

室温中性塩化物溶液中における 13 Cr マル テンサイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ

尾崎 敏 範*・石川 雄 —*2

Stress Corrosion Cracking Susceptibility and Cracking Criteria of 13 Cr Martensitic Stainless Steels in Neutral Chloride Solution at Room Temperature

Toshinori OZAKI and Yuichi ISHIKAWA

Synopsis :

Hydrogen embrittlement of 13Cr martensitic stainless steel was evaluated in 3% NaCl solution at room temperature using slow strain rate technique (SSRT) and step loading constant load SCC test with simultaneous electrochemical measurements. Under SSRT conditions pits formed during plastic deformation may become the crack initiation site and dissolution of newly created slip steps causes enrichment of the solution in the pit, and thus providing the environment dispensable for hydrogen embrittlement cracking. Hydrogen embrittlement susceptibility represented by I_{SCC} increases with increasing hardness of the steel and decreasing crosshead speed. However hydrogen embrittlement susceptibility disappears at hardness lower than HV 235. Susceptibility index determined by step loading SCC test $(\sigma_B - \sigma_{SCC})/\sigma_B$ relates well with I_{SCC} . This relation is quite useful for determining the design stress of 13Cr martensitic stainless steel components. Furthermore modified AISI414 stainless steel (Ni and Mo addition) exhibits a slightly higher resistance against hydrogen embrittlement.

Key words : stress corrosion cracking ; hydrogen embrittlement ; martensitic stainless steel ; SSRT test ; heat treatment ; NaCl solution ; stress intensity factor ; hardness.

1. 緒 言

13 Cr マルテンサイト系ステンレス鋼は主に焼もどし処理条件によつて機械的性質および粒界腐食性が著しく変化し、それらの変化に対応して応力腐食割れ感受性も複雑に変化することが知られている^{1)~4)}。そのため機械装置を設計するにはこれらの変化を正確に把握しておくことが重要である。

前報⁵⁾では外部電位を変化させた場合の応力腐食割れ挙動を SSRT 法を用いて検討し、以下の結果を得た。

a) 室温 1 N 硫酸溶液中では、中温 (500~600°C) 焼もどした鋭敏化材が 2 次活性ピーク電位と不働態電位との遷移電位域で粒界応力腐食割れ (以下 IGSCC と記す) と思われる割れを生ずる。ただし、非鋭敏化材はこの電位域で割れが生じない。

b) 一方、塩化物溶液中では、高濃度塩化物溶液の場合、材料の鋭敏化度に関係なく上記電位域で局部腐食侵

食が優先し IGSCC が生じない。一方、比較的低濃度の場合、限定された塩化物濃度範囲で鋭敏化材にのみ IGSCC が生ずる。

c) 付与電位が腐食電位からカソード側の電位域においては、材料条件や上記溶液条件によらず水素脆化割れ (以下 HE と記す) と思われる割れが生ずる。そして、割れ感受性は材料が高硬度であるほど、環境が強腐食性であるほど、共に単調に増大する傾向を示す。

以上より、IGSCC と思われる割れは HE と思われる割れに比べ複雑な挙動を示し、材料と環境が共に割れ発生条件を満足したときのみ生ずるようである。そして、高濃度塩化物溶液中で IGSCC が生じないのは局部腐食の生成により応力集中部底の環境条件が自由表面に比べ低電位側に変化したためと考えられる。

本報では局部腐食が容易に生ずる室温 3% NaCl 溶液中に自然浸漬した場合の応力腐食割れ挙動を検討し上記 a) ~c) の確認を行う。また、応力腐食割れ試験法とし

昭和 63 年 8 月 1 日受付 (Received Aug. 1, 1988)

* (株)日立製作所 機械研究所 (Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 502 Kandatsumachi Tsuchiura 300)

*2 (株)日立製作所 機械研究所 工博 (Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd.)

てその利用範囲が広がりつつある SSRT 法⁶⁾⁷⁾が高強度で HE によると考えられる本試験鋼の応力腐食割れ性評価に利用しえるか、についても検討する。そして、これらの試験結果より、実機械装置の設計指針を得る。

2. 実験方法

2.1 試料

試料の化学成分、熱処理条件および機械的性質を Table 1 に示す。試料 A および D は AISI 414 鋼、試料 B は 414 鋼に Ni と Mo を 0.5~1% 程度添加した改良鋼、そして試料 C は SUS 403 鋼である。熱処理条件は通常の焼入れ処理後、焼もどし温度を 480~720°C 間で数段階変化させた。試料 B-4 は耐硫化物応力腐食割れに有効と考えられている 2 段焼もどし材⁸⁾である。その結果、540~600°C 焼もどし材が鋭敏化材と分類され¹⁾、この温度以下の焼もどし材が高硬度材、さらに高温での焼もどし材が低硬度の非鋭敏化材である¹⁾。ただし、試料 B-5 は A_{c1} 点以上で焼もどしたため逆変態し冷却過程で高硬度になったものと推定される。

試験片の形状は平行部が 35 mm × 5 mm × 1 mm の単軸引張試験片である。試験片表面は前もつて不動態化処理を行い、平行部のみエメリー紙 # 600 で研磨し、アセトン脱脂後試験に供した。

