18-8ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性に関する 電子顕微鏡的研究

高野道典* 橋本功二*
末高洽* 下平三郎*

Michinori Takano, Koji Hashimoto, Wataru Suétaka and Saburō Shimodaira :

A Study on the Stress Corrosion Cracking Susceptibility of 18-8 Stainless Steel by Electron Microscopy. It is well known that 18-8 stainless steels are much more susceptible to stress corrosion cracking than Inconel in solutions containing chlorine ions.

This work was attempted to find out whether the susceptibility to stress corrosion cracking of these metals depended on the kind of surface films of the alloys or on the dislocation distribution in the alloys. The effect of additional elements on the dislocation distribution in 18-8 stainless steel was also investigated by transmission electron microscopy.

The surface films formed on 18-8 stainless steel and Inconel, which were immersed in pure water or MgCl_2 aqueous solution (Cl^- ; 500 ppm) for 20 hr at 300°C were investigated by reflection electron diffraction and diffuse reflection spectra.

The films formed on both 18-8 stainless steel and Inconel consisted of $\text{Ni}(\text{OH})_2$. On the other hand, there was a remarkable difference in dislocation distribution in these metals; in 18-8 stainless steel the dislocations were confined to slip planes and stacking faults were present, while in Inconel the slip was not restricted to a particular direction and cross slip easily was allowed.

From these results, it has been confirmed that the susceptibility to stress corrosion cracking of 18-8 stainless steel is closely related to stacking fault energy.

The effect of additional elements on the dislocation distribution in 18-8 stainless steel was also discussed.

(Received December 3, 1963)

I. ま え が き

合金の応力腐食割れの機構に関しては従来、数多くの研究がなされており、金属の局部的溶出(腐食)と応力による機械的割れとの交番的作用によるものであるという考え方が現在最も有力である^{(1)~(3)}。応力腐食割れの機構のうち、まず割れの核がどのようにして発生するかを解明することが大切である。腐食は結晶粒界、副粒界、冷間加工あるいは焼入れによつて局部的に残留応力が集中している場所(転位の堆積)などから発生しやすいと考えられているが、これらのなかで転位の堆積が主要な役割を演ずることが次第に明らかにされてきている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

オーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れは、塩素イオンが存在する場合に発生しやすく、割れの形態は主として結晶粒内割れである。面心立方構造をもつこれらの合金の粒内割れ感受性は結晶欠陥の分布状態と密接な関係がある。SticklerとBarnartt⁽⁶⁾、Swann⁽⁷⁾およびBarnarttとSticklerとRooyen⁽⁸⁾らによれば転位の堆積が容易であり、また積層欠陥エネルギーが低くて双晶を生じやすい場合に割れ感受性が高くなる。すなわち、面心立方構造の{111}面上の転位が、すべりにおいて反応して、Lomer-Cottrell不動転位を形成し、転位の堆積および積層欠陥に局部的応力集中を誘起して、応力腐食割れの発生を可能ならしめると考えられている。

われわれはSUS 27 ステンレス鋼、およびインコネルについて純水中および MgCl_2 水溶液中(いずれも 300°C)における腐食生成物(表面皮膜)および結晶欠陥の分布状態を調べ、これらが応力腐食割れ感受性とどのような関係にあるか、また18-8ステンレス鋼について、C, Ti, Mo, Cuな

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

- (1) F.H. Keating: *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*, p. 311, Institute of Metals, London (1948).
- (2) C. Edeleanu: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, p. 79, Interscience Publishers, New York (1959).
- (3) R. E. Reed and H. W. Paxton: *Metallic Corrosion*, p. 301, London (1961).
- (4) G. A. Bassett and C. Edeleanu: ref (2), p. 92.
- (5) P. R. Swann and J. Nutting: *J. Inst. Metals*, **88** (1960), 478.

(6) R. Stickler and S. Barnartt: *J. Electrochem. Soc.*, **109** (1962), 343.

(7) P. R. Swann: *Corrosion*, **19** (1963), 102 t.

(8) S. Barnartt, R. Stickler and D. van Rooyen: *Corrosion Science*, **3** (1963), 9.

どの添加元素が応力腐食割れにおよぼす影響を結晶欠陥の観点から考察してみた。

II. 試料および実験方法

用いた試料の組成は Table 1 のようである。

Table 1 Chemical composition of test alloys.

