種々濃度の沸騰 $MgCl_2$ 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およぼす成分元素の影響*

小 若 正 倫** 工 藤 赳 夫**

Masamichi Kowaka and Takeo Kudo: Effect of Composition on Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Several Concentrations of Boiling $MgCl_2$ Solutions. The effect of composition on stress corrosion cracking of austenitic stainless steels has been investigated for several concentrations of boiling $MgCl_2$ solutions. The stress was applied by a constant load of 25 kg/mm². The relation between the boiling point of $MgCl_2$ solutions (concentration of $MgCl_2$ solutions) and the time to fracture was determined. The results obtained are as follows:

(1) The boiling point of $MgCl_2$ solution at which the sensitivity to stress corrosion cracking is maximum decreases with increasing amounts of carbon and silicon in stainless steels.

(2) With increasing amounts of molybdenum, nitrogen, phosphorus, chromium and copper, the above-mentioned boiling point increases.

(3) The increase in nickel content decreases the sensitivity to stress corrosion cracking in the overall concentration range of boiling $MgCl_2$ solution.

Both the periods of induction and propagation were determined by measuring the potential change of 304 and 316 stainless steels in boiling $MgCl_2$ solutions. And the mechanism has been discussed.

(Received July 28, 1973)

I. 緒 言

高濃度塩化物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ついては従来より多くの研究結果が報告されているが、それらの多くは促進試験液として沸騰 42% $MgCl_2$ 溶液[†] (154°C) を用いており、材料の割れ感受性を環境因子に着目して検討した研究は少ない。しかしながら応力腐食割れが材料因子、応力因子および環境因子特に材料因子と環境因子が相互に関係し合って生じる現象であることから考えて、環境因子を考慮せず材料の割れ感受性を評価することは非常に問題がある。たとえば沸騰 42% $MgCl_2$ 溶液中では Ni, C および Si は割れ感受性を著しく減少させることが明らかにされている^{(1)~(7)}、ある実環境では Si 含有量を高めても割れ感受性は必ずしも減少しない。この事実は材料の割れ感受性を評価する上において、環境因子を無視し得ないことを示唆したものである。

そこで本報では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成分元素の影響を種々の濃度の沸騰 $MgCl_2$ 溶液中で調べ、溶液の腐食性によって成分元素の影響がいかに変化するかを検討した。同時に応力腐食割れの

促進試験液として沸騰 42% $MgCl_2$ 溶液を用いる意義について考察した。

II. 供試材および実験方法

1. 供 試 材

成分元素の影響を調べるため、18Cr-10Ni を基本とし C, Cu, N, P および微量 Mo の含有量を変えたもの、17Cr-13Ni を基本とし Si, Mo の含有量を変えたもの、18Cr を基本とし Ni 含有量を変えたものおよび 10Ni を基本とし Cr 含有量を変えたものを高周波誘導溶解炉を用いて溶製した。なお P は沸騰 42% $MgCl_2$ 溶液中での割れ感受性を著しく高める⁽⁸⁾ ので目的成分の影響が認められるように P の含有量を調整した。試験片は厚さ 7 mm の板に鍛伸熱延し、さらに 4.9 mm の厚さまで冷延した後、1100°C × 30 min WQ の溶体化処理をおこない、平行部 3 $\frac{1}{2}$ × 20 mm の引張型試験片を作製した。市販ステンレス鋼の SUS 304, 316, 321, 347 およびカーペンター 20 鋼はパイプ材から同様に引張型試験片および 2 × 10 × 75 mm の短冊型の試験片を作製した。これらの試験片はエメリー紙 #0 研摩後機械加工の影響を取り除くことを目的として真空中にて 1100°C × 10 min AC の応力除去焼鈍をおこなった。さらに短冊

** 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)

* 1972 年 10 月金属学会名古屋大会に一部発表

(1) H. J. Rocha: Stahl u. Eisen, **62** (1942), 1091.

(2) C. Edeleanu: J. Iron Steel Inst., **173** (1953), 140.

(3) H. R. Copson: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, New York, (1959), 247.

† 沸点 154°C の溶液の濃度は 45% であるが慣例に従いこの表現をとった。

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

(5) A. W. Loginow and J. F. Bates: Corrosion, **25** (1969), 15.

(6) R. W. Staehle, J. J. Royuela, T. L. Raredon, E. Serrate, C. R. Morin and R. V. Farrar: Corrosion, **26** (1970), 451.

