引張り・振り組合わせ応力を受けるオーステナイト
ステンレス鋼 SUS 304 の応力腐食割れ*

竹 本 幹 男**, 青 木 陽 一***

,*青山学院大学理工学部

Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel
SUS 304 under Combined Tensile and Torsional Loading*

Mikio Takemoto** and Yoichi Aoki***

,*Aoyama Gakuin University

Failure accidents by SCC in chemical plant are mainly caused by the residual tensile stresses which are under plane stress states.

Therefore, it is considered to be important to make clear the effect of biaxiality of surface stresses on the stress corrosion cracking.

A series of SCC tests under combined stress states were carried out in order to establish the stress criteria for stress corrosion cracking in service.

This first paper is concerning with the test results of chloride-SCC of austenitic stainless steel SUS304 under combined tensile and torsional loading where the maximum and the minimum principle stresses are tensile and compressive, respectively.

Test results obtained are summarized as follows;

1) A SCC test apparatus for applying combined tensile and torsional loading was newly developed, which enabled the direct microscopic observation of any cracks on the specimen surface in the corrodent.

2) Threshold stresses for the emergence of slip steps well agree with the equivalent stress by Von-Mises shear strain energy theory.

3) Threshold stresses of SCC under combined tensile and torsional loading could be evaluated by the equivalent stress by total strain energy theory.

4) There exists some deviation of threshold stresses between the elastic failure (shear strain energy theory) and SCC (total strain energy theory) in the region of $m(=\sigma/\tau) \leq 1$. Direct observation of cracks revealed that so-called pool-river type SCC initiated by the localized corrosion of (100) plane was the due cause of this disagreement.

5) It was found that the grain boundary played an important roles in the initiation stage of SCC. Fractographic examination showed that there existed clear intergranular cracking in the initiation area of SCC with the increase of shear stress component ($m > 1$).

1 緒 言

実機で経験される SCC は、ほとんどが残留応力に起因しておりその応力状態は通常平面応力状態 (表面 2

軸応力状態) である。従って、実機部材の SCC 感受性や SCC 防止対策を確立するためには、割れ感受性に及ぼす平面応力の 2 軸性が検討されなければならない。しかし実験室試験のほとんどは、単軸応力下におけるものであり、平面応力の 2 軸性が割れ感受性に及ぼす影響を定量化した研究は極めて少ない。

本研究では、残留応力をもつ溶接継手部材の応力腐食割れ防止応力規範の確立を最終目的として次の一連の研究を行った。すなわち 1) 引張り振り組合わせ負荷応力下における応力腐食割れ, 2) 内圧引張り組合わせ負荷応力下における 応力腐食割れ, 3) 溶接部材の応力腐

* 平面応力状態におけるオーステナイトステンレス鋼の塩化物割れ感受性の評価 (第 1 報) (Evaluation of chloride stress corrosion cracking susceptibility of austenitic stainless steel under plane stress states (Part 1))

'81 春期学術講演大会に一部発表 (東京・機械振興会館)

,* 〒157 東京都世田谷区千歳台 6-16-1 (6-16-1, Chitosedai, Stagaya-ku, Tokyo, 157 Japan)

*** 現在は株式会社牧野フライス製作所

Fig. 1 Mohr's stress circle under combined tensile stress (σ) and shear stress (τ).

食割れ防止規範の確立と防止策の開発に関する研究である。

平面応力状態にある残留応力の SCC に及ぼす影響を定量的に評価するためには、負荷状態で創られる平面応力の 2 軸性の影響を定量化し、割れ感受性評価のための応力規範を求める必要がある。そこで、本報では、引張り振り組み合わせ負荷応力下におけるオーステナイトステンレス鋼 SUS 304 の 42% 沸騰塩化マグネシウム溶液による SCC をとりあげ、2 軸応力の割れ感受性に及ぼす影響を定量化し応力規範を求めようとした。

2 実験装置及び方法

2.1 組み合わせ引張り・振り試験装置の試作

単軸引張り（応力： σ_x ）に振り（せん断応力： τ_{xy} ）を組合わせたときのモールの応力円を Fig. 1 に示す。この組み合わせ負荷でえられる主応力は、引張り最大主応力（ σ_1 ）、これと直交する最小主応力（ σ_2 ）は圧縮となる。このような応力状態は比較的小径管の溶接によって発生す

Fig. 3 Corrosion vessel for direct observation of stress corrosion cracks.

