

論 文

UDC 620.194.2 : 620.191.33 : 620.172 : 620.172 : 620.17/.313 : 669.14.018.821

極低ひずみ速度応力腐食試験機の試作と 2, 3 の試験結果*

高野道典**・寺本和啓***

中山武典***・山口久****

Extremely Slow Strain Rate Stress-Corrosion Testing Machine and Some Experimental Results

Michinori TAKANO, Kazuhiro TERAMOTO,

Takenori NAKAYAMA, and Hisashi YAMAGUCHI

Synopsis:

An extremely slow strain rate testing machine for stress-corrosion cracking (SCC), which can be continuously controlled with cross-head speeds over the range of 1.5×10^{-5} cm/s to 7.7×10^{-9} cm/s, has been newly devised and constructed.

Stress corrosion behavior of Type 304 stainless steel in 143°C 42% MgCl₂ at the potential of -0.34 V(SCE), and of Inconel 600 and Incoloy 800 in 140°C 50% NaOH at the potential of 0 V(SCE) was examined by the newly devised testing machine.

SCC was observed to occur most severely at a strain rate of 3.3×10^{-6} s⁻¹ for 304 stainless steel and 1.7×10^{-6} s⁻¹ for Inconel 600 and Incoloy 800, and the susceptibility decreased at strain rates faster or slower than those for all specimens tested. For 304 stainless steel transgranular cracking was formed at the region of slower strain rates and intergranular at faster strain rates but the reverse was the case for Inconel 600 and Incoloy 800.

1. 緒 言

金属材料の応力腐食割れ (SCC) は、引張応力および腐食環境の間の特別な組合せが成り立つ時、その材料が見かけ上ぜい性破壊を起こす現象である。従来 SCC に関しては莫大な研究結果が報告されており、その試験法としても種々提案されてきた¹⁾²⁾。

著者らは SCC においては応力のもとで生じるすべりステップの腐食挙動が重要であることを指摘³⁾、すべりステップの生成速度を規制できるインストロン型引張試験機を用いて、黄銅/アルモニア系における SCC の研究結果を報告した⁴⁾。また同じ頃 PARKINS ら⁵⁾によっても軟鋼/苛性溶液系においてこの方法を用いた結果が報告された。以後この方法は定ひずみ速度試験法として多くの研究者によつて採用され、SCC 挙動およびその機構が漸次明らかにされつつある。しかしながら従来の

定ひずみ速度試験法では、市販の試験機を用いた場合、クロスヘッド速度 (CS) (一般にすべりの生成速度に相当) が 1.7×10^{-6} cm/s 以上という制限があつた。こうした早い CS の試験機の場合には、実験的に SCC を起こしやすい材料/環境系に限られること、および潜伏期間が存在するような実環境における SCC 挙動との対応性を明らかにすることは困難である、などの欠点があつた。また SCC 挙動が応力のもとで生じるすべりの生成速度と生じた新生すべりステップの腐食速度との兼ね合いによつて変化する⁶⁾ことから、従来の CS よりさらに低い CS の領域における SCC 挙動をしらべることは機構解明の上からも重要であると思われる。

以上のような観点から著者らは CS を $10^{-5} \sim 10^{-9}$ cm/s の範囲にわたつて連続的に制御できる極低ひずみ速度試験機を試作した。本報告では、この試験機の概要および 2, 3 の実験結果について述べる。

* 昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 5 月 2 日受付 (Received May 2, 1978)

** 東北大学金属材料研究所 工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

*** 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University)

**** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University)

2. 試 作 機

2.1 試作機の概要

試験機の組立図および平面図の概略をそれぞれ Fig.1 および Fig. 2 に示す。また各部分の使用材質あるいは部品規格を Table 1 に示す。Fig. 1 から明らかなように、試験機上部にロードセルを設置し、これは3本の支柱 (Support) によつて固定され、自在継手、チャックを介して試料に接続されている。一方、減速ギアを組み込んだスピードコントロールモータを駆動源とし、この回転はモータ側スプロケットからウォームギア側スプロケットへローラーチェーンによつて伝達される (Fig. 2 参照)。この回転はウォームギアによつてドライビングユニットに伝達され、プルロッドを介してクロスヘッドを下方へ移動させる。クロスヘッドは下部チャックによつて試料に接続されているため、クロスヘッドの下方への移動に対応して試料に引張荷重が負荷される仕組みになっている。

当初ドライビングユニットは、炭素鋼 (S45C) および青銅铸件 (3種) を使用して製作した。構造は、アンギュラ玉軸受型であり、ユニット本体が4つの部分から構成される組立方式であつた。またプルロッドも S45C 製

Table 1. Materials and/or models employed in each part of extremely slow strain rate apparatus.

