

© 1982 ISIJ

論 文

# クロム含有高マンガンオーステナイト鋼 の応力腐食割れ

幸 英 昭\*・諸 石 大 司\*<sup>2</sup>

## Stress Corrosion Cracking of Chromium-containing High Manganese Austenitic Steels

Hideaki MIYUKI and Taishi MOROISHI

### Synopsis :

Effect of several factors on the IGSCC susceptibility of chromium-containing high manganese austenitic steels has been investigated. As a result, a corrosion resistant high manganese steel to IGSCC has been developed. The mechanism of IGSCC is discussed.

0.4%C-18%Mn-5%Cr steel possesses the susceptibility to IGSCC at HAZ of weldment. The steel heat treated at temperatures from 500 to 900°C shows the susceptibility. IGSCC of the alloy is possible to occur even in pure water as well as in chloride solution. However, solution treatment above the temperature of 950°C prevents the alloy from IGSCC. Chromium depleted zone at grain boundary associated with the precipitation of chromium carbide ( $Cr_{23}C_6$ ) is seemed to be preferentially attacked resulting in IGSCC in corrosive media. The prevention of 0.4%C-18%Mn steel from IGSCC is possible to attain if the Cr content lowers below 2.5%.

### 1. 緒 言

高マンガン鋼は核融合実験装置や磁気浮上超高速鉄道等の分野で非磁性でかつ高強度を有する構造用材料として注目されている<sup>1)</sup>が、最近では屋外構造物、海中構造物あるいは船舶関係のような耐食性を要求される環境における用途も開かれつつある。高マンガン鋼の腐食環境への適用に際しては、従来の Cr-Ni 系 オーステナイトステンレス鋼と比較して Cr 含有量が低く耐食性が劣るため、通常は塗装して使用される。しかし、塗装欠陥、使用中の塗膜の損傷、ブリストアの発生等により鋼表面が直接腐食環境にさらされることは避けられない。従って、その部分での耐食性が当然問題となる。

高マンガン鋼の耐食性に関する最大の問題は耐応力腐食割れ性である<sup>2)~9)</sup>。高マンガン鋼の実機における応力腐食割れ (以下 SCC と略す) 事例として、発電機のリテイナリング<sup>5)6)</sup> および潜水艦構造物<sup>4)7)</sup> におけるものが知られている。これらはいずれも 18%Mn-5%Cr 鋼製であった。これまでに高マンガン鋼の SCC に関しては、Cr 含有鋼が溶接熱影響部 (HAZ)<sup>2)8)9)</sup> や 300~1000°C<sup>3)4)8)</sup>での熱処理により粒界応力腐食割れ (IGSCC) が発生する場合のあることが報告されている

が、後者の割れ感受性温度域に関しては必ずしも一致していない。また粒界のクロム炭化物の析出がこのような IGSCC と関連していることが知られている。しかしながら、SCC 発生に及ぼす環境側因子の影響および割れ機構に関しては今なお不明な点が多い。今後、高マンガン鋼が腐食性環境で使用される傾向にあり、SCC 発生条件を明らかにし、かつ SCC 対策としての適正材質の選定を行う必要がある。

以上の観点から、本研究においては 0.4%C-18%Mn-5%Cr 鋼を中心として、クロム含有高マンガン鋼の SCC 挙動に及ぼす各種環境因子、付加応力および熱処理等の影響について調査するとともに、IGSCC 機構についても検討を加えた。またその結果、耐 SCC 性に優れた 0.4%C-18%Mn-2%Cr 鋼を見出した。以下、これらの結果について報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材

Table 1 に供試材の化学組成を示す。0.4%C-18%Mn-5%Cr を基本組成として、C, Mn, Cr 量を変化させたものを使用した。製造工程として、25 kg 大気高周波炉にて溶製した鋼塊を 1250°C 加熱後鍛造により厚さ

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 10 月 28 日受付 (Received Oct. 28, 1981)

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

\*<sup>2</sup> 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd.)

Table 1. Chemical compositions of the steels investigated. (mass %)

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Sol Al
Standard	0.40	0.41	17.96	0.016	0.004	0.04	5.02	0.012
Range of variation	0.05 0.60	—	12.0 24.5	—	—	0.01 1.40	0.01 14.0	—

30 mm の板とし、再び 1250°C 加熱後熱延により 7 mm 厚の板を製作した。試料は熱延後空冷のままのもの (As Rolled 材)、As rolled 材を 650°C で熱処理したもの、さらに As rolled 材を溶体化処理 (1050°C, 1 h, WQ) したものおよび溶体化処理材を 650°C で熱処理したものを使用した。ここで 650°C での熱処理は溶接後の応力除去焼鈍 (SR) および粒界割れ感受性を高める鋭敏化を想定したものである。なお粒界割れ感受性に及ぼす熱処理温度と時間の影響を明らかにする目的で、一部の鋼種については 400~1050°C で 10 min~100 h の熱処理を行った。

