analogous to that of hydrogen embrittlement by pickling and electrolysis.

(3) The hydrogen occlusion owing to various environments occurred only near the surface layer, and the recovery of ductility was limited at the initiation period of the embrittlement and the longer exposure time made the more embrittlement.

(4) It was concluded that the hydrogen embrittlement plays an important role in the formation of the susceptible paths for the stress corrosion cracking of austenitic stainless steel.

(Received Dec. 19, 1968)

1. 緒 言

応力腐食割れの研究は近年国内国外を問わずますます盛んになっている。しかし最近までオーステナイト系ステンレス鋼は水素によつて脆化されないといわれてきたため^{1)~3)}、この種の鋼における応力腐食割れ機構の研究において陽極反応の役割のみが重視され、陰極部での水素の挙動は全く無視されてきた。そしてオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化、および水素の挙動を含めた応力腐食割れの形成機構についてはほとんど報告されていない。

最近になつて WHITEMAN⁴⁾、BRESSANELLI⁵⁾ や BONISZEWSKI⁶⁾ はニッケル基合金やオーステナイト系ステンレス鋼においても水素雰囲気中の熱処理や陰極通電処理を行なうことによつて水素脆化が起こることを報告している。たとえば WHITEMAN によると、薄板の 310 型ステンレス鋼は陰極通電することによつて、水素を添加した B.C.C. 金属において知られている脆化とよく似た現象があらわれること、B.C.C. 金属と異なっているのは脆化させるのに 1~2 桁多い水素濃度が必要であることを明らかにし、ある程度の深さまで多量の水素が侵入す

ることには強い抵抗があると述べている。

また、応力腐食割れの形成機構における水素の挙動については VAUGHAN⁷⁾⁸⁾ や 細田ら⁹⁾ によつて改めて認識され始めているが、陰極通電によつて起こる脆化現象がオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れの機構に結びつくかどうかは不明であつて、今後さらに検討を要する問題であるとしている。ところで 2, 3 の研究者⁴⁾¹⁰⁾ が指摘しているように、たとえ苛酷な陰極通電を行なつてもオーステナイト系ステンレス鋼における水素の侵入深さが 10~40 μ に限られるならば、通常の引張試験、衝撃試験、硬さ測定、押曲げ試験などは、この鋼の水素脆性の評価方法としてはなほだ不適當といわなければならない。このような見地から筆者らは薄板試片の 180° 繰返し屈曲試験を採用し、これによつてオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化が鋭敏に検出されることを見出した。さらに沸とう 42% MgCl₂ 溶液による応力腐食試験中の試片の脆化も上記水素脆化と酷似した経過を

* 昭和43年12月19日受付

** 東京工業大学金属工学科 工博

*** 東京工業大学金属工学科 理博

**** 東京工業大学大学院

Table 1. Chemical composition of steels used.

Steel	Thickness	Chemical composition							
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
Type 304	1.0 mm	0.07	0.74	1.65	0.036	0.010	8.93	18.49	0.027
	2.0 mm	0.08	0.81	1.63	0.035	0.010	9.15	18.39	—
Type 310	1.0 mm	0.137	0.68	1.72	0.030	0.006	21.12	24.71	—

たどることが確認された。そのほか引張試験、硬さ、水素量および腐食電位の測定結果などを総合して、オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化と応力腐食割れとの間に密接な関係のあることが推察されるにいたつたので、それらの結果について報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

実験には応力腐食割れに敏感な市販の 18Cr-8Ni 鋼をおもに使用し、やや鈍感な 25Cr-20Ni 鋼¹¹⁾を一部の試験において比較のために用いた。これらの鋼の化学組成を Table 1 に示す。試料は全長 120 mm、平行部の長さ 17 mm、幅 6 mm の引張試験片の形に仕上げたものを主として用いた。板厚は 1 mm と 2 mm の 2 種類であるが、特記した場合のほかは全実験を通じて 304 型すなわち 18-8 ステンレス鋼の 1 mm 試片をおもに用いた。溶体化処理は横型管状炉で真空中 1050°C、40 min 保持した後水冷した。残存する高温酸化膜の除去および試料表面の均一化のため、クロム酸飽和のリン酸溶液中で 60°C において 0.5 A/cm² の電流密度で 1 min 電解研磨を行なった後、電解中に浸入すると思われる水素の影響を除くため 100°C × 1hr 純水中で煮沸してからデシケータに保存し順次実験に供した¹²⁾¹³⁾。

2.2 実験方法

応力腐食試験には Photo. 1 に示すような逆流コンデンサーを付属したガラス磨り合わせフラスコを用いた。発熱体は容器の底部にあり、試片の上下両端はシリコンゴムによつてシールした。腐食液には沸とう 42% 塩化マグネシウム溶液を用い、143°C ± 1°C で実験を行なった¹⁴⁾¹⁵⁾。試片には簡単なレバー・システム（支点比 1 : 10）によつて静荷重を加え、レバー・アームの下にはマイクロ・スイッチを取り付けて試片の破断と同時に時間が記録されるようにした。負荷応力は特記する場合以外は耐力の 80% を基準とした。すなわち 304 鋼は 18.4 kg/mm²、310 鋼は 28.0 kg/mm² とした。

この応力腐食装置の特徴は薄板状試片を装置にとり付

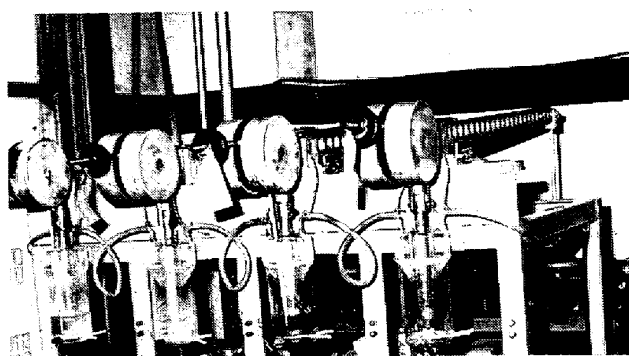


Photo. 1. Apparatus for stress corrosion cracking.

けたままの応力腐食状態の観察が可能であり、また前もつて試片をエッチングすることによつて応力腐食前と腐食後の金相学的比較ができることである。Photo. 2 に示すように本実験の板状試片では応力腐食割れを生じた試片面に多数のすべり線が観察される。通常の棒状試片の破断部を切出し、研磨、エッチングを行なつて断面組織を観察する場合にはこのようなすべり線はまったくみることができない。この多数のすべり線は酸化皮膜のため粗大すべりを形成している。このすべりの発生が応力腐食割れの発生ともつとも密接な関係があることは電子顕微鏡観察からも明らかである^{16)~18)}。

2.3 180°繰返し屈曲試験による脆化の評価

ZAPFFE¹⁹⁾や HOBSON²⁰⁾のように、通常の試験方法によつてオーステナイト系ステンレス鋼が水素脆化を起こさないとする報告は数多くあるが、いずれも水素が表面層にのみ吸蔵されるという可能性を無視しているために表面層の脆化を検出するような特別な考慮が払われていない。しかし水素吸収が苛酷な陰極通電の場合でも表面層の数10μに限られるとすれば、薄板の繰返し曲げのような方法によつて表面層の脆化度が検出できるはずである。そこでオーステナイト系ステンレス鋼の脆化の有無を検討するための主要な手段として Fig. 1 に示すような繰返し屈曲試験機²⁰⁾を用いた。試料は各種酸溶液または沸とう塩化マグネシウム溶液に浸漬し、あるいは

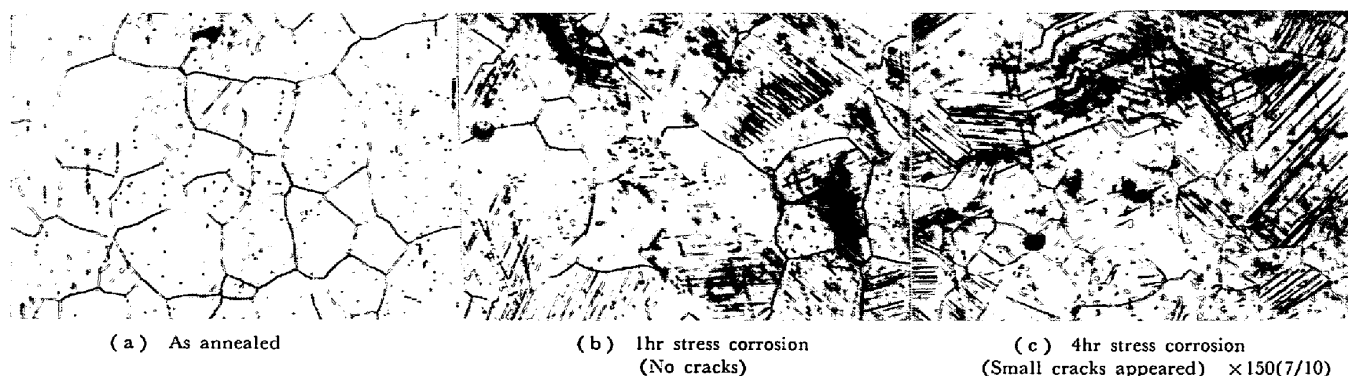


Photo. 2. Outside view of the stress corrosion specimens.

