

討27 SERT法によるオーステナイトステンレス鋼の濃厚塩化物中における応力腐食割れ

東北大 金研 高野道典
東北大 院生 寺本和啓 中山武典

1 はじめに

最近応力腐食割れ試験法として、また割れ機構の解明の一手段として低ひずみ速度法が多く採用されている。著者らもこれまでにこの方法を用いて応力腐食割れの研究を進めてきた。本文では主として著者らのこれまでの経験をもとに、低ひずみ速度法によるスクリーニング試験に関して討論の素材を述べたものである。

2 応力負荷法について

1) 静荷重法と低ひずみ速度法

Siを含有するオーステナイトステンレス鋼は、沸騰42% $MgCl_2$ 水溶液中定荷重および低ひずみ負荷条件下で割れ抵抗性を増すことが知られている⁽¹⁾⁽²⁾。しかし $MgCl_2$ 濃度を低下した沸騰水溶液中ではSiの割れに対する効果はみられなくなる。図1は小若ら⁽²⁾によるSi含有17Cr-13Ni鋼の沸騰 $MgCl_2$ 水溶液中における定荷重(25 Kg/mm^2)試験の結果である。143℃ではSiの効果は明瞭にみられるが、120℃以下ではその効果はみられない。

著者らはSi含量の異なる2種類の17Cr-13Ni鋼の応力腐食割れ試験を低ひずみ速度試験法によってし、小若らの結果と比較した。この場合、試験片は180×15×2mmの短冊型の中央両端部に深さ2mmの丸底ノッチ(R0.2)を付したものである。試験結果を図2に示す。感受性は各試験液中における最大応力値と各温度におけるシリコン油中の最大応力値の比で表わした。

図から明らかなように、いづれの沸騰温度においてもクロスヘッド速度に対してSiによる差は認められない。図1の場合、小若らは143℃では高Si合金は活性溶解が著しく割れ感受性が減少することを述べている⁽¹⁾⁽²⁾。本実験の低ひずみ速度法でSiの影響がみられないのは、用いたクロスヘッド速度の範囲内ではすべりを生成する速度が速いため、Siによる腐食の差が現われなかったものと思われる。さらに遅いクロスヘッド速度を選べば、こうしたSiの影響が現われる可能性がある。クロスヘッド速度が速い領域($>5 \times 10^{-4}$ mm/min)では温度による差が現われている。すなわちいづれの鋼においても各クロスヘッド速度に対して143℃の方が割れ感受性が高い。

このように定荷重試験より低ひずみ速度試験の方が割れ感受性を高く評価できるのは、後者が応力腐食割れに必要な材料のすべり運動を効果的に行なわせる試験法であるか

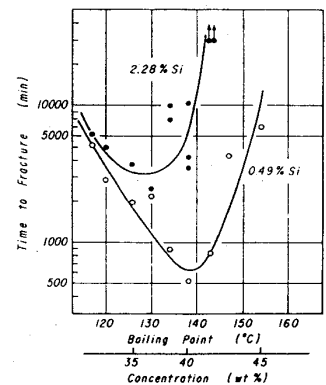


図1. Si含量の異なる17Cr-13Ni鋼の $MgCl_2$ の沸騰温度と破断時間の関係(定荷重25 Kg/mm^2)

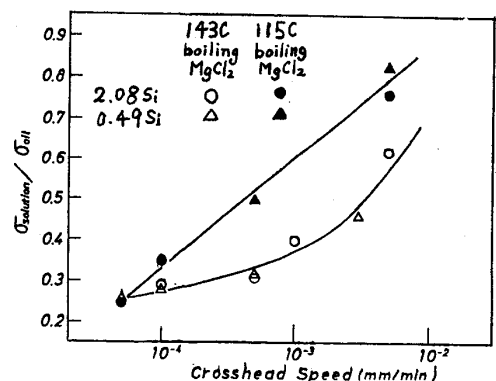


図2. Si含量の異なる17Cr-13Ni鋼の143℃および115℃沸騰 $MgCl_2$ 中最大応力比とクロスヘッド速度の関係

らだと思われる。

ii) 残留応力と低ひずみ速度法

25mmφ×3mmの円盤状304鋼(溶体化処理材)にフリネル硬度計で2tonあるいは3tonの圧痕を付与すると(試片をそれぞれC2, C3と表示)、試片圧痕側と裏側には図3に示すような残留応力を生じる。これらを沸騰42% MgCl₂水溶液中に浸漬した結果、C3試片では3日以内に写真1にみられるような粒内割れを生じた。700°C, 2hrの鋭敏化円盤試片に同様の方法で残留応力を与え、288°C溶存酸素8ppmの高温水中にすき間付与およびすき間無し2条件で浸漬した。その結果