る HAZ 域の残留応力の分布状態に対応している²⁾。

Fig. 2 には試作した試験装置の負荷機構を示す。試験装置は、横型テコレバー型負荷機構により最大 2 ton の引張り荷重を、またプーリーを介した左右 2 個のカウンターバランスによりトルクを負荷できる。引張り連結軸に装入した 2 個のスラストローラーベアリングとカウンターバランスにより試験片は負荷状態のまま自由回転できる仕組みになっている。

割れ発生機構解明のためには、試験液中での割れの直接顕微鏡観察が有用なデータを与えてくれるものと考え、この負荷機構に直接観察のできる腐食槽と顕微鏡を装着した。Fig. 3 には顕微鏡観察のための腐食槽を示す。腐食槽は顕微鏡の対物レンズを収納できる窓を設けたテフロン、ガラス製で試験片回転時の液漏れ防止機構をもっている。試験片と研磨耐熱ガラスの間隔は 1.5 mm

Fig. 2 Test apparatus for stress corrosion cracking under combined tensile and torsional loading.

Fig. 4 Appearance of test apparatus for direct observation of stress corrosion cracks.

で、対物レンズには長焦点レンズを採用し、冷風で常時冷却する。沸騰溶液中での直接観察可能な最高倍率は400倍である。顕微鏡は市販の金属顕微鏡を改造したもので水平移動機構をもっている。Fig. 4は腐食槽まわりの全体写真である。試験片の回転機構と顕微鏡の水平移動機構により平行部のどの位置に発生した割れも直接観察が可能となった。

2.2 試験片及び実験方法

供試材は SUS 304 15A-5S 管 (0.07 C-0.52 Si-1.2 Mn-0.035 P-0.006 S-8.3 Ni-18.4 Cr) で、平行部を 20.5 ± 0.05φ に機械加工したのち、1050°C × 15 min. AC の熱処理し、湿式エメリー研磨 (〜#1000) 後電解研磨した。室温における機械的性質は、ヤング率: 21400 kg/mm², 0.2% 耐力: 22.4 kg/mm², 横弾性率: 7710 kg/mm², 0.2% off-set せん断強さ: 11.6 kg/mm² である。なお, SCC 試験に供した試験片の残留応力は最高で +2.2 kg/mm², ほとんどのものは ±0.7 kg/mm² 以内で零であり, 負荷前は無応力状態に制御されていると考えてよい。

組合せ引張り・振り応力下における SCC 実験点を

Fig. 5 Elastic failure locus of SUS 304 under combined tensile and shear stress. (Ellipsis mean the equivalent stress by Von-Mises shear strain energy theory)

設定する目的で、応力比: $\tau_{xy}/\sigma_x (=m)$ とおく) を変えたときのすべり step 発生応力規範, すなわち純機械的弾性破損について検討した。このためには, Fig. 5 に示すような, $m=0$ (単軸引張り), $1/2, 1, 2, 4$, 及び $m=\infty$ (純粋振り) での各放射状直線上でのすべり step 発生応力を前述した試験装置を用いて決定した。この際の環境液には 145°C のシリコンオイルを用いた。白丸はすべり step の認められなかった応力を, 黒丸はすべり step の認められた応力を示す。図に示すようにすべり step 発生応力軌跡は, Von-Mises によるせん断ひずみエネルギー説の相当応力: $\sigma_0 = 15.2 \text{ kg/mm}^2$ としたときの楕円ときわめてよい一致を示す。

引張り振り組合せの場合, Von-Mises の相当応力: σ_0 は

$$\sigma_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 \}^{1/2} \quad (1)$$