(7) 小若正倫, 富士川尚男, 金属学会誌, **34** (1970), 1054.

(8) 小若正倫, 富士川尚男: *ibid.*, 1047.

Table 1 Chemical analyses and mechanical properties of steels

Alloys	Chemical composition (wt%)										0.2% proof strength (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)
	C	Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr	Mo	N	Othrs		
SUS 304 (a)	0.053	0.52	1.69	0.023	0.03	9.39	19.13	0.05	0.031		—	—
SUS 304 (b)	0.06	0.55	1.60	0.022	0.05	9.25	18.51	0.13	0.030		20.6	59.4
SUS 316 (a)	0.052	0.33	1.65	0.020	0.22	13.49	16.46	2.11	0.022		—	—
SUS 316 (b)	0.049	0.55	1.72	0.022	0.26	13.43	16.99	2.28	0.028		20.2	52.9
SUS 321	0.06	0.66	1.58	0.021	<0.01	10.81	17.71	0.16	0.011	Ti 0.43	—	—
SUS 347	0.05	0.50	1.58	0.018	0.06	11.90	17.62	0.08	0.024	Cb 0.60	—	—
Carpenter 20	0.048	0.73	1.35	0.023	3.28	28.34	19.51	2.45	0.032	Cb 0.61	—	—
C-1	0.032	0.43	1.45	0.014	<0.01	10.00	17.93	<0.001	0.017		22.3	60.7
C-2	0.11	0.39	1.47	0.014	<0.01	10.25	17.70	<0.001	0.014		24.3	63.5
Si-1	0.05	0.49	1.55	0.018	<0.01	13.00	16.85	<0.01	0.011		20.2	52.8
Si-2	0.054	2.28	1.51	0.015	<0.01	12.57	17.77	<0.01	0.012		23.0	58.9
Cu-1	0.06	0.39	1.47	0.014	<0.01	10.25	17.83	<0.001	0.014		22.6	60.6
Cu-2	0.08	0.46	1.41	0.012	1.07	10.80	18.00	<0.001	0.016		19.5	51.8
Ni-1	0.07	0.50	1.42	0.016	<0.01	13.33	18.37	0.006	0.052		21.2	53.7
Ni-2	0.08	0.53	1.52	0.013	<0.01	18.63	18.40	0.004	0.018		20.2	53.2
Cr-1	0.06	0.46	1.37	0.010	<0.01	10.50	15.62	<0.001	0.015		24.0	60.8
Cr-2	0.06	0.46	1.38	0.012	<0.01	10.50	19.85	<0.001	0.015		25.0	59.7
Mo-1	0.048	0.51	1.42	0.006	<0.01	13.14	17.07	<0.01	0.022		16.3	53.4
Mo-2	0.050	0.46	1.44	0.006	<0.01	12.74	17.36	0.96	0.012		15.9	52.7
Mo-3	0.043	0.46	1.39	0.006	<0.01	13.23	16.78	1.96	0.020		17.7	52.8
N-1	0.07	0.52	1.54	0.007	<0.01	10.04	17.82	0.005	0.028		21.2	56.2
N-2	0.07	0.40	1.27	0.005	<0.01	10.30	17.84	0.004	0.299		38.8	71.7
A	0.06	0.46	1.49	0.006	<0.01	10.30	18.00	<0.001	0.014		18.6	55.3
B	0.07	0.61	1.55	0.023	<0.01	10.31	18.28	0.005	0.007		17.6	55.3
C	0.07	0.43	1.29	0.002	<0.01	10.49	17.73	0.10	0.031		20.3	58.3

型試験片については一部 650°C×5 hr AC の鋭敏化処理をおこなった。その後表面皮膜除去のため、短冊型試験片については軽くエメリー紙 #0 研摩を、引張型試験片についてはリン酸+硫酸+クロム酸水溶液中で電解研摩をおこない実験に供した。供試材の化学組成を **Table 1** に示す。なお引張型試験片を用いて測定した引張強さおよび耐力を併記する。

2. 実験方法

市販ステンレス鋼について上記の如く前処理をおこなった短冊型の試験片をU字型に曲げて 5 mm 拘束し、20～45% の沸騰 $MgCl_2$ 溶液中に浸漬して試験した。適当な時間毎に割れの発生を調べた。溶液の濃度は沸点にて調整をおこない、試験時間は 300 hr とした。