Specimens	Cr	Ni	C	Mn	P	S	Si	Fe
SUS 27	18~20	8~11	<0.08	<2.00	<0.04	<0.03	<1.00	
Inconel	16.07	72.09	0.04	1.00			0.72	9.99

18-8 Steels	Cr	Ni	C	Ti	Mo	Cu
A-1	20.26	8.06	0.02			
A-2	19.24	9.04	0.056			
A-3	18.69	8.13	0.21			
A-4	18.76	8.15	0.44			
B-1	18.39	8.71	0.056	0.12		
B-2	18.42	8.06	0.056	0.42		
C-1	18.51	8.45	0.034		0.88	
C-2	18.74	8.75	0.034		1.47	
D-1	18.78	8.62	0.033			1.38

腐食試料は内容積 60cc のステンレス製オートクレーブを用い、純水および MgCl_2 (Cl^- 500 ppm) 水溶液中にそれぞれ 300°C 20 hr 浸漬して行なつた。試料加熱中オートクレーブ自身の金属が溶解し、そのため誤差を生ずるおそれがあるので熔融石英容器を用いて溶液が直接オートクレーブに触れないようにした。なお、溶液中の水の蒸発による濃度の増加を少なくするために、石英容器とオートクレーブの間には純水を入れた。実験に使用した水は、1 回蒸留の後イオン交換によつて精製した。精製直後の水の比伝導度は 2×10^{-7} mho/cm である。

試料の表面生成物を反射電子回折法、および日立 EPU-2A 型分光光度計に R-3 型拡散反射付属装置を装着して測定した。表面生成物の形態はアセチルセルローズ、カーボンレプリカを用いて電子顕微鏡により観察した。

結晶欠陥の分布状態を観察するための試料は、すべて $90 \times 10 \times 0.2$ mm の大きさとし、1050°C 2 hr 加熱したのち急冷した。これにインストロン万能強度試験機 TT-CM-L 型を用いて所要の引っぱり加工をあたえた。透過電子顕微鏡用試料としては 200 cc $\text{H}_3\text{PO}_4 + 85$ g Cr_2O_3 溶液中 (70~80°C) でステンレス線を陰極として尖端陰極法により薄片化したものを用いた。電子顕微鏡は日本電子 JEM-6A 型 (加速電圧 100kV) を用いた。電子顕微鏡の観察は試料の広い範囲にわたつて行なうために 1 種類の試料につき $90 \times 10 \times 0.2$ mm のものを 2~3 ケ使用し、それぞれから 3~4 ケ所を薄片化して観察した。

III. 実験結果

1. 腐食面の表面皮膜物質の同定

反射電子回折法により検出された表面生成物を Table 2

に示す。Fig. 1 は表面皮膜物質の電子回折像である。Fig. 2 にこれらの面間隔と回折強度の関係を示す。

純水および MgCl_2 水溶液中では SUS 27, インコネル両者とも $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が認められる。Fig. 1 の電子回折像が鋭い回折環を与えないことは、生成した表面皮膜が大きな結晶粒を形成せず、一様に試料表面をおおっていることを示している。

紫外-可視分光法による試料表面の反射スペクトルを Fig. 3 に示す。SUS 27 は Fig. 3 (a) にみられるように純水、および MgCl_2 水溶液中で加熱した試料表面の生成物は、相互によく似たものであり生成量もともに少ないことがわかる。腐食量は、 MgCl_2 水溶液中の方が純水中より多いと思われるが、腐食生成物の組成については結論を下すことは困難である。インコネルの場合の反射スペクトルは Fig. 3 (b) に示す通りであつて SUS 27 の反射にくらべて著しい差はない。純水中および

Table 2 Experimental condition of corrosion test and surface product.

