

## (討16) ステンレス鋼の応力腐食割れと機構因子 組成、構造などとの関係について

東北大学 金研 下平三郎

応力腐食割れ(SCC)は局部的アノード反応による金属の溶解—活性径路腐食; *active path corrosion*, APC—が割れの進行に主役を演じる場合とカソード反応による水素が主役となる—水素脆化; HE—場合がある。応力の角度からみれば、APCは低応力下でもおこるが、HEは高応力下でなければおこらない。金属腐食ではアノード反応とカソード反応が必ず存在するので、SCCには両極端としてAPCとHEがあらわれるが、これらの中間として両者が混合してあらわれる場合が少なくない。割れ形態にも確かに粒内割れと粒界割れがあるが、一般には両者が混合してあらわれ、同一鋼種でも条件—応力レベル、腐食性物質の種類、濃度および温度など—によって両割れ形態の割合が変化する。以下 APC-SCCと鋼の組成(合金元素)および構造(金属組織)の関係をおおまかにみわたしてみたい(文献省略)。

## 1. APC-SCC機構

APC-SCCは外見的には割れの部分とその他の部分の金属の溶解速度に桁ちがいの差があるということであって、必ずしも“その他の部分”が不活性ないし不働態である必要はない。たとえ“その他の部分”が活性であっても、“割れの部分”の溶解速度がさらに桁ちがいに大きい場合には、割れが形成・進行するはずである。しかし実際には“その他の部分”の溶解速度がきわめて小さい場合にSCCはおこりやすく、一般に吸着皮膜ないし酸化皮膜が存在する場合である。表面皮膜が応力下でも化学的に十分安定であれば、金属の局部的溶解は進行しえないのでSCCはおこりえない。表面皮膜が不安定であれば、応力下で局部的に破壊され、応力の最も大きい場所で表面皮膜の破壊が連続的あるいは不連続的に進行する場合に、割れが形成・進行する。

1.1 活性径路の発生 活性径路は、(i)析出、偏析、異相、(ii)変態、(iii)結晶粒内の粗大すべり、(iv)粒界への応力集中などによって生ずる。(i)は主として熱処理によって、(ii)~(iv)は主として応力によって生ずる。(i)、(iv)によって粒界割れ、(ii)、(iii)によって粒内割れが発生しやすい。

(i)析出、偏析、異相 粒界に連続的に析出、偏析、異相があらわれる場合に最もAPCをおこしやすい。不連続的である場合にはおこらない。これらは合金元素量、熱処理温度、時間によって定まる。一般に析出、偏析にあずかる合金元素量がごく少ない場合に連続的になりやすく、多くなると不連続的になりやすい。オーステナイトでは鋭敏化加熱によって粒界にマルテンサイト、フェライトを生ずる場合がある。オーステナイト鋼、フェライト鋼では粒界にCr欠乏帯を生じて粒界割れをおこし、PH鋼では粒界にPFZを生じて粒界割れをおこす。

(ii)変態 マルテンサイト変態点 $M_s$ は合金元素の種類、量および加工経歴によって変化する。APCでは応力によるマルテンサイト変態点 $M_d$ が重要である。加工変態点 $M_d$ は $200^\circ\text{C}$ 以上になる場合が知られている。APCでは水素にもとづく変態が最も重要である。

(iii)結晶粒内の粗大すべり すべりステップは清浄表面であるから化学活性が高い。すべりのモードは結晶構造、合金元素の種類および量、金属組織ならびに応力の大きさなどによって変化するが、表面皮膜によっていちじるしく変化する。表面皮膜は金属と環境の相互作用の申し子であり、その性質は最も端的には金属の電極電位によって左右される。

(iv)粒界への応力集中 応力レベルが比較的低く変形速度が小さい場合に、粗大すべりによって粒内割れがおこりやすいが、応力レベルが高くなると変形速度が大きくなるにしたがって、すべりステップ

密度が大きくなり、全面腐食性が高くなるために粒内割れはおこりにくくなり、かわり、 $\gamma$ -粒界における応力集中が大きくなり、 $\gamma$ -粒界腐食を促進し、粒界割れがおこりようになる。この粒界割れは析出、偏析とは直接関係はない。さらに負荷応力が高くなると機械的に粒内割れがおこる。