Parts of Machine	Materials
Crosshead	SUS304
Chuck	SUS316
Support	SUS304
Pull rod	SNCM8
Driving unit	SNCM8
Worm wheel	SNCM8
Bed	FC20
Sprocket (Worm gear side)	SS41
Sprocket (Speed control motor side)	S35C
Parts of Machine	Model
Load cell (TOYO BALDWIN)	TLB-500LF
Universal joint (TOYO BALDWIN)	For 500kg, Standard
Speed control motor (ORIENTAL MOTOR)	5IK60FRGS-A
Return motor (ORIENTAL MOTOR)	5IK40GK-A

の直径 20mmφ のものを使用していた。このドライビングユニットは、軸受部が軸に対して点接触機構であるため、強度的に弱いこと、また組立式であることからネジ部に緩みが生じること、さらに材質が剛性体でないことなどの弱点があつたため、運転中荷重の増大にともなつて試料の伸びが所定の値を示さなくなつた。

こうした点を改良したのが Fig. 3 に示すドライビングユニットである。材質は全て高強度材の SNCM8 を使用し、単式スラスト円筒ころ軸受型として軸に対して線接触機構を採用し、ドライビングユニットを組立式から単体式に変えた。さらにプルロッドも 50mmφ の SNCM8 材に変えた。試験機の心臓部を、以上のように改

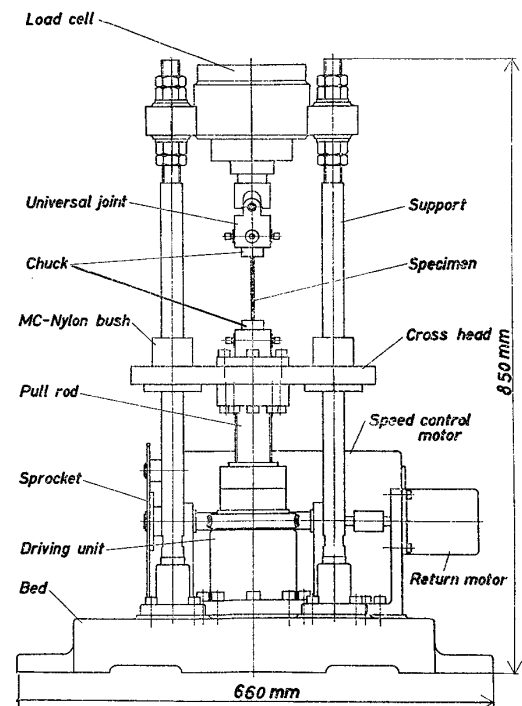


Fig. 1. Schematic diagram of extremely slow strain rate apparatus.

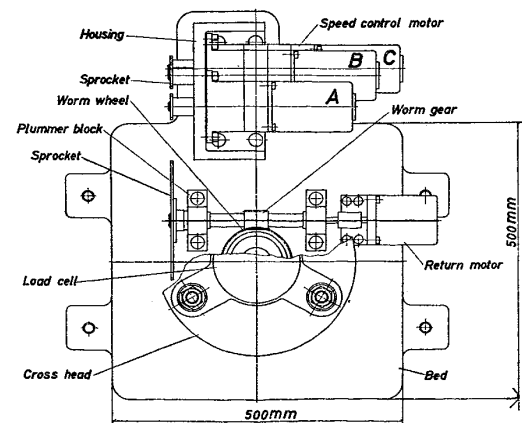


Fig. 2. Plane diagram of extremely slow strain rate apparatus.