成分元素の影響は引張型試験片を用い、種々の濃度の沸

騰 $MgCl_2$ 溶液中で破断時間を測定した。付加応力は主に 25 kg/mm² である。304 鋼および 316 鋼については応力付加後の自然電位の経時変化も測定した。照合電極として飽和カロメル電極を用い、室温の飽和 $MgCl_2$ 溶液および試験液濃度が 35% 以下の場合、試験液と同濃度の室温 $MgCl_2$ 溶液を介して測定した。

III. 実験結果

1. 市販ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性

(1) 沸騰 $MgCl_2$ 溶液の濃度の影響

溶体化処理あるいは鋭敏化処理を施した市販ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす沸騰 $MgCl_2$ 溶液の濃度の影響について U-bend 法により検討した。結果を **Table 2** に示す。溶体化処理を施した場合、304, 321 および 347 鋼

Table 2 Effect of concentration of boiling $MgCl_2$ solutions on stress corrosion cracking of commercial alloys by U-bend method

Heat treatment	Alloys	Cracking time (hr) and fracture mode					
		45% $MgCl_2$	40% $MgCl_2$	35% $MgCl_2$	30% $MgCl_2$	25% $MgCl_2$	20% $MgCl_2$
Solution treatment	304 (a)	<5, T	<20, T	<20, T	<20, T	<100, T	<300*, T
	316 (a)	<30, T	<50, T	<200, T	N.C.	N.C.	N.C.
	321	<5, T	<20, T	<20, T	<20, T	<100, T	<300*, T
	347	<5, T	<20, T	<20, T	<20, T	<100, T	N.C.
	Carpenter 20	<80, T	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Sensitization	304 (a)	<5, T	<20, T	<20, T	<20, T	<100, TI	<100, TI
	316 (a)	<30, T	<50, T	<200, TI	N.C.	N.C.	N.C.
	Carpenter 20	<80, T	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.

(1) *: partly cracked

(2) T: Transgranular, I: Intergranular, TI: mixed crack, N.C.: not cracked in 300 hr test

は 20~25% $MgCl_2$ が割れ発生の下限濃度である。それに対して耐食性の高い 316 鋼の下限濃度は 35% となり、さらにカーペンター 20 鋼になると 45% $MgCl_2$ 溶液中でのみ割れを発生する。一方鋭敏化処理を施した場合も割れ発生の下限濃度はほとんど変化しないが、 $MgCl_2$ 溶液の濃度が低下するにつれて粒界割れが認められた。304 鋼の場合 25% 以下で、また 316 鋼は 35% $MgCl_2$ で粒界割れが含まれている。鋭敏化処理を施した 304 鋼の割れを **Photo. 1** に示す。

溶液化処理を施した 304 鋼および 316 鋼の沸騰 $MgCl_2$ 溶液の沸点(濃度)一破断時間曲線を、付加応力 25 kg/mm^2 および 15 kg/mm^2 で求めそれぞれ **Fig. 1** および **Fig. 2** に示す。25 kg/mm^2 の場合 304 鋼は 140~150°C で、316 鋼は約 150°C で最小破断時間を示す。この結果は Edeleanu⁽²⁾ の求めた直線関係とは異なる。さらに 304 鋼と 316 鋼を比

Photo. 1 Stress corrosion cracking of sensitized 304(a) stainless steel in boiling $MgCl_2$ solutions
(a) 45% $MgCl_2$, (b) 20% $MgCl_2$

Fig. 1 Fracture time of 304(a) and 316(a) stainless steels under the stress of 25 kg/mm^2 in various boiling point of $MgCl_2$ solutions

Fig. 2 Fracture time of 304(a) and 316(a) stainless steels under the stress of 15 kg/mm^2 in various boiling point of $MgCl_2$ solutions

較すると、高温では破断時間に顕著な差は認められないが、約 130°C 以下になると 316 鋼の耐応力腐食割れ感受性が 304 鋼に較べて著しく大きくなる。付加応力 15 kg/mm^2 になると 25 kg/mm^2 の場合と異なり約 150°C 以上で 304 鋼と 316 鋼の破断時間が逆転し、304 鋼の破断時間が長くなる。

