

© 1989 ISIJ

論 文

高温水中静荷重下におけるマルテンサイト系 ステンレス鋼の応力腐食割れ挙動

尾崎 敏 範*・石川 雄 一*²

Stress Corrosion Cracking Behavior of Martensitic Stainless Steels under Static Load in High Temperature High Purity Water

Toshinori OZAKI and Yuichi ISHIKAWA

Synopsis :

Stress corrosion cracking behavior of martensitic stainless steels is evaluated as a function of tempering temperature by means of three points bending SCC tests in high purity water at 70~288°C. Stress corrosion cracking initiates at small corrosion pits or crevice corrosion and SCC susceptibility increases with increasing hardness of the steel. Threshold SCC stress is about 300 MPa for the steel with hardness of HV 430 and equal to yield strength for that of HV 300. No susceptibility is detected for the steels of which HV are less than 270 with an exception of the steel of high Ni content. SCC susceptibility increases with increasing water temperature and increasing hardness of steels. Chromium plated steel and high Ni steel show higher SCC susceptibility than the unplated steel and lower Ni steel, respectively. Low C and low Ni steel in fully annealed conditions exhibits no SCC susceptibility even in long term exposure test for 5 000h in high purity water at 288°C.

Key words : martensitic stainless steel ; stress corrosion cracking ; high temperature-high purity water ; tempering ; constant strain SCC test ; corrosion prevention.

1. 緒 言

マルテンサイト系ステンレス鋼は常温淡水や高温高純度水などの比較的緩やかな腐食環境中において優れた耐食性を有すと共に機械的性質、被加工性などにも優れることから、各種流体機械材料として幅広く用いられている^{1)~3)}。

一方、本鋼は化学組成や熱処理条件による各種性質の変化が大きく、たとえば焼もどし温度が低いと高強度が得られるものの応力腐食割れや粒界腐食感受性が増し、焼もどし温度が高すぎると強度低下が著しく実使用範囲が制限される。あるいは化学組成が適切でないと鋭敏化の消失が困難で耐食性や耐応力腐食割れ性を悪化させるなどの問題がある。そのため、それらの選定には入念な配慮が必要とされる^{4)~6)}。

筆者らは 2~3 の代表的流体機械使用環境における本鋼の耐応力腐食割れ性を検討し、材料側や環境側影響因子の役割を明らかにすると共に損傷防止策を提案してき

た^{4)~8)}。高温水中においては材料条件⁴⁾⁵⁾⁸⁾と環境条件⁷⁾依存性を検討したが、試験法として SSRT 法を用いたため応力条件は必ずしも实际的でなかった。

本報では焼もどし条件を低温から高温まで幅広く変えて材料硬さあるいは鋭敏化程度 (6.8% HNO₃ 促進腐食液中における粒界腐食減量) を 0.1~10 mg/cm²・56 h 変化させた数種類の 13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼を用い、高温水中で三点曲げ定歪み型応力腐食割れ試験を行った。

そして、局部腐食や割れ発生状況より、応力腐食割れ発生の定量的応力条件について検討する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

試料の化学成分を Table 1 に示す。A-1~A-3 は高C鋼で一般的耐食性に劣るものの緩やかな腐食環境である常温近くの水中では使用に耐えることが期待され試料とした。B-1~B-4 は中C鋼で耐食性が高C鋼より優れ、

昭和 63 年 8 月 26 日受付 (Received Aug. 26, 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.)

腐食性の厳しい高温水中での使用が期待されるので試料とした。C-1~C-4 は低C-高Ni鋼で特に被加工性と靱性に優れ、常温流体機械への使用実績があるものの高温水中への使用例が乏しいので試料とした。

これらの試料はそれぞれ A-1~A-3 が 70°C 高純度水中試験、B-1~B-4 が 150~288°C 高純度水中試験そして C-1~C-4 が 288°C 高純度水中長期浸漬試験に用いた。

Table 2 は試料の熱処理条件、硬さ、試料素材と切出し位置および促進腐食液中における粒界腐食減量である。A-1a~A-3 は高温焼もどしを除く 600°C 以下の焼もどしを与え、硬さを HV=306~625 間で変化させた。ここで高C鋼を高温焼もどしすると低硬度になると共に耐食性が著しく低下して実用的意味がないので試料から削除した。本試料の性質は 200°C 焼もどし材が HV>420 の高硬度と中C鋼に近い耐食性を、560 および 570°C 焼もどし材が表中に示す硬さと備考欄に示す粒界

腐食（以下 IGC と記す、1.0 mgf/cm²・56 h 以上が粒界腐食性材⁴⁾⁸⁾）感受性を有する。

B-1 は AISI414 鋼、B-2 はそれにより多くの Ni および 0.5 wt% Mo を添加した改良鋼である。本鋼は実使用焼もどし温度範囲が広いことから、400~670°C の焼もどし条件とし硬さを HV=236~457 間で変化させた。B-2a は実機械部品からの切出し材、B-1f および B-2c は特に低硬度が得られ耐硫化物応力腐食割れ性の改善されることが知られている二段焼もどし材である⁹⁾。