2.2 試験方法

a) 室温 3% NaCl 溶液中における SSRT 試験

試験溶液は室温 3% NaCl 溶液 (pH ≃ 6.5, 大気開放) とし、本溶液中で SSRT 試験を行った。クロスヘッド速度, C. S. は $1.5 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-6}$ mm/s (歪み速度, $\dot{\epsilon} = 4.3 \times 10^{-6} \sim 4.3 \times 10^{-8}$ s⁻¹) とした。応力腐

食割れ感受性, I_{SCC} , は次式により評価した。

$$I_{SCC} = (\epsilon_{oil} - \epsilon_{corr}) / \epsilon_{oil} \dots\dots\dots (1)$$

ただし, ϵ_{oil} : 非腐食性液, シリコンオイル中での破断伸び, ϵ_{corr} : 腐食液中での破断伸び

なお, 一部の試験は試験液として, 硫酸を添加して pH を 3 に調節した 3% NaCl 溶液を用いた。また, 応力腐食割れ感受性の評価法として, 一部では破断面積 S_0 に対する応力腐食割れ面積 S_{SCC} の割合による評価も用いた。

b) SSRT 試験途中における腐食電位 (以下 E_{corr} と記す) および定電位電解時の分極電流計測

前者は室温 3% NaCl 溶液 (pH ≃ 6.5, 大気開放) 中で試験片を 6.5×10^{-5} mm/s で引張りながら, 試験片平行部に挿入したルギン細管と接続した飽和カロメル電極を介して計測した。後者は試料をポテンショスタットを用い, 外部付与電位を本鋼の第 2 次活性溶解電流ピーク電位 (Cr 欠乏層の溶解電位) である -0.1 V vs. SCE に設定後, 上記と同様に SSRT 試験途中の分極電流を計測した。

c) ステップローディング法による定荷重応力腐食割れ試験

上述した室温 3% NaCl, pH = 3 の溶液中において試験片を単軸引張りし, その荷重を当初の 5 kgf/mm² より 24 h ごとに 5 kgf/mm² ずつ増し, 破断した時点の応力を求め, この値を応力腐食割れ発生下限界応力, σ_{SCC} , と見なした。

3. 試験結果および検討

3.1 SSRT 試験結果

3.1.1 応力腐食割れ感受性に対する歪み速度依存性

SSRT 試験法による試料 D-2 の応力-歪み曲線の例を Fig. 1 に示す。室温 3% NaCl 溶液中における本試験鋼はクロスヘッド速度, C. S. の減少に伴い破断伸びの低下が見られ, 本熱処理材が高い応力腐食割れ感受性を示すものと考えられる。このようにマルテンサイト系ステンレス鋼の場合, C. S. が 10^{-6} mm/s 程度まで低下しても破断応力は降伏点以上を示すのが特徴のようである^{6)~9)}。これは孔食が C. S. によらず降伏応力以上で生ずる観察結果と割れ機構が HE と考えればその発生に局部的塑性変形が必要とされる¹⁰⁾, ことに起因するためと考えられる。これらの試験結果の内, 試料 C, D-1 および D-2 の値を整理して Fig. 2 に示す。図より, D-1 と D-2 の割れ感受性は C. S. の低下に伴いほぼ単調に低下しており, 割れ機構が HE の場合と一致しているようである¹¹⁾。ここで, 試料 C は, $I_{SCC} = 0.1 \sim 0.15$

Table 1. Chemical composition, heat treatment and mechanical properties of specimens.

| | | | | | | | | (wt%) | |
|---|------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|--|
| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | |
| A | 0.13 | 0.68 | 0.71 | 0.024 | 0.018 | 1.45 | 11.97 | 0.05 | |
| B | 0.10 | 0.38 | 0.56 | 0.020 | 0.013 | 2.40 | 12.41 | 0.55 | |
| C | 0.10 | 0.28 | 0.76 | 0.012 | 0.003 | 0.11 | 12.10 | 0.03 | |
| D | 0.12 | 0.64 | 0.66 | 0.018 | 0.014 | 1.42 | 12.41 | 0.06 | |

| No. | Quench | Temper | Tensile strength | Elongation, % | Hardness, Hv |
|-----|----------------------|---------------|-------------------------|---------------|--------------|
| A-1 | | 480°C × 2h | 164 kgf/mm ² | 8.6 | 430 |
| A-2 | | 540°C × 2h | 125 | 6.0 | 360 |
| A-3 | | 600°C × 2h | 98 | 10.6 | 262 |
| A-4 | | 670°C × 2h | 88 | 14.3 | 234 |
| A-5 | | 720°C × 2h | 83 | 14.5 | 234 |
| B-1 | 970°C × 2h → O.Q. | 480°C × 2h | 150 | 9.2 | 415 |
| B-2 | | 570°C × 2h | 98 | 11.3 | 277 |
| B-3 | | 670°C × 2h | 87 | 9.8 | 255 |
| B-4 | | Double temper | 82 | 15.6 | 228 |
| B-5 | | 720°C × 2h | 105 | 10.5 | 292 |
| C | | 700°C × 5h | 75 | 26.6 | 234 |
| D-1 | | 580°C × 4h | 101 | 12.0 | 277 |
| D-2 | | 700°C × 1h | 101 | 11.7 | 257 |

*₁: (670°C × 2h → A.C.) + (600°C × 10h → A.C.)