## 2.2 試験条件

SCC 試験には 2 種類の試験片を使用した。すなわち、応力破断時間曲線を求める場合にのみ定負荷型の試験片 (平行部 3 mm $\phi$  × 20 mm<sup>l</sup>) を使用し一定荷重により引張応力を付加させて試験した。その他の場合にはシングル U ベンド試験片 (2 mm<sup>t</sup> × 10 mm<sup>w</sup> × 75 mm<sup>l</sup>) を使用した。なお U ベント後の拘束量は 4 mm とした。前処理としていずれの試験法による場合も湿式エメリー 600 番研磨を行いエチルアルコールで脱脂後使用した。試験溶液は脱イオン水 (比抵抗 10<sup>6</sup>Ωcm 以上) と特級試薬とより調整した。試験溶液として人工海水 (ASTM-D-1141-52 に準拠)、NaCl より作成した 500 ppmCl<sup>-</sup> 溶液および 18000 ppmCl<sup>-</sup> (3%NaCl) 溶液並びに脱イオン水の 4 種類の溶液を用いた。温度は恒温槽にて 10~80±2°C の所定の温度に保持した。

耐海水性の調査のため人工海水中での浸漬試験および乾湿繰り返し試験を行い、その腐食速度から耐海水性の評価を行った。試験片は 3 mm<sup>t</sup> × 30 mm<sup>w</sup> × 50 mm<sup>l</sup> の寸法のもので溶体化処理材を用いた。乾湿繰り返し条件は浸漬 30 min (50±2°C) — 乾燥 3 h (室温) を 1 サイクルとした。乾燥は自然乾燥によつた。この繰り返しはタイマーとポンプの作動により一定時間ごとに液溜めタンク内の試験溶液 (ヒーターにて所定温度に保持) を試験槽内に出し入れさせる方法により行った。

SCC 発生電位領域を明らかにするための定電位 SCC 試験はシングル U ベンド試験片の片側の脚に銅製のリード線をはんだ付けし、その接合部はシリコン樹脂コー

ティングを施したものを使用し、ポテンショスタットにより所定の電位に保持させた。

腐食挙動の電気化学的調査のためアノードおよびカソード分極曲線の測定を行った。3<sup>t</sup> × 20<sup>w</sup> × 30 mm<sup>l</sup> の寸法の試験片を 600 番エメリー研磨紙にて湿式研磨後、リード線をはんだ付けし、シリコン樹脂にて 10 × 10 mm 角の電極面を残してコーティングした。溶液は人工海水を使用し恒温槽にて 50±2°C に保持した。アルカリ性ピロガロール溶液にて精製した Ar ガスを流量 200 CC/min で吹き込み約 30 min 溶液の予備脱気を行った後、アセトンで脱脂後水洗した試料電極を浸漬し、その後 1 h 脱気を継続させた上でポテンショスタットにより腐食電位 ( $E_{corr}$ ) から電位掃引速度 50 mV/min で分極させた。また空気飽和下でのカソード分極曲線の測定を行った。

粒界析出物の析出状況の観察および析出物の同定は抽出レプリカの電子顕微鏡観察によつた。また析出物の同定は 5% ブロムアルコール溶液による抽出残渣の X 線回折も併用した。SCC 割れ破面の観察は SEM により行った。腐食生成物の同定は X 線回折によつた。

## 3. 実験結果

### 3.1 0.4%C-18%Mn-5%Cr 鋼の SCC

#### 3.1.1 溶接部の SCC

0.4%C-18%Mn-5%Cr 鋼溶接部試験片の人工海水中での乾湿繰り返し試験後の割れ発生状況を Photo. 1 に示す。この場合特に応力は外部から付加していないが、溶接ボンドより 2~3 mm 離れた HAZ に粒界割れが発生している。溶接による残留応力と組織変化とが影響し

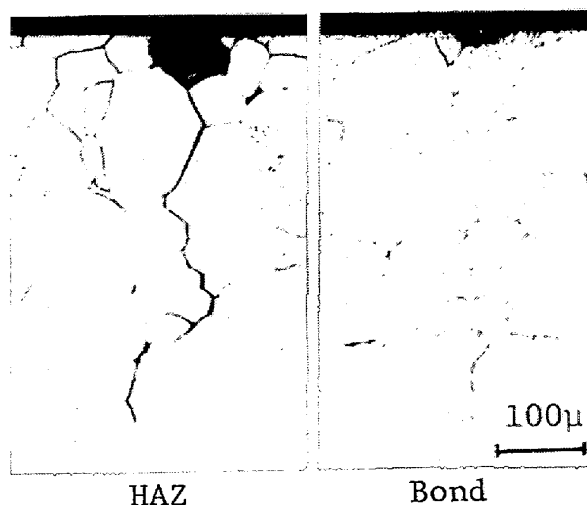


Photo. 1. Intergranular cracking of a weldment of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel after cyclic immersion test in synthetic sea water at 50°C for 456 h.

たものと考えられる。

3.1.2 SCC に及ぼす熱処理の影響

Fig. 1 に人工海水中における SCC 感受性に及ぼす熱処理の影響を示す。ここで、950°C 以上の温度域での熱処理は As rolled 材に施したものである。As rolled 材を 900°C 以下で熱処理した場合、ことごとく粒界割れを発生したため、Fig. 1 に示す 900°C 以下での熱処理はすべて 1050°C, 1h, WQ の溶体化処理後に行つたものである。溶体化処理の有無によらず 900°C 以下で熱処理すれば粒界割れ感受性が生じ、割れは 720 h で肉厚 2mm を貫通していた。As rolled でも粒界割れが発生するが、950°C 以上の温度域での熱処理により割れに対して免疫的となる。従つて、溶体化処理は 950°C 以上の温度域で行う必要がある。通常、溶接後の SR は 600~700°C の温度域で行われるが、以上の結果からすればこの温度域での処理は粒界割れ感受性を高めることになり耐食性上有害であるといえる。