B-3a~B-4b は実機械構造物として用いたときそれらの表面で特異な局部侵食が見られたので、その原因を知る目的で試料としたものである。試料切出し位置は大型鍛造品の表層部、中間部および中心部とし、鍛造に伴うマクロ金属組織の違いに基づくと思われる侵食状況を検討した。焼もどし条件は完全非鋭敏化材が得られる (700~750°C)×5 h とした。

C-1~C-4 は高 Ni 鋼であることから Ni 含有量の増大による Ac₁ 点の低下に伴い高温焼もどしが与えにくく、常温流体機械で従来より適用してきた焼もどし温度 (C-2 および C-3 では Ac₁ 点直上) で焼きもどした。その結果 C-2 および C-3 は若干の IGC 性を有している。

Table 1. Chemical composition of specimens. A-1~A-3 are high C, B-1~B-4 are medium C and C-1~C-4 are low C containing martensitic stainless steels (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
A-1	0.16	0.28	0.66	0.029	0.016	2.31	15.38	—
A-2	0.34	0.47	0.43	0.035	0.020	0.26	12.44	—
A-3	1.04	0.61	0.41	0.029	0.009	0.14	16.33	0.04
B-1	0.12	0.27	0.65	0.018	0.011	1.75	12.90	0.06
B-2	0.10	0.38	0.54	0.019	0.013	2.35	12.37	0.56
B-3	0.10	0.28	0.76	0.012	0.003	0.11	12.10	0.03
B-4	0.14	0.22	0.50	0.022	0.010	0.45	11.61	—
C-1	0.09	0.38	0.45	0.024	0.009	2.34	12.30	0.58
C-2	0.06	0.22	0.50	0.030	0.009	3.62	12.13	0.48
C-3	0.04	0.37	0.54	0.030	0.010	4.85	12.18	0.24
C-4	0.14	0.58	0.76	0.035	0.010	1.81	15.80	—

2.2 実験方法

a) 70°C 高純度水中試験

試験片は 15 mm×80 mm×1 mm の平板状とし、表面をエメリー紙 #600 研磨後、アセトンにて脱脂し試験に供した。応力の付与には Photo. 1-a に示す定歪み型三点曲げ治具¹⁰⁾を用いた。試料は裸材の場合あるいは

Table 2. Heat treatments, hardness and sampled location of the materials.

Specimen	Quenched	Tempered	Hardness/HV	Sampled location of materials	Remark*
A-1a A-1b A-2a A-2b	950°C×1h→O. Q	570°C×2h→A. C 200°C×2h→A. C 560°C×2h→A. C 200°C×2h→A. C	306 422 360 464	15 mm sheet, forging steel	7.5 0.1 10.5 0.1
A-3	1 040°C×1h→O. Q	200°C×2h→A. C	625		0.1
B-1a B-1b B-1c B-1d B-1e B-1f B-2a B-2b B-2c	970°C×1h→O. Q	400°C×1h→A. C 500°C×1h→A. C 540°C×1h→A. C 600°C×1h→A. C 600°C×5h→A. C 670°C×2h→A. C+600°C×10h→A. C 570~650°C×5h→A. C 670°C×2h→A. C 670°C×2h→A. C+600°C×10h→A. C	457 435 316 286 284 245 283 260 236	Surface in φ160 mm bar, forging steel	0.1 0.4 7.0 4.8 3.0 1.0 1.4 1.0 1.0
B-3a B-3b B-3c B-4a B-4b	950~1 000°C×3.5h→O. Q	700~750°C×5h→A. C	240 223 223 217 217	Skin in φ108 mm bar Middle in φ108 mm bar Core in φ108 mm bar Skin in φ65 mm bar Core in φ65 mm bar	0.8 0.8 0.8 0.8 0.8
C-1 C-2 C-3 C-4	980°C×1h→O. Q 950°C×2h→O. Q 950°C×2h→O. Q 1 020°C×1h→O. Q	650°C×5h→O. Q 620°C×5h→O. Q 600°C×5h→O. Q 650°C×2h→O. Q	247 261 282 289	forging steel	0.9 2.1 4.0 0.15

* Intergranular corrosion loss in RT 6.8% HNO₃ solution (mgf/cm², 56h)

