UDC 620. 193.41 : 620. 191.33 : 669. 14.018. 821 : 669. 15'26-194. 57
620. 186. 12 : 621. 785

13 Cr ステンレス鋼の硫化物腐食割れに 及ぼす顕微鏡組織の影響

稲 垣 修 一*

Effect of Microscopic Structure on the Corrosion Cracking of 13 Cr Stainless Steels by the Aqueous Solutions containing Hydrogen-Sulfide

Shūichi Inagaki

Synopsis

An investigation was made about the influence of microscopic structure on the sulfide cracking resistance of some modified 13 chromium stainless steels.

Martensite and sorbite structure with grain boundary, chromium carbide were cracked in short time, while sorbite without grain boundary carbide, ferrite, ferrite + sorbite and martensite with 10% ferrite were not cracked.

As for strength level, those of quenched-and-tempered to have proof stress ≤ 70 kg/mm² showed no cracking. But, martensite structure with 10% ferrite, never cracked although its proof stress is 90 kg/mm².

1. ま え が き

13Cr ステンレス鋼は「さびない」用途のほかに「さびにくい」材料として用いられる。また、13Cr ステンレス鋼は、熱処理によって高強度が得られるので「さびにくい」高強度材料として用いられることが多い。ところが、調質によっては使用中に早期破壊を生ずることは、よく経験される事柄である。ここでは、JIS規格に採用されている鋼種について、硫化物腐食割れに及ぼす顕微鏡組織と化学成分の影響を調査した。

13Cr ステンレス鋼を最高の強度水準に調質した組織は、マルテンサイトであり、また、マルテンサイト鋼の早期破壊の原因は大気中の割れ、海水中の割れ、

原油中の割れのいずれも水素脆化によることは知られている。低合金鋼について知られている事柄¹⁾が、13Cr ステンレス鋼にも当てはまるかは、以下にする。

2. 実 験 方 法

供試材には Table 1 の6種の13Cr ステンレス鋼を用いた。それぞれの鋼の特長をつぎに述べる。A、Bは、SUS410のなかでも残留フェライトがなく、強度が最も高い組成のものである。

Cは、Moを少量添加した、SUS410J1であり、Mo添加による耐食性の向上が期待される。

Dは、フェライトの多いSUS410であり、本来は冷間塑性加工用鋼であるが、フェライトの影響を調査するために用いた。

Eは、Alを添加した焼入硬化をしないSUS405である。

昭和47年8月31日受付

*大同製鋼㈱研究開発本部 製品開発部

Table 1. Chemical compositions of test materials.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al
A	0.15	0.44	0.81	0.008	0.009	<0.02	0.08	11.58		
B	0.10	0.34	0.45	0.018	0.021	0.06	0.10	11.95		
C	0.12	0.46	0.81	0.008	0.011	0.12	0.06	11.93	0.44	
D	0.08	0.49	0.81	0.008	0.010	<0.02	0.07	12.55		
E	0.10	0.39	0.67	0.007	0.009	<0.02	0.06	13.22		0.173
F	0.32	0.61	0.79	0.024	0.018	0.07	0.28	12.75		

Fは、C%の高いSUS420J2である。

熱処理には、JIS標準通りの焼なまし、焼入焼もどしおよび焼入後低温焼もどしによって焼入れひずみを除去するだけでマルテンサイト組織に調質したものの3種類を原則として用いることにした。

試験片は、調質後の供試材から Fig. 1 のように切り出し、 $1 \times 9 \times 65\text{mm}$ のものをを用いた。

Fig. 1. Test specimens.

試験片にかかる外部引張応力は50および30kg/mm²として、これを4点支持型曲げ治具を用いてかけた。応力は、試験片の中央部曲げ面凸側にはったストレインゲージで読み取ったひずみ量から計算して求めた。

試験片を治具に取付け、ストレインゲージをはぎ取った後、Fig. 2 のように試験液の中へ浸漬した。

試験液には、H₂S吹込みの水とH₂S吹込みの0.5%酢酸水溶液の2種類を用いることにした。硫化物腐食割れの試験にはおもに後者が使用されているが、前者が用いられることもあるので、両者を用いることにした。両者の腐食の機構上の差は不明である。試験液は、沸騰加熱後冷却してCO₂を除去した脱イオン水、

Fig. 2. Testing apparatus

試薬1級の氷酢酸、硫化鉄および塩酸を用いて調製した。試験液中のH₂Sの濃度は、沃素滴定法によって標定した。H₂Sの濃度変化は、Fig. 3 に示すように

Fig. 3. Changes of H₂S concentration.