783hrで1結晶粒深さ程度の割れがみられた⁽³⁾。また同試片から平行部寸法3×5×5mmの3/8インチ試片を切り出し、上記高温水中で低ひずみ速度試験($1 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$)を行なったところ写真2にみられるように粒界割れが生じた⁽⁴⁾。この場合破面率は50%程度であった。

このように42% MgCl₂水溶液中では溶体化材は残留応力によって容易に割れを生じたが、同じ残留応力値でも鋭敏化材の高温水中では割れを起すことは困難であった。しかしその鋭敏化材でも低ひずみ速度試験で適当なすべりを生成させると高温水中においても容易に割れを生じた。

i) およびii) から明らかのように、応力負荷法によって材料の割れ感受性が著しく異なる。従って材料の使用環境下でいかなる性質の応力(静荷重、定ひずみ、動的ひずみなど)が作用するかが明確であれば、その負荷試験法を用いて材料のスクリーニングが可能である。しかしこうした例は特殊な場合であろう。一般的には負荷のされ方は予測が難しいと思われる。このような場合には上述のように感受性を高く評価できる低ひずみ速度法で、クロスヘッド速度を広範囲に変えた試験を行なうことが最も安全な材料スクリーニング法であるように思われる。

iii) スクリーニング試験としての低ひずみ速度法

304鋼(0.2R丸底ノッテ付き丸棒)の沸騰42% MgCl₂水溶液中における低ひずみ速度試験結果を図4に示す。図は破断に要する最大応力値、および破面率のクロスヘッド速度依存性を示している。実際の装置材料は設計応力の範囲内で使用されていることを考慮すると、200MPa以上の最大応力

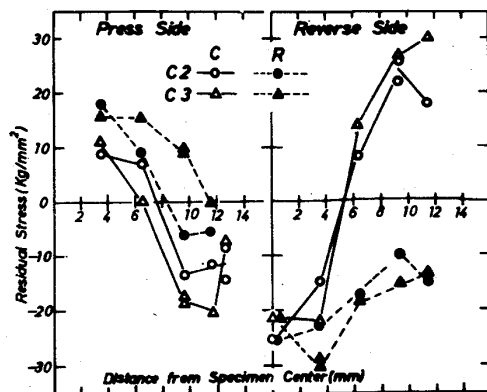


図3. 円盤型C2, C3試片の残留応力値



写真1. 42% MgCl₂中C3試片の裏側にみられる応力腐食割れ

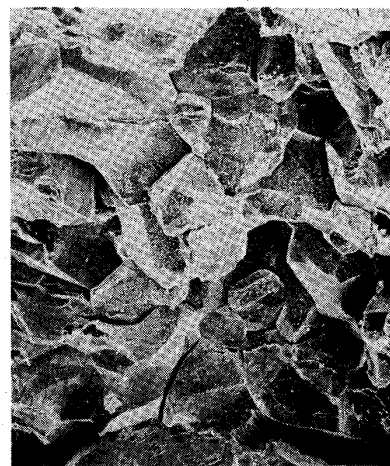


写真2. 700°C 2hr鋭敏化304鋼の高温水中の粒界割れ(SERT)

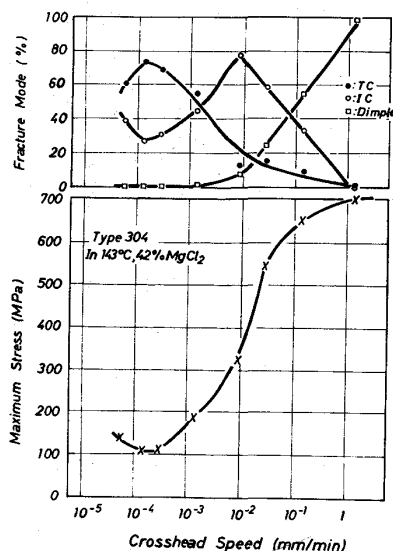


図4. 304鋼の42% MgCl₂中における破面率および最大応力値とCSの関係

値で破断される試験は、現実的ではないように思われる。また割れ形態に関しても、オーステナイトステンレス鋼は実環境中では粒内割れが多いが⁽⁴⁾、図4の最大応力値の高い領域では粒界割れ(IC)の占める割合が多いことも、実環境の塩化物粒内割れ試験を反映していないように思われる。