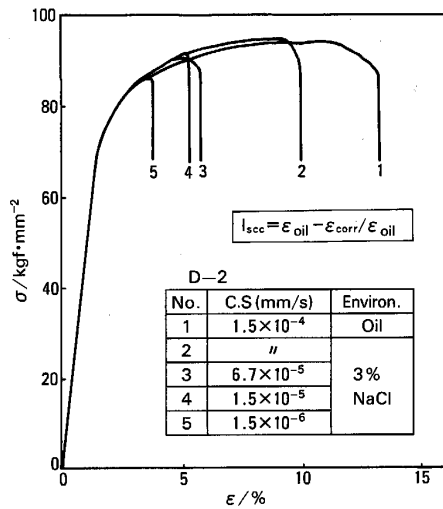


Fig. 1. Stress-strain curve of the AISI414 stainless steel tempered at 700°C under SSRT test condition in silicon oil and 3% NaCl solution at room temperature at various crosshead speeds.

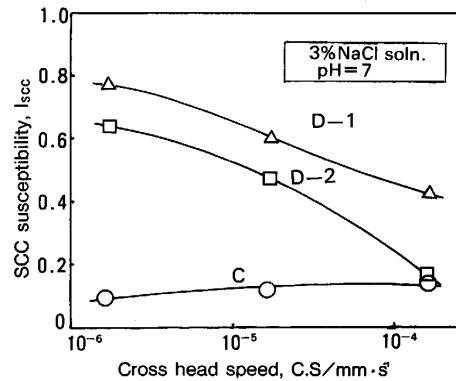
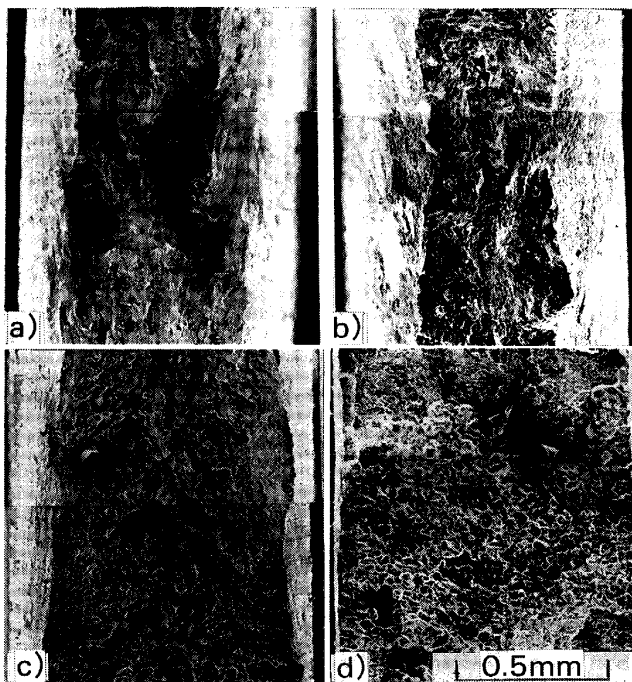


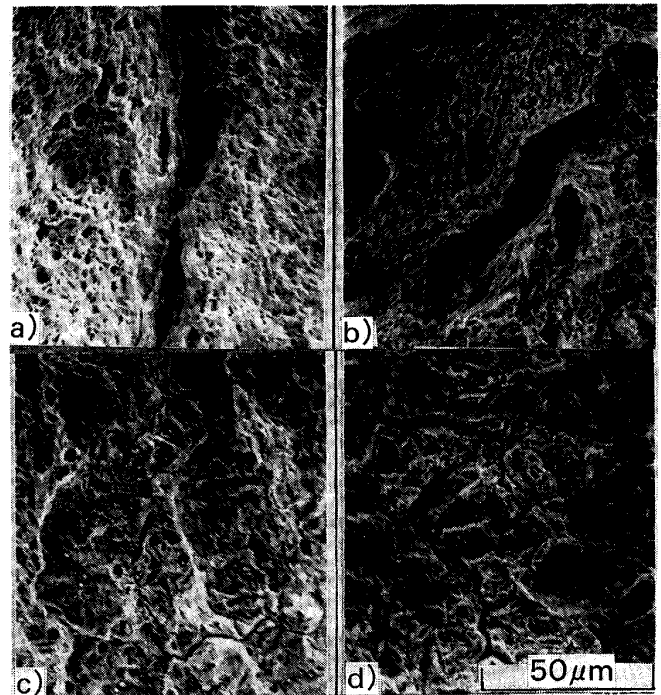
Fig. 2. Relationship between SCC susceptibility I_{SCC} and crosshead speed of SUS403 (c) and AISI414 (D-1, D-2) stainless steels tested under SSRT test conditions in 3% NaCl solution at room temperature.



a) 1.5×10^{-4} mm/s in silicon oil b) 1.5×10^{-4} mm/s
c) 1.5×10^{-5} mm/s d) 1.5×10^{-6} mm/s

Photo. 1. Fracture surfaces of the AISI414 stainless steel tempered at 600°C tested under SSRT test conditions in 3% NaCl solution at room temperature at various crosshead speed.

とほぼ一定であり、前者2試料に比べ割れ感受性が極めて小さいものと評価される。Photo. 1は試料D-1の破断面形態に対するC.Sの影響である。C.Sの低下に伴



a) 1.5×10^{-5} mm/s in silicon oil b) 1.5×10^{-4} mm/s
c) 1.5×10^{-5} mm/s d) 1.5×10^{-6} mm/s

Photo. 2. Fracture surfaces showing the crack nucleation site of the SUS403 stainless steel tempered at 700°C tested under SSRT test conditions in 3% NaCl solution at room temperature at various crosshead speeds.