3.1.3 割れ感受性に及ぼす温度および Cl<sup>-</sup> 濃度の影響

粒界割れ感受性に及ぼす環境因子の役割として温度および Cl<sup>-</sup> 濃度の影響について調べた結果を Fig. 2 に示す。溶体化処理材は温度および Cl<sup>-</sup> 濃度によらず割

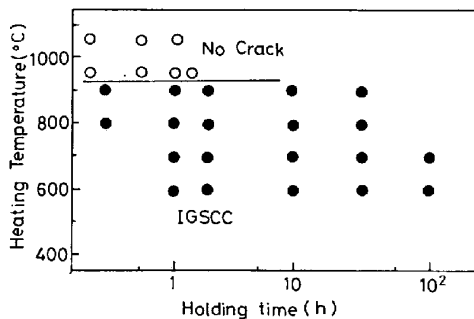


Fig. 1. Effect of heat treatment on the SCC susceptibility of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel. (SCC test ; immersion in synthetic sea water at 50°C for 720 h)

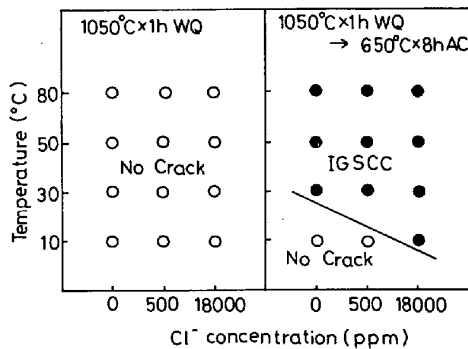


Fig. 2. Effects of Cl<sup>-</sup> concentration and temperature on the SCC susceptibility of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel. (SCC test ; immersion for 168 h)

れの発生はないが、650°C 熱処理材では試験温度 30°C 以上では Cl<sup>-</sup> 濃度によらず粒界割れが発生する。低温の 10°C においては 3%NaCl 溶液中で微小粒界割れが発生するが、脱イオン水および 500 ppmCl<sup>-</sup> 溶液中では割れ発生は観察されなかつた。このように常温の純水のような比較的腐食性の低いと考えられる環境においても粒界割れが発生することがわかつた。

次にこのような温和な環境における SCC 感受性に及ぼす熱処理温度および時間の影響を Fig. 3 に示す。試験時間は Fig. 1 の場合よりも短い 250 h とした。粒界割れ感受性領域は、純水では 600~700°C および 500°C の長時間領域であり、Cl<sup>-</sup> 濃度が高くなると高温側でも割れが生ずる。1000°C 以上の領域では Cl<sup>-</sup> 濃度によらず割れに対する免疫性を有する。長時間側での割れ発生の下限熱処理温度はこの結果からして 400~500°C と考えられる。以上のように、粒界割れ感受性を有する熱処理温度域は 500~900°C であるが、最も感受性の高いのは 600~700°C の範囲であり、よく知られている SUS 304 鋼のそれに類似している。

3.1.4 割れ感受性に及ぼす電位および pH の影響

人工海水 (pH 8.1) に HCl あるいは NaOH を添加して pH を変化させた溶液中で、シングルUバンド試験片を一定電位に保持させて割れ発生に及ぼす電位と pH の影響を調べた。なお試験後の溶液の pH の変動はたかだか 1 程度であつた。その割れ試験結果を Fig. 4 に示す。中性付近で最も粒界割れ感受性領域が広がっている。-0.4 V vs SCE より貴側では全面腐食が著しくなり割れの発生は認められなくなる。一方、E<sub>corr</sub> より大きくカソード分極させた場合には、水素ガスが発生するが割れ発生は認められない。このことから、粒界割れは水素によるものではなく、活性溶解タイプの SCC によ

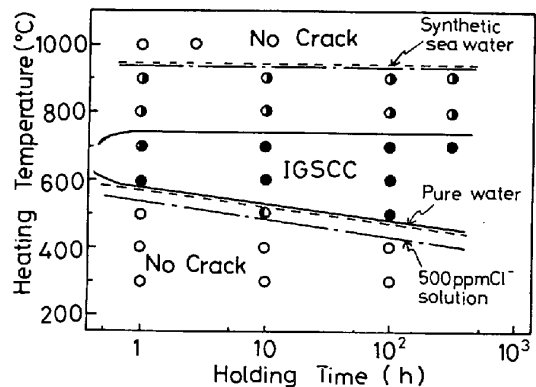


Fig. 3. Effects of Cl<sup>-</sup> concentration and heat treatment on the SCC susceptibility of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel. (SCC test ; immersion at 50°C for 250 h)

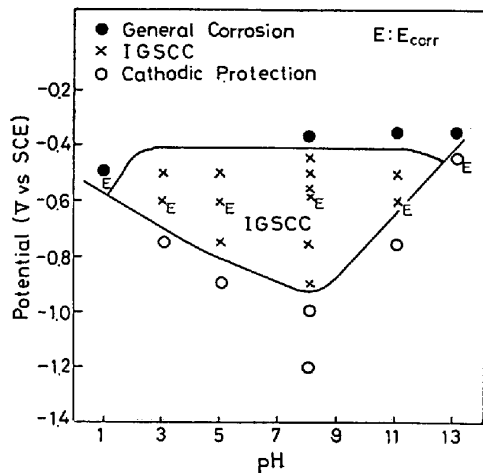


Fig. 4. Effects of applied potential and pH on the SCC susceptibility of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel. (Synthetic sea water, 50°C, pH adjusted with HCl or NaOH addition)

