オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに およぼす燐および窒素の影響*

小 若 正 倫** 富士川 尚 男**

Masamichi Kowaka and Hisao Fujikawa : Effects of Phosphorus and Nitrogen on Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Boiling $MgCl_2$ Solution.

The commercial grades of austenitic stainless steel (18 Cr-10 Ni) may be subjected to stress corrosion cracking when exposed to tensile stress and certain chloride environments. An extensive study was undertaken to develop a steel resistant to stress corrosion cracking. The influence of phosphorus and nitrogen in austenitic stainless steels on stress corrosion cracking has been investigated in boiling $MgCl_2$ at 154°C by the U-bend and tensile method. The results of the study showed the detrimental effect of phosphorus and nitrogen and the interaction of these elements on the sensitivity to stress corrosion cracking. A new stainless steel resistant to stress corrosion cracking can be developed by controlling the contents of phosphorus and nitrogen in 18 Cr-10 Ni stainless steel.

The results were understood by observing the dislocation structures of these steels, by measuring the general corrosion rates and potential-time relations in boiling $MgCl_2$ solution at 154°C.

(Received July 22, 1970)

I. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼の沸騰塩化マグネシウム溶液中での応力腐食割れにおよぼす成分元素の影響については、古くより多くの研究が行なわれている⁽¹⁾⁽²⁾。また最近総合的な報告もなされている⁽³⁾。それらによると応力腐食割れ感受性を低くする元素は Ni および Si であり、感受性を高める元素は主に Cr, Mo, P, N などであるといわれている。しかしこれらの研究は基合金の主成分 Cr および Ni 量が異なっていたり、また添加元素の影響をみるためには通常含まれている不純物程度の量からさらに多量に加えることによってその効果を論じているため、得られた結果の評価が相反するような場合もある。

P の効果については Lang⁽⁴⁾は 18 Cr-20 Ni 鋼を基本として 0.065~0.35% 添加してその悪影響をたしかめ、Swann⁽⁵⁾は 20 Cr-20 Ni 鋼を基本として 0.35% 添加すると平行転位構造をとることにより割れ感受性を増す元素であると報告し、Thomas ら⁽⁶⁾は 20 Cr-20 Ni 鋼に 0.3% P を添加したものあるいは Staehle ら⁽⁷⁾は 20 Cr-15 Ni 鋼に 0.16% P を添加したものをを用いて機構の解明を試みようとしている。N の効果については Uhlig らが一連の研究で N の悪影響を報告している⁽⁸⁾⁽⁹⁾。また Rooyen⁽¹⁰⁾及び Vaughan⁽¹¹⁾らは N は割れ感受性を高めると述べている。また一部では

** 住友金属工業株式会社中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki)

* 1969 年 10 月本会広島大会に一部発表；沸騰塩化マグネシウム溶液中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに関する研究 (第 1 報)

- (1) *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Interscience Pub./New York (1959).
- (2) H.L. Logan : *The Stress Corrosion of Metals*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1966).
- (3) *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, NACE (1967).

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

(5) P.R. Swann : *ibid*, **19** (1963), 102 t.

(6) K.C. Thomas, R. Stickler and R.J. Allio : *Corr. Sci.*, **5** (1965), 71.

(7) T.J. Smith and R.W. Staehle : *Corrosion*, **23** (1967), 117.

(8) H.H. Uhlig, R.A. White and V. Lincoln Jr. : *Acta Met.*, **5** (1957), 473.

(9) H.H. Uhlig, R.A. White : *Trans. ASM*, **52** (1960), 830.

(10) D. Van Rooyen : *Proceedings of First International Conference on Stress Corrosion Cracking*, Butterworths, London, 1961.

(11) D.A. Vaughan, D.I. Phalen, C.L. Peterson and W. K. Boyd : *Corrosion*, **19** (1963), 315t.