い試料の断面収縮が少なくなり、旧オーステナイト粒界にそつた破断面積の割合が増大している。一方、Photo. 2は試料Cの破断面起点近傍の拡大写真である。これらはいずれの場合もマクロ的には延性破断面である。しかし、拡大写真を詳細に見るとC.Sが小さくなるに伴い

表面に微小な浅い割れが見られる。またその断面形態からも C. S の低下に伴い微小な凹凸がわずかに増す傾向が見られる。したがって、本材料の割れ感受性は完全に消失しているとは言えないものの、他の 2 試料に見られたような激しい変化はなく、割れ感受性が小さいと評価して誤りはないように思われる。

以上より、室温 3% NaCl 溶液中における 13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性は通常の SSRT 法における破断伸びの変化として比較的容易に評価され、材料間の序列を与えるのに有効と考えられる。また割れ感受性を評価するための歪み速度として Fig. 2 より 1.5×10^{-5} mm/s で十分と判断される。

3.1.2 応力腐食割れ感受性の焼もどし条件依存性

試料 A-1~5 および B-1~5 の 3% NaCl 溶液、pH : 3 および 6.5 における SSRT 試験結果を Fig. 3 に示す。図中の○、△印が pH : 6.5 での測定値、●、▲印が pH : 3 での測定値である。各試料共、応力腐食割れ感受性は焼もどし温度の上昇にそつて単調に低下し、

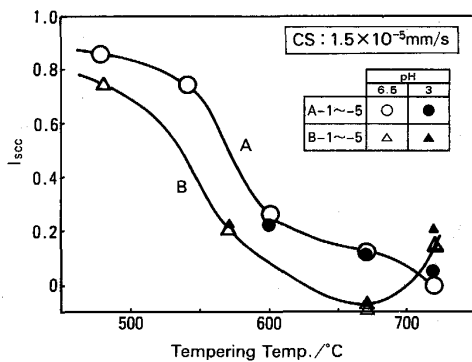


Fig. 3. Relationship between SCC susceptibility I_{SCC} and tempering temperature of AISI414 (A) and modified AISI414 (B) stainless steels tested under SSRT test conditions in 3% NaCl solution at room temperature.

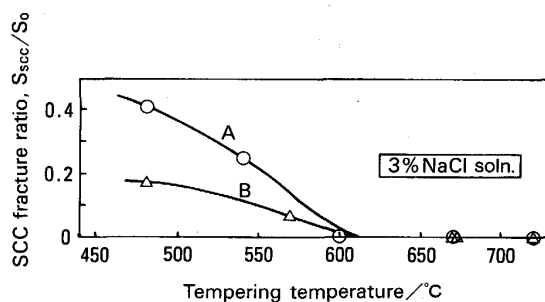


Fig. 4. Relationship between SCC fracture ratio S_{SCC}/S_0 and tempering temperature of AISI414 (A) and modified AISI414 (B) stainless steels tested under SSRT test conditions in 3% NaCl solution at room temperature.

540~600°C で焼もどした鋭敏化材の割れ感受性が特別高いようには見受けられない。試料 A と B を比較すると改良鋼 B の割れ感受性が相対的に小さいようである。また、試験液の pH に対する割れ感受性は pH : 6.5 および 3 の間でほぼ一致している。これは後述するように SSRT 試験途中における食孔内の pH が 3.5 程度まで低下していることを暗示している。

次に上記割れ感受性を確認する目的で Fig. 4 を示す。ここでは試料破断面積 S_0 に対する応力腐食割れ部分の面積 S_{SCC} の割合、 S_{SCC}/S_0 、と焼もどし温度の関係を示した。図より、Fig. 4 の S_{SCC}/S_0 による評価は Fig. 3 の I_{SCC} による評価とほぼ対応しており、これらの指数が共に割れ感受性を良く代表しているようである。ただし、 S_{SCC}/S_0 が割れ感受性指数として有効なのは焼もどし温度が 600°C 以下、 I_{SCC} が ~0.2 以上の場合であり、破断伸びから求めた I_{SCC} の方が割れ感受性を敏感に表すようである。

次に Fig. 5 に多数の試験材の SSRT 試験結果をまとめて示す。図より、 I_{SCC} は材料硬さが高いほど、また歪み速度が小さいほど、共に増大する傾向が見られ、HV < 235 の臨界硬さ以下では割れ感受性が急激に消失しているのが特徴的である。すなわち、この臨界硬さ以下の材料を選ぶことによって応力腐食割れ発生を回避することができる。

3.2 SSRT 試験途中における試料の電気化学挙動

非鋭敏化材である試料 A-5 を用い SSRT 試験途中の E_{corr} を、同時に測定した付与応力と共に Fig. 6 に示す。 E_{corr} は試験当初 -0.15 V vs. SCE を示し、弾性変形内

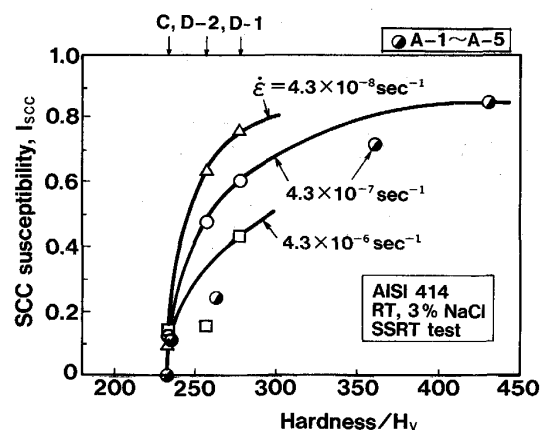


Fig. 5. Relationship between SCC susceptibility I_{SCC} and hardness of AISI414 (A-1 ~ A-5, D-1, D-2) and SUS403 (c) stainless steels tempered at various temperatures tested under SSRT test conditions in 3% NaCl solution at room temperature at various crosshead speeds.