るものであるといえる。強酸性域では全面腐食が大となるため割れなくなり、一方強アルカリ域においては粒界および粒内のいずれの耐食性も向上し、両者の耐食性の差がなくなるため割れなくなるものと思われる。以上のように、粒界割れは全面腐食が著しい場合やきわめて耐食性の良好な場合には発生せず、比較的軽い全面腐食状態にある場合に発生する傾向にある。

### 3.1.5 付加応力の影響

650°C 熱処理材の人工海水中での応力破断時間曲線の測定結果を Fig. 5 に示す。この試験材の 0.2% 耐力は 35.0 kgf/mm<sup>2</sup> であり、耐力以上の引張付加応力により比較的短時間で破断することを示している。そのため耐力がこの環境下での粒界割れ発生の臨界応力となつている。一方、溶体化処理材では耐力以上の付加応力によっても破断しない。なお 650°C 熱処理材においては付加応力のない状態においても割れが発生する場合があるが、これは試験片加工時の残留応力の影響によるものと考えられる。

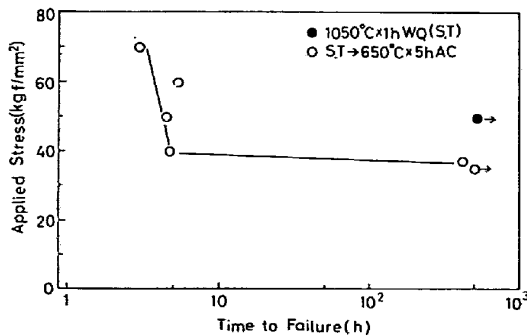


Fig. 5. Relation between applied stress and time to failure of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel. (Synthetic sea water, 50°C, constant load method)

### 3.2 耐 SCC 性に及ぼす合金元素の影響

0.4%C-18%Mn-5%Cr 鋼を基本組成として、C, Mn, Cr 添加量を変化させた材料の SCC 試験を行つた。Fig. 6 に 18%Mn-5%Cr 鋼および 18%Mn-10%Cr 鋼の耐 SCC 性に及ぼす C 量の影響を示す。いずれの場合も C 量を 0.11% まで低減させても 720 h では肉厚 2 mm を貫通する粒界割れが発生し、割れ感受性は軽減されないことがわかる。Fig. 7 には Cr, Mn の影響を示す。Cr 添加量が 2.5% 以上では粒界割れが発生するが、それ以下では割れに対して免疫的となる。従つて、IGSCC 防止対策として、割れに有害な Cr 量を 2.5% 以下に低減させることが望ましい。

Fig. 8 は Cr 量を変化させた 0.4%C-18%Mn 鋼の粒界割れ感受性に及ぼす熱処理の影響を示したものである。3.3%Cr 添加鋼では Fig. 1 に示した 5%Cr 鋼と同様粒界割れ感受性が著しく高く、割れの発生する場合はいずれも 500 h の試験で肉厚 2 mm を貫通する。しかし、5%Cr 鋼と異なり、900°C で 30 h 以上の長時間熱処理により割れなくなる。このような回復現象は従来 SUS 304 鋼で報告されているような粒界クロム炭化物

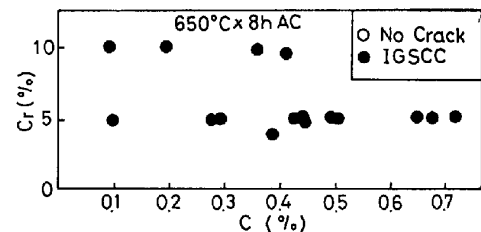


Fig. 6. Effect of C content on the SCC susceptibility of 18%Mn-5%Cr and 15%Mn-10%Cr steels. (SCC test; immersion in synthetic sea water at 50°C for 720 h)

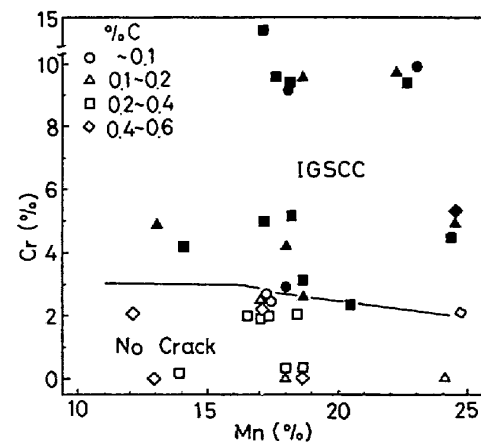


Fig. 7. Effect of Cr and Mn content on the SCC susceptibility of high manganese steels. (Heat treatment; 650°C x 8h AC, SCC test; immersion in synthetic sea water at 50°C for 720 h)

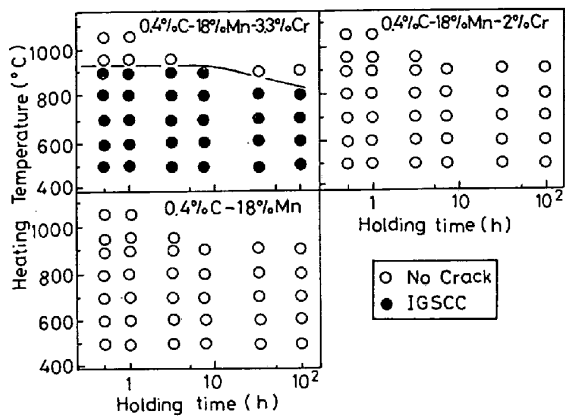


Fig. 8. Effects of Cr content and heat treatment on the SCC susceptibility of 0.4%C-18%Mn steels. (SCC test; immersion in synthetic sea water at 50°C for 500 h)