(2) 応力腐食割れの誘導時間と伝播時間

304 鋼および 316 鋼の沸騰 $MgCl_2$ 溶液の沸点(濃度)一破断時間曲線を求めた結果、破断時間がある沸点で最小値を

示すことを明らかにした。このように下に凸の曲線を示すのは二つの相反する要因が加算された結果であると考えることができる。Rooyen ら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾は自然電位の経時変化を測定し、同時にマイクロ観察をおこなった結果、ピーク電位に達する以前には割れが認められないことから、ピーク電位までを割れの誘導時間としてそれ以降破断までを伝播時間として破断時間を二つの期間に分離している。著者らも自然電位を測定し、ピーク電位により 304 鋼と 316 鋼の誘導時間(t_i)と伝播時間(t_p)を求めた。応力 25 kg/mm² を付加した後の 304 鋼の代表的な自然電位の経時変化を Fig. 3 に示す。沸点(濃度)が高くなるにつれてピーク電位が貴となり、またピーク電位に達する時間が長くなる。自然電位

Fig. 3 Effect of boiling point on corrosion potential-time curves of 304(b) stainless steel in boiling $MgCl_2$ solutions at 25 kg/mm²

Fig. 4 Induction, propagation and fracture time of 304(b) stainless steel in various boiling $MgCl_2$ solutions at 25 kg/mm²

Fig. 5 Induction, propagation and fracture time of 316(b) stainless steel in various boiling $MgCl_2$ solutions at 25 kg/mm²

の経時変化より求めた 304 鋼および 316 鋼の誘導時間、伝播時間および破断時間を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。304 鋼、316 鋼いずれの鋼も誘導時間は沸点(濃度)の上昇とともに長時間を要するようになる。一方伝播時間は沸点(濃度)の上昇とともに減少し、160°C では 304 鋼は 30~40 分、316 鋼は 100~150 分である。この両時間を合成したのが破断時間である。304 鋼は 140~150°C、316 鋼は約 150°C で最小破断時間を示す結果となる。

2. 成分元素の影響

種々の濃度の沸騰 $MgCl_2$ 溶液中における応力腐食割れにおよぼす成分元素の影響を溶体化処理を施した材料について 25 kg/mm² の付加応力で検討した。

(1) C の影響

C は沸騰 42% $MgCl_2$ 溶液中では割れ感受性を減少させる^{(4)~(7)}。本報では割れ感受性に著しく悪影響をおよぼす⁽⁸⁾ P の含有量を 0.014% に調整した 18Cr-10Ni 鋼を基本とし、C 含有量が 0.032% および 0.11% の 2 鋼種について検討した。結果を Fig. 6 に示す。0.032% C を含有するステンレス鋼は約 140°C で最小破断時間を示す。それに対して 0.11% C と C 含有量が高くなると約 135°C で最小破断時間を示すようになり、そして 140°C 以上および 125°C 以下の沸騰 $MgCl_2$ 溶液中での割れ感受性を著しく減少させる。しかし 125~140°C では C の効果は認められない。

(10) S. Barnartt and D. Van Rooyen : J. Electrochem. Soc., 108 (1961), 222.

(9) D. Van Rooyen : Corrosion, 16 (1960), 421.

Fig. 6 Effect of carbon content of 18Cr-10Ni stainless steels on the boiling point-time to fracture curves in MgCl_2 solutions at 25 kg/mm^2

(2) Si の影響

Si は沸騰 42% MgCl_2 溶液中では割れ感受性を著しく減少させる元素であり^{(4)~(7)}, 高 Si 含有量の耐応力腐食割れ鋼が種々開発されている。本報では 17Cr-13Ni 鋼を基本とし, Si を 0.49 および 2.28% 含有させた 2 鋼種について検討した。結果を Fig. 7 に示す。Si を 0.49% 含有するステンレス鋼は約 140°C で最小破断時間を示す。一方 2.28% Si になると最小破断時間を示す沸点が約 130°C と低温側に移行し, そして 143°C 以上の沸騰 MgCl_2 溶液中

Fig. 7 Effect of silicon content of 17Cr-13Ni stainless steels on the boiling point-time to fracture curves in MgCl_2 solutions at 25 kg/mm^2

では割れ感受性が著しく小さくなる。しかし 130°C 以下では Si の顕著な効果は認められない。

(3) Cu の影響

Cu の影響を 18Cr-10Ni 鋼を基本とし, <0.01% Cu および 1.07% Cu を含有する 2 鋼種について検討した。結果を Fig. 8 に示す。両鋼種とも約 150°C で破断時間が最小になり, 125°C 以上では Cu の影響は顕著に認められない。これは高濃度 MgCl_2 溶液中で割れ感受性を非常に高める P の含有量が若干高いため, Cu の悪影響が割れ感受性の相異に現われなかったものと考えられる⁽⁸⁾。一方 125°C 以下になると Cu が割れ感受性を減少させる傾向が認められる。

