

論 文

UDC 669.15'24'26-194.56 : 620.194.2 : 620.193.4 : 620.193.013

18Cr-10Ni ステンレス鋼の MgCl₂ 溶液中における
応力腐食割れ形態の電位依存性*

小若正倫**・工藤 赳夫***

Potential Dependence of Stress Corrosion Cracking Mode of
18Cr-10Ni Stainless Steel in MgCl₂ Solution

Masamichi KOWAKA and Takeo KUDO

Synopsis:

The effect of the MgCl₂ concentration-potential relationship on the transgranular stress corrosion cracking (TGSCC) and intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) of solution treated and sensitized 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel was investigated in 15 to 35% MgCl₂ solutions at 80 °C under the stress of 25 kg/mm². The effect of applied stress on SCC mode of sensitized 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel was also studied.

Only the TGSCC occurred in the solution treated 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel when the concentration of MgCl₂ was above 30%, and the potential range of SCC was widened with an increase of MgCl₂ concentration. The MgCl₂ concentration-potential range for TGSCC or mixed types of SCC of sensitized 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel was almost the same with that for TGSCC of the solution treated one. The potential range in which only the IGSCC occurred was just below that of TGSCC in the case of sensitized 18Cr-10 Ni-0.15C stainless steel, and this potential range became wider with a decrease of MgCl₂ concentration.

It was found that the fracture shifted from TGSCC to IGSCC with an increase of applied stress in the same environmental condition.

The anodic polarization curves of 6 to 18Cr-10Ni and 18Cr-10Ni-0.15C steels were measured. The mechanisms of TGSCC and IGSCC were also discussed.

1. 結 言

塩化物水溶液中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れの研究には、従来より、沸騰 42% MgCl₂ 溶液 (154°C)* が多く用いられてきた。しかし、沸騰 42% MgCl₂ 溶液は酸性で腐食性がきびしいため、実用上問題となる中性塩水溶液中での応力腐食割れとは、必ずしも挙動を同じくするとはいえない。

筆者らはそれらの大きな相違点として、つぎの3点を指摘した。第1点として、成分元素の影響は沸騰42% MgCl₂ 溶液中と中性塩水溶液中で異なる点である。たとえば、沸騰 42% MgCl₂ 溶液中では Ni, C および Si は割れ感受性を著しく減少させるに有効な元素であるが^{2)~8)}、ある実環境では Si 含有量を高めても割れ感

受性は必ずしも減少しない。筆者らは沸騰 MgCl₂ 溶液の濃度 (温度) によつても成分元素の影響が変化することを明らかにした⁹⁾。第2点として、沸騰 42% MgCl₂ 溶液中では応力腐食割れは孔食を起点として発生することはないが、中性塩水溶液中では孔食を起点として発生する場合が多い^{10)~12)}。この点に関して、筆者らは MgCl₂ 溶液の濃度を変化させた場合の応力腐食割れと孔食の電位的な関係を明らかにした¹³⁾。第3点として、応力腐食割れ形態の問題がある。沸騰 42% MgCl₂ 溶液中では鋭敏化処理されても粒界割れは発生しにくい、中性塩水溶液中では粒界割れが発生しやすい。現在、高温純水中における溶接熱影響部での粒界割れが重要な問題となっており、いくつかの研究がある^{14)~17)}。一方、高濃度塩化物水溶液中では、森田¹⁸⁾は沸騰 20% NaCl 溶液中では 600~800°C で熱処理を施すと粒界割れが生じやすくなることを報告した。また、岡田ら¹⁹⁾は沸騰

* 沸点 154°C の溶液の濃度は 45% であるが、慣例に従ってこの表現をとった。

* 昭和51年4月本会講演大会にて発表 昭和51年5月17日受付 (Received May 17, 1976)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd.)

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd., 1-3 hondori Nishinagasu Amagasaki 660)

Table 1. Chemical compositions of materials used (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N
18Cr-10Ni-0.15C	0.15	0.50	1.33	0.014	0.010	<0.01	10.35	18.00	<0.01	0.018
18Cr-10Ni	0.007	0.51	1.49	0.011	0.008	<0.01	10.19	17.65	<0.01	0.057
15Cr-10Ni	0.005	0.49	1.56	0.012	0.008	<0.01	10.13	14.78	<0.01	0.060
12Cr-10Ni	0.009	0.50	1.57	0.012	0.008	<0.01	10.35	11.94	<0.01	0.040
9Cr-10Ni	0.005	0.47	1.59	0.008	0.008	<0.01	10.37	9.00	<0.01	0.035
6Cr-10Ni	0.006	0.46	1.60	0.009	0.008	<0.01	10.22	6.44	<0.01	0.031

MgCl₂ 溶液中において非鋭敏化ステンレス鋼の応力腐食割れ形態について検討し、陰分極することにより、また、沸騰 MgCl₂ 溶液の濃度（温度）を低下させるにつれて粒界割れが生じやすくなることを報告した。しかし粒内割れと粒界割れにおよぼす環境因子の影響ならびにそれらの機構については不明な点が多い。

本報では、応力腐食割れ形態におよぼす MgCl₂ 濃度および電位の影響を調べ、同時に、粒内割れと粒界割れの機構について考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 供試材

応力腐食割れ試験に供するため、18Cr-10Ni-0.15C ステンレス鋼を高周波誘導溶解炉を用いて溶製した。厚さ 7 mm の板に鍛伸熱延し、さらに、4.9 mm の厚さまで冷延した後、1 100°C × 30 min 水冷の溶体化処理をおこない、平行部 3φ × 20 mm の引張試験片を作製した。つぎに、エメリー紙 #0 研磨後、機械加工の影響を取り除くことを目的として、真空中にて 1 100°C × 10 min の応力除去焼鈍をおこなった。鋭敏化処理を施す場合には、さらに、650°C × 5 h の熱処理をおこなった。その後、表面皮膜除去のため軽くエメリー紙 #0 研磨をおこない実験に供した。なお、試験温度 80°C における 0.2% 耐力および引張強さは、溶体化処理材についてはそれぞれ 21.5 kg/mm²、54.5 kg/mm²、鋭敏化処理材についてはそれぞれ 21.7 kg/mm²、54.6 kg/mm² であつた。

また、鋭敏化処理材の Cr 欠乏部を想定し、分極挙動におよぼす Cr 含有量の影響を調べるため、6~18Cr-10Ni 鋼を高周波誘導炉を用いて溶製した。鍛伸熱延後、試験片を作製した。供試材の化学組成をまとめて Table 1 に示す。