調製時と1夜経過後とでかなりの差があるが、これは調製後試験液中のH₂Sの一部がデシケータの空間中に気-液平衡を達成するまで逃げ出すことによるものである。デシケータの蓋のすり合わせにはグリースを塗っておいいたので、蓋を開けない限り1夜経過後も5昼夜経過後も試験液中のH₂Sの濃度はほとんど変らなかった。

試験片の破断の監視は毎日1回、試験片をガラス棒

で軽く押える方式でチェックした。この方式を用いることによって、試験片を常時試験液中に浸漬した状態でチェックすることができた。なお、デシケートの蓋を開けることによる H_2S の濃度の低下を補うために、蓋を開けた直後には必ず H_2S を吹込んだ。なお、Table 2 に示した H_2S の濃度は、調製時の濃度である。

今回の試験の目的は、硫化物腐食割れを生じにくい鋼種と熱処理組織との組み合わせを見出すことであるので、応力水準 50kg/mm^2 で20日以上経過しても割れを生じないものを「割れない」と判定することにした。

3. 実験結果

試験片それぞれの破断時間、顕微鏡組織をTable 2 に示す。Table 2 の評価のうち、○は2種類の試験液に耐えたものであり、×は1種類以上の試験液に耐えなかったものであり実用性がないと判断したものである。

Table 2 の顕微鏡組織と評価との相関性を調べると13Cr ステンレス鋼の硫化物腐食割れ抵抗性におよぼす組織の影響は、炭素鋼について報告されている事項とよく一致した。すなわち、13Cr ステンレス鋼の硫化物腐食割れ抵抗性におよぼす顕微鏡組織の影響はつぎの通りであった。

(1) 硫化物腐食割れを生じにくい組織

ソルバイト、フェライト、フェライト+ソルバイト、フェライト+マルテンサイト (フェライト=10%)

(2) 硫化物腐食割れを生じやすい組織

マルテンサイト、粒界 Cr 炭化物析出ソルバイト

なお、同一の顕微鏡組織に調質したもののでも、試験液の組成によって割れるものと割れないものがあるがこの理由は判らない。

また、フェライトを10%程度マルテンサイト中に混入させることによって、硫化物腐食割れを生じなくなる現象の理論的あるいは破壊の構造論的理由は不明であるが、フェライトが、緩衝材の働きをしているのではなかろうか。この現象は、オーステナイトステンレス鋼の塩水噴霧応力腐食割れを防止するために、オーステナイト+フェライトの2相組織に調質して成功した事例と共通する点があり、興味が深い。

以上の実験によって得たデータを、17-4 PH ステンレス鋼の文献データと比較して Fig. 4 に示す。これを整理すると、つぎのようになる。

(1) 13Cr ステンレス鋼は、いずれも耐力 $\leq 70\text{kg/mm}^2$ に調質したものは割れない。

(2) 13Cr ステンレス鋼のうち、フェライト+マルテンサイト 2 相鋼は、耐力 $=90\text{kg/mm}^2$ に調質しても割れない。

Table 2. Mechanical properties and lives of each test specimens.