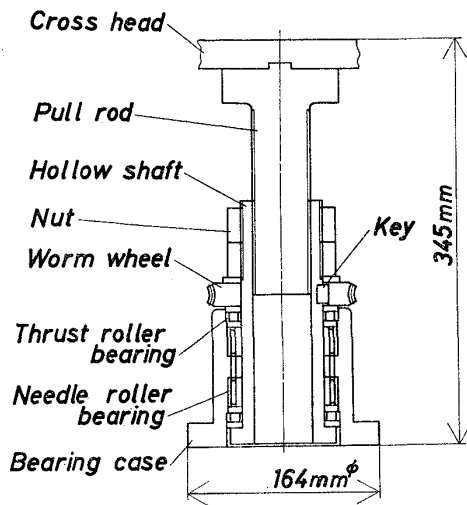


Fig. 3. Section of driving unit.

良することにより、ほぼ所定の性能を得ることができた。また支柱とクロスヘッドの接触部も、当初ボールベアリングを使用していたが、耐食性がよく摩擦抵抗が小さいMC ナイロンブッシュを使用した。

2.2 減速機構

Fig. 2 に示したスピードコントロールモータ A, B, C はすべて減速ギアヘッド (減速比 1/100) を備え、その他に A, B, C はそれぞれ中間減速ギア (減速比 1/10) を 1, 2, 3 ケ備えている。このスピードコントロールモータ側スプロケットの歯数は 14, ウォームギア側スプロケットの歯数は 70 である。ウォームギアの減速比は 1/60 に設計されており、プルのピッチは 2mm である。スピードコントロールモータは回転数 70~1400rpm まで連続的に変化させるるので、例えばモータ A を使用した場合、最終 CS は、

$$1400 \times 1/60 \times 1/100 \times 1/10 \times 14/70 \times 1/60 \times 2 \times 10^{-1} = 1.5 \times 10^{-5} \text{cm/s}$$

から

$$70 \times 1/60 \times 1/100 \times 1/10 \times 14/70 \times 1/60 \times 2 \times 10^{-1} = 7.7 \times 10^{-7} \text{cm/s}$$

まで連続的に変化させることができる。モータ C を使用すれば上記速度より 2 桁低い CS がえられることになる。

以上のことから本試験機の CS はモータ A, B, C を適当に選ぶことにより、 $1.5 \times 10^{-5} \sim 7.7 \times 10^{-9} \text{cm/s}$ まで連続的に変化させることが可能である。

試験後クロスヘッドを試験前の位置にもどすために、減速ギアヘッド (減速比 1/9) を取り付けたりターンモータを設置し、 $8 \times 10^{-3} \text{cm/s}$ の速度で作動できるようにしている。

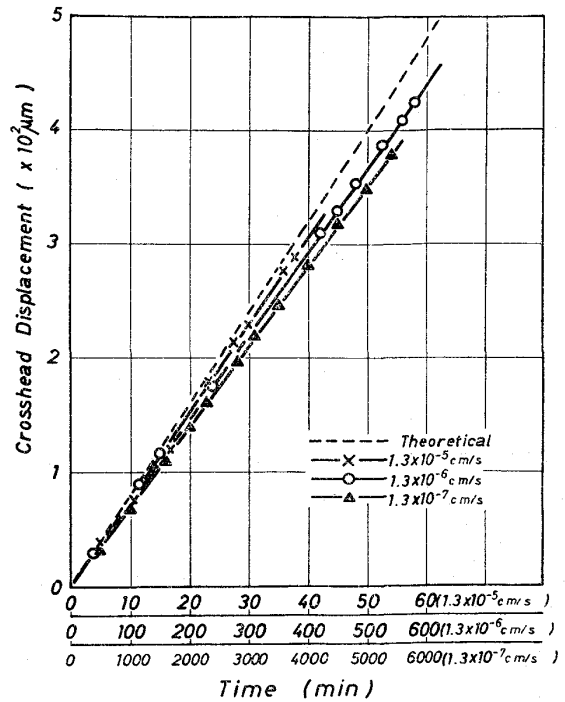


Fig. 4. Performance of extremely slow strain rate apparatus, which shows relation between crosshead displacement and test time under loading at various crosshead speeds.