2.2 実験方法

応力腐食割れ形態におよぼす MgCl₂ 濃度および電位の影響を明らかにするため、通気した 80°C の 15~35% MgCl₂ 溶液中で定電位に保持して試験した。対極には白金を使用した。また照合電極としては飽和カロメル電極を用い、試験液と同濃度の室温 MgCl₂ 溶液を介し

て測定した。応力は定荷重引張試験法により、25 kg/mm² を付加した。試験後、試験片断面の顕微鏡観察をおこない、応力腐食割れ形態あるいは腐食状況を調べた。

また、6~18Cr-10Ni 鋼ならびに溶体化処理および鋭敏化処理した 18Cr-10Ni-0.15C ステンレス鋼のアノード分極曲線を測定した。試験片表面をエメリー紙 #0 研磨し、脱脂洗滌した後、電極面 1 cm² を残して他の部分をエポキシ樹脂およびシリコンで 2 重に被覆した。試験液には 80°C の 35%、25% および 15% MgCl₂ 溶液を用い、Ar で 30 min 脱気した後、6.7 mV/min の電位掃引速度で測定した。

3. 実験結果

3.1 MgCl₂ 濃度および電位の影響

粒内割れと粒界割れの電位的な関係を明らかにする目的で、18Cr-10Ni-0.15C ステンレス鋼について 80°C の 15~35% MgCl₂ 溶液中で定電位に保持して破断時間

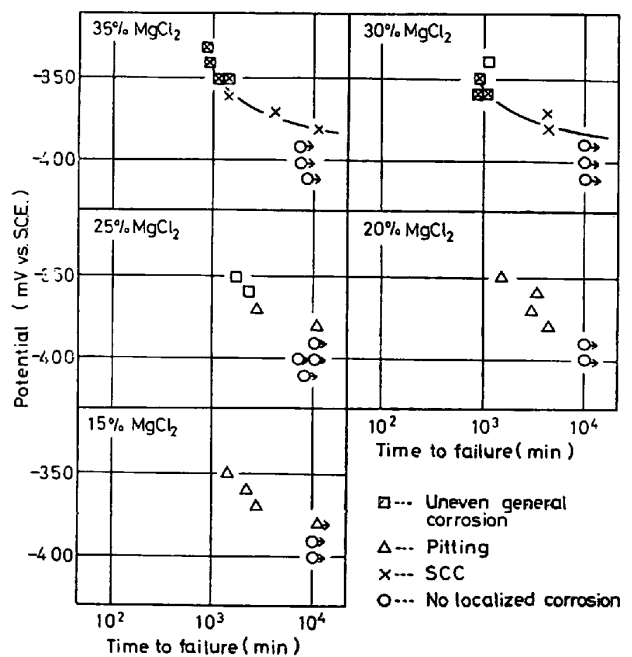


Fig. 1. Effect of applied potential on time to failure of solution treated 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in MgCl₂ solutions at 80°C (25 kg/mm²).

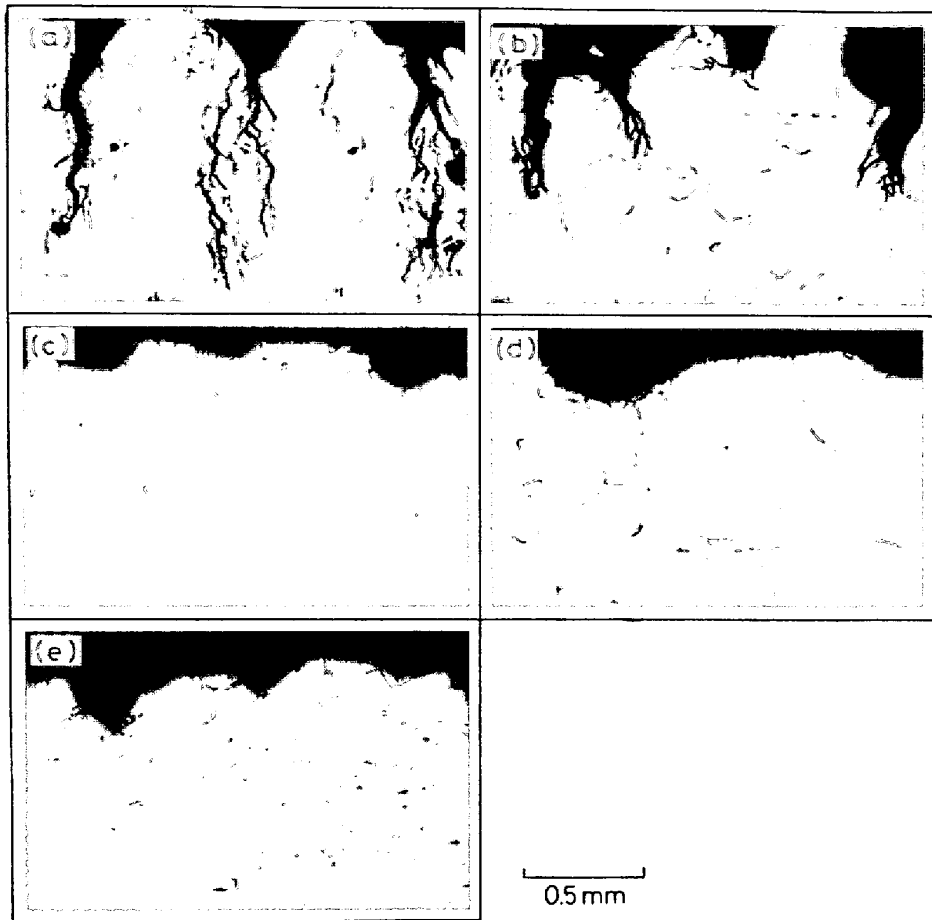


Photo. 1. Corrosion mode of solution treated 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in $MgCl_2$ solutions at $80^\circ C$ (25 kg/mm^2).