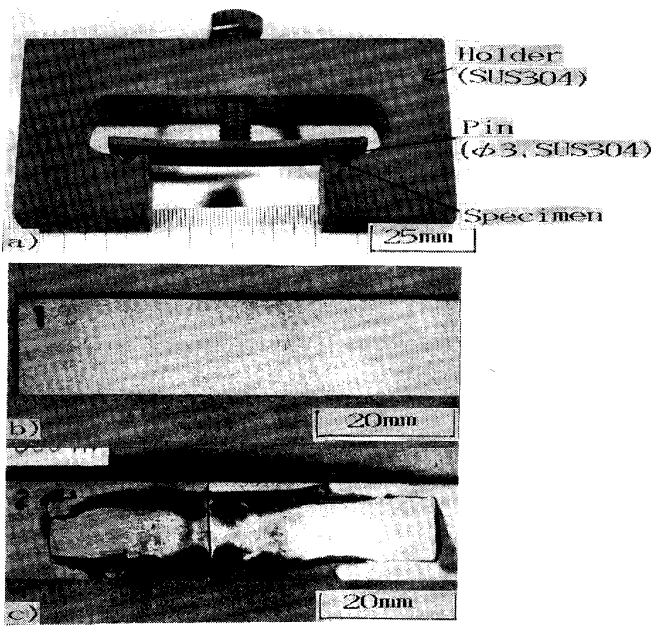


Photo. 1. Appearance of a constant strain type SCC test apparatus (a), over views of free surface specimen (b) and creviced specimen (c) of A-1b after the 1000 h immersion SCC test under σ_0 of 800MPa in high purity water at 70°C.

試料の引張応力側に 9 mm×56 mm×0.1 mm の SUS304 シートを取り付けすきまを付与した場合を準備し、次式¹¹⁾にそって応力を与えて試験した。

$$\sigma_0 = 12Ety/L^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 σ_0 : 支点間中央部、表面での付与応力 (MPa)

E : ヤング率, 2.06×10^5 MPa

t : 試験片板厚, 1 または 2 mm

y : 支点間中央部でのたわみ量 (mm)

L : 支点間距離, 50 mm

その結果、支点部での応力はゼロ、支点中央と支点間の応力分布は直線的に変化することになる¹¹⁾。

本試験における初応力は $\sigma_0 = 600 \sim 1700$ MPa とし、試験は 6 l のバッチ式オートクレーブを用い 70°C 高純度水中に最大 1000 h 浸漬し、割れ発生状況を観察した。

試験水の化学組成は試験前時点で pH=6.5, $\text{Cl}^- < 0.05$ ppm, 電気伝導度 $< 1 \mu\text{S}/\text{cm}$, DO=6.5 ppm であり、250 h ごとに溶液を更新して試験した。

b) 150~288°C 高純度水試験

試験片は 15 mm×60 mm×2 mm の平板状とし、試験 a) と同様に表面仕上げ後、試料の引張応力側表面に上述のすきま付与の代用と見なし、一部の実機部品に用いられている硬質 Cr めっきを施した試料および裸材試験片を準備した。めっき位置は試料中央部長手方向に 5 mm×60 mm の裸部分を残し、その両側に 5 mm×60 mm で厚

さ 0.1 mm の Cr めっきを与えた。

試料 B-1a~B-2c の試験条件は付与初応力 σ_0 が 100~700 MPa, 液温が 150, 200 および 288°C の三段階、試験時間が 1000 h 一定とし、他は試験 a) と同様である。また試料 B-3a~B-4b の試験条件は裸材、 σ_0 が 500~700 MPa, 288°C で 1000 h とした。

腐食状況および割れ発生状況の観察は表面および切断面より行い、試験片長手方向における(1)式の応力分布と割れ発生位置の関係から応力腐食割れ発生下限界応力 σ_{SCC} を求めた。

c) 288°C 高純度水中長時間試験

試験片形状は試験 b) と同様である。ただし、上述の試験結果を参考とし、実証性を重視して試験 a) と同様のすきま付試験片および裸材試験片を準備した。付与応力は 500~700 MPa の三段階、試験水は試験 b) と同一水質に設定した 288°C 高純度水、試験時間は連続 5000 h である。この場合は長時間試験中における液の変質を防ぐ目的で循環式オートクレーブを用い、試験液精製回路付マザーループとの間で試験液を循環させ試験した。割れ発生状況の観察は表面および切断面より行った。

