

討30 304ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性について

— マルテンサイト相の影響 —

東工大精研[○] 布村茂具, 肥後矢吉 東工大院 高島和希
長岡技大 N.W.Ringshall 東工大院 小日向忠

1. 緒言

近年、化学あるいは原子カプラントの操業中に発生した種々の問題に関連して、オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れの研究が数多くなされてきている。オーステナイト・ステンレス鋼は、室温状態では準安定オーステナイトであるが、冷間加工あるいは機械加工に伴ない応力（歪）誘起マルテンサイトが表面層に形成される。このマルテンサイト相は、応力腐食割れに重大な影響を及ぼすと考えられるが、その効果に関してはいまだ一致はみられていない。

Edeleanu¹⁾は、オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れは応力誘起マルテンサイトに沿って進むとした。これに対して Hines と Hoar²⁾は、沸騰 $MgCl_2$ 水溶液（154°C）中で、18-8 ステンレス鋼の平滑材について応力腐食割れ試験を行ない、マルテンサイトはき裂の発生にのみ影響を及ぼし、伝播には影響を及ぼさないと結論している。著者らが Hines³⁾の結果を再検討したところ、マルテンサイト体積率が小さい時に高応力のもとではマルテンサイトの影響はほとんどないが、低応力下では応力腐食割れ感受性が増大するという結果が得られた。最近、田村ら⁴⁾は、304 ステンレス鋼線材の SCC に関しておよびマルテンサイトの効果について報告している。しかしながら、SCC き裂発生とその後のき裂伝播へのマルテンサイトの効果を分離した研究は行なわれていない。

そこで本研究では、304 ステンレス鋼の応力腐食き裂の発生および伝播へ及ぼすマルテンサイトの効果を、き裂先端の半径を変えて検討した。同時に、試験中に発生するアコースティック・エミッション（AE）を測定し、マルテンサイトが応力腐食割れき裂伝播機構にどのような効果を及ぼすかを調べた。

2. 実験方法

供試材は市販304ステンレス鋼の厚さ10 mmの冷間圧延材で、これより、Fig. 1に示すような2種類の試験片（DCBおよび一定K値）に切欠が圧延方向と直角になるように機械加工した。試験片は1100°C、Ar雰囲気中で1時間焼鈍後炉冷した。このときの試料の結晶粒径は約110 μm であった。焼鈍後の試料は、曲率半径が0.13 mmの放電加工によるround-notchを導入したものと、低荷重で疲労予き裂を3 mm導入したものと2種類を準備した。疲労き裂を導入した試料については、予き裂導入の際に発生した応力誘起マルテンサイトを取り除くために、600°Cで1分間瞬間加熱を行った。

予き裂試験片は、（A）オーステナイト単相および（M）き裂先端に応力誘起マルテンサイト相を含むの2種類について試験した。試験片Mのマルテンサイトは、-78°Cで応力拡大係数90 $kg/mm^{3/2}$ で導入した。これにより、き裂先端塑性域内に最大分解せん断応力方向に沿って局所的なマルテンサイト変態領域が形成され、磁気的な方法によりその存在を確認した。

SCC試験は、130°Cおよび143°C（沸騰）42% $MgCl_2$ 水溶液中で、横型クリープ試験機相当の試験機を用い、一定荷重の条件下で行った。その際

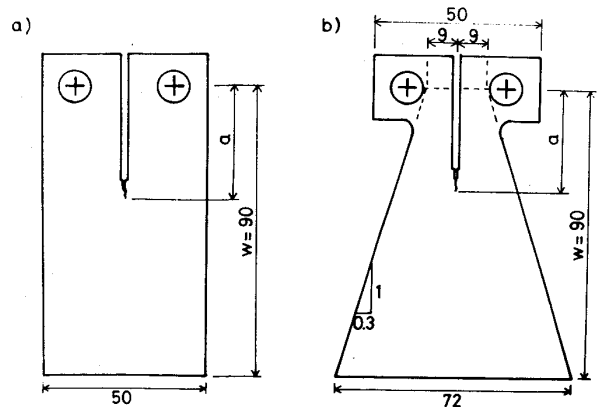


Fig. 1 Specimen geometries
a) DCB specimen
b) Constant-K specimen

腐食液の液温は $\pm 1^\circ\text{C}$ で制御した。き裂長さは、試験片に取り付けたクリップゲージによって測定し、試験後、光学顕微鏡で確認した。SCC試験後、試験片を疲労で破壊し、き裂形状および腐食割れ破面を光学および走査電子顕微鏡で観察した。