Nはあまり悪影響はないともいわれている。

上述のように応力腐食割れ感受性を低くする元素はNiおよびSiであるが、前者を添加することによって応力腐食割れに対して免疫性を得るのには45%以上が必要であり、加工性および溶接性に難を生ずる。著者らは主として

応力腐食割れに悪影響をおよぼす元素を少なくすることによって、耐応力腐食割れステンレス鋼の開発を試みているが、本報においては、沸騰MgCl₂(154°C)[†]溶液中における18Cr-10Ni鋼を基本成分としてPおよびNの影響を明らかにした。

Table 1 Effect of phosphorus and nitrogen on the susceptibility to stress corrosion cracking of 18Cr-10Ni stainless steels by U-bend method in MgCl₂ solution boiling at 154°C

No.	Chemical composition (wt%)									Cracking time (hr)	
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	N		
1	0.06	0.52	1.51	0.003	0.008	<0.01	10.04	17.87	0.007	>1000,	>1000
2	0.07	0.55	1.52	0.004	0.010	<0.01	9.87	18.24	0.009	>1000,	>1000
3	0.06	0.65	1.41	0.003	0.010	<0.01	9.55	18.11	0.010	>1000,	>1000
4	0.06	0.82	1.44	0.003	0.009	<0.01	10.25	17.90	0.015	>1000,	>1000
5	0.07	0.50	1.47	0.004	0.011	<0.01	9.95	18.32	0.018	>1000,	>1000
6	0.06	0.50	1.38	0.003	0.010	<0.01	10.50	18.57	0.020	>1000,	>1000
7	0.06	0.65	1.43	0.004	0.010	<0.01	9.62	17.88	0.021	>1000,	>1000
8	0.07	0.74	1.53	0.003	0.005	<0.01	9.95	17.84	0.023	>1000,	>1000
9	0.07	0.48	1.36	0.003	0.009	<0.01	9.78	18.00	0.026	>1000,	>1000
10	0.08	0.52	1.42	0.003	0.008	<0.01	9.88	18.46	0.031	>1000,	>1000
11	0.07	0.56	1.48	0.003	0.010	<0.01	10.14	18.22	0.033	>1000,	>1000
12	0.06	0.55	1.48	0.003	0.011	<0.01	9.66	18.27	0.042	>1000,	>1000
13	0.06	0.50	1.46	0.003	0.010	<0.01	10.38	17.56	0.051	>1000,	>1000
14	0.06	0.55	1.49	0.003	0.010	<0.01	9.81	18.32	0.063	>1000,	>1000
15	0.06	0.46	1.48	0.003	0.010	<0.01	10.14	17.90	0.077	>1000,	>1000
16	0.07	0.48	1.35	0.004	0.010	<0.01	10.44	18.36	0.078	>1000,	89
17	0.07	0.47	1.36	0.004	0.010	<0.01	10.44	18.15	0.092	> 200,	5
18	0.07	0.48	3.68	0.004	0.010	<0.01	9.92	18.06	0.101	1.8,	2.2
19	0.07	0.74	1.18	0.003	0.010	<0.01	10.17	17.90	0.149	> 200,	>200
20	0.07	0.47	1.37	0.004	0.009	<0.01	10.18	18.19	0.176	2,	2
21	0.07	0.42	1.26	0.004	0.011	<0.01	10.47	18.01	0.342	1.5,	2
22	0.08	0.59	1.51	0.009	0.008	<0.01	10.61	16.95	0.007	>1000,	>1000
23	0.07	0.52	1.52	0.006	0.011	<0.01	10.00	18.24	0.014	>1000,	>1000