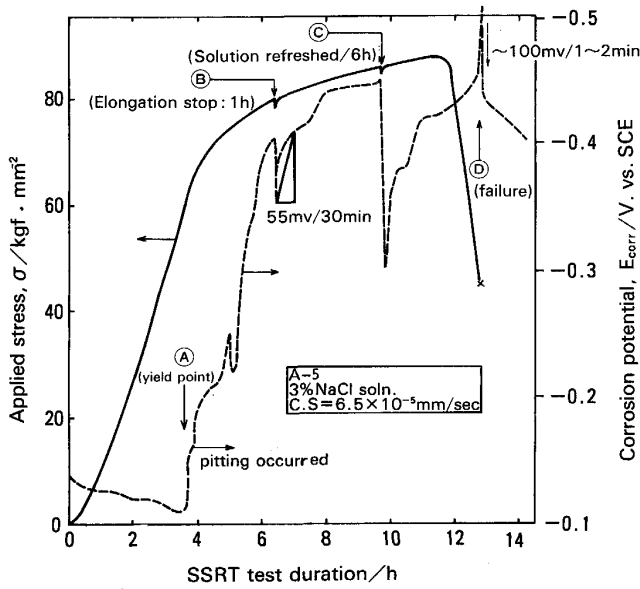


Fig. 6. Variation with time of stress and corrosion potential for the steel A-5 under SSRT test at a crosshead speed of 6.5×10^{-5} mm/s in 3% NaCl solution at room temperature.

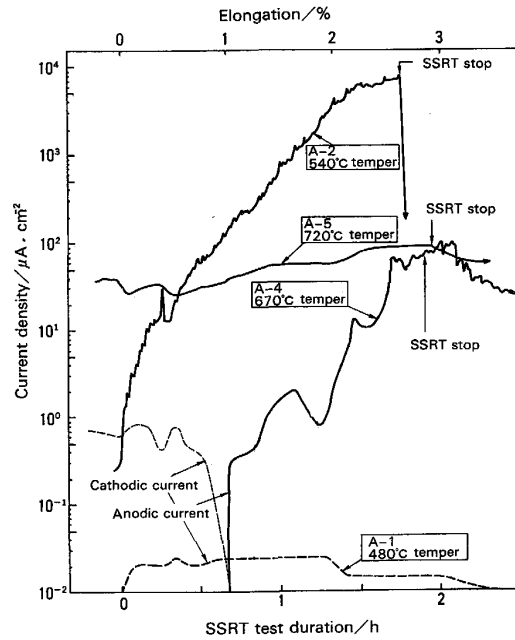


Fig. 8. Polarization current of AISI414 stainless steel tempered at various temperature during SSRT test in 3% NaCl solution at room temperature at applied potential of -0.1 V vs. SCE.

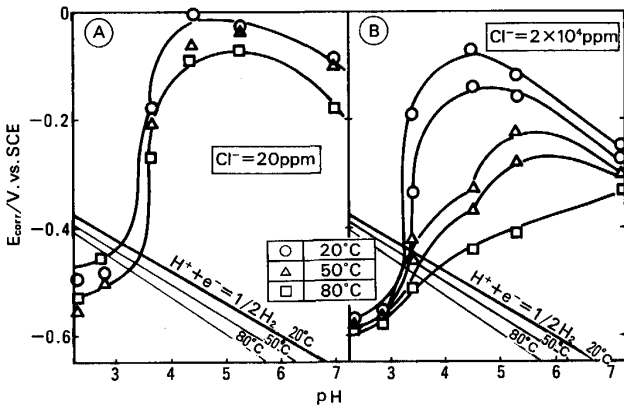


Fig. 7. Relationship between corrosion potential of a SUS420 J2 and pH in solution containing 20 (A) and 20 000 ppm (B) chloride at 20, 50 and 80°C. Depassivation pH, pH_d of the steel is about 3.5.

ではほぼ一定の値を保っている。しかし、降伏点にさしかかる時点(A)より、試料平行部にのみ多数の食孔の発生することが肉眼で観察し始められ、 E_{corr} が急速に卑方向に移動している。試験開始後 6 h で試験片平行部全域に数十個の食孔が生じ E_{corr} は -0.43 V vs. SCE を示している。ここで本鋼の E_{corr} と pH の間には Fig. 7⁹⁾ の関係が知られ、脱不動態化電位、 pH_d は Cl^- イオン濃度および液温に強く依存せず¹²⁾、 $pH_d \approx 3.5$ が読み取れる。そして $pH < 3.5$ における E_{corr} は -0.45 V vs. SCE 以下を示している。したがって、この電位は図中