Fig. 8 Effect of copper content of 18Cr-10Ni stainless steels on the boiling point-time to fracture curves in MgCl_2 solutions at 25 kg/mm^2

(4) Ni の影響

応力腐食割れにおよぼす Ni の影響を明らかにするため, 18% Cr を基本とし Ni 含有量を 10.25%, 13.33% および 18.63% とした 3 鋼種について検討した。結果を Fig. 9 に示す。10.25% Ni のステンレス鋼および 13.33% Ni のステンレス鋼は 140~150°C で最小破断時間を示す。Ni 含有量の増加は割れ感受性を減少させるが, その効果は 145~155°C で最も著しく, 130°C 以下になると Ni の効果は顕著でなくなる。さらに Ni 含有量が増加し, 18.63% Ni になると割れ感受性は著しく減少する。

(5) Cr の影響

応力腐食割れにおよぼす Cr 含有量の影響を明らかにするため, 10% Ni を基本とし, Cr 含有量を 15.62% および 19.85% とした 2 鋼種について種々の濃度の沸騰 MgCl_2 溶液中で検討した。結果を Fig. 10 に示す。19.85% Cr のステンレス鋼は約 150°C で最小破断時間を示す。それに対

Fig. 9 Effect of nickel content of Fe-18Cr base steels on the boiling point-time to fracture curves in MgCl_2 solutions at 25 kg/mm^2

Fig. 10 Effect of chromium content of Fe-10Ni base steels on the boiling point-time to fracture curves in MgCl_2 solutions at 25 kg/mm^2

して 15.62% Cr になると約 130°C で最小破断時間を示すようになり、42% あるいはそれ以上の沸騰 MgCl_2 溶液中での割れ感受性は著しく減少する。しかし 130°C 以下では Cr の影響は顕著に認められない。

(6) Mo の影響

Mo の影響を明らかにするため 17Cr-13Ni 鋼を基本とし、Mo 含有量が <0.01%、0.96% および 1.96% である 3 鋼種について検討した。結果を Fig. 11 に示す。<0.01

% Mo のステンレス鋼は約 140°C で破断し、それよりも高温側でもあるいは低温側でも割れを発生せず高い耐応力腐食割れ感受性を示す。しかしこれは市販のステンレス鋼に較べて割れ感受性も非常に高める P の含有量が 0.006% と低いためである⁽⁸⁾。Mo 含有量が 0.96% あるいは 1.96% になると高温での割れ感受性は急激に増加し、最小破断時間を示す沸点は 150~160°C となる。しかし 130°C 以下での 0.96% Mo と 1.96% Mo の 2 鋼種を比較すると、Mo 含有量の高いステンレス鋼の方が耐応力腐食割れ感受性が著しく向上している。

Fig. 11 Effect of molybdenum content of 17Cr-13Ni stainless steels on the boiling point-time to fracture curves in MgCl_2 solutions at 25 kg/mm^2

(7) N の影響

N の影響を 18Cr-10Ni 鋼を基本とし、0.028% N および 0.299% N を含有する 2 鋼種について種々の濃度の沸騰 MgCl_2 溶液中で検討した。結果を Fig. 12 に示す。0.028% N を含有するステンレス鋼は不純物としての P、Mo などの含有量が低いため、147°C 以上では割れを発生しないが、130~140°C で破断する。これに対して 0.299% N のステンレス鋼は最小破断時間を示す沸点が約 150°C と高温側に移行し、沸騰 42% MgCl_2 溶液中では短時間に破断する。

(8) P および微量 Mo の影響

市販のステンレス鋼には通常 P は約 0.02%、Mo は 0.05~0.3% 不純物として含まれている。そしてこのような P および微量 Mo は沸騰 42% MgCl_2 溶液中での割れ感受性を著しく高めることが明らかにされている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。本報では 18Cr-10Ni 鋼を基本とし、(0.006% P, <0.001% Mo), (0.023% P, 0.005% Mo) および (0.002% P, 0.10% Mo) を含む 3 鋼種について P および微量 Mo の影響を検討した。

