

討28

オーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れ試験によるSCC感受性の評価

住友金属工業(株)中央技術研究所 小若正倫

○山中和夫

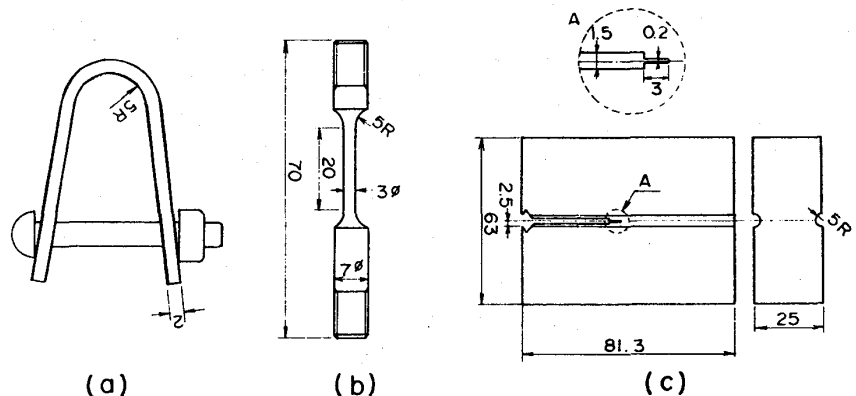
I. 緒言

オーステナイト系ステンレス鋼は塩化物を含む環境で応力腐食割れ(SCC)を生じることはよく知られており、多くの研究は沸騰高濃度塩化マグネシウム溶液にて行われている。本報告は沸騰MgCl₂溶液における溶体化したオーステナイトステンレス鋼のSCCに及ぼす材料因子の影響を各種SCC試験方法で調べ比較検討を行なうと共に割れ形態についても調査し考察を加えた。

II. 実験方法

供試鋼は18Cr-9Ni(SUS304)を基本としP量を0.002~0.098 wt%, N量を0.020~0.158 wt%と変えたものおよび17Cr-13Niを基本としMo量を0.051~3.39 wt%, Si量を0.49~2.08 wt%と変えたものを高周波溶製した。

鍛造熱延して28t厚とした。熱処理は1100°C×1hWQの溶体化処理を施した。試験は沸騰MgCl₂溶液中でUベン
ド試験、定荷重引張試験、定歪速度引張試験(SSRT), およびWOL試験(K減少型)を行った。試験片の形状をFig.1に示す。定荷重引張およびSSRT用試験片は平行部3φの平滑丸棒試験片であり、



WOL試験片にはSCCが枝分 Fig.1 試験片形状 (a) U-ベン
ド (b)定荷重および定歪速度 (c) WOL
れせず直進するように側溝をつけている。試験後のSCC破面は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

III. 実験結果

1. SCC試験

Fig.2(a),(b)にP量を変えたSUS304鋼の沸騰45%MgCl₂溶液(154°C)中におけるWOL試験結果と定荷重引張試験結果を示す。K_Iが大きいところではSCC進行速度のP量によるちがいは小さいがK_Iの小さいところではP量のちがいが顕著にみられ、P量の高い鋼ほどSCC進行速度が大きい。このことは定荷重引張試験で負荷応力の高いところではP量の影響の現われ方が小さいのに対し負荷応力の低いところ(約18kg/mm²以下)ではその影響が明瞭にみられP量の高い鋼ほど破断時間が短くなる結果と対応性がよい。さらにP量の増加と共にSCCの下限界応力値(K_{Isc})の低下がみられ限界応力値(σ_{th})のP量による変化とよい対応性がみられる。MoやN添加オーステナイトステンレス鋼でも同じような結果が得られている。Si添加オーステナイトステンレス鋼では逆にSi添加量が高いほどSCC進行速度が小さくなり、またK_{Isc}やσ_{th}を上昇させるがこの場合も両者の間で相関性がみられる。