の周囲のクロム欠乏層の存在と関係しているものと考えられる。さらに Cr 量を低減させた 2%Cr 鋼および Cr 添加なし鋼ではいずれの熱処理によつても割れの発生はない。

3.3 割れ破面および粒界析出物の観察

人工海水中で割れの発生したシングルUバンド試験片の割れ破面の SEM による観察結果の一例を Photo. 2 に示す。明らかに粒界割れ破面を呈しており、断面のミクロ観察結果とよく一致している。

0.4%C-18%Mn-5%Cr 鋼の粒界析出物の電子顕微鏡による観察結果を Photo. 3 に示す。1050°C 溶体化材では粒界の析出物は認められないが、950°C 処理材では粒界に析出物が点状に存在している。しかし、As rolled 材および 650°C 熱処理材では粒界析出物が連続して生成している。後者の 2 つは粒界割れ感受性の高いものであり、粒界割れ感受性と粒界析出物の析出状況とが密接に関連しているといえる。また、この粒界析出物は

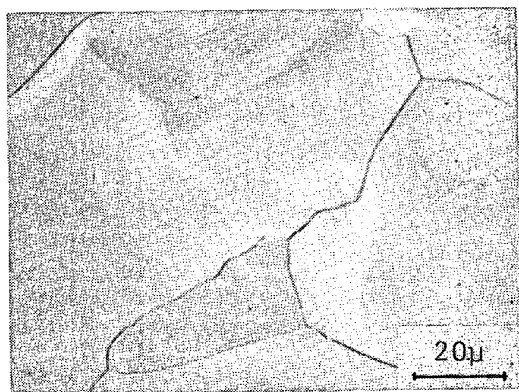


Photo. 2. Fractograph of fractured surface of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel by SCC. (Heat treatment; 650°C×8 h, AC, SCC test in synthetic sea water at 50°C)

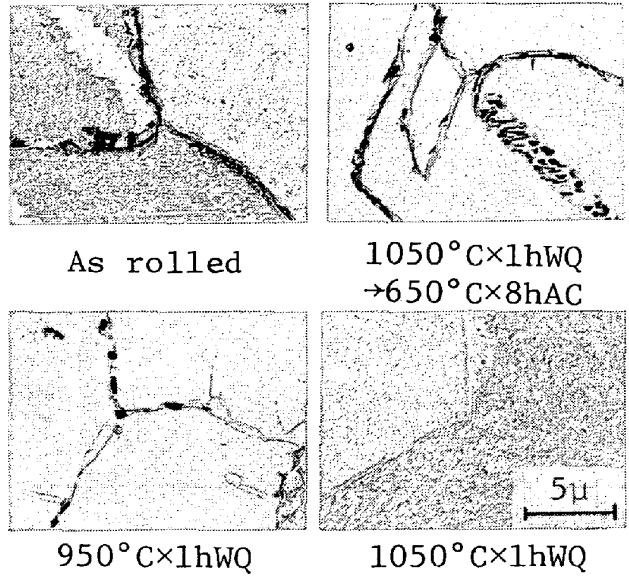


Photo. 3. Electromicrographs of grain boundary precipitation of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel under various heat treatment conditions.

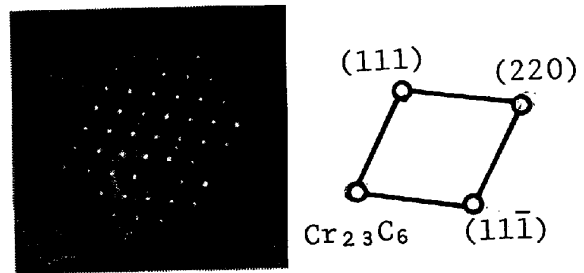


Photo. 4. Electron diffraction pattern of grain boundary precipitation of 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel. (Heat treatment; 650°C×8 h, AC)

Photo. 4 に同定結果を示すようにクロム炭化物 ( $Cr_{23}C_6$ ) である。さらにブロムアルコールによる抽出残渣の X線回折によつても  $Cr_{23}C_6$  を同定した。これまで Cr 含有高マンガン鋼の粒界析出物に関しては多くの報告がなされているが、18%Mn-5%Cr 鋼においては  $Cr_{23}C_6$  (750°C 10 min, 650°C 1 h および 10 h)<sup>8)</sup> および  $Cr_7C_3$  (650°C 2 h)<sup>4)</sup> が検出されている。本報告においては、As rolled 材、950°C 処理材、溶体化処理後の 650°C 処理材のいずれも  $Cr_{23}C_6$  のみを同定した。

3.4 浸漬試験および乾湿繰り返し試験結果

Cr 添加量を変化させた材料の人工海水による腐食試験結果を Fig. 9 に示す。浸漬試験および乾湿繰り返し試験のいずれにおいても、Cr 量の低減とともに耐食性が劣化するが、特に Cr 量 2% 以下においてその程度が著しい。なお 5%Cr 鋼では乾湿繰り返し試験により孔食を伴つた全面腐食となる。Table 2 には乾湿繰り返し試験による腐食生成物の X線回折結果を示した。腐食生成物として鉄およびマンガンの酸化物が同定された。