3. 試験結果および考察

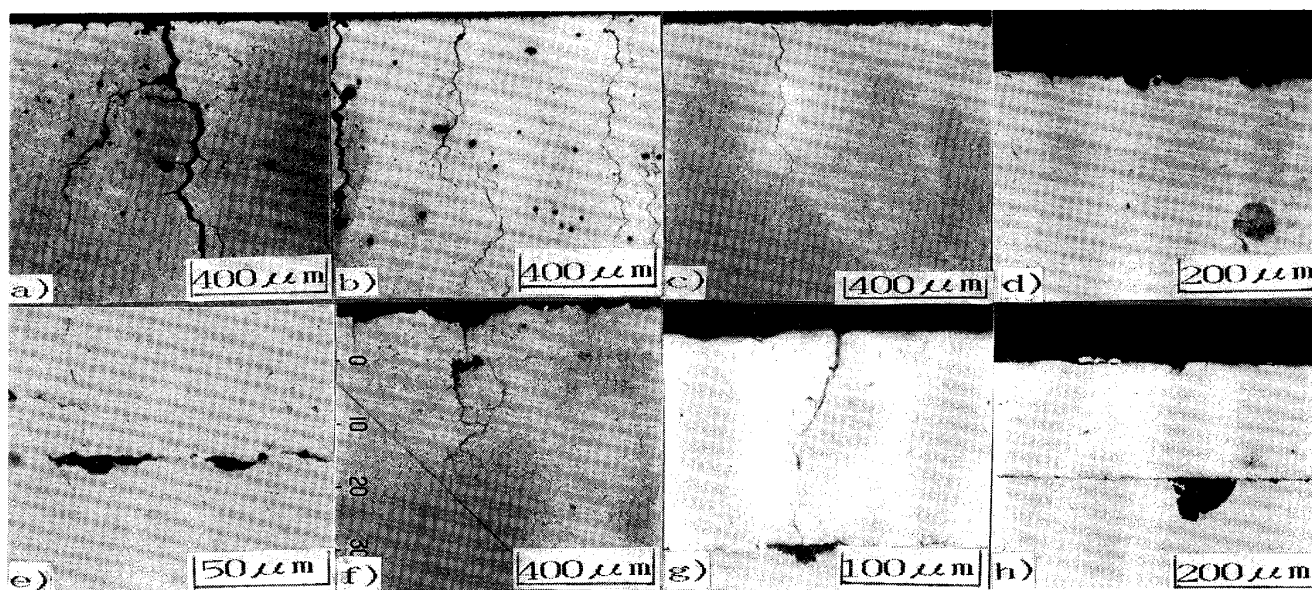
3.1 70°C 高純度水中試験結果

試験片の外観状況の例を Photo. 1 に示す。写真 a) はホルダーに取り付けられた状態の試料、写真 b) は試験片 A-1b, 初応力 $\sigma_0 = 800$ MPa, 1000 h 浸漬後の裸材試験片である。写真 c) は写真 b) と同一材料、同一条件のすきま付与試験片である。これらより、裸材試験片には腐食損傷が全く見られないのに対し、すきま付与試験片ではすきま内がほぼ均一に浅く腐食し、応力最大点に単一の割れが見られる。このように、70°C 高純度水程度の緩やかな腐食環境中では、局部腐食の発生にはすきまの存在が、また応力腐食割れの発生には局部腐食の存在が不可欠と判断される。

そこで試験結果のうち、すきま付与試験片における試験結果を Fig. 1 に示す。図中のシンボルは割れ発生状況であり、図中に示した分類にそって表示した。図より、割れ発生は材料硬さと付与応力に依存し、共に値の小さい領域で割れの生じないことがわかる。そして、本環境中の応力腐食割れ発生限界は図中の斜線部とみなすことができる。

3.2 150~288°C 高純度水中試験結果

まず Photo. 2 に試料切断面における割れ発生状況の例を示す。写真 a)~d) は 400~600°C 焼もどしの裸材試験片で付与応力 700 MPa, 288°C 高純度水中で 1000



a)~d) Free surface specimen tested at 700MPa at 288°C e)~h) Cr plated specimen tested at 700MPa at 200°C
 a) tempered at 400°C b) 500°C c)e) 540°C f) 600°C×1h d)g) 600°C×5h h) 670°C

Photo. 2. Crosssectional views of the medium C martensitic stainless steels tempered at various temperatures tested under the 1 000 h immersion SCC test in high temperature-high purity water.

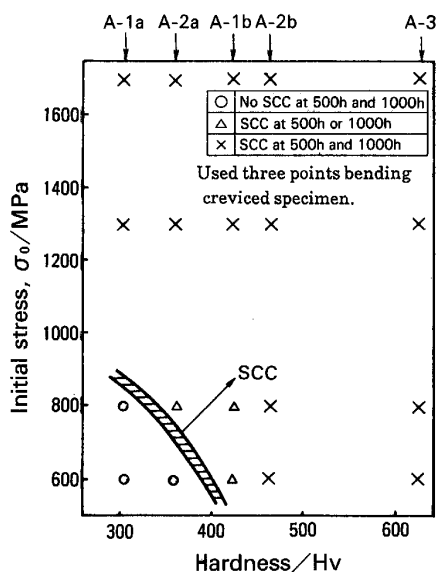


Fig. 1. The SCC test results used three points bending creviced specimens of the high C martensitic stainless steels in high purity water at 70°C as a function of hardness.

h 試験後の割れ発生状況である。焼もどし温度が低い試料 a) および b) には食孔を起点とした旧オーステナイト粒界にそった多数の深い割れ (以下の Fig. 3~5 では ×印で示す) が見られる。また、焼もどし温度が高い試料 c) および d) は割れ深さと数が共に減少し、硬さの低下あるいは鋭敏化程度の減少に伴い 5~50 μm 深さの