(a) 35% $MgCl_2$, -360 mV , (b) 30% $MgCl_2$, -360 mV , (c) 25% $MgCl_2$, -370 mV , (d) 20% $MgCl_2$, -370 mV , (e) 15% $MgCl_2$, -370 mV

ならびに試験後の割れ状況を調べた。

まず、溶体化処理材について検討した結果をまとめて Fig. 1 に示す。35% $MgCl_2$ 溶液においては -380 mV 以上の電位で割れが発生し、電位が貴になるにつれて破断時間は短くなる。しかし、 -350 mV 以上の電位では表面は凹凸のはげしい全面腐食的形態を示した。30% $MgCl_2$ 溶液の場合は $-350 \sim -380 \text{ mV}$ で割れが発生した。割れは Photo. 1 (a), (b) に示すように粒内割れである。一方、25% $MgCl_2$ 以下の濃度になると割れを生ずる電位領域はまったく存在せず、孔食のみ生じた。しかし、試験後の腐食状況は前報¹³⁾で報告した SUS 304 あるいは SUS 316 に比べて全面腐食的である。特に、25% $MgCl_2$, -350 mV および -360 mV では全面腐食的傾向が著しく大きかったので、図中の表示は全面腐食とした。25%, 20% および 15% $MgCl_2$ 溶液での腐食状況を Photo. 1 (c), (d), (e) に示す。

以上の結果を、 $MgCl_2$ 濃度と電位の関係でまとめ Fig. 2 に示す。30% $MgCl_2$ 以上の濃度で割れを生ずる電位

領域が存在し、濃度が高まるにつれてその電位領域は広がる傾向にある。一方、25% $MgCl_2$ 以下の濃度では割れの発生は認められず、孔食のみが生ずる。

つぎに、 $650^\circ C \times 5 \text{ h}$ の鋭敏化処理を施した 18Cr-10Ni-0.15C ステンレス鋼について、溶体化処理材と同様、 $80^\circ C$ の各濃度の $MgCl_2$ 溶液中で検討した。35% および 30% $MgCl_2$ 溶液中における電位-破断時間曲線をそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示す。いずれの溶液の場合も、 -390 mV 以上の電位では電位が貴になるにつれて破断時間は短くなり、それとともに全面腐食的傾向も増す。一方、 -390 mV 以下の電位では割れは発生するが、7000~10000 min の試験時間内ではほとんどの場合破断しなかった。35% $MgCl_2$ 溶液では -430 mV 以下、30% $MgCl_2$ 溶液では -450 mV 以下の電位では割れの発生は認められなかった。試験後の顕微鏡観察の結果、いずれの溶液においても、電位が卑になるにつれて粒内割れから粒界割れに移行していく傾向が認められ、 -400 mV 以下の電位では完全な粒界割れであった。粒

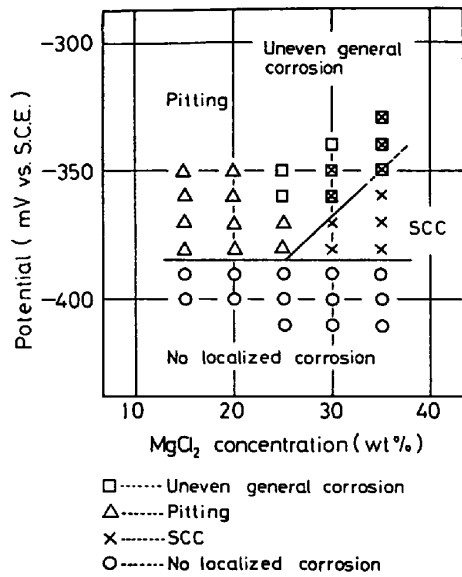


Fig. 2. Relation between SCC and pitting corrosion of solution treated 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in MgCl₂ solutions at 80°C (25 kg/mm²).

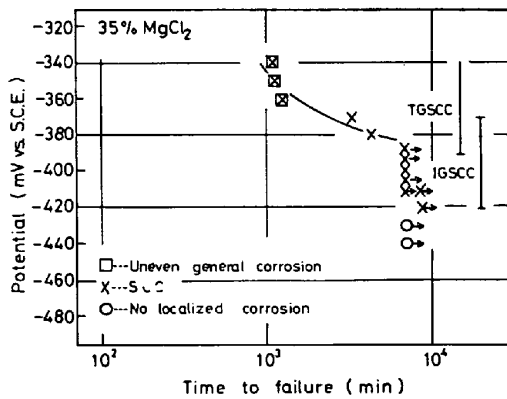


Fig. 3. Effect of applied potential on time to failure of sensitized 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in 35% MgCl₂ solution at 80°C (25 kg/mm²).

内割れおよび粒界割れを生ずる電位領域を図中に示した。粒内割れと粒界割れの共存する場合は混合割れと称する。35% MgCl₂ 溶液中における代表的な割れを Photo. 2(a), (b)に示す。-390mV では混合割れであるが、-420mV では完全な粒界割れである。25% MgCl₂ 溶液中における結果を Fig. 5 に示す。35% あるいは 30% MgCl₂ 溶液の結果と異なり、破断時間に極大値および極小値が存在する。極大値は、-390mV、極小値は -430~-440mV で認められた。顕微鏡観察の結果、-380~-400mV では混合割れであつた。しかし、-400mV では粒界割れが主体である。この混合割れを生ずる電位は破断時間の極大値を示す -390mV とほぼ一致する。一方、-410~-470mV では完全な粒界割れであつ

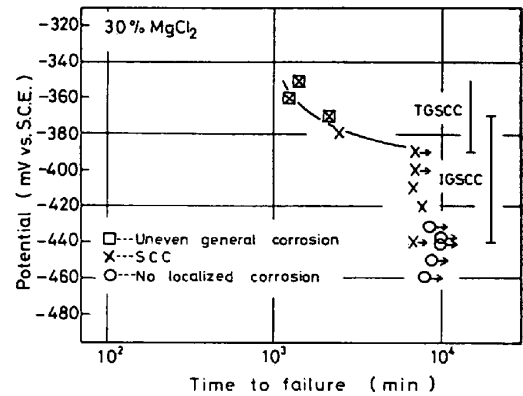


Fig. 4. Effect of applied potential on time to failure of sensitized 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in 30% MgCl₂ solution at 80°C (25 kg/mm²).

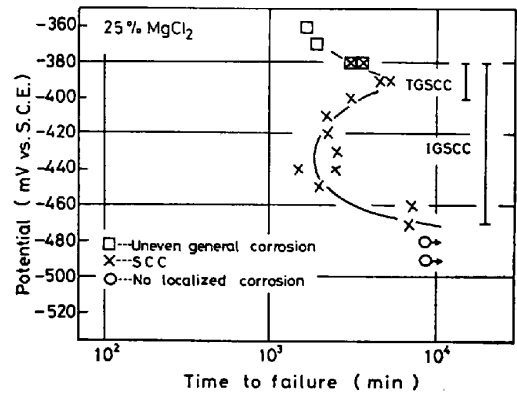


Fig. 5. Effect of applied potential on time to failure of sensitized 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in 25% MgCl₂ solution at 80°C (25 kg/mm²).