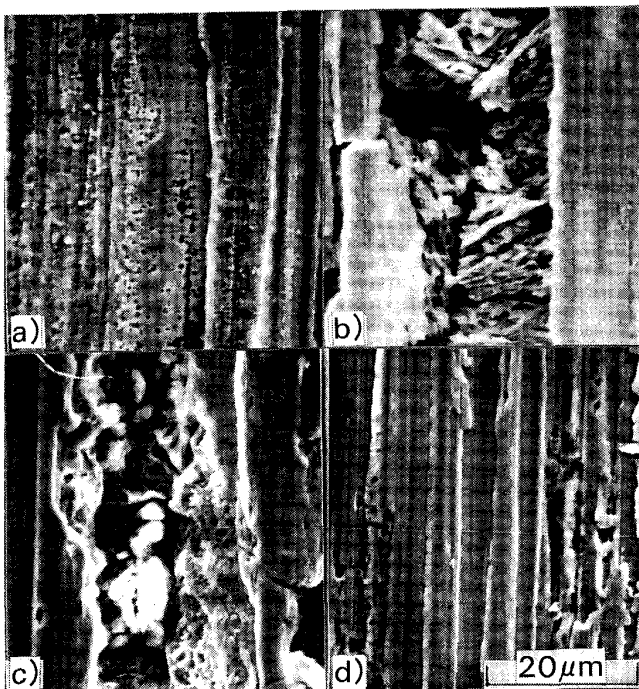
に示した H^+ 還元電位¹³⁾ [$H^+ + e^- \rightarrow 1/2 H_2$, 標準状態で $E_0 = -0.244 - 0.0591 \text{ pH}$ (V vs. SCE)] 以下に相当している。また測定された E_{corr} は食孔部分と自由表面との混成電位であるから、食孔深部の電位は測定値より更に低いものと思われる。

次に(B)時点で試験片の変形を一時中断した。すると、わずかな応力緩和と E_{corr} の貴方向への急速な移動が生じ、1 h 後には 55 mV 移動した。その後、変形を再開すると E_{corr} は再び卑方向へ移動し、前の電位に 1/2 h で戻った。次に(C)時点で試料の変形を停止して容器内溶液を抜き取りと共に試験片表面へ新しい試験液を吹き付けて食孔内を洗浄した。その後、試験液を更新し試験を継続した。その結果、 E_{corr} は -0.3 V vs. SCE を示し、以前の卑な電位に戻るには 3 h を要した。以上より、高濃度塩化物溶液中における本鋼は SSRT 試験途中の塑性変形により、肉眼で観察できるサイズの食孔を容易に生ずると共に継続的な塑性変形と食孔内の液の停滞が加わることで食孔内電位が H^+ イオン還元電位以下に達して HE 発生条件を満足しやすいものと推察される。なお、上記挙動は他の熱処理材についてもほぼ同様であつて、鋭敏化材と非鋭敏化材の違いは明確に見られなかつた。以上より、室温 3% NaCl 溶液中における本試験鋼の SSRT 試験中の食孔底の電位は熱処理条件に依存せず、 -0.4 V vs. SCE 程度を保持し、HE 発生の電気

化学条件を満足しているものと思われる。

次に SSRT 試験途中における定電位電解の分極電流測定結果を Fig. 8 に示す。また試験後の試料表面状況を Photo. 3 に示す。ここでは各種焼もどし材を Cr 欠乏層の溶解電位である -0.1 V vs. SCE に保持しながら SSRT 試験を行った時の挙動を示した。実線がアノード電流、点線がカソード電流である。480°C 焼もどし材は SSRT 試験中常にカソード電流が観察され、試料表面には微小な多数の穴が見られる程度の緩やかな損傷である。一方、540°C 焼もどし材は試料変形に伴い電流が振動しながら著しく増大し、伸び 2.6% では $8 \times 10^3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ にも達する。そして変形を停止すると電流は急激に低下し、2~3 min 後にはピーク時の $\sim 1/100$ 程度まで減少する。これは本試料の溶解に試料の変形が重要な役割をはたしていることを示している。この試料表面には各所に局部腐食孔が生じ、その底部には旧オーステナイト粒界およびマルテンサイトラス境界に沿った溶解跡が見られる。

次に鋭敏化度が極めて小さい 670°C 焼もどし材は当初カソード電流が観察されるものの、降伏点あたりから、孔食の発生に伴いアノード電流を示し、伸び 3% では $+100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度に達している。これらの試料表面に



a) Tempered at 480°C b) 540°C c) 600°C d) 720°C

Photo. 3. Specimen surfaces of various tempered AISI414 stainless steels tested under SSRT test condition in 3% NaCl solution at room temperature at applied potential -0.1 V vs. SCE .