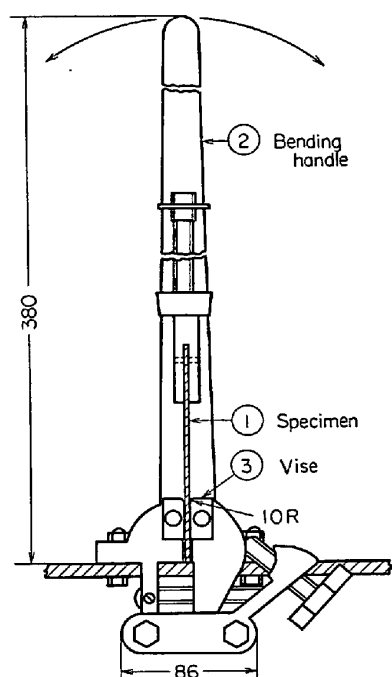


Fig. 1. Apparatus for 180° repetition bending test.

陰極通電を行なつて水素を吸収せしめ、これら各種処理による屈曲数の変化を求めた。これとは別に応力腐食試験の途中でとり出した試片の屈曲数も測定し、オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化と応力腐食割れとの関連性も検討した。なお屈曲試験機で試片を曲げるときの R は 10 mm で、屈曲数は 1 往復をもつて 1 回とした。この試験法は再現性が非常によく、誤差は 5 % 以内に納まるので、破断するまでの繰り返り屈曲数が試片の靱性変化を正確に反映しているということがいえる²⁰⁾。

本実験ではそのほか引張試験、硬さ測定、水素量測定腐食電位測定などもあわせて行なつた。

3. 結 果 と 考 察

3.1 屈曲試験による結果

3.1.1 18Cr-8Ni ステンレス鋼の水素脆化

HOUDREMONT²¹⁾, ZAPFFE¹⁾¹⁹⁾ や BLANCHARD³⁾ の従来の実験によれば、オーステナイト系ステンレス鋼ではほとんどあるいは全く水素の影響があらわれず、ただ部分的に B.C.C. マルテンサイトに変態したときのみ水素脆化が認められると報告している。また WHITEMAN⁴⁾ や BONISZEWSKI⁶⁾ らはステンレス鋼やニッケル基合金の薄板に水素を強制的に吸収せしめることによつて靱性が低下することを見い出している。ところが 180° 繰り返し屈曲試験機を使用すれば強制的陰極通電を行ななくても 18Cr-8Ni ステンレス鋼の水素脆化が鋭敏に検出される。Fig. 2~5 に各種酸溶液中での浸漬時間または通電時間の関数として試片の屈曲試験の結果を示す。酸溶液によつて脆化開始時間(潜伏期)や脆化の度合は異なるが Fig. 2 の 4 % 硫酸溶液による室温での酸洗においては、約 2 hr から脆化が始まり、3 hr 以後はもはやほとんど変化せず、脆化の程度は比較的少ない。酸洗中の攪拌はわずかに脆化を速めるが、200°C × 16hr の時効によつて攪拌なしの試料は靱性が回復するのに対し、攪拌した場合の 200°C 時効は酸洗 6 hr までは靱性を回復するけれども、それ以上酸洗したものは 200°C 時効で靱性を

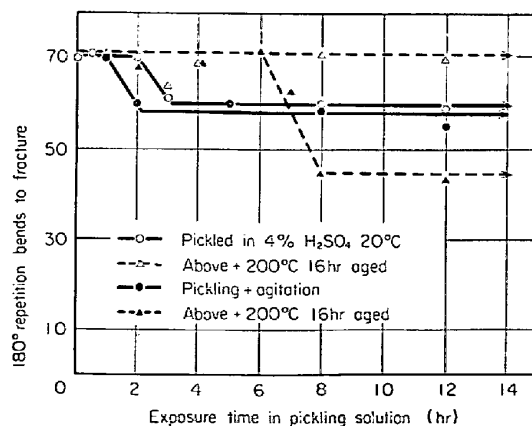


Fig. 2. Effect of pickling in 4 percent sulfuric acid or aging at 200°C after pickling on ductility of 18-8 stainless steel.

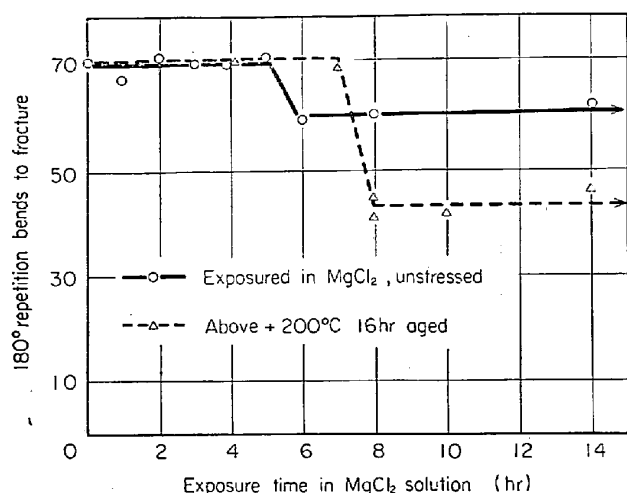


Fig. 3. Effect of exposing in boiling 42 percent magnesium chloride solution or aging at 200°C after exposing on ductility for unstressed specimens of 18-8 stainless steel.

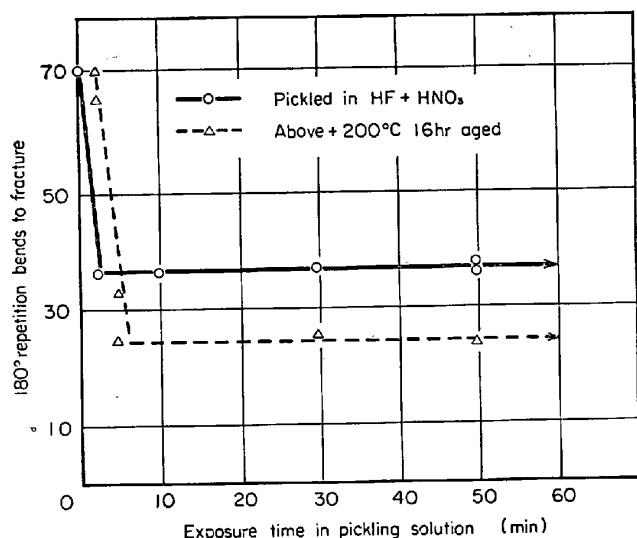


Fig. 4. Effect of pickling in HF 15cc + HNO₃ 250cc or aging at 200°C after pickling on ductility of 18-8 stainless steel.

回復しないばかりでなく、かえって脆化の度合をひどくしている。Fig. 3 は試料を沸とう 42% 塩化マグネシウム溶液に浸漬した場合で、脆化は浸漬 5 hr 後に始まり 200°C 時効では浸漬 7 hr ぐらいまでは靱性の回復をみるが、浸漬時間がそれ以上になると回復しなくなり、かえっていつそうの脆化をもたらすようになる。同じように Fig. 4 にふつ酸 15cc、硝酸 250cc の混酸中で常温において酸洗した場合の靱性変化を示した。ステンレス鋼の酸化皮膜除去や化学研磨に用いられるこの混酸溶液中では、試片は 1 ~ 2 min で脆化し、200°C 時効による靱性の回復が期待できるのも浸漬時間 4 min までが限度である。以上の各種水溶液中単純浸漬による脆化を陰極通

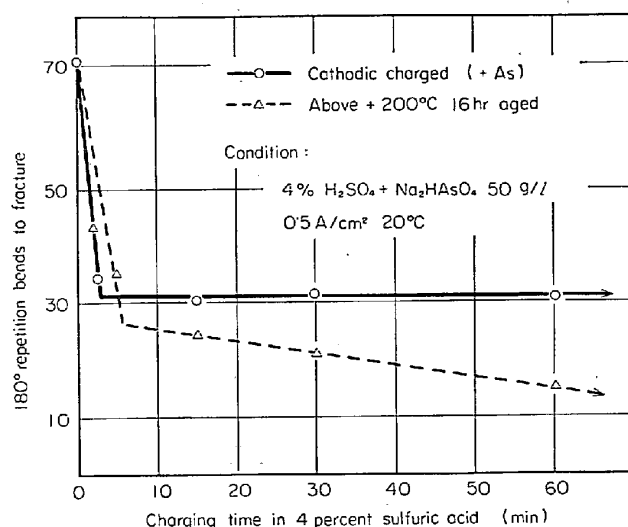


Fig. 5. Effect of cathodic charging or aging at 200°C after charging on ductility for unstressed specimens of 18-8 stainless steel.