Specimen	Pure water 300°C 20 hr.	MgCl_2 (Cl^- 500 ppm) 300°C 20 hr.
SUS 27	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
Inconel	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$

MgCl_2 水溶液中では試料表面生成物は明らかでないがともに生成量は少ないことがわかる。両者のスペクトルには多少の差が認められ、 MgCl_2 水溶液中で生成した腐食層には 3 価の鉄の化合物が存在する可能性が推定される。

2. 電子顕微鏡による観察

オートクレーブ中で腐食した試料の表面生成物の形態を Photo. 1 に示す。腐食条件と腐食生成物は Table 2 のものである。SUS 27 およびインコネル上に生成する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は Photo. 1 にみられるように大きな結晶粒を形成せず、一様に試料表面をおおっており、これが鋭い回折環を与えないこととも一致している。SUS 27 の純水中腐食では副粒界がとくにおかされる様子が明瞭に認められる。

透過電子顕微鏡による SUS 27 およびインコネルの結晶欠陥の分布状態を Photo. 2 に示す。SUS 27 の焼鈍した試料には双晶が多くみられる。10% 引っぱり加工したものは、積層欠陥が多くみられ、すべり面に依存する転位が容易に観察される。インコネルでは焼鈍試料における双晶はほとんどみられない。引っぱり加工を与えた場合でも、SUS 27 にみられるようなすべり面上の転位、および積層欠陥は形成されがたく、Cross-Slip を生成しやすい。すなわち Ni を多量に含むことによつて積層欠陥エネルギーが大

Fig.2 Electron diffraction data of surface products.

3. C, Ti, Mo, Cu の応力腐食割れ感受性におよぼす影響

一般に焼入れたままの試料は **Photo. 3** に示すように電子顕微鏡の視野に転位がほとんど観察されず、加工歪が十分除去された状態である。

Photo. 4 に 5% 引っぱり加工した C 含有量の異なる 18-8 ステンレス鋼の電子顕微鏡写真を示す、C を 0.056% 含む A-2 の転位分布は **Photo. 4 (b)** にみられるように、すべり方向にそった堆積転位を形成し積層欠陥も容易に観察される。C 量の少ない A-1 は、A-2 にくらべてすべり方向への転位の依存性はそれほど大きくなく、Cross-Slip を形成する傾向がある。A-3、A-4 のように C 量が

(a) Spectra of the specimens corroded (I) in pure water or (II) in MgCl₂ (Cl⁻: 500 ppm) at 300°C, 20 hr.

(b) Spectra of the specimens corroded (I) in pure water or (II) in MgCl₂ (Cl⁻: 500 ppm) at 300°C, 20 hr.

Fig.3 Diffuse reflection spectra of (a) SUS 27 and (b) Inconel.

きくなり、転位が Cell-Structure を形成しやすい状態にあると思われる。

0.21%, 0.44% と増加してくると転位は方向性を維持してはいるが A-2 にくらべて不規則な集合を形成しやすくな

る. このように 18-8 ステンレス鋼においては, C の固溶限までは C 量の増加とともに積層欠陥エネルギーは低下し, C の固溶限を越えると積層欠陥エネルギーは C 量の増加とともに

に高くなるように思われる. しかしながら 18-8 ステンレス鋼は Ni 含有量の多い 16-20 ステンレス鋼およびインコネルなどの合金にくらべて積層欠陥エネルギーは非常に小さ

Photo.1 Electron micrographs of surface films formed on SUS 27; (a) in pure water (b) in MgCl_2 (Cl^- ; 500 ppm) and Inconel; (c) in pure water (d) in MgCl_2 (Cl^- ; 500 ppm) at 300°C , 20 hr.

Photo.2 Transmission electron micrographs, (a) SUS 27 annealed (b) SUS 27 elongated 10%, (c) Inconel annealed (d) Inconel elongated 10%.

く、したがって今回のC量の添加範囲内では、すべての試料に積層欠陥が観察された。その一例を **Photo.5** に示す。

Ti を添加した場合の 5% 引つはり加工した転位分布状

Photo.3 Transmission electron micrograph, A-3 annealed.

態を **Photo.6** に示す。0.21% Ti を含む B-1 は積層欠陥、および変形双晶が非常に多く観察される。0.42% Ti を含む B-2 は Cross-Slip を生じ、転位は Cell-Structure を形成しやすく積層欠陥エネルギーが B-1 の場合よりも増加していると思われる。

Photo.7 に Mo を添加した場合の転位分布を示す。Mo 含有量の異なる C-1, C-2 の間には転位分布状態に顕著な差異は認められないが C-2 には C-1 よりも数多くの変形双晶が観察される。

Cu の影響を **Photo.8** に示す。Cu はすべり面に依存する転位の形成を容易にし、積層欠陥も多く観察される。この場合のC量は C-1, C-2 の試料と同じであるが C-1, C-2 の Mo の添加された試料にくらべて Cu は 18-8 ステンレス鋼に対して積層欠陥エネルギーを低くし、したがって粒内割れ感受性を高めるように思われる。

IV. 考 察

純水および $MgCl_2$ 水溶液中における SUS 27, およびイ

Photo.4 The effect of C content on the dislocation distribution of 18-8 stainless steels elongated 5%, (a) A-1, (b) A-2, (c) A-3, (d) A-4.