は局部腐食孔が多数見られるものの、その溶解形態は金属組織に強く依存しない孔食状である。次に完全非鋭敏化材である 720°C 焼もどし材の場合は試料変形に無関係なアノード電流が観察され、当初よりはほぼ一定の $30 \sim 90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示している。この挙動は本熱処理材が Cr 炭化物の生成反応完了に伴い基地中の平均 Cr 濃度が減少して全面腐食性を示すためと考えられる。この試料表面には微小な孔を伴う浅い溶解が見られる。

以上の観察結果より、マイクロ金属組織にそつた溶解が継続的に生ずるためには、a) 材料が鋭敏化している、b) 電極電位が Cr 欠乏層の溶解する電位に継続的に保持されている、c) 材料が継続的に変形している、を満足することが重要と判断される。そして、これらの内いずれかが欠落すると金属組織依存性に富んだ溶解は継続的に生じなくなり、IGSCC 発生条件を満足しなくなるものと考えられる。そして、Fig. 6 に見られたように自然浸漬状態で SSRT 試験され局部腐食が生じた場合には、食孔内で新生リステッブの強制的露出に基づく溶解反応の増大によつて食孔内 pH の低下が促進され¹⁴⁾、 H^+ イオン還元反応の速度が増大するものと思われる。その結果、応力集中部である食孔底部においては、材料が鋭敏化していても金属組織にそつた溶解とその結果達成される IGSCC 発生条件を継続的に保持することが極めて困難と考えることができる¹⁵⁾。反面、WILDE¹⁵⁾ が主張するように、局部腐食が生ずれば外部付与電位にかかわらず HE の発生は容易と考えられる。

3.3 ステップローディングによる定荷重応力腐食割れ試験結果

Fig. 3 より試験液の pH が 3 と 6.5 で割れ感受性に

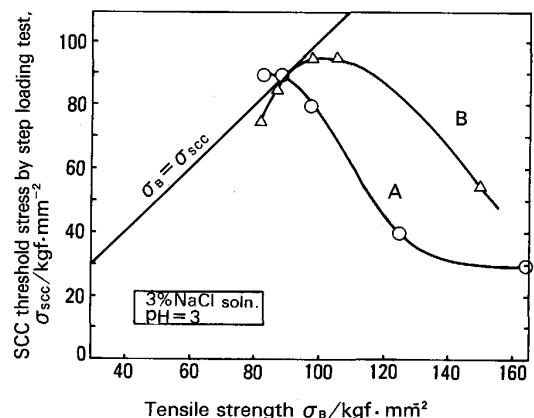


Fig. 9. Relationship between SCC threshold stress σ_{SCC} and tensile strength of AISI414 (A) and modified AISI414 (B) stainless steels tested under step loading SCC test condition in 3% NaCl solution (pH : 3) at room temperature.

明確な違いが見られなかつたことを根拠に、安全側評価につながるとされる 3% NaCl, pH: 3 溶液による試験を行った。Fig. 9 に試験結果を示す。試料 A および B 共に、応力腐食割れ発生下限界応力, σ_{SCC} , は材料の引張強さ, σ_B , が 90 kgf/mm² 以上において, σ_B の増大に伴い単調に低下している。同等の σ_B について見ると改良鋼である試料 B の方が高い σ_{SCC} を示し, 実用

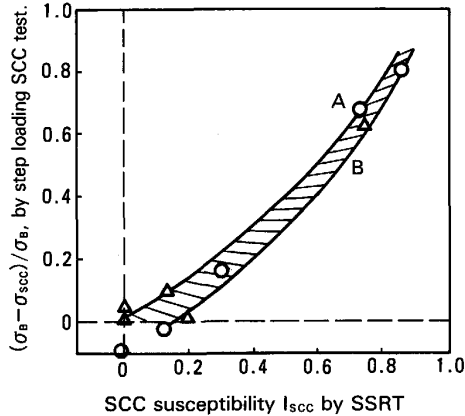
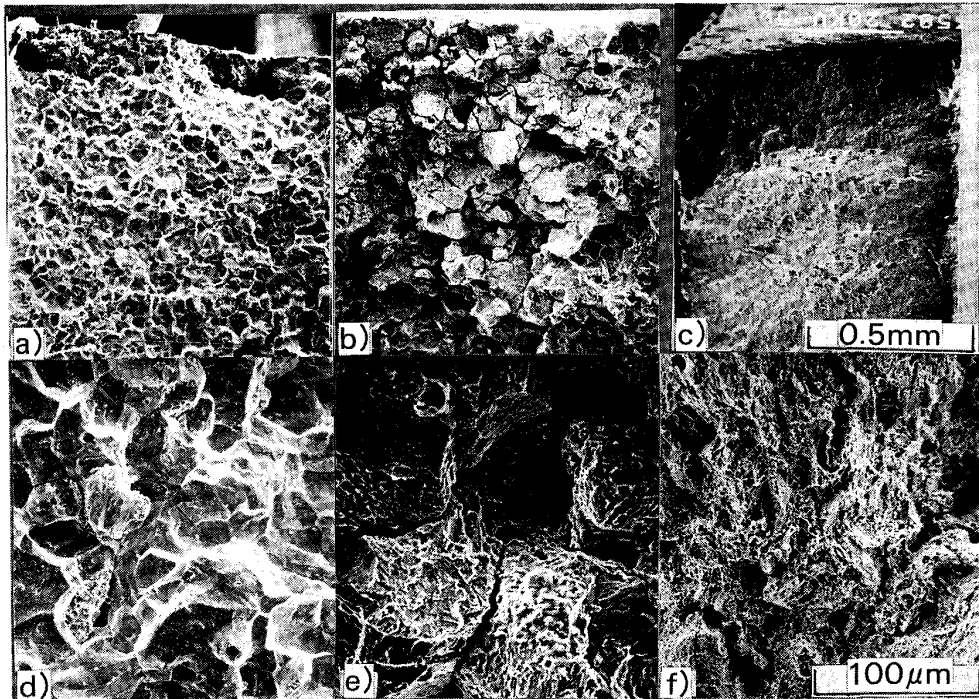


Fig. 10. Relationship between SCC susceptibility index, $(\sigma_B - \sigma_{SCC}) / \sigma_B$, determined by step loading SCC test and that by SSRT test in 3% NaCl solution.