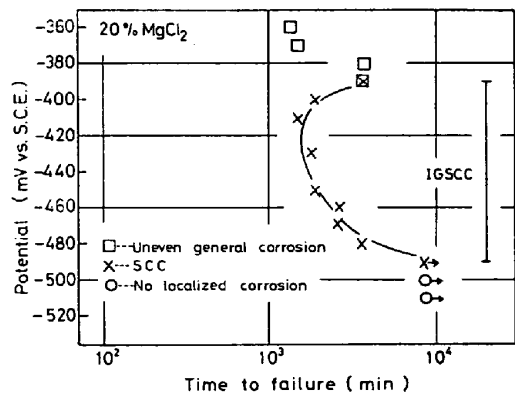


Fig. 6. Effect of applied potential on time to failure of sensitized 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in 20% MgCl₂ solution at 80°C (25 kg/mm²).

た。粒界割れ感受性は-430~-440mV で最大である。代表的な割れを Photo. 2(c), (d) に示す。さらに濃度を低め、20% および 15% MgCl₂ 溶液とした場合の結

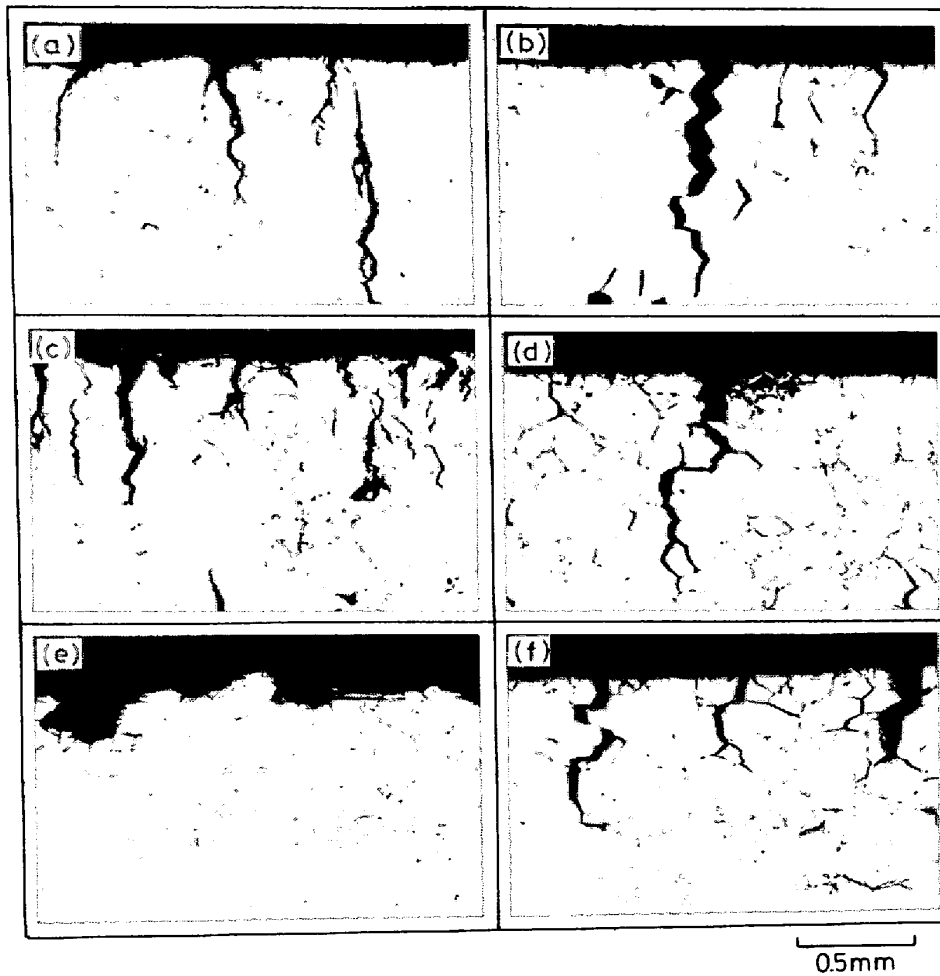


Photo. 2. Effect of applied potential on SCC mode of sensitized 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in $MgCl_2$ solutions at $80^\circ C$ (25 kg/mm^2).

(a) 35% $MgCl_2$, $-390mV$, (b) 35% $MgCl_2$, $-420mV$, (c) 25% $MgCl_2$, $-390mV$, (d) 25% $MgCl_2$, $-430mV$, (e) 15% $MgCl_2$, $-390mV$, (f) 15% $MgCl_2$, $-470mV$

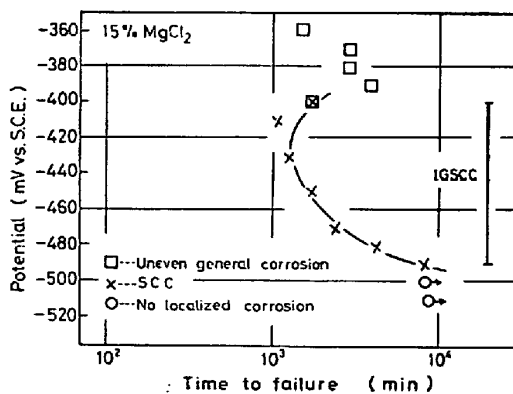


Fig. 7. Effect of applied potential on time to failure of sensitized 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in 15% $MgCl_2$ solution at $80^\circ C$ (25 kg/mm^2).

果をそれぞれ Fig.6 および Fig.7 に示す. 25% $MgCl_2$ 溶液の場合と同様, 破断時間に極大値と極小値が存在する. しかし, 破断時間が極大値を示す電位以上では割れ

の発生は認められず, 全面腐食的である. 一方, 粒界割れを生ずる電位領域は 25% $MgCl_2$ 溶液の領域よりさらに広くなり, $-400 \sim -490mV$ にわたっている. 15% $MgCl_2$ 溶液における代表的な腐食状況を Photo. 2 (e), (f) に示す. $-390mV$ では割れは発生せず, 全面腐食的である. $-470mV$ では粒界割れである.

以上述べた結果を, $MgCl_2$ 濃度と電位の関係でまとめ Fig. 8 に示す. 粒内割れあるいは混合割れを生ずる電位領域は 25% $MgCl_2$ 以上の濃度で存在し, また, この電位領域は $MgCl_2$ 濃度が高くなるにつれて広がる. 鋭敏化処理材では, さらに, 粒界割れを生ずる $MgCl_2$ 濃度-電位領域が存在する. この電位領域は $MgCl_2$ 濃度が低下するにつれて広がる傾向にある.