2.3 試作機の性能

Fig. 4 に荷重を負荷した場合の本試験機の性能を示す。縦軸は実測したクロスヘッド変位であり、横軸は所定の引張速度における試験時間を示す。低い CS ($1.3 \times 10^{-7} \text{cm/s}$) の場合、理論値に対して 12% 程度低い値を示しているが従来の市販の試験機の場合 ($1.3 \times 10^{-5} \text{cm/s}$ の CS) でも荷重負荷状態で 8% 程度の誤差が認められることから、本試験機は十分使用に耐えらる。なお、使用荷重容量は 500kg までの予備試験しか行っていないが、CS が遅い場合は強度的には 1t 程度までは十分保障されらる。なお、Fig. 1 に示した本体の総重量は 180kg である。

本試験機を用いて SCC 試験を行う場合の写真を Photo. 1 に示す。A, B, C はそれぞれ Fig. 1 および 2 で述べた試験機の各部分である。D はモータの制御パネルである。E はロードセルからの信号に対する増幅器 (ユニパルス AM-5 型) であり、この荷重値および F のポテンショスタットによる腐食に関する電位あるいは電流値を記録計 (G) によつて読みとることができる。

3. 本試験機を用いた 2, 3 の実験結果について

3.1 SUS304 の沸騰 42% MgCl 中における SCC 試験
5mm φ の SUS304 ステンレス鋼 (化学組成: 0.07%

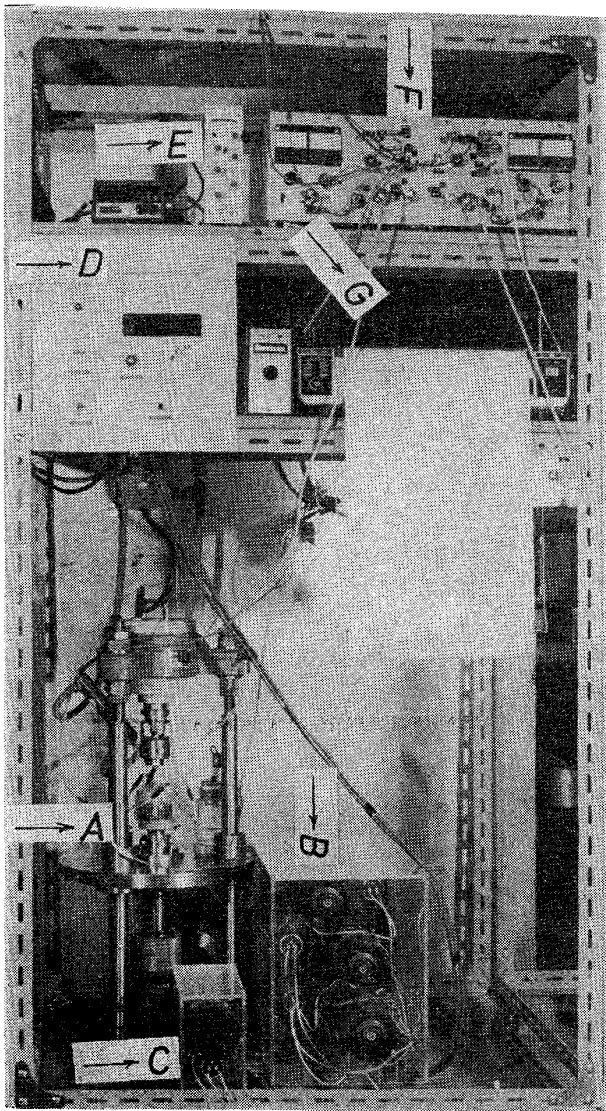


Photo. 1. Appearance of extremely slow strain rate machine A: main part of machine, B: speed control motor box, C: return motor box, D: crosshead speed control panel, E: load amplifier, F: potentiostat, G: recorder.

C, 0.55%Si, 0.99%Mn, 0.034%P, 0.016%S, 9.04%Ni, 18.09%Cr) に 60° 丸底ノッチ ($R=0.2\text{mm}$) を付し, ノッチ底部 $3\text{mm}\phi$ の引張試片に加工した. 試料は $1050^\circ\text{C}30\text{min}$ Ar 中で溶体化処理後水焼入れし, 電解研磨したのち実験に供した. 腐食媒としては, SUS304 ステンレス鋼が実験室的に容易に SCC を起こしやすい沸騰 42%MgCl₂ を用いた. 腐食挙動を規制するため, ポテンショスタットを用いて, 沸騰 42%MgCl₂ 中無負荷試料の腐食電位に相当する -0.34V (SCE) の一定電位のもとで試験を行った. ひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$, s⁻¹) 表示としては, 試料が丸底ノッチ付きであるため試験片の有効のび長さを 1mm と仮定して所定の CS から $\dot{\epsilon}$ を求めた. 実験では, 腐食媒中における荷重一のび曲線における最

大荷重値を見かけの最大応力値 (σ_{max}) に換算して, SCC 感受性として表示した.