1.2 表面皮膜の回復速度 すべりにともなう $\gamma$ -表面皮膜が局部的に破壊される場所は無数におこりえるが、それらの大部分はすみやかに回復し、ごく少数の活性場所のみが生きつづける場合に SCC がおこる。全面にわたる回復が十分に速い場合には SCC はおこりえず、また回復が十分に遅い場合には全面腐食性が高くなり、これもまた SCC はおこり難い。回復がいくらか速い場合に SCC がおこりやすい。

1.3 割れの進行 粒内割れではすべり面の交線にそって、APCにより多数のトンネル孔食が進行する。トンネル孔食がある程度成長すると、延性破壊による孔食が連結され、応力にはほぼ垂直の方向に割れが形成される。高応力下では部分的には水素にもとづく脆性破壊もおこる。走査電顕観察によれば、ステンレス鋼の破面には、粒内割れと粒界割れ、トンネル孔食、すべりをもともなう延性破面ならびに擬へき開破面の共存がしばしば認められる。

## 2. すべり

SCCは言わば腐食クリーブであるが、クリーブでは金属内部に発生するボイドから破壊が進行し、SCCでは表面からのトンネル孔食から破壊が進行する。負荷応力 $\sigma$ と破断時間 $t_f$ の関係は共に、 $\ln t_f = a - b\sigma$ 、 $a$ 、 $b$ は定数、であらわされ、いずれにおいてもすべりから破壊に至る。SCCのすべりでは、(i) 転位分布、(ii) 表面皮膜による抑制作用、(iii) すべり帯への析出、(iv) すべりによる変態などが重要である。

2.1 転位分布 粒内割れは転位分布が *co-planar arrays* をなすとき (すべりが1方向のみにおこりやすいとき) おこりやすく、*tangled arrays* をなすときおこりにくい。粒内割れをおこす高Cr-低Niフェライト鋼の転位分布は確かに *co-planar arrays* である。しかしこれは必要・十分条件ではなく、*tangled arrays* でも粒内割れがおこる場合がある。23Cr鋼は42% $MgCl_2$ 、154°CでSCCをおこさないが、液側に $Ni^{2+}$ 、 $Cr^{6+}$ を各10ppm添加すると粒内割れをおこすようになる〔木内、下平〕。SCCでは転位分布よりも表面皮膜がいっそう重要である。

SCCにおよぼす合金元素の影響は、同一環境でも一般にその量により変化し、効果が逆転する場合も少なくない。合金元素は多くの場合すべりのモードと表面皮膜の性質の両方に影響し、また共存元素の析出あるいは拡散に影響してSCCに影響をおよぼす。

オーステナイト鋼では少量のN、P、フェライト鋼では少量のNiにより、転位の *co-planar arrays* が顕著にあらわれるが、N、P、Niはいずれも *passivator* でもあつて、表面皮膜に強く影響する。オーステナイト鋼では少量のC、多量のNiにより、転位の *tangled arrays* があらわれる。C、Nはマルチサイト変態点 $M_d$ を低下させる最強力元素であるから、この側からはSCCを抑制する有効元素である。オーステナイト鋼(18-10)の45% $MgCl_2$ 、154°C、SCCではPが0.003%以下ならばNの悪影響はない〔小若(1970)〕。オーステナイト鋼(18-20)の沸とう42% $MgCl_2$  SCCでは、Cは抑制作用、Nは促進作用を示し、両者の割合によって左右される〔選沢(1972)〕。これはすべりのモードに対するCとNの相反する働きによって説明される。炭化物形成によりCの働きを抑制するTi、Nb、Moは有害元素である。

2.2 表面皮膜による抑制作用 表面における転位の運動に対し、障壁となるために表面皮膜によって粗大すべりがおこりようになる。すべりのおこり方は負荷応力が一定でも、鋼の構造、組成のみによらない。水溶液によって変化する。沸とう42% $MgCl_2$ に $NO_3^-$ を添加すると、オーステナイト鋼(18-11)のすべり帯の密度が顕著に変化して破断時間がいちじるしくながくなる〔高野、下平〕。

2.3 すべり帯への析出 すべり帯は転位および空孔密度が他の場所より高いから、析出あるいは

偏析が優先的に起こる。これらはトンネル孔食の発生、進行を促進する。

2.4 すべりによる変態 加工マルテンサイト変態はC、Nなどの析出、偏析を促進し、またマルテンサイトは転位や双晶を内蔵するので溶解しやすく、HEを生じやすい。304、316ステンレス鋼のMd点は154℃以下であるが、沸とう42% MgCl<sub>2</sub>では水素によるマルテンサイト変態を生ずる(Asaro(1972))。したがって鋼の水素吸収を促進する元素すなわち周期表でVA、VIA族に属する元素はSCCを促進する。