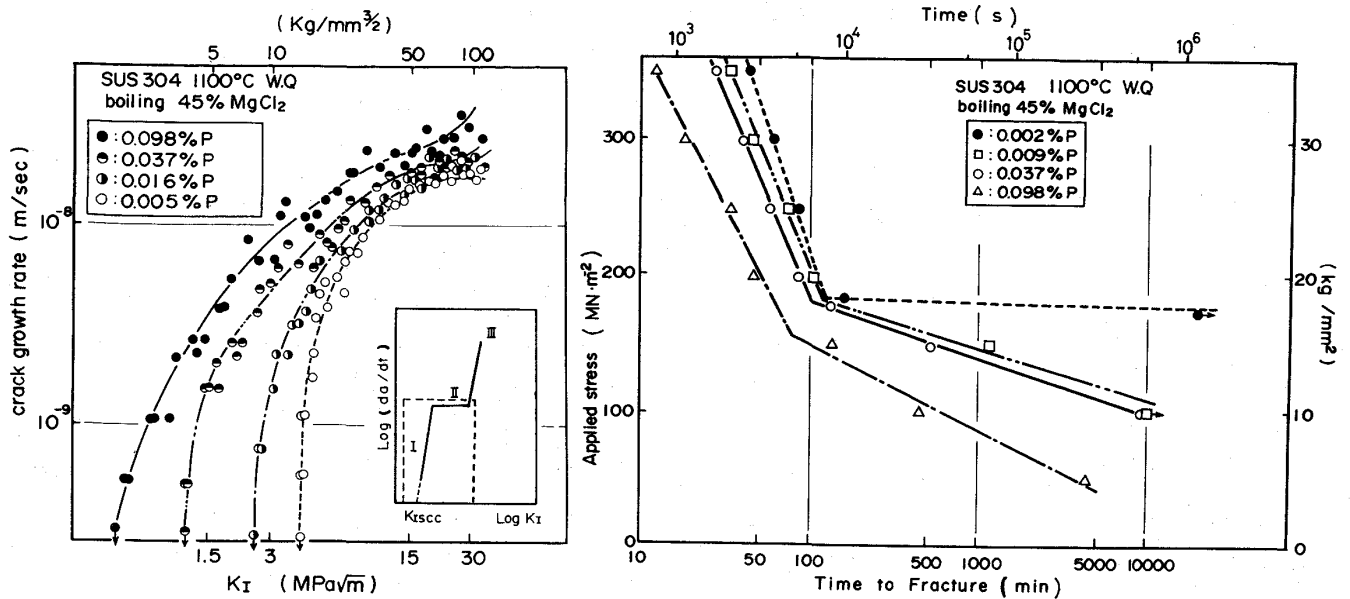


Fig.2 (a)沸騰45%MgCl₂(154°C)におけるWOL試験結果 (b)沸騰45%MgCl₂(154°C)中における定荷重引張試験結果

Fig.3はこのような沸騰45%MgCl₂中における各種ステンレス鋼のK_{ISCC}値と σ_{th} の関係を示す。SCC亀裂の進展が停止あるいは極めて遅くなる応力値を示すK減少型試験で得られるK_{ISCC}とSCCの発生をもちや起さなくなる最低の応力値を示す σ_{th} とにかなりよい相関性がみられる。

Fig.4はP量の異なるSUS304鋼の沸騰35~45%MgCl₂溶液中におけるSSRT(歪速度 $4.17 \times 10^{-6} S^{-1}$)応力-歪曲線のP量による変化を示す。P量の増加と