Fig. 12 Effect of nitrogen content of 18Cr-10Ni stainless steels on the boiling point-time to fracture curves in MgCl_2 solutions at 25 kg/mm^2

Fig. 13 Effects of phosphorus and molybdenum contents of 18Cr-10Ni stainless steels on the boiling point-time to fracture curves in MgCl_2 solutions at 25 kg/mm^2

結果を Fig. 13 に示す。P および Mo の含有量を低減したステンレス鋼は 138°C ($40\% \text{ MgCl}_2$) で破断するが、それよりも高温側でもまた低温側でも急激に割れに対し免疫的となる。そして通常応力腐食割れの促進試験液として用いられている沸騰 $42\% \text{ MgCl}_2$ 溶液中では免疫性がある。一方 $0.023\% \text{ P}$ あるいは $0.10\% \text{ Mo}$ を含むステンレス鋼になる

と最小破断を示す沸点が $140\sim 150^\circ\text{C}$ と高温側に移行し、そして沸騰 $42\% \text{ MgCl}_2$ 溶液中では著しく割れ感受性が高くなる。特に 140°C 以上での P および微量 Mo の悪影響は顕著である。

IV. 考 察

市販ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす沸騰 MgCl_2 溶液の濃度の影響を検討した結果、沸騰 MgCl_2 溶液の濃度が低下するにつれて鋭敏化処理を施した 304 鋼と 316 鋼に粒界割れを生ずることが認められた。304 鋼は 25% 以下で、それに対して 316 鋼は 35% と 304 鋼に較べて高濃度で粒界割れが生じた。岡田ら⁽¹¹⁾は割れの形態におよぼす各種要因について検討し、沸騰 MgCl_2 溶液の濃度を低下させると同時に、Mo 含有量を増加させたり、陰分極することによっても粒界割れが生じやすくなると報告している。沸騰 MgCl_2 溶液の濃度が低下するにつれて粒界割れが生じやすくなるのは溶液の腐食性が弱くなり、粒内に較べて粒界部が優先的に溶出するような条件が生じてくるためと考えられる。316 鋼が 304 鋼に較べて高濃度の沸騰 MgCl_2 溶液中で粒界割れが生ずるのは、岡田らも指摘しているように Mo を含有することにより耐食性が相対的に増大するためである。沸騰 $20\% \text{ NaCl}$ 溶液中では鋭敏化されると粒界割れが生じやすくなることが報告されている⁽¹²⁾が、この結果も溶液の腐食性が弱くなると粒界割れが生じやすくなるという事実から説明できる。

応力腐食割れの誘導時間 (t_i) と伝播時間 (t_p) を分離する試みは電位-時間曲線の測定あるいは伸びの変化の測定によって多くなされている^{(9)(10)(13)~(15)}。しかしどの時点から伝播期間とみなすかについては研究者により見解が異なる。著者らは自然電位の経時変化を測定し、皮膜の破壊が修復より優先し電位が連続的に降下し始める時点すなわちピーク電位で t_i と t_p を分離した。304 鋼と 316 鋼の結果を Fig. 4 と Fig. 5 に示した。ただし 304 鋼は $120\sim 160^\circ\text{C}$ 、316 鋼は $134\sim 160^\circ\text{C}$ の結果を示している。それ以下では電位の変化が小さく分離が不可能であった。しかし 304 鋼が 111°C 、また 316 鋼が 126°C で試験後にミクロ的な割れも認められないことから、304 鋼に対しては約 120°C に、また 316 鋼は約 130°C に誘導時間の最小値が存在すると思われる。割れの誘導時間を沸騰 MgCl_2 溶液の沸点に対して模式的に示すと Fig. 14 の如く表わされる。誘導時間がある特定の腐食性を有する溶液中で最小値を示し、しかも最小値を示す沸点(濃度)が材料の耐食性によって異なるということは応力腐食割れが皮膜の修復速度と溶解速度の相対的な関係に依存していることを示したものである⁽⁶⁾。ここに領域 (I) では溶液の腐食性が弱く皮膜の修

(13) T.P.Hoar and J.G.Hines: J.Iron Steel Inst., **182** (1956), 124.

(14) J.G.Hines: Corrosion Science, **1** (1962), 2.

(15) H.Kohl: Corrosion, **23** (1967), 39.

(11) 岡田秀弥, 細井祐三, 阿部征三郎, 山本州一: 金属学会誌, **37** (1973), 197.