3.2 応力の影響

応力腐食割れにおよぼす応力の影響を鋭敏化処理した 18Cr-10Ni-0.15C ステンレス鋼について検討した. 25% $MgCl_2$, $-440mV$ および $-390mV$ における応力の

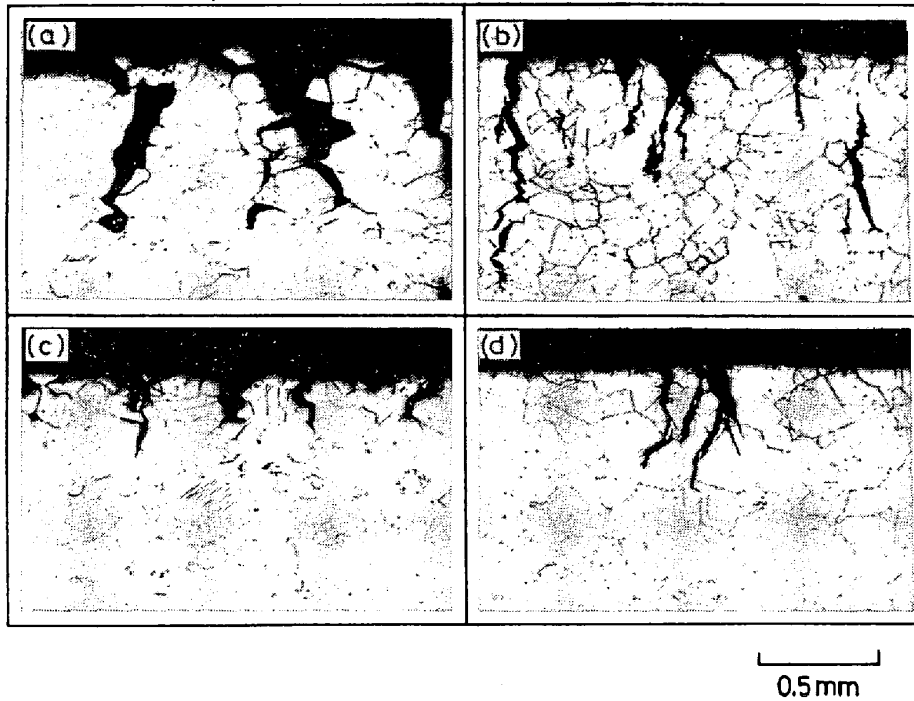


Photo. 3. Effect of applied stress on SCC mode of sensitized 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in MgCl₂ solutions at 80°C.

(a) 25% MgCl₂, -390mV, 35 kg/mm², (b) 25% MgCl₂, -390mV, 25 kg/mm²
 (c) 35% MgCl₂, -370mV, 40 kg/mm², (d) 35% MgCl₂, -370mV, 25 kg/mm²

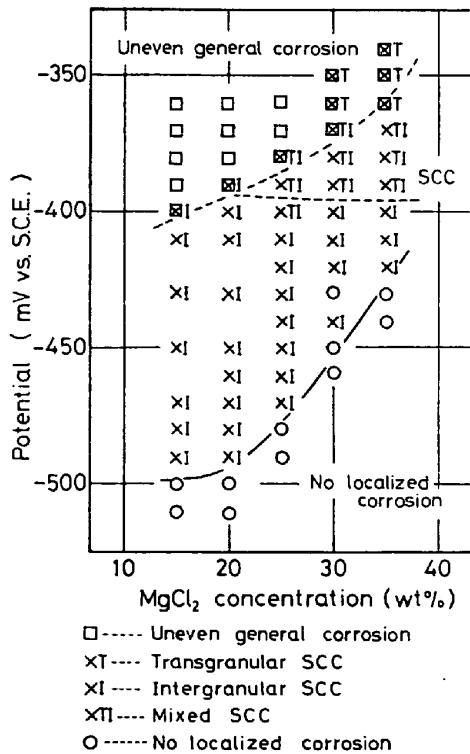


Fig. 8. Relation between transgranular SCC and intergranular SCC of sensitized 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in MgCl₂ solutions at 80°C (25 kg/mm²).

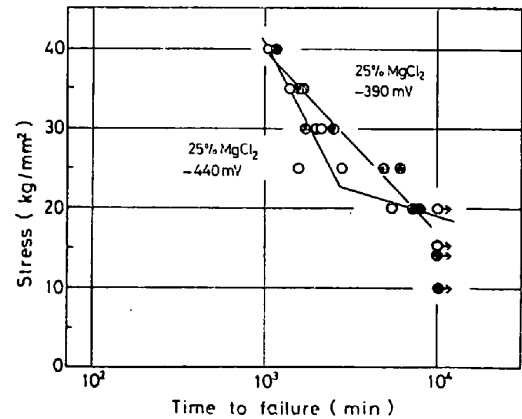


Fig. 9. Effect of applied stress on time to failure of sensitized 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in 25% MgCl₂ solution at 80°C.

影響を Fig. 9 に示す。-440mV は 25 kg/mm² の付加応力で粒界割れ感受性が最大の電位、また、-390mV は混合割れが生ずる電位である。-440mV での試験時間 10 000 min における限界応力値は 15~20 kg/mm² である。割れは付加応力に関係なく、すべて粒界割れであった。一方、-390mV での破断時間も 25 kg/mm² 付近を除き -440mV のそれと大差ない。限界応力値は 15~20 kg/mm² である。しかし、-390mV の場合応力腐食割れ形態に応力依存性が観察された。20 kg/mm²

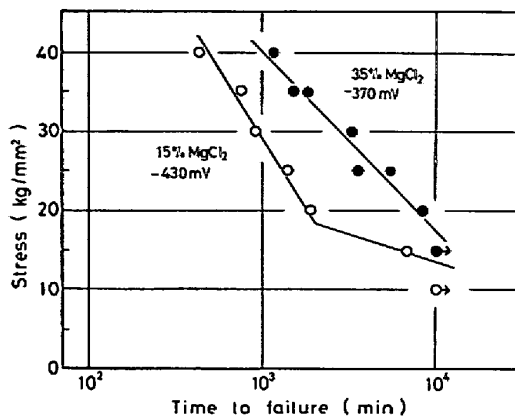


Fig. 10. Effect of applied stress on time to failure of sensitized 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in $MgCl_2$ solutions at $80^\circ C$.