### 3. 表面皮膜

酸化皮膜(不働態皮膜)におよぼす合金元素の作用は、(i)カソード反応を通じ不働態化を促進する(repassivator) (ii)アノード溶解を促進し不働態皮膜を不安定にする(dep passivator)、(iii)自ら不働態化しやすい(passive metal)などである。SCCは(i)、(iii)により促進され(ii)により抑制される。

3.1 repassivator 水素過電圧が比較的安くカソード反応を促進する元素すなわち周期表で、VIB、VIIB、VIII、IB、IVA、VA、VIA族に属する元素である。

合金元素の作用は環境条件により変化し、ことに割れのモードが変化するにしたがって、合金元素の役割が変化する場合が少なくない。沸とう20%NaClおよび高温高压水SCCでは、Mo、Cuは有効元素であり、Cは有害元素である(小若(1972、1974))。repassivatorの働きは端的には腐食電位を貫に変化させ、腐食速度を低下させ、耐食性をよくすることとなる。鋼の耐食性を改善する元素は一般に粒内割れには有害元素である。

3.2 depassivator これは最も有効、安全にSCCを防止するが、実在するかどうか知らない。C? Si? Mn?

3.3 passive metal 周期表でIVB、VB、VIB、VIIB、VIIIに属する元素である。少量の合金元素を加えて鋼の不働態を強化しSCCを防止することは、粒内割れでは不可能である。

### 4. 粒界析出

界面(粒界)は最大の構造欠陥であり、本質的に不安定な存在であるから、多結晶材料を使用する限り粒界に由来する弱点を完全に克服することは原理的に困難である。したがって粒界SCCの問題は深刻である。粒界析出ではCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>(鋭敏化加熱)生成によるCr欠乏帯の形成が最も重要である。NはCr<sub>23</sub>(C,N)<sub>8</sub>として析出する。

4.1 オーステナイト鋼 Cの有害作用をTi、Nbにより、制圧できることはオーステナイト鋼でもフェライト鋼でも同様である。粒界腐食に対しMoは有効、Ni、Crは有害である。Nは0.04~0.05%に有害作用のピークがあらわれるが、0.10%では無害になる(Binder et al. (1949))。Nは少量では粒界に連続的に偏析するが、多量では粒内または粒界に窒化物として不連続に析出し、SCCには無害になる。粒界偏析では、Pは100ppm以上、Siは1000~10,000ppmで粒界腐食をいちじるしく促進する(Armijo (1968))。Pは100ppm以下、Siは30,000ppm以上にしなければならない。Sも粒界偏析して粒界腐食を促進する。

4.2 フェライト鋼 高Crフェライト鋼の冷間加工性をよくするためには、格子間原子となるC、N、Oを極度に低くしなければならない。粒界腐食を防止するには、C、20ppm、N、80ppm、O、200ppm程度以下にして水中急冷しなければならない。空冷程度では鋭敏化される。加工経歴(格子欠陥密度)が粒界析出、偏析に大きく影響することを常に念頭におくべきである。

### 5. 金属組織

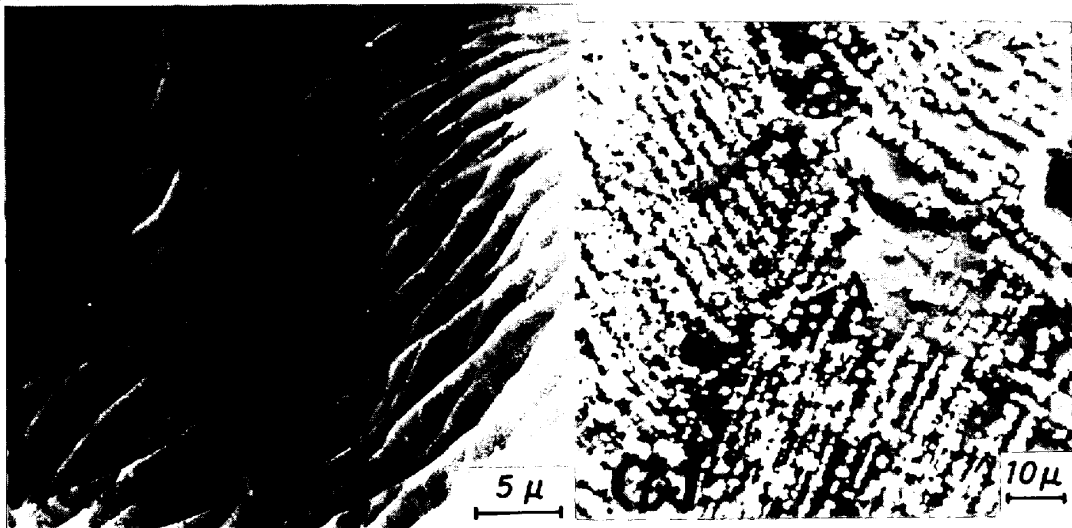
金属組織で各鋼種に共通して重要なことの一つは結晶粒径である。一般に粒径が小さいほどSCCに対する抵抗性が大きくなり、SCCにおいてもStroh-Petchの関係式がなりたつ。粒径は粒内すべりの生