電による水素脆化と比較するため、4%硫酸溶液中に触媒として As を Na₂HAsO₄ の形で 50 g/l 添加し、20°C, 0.5 A/cm² の条件で陰極通電を行なった結果を Fig. 5 に示した。脆化は通電開始後直ちに起こり、また時効によっても靱性は回復せず、時効後の靱性は通電時間が長くなるほど減少している。このように液の種類によって程度の違いこそあれ、浸漬の場合も陰極通電の場合も同じような傾向を示しており、ただ酸の強弱、温度、陰極通電の有無などによって潜伏期の長短や脆化の度合が異なるだけであるといえよう。

軟鋼などが常温の酸洗や電解によって多量の水素を吸収することは古くから BODENSTEIN²²⁾や EDWARD²³⁾ によって認められているし、水素によって脆化した鋼材が数日間の常温放置あるいは 100 ~ 200°C 数 hr の時効によって靱性を回復することもよく知られている^{24) ~ 27)}。これと同様にオーステナイト系ステンレス鋼、とくに 18Cr-8Ni 鋼も酸洗や電解に敏感なことが以上の結果から明らかであり、その脆化の原因は後述するようにおそらく水素吸収であろうと考えられる。ただ、以上の結果において時効による靱性の回復が脆化の初期に限られること、およびそれ以上長時間の処理を行なうとその後の時効によって脆化がかえって著しくなるという現象はオーステナイト系ステンレス鋼特有のものであると思われる。

3.1.2 応力腐食試験のための前処理による靱性変化

従来から応力腐食試片の前処理は各研究者によってまちまちである：たとえば光輝焼鈍したもの²⁸⁾、受入れのままの試片を 375°C × 2hr 歪除去したもの、溶体化処理後ふつ酸硝酸混酸中で酸洗したもの²⁹⁾、溶体化処理後電解研磨したもの³⁰⁾、溶体化後エメリー研磨したもの¹⁵⁾など、

試験条件は一定していない。前処理としての機械研磨、電解研磨あるいは化学研磨が応力腐食割れ寿命に影響をおよぼすことは、すでに DENHARD や筆者の一人によって明らかにされている²³⁾¹¹⁾³¹⁾。その原因については諸家の見解は一致しておらず、とくにこれが水素に起因するという見解は見当たらない。また前項で述べた水素脆化の可能性の観点から、応力腐食試験においては試験片にいかなる前処理を適用するかが試験結果に対して大きな影響を与えることは容易に想像されるところであり、それは単に応力腐食寿命の大小を左右するだけでなく、破断に至る以前の試験片の靱性の変化にも前処理の影響があらわれてよいと考えられる。そこで、2, 3 の方法で前処理を行なった試片について 42% MgCl_2 溶液による応力腐食試験の途中からとり出した場合の各試片の靱性変化を繰り返し曲げ試験によつて比較した。Fig. 6 は前処理としてふつ酸 15cc, 硝酸 250cc の混酸中で焼鈍時の酸化膜を除去した場合と、エメリー紙で 0/3 grid まで研磨して酸化膜を除去した試片についての結果である。また前処理として電解研磨を行なった場合の同様の実験結果は Fig. 10(a) に示した。これらを比較して明らかに、Fig. 6 での 2 種類の前処理では予期したように応力腐食破断寿命が異なるばかりでなく、応力腐食中の脆化の度合も異なり、また電解研磨試片に比べてこの両処理とも屈曲数のバラツキが非常に大きい。前処理方法によるこのような靱性および応力腐食割れ寿命の変化については、おそらく表面状態に起因する水素侵入の難易あるいは前処理の際における水素吸収の有無に関係があると考えたい。このことはいろいろの鋼について、応力腐食敏感性を比較検討するためには信頼できる標準的実験方法、とくに前処理方法の確立が必要であることを示唆している。

応力腐食割れにおける前処理の影響については、その潜伏期の長短にもあらわれよう。UHLIG と LINCOLN²⁹⁾ は 304 型ステンレス鋼の沸とう MgCl_2 溶液中での応力

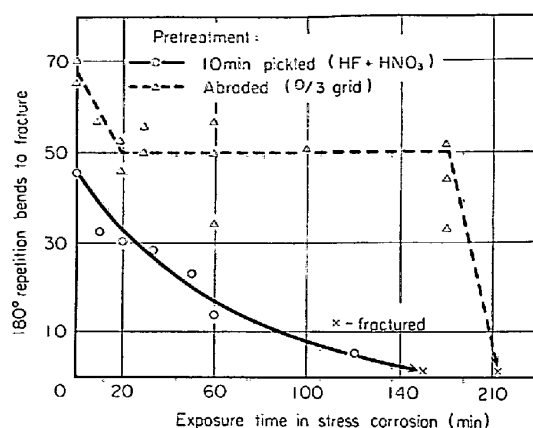
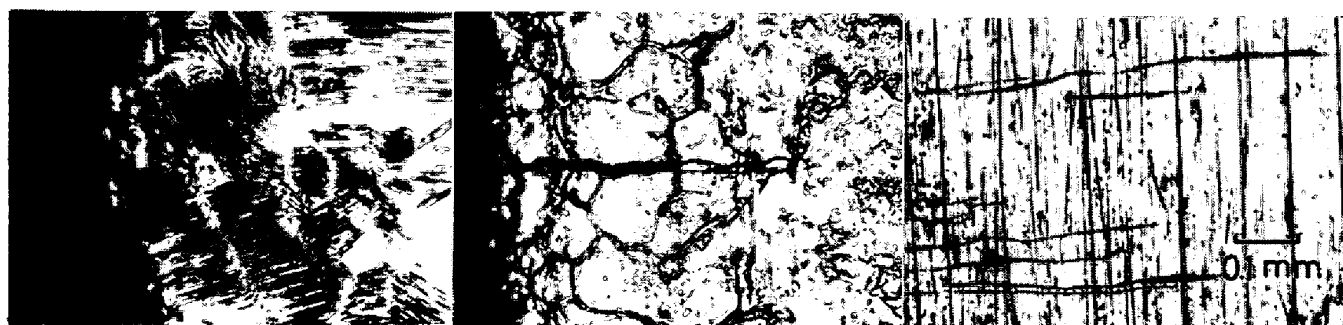


Fig. 6. Effect of stress corrosion in boiling 42 percent magnesium chloride solution after pickling or abrading on ductility of 18-8 stainless steel.

腐食試験で潜伏期がないことを報告し、HOWKES³²⁾ は 316 鋼の沸とう MgCl_2 溶液中での潜伏期は破断までの全時間の約 10% であると報告している。また伊東ら³³⁾ も 304 L や 316 鋼が同じ液中で数分間で割れが認められると述べている。それに対して HOAR と HINES³⁴⁾ は割れが発生し始めてから破断にいたるまでに要する時間よりもはるかに長い潜伏期が存在すると述べているし、BARNARTT と Van ROOYEN³⁰⁾ も割れの伝播寸前まで微細な割れは認められなかつたと報告している。前処理として電解研磨を行なった試片について筆者らが実験した結果では、304 型で応力 18.4 kg/mm^2 のもとで約 3.5 hr まで光学顕微鏡で認められるような割れは存在しなかつた。これら潜伏期に関する見解の相違を前処理の影響という観点から考察すると、ほぼつぎに述べるような傾向が認められる。すなわちふつ酸硝酸混酸による酸洗試片は潜伏期が非常に短いに対して、受入れのままやエメリー研磨のままである潜伏期が全破断時間の 10% 前後、電解研磨あるいは光輝焼鈍をした試片では潜伏期が全破断時間の 80% を占めるようになる。ちなみに光学顕微鏡によつてその潜伏期を観察してみると、Photo. 3 に示



(a) 2hr stress corrosion (electropolished)

(b) 1hr stress corrosion (10min pickled in $\text{HF} + \text{HNO}_3$)

(c) 2hr stress corrosion (0/3 grid abraded) $\times 100$ (7/10)

Photo. 3. Difference of incubation period in stress corrosion caused by various pretreatment.

すように、電解研磨試片(a)は 2 hr の応力腐食後にすべりが観察されるのみで割れは認められないが、酸洗試片(b)は 1 hr の応力腐食ですでに大きな割れが認められるし、エメリー研磨試片(c)も 2 hr の応力腐食後多数の微細な割れが認められる。電解研磨によつて潜伏期が長くなる理由として表面層の化学的活性部分の除去および耐食性皮膜の生成³⁹⁾も考えられるが、この潜伏期の長短は Fig. 4, 6, および 10 の屈曲数による靱性変化の測定からも推察できるように、応力腐食前あるいは腐食中の水素の役割のほうがむしろ重要であると考えられ、この点については後節でさらに検討する。

3.1.3 予熱による靱性変化

前もつて 150°C 前後の大気中あるいは沸とう 42% MgCl₂ 溶液中で予熱することによつて、オーステナイト系ステンレス鋼の MgCl₂ 溶液中における応力腐食破断寿命が短縮されることはいく多の文献から明らかであり^{36)~38)}、この温度は侵入型溶質原子の偏析には適当な温度とされている³⁹⁾⁴⁰⁾。

電解研磨した 304 鋼における予熱の影響を靱性変化の面から検討したのが Fig. 7~9 である。Fig. 7 は横軸に示した各温度に 16hr ずつ時効した場合における破断までの屈曲数の変化を示したもので、140°C 付近でわずかながら屈曲数の低下するのが認められる。沸とう 42% MgCl₂ 溶液中でのオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ試験において、143~154°C で感受性が最大になる原因が Cl イオン濃度の多少にあるのか⁴¹⁾、温度と pH の関係から導かれるのか⁴²⁾、局部腐食から全面腐食への移行直下の温度であるためか³³⁾、あるいは水素脆化が通常 100~200°C の比較的低温で発生することからこの温度範囲で水素の結晶内欠陥部またはその付近への偏析が助長されるためであるか⁴³⁾、さらには窒素が欠陥