結果を Fig. 5 に示す. この場合 $\dot{\epsilon} > 6.7 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ では市販のインストロン型引張試験機を使用した. 従来の試験機における結果では, 18-8 ステンレス鋼の沸騰 42%MgCl₂ 中においては, $\dot{\epsilon}$ が低い領域で σ_{max} は一定値を示していた⁷⁾ が, 本試験機を用いたさらに低い $\dot{\epsilon}$ 領域では $3.3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ に SCC の最大感受性が現われ, この値より低い $\dot{\epsilon}$ では逆に SCC 感受性が低下する.

破面観察結果の代表例を Fig. 5 に同時に示した. SCC 感受性の最大を示す B 点および B 点より $\dot{\epsilon}$ が低い SCC 抵抗性の現われる A 点においては, いずれも写真から明らかなように粒内割れを示したが, $\dot{\epsilon}$ が高い場合には, 例えば C 点でえられた破面にみられるように粒界割れと粒内割れが混在するようになる.

3.2 インコネル 600 およびインコロイ 800 の 140°C , 50%NaOH 中における SCC 試験

インコネル 600 (In600) (0.03%C, 0.33%Si, 0.33%Mn, 0.005%P, 0.004%S, 0.02%Cu, 75.5%Ni, 15.7%Cr, 0.21%Ti, 0.12%Al, 7.63%Fe) およびインコロイ 800 (Iy800) (0.03%C, 0.61%Si, 0.74%Mn, 0.003%P, 0.004%S, 0.01%Cu, 32.7%Ni, 21.4%Cr, 0.32%Ti, 0.19%Al, Bal. Fe) の丸棒試料 (素材, 試片の寸法および $\dot{\epsilon}$ の表示は, 前述の SUS304 と同じである.) を $1100^\circ\text{C}30\text{min}$ および $1050^\circ\text{C}30\text{min}$ それぞれ Ar 中で溶体化処理後水焼入れし, #1200 エメリー研磨後実験に供した. 両合金は加圧水型原子炉における蒸気発生器材料として最近ステンレス鋼に代つて使用されているが, アルカリ濃縮による SCC の可能性が問題になっていることから, 腐食媒として $140^\circ\text{C}50\%\text{NaOH}$ を用いた.

市販試験機を用いた場合, $6.7 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ 以上の $\dot{\epsilon}$ 領域では In600 の溶体化材は分極曲線の OV (SCE) における第 2 不働態域で $\dot{\epsilon}$ が低いほど SCC 感受性が高くなることを報告した⁸⁾. 本実験では, この電位において試作試験機を用い両合金の SCC 挙動の $\dot{\epsilon}$ 依存性をしらべた. しかしながら, $\dot{\epsilon} > 6.7 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ の領域は市販試験機を用いた. 結果を Fig. 6 に示す. Fig. 6 から明らかなように $\dot{\epsilon}$ が低くなると SCC 感受性は高くなるが, いずれの合金も $1.7 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ の $\dot{\epsilon}$ で最大感受性を示し, この値よりさらに $\dot{\epsilon}$ が低くなると, SCC 抵抗性を示すようになる.

測定したすべての $\dot{\epsilon}$ の範囲で Iy 800 の方が高い SCC 感受性を示した. これは 0V の電位域が Cr の溶解電位に相当すること⁹⁾ から Cr 含量の高い Iy 800 が高い