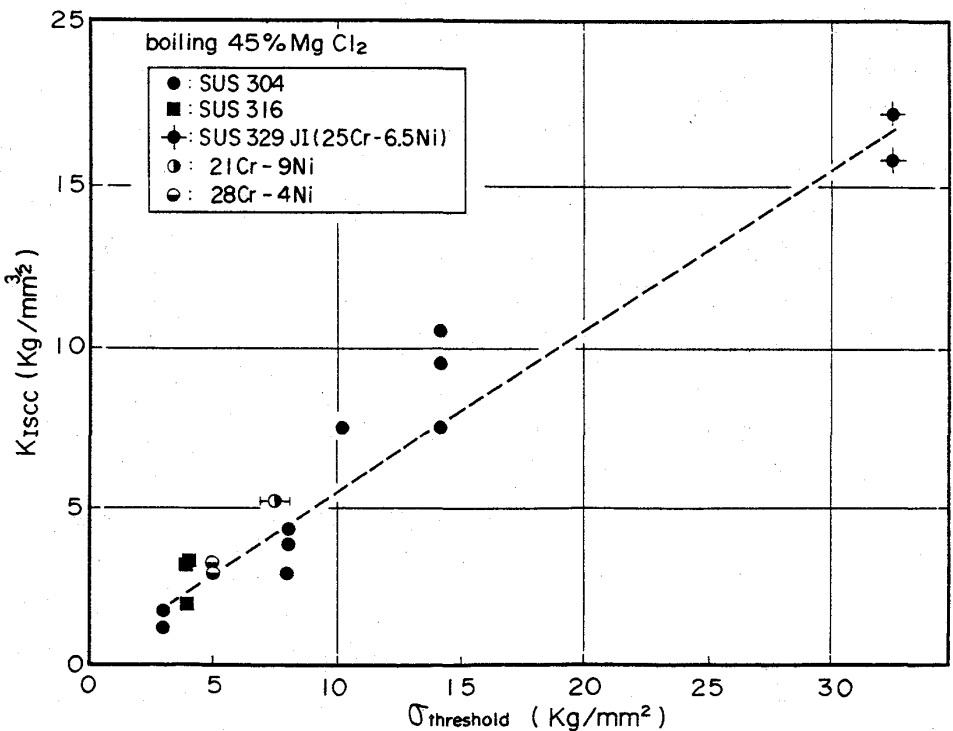


Fig.3 沸騰45%MgCl₂(154°C)中における各種ステンレス鋼のK_{ISCC}と σ_{th} の関係

共に破断歪量や最大応力歪量($\epsilon\sigma_{max}$)は低下の傾向を示しMgCl₂濃度の低いところでP量による差が大きい。Fig.5は沸騰40~42%MgCl₂溶液中における各成分添加量をかえたオーステナイトステンレス鋼のSSRT(歪速度 $4.17 \times 10^{-6} S^{-1}$)による $\epsilon\sigma_{max}$ と定荷重引張試験で得られる σ_{th} の関係を示す。 σ_{th} の高い鋼は $\epsilon\sigma_{max}$ も高く両者でかなり良い相関性があることを示している。これは沸騰NH₄NO₃中における低合金鋼の場合と同様、沸騰MgCl₂中におけるオーステナイトステンレス鋼でもSCC感受性がみられる適当な濃度範囲ではSSRT法と静的なSCC試験とでSCC感受性により対応性があることを示している。

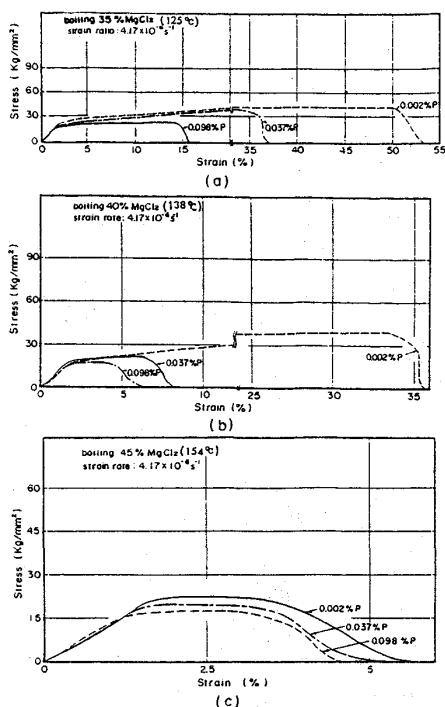


Fig.4 沸騰 $MgCl_2$ 溶液中におけるP量の異なる SUS304 鋼の SSRT 試験結果 (歪速度 $4.17 \times 10^{-6} s^{-1}$)
(a) 35% $MgCl_2$ (125°C) (b) 40% $MgCl_2$ (138°C) (c) 45% $MgCl_2$ (154°C)

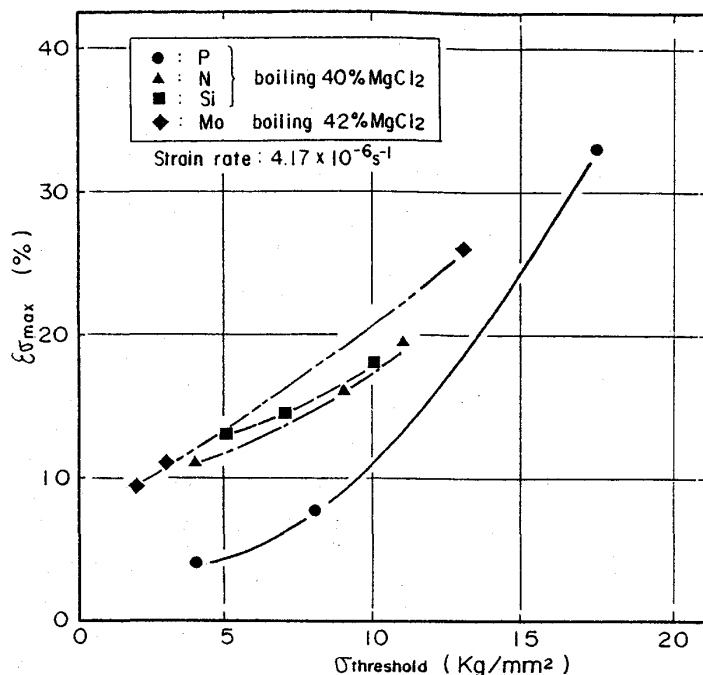


Fig.5 $\epsilon\sigma_{max}$ と σ_{th} の関係 (沸騰 $MgCl_2$ 溶液)