に,

$$\left. \begin{matrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \end{matrix} \right\} = \frac{\sigma_x}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\sigma_x^2 + 4\tau_{xy}^2} \quad (2)$$

を代入して,

$$\sigma_0^2 = \sigma_x^2 + 3\tau_{xy}^2 \quad (3)$$

となる。すなわち, (3) 式は

$$\left(\frac{\sigma_x}{\sigma_0} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{xy}}{\frac{\sigma_0}{\sqrt{3}}} \right)^2 = 1 \quad (4)$$

となり, 長軸を 1.0 とすれば, 短軸: $1/\sqrt{3}$ の楕円である。この結果から, SUS 304 のすべり step 発生応力規範はせん断ひずみエネルギー説によって整理できることが分かった。

そこで, 以下の応力腐食割れ試験では, σ_0 = 一定として描いた楕円と $m=0 \sim \infty$ の放射線との交点を実験点とした。

3 実験結果及び考察

3.1 組合せ応力下における SCC 応力規範

Fig. 6 には単軸引張り, 純粋ねじり負荷状態での割れ発生曲線を示す。割れ発生時間は, 直接顕微鏡観察により, 生長性のマイクロクラックが発生した時間である。割れ発生時間にはかなりのバラツキがあるが, いずれも極めて早期にマイクロクラック (数 μ) が認められ, 伝播時間の方が長い。同時測定した伸びや電位の経時変化に割れ発生の兆候がみられるのは数百 μ に生長した段階である。

巨視割れは確かに最大主応力に直交方向 (最小主応力の方向) に伝播するが, 最大主応力を用いて割れ発生曲線を整理すると, Fig. 6 のように下限界応力は $m=0$ と ∞ で異なり, 純粋振りの方が小さい。この事実は SCC 防止のための指標として下限界応力に注目した場

Fig. 6 Time to crack initiation curves under uniaxial and pure torsional loading.

Fig. 7 Criteria for stress corrosion cracking threshold stress under combined tensile and shear stress states.

合、最大主応力は応力規範として使用できないことになる。そこで、Fig. 5 と同様各組合せ応力下における SCC 下限界応力を求めその軌跡について検討した。Fig. 7 には、SCC 下限界応力（黒丸）をすべり step 発生応力と比較して示す。この図より SCC 下限界応力はほぼせん断ひずみエネルギー説による破損曲線（破線）と一致するが、 m の小さい場合（引張成分の大きい場合）にはずれが認められる。厳密にこのずれの補正も考慮すると SCC の下限界応力は、むしろ全ひずみエネルギー説による相当応力： σ_{eq}

$$\sigma_{eq} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2\nu\sigma_1\sigma_2} \quad (5)$$

すなわち、引張り： σ_x 、振り： τ_{xy} の組合せ応力下では、

$$\sigma_{eq} = \sqrt{\sigma_x^2 + 2(1+\nu)\tau_{xy}^2} \quad (6)$$

がより妥当である。図中の実線は、 $\sigma_{eq} = 13.8 \text{ kg/mm}^2$ 、としたときのせん断応力基準の軌跡である。下限界応力はこの locus と極めてよく一致している。この事実から、組合せ応力下における SCC 下限界応力は、現象論的には全ひずみエネルギー説によって整理できるという結論になる。

Fig. 8 Mohr's stress circle of stress corrosion cracking threshold stress under combined tensile and shear stress states.

Fig. 9 Master crack curve of stress corrosion cracking arranged by the equivalent stress of total strain energy theory.

Fig. 10 Graphical method for the estimation of life time and threshold stress under combined stress states.