(12) 森田 茂: 金属学会誌, **25** (1961), 671.

Fig. 14 Schematic figure illustrating corrosion condition for stress corrosion cracking

復速度が速すぎるために、また領域(III)では腐食性が強く全面腐食的となるため割れを発生し得ないと考えられる。領域(I)で割れを発生するには pH の低下あるいは溶存酸素などの酸化剤が必要であると考えられる。一方破断時間が最小値を示すのはすでに述べたように破断時間が割れの誘導時間と伝播時間の合計として示されるためである。最小破断時間を示す沸点(濃度)が添加元素によって移行するのは誘導時間および伝播時間それぞれに対して成分元素が影響をおよぼし合う結果である。

応力腐食割れにおよぼす成分元素の影響については多くの報告があるが、それらは主に沸騰 42% MgCl_2 溶液中の結果である。本報では主として 17Cr-(10~13)Ni 鋼を基本とするオーステナイト系ステンレス鋼について応力腐食割れにおよぼす成分元素の影響を種々の濃度の沸騰 MgCl_2 溶液中で検討した。以下それらの結果から MgCl_2 溶液の濃度によって成分元素の影響がいかに変化するかを沸騰 42% MgCl_2 溶液中での成分元素の影響を基準にして比較検討する。

C は沸騰 42% MgCl_2 溶液中での結果によると応力腐食割れ感受性を著しく減少させる元素であるとされているが^{(4)~(7)(16)(17)}、0.06~0.1% で最も割れ感受性が大きくなるという報告もある^{(18)~(20)}。その作用としてはオーステナイト安定化元素であるとともに転位分布をセル化するためである⁽²¹⁾⁽²²⁾と考えられている。本実験の結果でも 140°C 以上の沸騰 MgCl_2 溶液中では、C は割れ感受性を著し

く減少させ、従来の沸騰 42% MgCl_2 溶液中の結果と一致した。しかし 125~140°C では C の効果は認められない。C の効果は現象的には Fig. 14 の領域(III)を低温側に拡げる働きをしている。一方 125°C 以下においても C は割れ感受性を著しく減少させる。しかし前述したように沸騰 MgCl_2 溶液の濃度が低下すると、粒界割れが生じやすくなるので、鋭敏化され Cr 貧困部が形成されるような条件下では割れ感受性におよぼす C の影響は異なってくる。すなわち C 含有量が増すほど Cr 貧困部の形成の度合が大きくなり、粒界割れ感受性は増大する。C は粒内割れに対しては有効であり、逆に粒界割れに対しては有害な元素であるので、両者の兼ね合いで割れ感受性は決定される⁽²³⁾。

Si も沸騰 42% MgCl_2 溶液中では割れ感受性を著しく減少させる元素である^{(4)~(7)(19)(20)(24)}。Si を 1.5~2.0% 以上添加するとほとんど応力腐食割れをおこさなくなる。本実験の結果でも Si は沸騰 42% MgCl_2 溶液中では割れ感受性を著しく減少させた。しかし 130°C 以下では Si の顕著な効果は認められない。沸騰 42% MgCl_2 溶液中で割れ感受性を著しく減少させるのは構造上のものでなく⁽²¹⁾、Si が活性溶解を促進し皮膜の保護性が低下するためである⁽⁷⁾と考えられる。

Cu については沸騰 42% MgCl_2 溶液中では割れ感受性を若干増大させるとするものと⁽⁷⁾、ほとんど割れ感受性には影響ないとする報告がある⁽¹⁸⁾⁽²⁵⁾。本実験の結果でも沸騰 42% MgCl_2 溶液中では <0.01% Cu と 1.07% Cu の間に割れ感受性の相異は認められなかった。しかしこれは割れ感受性を著しく増大させる P の含有量が若干高いためである。P の含有量を低減させると Cu の悪影響が現われるものと思われる⁽⁷⁾。一方 125°C 以下では Cu は割れ感受性を減少させる効果が認められた。この結果は腐食性の弱い沸騰 20% NaCl 溶液中で Cu が割れ感受性を著しく減少させる結果と一致する⁽²³⁾。これは Cu の耐食性を向上させる効果による⁽⁷⁾ものと考えられる。

Ni の影響については多くの報告があり、Ni 含有量を増加させていくと割れに対して免疫的となるとということに対してはすべての報告が一致している^{(1)~(3)(5)(19)(20)(24)}。しかし免疫的となる Ni 量は基本成分の相異あるいは P, N などの不純物の量によって異なる。Ni の作用としては構造上⁽²¹⁾⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾および電気化学的⁽⁶⁾⁽²⁸⁾両面への効果が考え

(16) D. Van Rooyen: *First International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworth, London, (1961), 309.