24	0.05	0.46	1.48	0.006	0.015	<0.01	10.20	17.97	0.015	26,	6
25	0.07	0.41	1.46	0.007	0.015	<0.01	10.20	17.91	0.014	21,	8
26	0.07	0.52	1.54	0.007	0.010	<0.01	10.04	17.82	0.028	>1000,	69
27	0.07	0.40	1.53	0.006	0.010	<0.01	9.50	18.38	0.031	102,	45
28	0.08	0.87	1.35	0.008	0.018	0.23	10.17	18.60	0.031	3.5,	6.5
29	0.06	0.73	1.52	0.009	0.005	<0.01	9.83	17.75	0.037	>1000,	410
30	0.06	0.50	1.50	0.006	0.010	<0.01	9.94	17.71	0.042	>1000,	20
31	0.06	1.10	1.47	0.008	0.004	0.17	9.49	18.32	0.046	2.7,	4.4
32	0.08	0.34	1.24	0.005	0.012	<0.01	9.18	17.60	0.047	3,	21
33	0.06	0.49	1.22	0.006	0.010	<0.01	10.23	18.42	0.158	3,	1.5
34	0.07	0.40	1.27	0.005	0.010	<0.01	10.30	17.84	0.299	1,	2
35	0.07	0.57	1.58	0.010	0.014	<0.01	10.08	17.71	0.018	>1000,	>1000
36	0.07	0.47	1.48	0.012	0.013	0.02	10.25	18.10	0.015	45,	6
37	0.08	0.66	1.39	0.012	0.010	<0.01	9.77	18.06	0.021	>1000,	21
38	0.06	0.47	1.41	0.011	0.010	<0.01	10.45	17.71	0.021	7,	42
39	0.06	0.39	1.47	0.014	0.013	<0.01	10.25	17.83	0.014	45,	6
40	0.08	0.62	1.42	0.010	0.008	0.02	9.21	18.13	0.029	5,	7
41	0.07	0.46	1.42	0.011	0.013	<0.01	9.61	18.10	0.029	7,	14
42	0.07	0.52	1.36	0.010	0.012	<0.01	9.73	18.13	0.058	5,	5
43	0.08	0.75	1.32	0.014	0.011	<0.01	9.58	18.47	0.069	21,	8
44	0.08	0.79	1.35	0.017	0.010	<0.01	9.38	18.38	0.159	45,	45
45	0.07	0.68	1.57	0.017	0.013	<0.01	10.61	18.82	0.007	1.5,	1.5
46	0.07	0.61	1.55	0.025	0.012	<0.01	10.31	18.28	0.007	3.5,	3.5
47	0.06	0.67	1.43	0.027	0.010	<0.01	9.55	17.80	0.007	70,	164
48	0.08	0.60	1.53	0.026	0.013	<0.01	8.76	18.16	0.028	3,	4
49	0.08	0.72	1.11	0.024	0.010	<0.01	9.99	18.27	0.030	3.4,	4
50	0.07	0.79	1.57	0.031	0.005	<0.01	9.93	17.77	0.034	3,	3
51	0.06	1.02	1.43	0.021	0.014	0.17	9.54	18.19	0.044	2.7,	2.7
52	0.08	0.79	1.34	0.034	0.011	<0.01	9.52	18.57	0.067	2.7,	2.7
53	0.08	0.78	1.30	0.030	0.017	<0.01	9.45	18.56	0.067	2.7,	2.7
54	0.07	0.49	1.46	0.071	0.013	<0.01	10.18	18.20	0.014	3,	3
55	0.07	0.49	1.42	0.130	0.013	<0.01	10.04	18.12	0.014	3,	3
56	0.07	0.52	1.46	0.205	0.012	<0.01	10.27	17.90	0.017	3,	3
57	0.06	0.53	1.51	0.027	0.007	0.10	9.85	18.15	0.032	1,	1