ンコネルの表面生成物は電子回折法、紫外-可視分光法、および電子顕微鏡レプリカ法によっていずれも $\text{Ni}(\text{OH})_2$ か

らできていることが確認された。SUS 27 は MgCl_2 水溶液中で応力腐食割れ感受性が非常に高いが、インコネルのよ

Photo.5 Transmission electron micrographs of 18-8 stainless elongated 5%, showing stacking faults, (a) A-1, (b) A-4.

Photo.6 The effect of Ti content on the dislocation distribution of 18-8 stainless steels elongated 5%, (a) B-1, (b) B-2.

Photo.7 The effect of Mo content on the dislocation distribution of 18-8 stainless steels elongated 5%, (a) C-1, (b) C-2.

うに Ni 量の多い合金は応力腐食割れに強い抵抗を示す⁽⁹⁾ ので応力腐食割れ感受性は表面皮膜の差異よりもむしろ合

Photo.8 The effect of Cu on the dislocation distribution of 18-8 stainless steel elongated 5%.

金の結晶構造的要因によるところが大きいと考えられる。

Photo.2 に示した SUS 27, および インコネルの透過電子顕微鏡写真は、結晶欠陥の分布状態の差異をよく表わしている。すなわち、応力腐食割れ感受性の高い SUS 27 は {111} 面上に制限された転位が容易に形成され、部分転位をとともなう積層欠陥が多く観察される。インコネルでは積層欠陥の存在は認められず、転位は {111} 面に制限されることなく他の面へ移り得るため Cell-Structure を形成しやすいものと考えられる。このように積層欠陥エネルギーが小さいということが粒内割れ感受性に最も大きく寄与するものと考えられる。

以上の点から 18-8 ステンレス鋼に C, Ti, Mo, Cu を添加した場合の粒内割れ感受性について考察してみる。

C を添加した場合、0.056 C を含む合金がすべり面上に転位を形成しやすく、C 量がこれより増加しても減少しても転位分布のすべり面依存性が幾分弱くなる。18-8 ステンレス鋼の 1050°C における C の固溶限はほぼ 0.08% であるからこの点が粒内割れ感受性の最大値を示すものと考えられる。Ni 量の多い 18-20 ステンレス鋼において Lang⁽¹⁰⁾ は C が粒内割れ抵抗性を高めると報告している。その後 Swann⁽⁷⁾ は 18-20 ステンレス鋼の転位分布状態を観察し、C の添加は Cell-Structure の転位を形成しやすくすることを示している。18-8 ステンレス鋼の積層欠陥エネルギーは約 8 erg/cm² であつて 18-20 ステンレス鋼の >20 erg/cm² にくらべて非常に小さい⁽⁷⁾。このように積層欠陥エネルギーが異なる合金では、C の転位分布におよぼす作用機構は同一ではないように思われる。またオーステナイトの安定性におよぼす N の影響、固溶限以上に含まれる C の挙動など

も結晶欠陥の分布状態に影響しているものと思われる。今回の A-1 から A-4 までの合金は、積層欠陥の密度に大きな差があるが、すべてに積層欠陥がみられることから C が 18-8 ステンレス鋼の粒内割れ抵抗性を著しく改善するとは考えられない。