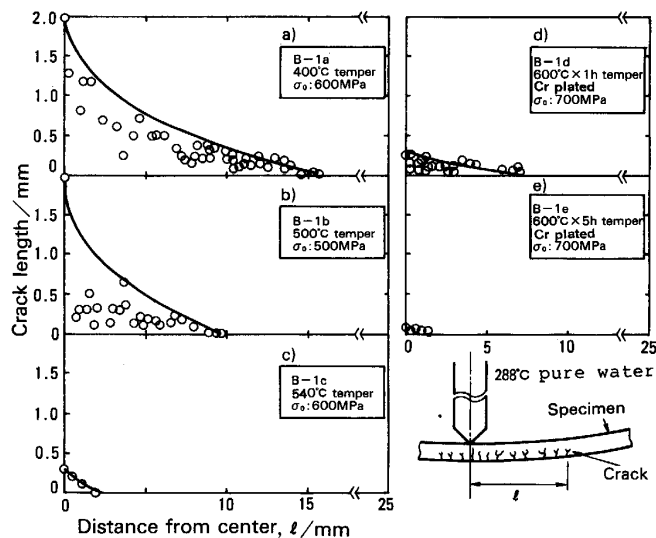


Fig. 2. Relationship between crack length and the location of the cracks in the SCC specimens.

非発展性と思われる微細な割れ (以下の Fig. 3~5 では △印で示す) へと推移している。そして、焼もどし温度が 650°C 以上の低硬度で完全非鋭敏化試料では割れが全く見られない状態 (以下の Fig. 3~5 では ○印で示す) へと達している。

以上の挙動は Cr めっき材についても同様であり、Photo. 2e)~h) に見られるように、めっき層の欠陥を起点として応力腐食割れや微小な割れが多数発生してい

る。そしてこれら割れ発生時の焼もどし条件依存性は裸材試験片の場合と概略同様に観察される。

次に Fig. 2 に割れ深さと割れ発生位置の関係の例を示す。a)~c) が裸材試験片、d) および e) が Cr めっき付与試験片の例で、共に 288°C 高純度水中 1000 h 試験後の場合である。これらの割れは上述の 70°C 高純度水中試験結果と異なり多数発生しているのが特徴である。試験片中央の高応力部分で深い割れが、試験片端部に近づくに伴い徐々に浅い割れへと推移している。この割れが消失した地点の応力を上記(1)式より算出して応力腐食割れ発生下限界応力 σ_{SCC} とみなすと、 σ_{SCC} は熱処理条件や Cr めっき層の付与によりさまざまに変化している。たとえば、a)~c) より、焼もどし温度が 400°C から 540°C に上昇するに伴い割れ発生地点が試験片中央部分に限定されていき σ_{SCC} の減少が認められる。そして、裸材試験片では 600°C 以上の焼もどし材には深い割れが見られなくなる。

一方、d) および e) より、Cr めっき付与材では裸材

試験片の場合に割れが生じなかった 600°C×1h および 5h 焼もどし材にも若干の割れが見られ、裸材の場合に比べ Cr めっき層の存在が厳しい腐食環境を形成することが理解される。

そこで、これらの試験結果より、試料 B-1a~B-1f における割れ発生状況および σ_{SCC} を求め材料硬さとの関係として整理して Fig. 3 および 4 に示した。Fig. 3a および 3b は裸材試験片による 200°C および 150°C の試験結果、Fig. 4a および 4b は 288°C における裸材試験片および Cr めっき付与試験片の試験結果である。図中のシンボル (○, △と×) は各初応力における上述の分類に基づく割れ発生状況であり、実線が上述の σ_{SCC} でこの線より上方で応力腐食割れが発生していたことを示している。また、図中の IGC zone は Ni<3% の 13Cr 鋼における IGC 発生の硬さ範囲である。なお、Cr めっき付与試験片による 200°C および 150°C の試験結果は後述する一部を除き裸材試験片の場合とほぼ同様であったので図を省略した。

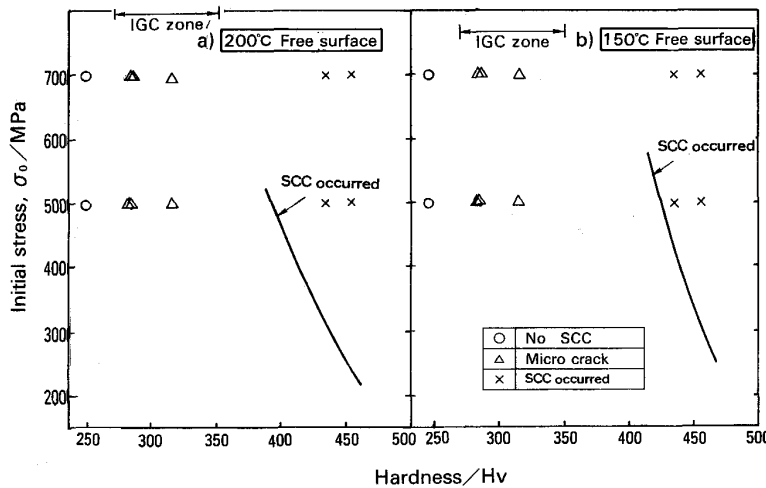
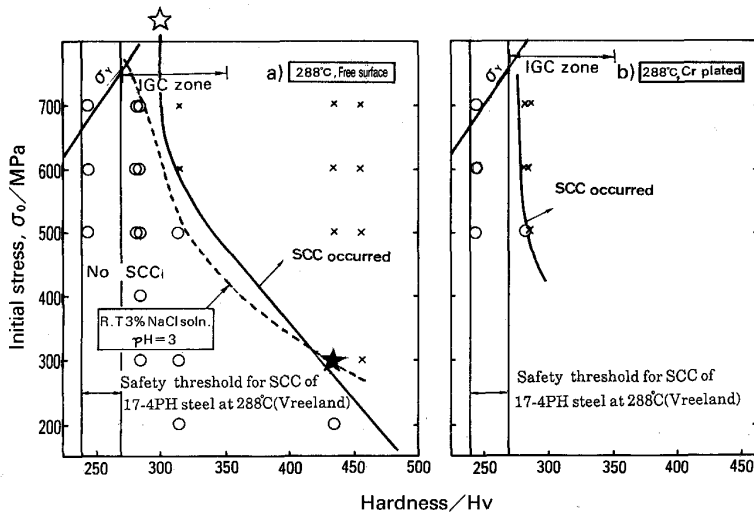