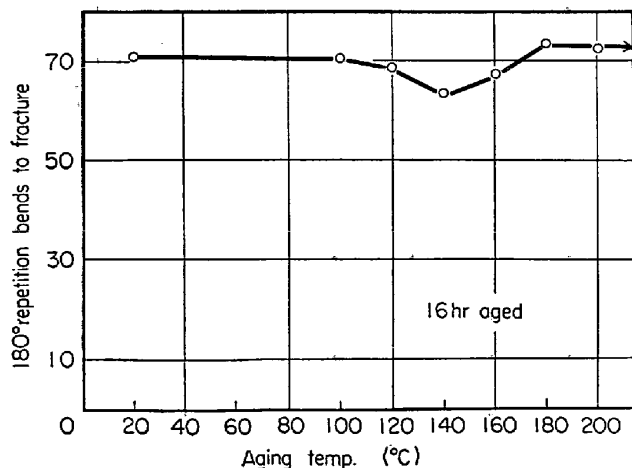


Fig. 7. Effect of aging for 16hr at various temperatures on ductility of 18-8 stainless steel.

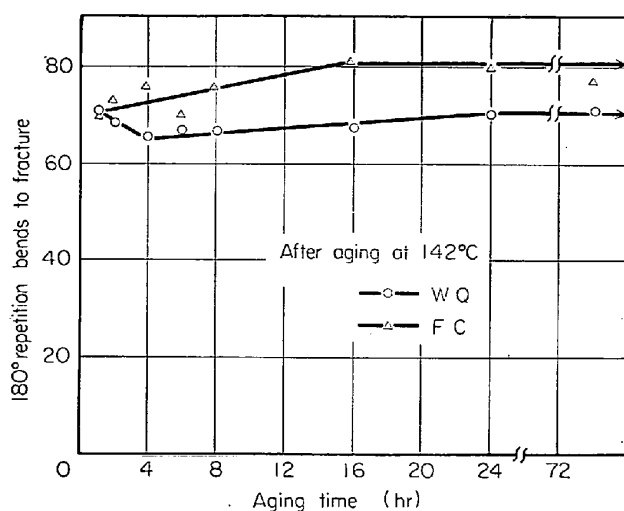


Fig. 8. Effect of aging at 142°C followed by water quenching or furnace cooling on ductility of 18-8 stainless steel.

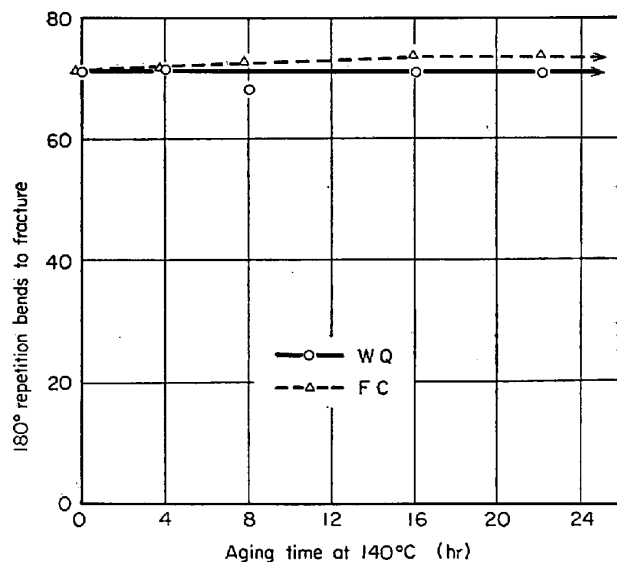


Fig. 9. Effect of aging at 140°C followed by water quenching or furnace cooling on ductility of 18-8 stainless steel aged at 180°C for 24hr.

部に偏析して機械的強度を低下させるのか³⁹⁾⁴⁰⁾、種々の考え方が提起されており、いずれが妥当であるか決め難い。しかし Fig. 8 に示すように電解研磨した試片を 142°C で時効して水冷した場合靱性の最低点が 4 hr 前後にあらわれ、その後さらに時効時間を延長すると次第に回復の一途をたどる。一方水冷を行なわないで炉冷した場合、4 hr 付近の靱性の低下はあらわれず、時効時間とともにわずかながら靱性は向上する。また Fig. 9 に示したように水素の駆除を目的として 180°C で 24hr 時効した試片はその後の 140°C での時効によつても靱性の低下は認められなくなる。これらの結果は予熱による応力腐食割れ寿命短縮の原因が固溶水素の析出にあること

を示す重要な手がかりになるものと考えられる。一方応力腐食試験のさいにしばしば経験されるように、予定の時間内で割れなかつた試片が長時間の応力腐食でも割れなくなる現象や、水素脆化に弱い材料がある一定の危険期間を過ぎると割れに対して著しい抵抗性を示すようになる事実⁴⁴⁾は、Fig. 8 の結果とよく符合する。

SWANN ら³⁹⁾⁴⁰⁾⁴⁵⁾はNを含むステンレス鋼の154°Cでの熱処理によつてNがすべり面へ偏析することから、オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに対してNが大きな役割をはたしていると報告しているし、下平¹⁶⁾も同様の考えを示唆している。18Cr-8Ni ステンレス鋼の応力腐食割れは低N合金では感受性が非常に小さいこと⁸⁾⁴⁶⁾から、溶質原子の一種としてHと同様の侵入型元素であるNの影響も無視できないが、Fig. 8 に示されているように本実験に用いた0.027%程度の低Nの304ステンレス鋼において142°C、4 hr程度の時効で靱性が急変するとは考えにくい⁴⁵⁾⁵⁾。一方Nによつて水素過電圧が低下するという考え方もあるし、またNiを含まないオーステナイト系ステンレス鋼ではNによつて割れが促進される傾向が認められないことも明らかである。さらにVAUGHANの報告によれば高Nの18Cr-8Niでは陰極通電を行なうと水素固溶量が増加するが、低N(0.01%以下)では通電するとただちに水素化物を形成する⁸⁾。これらの挙動が応力腐食割れの現象をいつそう複雑化しているが、Nによる感受性変化は、むしろNとNi、あるいはN、Ni、Hの相互作用として検討するのが妥当ではないかと思われる。

3.1.4 屈曲数の変化からみた水素脆化と応力腐食割れとの関連性

Fig. 2~6 に示した18Cr-8Ni オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化と対応して、沸とう42%MgCl₂溶液、143°C、応力18.4 kg/mm²での応力腐食試験の途中でとり出した試験片の屈曲試験の結果を浸漬時間の関数としてFig. 10(a)に示した。この図における試片の靱性の変化は、すでに述べたようにFig. 2~5と類似した傾向を示し、応力腐食も水素脆化も同様の過程をたどることが推測される。しかしこの図に併記されているように、200°C時効による靱性の回復は応力腐食試験開始後の1 hr前後に限られ、それ以上の腐食時間では時効処理によつて靱性は回復しないばかりか、かえつていつそうの脆化をもたらしている。

この応力腐食中の試片の脆化傾向は腐食電位の変化とも対応する。すなわちBARNARTTやROOYEN³⁰⁾⁴⁷⁾によつて報告されている腐食電位の変化をFig. 10(b)に再掲した。測定値が一方は屈曲数、他方は腐食電位という

違いこそあるが、両者の間にはかなりよい対応性が認められる。HOARに始まるこの応力腐食中の電位の測定は²⁸⁾³⁴⁾、応力腐食を割れ破断寿命のみで議論せず、その途

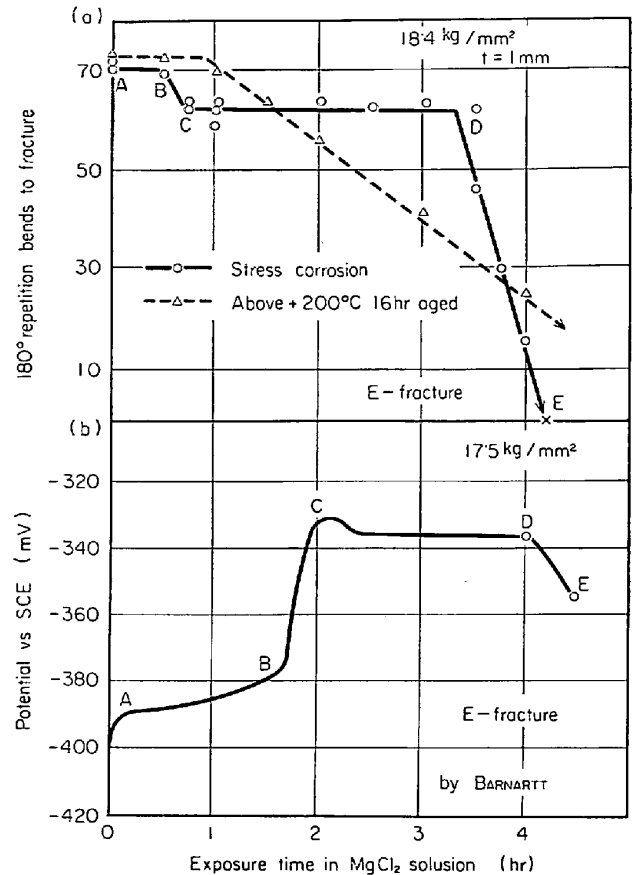


Fig. 10. Correspondence between ductility and corrosion potential of 18-8 stainless steel during stress corrosion in boiling 42 percent magnesium chloride solution.