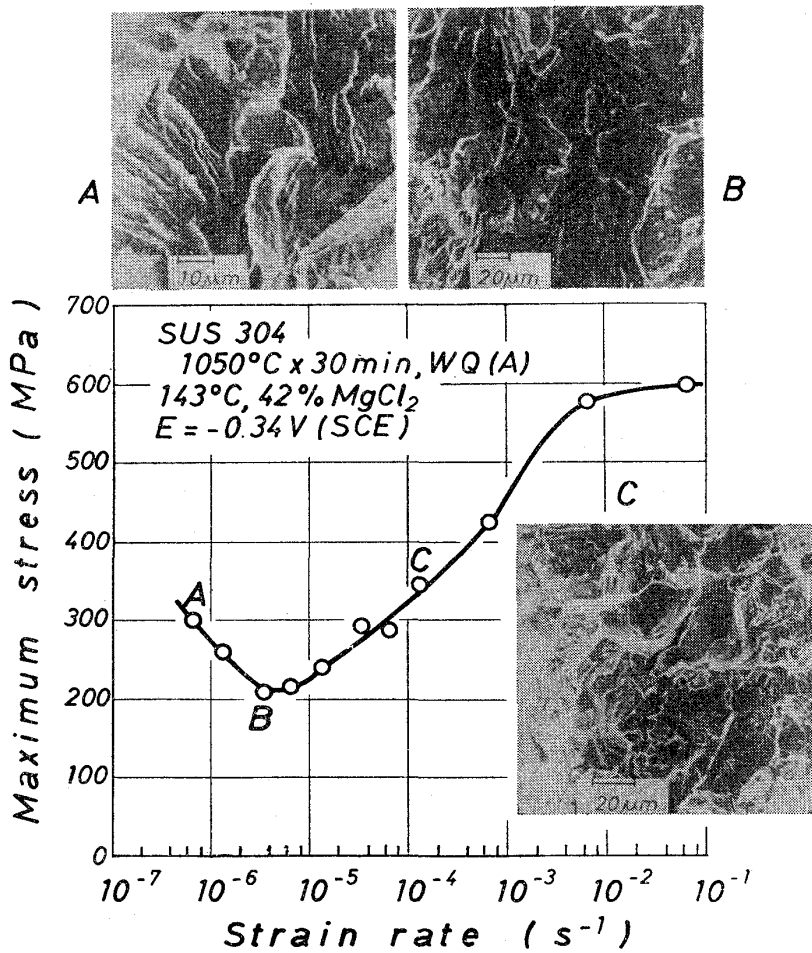


Fig. 5. Effect of strain rate on SCC of 304 stainless steel in 42% $MgCl_2$ at 143°C, $-0.34 V$ (SCE) and typical fractographs obtained from the specimens at point of A, B, and C. A, B : transgranular cracking, C : intergranular cracking.

感受性を示したものと思われる。

$\dot{\epsilon}$ による割れ形態の変化を Photo. 2 に示す。両合金とも $\dot{\epsilon}$ が低い領域で粒界割れを示し、 $\dot{\epsilon}$ が高くなると粒内割れを示すようになる。

以上のように極低ひずみ速度 SCC 試験機を用いた試験においては、実験室的に割れをおこしやすいステンレス鋼 / 沸騰 42% $MgCl_2$ 系においても、また In 600, および Iy 800/140°C, 50% アルカリ系においても、市販試験機の限界をこえた低い $\dot{\epsilon}$ 領域で、SCC 感受性の最大が現われ、さらに低い $\dot{\epsilon}$ で耐 SCC 性が現われる。このような SCC 感受性と $\dot{\epsilon}$ の関係については Ti 合金⁹⁾, Mg 合金¹⁰⁾あるいは炭素鋼¹¹⁾などについて報告されている。低い $\dot{\epsilon}$ 領域においてはすべりの生成速度が小さいため生じたすべりステップの再不働態化速度が相対的に高まり、割れをおこしがたくなるものと考えられる。

割れ形態の変化に関しては一般に割れをおこしがたい条件で粒界割れが、また割れをおこしやすい条件では粒内割れになることが知られている⁶⁾⁷⁾¹²⁾。本試験機の極

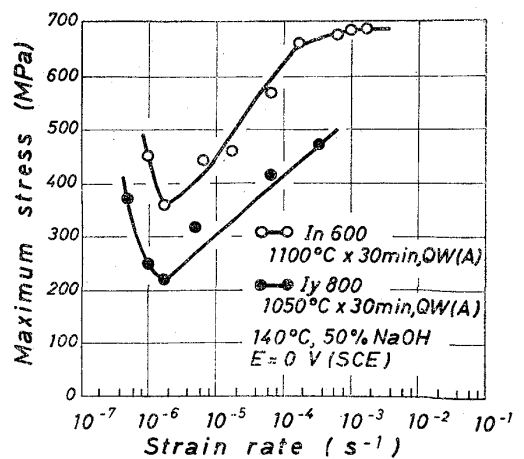


Fig. 6. Effect of strain rate on SCC of In 600 and Iy 800 in 50% $NaOH$ at 140°C, $0V$ (SCE).