Fig. 3. The SCC test results of medium C martensitic stainless steels B-1a~B-1f as a function of hardness in high purity water at 150°C a) and 200°C b).



a) Free surface specimens
b) Cr plated specimens and low C and high Ni martensitic stainless steels
Fig. 4. The SCC test results of medium C martensitic stainless steels B-1a~B-1f in high purity water at 288°C as a function of hardness.

Fig. 3a) および 3b) より, これらの割れ発生状況は上述の 70°C 試験結果の場合と同様に高硬度材が, また高応力付与材が共に割れを発生している. たとえば, HV>400 の高硬度材は σ_{SCC} の値が小さく割れ感受性が著しく高く, HV=280~350 の鋭敏化材は微小な割れが見られる. そして HV<260 の低硬度で非鋭敏化材には割れおよび微小割れ共に見られない. このような傾向は 200°C および 150°C 試験に共通しており, 本温度域における応力腐食割れ感受性はほぼ同等と見ることができる. ただし, σ_{SCC} の曲線で区分される割れ発生範囲は 150°C 試験に比べ 200°C 試験の方が多少広いようである.

次に本試験材の裸材試験片と Cr めっき付与試験片の違いは B-1d (600°C 焼もどし材, 鋭敏化材) $\sigma_0=700$ MPa, 200°C 試験の試料に限り, 裸材試験片が微小割れ, Cr めっき付与試験片が割れ発生と異なっていた. この事実より, 本試験温度域では Cr めっき付与による割れ促進作用が多少見られるものの, 著しい影響は見られないようである.

次に Fig. 4a より, 288°C 試験では HV=316 で $\sigma_0=600$ および 700 MPa の試料に割れが発生し, 割れ発生領域が上述の 200°C および 150°C 試験の場合に比べ低硬度側へ広がっているのが特徴である. ここで, 図中には新たに以下の特性を記入した. イ) 点線: R. T3% NaCl 溶液 (pH=3) 中における同一鋼種の定荷重応力腐食割れ試験による σ_{SCC} ¹⁶⁾, ロ) 白星および黒星印: ROWLAND¹⁵⁾ による 298°C 高純度水中における 17-4PH 鋼の σ_{SCC} , ハ) HV=240~270 のバンド: VREELAND¹⁴⁾ による 288°C 高純度水中における 17-4PH 鋼の応力腐食割れ発生下限硬さ, ニ) 材料の降伏強さ σ_y .

これらの特性と本試験結果を対比すると次の点が明らかである. すなわち, σ_{SCC} の曲線は上記イ) 曲線と類似した値を示しており, 288°C, 高純度水という環境が十分厳しい腐食環境であることを物語っている. また, σ_{SCC} と上記ロ) の白星および黒星印あるいは上記ハ) のバンドはよく一致しており, 本環境における類似鋼が本試験結果と同様な挙動をとることが理解される.

次に Fig. 4b より, 288°C, Cr めっき付与試験片の場合は裸材試験片に比べ割れ発生範囲が低硬度側へ広がり, 非鋭敏化材および鋭敏化材の低応力付与試験片を除く大部分に割れが見られる. しかし, σ_{SCC} の値は IGC zone をはずれた低硬度域, すなわち上記ハ) の割れ発生下限硬さ以下とはならないようである. このように Cr めっき付与試験片が裸材試験片に比べ割れ発生範囲を広げるのは Cr めっき層がすきまとなると共にガルバ

ニック作用¹²⁾によるアノード溶解の促進¹³⁾により腐食環境を悪化させることで鋭敏化材に見られる微小割れを明確な割れへと発展させるものと考えられる.

次に試料 B-2a~B-2c (AISI414 の改良鋼) の試験結果について述べる. 試料 B-2a (570~650°C 焼もどし材, 若干の鋭敏化感受性材) は 150 および 200°C 試験水中の裸材および Cr めっき付与試験片, $\sigma_0=500$ および 700 MPa において, いずれも微小割れのみ発生した. また試料 B-2b および B-2c (共に非鋭敏化材) は同様な条件においてすべて割れおよび微小割れが見られなかった. これらの点は試料 B-1 の場合と同様であり, 改良鋼としての本鋼の優位性は確認できなかった.