図5および6にこの材料-環境系で低ひずみ速度法を用いてくり返し荷重試験を行なった結果を示した。それらの図は破断までのくり返し数とクロスヘッド速度、および破面率とクロスヘッド速度の関係を示している。

50 MPaおよび108 MPaの低応力においてもすべてのクロスヘッド速度で割れを生じ、しかもこのクロスヘッド速度範囲では割れ形態はほとんど変化せず、粒内割れの割合が高い。このように低ひずみ速度法を用いて材料の選定を行なう場合には、低応力でくり返し荷重試験を行なうことがより実状に合った試験法であると考えられる。

3. 環境について

20% NaCl水溶液(100°C)中における304鋼の応力腐食割れのように長い潜伏期間を要する環境では、割れの発生までに孔食あるいはすき間腐食が形成され、溶液の腐食性が高くなる必要がある。応力腐食割れはすべりステップおよびすべり面の腐食性(再不働態化能)と密接に関係しており、腐食性が著しく小さいか、著しく大きい場合には割れの可能性は少ない。無負荷条件で安定な不働態皮膜が存在し、塑性変形下ですべりステップの不働態化がきわめておそい環境が割れにとって都合がよい。上記の20% NaCl水溶液(100°C)中では304鋼のすべりステップの再不働態化は早く、従ってこの環境は本来応力腐食割れを起こす環境ではないが、時間の経過とともに皮膜が不安定となり、孔食あるいはすき間腐食を生じることがある。こうした局部腐食の起こり始めあるいはその進行速度が低下するような時の環境条件が割れにとって都合がよいと思われる。

応力腐食割れにおいては応力の条件としてすべりの生成速度が重要因子であると同時に、中性水溶液など本来オーステナイトステンレス鋼が割れを起こさない環境では、環境が時間に対してどのように変化するか割れの発生にとって重要である。環境の変化は電位、pH、温度、ハロゲンイオン濃度など種々のパラメータで表わすことができるが、例えばpHについて考えると、図7に示すように $d\text{pH}/dt$ が割れ感受性をさめる1つの因子になるであろう。 $d\text{pH}/dt$ が著しく大きい場合には、ステンレス鋼皮膜が不安定(応力腐食割れを起こしやすい状態)なpH範囲を通過する時間が短かいので、割れが起こらない応力条件(クロスヘッド速度)が存在する。すな