低い $\dot{\epsilon}$ 領域においては、304 ステンレス鋼は粒内割れを示しているが (Fig. 5, A点) この場合でも $\dot{\epsilon}$ をさらに低くし、SCC 抵抗性がより大きくなる条件では、粒界割れ

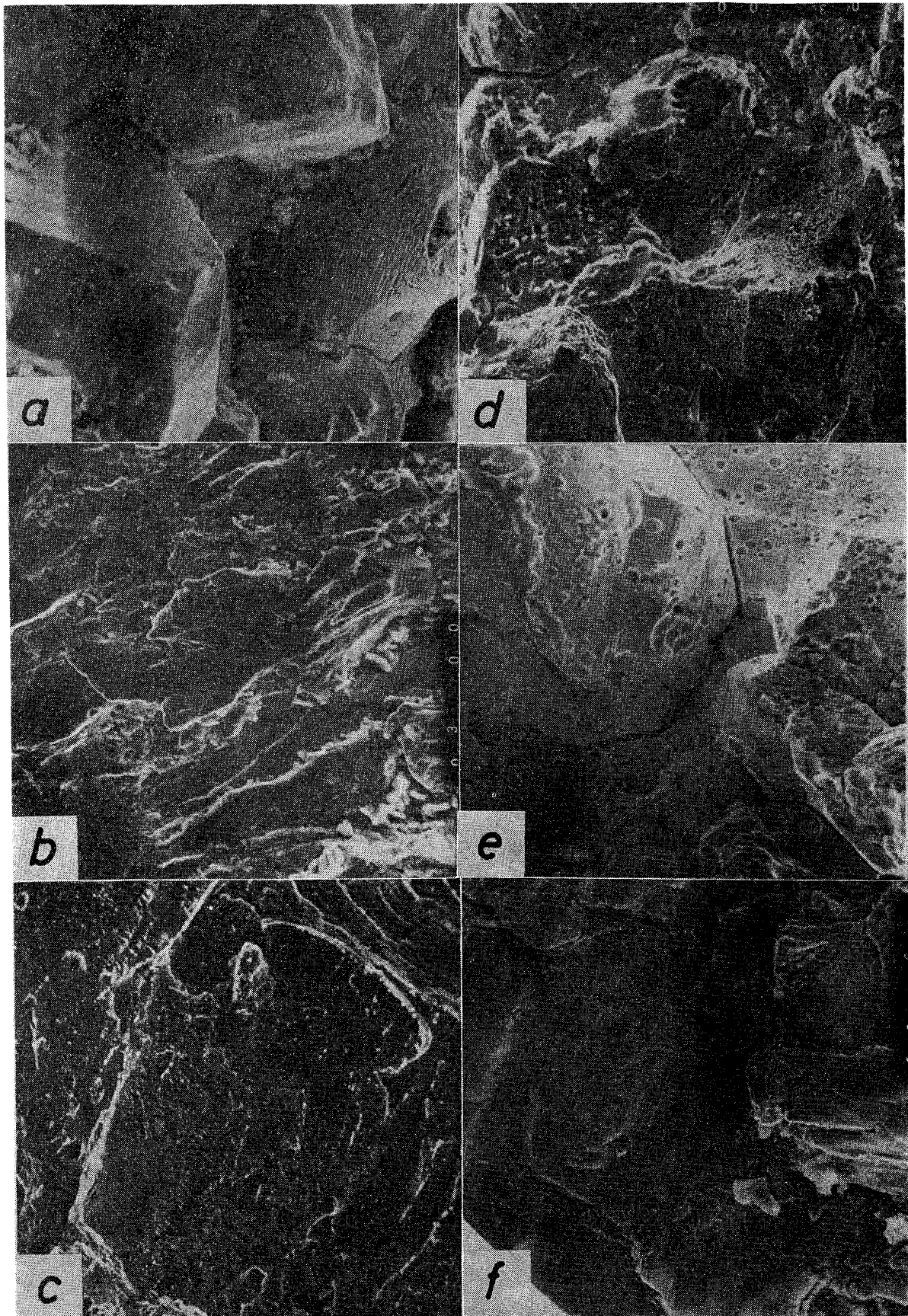


Photo. 2. Fractographs of In 600 [(a)-(c)] and Iy 800 [(d)-(f)] failed in 50%NaOH at 140°C, 0V (SCE) at various strain rates. a) $1.7 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, b) $1.7 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, c) $6.7 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, d) $1.0 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, e) $1.7 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, f) $6.7 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