[†] 本研究では154°±1°Cに一定に保持した。

II. 供試材および実験方法

1. 供 試 材

18Cr-10Ni 鋼, 18Cr-13.5Ni 鋼および 18Cr-15Ni 鋼を基本として P および N 含有量を種々変えたものを高周波炉により 20~30 kg 鋼塊を溶製した。試験片は厚さ 7 mm の板および 13 mm ϕ の丸棒に鍛伸熱延し, さらに板は 4.9 mm の厚さまで冷延した後いずれも 1100°C $\times$ 30 min W.Q. の溶体化処理を行ない, 10 $\times$ 75 $\times$ 2 mm の短冊型および平行部 3 ϕ $\times$ 20 mm の引張型の試験片に加工した。なお腐食量測定に用いた試験片は 10 $\times$ 35 $\times$ 2 mm の短冊型のものを主として用いた。供試材の化学組成は Table 1 に記す。

2. 応力腐食割れ試験

上記の短冊型の試験片をエメリー紙 #0 にて研磨し, 機械加工の影響を除くために真空中で 1050°C $\times$ 5 min A.C. により応力除去焼鈍を行ない, さらに表面の酸化皮膜を除去するために軽くエメリー紙 #0 にて研磨した。これを U 字型 (5R) に曲げてステンレス製のボルトおよびナットで拘束し, 脱脂洗滌後沸騰 MgCl_2 (154°C) 溶液中に浸漬し, 所定の時間毎に割れの発生を調べた。

引張型の試験片は電解研磨を行ない, 脱脂洗滌後所定の応力を付加して試験した。

3. 薄膜の直接観察

試験片を 1050°C $\times$ 5 min A.C. の真空焼鈍した後に引張加工により 0~5% 歪を与え, HCl-HF- H_2O_2 溶液で化学研磨後 H_3PO_4 - CrO_3 溶液中で電解研磨により薄膜とした。この薄膜を脱脂洗滌後, 電子顕微鏡 (加速電圧 200 kV) にて観察した。

4. 腐 食 試 験

U-bend 法による応力腐食割れ試験片と同様の処理をした 10 $\times$ 35 $\times$ 2 mm の短冊型の試験片について, 沸騰 MgCl_2 (154°C) 溶液中で応力を付加せず所定の時間毎に腐食量を測定した。

5. 電 位 測 定

定荷重を与えた試験片の電位の経時変化を求めた。試験方法は Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Apparatus for measuring potential

III. 実 験 結 果

1. 応力腐食割れ試験

(1) 18Cr-10Ni 鋼の場合

18Cr-10Ni 鋼を基本として P および N 含有量を種々変えた材料について, 沸騰 MgCl_2 (154°C) 溶液中で U-bend 法による応力腐食割れ試験を行なった結果を供試材の化学組成とともに Table 1 に示す。なおこの試験で 1000 時間以上浸漬しても割れを発生しないものと割れを発生したものについて, P と N との関係は Fig. 2 に示す。この結果, P および N のいずれか一方の量がきわめて少ない場合は, 応力腐食割れ感受性が著しく小さいことがわかる。すなわち P 含有量が 0.003 wt% 以下の場合, N 含有量が約 0.08 wt% 程度まで N 量に無関係に応力腐食割れを生じない。しかし P 含有量が 0.003 wt% 以上になると著しく N 量の影響を受けるようになる。たとえば P 含有量が 0.005 wt% になると N 含有量を約 0.016 wt% 程度を境としてこれより少ない N 量の場合には, 割れ感受性は著しく小さく 1000 時間経ても割れを生じないが, N 含有量がこれより少しでも増すと応力腐食割れ感受性が著しく大きくなり, 数時間で割れを発生する。Photo. 1 に主な顕微鏡観察の結果を示す。割れたものは MgCl_2 溶液中での典型的な粒内割れである。

Fig. 2 Effect of phosphorus and nitrogen on stress corrosion cracking of 18Cr-10Ni stainless steels in MgCl_2 solution boiling at 154°C (U-bend method)

つぎに定荷重型の応力腐食割れ試験によりこれら供試材のうちの主なものについて 30 kg/mm² 引張応力を付加した場合の破断時間を Table 2 に示す。U-bend 法で 1000 時間以上割れを発生しなかった鋼種は 6000 分以上割れないが, U-bend 法で割れたもののほとんどが短時間に破断に至っているのが認められる。

(2) 18Cr-13.5Ni 鋼の場合

Ni が応力腐食割れ感受性に有効であることは周知の事

1000 hr 5 hr 5 hr
No.4 (0.003% P, 0.015% N) No.54 (0.071% P, 0.014% N) No.20 (0.004% P, 0.176% N)

Photo.1 Cross section of specimens No.4, 20 and 54 after stress corrosion test by U-bend method in $MgCl_2$ solution boiling at 154°C

Table 2 Effect of phosphorus and nitrogen on the fracture time of 18Cr-10Ni stainless steels applied stress of 30 kg/mm² by the constant load method in $MgCl_2$ solution boiling at 154°C