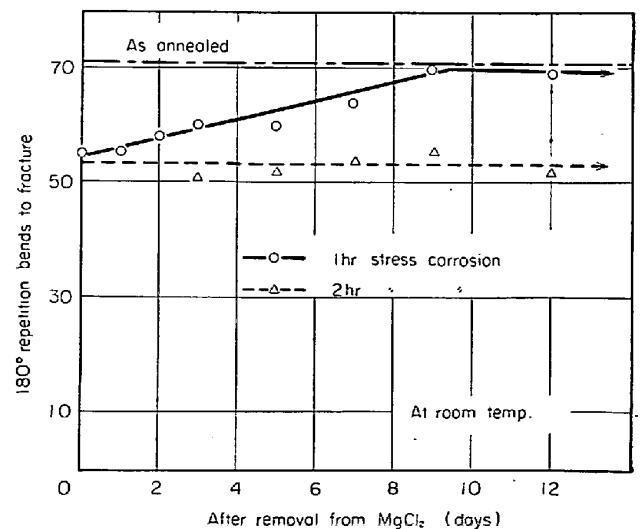


Fig. 11. Recovery of ductility after removal from boiling 42 percent magnesium chloride solution.

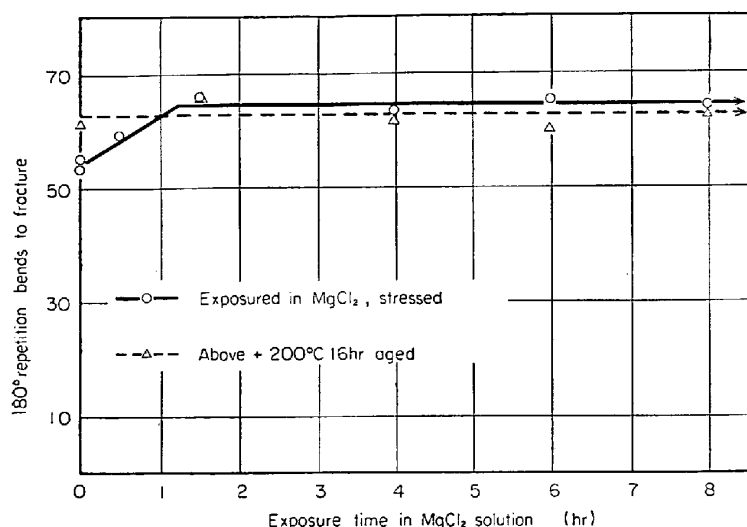


Fig. 12. Effect of exposing in boiling 42 percent magnesium chloride solution or aging at 200°C after exposing on ductility of 25Cr-20Ni stainless steel.

中の経過に注目した点では画期的と考えられる。Fig. 10 (b)の BARNARTT の測定は応力が 17.5 kg/mm² で、同図(a)の本実験結果と 0.9 kg/mm² の差があり、曲線はやや長時間側にずれているが、この屈曲数と腐食電位によって代表される応力腐食中の変化は ZAPFFE と HASLEM¹⁹⁾によって提案された AISI 420, 431, 440 型ステンレス鋼の水素脆化現象と対応づけて考察することができる。すなわち Fig. 10(a)と(b)の stage A B間は潜伏期間、stage C D間には脆化期間、さらに stage D Eは亀裂伝播期間に相当する。

先の Fig. 10(a)において 1 hr 以上応力腐食した試片は 200°C 時効でも靱性を回復しなくなることを示したが、200°C 時効の代わりに常温放置を行なっても同様の傾向が認められる。すなわち Fig. 11 に示すように 1 hr 応力腐食した試片は靱性の回復が望めるが、2 hr 以上では回復しなくなる。この点については岩宮⁴⁸⁾や藤田⁴⁹⁾も X線によってオーステナイト系ステンレス鋼の水素吸蔵を検討した結果、格子の膨れは不可逆であると述べている。ところが Fig. 12 に示すように応力腐食割れ感受性の低い 25Cr-20Ni の応力腐食中の靱性変化は Fig. 10 の挙動と全く異なっている。この場合溶体化は 1100°C × 40 min、負荷応力は耐力の 80% (28.0 kg/mm²) であるが、沸とう 42% MgCl₂ 溶液中での脆化現象は 8 hr までまったく認められなかった。その理由については VANGHAN⁵⁾が述べているように、ステンレス鋼の Ni 含有量を増すと水素固溶度が減少し、さらに 18%Ni 以上になると“hydrogen martensite”のかわりに NiH_x タイプの水素化物が形成され、常温でも水素を放出することによってもとの状態に戻るとする知見と結びつけて考え

たいところである。しかし Ni 含有量の増加に伴って応力腐食割れ感受性が低下する実験事実については、積層欠陥エネルギーの観点からの説明が SWANN⁵⁰⁾によって提示され、BARNARTT⁵¹⁾や DOUGLASS⁴⁵⁾もこれを支持している（ただし Ni と N はともに積層欠陥エネルギーを増すにもかかわらず、応力腐食割れに対する効果は逆である）。

水素脆化の機構についても ZAPFFE⁵²⁾に始まり、PETCH⁵³⁾、KAZINCZY⁵⁴⁾を経て TROIANO⁵⁵⁾に至る理論の累積があるが、わきめて難解な研究課題であり、とくにオーステナイト系ステンレス鋼に関しては未開拓の分野に属している。

18Cr-8Ni 鋼の応力腐食の場合、時効による回復が初期のみに限られ、その後直線的に脆化するという予期しなかつた現象を考え併せると、

あるいは強制的陰極通電の場合と同じように、原子状水素の鋼表面層内への拡散、および安定水素化物の析出に関係しているものと考えられるが^{7,8)}、この重要な現象についてはさらに検討中である。

3.2 その他の試験による結果

3.1 において屈曲試験結果から 18Cr-8Ni ステンレス鋼の水素脆化と応力腐食割れとの関係について論じてきたが、さらにその他の試験方法による定性的あるいは定量的結果もあわせて考察する。

3.2.1 引張試験結果

一般に水素脆性は衝撃試験のような歪速度の速い試験には現われにくいし、また軟鋼のように強度の低い材料では水素の拡散が早いので歪速度が遅すぎても現われにくいといわれている⁵⁶⁾。BASTIEN⁵⁷⁾によれば試験する歪速度が水素の拡散速度に比べて速いか遅いかによって検出される水素脆化の程度が決定され、SAE 4340 鋼では歪速度 $\dot{\epsilon} \approx 8 \cdot 10 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 近傍でもつとも顕著な水素脆化があらわれることを報告している。しかしながら常温近傍でのオーステナイト中における水素拡散速度については、30%Ni-Fe 合金で $0.52 \sim 15.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ²⁴⁾、また純ニッケルでは $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の程度⁶⁾であるとの報告はあるが、ステンレス鋼についてはほとんど知られていないのが実情である。このことは前述のようにオーステナイト系ステンレス鋼において、ある程度の深さまで多量の水素が侵入することに強い抵抗があるためと思われるが、この抵抗性の理由については現在まだ明らかにされていない。

最近になつてオーステナイト系ステンレス鋼についても試験温度および歪速度依存性が注目されており、

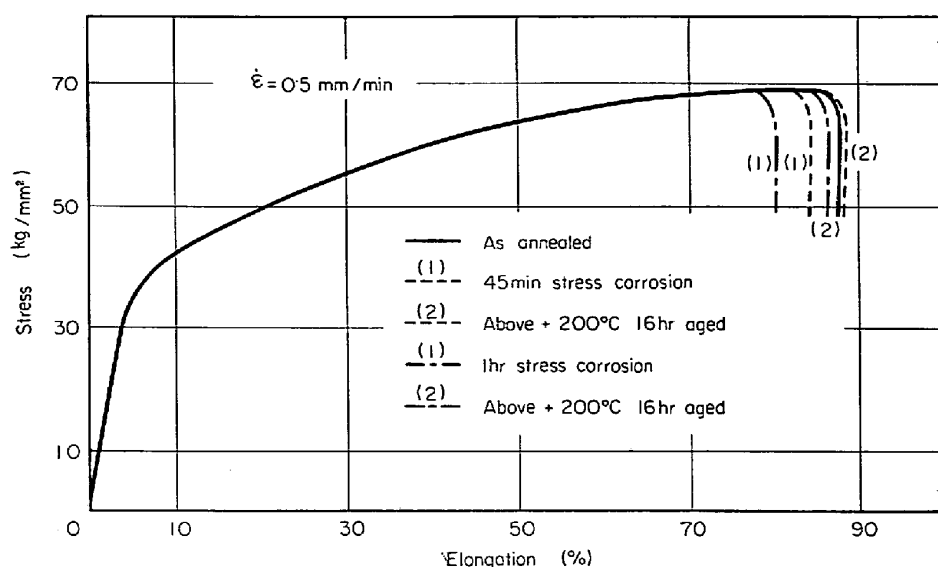


Fig. 13. Comparison of stress vs strain curves of 18-8 stainless steel after stress corrosion and aging.