上有利と判断される。Fig. 10 は上述の測定値より I_{SCC} の算出にならい $(\sigma_B - \sigma_{SCC}) / \sigma_B$ を求め, I_{SCC} と対比して示した。図より, 試料間で多少のばらつきが見られるものの, 両指数の間には良い対応が見られる。このことは短時間試験が可能な SSRT 試験より求めた指標が荷重条件の設定にも利用できることを示している。Photo. 4 は本試験における破断面状況の例である。480°C 焼もどし材 [a), d)] は主に旧オーステナイト粒界に沿った割れ, 570°C 焼もどし材 [b), e)] は割れ径路の一部にマルテンサイトラスに沿った凹凸が見られるものの, 巨視的な割れ径路は 480°C 焼もどし材と同様に旧オーステナイト粒界にそつているように観察される。一方, 670°C 以上の焼もどし材 [c), f)] は延性破壊である。これらの破壊形態は SSRT 試験の場合とほぼ同様である。

以上より, 室温 3% NaCl 溶液中における 13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の HE 感受性は鋼種や合金組成により多少変化するものの, 材料硬さによつて整理され臨界硬さ (HV \approx 235) 以下であれば割れ感受性が十分小さいものと評価される。また本環境中では, 材料の鋭敏化状態に基づく割れ感受性の変化, あるいは IGSCC 発生の可能性は実質的に無視しえるものと考え



a) d) Tempered at 480°C b) e) 570°C c) f) 670°C

Photo. 4. Over views of the specimen and the fracture surfaces of the modified AISI414 stainless steel tempered at various temperatures tested under step loading SCC test conditions in 3% NaCl solution (pH: 3) at room temperature.

られる。

4. 結 言

室温 3% NaCl 溶液中における 13 Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ挙動を SSRT 試験法およびステップローディング定荷重試験法を用いて検討した。その結果以下が明らかになった。

1) SSRT 試験途中の試料表面の電気化学挙動を計測した結果、試料の熱処理条件によらず降伏点以上で容易に孔食が生じ、試料の変形を継続させることで食孔底部の電位は H^+ 還元反応電位以下の $-0.45 V$ vs. SCE まで低下する。

2) SSRT 試験途中の外部付与電位を Cr 欠乏層溶解電位、 $-0.1 V$ vs. SCE に設定した場合は、分極電流が試料の熱処理条件と変形状態に強く影響され、鋭敏化材を継続的に変形させたときに限り大きな溶解電流が観察される。また、このときの腐食形態は金属組織依存性に富んだ溶解になる。

3) 本試験溶液中では IGSCC が生じにくい。これは材料が鋭敏化している場合も応力集中部となる食孔底部が Cr 欠乏層の溶解する電位、 $-0.1 V$ vs. SCE 程度の貴電位を 1) の理由により継続的に保持できないためである。

4) 本環境では、SSRT 試験法における本試験鋼の応力腐食割れ感受性が材料硬さの上昇と歪み速度の低下により増大して検出される。しかし、 $HV \leq 235$ では歪み速度が $4.3 \times 10^{-8} s^{-1}$ まで低下しても割れ感受性が検出されず、この臨界硬さ以下の材料を選ぶことで本環境における応力腐食割れを回避することができる。

5) ステップローディング定荷重応力腐食割れ試験によつて得られた応力腐食割れ発生下限界応力 σ_{SCC} と SSRT 試験による割れ感受性指数 I_{SCC} はほぼ対応した。したがつて、本系における SSRT 試験法による評価は材料選定や機器の付与応力レベルの設定に利用可能である。

終わりに、本実験に用いた極低歪み速度 SSRT 試験装置の製作と実験の指導をしていただいた東北大学金属材料研究所、高野道典助教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 尾崎敏範, 石川雄一: 日本金属学会誌, 52 (1988), p. 852
- 2) 同上, p. 1276
- 3) 尾崎敏範, 刑部一郎, 石川雄一: 防食技術, 37 (1988), p. 608
- 4) 尾崎敏範, 石川雄一: 腐食と対策事例集 (腐食防食協会編) (1985), p. 257 [海文堂]
- 5) 尾崎敏範, 石川雄一: 防食技術, 38 (1989), p. 26
- 6) 堺 邦益, 清重正典, 喜多 清: 日本金属学会誌, 39 (1975), p. 944
- 7) 中野恵司, 金尾正雄, 青木孝夫: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 285
- 8) R. D. KANE, M. WETKINS and J. B. GREER: Corrosion, 33 (1977), p. 231
- 9) 尾崎敏範, 石川雄一: 防食技術, 38 (1989), p. 266
- 10) C. D. BEACHEM: Trans. ASME, Series D, 87 (1965), p. 229
- 11) C. D. KIM and B. E. WILDE: ASTM STP 665 (1979), p. 97
- 12) 小川洋之, 伊藤 功, 中田潮雄, 細井祐三, 岡田秀弥: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 605
- 13) M. POURBAIX: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution (1966), p. 262 [Pergamon Press]
- 14) 高橋正雄: 防食技術, 21 (1972), p. 247
- 15) B. E. WILDE: Corrosion, 27 (1971), p. 326