No.	P	N	Fracture time (min)
1	0.003	0.007	>6000
4	0.003	0.015	>6000
5	0.004	0.018	>6000
6	0.003	0.020	>6000
9	0.003	0.026	>6000
12	0.003	0.042	>6000
13	0.003	0.051	>6000
14	0.003	0.063	>6000
15	0.003	0.077	>6000
16	0.004	0.078	>6000
17	0.004	0.092	>6000
18	0.004	0.101	91
23	0.006	0.014	>6000
26	0.007	0.028	>6000
27	0.006	0.031	>6000
30	0.006	0.042	>6000
33	0.006	0.158	139
34	0.005	0.299	217
38	0.011	0.021	1075
41	0.011	0.029	124

実であるが、Ni量を13.5%と増加した場合にPおよびNの関係がどのように変わるかを検討した。供試材の化学組成およびU-bend法による応力腐食割れの試験結果をTable 3およびFig. 3に示す。Ni量が3.5%増加したことによりPおよびNの悪影響、特にNの悪影響が弱められるのが認められる。すなわちP含有量が0.006 wt%以下の場合には約0.1 wt% N含有量では割れを1000時間以上発生しなくなっている。

(3) 18Cr-15Ni 鋼の場合

18Cr-13.5Ni 鋼を基本とした場合、特にNの悪影響が弱まったが、さらにNi量を増加させて18Cr-15Ni 鋼を基本とした場合のPとNの関係を求めた。供試材の化学組成およびU-bend法による応力腐食割れの試験結果をTable 4およびFig. 4に示す。18Cr-13.5Ni 鋼を基本とした場合よりもさらに著しくNの悪影響が弱まり、P含有量が約0.01~0.012 wt% 以下の場合には、Nの含有量にかかわらず1000時間以上割れを発生しなくなっている。しかしN量をいかに少なくしてもP含有量が0.015 wt%

Table 3 Effect of phosphorus and nitrogen on the susceptibility to stress corrosion cracking of 18Cr-13.5Ni stainless steels by the U-bend method in $MgCl_2$ solution boiling at 154°C

No.	Chemical composition (wt%)									Cracking time (hr)	
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	N		
58	0.08	0.41	1.34	0.008	0.011	<0.01	12.90	17.92	0.019	>1000,	>1000
59	0.07	0.60	1.60	0.007	0.013	<0.01	12.88	18.02	0.092	>1000,	>1000
60	0.07	0.60	1.47	0.004	0.013	<0.01	13.90	18.70	0.146	>1000,	>1000
61	0.09	0.60	1.62	0.015	0.014	<0.01	13.40	18.79	0.007	>1000,	>1000
62	0.07	0.58	1.45	0.012	0.014	<0.01	13.22	17.80	0.032	>1000,	>1000
63	0.07	0.46	1.40	0.014	0.010	<0.01	13.52	18.10	0.035	432,	>1000
64	0.07	0.49	1.40	0.012	0.010	<0.01	13.22	18.36	0.049	452,	212
65	0.07	0.50	1.42	0.016	0.011	<0.01	13.33	18.37	0.052	92,	92
66	0.07	0.57	1.58	0.014	0.013	<0.01	12.77	17.85	0.096	447,	447
67	0.08	0.64	1.57	0.020	0.013	<0.01	12.77	19.08	0.007	>1000,	>1000
68	0.07	0.43	1.44	0.020	0.011	<0.01	13.58	18.66	0.017	69,	382
69	0.07	0.40	1.41	0.018	0.013	<0.01	13.33	18.45	0.028	45,	118

Fig.3 Effect of phosphorus and nitrogen on stress corrosion cracking of 18Cr-13.5 Ni stainless steels in $MgCl_2$ solution boiling at 154°C (U bend method)

Fig.4 Effect of phosphorus and nitrogen on stress corrosion cracking of 18Cr-15 Ni stainless steels in $MgCl_2$ solution boiling at 154°C (U-bend method)

Table 4 Effect of phosphorus and nitrogen on the susceptibility to stress corrosion cracking of 18Cr-15 Ni stainless steels by the U-bend method in $MgCl_2$ solution boiling at 154°C