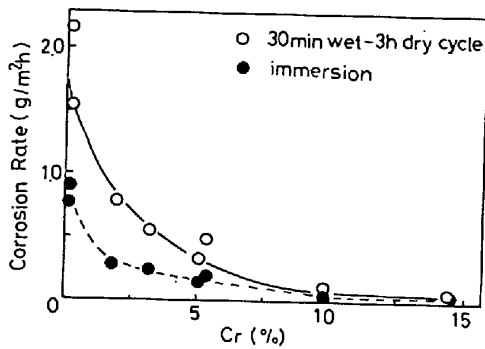


Fig. 9. Relation between Cr content and corrosion resistance to sea water. (Synthetic sea water, 50°C, total test duration ; 720 h)

Table 2. Result of X-ray diffraction analysis of the deposit formed on 0.4%C-18%Mn-5%Cr steel after cyclic immersion test in synthetic sea water at 50°C for 720h.

Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Quartz SiO <sub>2</sub>
m	mw	w	w
Intensity : s>ms>m>mw>w			

#### 4. 考 察

以上のように、0.4%C-18%Mn-5%Cr 鋼は溶接 HAZ および 500~900°C の温度域での熱履歴により IGSCC 感受性が高まる。特に常温純水のような比較的温和と思われる腐食環境下においても割れ感受性が高い。以下、この鋼を中心としてクロム含有高マンガン鋼の IGSCC 機構について考察するとともに、この鋼の耐 SCC 性を改善した材料についても言及する。

##### 4.1 IGSCC 機構

前章で述べたように、粒界割れ感受性の高い場合には粒界にクロム炭化物がほぼ連続して生成し、クロム炭化物と粒界割れとが密接に関連していることがわかった。

従来から、高温水中で SUS 304 鋼の溶接 HAZ に発生する IGSCC に関して、HAZ の粒界に析出するクロム炭化物周囲に形成されるクロム欠乏層の選択的な腐食によるといういわゆるクロム欠乏層説がよく知られている。高マンガン鋼の IGSCC 機構についてはこれまで明らかにされてはいないが、上記のクロム欠乏層説が当てはまることが予想される。

熱処理温度・時間・粒界割れ領域線図における粒界割れ発生領域は Fig. 3 に示したように、0.4%C-18%Mn-5%Cr 鋼では 500~900°C の温度域である。Kohl によれば割れ領域は 1 min~100 h までの熱処理で 0.5%C-19%Mn-5%Cr-0.1%N-0.2%Ni 鋼では 300~1000°C<sup>4)</sup>、0.5%C-18%Mn-5%Cr-0.1%N-0.6%Ni 鋼では

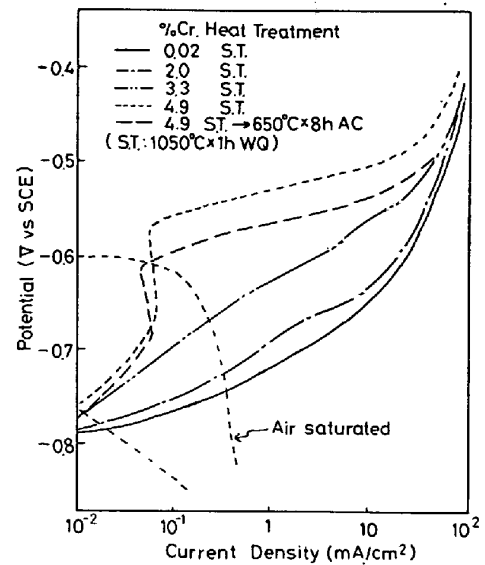


Fig. 10. Effect of Cr content on the polarization behaviours of 0.4%C-18%Mn steels. (Deaerated synthetic sea water, 50°C, sweep rate ; 50 mV/min)

450~800°C<sup>2)</sup> と報告されており、本報告で得られた結果とは必ずしも一致していない。

Fig. 10 は Cr 添加量の異なる 0.4%C-18%Mn 鋼の分極曲線の測定結果である。一定電位での溶解速度に及ぼす Cr 量の影響をみると、Cr 添加量の高いほどアノード分極が著しくなり、5%Cr 鋼ではその不動態化保持電流密度は通常 SUS 304 等のステンレス鋼よりも高いものの不動態領域が -0.6 V vs SCE よりも卑な電位域で認められる。-0.6 V vs SCE 付近での急激な電流の立ち上がりは、測定終了後の電極表面に食孔の生成が認められたことからして、孔食発生によるものと考えられる。-0.6 V vs SCE よりも貴な電位に長時間保持すると孔食が多数発生し電極表面を覆ってしまい全面腐食と型態上区別が難しい。650°C 処理材ではこの孔食電位は 40 mV ほど低下する。A. BÄUMEL<sup>9)</sup> も 0.2%C-8%Mn-5%Cr-5%Ni 鋼の海水中的のアノード分極曲線において急激な電流の増大を報告しており、その電流の立ち上がり電位は 650°C での熱処理時間の増大とともに卑側に移行するとしている。Fig. 10 で Cr 含有量の低い 2%Cr 鋼および Cr 添加なし鋼では、通常炭素鋼と同様に活性溶解する。先に Fig. 4 に示したように、大気開放下での 5%Cr 鋼の  $E_{corr}$  はおよそ -0.6 V vs SCE であった。Fig. 10 において -0.6 V vs SCE での電流密度と Cr 量との関係を見ると、2~3% Cr 鋼では 5%Cr 鋼と比較して 100~200 倍に達している。Fig. 4 に示した SCC 発生電位領域との関連からいうと、SCC 発生電位領域では Cr 量の低いほどア