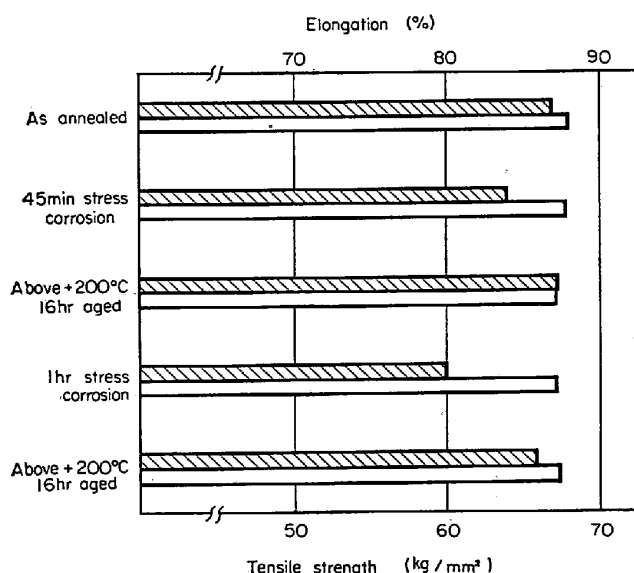


Fig. 14. Change in elongation and tensile strength of 18-8 stainless steel after stress corrosion and aging.

WHITEMAN⁴⁾は陰極通電した 310 型ステンレス鋼において常温で脆化の検出できる歪速度は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 付近にあることを示している。また下平⁵⁾は応力腐食中の歪速度による割れ機構の変化について 10^{-3} sec^{-1} では機械的割れに属し、 10^{-3} sec^{-1} 以下では応力腐食割れ機構に従った割れになると述べている。以上の報告を参照して歪速度を 10^{-4} sec^{-1} に設定し、インストロン引張試験機を使用して応力腐食による脆化の検出を試みた。試験条件はロードセル 1 t, レンジ 2.5, 引張速度 0.5 mm/min, 伸長フルスケール 20 mm である。記録された応力歪線図を Fig. 13 に、またその試験結果から引張強さと破断

伸びを求めて Fig. 14 に示した。これらの図からわかるように、引張強さはいずれの処理によってもほとんど変化しないが、伸びの点では焼鈍試験片にくらべて 45 min または 1 hr の応力腐食を行なった試片では明らかに減少し、これらを 200°C にて時効した場合には伸びの回復が認められる。すなわち、薄板を使用し、適当な歪速度を選定すれば、屈曲試験と同様に引張試験でも応力腐食による靱性変化を検出することができる。B.C. C.系の鋼材の引張性質のうち水素脆化がもつとも顕著にあらわ

れるのは伸びと絞りであり⁵⁾、引張強さはほとんど水素に影響されないとされている⁵⁷⁾⁶⁰⁾が、本実験の応力腐食後の引張試験結果にこれと類似した傾向が認められたことは、応力腐食に水素が関係していることを示す間接的な証拠の 1 つとみてよいであろう。

3.2.2 硬さ測定結果

筆者らは応力腐食の過程において試片の表面層に水素が吸蔵され、この水素がいわゆる水素脆化をもたらして割れの伝播に重要な寄与をなすのではないかとする一貫した考え方をもつものであるが、表面層の限られた深さの範囲にのみ水素が侵入するとすれば、その水素の固溶にもとづく硬化は、大きな荷重を用いる硬度測定では検出できないとしても、微小荷重で測定すれば硬さの増加を検出することができるものと推測され、さらに荷重を種々に変化させて硬さを測定することにより、逆に水素の吸蔵されているおよその深さを推定することも可能であろうと考えられる。そこで陰極通電によつて水素チャージを行なった試片と応力腐食試験の途中からとり出した試片の表面硬度をマイクロピッカース硬度計を用いて測定した。Fig. 15 から明らかなように焼鈍試片は荷重の大小と関係なく常に Hv 約 150 を与えているのに対し、 0.05 A/cm^2 で水素チャージした試片では荷重 200 g による硬さは焼鈍材とほとんど同じであるが、荷重 20 g では Hv 約 40 ほど大きい値を示し、また 0.5 A/cm^2 で多量の水素をチャージした試片の硬さはさらに大きな荷重依存性を示している。一方、応力腐食試験片も荷重 200 g では焼鈍材とほぼ同じ硬さを示すのに対し、荷重を少なくするにつれて多少のバラつきはあるが硬さが増加する傾向は明らかに認められ、かつ応力腐食時間の長

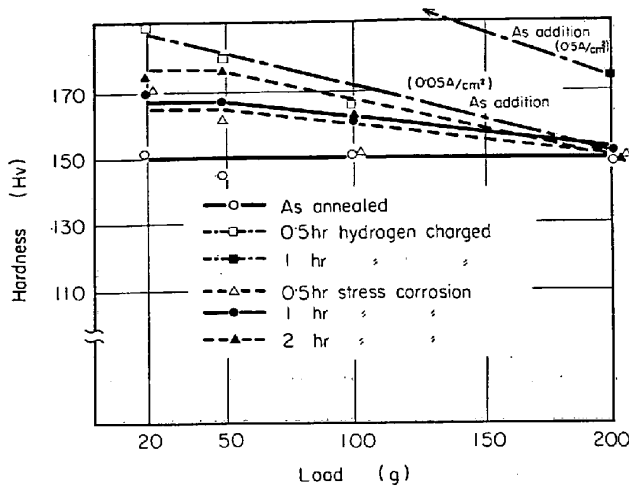


Fig. 15. Influence of various load on microvickers hardness of 18-8 stainless steel after stress corrosion and cathodic charging.

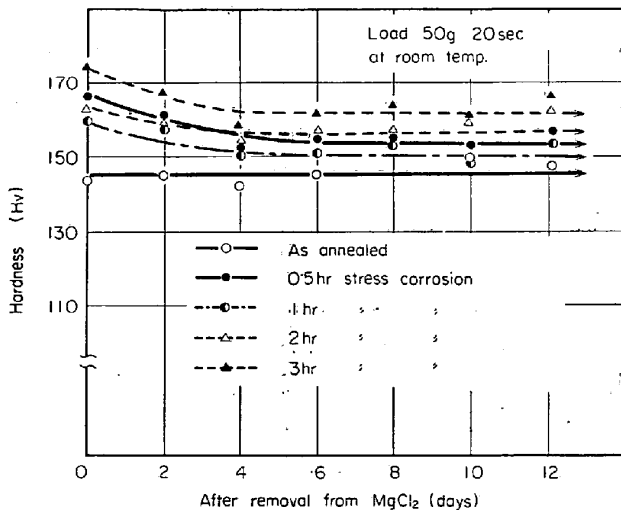


Fig. 16. Recovery of ductility estimated by microvickers hardness of 18-8 stainless steel after 0-3hr stress corrosion.

くなるほどその傾向は著しくなることがわかる。この硬さの増加は、引張強さと硬さは直線的相関性があるとする通説から、一見 Fig. 13~14 に示されている結果と相反するようであるが、これは水素富化層が表面付近のみに存在していて試片全体の引張強さには影響を及ぼさないことを示している。ちなみにダイヤモンド角錐の圧痕の大きさおよび深さから推定して、2 hr の応力腐食による水素の浸入深さは約 10μ 程度と考えられ、この値は水素チャージによる浸入深さが数 10μ に達するとする報告⁴⁾⁹⁾¹⁰⁾と比較して妥当な値であると思われる。

Fig. 16 は応力腐食の途中からとり出して常温放置した試片の表面硬さを荷重 50 g の微小硬度計で測定したものである。多少のバラつきはあるが、Fig. 11 の常温放置の屈曲数による靱性変化と同様の傾向を示し、応力

腐食の潜伏期をすぎた 1 hr 以上の試験片の常温放置による軟化は少なく、12日以上放置しても硬さは応力腐食時間の長かつたものほど増加していることがわかる。

3.2.3 水素量測定結果

これまでに、屈曲試験による靱性変化を始めとする種々の実験結果にもとづいて、18-8ステンレス鋼の応力腐食の過程と水素脆化の過程の類似性を明らかにしてきたが、さらに直接的に水素脆化と応力腐食との関連性を立証するため、応力腐食試験片について加熱水銀置換法による水素量測定を行なった。DARKEN²⁶⁾ および中田²⁷⁾ の用いた水銀置換装置に多少の改良を加え、0.005cc まで正確に測定できるようにした。DARKEN²⁶⁾ によると 170°C 、4~5hr で 800°C 真空中の水素抽出量のほぼ90%が抽出できるとされているので、試片を置換装置中で 200°C に 12hr 保持した後室温に冷却し、水銀の排除された容積によつて水素量を計測し、 0°C 、760 mmHg の標準状態に換算した。この方法によつて厚さ 1 mm および 2 mm の試片の応力腐食時間の増加にともなう水素量の増加を測定した結果は Fig. 17 に示すとおりである。Fig. 10 および 16 と Fig. 17 の比較から浸漬時間による脆化や硬さの変化が水素量の変化と関連することがうかがえる。