No.	Chemical composition (wt%)									Cracking time (hr)	
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	N		
70	0.07	0.54	1.44	0.003	0.012	<0.01	14.95	17.89	0.013	>1000,	>1000
71	0.07	0.53	1.34	0.004	0.014	<0.01	15.14	17.75	0.048	>1000,	>1000
72	0.08	0.55	1.39	0.004	0.010	<0.01	15.59	18.24	0.177	>1000,	>1000
73	0.10	0.72	1.55	0.010	0.013	<0.01	14.70	18.98	0.026	>1000,	>1000
74	0.07	0.68	1.47	0.012	0.013	<0.01	15.23	18.63	0.091	>1000,	>1000
75	0.07	0.69	1.50	0.007	0.013	<0.01	15.14	18.27	0.113	>1000,	>1000
76	0.08	0.55	1.53	0.009	0.013	<0.01	15.48	18.13	0.118	>1000,	>1000
77	0.08	0.49	1.40	0.020	0.010	<0.01	15.49	17.40	0.016	692,	>1000
78	0.07	0.46	1.41	0.017	0.011	<0.01	16.20	18.20	0.030	>1000,	480
79	0.08	0.42	1.45	0.018	0.010	<0.01	15.83	18.67	0.030	480,	576
80	0.08	0.53	1.46	0.014	0.013	<0.01	15.59	17.89	0.046	408,	>1000
81	0.07	0.55	1.47	0.014	0.014	<0.01	15.37	18.30	0.048	480,	408
82	0.08	0.55	1.45	0.016	0.010	<0.01	15.20	18.43	0.056	>1000,	576
83	0.07	0.52	1.44	0.019	0.011	<0.01	15.56	18.68	0.056	92,	380
84	0.08	0.60	1.57	0.018	0.013	<0.01	15.71	17.80	0.060	144,	150
85	0.07	0.66	1.48	0.018	0.013	<0.01	15.23	18.77	0.092	>1000,	>1000
86	0.08	0.68	1.45	0.026	0.014	<0.01	15.21	17.89	0.007	>1000,	>1000
87	0.10	0.65	1.45	0.029	0.012	<0.01	14.70	18.98	0.026	14.8,	118

以上では割れ感受性が高く、この程度の Ni 量の増加によつては P の悪影響を弱めることは不可能である。

したがって Fig.2, 3 および 4 で割れを起こさぬ領域の P と N の成分にすることによって、耐応力腐食割れ感受性の小さいオーステナイト系ステンレス鋼を製造することができる⁽¹²⁾。

2. 転位構造の直接観察

P および N の成分を Fig.2, 3 および 4 の応力腐食割れを起こさぬ領域にすることによって、耐応力腐食割れ感受性のすぐれたステンレス鋼が得られることから、この領域に

(12) 小若, 富士川: 別報。

属する No.4 鋼 (0.003 wt% P, 0.014 wt% N), P を 0.071 wt% 含有した No.54 鋼および N を 0.176 wt% 含有した No.20 鋼を 0~5% 引張加工した場合の転位構造が、どのように変わるかを観察した結果を **Photo.2** および **3** に示す。Photo.2 に示す No.4 鋼は焼鈍ままおよび 3% 引張加工では一般的な組織であるが、5% 引張加工した場合、転位は若干 tangle してくる傾向が認められる。しかるに Photo.3(a) の P 含有量の高い No.54 鋼は 5% 引張加工で引張方向に伸びた転位が多数認められる。また N 含有量が高い No.20 鋼は Photo.3(b) の如く典型的な planar 転位配列を示している。この成分範囲で P および N の含有量の高い場合、20 Cr-20 Ni 鋼を基本として Swann が観察した転

annealed 3% elongated 5% elongated
Photo.2 Dislocation structure of annealed, 3% and 5% elongated specimens,
No.4 (0.003% P, 0.015% N) steel

Photo.3 Dislocation structure of 5% elongated specimens, No.54 and 20 steels
(a) No.54 (0.071% P, 0.014% N)
(b) No.20 (0.004% P, 0.176% N)

位構造ときわめて類似している。しかしこのような転位配列の相異だけから割れ感受性の相異を説明するには今日では不十分とされている。したがって著者らは沸騰 MgCl_2 (154°C) 溶液中での腐食性におよぼす成分元素の影響について定量的な報告がないことから、腐食におよぼすPおよびNの挙動を検討した。