ノード電流密度が高くなっている。以上から、5%Cr 鋼において粒界炭化物の周囲に Cr 欠乏層が形成されるとすれば、その Cr 欠乏層が優先的に腐食されるといえる。さらに Fig. 7 に示したように Cr 量が IGSCC 感受性に影響しており、その含有量を 2.5% 以下に低減させることにより IGSCC に対して免疫的となる。これは Cr 含有量が 2% 程度でも 5%Cr 鋼と同様クロム炭化物 ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) が 650°C 付近での熱処理により粒界に析出するが、その周囲に Cr 欠乏層が形成されても Fig. 10 に示したように Cr 量が 2% 程度では Cr 量による溶解速度の差が小さいため粒界割れ感受性が低下するものと考えることができる。また Fig. 8 に示したように 3.3%Cr 鋼では 900°C での長時間熱処理により割れなくなる回復現象が認められる。このような回復現象は従来 SUS 304 等で報告されている<sup>10)</sup>ように、Cr の粒内から粒界への拡散により Cr が補給されクロム炭化物周囲のクロム欠乏層が消失することによると考えられれば説明可能である。

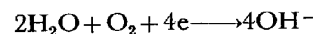
以上のように、クロム欠乏層の存在により IGSCC が発生するとすれば、当然 Cr 量と同様 C 量の低減によっても割れ感受性は低下することが期待される。しかし、Fig. 6 に示した結果では C ; 0.11~0.72% の範囲で変化させてもその影響はほとんど認められず、いずれの材料も 720 h で 2 mm の肉厚を割れが貫通した。これは試験時間が長かつたため割れ感受性の比較的低い材料も破断してしまい、差が生じなかつたためと思われる。しかし、C 量 0.11% までの低減によっても割れに対して免疫的とはならないため、この範囲内の C 量の低減は割れ対策としてはあまり有効ではない。なお、H. KOHL<sup>2)</sup>は 18%Mn-12%Cr 鋼の C 量を 0.2% から 0.07% へと低減させることにより、IGSCC 感受性領域が長時間熱処理側へずれることを報告している。従つて、18%Mn-5%Cr 鋼においても C 量を極力低減させれば耐 IGSCC 性が改善される可能性はある。しかし、組織上 Ni 当量が低下するためオーステナイト相からはずれるので、オーステナイト生成元素の成分調整が必要となる。

このように、クロム含有高マンガン鋼の IGSCC は従来の Cr-Ni 系オーステナイトステンレス鋼の場合と同様クロム欠乏層説で説明可能である。すなわち、粒界に連続してあるいは近接して析出したクロム炭化物 ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) の周囲にクロム欠乏層が形成され、それが粒界に連続して存在する場合、そのクロム欠乏層が粒内に比較して著しく耐食性が劣るため優先的に腐食されると考えられる。

なお、650°C で強い鋭敏化を受けた試験片では外部からの付加応力が存在しなくとも粒界割れが発生する場合があります。従来の文献によると、付加応力は粒界割れの発生に必ずしも必要でないとする報告<sup>8)</sup>もあれば、付加応力が存在しなければ粒界割れは発生しないとする報告<sup>2)</sup>もあり一致した結果は得られていない。またさらに高マンガン鋼の SCC の破壊力学的研究によればプレクラック付きの場合には SCC 発生時の臨界応力レベルが低下する<sup>7)11)</sup>ことが報告されている。本研究においては付加応力のない場合の割れは他の試験片からのもらい錆の下で発生する傾向にあり、今後臨界応力に関しては環境側要因とからめての検討の余地が残されている。

#### 4.2 耐 SCC 鋼

0.4%C-18%Mn-5%Cr 鋼の耐 SCC 性を改善するためには、原理的には先に述べたように C あるいは Cr 量を低減させることが有効である。しかし、C 量の低減は 0.1% までではあまり効果的とはいえなかつた。Cr 量は 2.5% 以下では割れに対して免疫性を有するようになる。しかし、Cr 量の低減により Fig. 9 に示したように、耐全面腐食性は劣化する。またさらに、5%Cr 鋼では乾湿繰り返し試験により孔食を発生するため、耐孔食性の考慮も必要である。Fig. 10 に示したように 5%Cr 鋼の 0.6 V vs SCE での電流の立ち上がりは孔食発生によるものであつた。浸漬テストでは  $E_{\text{corr}}$  が孔食電位より少し卑であつたのが、乾湿繰り返し試験では乾燥時に酸素の補給が良好となるため  $E_{\text{corr}}$  が孔食電位よりも貴となるため孔食が発生するといえる。Fig. 10 のカソード分極曲線に示すように空気飽和の場合 -0.8 V vs SCE 付近に限界電流が認められかつ液の攪拌により高電流密度側にずれることおよび脱気すれば消失してしまうという事実とからして、この限界電流は次の酸素による表面への拡散が律速している酸素還元反応によるものと考えられる。