Ti を添加した場合、B-2 は B-1 にくらべて Cell-Structure を形成しやすく、したがって積層欠陥エネルギーが大きいと思われる。Barnartt⁽⁸⁾ らは 16-20 ステンレス鋼に Ti を 0.54% 添加した場合について調べ、転位はすべり面に依存しやすくなり応力腐食割れ感受性が高くなると報告している。また Hoar⁽¹¹⁾ らも 18-8 ステンレス鋼では、Ti は応力腐食割れを促進することを示している。しかしながらわれわれの実験結果によると、18-8 ステンレス鋼では Ti の含有量によってその効果は必ずしも同一ではない。Ti の添加により鋼中の炭素が Ti の炭化物を形成するとすれば、鋼中の固溶炭素量は当然減少するであろう。したがって B-1 および B-2 では鋼中の C 固溶量が減少するがとくに後者では著しいため、B-1 はもとより A-1 よりも一層 Cross-Slip を生じやすくなり積層欠陥エネルギーが大きくなっている。このように Ti の影響は C 量との相対的關係によつて決定されるように思われる。

Mo の影響に関しては 16-20 ステンレス鋼に対して Stickler および Barnartt⁽⁶⁾⁽⁸⁾ らの転位分布による考察があり、18-8 ステンレス鋼では Hoar ら⁽¹¹⁾ の応力腐食割れ試験がある。いずれの場合も Mo は粒内割れ感受性を高める元素として知られている。Mo を添加した場合、18-8 ステンレス鋼の転位分布は 16-20 ステンレス鋼に示されているほど Mo は大きく転位分布に影響しないが、C-2 では C-1 よりも変型双晶が多く観察された。このようなことから 18-8 ステンレス鋼に対して結晶欠陥的には Mo は幾分粒内割れを促進するであろう。

Cu については 1.38% 添加したもの一種のみを調べたが、Photo.8 にみられるように転位はすべり面に制限され、積層欠陥も多く、Cell-Structure を形成しがたいようである。すなわち結晶欠陥的には Mo の場合よりも Cu の方が顕著に粒内割れを促進するように思われる。

以上のように C, Ti, Mo, Cu の添加元素に関して、応力腐食割れ試験を行わず、結晶欠陥の観点からのみ考察してきたが、Ti, Mo, Cu はステンレス鋼の耐食性を増す作用のあることが知られている。したがってこれらの元素を添加することによつて粒内割れが促進される場合には、積層欠陥エネルギーを小さくする作用のほか、耐食性を高め、皮膜の欠陥を少なくすることも粒内割れ感受性を高める一つの要因となるのかも知れない。

本報告では N の挙動をとりあつかわなかつたが、N の結晶欠陥におよぼす影響は興味のある問題である。その他、Cl⁻ イオンの作用機構、とくに Cl⁻ イオンと結晶欠陥の相

(9) H.R.Copson: ref. (2), p.247.

(10) F.S.Lang: Corrosion, 18(1962), 378t.

(11) T. P. Hoar and J. G. Hines: Stress Corrosion Cracking and Embrittlement, p.108, (1956).

相互作用, および母体合金の結晶欠陥と表面皮膜の関係など, 今後明らかにする必要があると考えられる. これらについては追って報告する予定である.

V. 結 言

(1) SUS 27 およびインコネルの 300°C 純水中, および 300°C MgCl_2 水溶液中 (Cl^- 500 ppm) における表面皮膜生成物はいずれも $\text{Ni}(\text{OH})_2$ から成っており, 表面皮膜の形態にも差異は認められない.

(2) 透過電子顕微鏡法によるこれら二つの合金の転位分布状態には明らかに差異が認められる. すなわち SUS 27 はすべり面に制限された転位配列をとり, インコネルにおいては Cross-Slip を生じ SUS 27 にくらべて積層欠陥エネルギーが高いと考えられる.

(3) (1), (2) より 18-8 ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性は腐食表面生成物, およびその形態にはさほど関係なく, むしろ結晶欠陥の分布状態が粒内割れ感受性に主要な役割を演じることが明らかになった.

(4) 18-8 ステンレス鋼では C 量が固溶限まで増加するにしたがつて粒内割れ感受性が高くなり, それ以上の C 量は, 粒内割れ抵抗性を改善する.

(5) Ti は炭化物を形成するため Ti 量と C 量の相対的關係において粒内割れを促進, また抑制する.

(6) Mo および Cu はいずれも結晶欠陥的に粒内割れ感受性を高めると考えられるが, Ti, Mo, Cu の場合には結晶欠陥的要因のほかに, これらの元素が耐食性のよい表面皮膜を形成することも, 粒内割れ感受性を高める要因の一つになるかも知れない.