3. 腐食試験

耐応力腐食割れ性のすぐれた No.4 鋼, 0.071 wt% P 含有した No.54 鋼, 0.078 wt% N 含有した No.16 鋼および P と N とともに若干高く含有した No.52 鋼 (0.034 wt% P, 0.067 wt% N) について、沸騰 MgCl_2 (154°C) 溶液中で腐食量の測定を行なった。この結果を Fig.5 に示す。No.4 鋼は他の鋼種に比較して腐食量が若干多いが、P 含有量の高い No.54 鋼は、もっとも腐食量が少ない。N 含有量の高い No.16 鋼は No.4 鋼と顕著な相異は認められない。また P

Fig.5 Relationship between weight loss and exposed time in MgCl_2 solution boiling at 154°C

Fig.6 Effect of phosphorus or nitrogen on the corrosion rate of 18Cr-10Ni stainless steels in MgCl_2 solution boiling at 154°C

およびNを若干多く含んだ No.52 鋼は No.4 鋼と No.54 鋼の中間ぐらいである。したがって P と N の腐食挙動におよぼす影響をさらに詳細に検討した結果を Fig.6 に示す。浸漬後 100 時間の腐食量を示しているが、P はきわめて微量でも沸騰 MgCl_2 (154°C) 溶液中での耐食性に著しい影響をおよぼすが、N は比較的影響が少ないようである。

4. 電位-時間曲線

沸騰 MgCl_2 (154°C) 溶液中で P が著しく耐食性に効果のあることが明らかとなったので、主な供試材について応力腐食割れ試験中の電位の経時変化を検討した。

6000 分以上割れを起こさない程度の応力を付加した場合の電位変化を Fig.7 に示す。P 含有量の多い No.54 鋼の限界応力である 5 kg/mm² で実験した結果、電位は応力を付加後、急激に貴な方向に立上っている。一定した電位

も他の鋼種に比較して若干高い傾向にある。またN含有量の多い No.18 鋼では No.54 鋼ほどではないが、電位は若干貴になり、一定になる電位も若干高いようである。しかし P ほど明らかな傾向は認められない。P および N 含有量の若干多い No.52 鋼もほぼ No.18 鋼と同じ挙動を示す。P および N の含有量の高い鋼種に反して、耐応力腐食に割れ性のすぐれた No.4 鋼の場合は電位の貴になる速度が緩やかで、かつ一定となる電位も若干卑であることが判明した。つぎにさらに高い応力を付加して破断した場合の電位変化を Fig.8 に示す。P 含有量の高い No.54 鋼は限界応力以下の破断しない場合には、Fig.7 の如き変化をするが、30 kg/mm² の応力では電位は貴な方向に立上って -370 mV 程度でそれ以上立上れずに破断に至っている。また 20 kg/mm² の応力では -340 mV 程度まで電位は貴になるが、おそらく Hines らが述べているように、表面での皮膜の破れあるいは応力腐食割れの発生によって、これ以上電位は貴になれず 120 分前後で破断に至っている。N の含有量の多い No.18 鋼についても同様で、30 kg/mm² の応力で -340 mV 程度で一定となり約 200 分程度で破断している。

Fig.7 Potential vs time curves on several specimens applied stress of 5~30 kg/mm² in MgCl₂ solution boiling at 154°C

Fig.8 Potential vs time curves on several specimens applied stress of 20~30 kg/mm² in MgCl₂ solution boiling at 154°C

また P および N を若干多く含有した No.42 鋼についても同様の挙動を示している。

IV. 考 察

沸騰 MgCl₂ 溶液中での応力腐食割れにおよぼす微量元素の影響についてはいくつかの報告があるが、それらは通常含まれている量 (0.020~0.040 wt% P) に比較して著しく多量の P を添加して応力腐食割れ試験を行ない、その寿命が短くなることから P は応力腐食割れに対して悪影響があると結論しているにすぎない。また N については研究者により効果が異なって報告されている。これらのことは基本成分あるいは応力腐食割れに影響をおよぼす他の重要な元素を考慮していなかったり、また調べた N 量の範囲が異なっているために統一的な結論が得られていないものと思われる。