になることが期待される。また In 600 および Iy 800 の場合 $\dot{\epsilon}$ が低いほど破面には粒界割れの占める割合が多くなっている。これについては腐食環境が不働態域にあることから、 $\dot{\epsilon}$ が低くなるにともなつて粒内のすべりステップの再不働態化が容易になり、粒界が割れ経路になると考えられる。なお、この合金系では In 600 の $1 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ および Iy 800 の $5 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ については、割れ形態が確認できるような SCC はみられなかつた。いづれにしても極低 $\dot{\epsilon}$ 領域における SCC 感受性の変化、および割れ形態変化は本実験のみでは十分説明されない。割れ先端におけるすべり挙動および溶液化学など今後検討を要する問題だと思われる。

4. 結 言

1. クロスヘッド速度を $1.5 \times 10^{-5} \text{cm/s} \sim 7.7 \times 10^{-9} \text{cm/s}$ の範囲で連続的に制御できる極低ひずみ速度応力腐食割れ試験機を試作した。試験機の荷重容量は、500 kg である。

2. 試作試験機を用いて SUS304 ステンレス鋼の沸騰 42% MgCl_2 中 (-0.34V , SCE, 一定電位) およびインコネル 600 およびインコロイ 800 の 140°C , 50% NaOH 中 (OV, SCE, 一定電位) における SCC 試験を行なった結果、すべての材料/環境系で従来の市販の試験機におけるより低いひずみ速度領域で SCC 感受性の最大値が現われ、さらにひずみ速度を低くすると SCC 抵抗性が現われた。また割れ形態もそれぞれの材料/環境系で独自の変化を示した。即ち、304 ステンレス鋼の場合はひずみ速度が低いほど粒内割れを示すが、インコネル 600 およびインコロイ 800 ではひずみ速度が低いほど粒界割れが生じた。

本試験機は日本鉄鋼協会特別研究費 (昭和 51~52 年度) によるものである。

304 ステンレス鋼、およびインコネル 600 およびインコロイ 800 素材は、それぞれ日本冶金工業 (株) 遅沢浩一郎博士および住友金属工業 (株) 小若正倫博士のご厚意により入手したものである。

試験機の製作および試料加工は当研究所附属工場で行つたものである。

以上の皆様の御厚意に心から感謝します。

文 献

- 1) 例えば, Stress Corrosion Testing, ASTM STP 425, (1967), [ASTM]
- 2) Ed. by J. C. SCULLY: The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, (1971), p. 442, 449 [NATO].
- 3) M. TAKANO and S. SHIMODAIRA: Trans. JIM, 7 (1966), p. 186
- 4) M. TAKANO and S. SHIMODAIRA: Trans. JIM, 8 (1967), p. 239
- 5) M. J. HUMPHRIES and R. N. PARKINS: Corrosion Sci., 7 (1967), p. 747
- 6) M. TAKANO and R. W. STAEBLE: Trans. JIM, 19 (1978), p. 1
- 7) M. TAKANO: Corrosion, 30 (1974), p. 441
- 8) 高野道典: 日本金属学会秋期大会概要 (1977) p. 265
- 9) J. C. SCULLY and D. T. POWELL: Corrosion Sci., 10 (1970), p. 719
- 10) W. R. WEARMOUTH, G. P. DEAN, and R. N. PARKINS: Corrosion, 29 (1973), p. 251
- 11) J. H. PAYER, W. E. BERRY, and W. K. BOYD: Constant Strain Rate Technique for Assessing Stress-Corrosion Susceptibility, ASTM STP610 (1976), p. 82 [ASTM]
- 12) H. OKADA, Y. HOSOI, and S. ABE: Corrosion, 27 (1971), p. 424