Fig. 8 は、各組合せ応力下における SCC 下限界応力状態をモールの応力円に示したものである。 m が大きくなるにつれて円半径が大きくなり、かつ円中心が左側（負側）に移行している点に注目すべきである。すなわち、SCC 下限界最大主応力値： σ_1 は、最小主応力： σ_2

Fig. 11 Direct observation of stress corrosion cracks under uniaxial loading. (applied stress=21 kg/mm²)

によって影響を受け、最小主応力が負の場合、単軸引張り ($m=0$ で $\sigma_2=0$) の下限界応力値よりも小さくなるという事実である。

Fig. 9 は全ひずみエネルギー説による相当応力を用いて各組合せ応力状態での割れ発生曲線を整理したものである。高応力域において若干のバラツキがみられるが、このような手法により一応のマスタークラックカーブを得ることができる。従ってこれまで単軸応力下で求められてきたデータを用いて任意組合せ応力下における寿命の予測や下限界応力値の推定も、Fig. 10 のような図式解法によって可能となる。Fig. 10 には単軸応力下における割れ発生曲線と全ひずみエネルギー説による等相当応力曲線の組合せ図式解法を示す。ただし、すべての系について全ひずみエネルギー説が採用できる訳ではないので³⁾、その系において適用できる破損則をあらかじめ調べておく必要のあることは言うまでもない。

3.2 応力腐食割れ形態

オーステナイトステンレス鋼の塩化物割れ発生機構についてはすべり step のトンネル腐食説等⁴⁾が提唱されているが、これらは試験片を系外に取り出してのミクロスケールでの観察に基づくもので、サブミクロスケールでの系内直接観察についての研究はほとんどなされていない。本節では前述した試験装置を用いた観察結果を中心に、組合せ応力下における割れの表面及び破面形態について述べる。なお、破面形態は系外にとり出した観察結果である。

3.2.1 単軸引張り応力下における割れ

Fig. 11 は $\sigma_x=21$ kg/mm² (138% 耐力) の単軸引張り負荷における割れ発生過程の液中直接観察結果である。写真水平方向が負荷方向である。せん断応力の最大となる 45° 方向に発達したすべり線がアタックされている様子がうかがえるが、生長性の割れは試験開始後35分

Fig. 12 Variation of stress corrosion cracks under uniaxial loading. (applied stress=14 kg/mm²)

Fig. 13 Variation of surface length of pool-river type cracks. (applied stress=14 kg/mm²)

に中央部の結晶粒の粒界 (あるいは粒界近傍) から、すべり step を発生していない隣接結晶粒内へと伝播している。この条件下では極めて初期のうちにすべり線上にコロジョン・トンネルが認められるが、これが生長性クラックになることはむしろ稀で、多くの場合粒界あるいは粒界近傍が割れ発生点となる。破面観察では粒界は認められず、(111) 面から構成される粒内型である。

単軸引張り負荷応力下では、Fig. 7 にも述べたように、すべり step を発生しない低応力でも SCC は発生するがその例を Fig. 12 に示す。このケースでの割れ発生時間は 66 分と 78 分の間である。割れは孔食あるいは狭い溝状腐食 (これを pool 部と呼んでいる) を起点として fine crack が生長し (これを river と呼ぶ) その尖端部に再び pool 部が生成するという繰返しによって伝播する。著者らはこのタイプの割れを pool-river 型の割れと呼んでいるが、その表面伝播は不連続的である。Fig. 13 には表面割れ伝播の経時変化を示す。図に示すように pool 部での伝播は遅く、river 部では step

Fig. 14 Crack morphology and crystallographic orientation of pool-river type cracks under uniaxial tensile loading.

Fig. 15 Initiation of stress corrosion cracks under pure torsional loading. (applied shear stress = 9 kg/mm²)

状の急速伝播し、この交番で伝播する。Fig. 14 はこの pool-river 型割れの破面観察結果である。pool 部はほぼ円状の平滑面をもっており、この部分はファセット法による面決定では (100) 面である。この面には食刻前に正方交差縞を観察することができる。一方、急速伝播する river 部は Fan-shaped Pattern を示し、{111} 面で構成されている。

3.2.2 純粋振り負荷における割れ

Fig. 7 にも示したように純粋振りにおける SCC 下限界応力はすべり step 発生応力とほぼ一致し、単軸引張りで見られたような明瞭な pool-river 型割れは観察されない。

Fig. 16 Two types of crack initiation under pure torsional loading.