さらに 130°C の試験においてはAEを測定した。AE測定装置は3チャンネルより成り、共振周波数がそれぞれ、 15 kHz 、 140 kHz 、 1 MHz のPZT圧電素子を導波棒を介して試験片に取り付けた。各周波数チャンネルで実効値電圧、リングダウン計数および事象計数を記録し、 140 kHz チャンネルについてはピーク電圧計とピーク値分析器を使用してAE事象の振幅分布も記録した。

3. 結果および考察

Fig. 2にround-notch試験片の試片厚さ中央部の断面を示す。

Fig. 2(a)はオーステナイト単相(A)試験片、(b)はき裂先端にマルテンサイト変態領域をもつ(M)試験片であり、共に沸騰42% MgCl_2 水溶液で 600 kgf の荷重を加え、4時間試験を行ったものである。

試験片Mのき裂長さ($250\mu\text{m}$)は試験片A($100\mu\text{m}$)よりかなり長い。また試験片Mでは多数の微小き裂が切欠先端だけでなく、応力が比較的低いと思われる切欠側面にも観察された。一方、試験片Aでは、1本の短いき裂が観察できるのみであった。

Fig. 3は疲労予き裂を入れた一定K値試験片を 130°C MgCl_2 溶液中で33時間、応力拡大係数 $30\text{ kg/mm}^{3/2}$ で試験した試片の中央断面を示したものである。試験片MのSCCき裂の方が幾分長い。A、M両試験片ともほぼ同じ長さである。また、Fig. 1(b)に見られるような微小き裂は疲労き裂を導入した試験片では観察されなかった。Fig. 2はさらに疲労き裂を導入したAおよびM試験片では、SCCき裂の伝播速度にほとんど変化のないことを示している。

Fig. 4はAおよびM試験片のSCC破面の走査電顕写真である。両試験

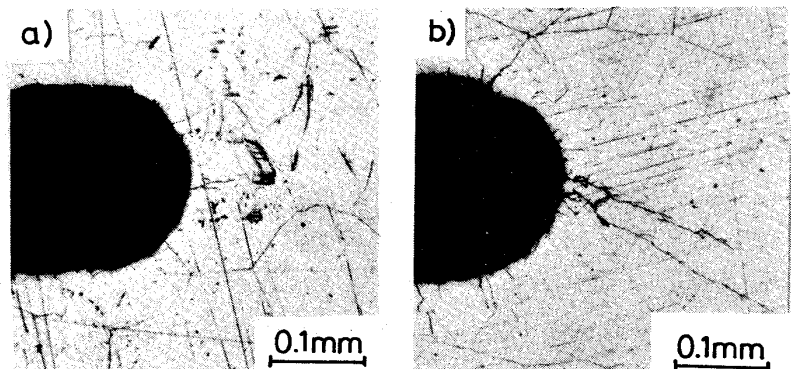


Fig. 2 Stress corrosion cracks initiated from rounded notches
a) Austenitic (A) specimen
b) Martensite-containing (M) specimen

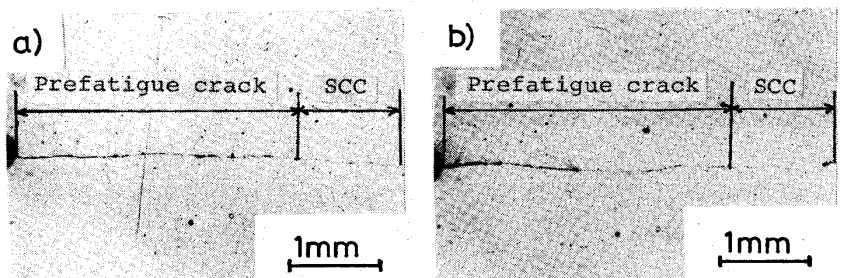


Fig. 3 Stress corrosion cracks initiated from fatigue precracks
a) Austenitic (A) specimen
b) Martensite-containing (M) specimen

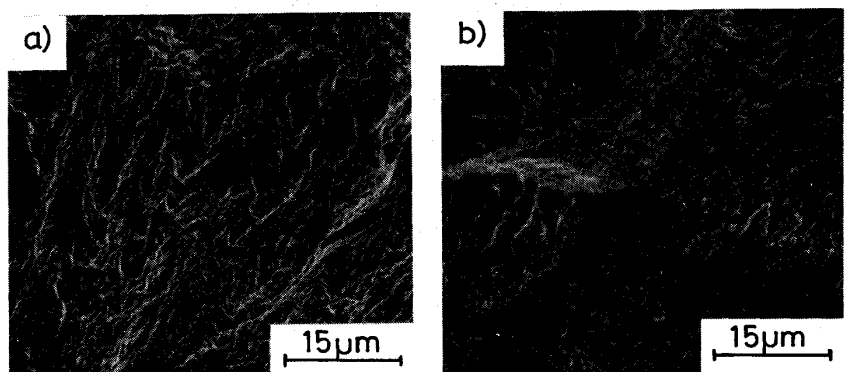


Fig. 4 SEM micrographs of SCC fracture surfaces
a) Austenitic (A) specimen
b) Martensite-containing (M) specimen