以上述べた試験結果のうち, 各試料の割れ感受性におよぼす試験温度依存性は温度の上昇により割れ感受性が単調に増大する変化を示し, 前報の SSRT 試験結果⁸⁾と必ずしも一致しておらず, 今後の検討課題と考えられる.

次に試料 B-3a~B-4b (実機軸材からの切出し材) の試験結果について述べる. 本試料は 288°C 高純度水中で裸材, $\sigma_0=500\sim700$ MPa で 1000 h 試験を行ったが, いずれも割れおよび微小割れが見られなかった. これは本鋼が HV=217~240 と低硬度であると共に非鋭敏化

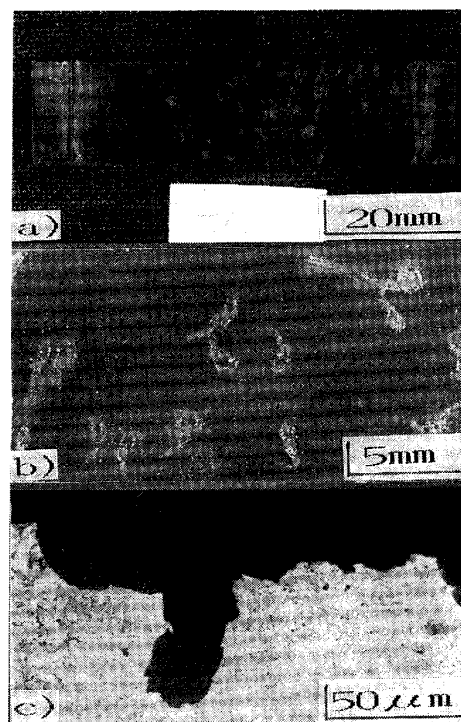


Photo. 3. Over view of free surface on specimen B-3 C (Sampled from the core of $\phi 106$ shaft) after the 1000 h immersion SCC test in high purity water at 288°C a), enlarged view of a)b) and cross-sectional view of the localized corrosion site c).

材であるためと考えられ、上述の結果と同様である。

一方、軸中心部より切り出した試料 B-3b と B-3c の大部分の試験片に限り付与応力あるいは表面か裏面かに無関係に Photo. 3 に示す腐食損傷が見られた。写真 a) および b) より、試験片表面には実機部品に見られたと同様に部分的な錆の盛り上がりがあり、写真 c) よりその下方の局部的侵食が見られる。この損傷は他の試料には見られないことから本試料固有の要因に基づくものと予想される。すなわち、大型軸材中心部より切り出した試験片には MnS 系非金属介在物が比較的多く存在し、損傷はこれら介在物の多い部分を優先的に進行しているように観察される。ただし、本環境中におけるこの種の局部溶解現象は報告例が見あらず、割れ発生の促進作用は見られなかったものの、また MnS 非金属介在物量を減少することで損傷を軽減しうることがわかっているもの

Table 3. The SCC test results of various tempered low C and high Ni martensitic stainless steels in high purity water at 288°C.

Applied stress (MPa)	288°C, 5 000h immersion				
	Free surface		Crevice surface		
C-1 (σ_y : 584MPa)	○	○	○	○	○
C-2 (σ_y : 593MPa)	○	○	○	○	△
C-3 (σ_y : 643MPa)	○	○	○	○	×
C-4 (σ_y : 689MPa)	—	—	○	○	○

× : SCC occurred ○ : No SCC △ : Micro crack

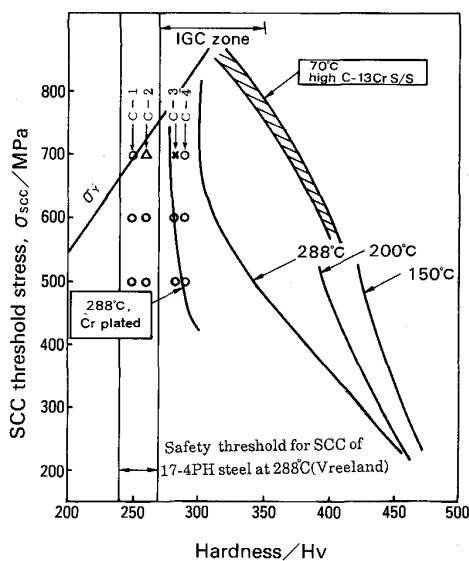


Fig. 5. Relationship between SCC threshold stress and hardness of various tempered specimens and Cr plated specimens in high purity water at 70 ~ 288°C.