起に關係する。

5.1 オーステナイト鋼  $42\%MgCl_2$ ,  $154^\circ C$  SCCで、304, 304L, 316, 316Lステンレス鋼の破面に腐食されやすいマルテンサイトを生じていることは、マルテンサイト変態がSCCを促進することを示す [Asaro et al. (1972)]。  $10\sim 18\%Cr$ ,  $6\sim 12\%Ni$ ,  $0.6\sim 5.0\%Mn$ ,  $0.3\sim 2.69\%Si$ ,  $0.004\sim 0.12\%C$ ,  $0.01\sim 0.06\%N$ 。  $M_s(^\circ C) = 1302 - 42(\%Cr) - 61(\%Ni) - 33(\%Mn) - 28(\%Si) - 1667(\%(C+N))$  の関係がある [Eichelman (1953)]。 18-8系では、  $M_{d30}(^\circ C) = 413 - 462(\%(C+N)) - 9.2(\%Si) - 8.1(\%Mn) - 13.7(\%Cr) - 9.5(\%Ni) - 18.5(\%Mo)$  である。 [Angel (1954)]。 マルテンサイト変態に関する限り、Mn, Si, C, N, Moは有効元素であることが推定される。 オーステナイトでは積層欠陥エネルギーが重要であり、これが低いほど転位の *co-planar arrays* を生じやすく、またマルテンサイト変態をおこしやすい [Nutting (1969)]。

5.2 フェライト鋼 フェライト鋼には脆性、 $475^\circ C$ 脆性 ( $\alpha, \alpha'$ 相) などの脆性がおこるが、APC-SCCはおこり難い。しかし少量のNiまたはCuを合金すると粒内割れをおこしやすくなる。割れをおこさない限界量はNi, Cuとも約0.8%であるが、Cr量を増すにしたがって限界量が低下する。一般にフェライト鋼は熱処理、加工歴によって性質が大きく変化するので、合金元素の影響を簡単にまとめることはむずかしい。23%Cr鋼はNiが4%以上では $\gamma$ 相組織になり、2~3%Niで最も粒内割れをおこしやすくなる。 $42\%MgCl_2$ ,  $154^\circ C$  で23%Cr鋼の表面皮膜はCr, Feの酸化物から成り、全面腐食性を示すが、23%Cr-2%Ni鋼の表面皮膜はCrの酸化物からのみ成り不動態である。写真(a)は23Cr-1Ni鋼の粒内割れ破面を示し、すべりにおけるトンネル孔食によってSCCが進行する様子を示している。写真(b)はSCCをおこさない23Cr鋼の全面腐食性を示す。

5.3  $\gamma$ 相鋼  $\alpha$ 相も $\gamma$ 相もそれぞれ単独ではSCCをおこしやすいが、共存するとSCCも孔食も粒界腐食もおこりにくくなる。すべりが $\gamma$ 相ではおこりやすいが $\alpha$ 相ではおこりにくい。 $\alpha$ 相と $\gamma$ 相は互に電気化学的防食作用を働かす。析出の同じ粒界が常に不連続であることが、SCCに対してきわめて有効である。



APC-SCCでは表面皮膜の性質が最も重要であるが、表面皮膜は金属と環境によって定まるので、合金側のみからSCCと合金元素の関係を整理することはできない。以上の簡単なみわかしからステンレス鋼のSCCについて金属側の研究としては、(i) 転位の *co-planar arrays* の発生の抑制、(ii) 表面皮膜の物理的・化学的不安定化、(iii) 粒界析出の不連続化などの確実な実現方法を見出すことが重要であるように思われる。