一般に水素量は Fig. 17(a) のように試片 100 g から抽出された水素の容積(cc)であらわすことが多い。しかしこの表示方法では試片全体に一樣に水素が吸収されて

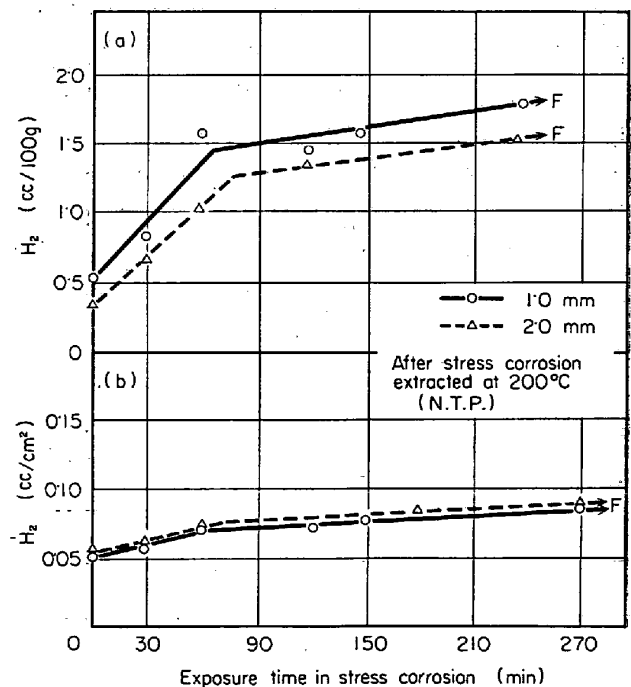


Fig. 17. Different hydrogen contents per unit area and unit volume of 18-8 stainless steel subjected to stress corrosion.

いる場合は抽出水素量が試片の板厚によらずほぼ同じ値となるはずであるが、図から明らかなように板厚1.0 mmと2.0 mmの試片から抽出された水素量は異なっており、1.0 mmのほうが単位体積当たりより多くの水素を含んでいるようにみえる。しかしこの抽出水素量を試片の単位表面積当たりの量 (cc/cm^2) として整理すると、同図(b)のように2種類の板厚による結果はほぼ一致する。このことは上述の侵入水素の大部分が試片の表面付近にのみ吸蔵されていることを示すものと考えてよいであろう。このように応力腐食による水素の富化は試片全体に対してはわずかに数 ppm の程度になるが、表面層のみに注目すると水素の濃縮量は決して無視できないことになる。

3.2.4 腐食電位の経時変化

応力腐食割れ機構解明の手段として種々の組成および条件下で沸とう MgCl_2 溶液中での腐食電位の経時変化の測定がしばしば用いられていることは前に述べたとおりである。たとえば BARNARTT³⁰⁾は沸とう 42% MgCl_2 溶液中に HCl を 0.1% 添加することによつて電位は早期に貴のほうに移り破断時間も短縮されることを見い出している。また HOAR²⁸⁾によると表面条件の違いによつて電位-時間曲線が変化し、硝酸ふつ酸混酸中で 50°C, 5 min 処理後 6 日間放置したものも上記の 0.1% HCl 添加と同じ傾向を示すことを報告している。

このような電位の変化も水素によるものであらうという考え方のもとで、前項までの実験結果にもとづいて前処理を変えた試片の 42% 沸とう MgCl_2 溶液中、143°C、無負荷状態でのカロメル基準による腐食電位の経時変化を測定した。測定装置は BARNARTT³⁰⁾のものと近似しているが(ただし縦型)、オーム降下とブリッジの温度勾配による熱起電力の変化は無視した。Table 2 にそれらの測定結果を示したが、まず各処理後の試片を MgCl_2 溶液中に 30 min 浸漬して初期電位の立ち上がりを観察

した。30 min 後各試片を大気中に取り出して 4 hr 常温放置し、再び MgCl_2 溶液中に浸漬して電位測定を継続した。この常温放置時間 4 hr はもし試片中に水素が侵入した場合、その水素が水素化物を生成するに必要な時間として選んだものである³¹⁾。4 hr 後の再浸漬によつて電位はおおの一定値を保つようになる。この方法が適切であるかどうかについては問題なしとしないが、たとえば 10 min 酸洗したものは伊東³²⁾の焼鈍酸洗試片の同じ条件下での電位-時間曲線と完全に一致している。

Table 2 の各前処理試片を比較するとわかるように、初期電位の立ち上がりは前処理による脆化の度合 (Fig. は 4, 5, 7, 8 参照) と非常によい対応を示し、脆化が著しい試片ほど電位の変化が大きい。たとえば標準試片 30 min で -14 mV の変化しか示さないが、水素チャージ試片は -150 mV も変化する。同じように 4 hr 常温放置後 MgCl_2 溶液中に再浸漬した際の腐食電位も脆化の著しいものほど貴の方に移り、溶体化後電解研磨したままの試片の電位は -330 mV であるが、毒物 (Na_2HAsO_4 , 50 g/l) 添加の 4% 硫酸溶液中で水素チャージを行なったものは -300 mV とより貴の方に移行している。すなわち前処理による水素浸入量の多いものほど最終的に電位が貴になることが明らかである。

3.2.5 水素脆化と応力腐食割れの関連性

Table 2 との比較のため、同じような前処理を施した試片の屈曲数の変化と、それぞれの前処理を施した試片の沸とう 42% MgCl_2 溶液中での破断寿命の変化を Fig. 18 に示した。また異なつた前処理による試片の全水素量を Fig. 19 に示した。Fig. 18 の前処理による屈曲数および応力腐食割れ感受性、Fig. 19 の水素量、そして Table 2 の腐食電位は、水素脆化の観点から考察すると一致した傾向を示していることが認められる。またこの傾向を横軸に全水素量、縦軸に屈曲数あるいは応力腐食割れ感受性をとつて再整理すると、Fig. 20 に示すように水素量

Table 2. Corrosion potential of unstressed specimens of 18-8 stainless steel in boiling 42 percent magnesium chloride solution with various pretreatments.

Pretreatment \ Exposure time	1 min in MgCl_2 mV	30 min in MgCl_2 mV	4 hr aged at R.T. after 30 min in MgCl_2 mV
Normal treatment*	-330	-316	-330
Above +143°C 4hr, WQ	-315	-280	-310
10 min pickled ($\text{HF} + \text{HNO}_3$)	-360	-300	-310
0.1% HCl added to MgCl_2	-310	-300	-300
Hydrogen charged (+As)	-500	-350	-300

* Annealing + Electropolishing

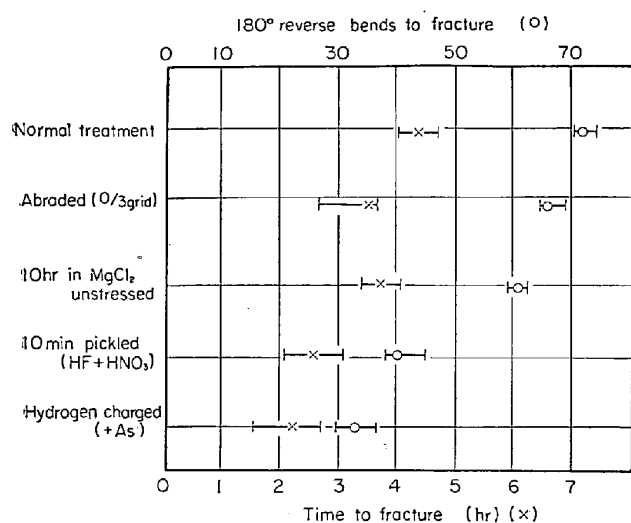


Fig. 18. Change in ductility and fracture time in stress corrosion test of 18-8 stainless steel with various pretreatments.

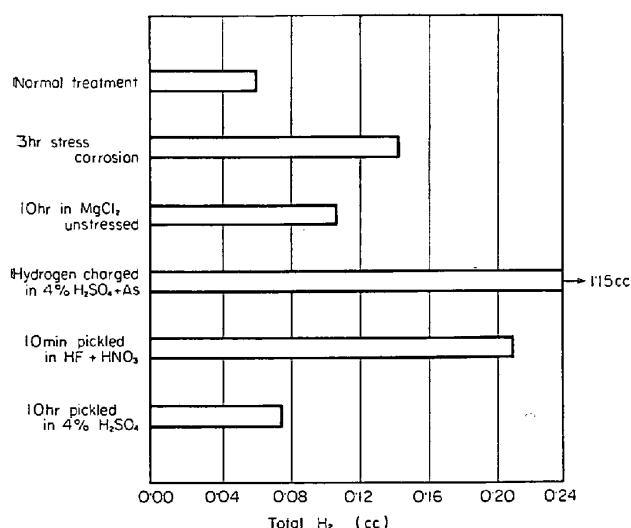


Fig. 19. Total hydrogen contents in specimens of 18-8 stainless steel with various pretreatments.