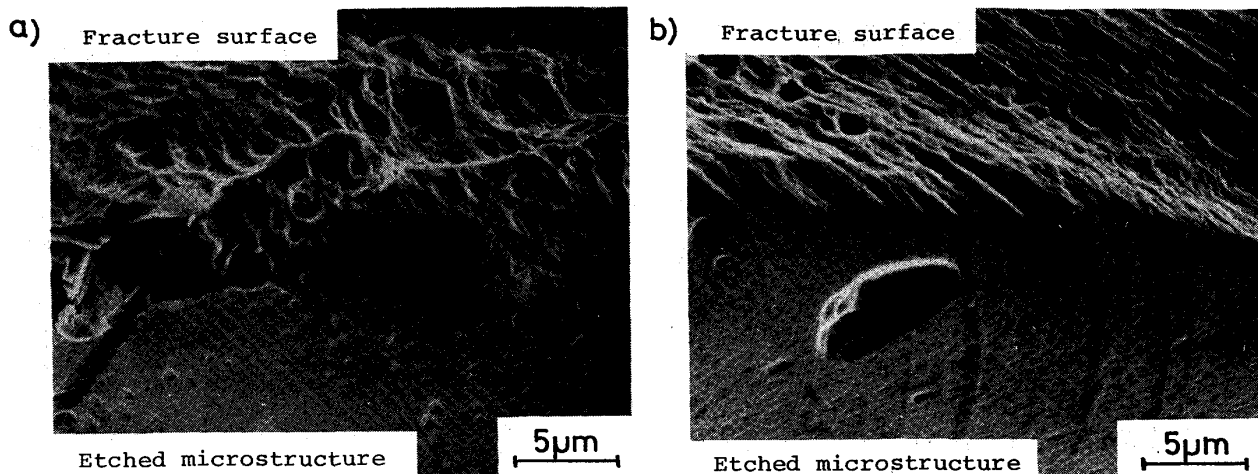


Fig. 5 SEM micrographs showing the interface between the mid-thickness SCC fracture surface and the microstructure, etched to show martensite
a) Austenitic (A) specimen
b) Martensite-containing (M) specimen

片とも破面には少数の粒界ファセットが観察されており、試験片Aの破面は、Fig. 4 (a) に示すように典型的なSCC粒内割れ破面を呈していた。一方試験片Mの破面は粒内破面も観察されたがそれとは別に、Fig. 3 (b) の 'X' に示すような特徴的なflatな破面が観察され、この部分には図中に示すように矢印の方向に平行な線状の模様を観察された。このような破面は試験片Mのみに観察され、切欠あるいは疲労き裂先端領域に集中していた。SCC破面と組織の関連を調べるために、破面を金属粉を混ぜたアクリルで保護し、試験片中央面を研磨後、電解腐食を行ないアクリルをはずし破面と組織の境界面を走査電顕で観察した(Fig. 5)。試験片AおよびM共にSCCき裂は粒内破壊であった。Fig. 5(b) は試験片Mについての結果であり、Fig. 4(b) で観察されたflatで線状の模様が見られる部分が破面に現れており、その部分はマルテンサイトのバンドと対応していた。ここで、マルテンサイトのバンドが湾曲して見えるのは研磨中のエッチ部のだけによるものである。図より破面上の線状部分はマルテンサイトのバンドを横切ったために生じたものであることがわかった。それ故、き裂はマルテンサイトバンドに沿って伝播してはいないと考えられる。

測定されたAEは周波数による変化や、試験片AおよびMによる差異はあまり認められず、AE信号も外来雑音と同程度の大きさであった。これは応力腐食割れ機構が試験片AおよびMの両者において、活性経路割れであることを示している。⁵⁾ Fig. 6は測定周波数140kHzにおける3時間ごとのAE事象の振幅分布を示したものである。10 μ V以上の振幅をもつAE事象は1時間あたり10事象以下であり、これは試験片MにおいてもBCCであるマルテンサイトが水素に誘起されて微小き裂を発生するとか、優先的に溶解されたマルテンサイトバンド間の結合、さらにき裂先端において、それ以上の応力誘起マルテンサイト変態などが応力腐食割れの重要な機構ではないということを示すものである。