従つて、不働態化していなければ腐食速度は鋼の組成によらず一定となるはずであるが、実際には Cr 量に依存している。これは活性溶解において Table 2 に示したような腐食生成物が Cr 量の増大につれ、通常の下合金系耐海水鋼の場合<sup>12)</sup>と同様、酸素の拡散障害となりやすくなるためと思われる。また耐孔食性に関しては、Cr 量 5% 以下では Cr 量の低下とともに全面腐食が大となり孔食発生はなくなる。さらに Cr 量 2% 以下となれば特に全面腐食性が著しく劣化する。以上の点に鑑み、従来の 0.4%C-18%Mn-5%Cr 鋼の耐食性を改善

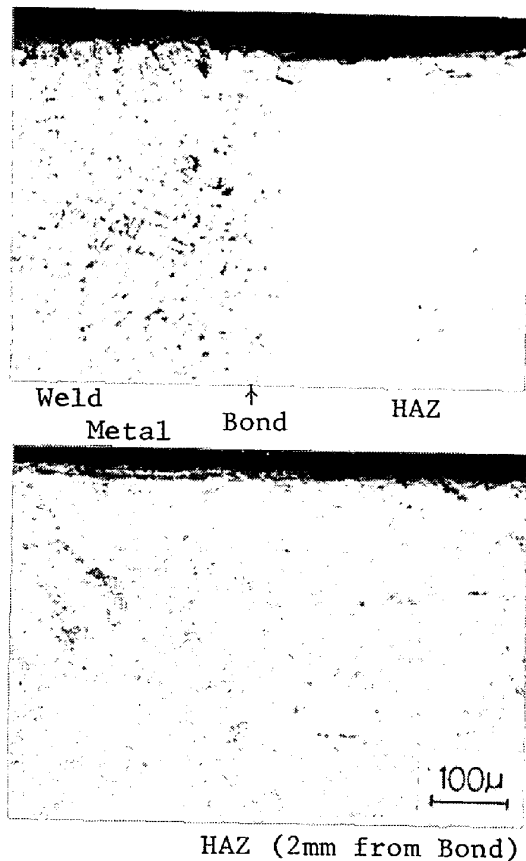


Photo. 5. Immunity of weldment of 0.4%C-18%Mn-2%Cr steel to SCC test in synthetic sea water at 50°C for 360 h.

した材料として、Cr 量を低減した 0.4%C-18%Mn-2%Cr 程度の成分が望ましい。この鋼の溶接部の耐 SCC 性を調査したが、Photo. 5 に示すように HAZ においても SCC は発生せず耐 SCC 性に優れた性能を有することが判明した。

## 5. 結 言

0.4%C-18%Mn-5%Cr 鋼を中心としてクロム含有高マンガンオーステナイト鋼の SCC に及ぼす各種要因の影響ならびに IGSCC 機構について検討した。また上記鋼の耐 SCC 性を改善した材料を見出した。これらの結果をまとめると以下のようなになる。

(1) 0.4%C-18%Mn-5%Cr 鋼は溶接 HAZ あるいは 500~900°C の温度範囲の熱履歴により鋭敏化され IGSCC 感受性が高まる。海水はもとより常温の純水中においても割れ感受性が高い。

(2) 950°C 以上の温度域で溶体化すれば割れに対して免疫的となる。

(3) 500~900°C の温度域で鋭敏化されるが、特に 600~700°C の範囲で著しく割れ感受性が高まる。

(4) 鋭敏化は粒界へのクロム炭化物 ( $Cr_{23}C_6$ ) の析出と、その後の粒内からの Cr の拡散が遅れるために、クロム炭化物の周囲にクロム欠乏層が形成され、それが粒界に連続して存在するためと考えられる。粒界割れは、このクロム欠乏層が粒内に比較して著しく耐食性が劣るため、優先的に腐食されるために発生すると考えられる。

(5) 18%Mn-5%Cr 鋼では C 量を 0.11% まで低減させても粒界割れに対して免疫的とならない。

(6) 0.4%C-18%Mn 鋼の Cr 量を 2.5% 以下に低減させることにより IGSCC の防止は可能となる。

(7) 耐 SCC 性、耐孔食性、耐全面腐食性を考慮して、耐 SCC 性鋼の組成としては 0.4%C-18%Mn-2%Cr が適当である。

終わりに、本研究を遂行するにあたり御協力をいただいた住友金属工業(株)中央技術研究所岡田康孝、三浦実、松本義朗の各氏に深く感謝致します。

## 文 献

- 1) 沢 繁樹: 日本金属学会会報, 18 (1979), p. 573
- 2) H. KOHL: Werkstoffe Korrosion, 14 (1963), p. 831
- 3) V. CIHAL, F. POBORIL, A. V. RJABCEKOV, and V. I. GERASIMOV: Werkstoffe Korrosion, 31 (1980), p. 34
- 4) H. KOHL: Werkstoffe Korrosion, 11 (1972), p. 984
- 5) K. E. FRITZ and D. R. DEFOREST: J. Mat., 4 (1969), p. 646
- 6) R. A. BANDRY and G. D. COOPER: J. Basic Engineering, 87 (1965), p. 245
- 7) M. O. SPEIDEL: Corrosion, 32 (1976), p. 187
- 8) A. BÄUMEL and O. TRAMPOSCH: Werkstoffe Korrosion, 17 (1966), p. 110
- 9) A. BÄUMEL: Werkstoffe Korrosion, 17 (1966), p. 299
- 10) 新井 宏: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 44
- 11) H. KOHL: Proceedings of 5th International Congress on Metallic Corrosion, NACE, Tokyo, (1974), p. 349
- 12) 門 智, 渡辺常安: 防食技術, 25 (1976), p. 173