Fig. 17 Fractured surface by stress corrosion cracking under pure torsional loading. (applied shear stress = 11.6 kg/mm²)

Fig. 15 は $\tau = 9 \text{ kg/mm}^2$ における割れ発生時の直接観察写真である。当然のことながら、すべり step は軸(写真水平方向)方向と周方向(写真縦方向)に発生する。割れの発生は粒界からであるが、Fig. 16 に示すように 2 種類の割れとなる。すなわち (a) に示すようにすべり線と粒界の交点より最大主応力(軸に対して 45° の方向)に直交する方向に伝播するケースと、すべり step を発生した結晶粒の最小主応力方向に位置する粒界に沿

Fig. 18 Crack initiation under combined stress states. (Equivalent stress by total strain energy theory is 20 kg/mm²)

Table 1 Effect of loading modes on the fracture mode.

Loading Mode	Fracture Mode	Crystallographic Orientation
Tension	Transgranular	(111) Plane (100) Plane
Combined Stress	Transgranular Intergranular	(111) Plane (100) Plane
Torsion	Transgranular Intergranular	(111) Plane

って発生するケース (b) である。後者の場合その破面には Fig. 17 に示すように表面近傍から粒界破面が混在している。なお、この場合粒内破面は (111) 面で (100) 面は認められない。

この系における破面学的研究においては、応力拡大係数 K が大きくなると粒界型破面が認められることはすでに報告⁹⁾ されているが、せん断応力の存在下では割れ発生時においても粒界破面が混在することは注目に値しよう。粒界破面の出現については、 K -value の依存性もさることながら切欠き尖端部におけるせん断応力成分の存在が支配的影響をもっているのではないかと考えられる。

3.2.3 引張り振り組合せ応力下における割れ

Fig. 18 には相当応力: 20 kg/mm² のときの $m=1/2$ と $m=2$ における表面割れとそのときのモールの応力円を示す。すべりステップは最大せん断応力の作用する方向に発生し、割れは多くの場合粒界に沿って発生する。せん断成分の大きい程 (m の大きい程) 粒界に沿う割れが多くなり、低応力においても pool-river 型割れはみられなくなる。

Table 1 には、各負荷様式における割れ形態の特徴を示す。

4 総 括

応力腐食割れ感受性に及ぼす表面応力の軸性を検討するため、引張り振り組合せ応力下におけるオーステナイトステンレス鋼 SUS 304 の塩化物割れを採りあげた結果をえた。

1) 引張り振り組合せ応力下における弾性破損はせん断ひずみエネルギー説によって、また応力腐食割れ下限応力は全ひずみエネルギー説によって整理できる。

2) 応力腐食割れ下限応力は、せん断応力成分の大きい場合弾性破損応力とほぼ一致するが、引張り成分が大きくなると弾性破損応力より小さくなる。このずれは、{100} 面を起点とする pool-river 型 SCC によるものである。

3) 応力腐食割れは、すべり step を発生した結晶粒の粒界あるいは粒界近傍より発生し、隣接結晶粒内へ伝播するケースが多い。せん断応力成分の大きい程、破面への粒界破面混在率が高くなる。

【謝辞】 本報を脱稿するにあたり、熱心に協力された卒業研究生、子安英治、中村耕平、上田正之、清田衛、望月孝之、芳賀正美の諸君に感謝の意を表したい。

また、素材の提供を戴いた東洋エンジニアリング(株)に謝意を表す。

(Received June 2, 1982)

文 献

- 1) 国広敏之:「オーステナイト系ステンレス鋼の溶接継手における応力腐食割れに関する研究」学位論文(昭 37) 大阪大学。
- 2) 竹本幹男:“化学装置の損傷と応力評価に関する最近の進歩”シンポジウム予講集, p. 42, 化学工学協会, (1981)。
- 3) 竹本幹男:未発表。
- 4) 例えば、大谷南海男:防蝕技術, **22**, 47 (1973)。
- 5) 岡田秀弥, 細井祐三, 阿部征三郎, 山本州一:日本金属学会誌, **37**, 197 (1973)。