および 25 kg/mm^2 では混合割れであるのに対して、 30 kg/mm^2 になると粒内割れを含むが、おもに粒界割れとなり、 $35 \sim 40 \text{ kg/mm}^2$ では完全な粒界割れが生じた。 35 kg/mm^2 および 25 kg/mm^2 での応力腐食割れ状況を Photo. 3 (a), (b) に示す。Photo. 3 (b) は Photo. 2 (c) と同一条件である。

$15\% \text{ MgCl}_2$, -430mV および $35\% \text{ MgCl}_2$, -370mV における応力の影響を Fig. 10 に示す。付加応力 25 kg/mm^2 において前者は粒界割れ、後者は一部粒界割れを含むが、おもに粒内割れを生ずる電位である。 $15\% \text{ MgCl}_2$, -430mV の方が $35\% \text{ MgCl}_2$, -370mV におけるより破断時間は短い。 $15\% \text{ MgCl}_2$, -430mV の場合、試験時間 $10,000 \text{ min}$ における限界応力値は $10 \sim 15 \text{ kg/mm}^2$ である。割れはすべて粒界割れであった。一方、 $35\% \text{ MgCl}_2$, -370mV では限界応力値は $15 \sim 20 \text{ kg/mm}^2$ である。 $35\% \text{ MgCl}_2$, -370mV の場合もまた、応力腐食割れ形態に応力依存性が認められた。 $20 \sim 25 \text{ kg/mm}^2$ では粒界割れをごくわずか含むが、おもに粒内割れであるのに対して、 30 kg/mm^2 以上になると混合割れを生じた。付加応力 40 kg/mm^2 および 25 kg/mm^2 における応力腐食割れ状況を Photo. 3 (c), (d) に示す。

4. 考 察

ステンレス鋼の応力腐食割れ形態は材料因子、環境因子および応力因子の相互作用によつて決定されるが、各因子の影響については不明な点が多い。本報では鋭敏化処理した $18\text{Cr}-10\text{Ni}-0.15\text{C}$ ステンレス鋼について、 $MgCl_2$ 濃度および電位の環境因子ならびに応力因子の影響を分離して検討した。その結果、応力腐食割れ形態は環境因子および応力因子いずれにも大きく依存するこ

とが明らかになった。

まず、環境因子の影響について考察する。鋭敏化処理した $18\text{Cr}-10\text{Ni}-0.15\text{C}$ ステンレス鋼の粒内割れと粒界割れにおよぼす $MgCl_2$ 濃度および電位の影響をまとめて示した Fig. 8 において、粒内割れあるいは混合割れを生ずる $MgCl_2$ 濃度-電位領域は溶体化処理材の粒内割れを生ずる領域 (Fig. 2) にほぼ一致した。 $MgCl_2$ 濃度がある臨界濃度以下になると粒内割れが生じなくなる原因については前報¹³⁾で考察した。一方、鋭敏化処理した $18\text{Cr}-10\text{Ni}-0.15\text{C}$ ステンレス鋼の場合、さらに、粒界割れを生ずる $MgCl_2$ 濃度-電位領域が存在した。そして、この電位領域は $MgCl_2$ 濃度が高くなるにつれて狭くなる。粒内割れを生じうる $25\% \text{ MgCl}_2$ 以上の濃度では電位を単にするにつれて粒内割れから粒界割れに移行する。しかし、 $25\% \text{ MgCl}_2$ 溶液中における電位-破断時間曲線 (Fig. 5) において、粒内割れ (混合割れ) の生ずるのは $-380 \sim -400\text{mV}$ であるのに対して、最も粒界割れの生じやすいのは $-430 \sim -440\text{mV}$ である。粒内割れおよび粒界割れを生ずる個々の電位領域が存在すると考える STAEBLE の説²⁰⁾によれば、 $-380 \sim -400\text{mV}$ に粒内割れの電位領域が、また、 $-430 \sim -440\text{mV}$ 付近に粒界割れ感受性が最大の電位領域が存在することになる。このような応力腐食割れ形態の $MgCl_2$ 濃度および電位依存性を明らかにするため、Cr 欠乏部を想定した $6 \sim 18\text{Cr}-10\text{Ni}$ 鋼ならびに溶体化処理および鋭敏化処理した $18\text{Cr}-10\text{Ni}-0.15\text{C}$ ステンレス鋼について無応力状態でのアノード分極曲線を測定した。 $80^\circ C$ の 35% , 25% および $15\% \text{ MgCl}_2$ 溶液中における結果を Fig. 11~13 に示す。 $35\% \text{ MgCl}_2$ 溶液中では $15 \sim 18\text{Cr}-10\text{Ni}$ ステンレス鋼、 25% および $15\% \text{ MgCl}_2$ 溶液中では $12 \sim 18\text{Cr}-10\text{Ni}$ ステンレス鋼は不動態挙動を示している。また、この不動態化しているステンレス鋼の分極挙動におよぼす Cr 含有量の影響は $MgCl_2$ 濃度が低下するにつれて大きくなることが明らかである。すなわち、 $35\% \text{ MgCl}_2$ 溶液中では分極挙動におよぼす Cr 含有量の影響は顕著でないが、 $15\% \text{ MgCl}_2$ まで低下すると、Cr 含有量の減少につれて貫通電位 (電流が急に増大し始める電位) が著しく単に移行し、また、不動態保持電流密度が増大する。 $18\text{Cr}-10\text{Ni}-0.15\text{C}$ ステンレス鋼の分極曲線も同様の傾向を示し、 $35\% \text{ MgCl}_2$ 溶液中では溶体化処理材と鋭敏化処理材で貫通電位にほとんど差は認められないが、 $15\% \text{ MgCl}_2$ 溶液中では鋭敏化処理材の貫通電位は溶体化処理材のそれに比べて $80 \sim 90\text{mV}$ 単に移行する。森田²¹⁾も室温の $20\% \text{ NaCl}$ 溶液中および室温飽和の $MgCl_2$ 溶液中で溶体化処理および鋭敏化処理した

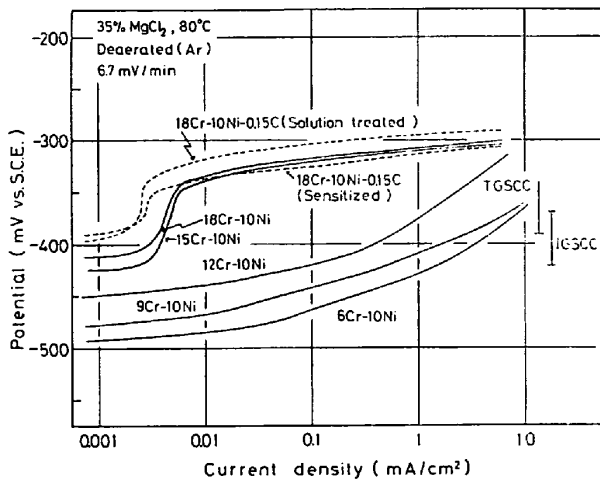


Fig. 11. Anodic polarization curves of 6~18Cr-10Ni steels and 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in deaerated 35% MgCl₂ solution at 80°C.