2. SCC 破面形態

SCC 試験後の破面を SEM で観察した。U ベンドや K 減少型 WOL 試験 (ただし K_{max} が約 $37 MPa\sqrt{m}$ 以下) のような定歪試験による SCC 破面は粒内割れのみであるのに対し、定荷重引張や SSRT の SCC 破面は粒内割れと共に Fig.6 のように試験片中心部の純粋に機械的な破断による延性破面部に隣接して粒界割れがみられる。粒界割れの割合は定荷重引張試験では降伏応力付近、SSRT では $10^{-5} s^{-1}$ 付近の歪速度のところで極大を示す。

粒界割れが定歪試験では生ぜず定荷重引張や SSRT で生ずるのは主として試験方法により応力腐食割れの進行にともなう応力、歪状態にちがいが生ずるためであろうと考えられる。定荷重引張や SSRT では亀裂が入って破断に至る過程で真応力は増大する傾向にあるが、U ベンドや K 減少型 WOL 試験では割れの進展にともない真応力は減少する。真応力が破断に至る過程で増大する試験法で粒界割れがみられること、粒界割れが常に延性破面をした機械的の最終破断部に隣接して起っているこ

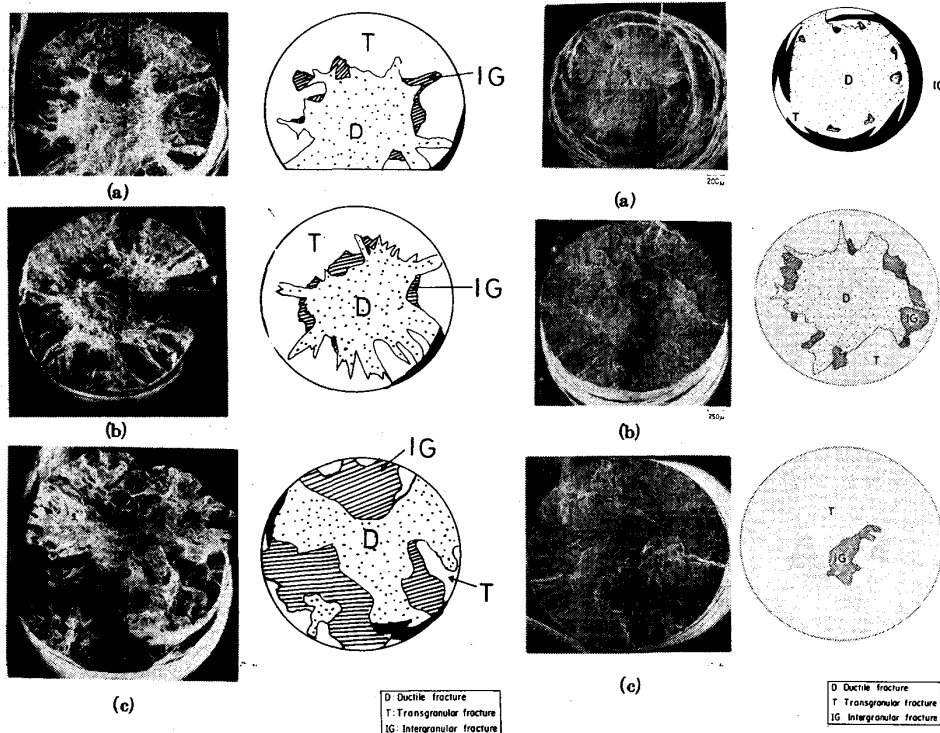


Fig.6 (a) 沸騰 45% $MgCl_2$ (154°C) 中の定荷重引張破面形態に及ぼす P の影響 (負荷応力 $25 kg/mm^2$)
(a) 0.002 wt% P (b) 0.037 wt% P (c) 0.098 wt% P