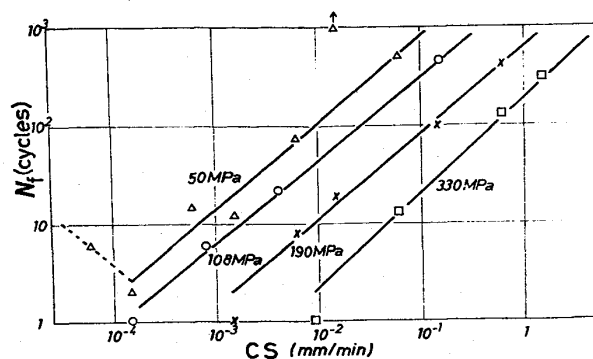


図5. 304鋼の4.2% NaCl中 SERT法によるくり返し荷重試験、破断くり返し数とCSの関係

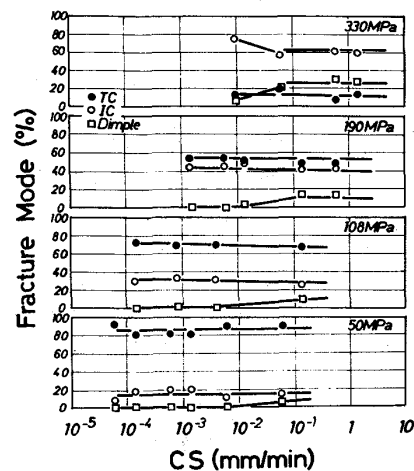


図6. 図5における試片の破面率とCSの関係

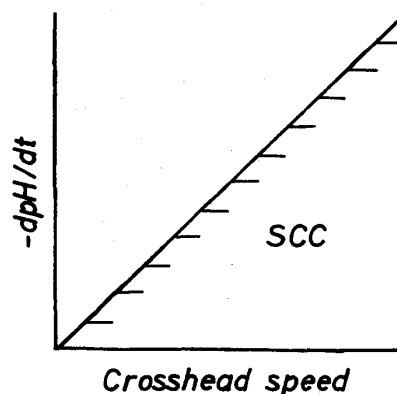


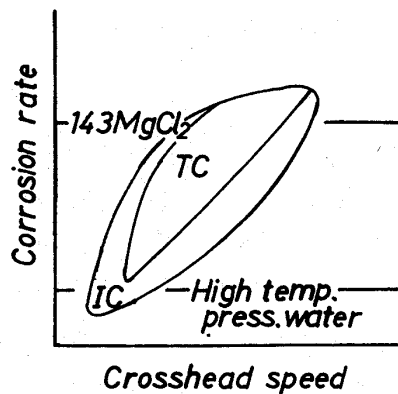
図7. 局部腐食をともなうSCC環境に対する $d\text{pH}/dt$ - CS 図

わち局部腐食のみが生じる条件である。 dPH/dt が小さい範囲では皮膜が不安定なPHに達すれば広い範囲のクロスヘッド速度に対して割れが起こるのであろう。図のSCC領域は予測である。今後このようなMapを種々の材料に対して作ることも、局部腐食をともなう割れに対する材料選定の観点から重要であると思われる。こうした試験の場合、前節で述べたようにくり返し低荷重試験がよいことは勿論である。

4. 塩化物粒内割れと高温水粒界割れ

応力腐食割れにとって必要な条件は、腐食媒中で表面転位が運動すること、すなわちすべりが活動することであると考えている。粒内割れは合金表面に端部をもつ活動すべり面に、腐食が進行することによって形成される。ある条件（再不働能化あるいは機械的影響が強いなど）によってこのすべり面に割れが形成されない場合でも、転位の粒界堆積によって微細き裂が形成される場合がある。この時この粒界微細き裂は応力集中場所となり、腐食媒中で腐食孔に成長し、これらが連結して粒界割れを形成することになる。

すべり面に腐食が進行する場合が $MgCl_2$ 水溶液中などでみられる粒内割れであり、すべり面が腐食され、すべることによって形成される粒界堆積転位先端の微細き裂が、腐食することによって割れを形成する例が高温水中の粒界割れであると考えられる。高温水中の割れでは鋼の鋭敏化が条件の1つになっている。粒界にできる析出物は転位運動の障害となり、微細き裂形成に有利に作用すると同時に近隣のCr欠乏帯（この部分に微細き裂ができるであろう）の腐食を促進する役割をもつので、鋭敏化は粒界割れに一層都合のよい条件をつくっているといえる。



こうした機構面からみる限り塩化物粒内割れと高温水粒界割れは区別する必要はないと思われる。すなわち粒内割れはすべりの生成速度とすべり面の腐食速度で決まり、粒界割れはすべりの生成速度（粒界微細き裂の生成速度）とその裂の腐食速度で決まる。

$MgCl_2$ 水溶液中においても電位あるいは温度によって腐食性を変えたり、また応力条件を変えることによって粒界割れを生じる。高温水中においても溶存酸素量を低下すると粒内割れがみられることなどから両者を区別して考える必要はないと思われる。従って、それぞれの環境において前節で述べたように低ひずみ速度試験を行なうことによって材料選定が可能であると考えられる（図8参照）

5. まとめ（可能である。そうでない場合は低ひずみ速度法くり返し低荷重試験が）

- (1) 応力腐食割れにおいて、応力負荷法が違い割れ感受性に著しい差をもたらす。材料使用環境でどのような荷重が存在するか（定荷重、定ひずみ、動ひずみなど）が明確な場合は、その負荷法で選定試験が材料選定に対して最も安全である。
- (2) 局部腐食をともなわない割れ環境に対しては、(1)の方法でクロスヘッド速度の広い範囲にわたって選定試験を行なう。局部腐食をともなう割れ環境に対しては、環境の時間的变化（例えば dPH/dt , dE/dt など）とクロスヘッド速度の関係を系統的にしらべ材料選定を行なう。
- (3) 塩化物粒内割れと高温水粒界割れは機構の上からは、いずれの場合にもすべりの生成速度と腐食性の兼ね合い

あり、とくに区別の必要はない。材料選定に対してはそれぞれの環境においてクロスヘッド速度依存性をしらべるとよい。図8のようなMapを製作するとよい。

参考文献：(1) 小若、富士川、日本金属学会誌、34(1970)、054 (2) 高久、私信
(3) 小若、工藤、同上、37(1973)、320 (4) 日本材料学会、腐食防食部門委員会「応力腐食割れ事例の収集と解析」