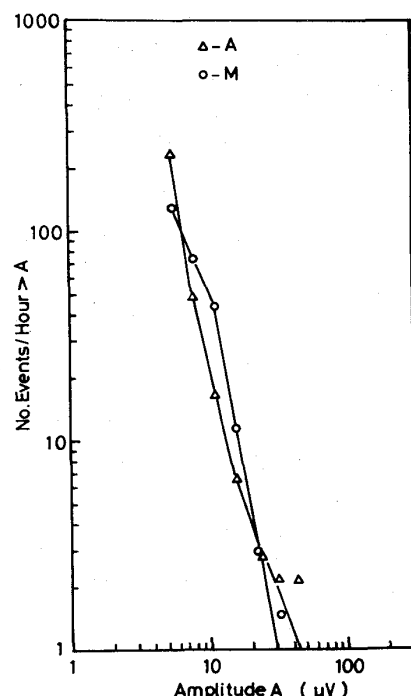


Fig. 6 Cumulative event rate amplitude distributions for 140kHz acoustic emission during SCC crack propagation
A: Austenitic (A) specimen
M: Martensite-containing specimen

round-notch 試片の切欠底をマルテンサイトが現われるように電解腐食することにより、SCC き裂の発生におよぼすマルテンサイト相の影響について調べた。Fig. 7 は試験片 M の切欠底の中央断面を走査電顕で観察した結果で、 M_1 および M_2 の方向をもつマルテンサイトのバンドと、微小き裂 C_1 ともに主 SCC き裂 C_2 が見える。微小き裂 C_1 は M_1 のマルテンサイトバンドと平行であり、 C_2 き裂も発生初期には M_2 に平行となっていたが、

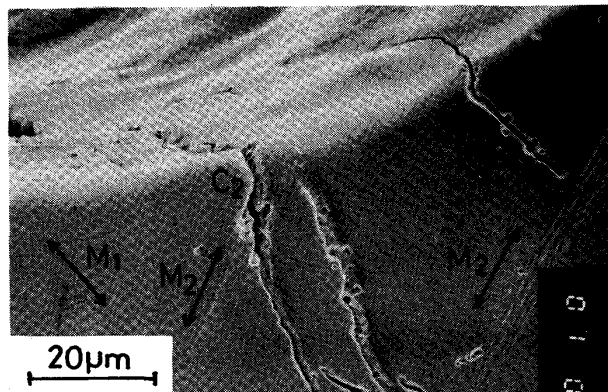


Fig. 7 SEM micrograph showing the initiation of SCC cracks in the mid-thickness of a round notched martensite-containing (M) specimen, etched to show martensite. Cracks are marked C, and martensite band orientations indicated by M.

約 $20\mu\text{m}$ 程度進行すると C_2 は M_2 の方向からそれ始め、最大応力と垂直な方向に伝播し始める。これは、微小き裂および主き裂の両方について光学顕微鏡により再確認された。しかし、疲労き裂を導入

した試験片 M では観察できなかった。以上の実験結果より、SCC き裂は初めマルテンサイトバンドの選択的な溶解により発生するが、き裂が成長し始めるとマルテンサイトに関係なく、最大応力と垂直な方向にき裂は伝播するものと考えられる。本研究の結果は、マルテンサイトの体積率が小さい場合についてであり、体積率が大きくなった場合には、最大応力方向と垂直な方向にもマルテンサイトが発生する可能性があり、必ずしも同一の結果が得られるとは限らない。

4. 結 論

304 ステンレス鋼の応力腐食割れに及ぼす応力誘起マルテンサイトの影響を 130°C および 143°C の $4.2\% \text{MgCl}_2$ 溶液中で調べた結果、以下に示す結論を得た。

1.) round-notch 試験片の場合、SCC き裂は同条件のもとではマルテンサイト相を含む試験片の方がオーステナイト単相の試験片より非常に早く進行したが、この結果は疲労予き裂を導入した試験片では観察できなかった。

2.) 破面観察の結果、round-notch 試験片では SCC き裂は初めマルテンサイトのバンドに沿って発生したが、その後の伝播は最大引張応力と垂直方向に進行した。その故、伝播領域では SCC き裂はマルテンサイトのバンドに沿うと言うよりむしろ横切る結果となり、その部分には特徴的な破面が観察された。

3.) AE 測定の結果、SCC き裂成長の機構はオーステナイト単相の試験片およびマルテンサイト相を含む試験片の両方で活性径路割れであることがわかった。

参考文献

- 1.) C. Edeleanu : JISI, 173 (1953) 140.
- 2.) J.G. Hines and T.P. Hoar : JISI, 184 (1956) 166
- 3.) J.G. Hines : Corrosion Science 1 (1961) 2
- 4.) 滝沢、志水、米田、庄司、田村 : 鉄と鋼, 66 (1980) 514
- 5.) 岡田 : 材料科学 13 (1976) 24