の、今後の検討が必要と考えられる。

3.3 288°C 高純度水中長期試験結果

288°C 高純度水中における 5 000 h 試験結果を Table 3 に示す。表より、大部分の試験片には割れが見られず、すきま付与試験片で付与応力 700 MPa の試験片 C-2 に微小割れが、試験片 C-3 にのみ割れが見られる。ここで、これらの試験結果を上述の試験結果と共にまとめて Fig. 5 に示す。ここでは各試験温度ごとの σ_{SCC} と本試験結果のうち、すきま付与試験結果を上述のシンボルで区別して示した。図より、硬さを低くして、VREELAND¹⁴⁾ の応力腐食割れ発生下限硬さあるいは Cr めっき付与材における σ_{SCC} が存在する硬さレベルに設定した試料の大部分、特に裸材試験片は 5 000 h もの長時間試験に十分耐えることを示している。一方、2.1 節で述べたように高 Ni 鋼である C-2 および C-3 は非鋭敏化状態をとることが困難であり、すきま付与試験片、 σ_0 : 700 MPa の試料に微小割れおよび割れを生じたものと考えられる。このように見ると、従来から常温流体機械で実績を有す高 Ni 鋼は高温水中において必ずしも安全とは言えず、すきまをもつ高応力付与部品への利用には合金組成の選定に注意が必要と考えられる。一方、Ni 量が 3% 以下の試料 C-1 および C-4 については高応力下で長期間に亘り応力腐食割れの生じにくいことが確認されたものと考えられ、図中の σ_y - σ_{SCC} で囲まれた範囲で安心して使用できるものと判断される。

ただし、硬さをむやみに低下させると σ_y の低下をまねき、実用的でないので上記環境中では $HV \leq 280$ を目標にすることが望ましいように結論される。

4. 結 言

高温高純度水中における 13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ挙動を三点曲げ定歪み型応力腐食割れ試験法により検討した。その結果以下が明らかになった。

1) 本系における応力腐食割れは微小な食孔やすきま腐食を起点として生じ、応力腐食割れ発生下限界応力 σ_{SCC} は一般に材料硬さと液温が高いほど小さい。

2) 288°C、裸材における σ_{SCC} は材料硬さが $HV \approx 430$ ($\sigma_y \approx 1\,200$ MPa) で $\sigma_{SCC} \approx 300$ MPa, $HV \approx 300$ ($\sigma_y \approx 800$ MPa) で $\sigma_{SCC} \geq \sigma_y$ を示した。また、288°C、Cr めっき付与材の σ_{SCC} は裸材に比べ小さくなるものの、 $HV \leq 280$ の非鋭敏化材では割れ感受性を示さない。

3) 液温が 70 ~ 200°C における σ_{SCC} は 288°C における場合に比べ一般に大きく、材料硬さが $HV \approx 280 \sim 320$ の鋭敏化材では Cr めっき付与材、付与応力: 500

～700 MPa において微小割れが見られる程度で大きな割れは生じなかった。また、HV=245 の非鋭敏化材には微小割れ、割れ共に生じなかった。

4) 288°C, 高純度水中における信頼性を確認する目的で長期試験を行った結果, Ni<3% で HV<280 の試料はすきま付与, 付与応力: 700 MPa で 5 000 h 経過後も割れが生じなかった。一方, 鋭敏化の回避が困難な Ni>3% の材料は HV<280 でも高応力付与試験片に微小割れまたは割れが生じた。

5) 以上より, 高温水中における 13Cr ステンレス鋼の応力腐食割れ損傷を防止するには合金組成熱処理条件などに配慮すると共に環境条件として, すきまの存在, 異材との接触状況などを考慮した付与応力レベルの設定が必要である。

終わりにあたり, 本試験の一部は当所, 佐藤栄一氏の御協力を得た。深く感謝する。

文 献

- 1) 長谷川正義監修: ステンレス鋼便覧 (1973), p. 369, p. 979 [日刊工業新聞社]
- 2) 根本力男: 第 118・119 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1987), p. 503
- 3) 仲平四郎, 矢沢節雄: 日立評論, 66 (1984), p. 311
- 4) 尾崎敏範, 石川雄一: 日本金属学会誌, 52 (1988), p. 852
- 5) 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]
- 6) 尾崎敏範, 刑部一郎, 石川雄一: 防食技術, 37 (1988), p. 608
- 7) 尾崎敏範, 石川雄一: 日本金属学会誌, 52 (1988), p. 1276
- 8) 尾崎敏範, 石川雄一: 防食技術, 投稿中
- 9) R. D. KANE and M. WATKINS: Corrosion, 37 (1977), p. 231
- 10) 末沢慶忠, 竹本幹男, 岩崎寧夫: 防食技術, 25 (1976), p. 367
- 11) 鶴戸口英善, 川田雄一, 倉西正嗣: 材料力学, 上巻 (1966), p. 159 [裳華房]
- 12) 丹野和夫, 八代 仁: 表面, 24 (1986), p. 535
- 13) M. E. INDIG and J. E. WEBER: Corrosion, 41 (1985), p. 19
- 14) D. C. VREELAND: Corrosion, 18 (1962), p. 368
- 15) M. C. ROWLAND and W. R. SMITH: Nuclear Engineering, 17 (1962), p. 14
- 16) 尾崎敏範, 石川雄一: 腐食防食'86 (1986), p. 97