Fig.6 (b) 沸騰 45% $MgCl_2$ (154°C) 中の SSRT 破面 (0.037 wt% P を含む SUS304 鋼)
(a) $4.17 \times 10^{-5} s^{-1}$ (b) $4.17 \times 10^{-5} s^{-1}$ (c) $4.17 \times 10^{-6} s^{-1}$

と、また定荷重引張試験で粒界割れの占める割合が降伏応力付近で極大を示すことなどを考え合せると粒界割れの出現には歪速度と共に応力の影響が大きいものと思われる。さらに破面形態は成分元素の影響を強く受けPやN, Moなどの量が増加すると粒界割れの出現が助長されるが^{4), 2)} Si量が増加すると粒界割れの出現は抑制される。

Fig. 7は Cr^{+6} を少量添加した沸騰65%硝酸中で粒界腐食試験を行った後の試料表面SEM像であるがPやN, Mo添加ステンレス鋼では粒界が素地より選択的に腐食されているが、Siを約15%以上添加したステンレス鋼ではFig. 7(d)のように粒界が侵食されにくく腐食速度も小さくなっている。さらに電気化学測定などからSiは表面皮膜(厚さや組成)への影響が大きく皮膜修復速度を早くさせSCCを起こしにくくする働きがある。このように割れ形態に及ぼす成分元素の作用はPやN, MoとSiとは異なっているものと思われ、粒界割れの出現には粒界腐食溶解速度(粒界偏析挙動と関係して)や表面皮膜へ影響を与える成分元素の影響も重要な要因であろうと考えられる。

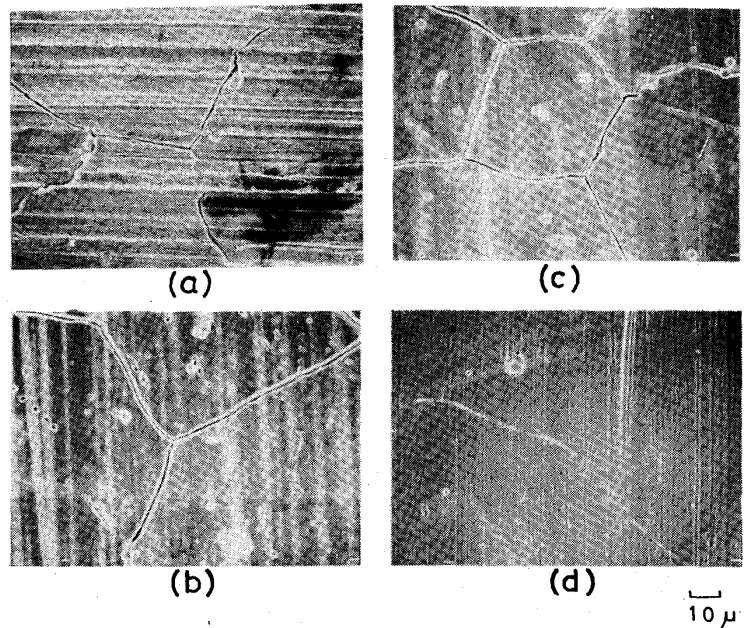


Fig. 7 沸騰65% HNO_3 +0.02g/l Cr^{+6} 溶液中でのオーステナイトステンレス鋼の粒界腐食試験後の表面SEM写真
(a) 0.098wt%P (b) 2.49wt%Mo (c) 0.158wt%N (d) 2.08wt%Si

IV. 結び

沸騰高濃度 MgCl_2 溶液中で溶体化したオーステナイトステンレス鋼のSCC試験を行ないSCCに及ぼす材料因子の影響を調べ次の結果を得た。

- (1) 定荷重引張, SSRT, WOL各試験法はSCC感受性評価においてよい対応を示している。
- (2) 試験方法によって破面に粒内SCCのみならず粒界SCCを伴う場合がある。即ちUベンドやK減少型WOL試験のような定歪試験法では粒界SCCは生じにくい、定荷重引張やSSRT試験法では粒界SCCを伴う。
- (3) 割れ形態には負荷応力等の環境条件と共に成分元素の影響が大きい。PやN, Moなどは粒界SCCを助長するがSiは粒界SCCを抑制する。

文献

- 1) R.N.Parkins: ASTM STP665 (1979) P.5
- 2) 小若, 山中, 柘植: 日本金属学会第85回講演概要集 1979年10月 P.314
- 3) 中山, 高野: 防食技術28 (1979) P.540
- 4) 岡田, 細井, 阿部, 山本: 日本金属学会誌37 (1973) P.197