	Heat treatment	Mechanical properties					H ₂ S + Water				H ₂ S + 0.5% Acetic acid				Micro-structure	Esti-mation
		T.S. kg/mm ²	Y.S. kg/mm ²	EI %	CH kg/mm ²	Ha	500ppm		200ppm		1,000ppm		500ppm			
							50 kg/mm ²	30 kg/mm ²	50 kg/mm ²	30 kg/mm ²	50 kg/mm ²	30 kg/mm ²	50 kg/mm ²	30 kg/mm ²		
A	1000°C × 30', OQ → 260°C × 60', WT	139	108	19.4	14.3	432	>50	—	>22	—	—	—	—	—	M	×
	965°C × 30', OQ → 260°C × 60', WT	139	114	18.2	10.8	429	2	>10	6	>10	1	—	—	—	M	×
	965°C × 30', OQ → 755°C × 60', WT	66.5	45.9	32.4	31.3	211	>22	>10	>22	>10	>19	—	>22	—	S	○
	750°C × 30', AC	86.4	71.8	23.7	21.3	255	>23	—	—	—	>23	—	—	—	S	○
B	950°C × 30', OQ → 260°C × 60', WT	130	101	19.1	13.9	398	>23	—	—	—	1	—	—	—	M	×
	950°C × 30', OQ → 725°C × 60', WT	71.5	56.4	28.1	31.8	213	>22	—	>22	—	>19	—	>22	—	S	○
	1000°C × 30', OQ → 260°C × 60', WT	131	108	18.9	16.7	341	16	—	—	—	1	—	—	—	M	×
	750°C × 30', AC	80.1	66.8	22.2	30.6	241	>23	—	—	—	>23	—	—	—	S + C	○
C	1000°C × 30', OQ → 260°C × 60', WT	132	104	18.7	19.1	409	>23	—	—	—	1	—	—	—	M	×
	1000°C × 30', OQ → 700°C × 60', WT	76.4	58.3	26.3	25.1	229	>22	—	>22	—	>19	—	>22	—	S	○
	850°C × 30', FC	66.3	38.6	26.1	14.5	185	>23	—	—	—	>23	—	—	—	S + C	○
	1050°C × 30', OQ → 260°C × 60', WT	113	93.0	21.8	16.1	354	>23	—	—	—	>23	—	—	—	F (10%) + M	○
D	1050°C × 30', OQ → 725°C × 60', WT	64.9	49.5	29.2	37.4	189	>22	—	>22	—	>19	—	>22	—	F + S	○
	750°C × 30', AC	52.1	32.1	19.2	34.6	215	>23	—	—	—	>23	—	—	—	F + S	○
E	750°C × 30', AC	50.2	28.8	37.8	37.4	172	>23	—	—	—	>23	—	—	—	F + S	○
F	950°C × 30', OQ → 260°C × 60', WT	158	131	13.1	5.3	477	5	—	—	—	1	—	—	—	M	×
	950°C × 30', OQ → 700°C × 60', WT	84.3	64.0	24.6	37.3	246	>22	—	>22	—	>19	—	>22	—	S	○
	750°C × 30', AC	114	93.0	13.0	4.2	321	>23	—	—	—	5	—	—	—	S + C	×

M = Martensite, S = Sorbite, C = Carbide, F = Ferrite

Fig. 4. Life of each test specimens.

(3) 耐力=100kg/mm²に調質した17-4 PH ステンレス鋼²⁾は割れない。

(4) 耐力 ≥ 105 kg/mm²に調質した鋼で、硫化物腐食割れを生じないものはない。

すなわち、フェライト+マルテンサイト2相鋼は、安価で高強度を得られるものである。

4. ま と め

(1) 6種類の13Cr ステンレス鋼を調質した18種類の試験片を用いて、硫化物腐食割れ抵抗性におよぼ

す鋼種と熱処理組織との影響を調査した。

(2) 硫化物腐食割れを生じにくい組織は、ソルバイト、フェライト、フェライト+ソルバイト、フェライト+マルテンサイト（フェライト=10%）であり、

硫化物腐食割れを生ずる組織は、マルテンサイト、粒界にCr炭化物の析出したソルバイトであった。

(3) 硫化物腐食割れと強度との関係をつぎに示す。

耐力 ≤ 70 kg/mm²に調質した13Cr ステンレス鋼はすべて割れない。

耐力=90kg/mm²に調質したフェライト+マルテンサイト（フェライト=10%）鋼は割れない。

耐力=100kg/mm²に調質した17-4 PH ステンレス鋼は割れない。

耐力 ≥ 105 kg/mm²に調質した鋼で、硫化物腐食割れを生じないものはない。

(文 献)

1) H. H. ユーリック著 岡本剛監修 松田・松島訳 「腐食反応とその制御—原理と応用」 p. 116

昭和43年，産業図書
松永陽之助「ステンレス鋼耐熱合金」応用金属学大系6，p. 38，誠文堂新光社，昭和38年

2) F. K. Bloom; "Stress Corrosion Cracking of Hardenable Stainless Steels" CORROSION, 11 (1955) 351 t ~ 361 t