の多い試片ほど脆化が激しく、MgCl₂ 溶液中での破断寿命が短縮される。以上の事実から応力腐食割れと水素脆化が不可分のものであることが歴然としている。

なお応力腐食割れにおける溶存酸素の影響および陰分極の効果と本研究の水素脆化との関連性については紙幅の関係上次報にて考察する予定である。

4. 結 言

18Cr-8Ni オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化と応力腐食割れの関係について調べ、つぎのような結果がえられた。

(1) 180°繰返し屈曲試験によつてオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化が鋭敏に検出されることを見

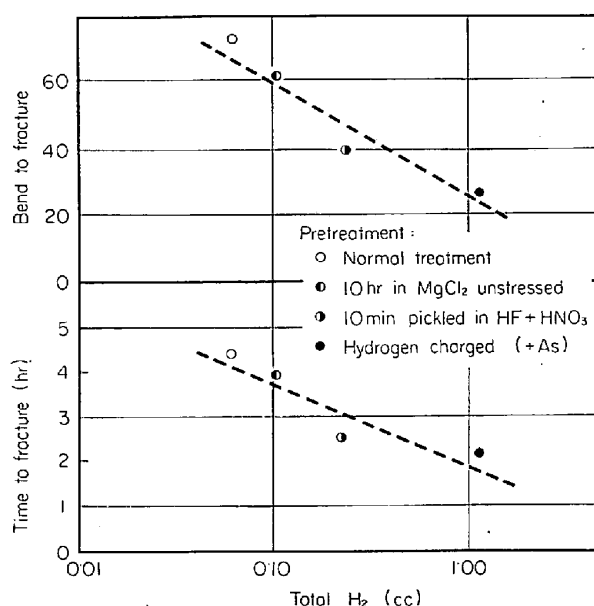


Fig. 20. Correspondence between log total hydrogen contents and ductility or fracture time in stress corrosion test of 18-8 stainless steel with various pretreatments.

出し、この方法を採用すると強制的な水素チャージによる脆化はもちろんのこと、それ以外のいろいろの環境下での 18Cr-8Ni ステンレス鋼の脆化も容易に判定できる。

(2) この試験方法で検出された 18-8 ステンレス鋼の水素脆化の特徴は水素が表面層のみに吸蔵されることである。また時効による靱性の回復は脆化の初期のみに限られ、それ以上長時間処理を行なうとその後の時効によつて脆化がかえつて著しくなる。

(3) 応力腐食試験中の試片の脆化も酸洗や電解による水素脆化と酷似した経過をたどることが確認された。そして応力腐食割れの現象は潜伏期、脆化期および亀裂伝播期に大別されることが推測される。

(4) 上述の 180° 繰返し屈曲試験のほか、引張試験、硬さ、水素量および腐食電位の測定結果を総合して、オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに水素が重要な役割をはたしていることが推察された。

おわりに実験試料をご提供いただいた日本冶金工業株式会社、ならびに種々のご助言を賜りました木島茂博士に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) C. A. ZAPFFE and M. E. HASLEM: Trans. Amer. Soc. Metals, 39 (1947), p. 213
- 2) J. D. HOBSON and J. HEWITT: J. Iron Steel Inst., 173 (1953), p. 131
- 3) P. A. BLANCHARD and A. R. TROIANO: Rev. Metall., 57 (1960), p. 409

- 4) M. B. WHITEMAN and A. R. TROIANO: Corrosion, 21 (1965), p. 53
- 5) J. P. BRESSANELLI and A. M. MOSKOWITZ: Trans. Amer. Soc. Metals, 58 (1965), p. 499
- 6) T. BONISZEWSKI and G. C. SMITH: Acta Met., 11 (1963), p. 165
- 7) D. A. VAUGHAN et al.: Corrosion, 19 (1963), p. 315
- 8) D. A. VAUGHAN and D. I. PHALEM: Met. Eng. Quart., 5 (1965), p. 39
- 9) 岡田, 細田, 阿部: 第14回腐食防食討論会講演要旨, (1967), p. 66
- 10) F. EISENKOLB and G. EHRLICH: Arch. Eisenhüttenw., 25 (1954), p. 187
- 11) E. E. DENHARD, Jr.: Corrosion, 16 (1960), p. 363
- 12) 呂戊辰: 防蝕メッキと化学メッキ, (1961), p. 23 [日刊工業]
- 13) T. G. OWE BERG: Corrosion, 14 (1958), p. 562 t
- 14) 木島茂: 日本金属学会第51回大会講演概要, (1962), p. 30
- 15) 学振第97委員会ステンレス鋼分科会: 防蝕技術, 15 (1966), p. 347
- 16) M. TAKANO and S. SHIMODAIRA: Trans. JIM., 7 (1966), p. 186
- 17) A. RONNQUIST: Corrosion Anticorrosion, 14 (1966), p. 3
- 18) T. J. SMITH and R. W. STAEHLE: Corrosion, 23 (1967), p. 117
- 19) C. A. ZAPFFE and M. E. HASLEM: Trans. AIME., 167 (1946), p. 281
- 20) 田中, 長崎, 許: 第12回材料研究連合講演会, (1968), p. 235
- 21) E. HOUDREMONT and H. SCHRADER: Arch. Eisenhüttenw., 15 (1941/42), p. 87
- 22) M. BODENSTEIN: Z. Electrochem., 28 (1922), p. 517
- 23) C. A. EDWARD: J. Iron Steel Inst., 110 (1924), p. 9
- 24) A. E. SCHUETZ and W. D. ROBERTSON: Corrosion, 13 (1957), p. 437t
- 25) 石塚, 大西: 日本金属学会第54回大会講演概要, (1964), p. 62
- 26) L. S. DARKEN and R. P. SMITH: Corrosion, 5 (1949), p. 1
- 27) 中田, 樽野: 防蝕技術, 14 (1965), p. 1
- 28) T. P. HOAR and J. G. HINES: J. Iron Steel Inst., 182 (1956), p. 124
- 29) H. H. UHLIG and J. LINCOLN, Jr.: J. Electrochem. Soc., 105 (1958), p. 325
- 30) S. BARNARTT and D. Van ROOYEN: ibid., 108 (1961), p. 222
- 31) 許: 芝浦工大修士論文, (1965)
- 32) H. P. HOWKES, F. H. BECK and M. G. FONTANA: Corrosion, 19 (1963), p. 247 t
- 33) 伊東, 吉野, 関口: 日本金属学会第63回大会講演概要, (1968), p. 119
- 34) J. C. HINES and T. P. HOAR: J. Appl. Chem., 8 (1958), p. 764
- 35) 中山, 工藤, 富士川: 日本金属学会第54回大会講演概要, (1964), p. 60
- 36) 沢田, 下平: 防蝕技術, 9 (1960), p. 301
- 37) 下平三郎: 第36回金属材料講習会, (1965)
- 38) H. H. UHLIG and J. P. SAVA: 2nd International Congress on Metallic Corrosion, (1963)
- 39) P. R. SWANN and H. W. PICKERING: Corrosion, 19 (1963), p. 369 t
- 40) H. H. UHLIG and J. P. SAVA: Corrosion Sci., 5 (1965), p. 291
- 41) R. W. STAEHLE: 69th Annual Meeting of ASTM., (1966)
- 42) K. C. THOMAS: Corrosion, 20 (1964), p. 89 t
- 43) 岩瀬: 日本金属学会誌, 4 (1940), p. 540
- 44) E. STOLE: Beton und Stahlbetonbau, 5 (1968), p. 116
- 45) D. L. DOUGLASS, G. THOMAS and H. R. ROSER: Corrosion, 20 (1964), p. 15 t
- 46) H. H. UHLIG and R. A. WHITE: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960), p. 830
- 47) S. BARNARTT: Corrosion, 18 (1962), p. 322
- 48) 岩宮: 日本金属学会第63回大会, (1968), p. 127
- 49) 蒲田: 日本金属学会第63回大会, (1968), p. 159
- 50) P. R. SWANN: Corrosion, 19 (1963), p. 102 t
- 51) S. BARNARTT, R. STICKLER and Van ROOYEN: Corrosion Sci., 3 (1963), p. 9
- 52) C. A. ZAPFFE and C. E. SIMS: Metals Alloys, 11 (1940), p. 145
- 53) N. J. PETCH: Nature (Lond.), 169 (1952), p. 842
- 54) F. de KAZINCZY: Trans. AIME., 200 (1954), p. 1327
- 55) A. R. Troiano: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960), p. 54
- 56) 石塚, 大西: 学振水素脆化講習会パンフレット, (1966), p. 5
- 57) P. G. BASTIEN: Met. Soc. Conf., No 4 (1959), p. 311
- 58) 下平三郎: 日本材料科学会記念シンポジウム, (1968)
- 59) T. TOH and W. M. BALDWIN: Stress Corrosion Cracking and Embrittlement, (1956), p. 176 (John Wiley)
- 60) K. FARREL and A. G. QUARREL: J. Iron Steel Inst., 202 (1964), p. 1002