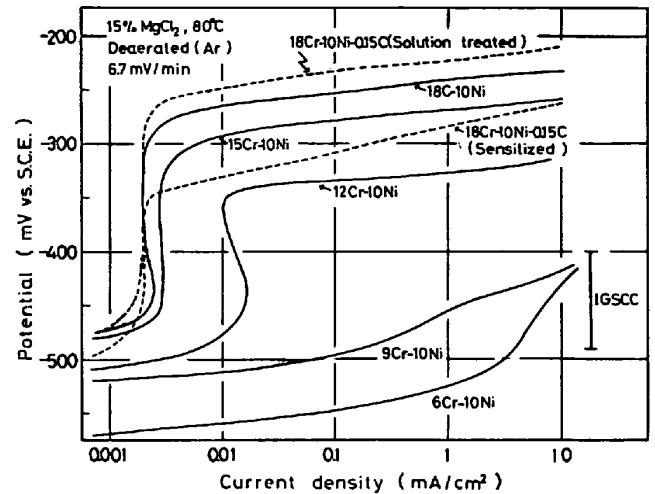


Fig. 13. Anodic polarization curves of 6~18Cr-10Ni steels and 18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in deaerated 15% MgCl₂ solution at 80°C.

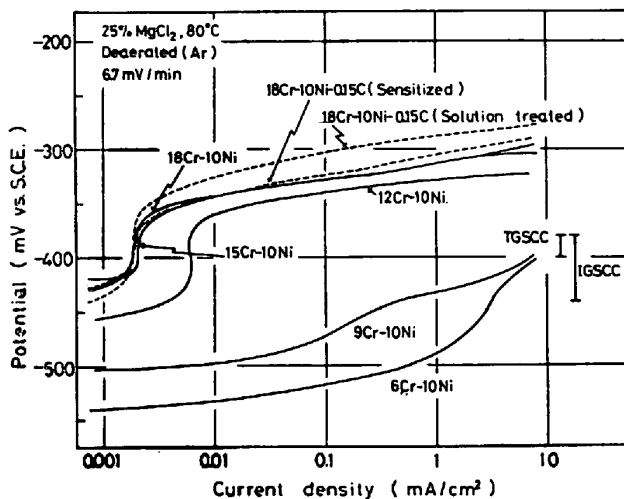


Fig. 12. Anodic polarization curves of 6~18Cr-10Ni-0.15C stainless steel in deaerated 25% MgCl₂ solution at 80°C.

SUS 304 について分極挙動を調べ、前者では鋭敏化処理により貫通電位が著しく卑に移行するのに対して、後者では熱処理による差が顕著に認められないと報告している。

MgCl₂ 濃度が高まるにつれて鋭敏化処理しても粒界割れが生じにくくなることは前述したが、これらの分極挙動から、その結果を説明できる。すなわち、MgCl₂ 濃度が高くなると分極挙動におよぼす Cr 含有量の影響が小さくなることから、高濃度 MgCl₂ 溶液では割れは Cr 濃度の減少した Cr 欠乏部に優先的に発生、伝播することなく、結果として、粒内型の応力腐食割れ形態を示すものと考えられる。

15% MgCl₂ 溶液中での分極曲線を示した Fig. 13 に

において、鋭敏化処理した 18Cr-10Ni-0.15C ステンレス鋼の貫通電位を 6~18Cr-10Ni 鋼の貫通電位と比較すると、12Cr-10Ni ステンレス鋼のそれとほぼ一致する。したがって、粒界部の Cr 濃度は約 12% まで低下しているものと推測される。しかし、35% MgCl₂ 溶液中の分極曲線を示した Fig. 11 において、12Cr-10Ni ステンレス鋼 (11.94% Cr) が不動態化していないという結果および 35% MgCl₂ 溶液中で応力腐食割れにおよぼす応力の影響を調べた Fig. 10 において、15 kg/mm² の付加応力では 10 000 min 後も粒界部の腐食がまったく認められなかった事実から、35% MgCl₂ 溶液においても粒界部は不動態化しており、Cr 濃度は 11.94% 以下には低下していないものと推測される。これら 15% および 35% MgCl₂ 溶液中における実験事実より、650 °C × 5 h の鋭敏化処理を施した 18Cr-10Ni-0.15C ステンレス鋼の Cr 欠乏部の Cr 濃度は 11.94% 以下ではないがそれに近い Cr 濃度 (11.94% Cr から 14.78% Cr の間) まで低下し、しかも不動態化していると考えるのが妥当と思われる。本条件における粒界型の応力腐食割れに対しても応力による不動態皮膜の破壊が必須条件と考えられる。引張応力の存在を必要としない粒界腐食とは大きく相違する点である。

つぎに、応力腐食割れ形態の電位依存性について考察する。いま、鋭敏化処理した 18Cr-10Ni-0.15C ステンレス鋼の Cr 欠乏部の Cr 濃度を 12% Cr とし、12Cr-10Ni ステンレス鋼の分極曲線を Cr 欠乏部の分極挙動と仮定する。また、結晶粒内部の分極挙動として、溶体化処理した 18Cr-10Ni-0.15C ステンレス鋼の分極曲線

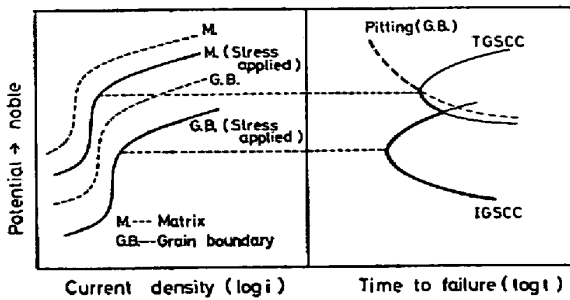


Fig. 14. Schematic figure illustrating potential dependence of transgranular SCC and intergranular SCC in 25% $MgCl_2$ solution at $80^\circ C$ under the applied stress of 25 kg/mm^2 .

を用いると、25% $MgCl_2$ および 15% $MgCl_2$ いずれの溶液においても、粒内割れあるいは粒界割れを生ずる電位領域は粒内部および Cr 欠乏部の分極曲線の貫通電位に対して若干卑な電位に位置している。35% $MgCl_2$ 溶液についても同様なことがいえるものと思われるが、本結果からでは明らかでない。MURATA²²⁾らは 0.1N H_2SO_4 + 0.1N KCl 溶液中で Type 304 の無応力および定速引張下での分極挙動および応力腐食割れにおよぼす電位の影響を調べた。その結果、貫通電位は定速引張を与えることにより卑に移行し、また、応力腐食割れを生ずる電位はこの場合の貫通電位にほぼ対応することを示した。本研究における $MgCl_2$ 溶液中での応力腐食割れについても同様に考えることができる。25% $MgCl_2$, $80^\circ C$, 付加応力 25 kg/mm^2 の場合の電位-破断時間曲線 (Fig. 5) ならびに上述の分極挙動から、粒内割れと粒界割れの電位的な関係は Fig. 14 のように模式的に示しうる。粒内割れ感受性および粒界割れ感受性が最も大きい電位はそれぞれ結晶粒内部および Cr 欠乏部の応力付加状態での貫通電位付近に存在するものと考えられる。その電位においては、すべりステップ部の溶解速度と再不動態化速度が均衡を保ち、応力腐食割れに対して好条件であると考えられる²²⁾。また、Fig. 14 の模式図は Fig. 3~7 の結果よりつぎのように考えられる。 $MgCl_2$ 濃度が 25% より高くなると粒内割れの電位領域は広くなり、それに対して、粒界割れの電位領域は狭くなると同時に破断時間は長時間側に移行する。一方、25% $MgCl_2$ より低くなると粒内割れの電位領域は消失し、粒界割れの電位領域は広くなっていく。