本研究ではそれらの点に着目して P および N の悪影響がどの程度かを明らかにし、さらにその影響を取り除くためには、どの程度まで低減させる必要があるかを詳細に検討し、18Cr-10Ni 鋼を基本とする成分でも応力腐食割れを起こさない P および N の関係を求めたものである (Fig.2)。したがって、P のある範囲 (0.003 wt% 以下) では N は悪影響をおよぼさない (約 0.08 wt% 以下) ともいえるし、P が少しでも多く鋼中に含まれると N は著しく悪影響をおよぼすようになる。この範囲は Ni 量の増加とともに拡大されていくのが Fig.3 および 4 より明らかである。

このように応力腐食割れに対して著しく悪影響をおよぼす P および N の作用について薄膜の直接観察、腐食量および電位変化の測定を行なった。薄膜の直接観察の結果、転位構造と P および N の関係は Swann⁽⁶⁾ などの結果とよく対応している。また腐食量の測定の結果、応力腐食割れ感受性を高める P の含有量の多い材料は、耐応力腐食割れ性のすぐれた材料に比較して腐食量が少ない傾向がある。この点も沸騰 MgCl₂ 溶液中では活性溶解する領域とすると、全面腐食性との関係より一応推測される結果である。つぎに電位の経時変化を測定した結果によると P 含有量の多い材料に比較して、応力腐食割れ感受性の低い材料ほど電位は時間とともに徐々に貴に移行する。また一定する電位も若干卑になる傾向が認められる。このことは表面皮膜と関連していることを示すものであろう。さらに Douglass ら⁽¹³⁾ の述べているように、P および N の富んだ微細な偏析部がおそらく存在し、この部分がカソード部となるためであろう。しかしこのカソード部の周辺では水素発生によって皮膜が生成しにくく、常に新しい面を曝らすため、局所的な腐食が進行すると考えられる。局所的な腐食が進行した部分は応力集中を起こし、著しい腐食速度で発展してゆくと考えられる。

(13) D.L.Douglass, G.Thomas and W.R.Roser : Corrosion, 20 (1964), No.1, 15 t.

V. 結 言

18Cr-(10~15)Ni鋼を基本とするオーステナイト系ステンレス鋼の沸騰 MgCl_2 (154°C) 溶液中における応力腐食割れにおよぼす微量のPおよびNの影響を調べた。実験はU-bend法および定荷重法による応力腐食割れ試験、転位構造との関連、腐食量の測定および電位変化の測定を行った結果、つぎの結論が得られた。

(1) U-bend法による応力腐食割れ試験の結果、18Cr-10Ni鋼を基本とする場合、0.003 wt% P 以下では約0.08 wt% N を含むまで応力腐食割れを起こさぬが、0.003~0.010 wt% P を含有するとNが著しく悪影響をおよぼすようになる。これ以上のPを含有するとNの含有量にかかわらず割れを起こすようになる。Ni量を増して18Cr-13.5Ni鋼を基本とする場合、Nの悪影響が弱まり割れを起こさぬ領域が顕著になる。さらに18Cr-15Ni鋼を基本とした場合、Nの悪影響がきわめて小さくなる。この事実によっ

て耐応力腐食割れ性のすぐれたオーステナイト系ステンレス鋼を製造することが可能となる。

(2) 転位構造におよぼすPおよびNの影響を観察した結果ではSwannの観察とはほぼ一致しており、平行な転位配列を示した。一方応力腐食割れ感受性のすぐれたものは5%引張加工で若干転位がもつれたような傾向が認められる。

(3) 沸騰 MgCl_2 (154°C) 溶液中で応力を付加せずに腐食量を測定した結果、Pは著しく耐食性を向上させるが、Nはそれほど顕著ではない。また応力腐食割れ感受性のすぐれたものは若干腐食量は多いようである。

(4) 応力腐食割れ試験のさいの電位の経時変化を調べた結果、PあるいはNを多く含有したものは電位が急激に貴になるが、応力腐食割れ感受性のすぐれたものは貴になる速度が緩やかである。

(5) 以上の事実より応力腐食割れにおよぼすPおよびNの効果について考察した。