高濃度塩化物水溶液中での応力腐食割れ形態におよぼす応力の影響についての報告は少ない。高野²³⁾は非鋭敏化 18Cr-10Ni ステンレス鋼について、 $MgCl_2$ 溶液中で応力腐食割れ形態におよぼす歪速度の影響を調べ、同じ

試験環境では歪速度が高まるにつれて粒内割れから粒界割れに移行する現象を認めた。このことは高い歪速度を与える高応力下では粒界割れが生じやすいことを示している。また、VERMILYEA²⁴⁾は割れ先端の応力拡大係数 K と一度に進む局部溶解深さ L により応力腐食割れ形態を理論的に説明しようと試みた。彼の理論によれば、 K 値が大きくなるほど粒界割れが生じやすい。本研究においても、鋭敏化処理した 18Cr-10Ni-0.15C ステンレス鋼について応力腐食割れにおよぼす応力の影響を調べた 3.2 節で、応力腐食割れ形態の応力依存性が認められた。すなわち、25% $MgCl_2$, -390 mV において $20 \sim 25 \text{ kg/mm}^2$ の付加応力では混合割れであるのに対して、 $35 \sim 40 \text{ kg/mm}^2$ では完全な粒界割れになった。また、35% $MgCl_2$, -370 mV においても、 $20 \sim 25 \text{ kg/mm}^2$ でおもに粒内割れであるのに対して、 $30 \sim 40 \text{ kg/mm}^2$ では混合割れになった。応力腐食割れ形態におよぼす応力の影響については、結晶粒内と結晶粒界近傍の塑性変形挙動と密接な関連があるものと考えられる。今後の問題である。

5. 結 言

18Cr-10Ni-0.15C ステンレス鋼の応力腐食割れ形態におよぼす $MgCl_2$ 濃度および電位の影響を、 $80^\circ C$ の 15~35% $MgCl_2$ 溶液中、 25 kg/mm^2 の付加応力で調べ、また、応力腐食割れ形態におよぼす応力の影響についても検討した。さらに、6~18Cr-10Ni 鋼の分極挙動から、粒内割れおよび粒界割れの機構を考察した。その結果、つぎのことが明らかになった。

1) 溶体化処理材の粒内割れは 30% $MgCl_2$ 以上の濃度で発生し、また、割れを生ずる電位領域は濃度が高くなるにつれて広がる。一方、25% $MgCl_2$ 以下の濃度では孔食のみが発生する。

2) 鋭敏化処理材の粒内割れあるいは混合割れを生ずる $MgCl_2$ 濃度-電位領域は溶体化処理材の粒内割れを生ずる領域とほぼ一致する。25% $MgCl_2$ 以上の濃度では電位を卑にするにつれて粒内割れから粒界割れに移行し 20% $MgCl_2$ 以下の濃度では凹凸のある全面腐食から粒界割れに移行する。粒界割れを生じうる電位領域は $MgCl_2$ 濃度が低下するにつれて広がる。

3) 鋭敏化処理材の粒界割れに対しても、引張応力による Cr 欠乏部での不動態皮膜の破壊が必須条件である。粒界腐食と大きく相違する点である。

4) 粒内割れ感受性および粒界割れ感受性は結晶粒内部および粒界近傍の Cr 欠乏部それぞれにおいて、すべりステップ部の溶解速度と再不動態化速度が均衡を保つ

電位で最大になるものと考えられる。

5) 応力腐食割れ形態には応力依存性があり，粒界割れは応力の増加にともない発生しやすくなる。

文 献

- 1) 小若正倫，工藤起夫：第 20 回腐食防食討論会講演要旨集，(1973)，p. 325
- 2) H. R. ROCHA: Stahl u. Eisen, 62(1942), p. 1091
- 3) C. EDELEANU: JISI, 173(1953), p. 140
- 4) H. R. COPSON: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, New York, (1959), p. 247
- 5) F. S. LANG: Corrosion, 18(1962), p. 378
- 6) A. W. LOGINOW and J. F. BATES: Corrosion, 25(1969), p. 15
- 7) R. W. STAEHLE, J. J. ROYUELA, T. L. RAREDON, E. SERRATE, C. R. MORIN, and R. V. FARRAR: Corrosion, 26(1970), p. 451
- 8) 小若正倫，富士川尚男：日本金属学会誌，34(1970)，p. 1054
- 9) 小若正倫，工藤起夫：日本金属学会誌，37(1973)，p. 1320
- 10) 伊藤伍郎，石原只雄，清水義彦，日本金属学会誌 30(1966)，p. 888
- 11) 下瀬高明，高村昭，森憲二，下郡一利：日本金属学会誌，27(1963)，p. 530
- 12) R. W. STAEHLE, F. H. BECK, and M. G. FONTANA: Corrosion, 15(1959), p. 373
- 13) 小若正倫，工藤起夫：鉄と鋼，62(1976)，p. 390
- 14) W. L. CLARKE and G. M. GORDON: Corrosion, 29(1973), p. 1
- 15) W. E. BERRY, E. L. WHITE, and W. K. BOYD: Corrosion, 29(1973), p. 451
- 16) J. S. ARMIGO: Corrosion, 24(1968), p. 319
- 17) 小若正倫：第 21 回腐食防食討論会講演要旨集，(1974)
- 18) 森田茂：日本金属学会誌，25(1961)，p. 675
- 19) 岡田秀弥，細井祐三，阿部征三郎：日本金属学会誌，37(1973)，p. 197
- 20) R. W. STAEHLE: International Conference on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Unie Firminy, (1973)
- 21) 森田茂：日本金属学会誌，25(1961)，p. 671
- 22) T. MURATA and R. W. STAEHLE: The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, (1971), p. 223, NATO, Brussels
- 23) M. TAKANO: Corrosion, 30(1974), p. 441
- 24) D. A. VERMILYEA: International Conference on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Unie Firminy, (1973)