(17) 遅沢浩一郎, 深瀬幸重, 横田孝三: 金属学会誌, **36** (1972), 170.

(18) J. G. Hines and E. R. Jones: *Corrosion Science*, **1** (1961), 88.

(19) H. H. Uhlig, A. White and J. Lincoln, Jr.: *Acta Met.*, **5** (1957), 473.

(20) H. H. Uhlig and R. A. White: *A. S. M.*, **52** (1960), 830.

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

(22) 高野道典, 下平三郎: 防蝕技術, **14** (1965), 206.

(23) 小若正倫, 工藤起夫: 未発表.

(24) E. E. Denhard: *Corrosion*, **16** (1960), 359.

(25) J. E. Truman and R. Perry: *Brit. Corrosion J.*, **1** (1966), 60.

(26) D. L. Douglass, G. Thomas and W. R. Roser: *Corrosion*, **20** (1964), 15.

(27) K. C. Thomas, R. Stickler and R. J. Allio: *Corrosion Science*, **5** (1965), 71.

(28) H. H. Lee and H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970), 18.

られている。本実験の結果でも Ni は割れ感受性を減少させた。しかしその効果は 145~155°C で最も著しく低温になるとその効果も顕著でなくなることが明らかになった。また Ni は他の成分元素と異なり最小破断時間を示す沸点(濃度)を移行させる傾向は認められなかった。

Cr は Ni などの量によってその影響は異なるが、沸騰 42% MgCl₂ 溶液中の結果では若干割れ感受性を増加させるとするもの⁽²⁴⁾と約 20% Cr で割れ感受性が最大になるとする⁽²⁵⁾報告がある。本実験の結果沸騰 42% MgCl₂ 溶液中では Cr 含有量の増加は割れ感受性を増加させるが、130°C 以下になると Cr の顕著な効果は認められないことが判明した。そして Cr 含有量減少の効果は前述した Si 含有量増加の効果と同じ傾向を示している。Cr 含有量を減少すると沸騰 42% MgCl₂ 溶液中での割れ感受性が低下するのは耐食性が低下し、皮膜の保護性が小さくなるためと考えられる⁽⁷⁾。

Mo は沸騰 42% MgCl₂ 溶液中では応力腐食割れに対して有害元素であり不純物として 0.1~0.2% 含まれても割れ感受性は著しく増大すると報告されている⁽⁵⁾⁽⁷⁾⁽¹⁶⁾。しかし 1~2% Mo で最も割れ感受性が大きくなり、それ以上になると逆に割れ感受性は減少すると述べた報告⁽¹⁸⁾もある。一方 20% NaCl 溶液中では Mo は割れ感受性を著しく減少させる元素であることが報告されている⁽²⁹⁾。環境によって Mo の影響が異なる。本実験で 17 Cr-13 Ni 鋼中の Mo および 18 Cr-10 Ni 鋼中の微量 Mo の影響を検討した結果、沸騰 42% MgCl₂ 溶液中では Mo は割れ感受性を著しく増加させることが確認された。一方 130°C 以下での Mo の効果をみても Mo を含有しないステンレス鋼が最も小さい割れ感受性を示している。しかし 0.96% Mo および 1.96% Mo のステンレス鋼を比較すると Mo が割れ感受性を減少させているのが認められる。前述した 304 鋼と 316 鋼の 130°C 以下での耐応力腐食割れ感受性の相異と一致する。130°C の溶液中では 1% 前後に最も割れ感受性を増大させる Mo 量が存在することを示している。約 1% までの Mo が割れ感受性を増大させるのは Mo の転位配列をプラナー化させる作用による⁽²⁶⁾⁽³⁰⁾ものであろう。一方 1% Mo 以上で割れ感受性を減少させるのは Mo による耐食性の向上が割れ感受性に対して顕著に影響をおよぼすためと考えられる⁽⁷⁾。最も割れ感受性を大きくする Mo 量は溶液の腐食性によって異なるのは勿論である。

N は有害であることが認められている⁽⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。その作用として転位のプラナー化⁽²¹⁾⁽²⁶⁾あるいは転位に偏析して割れ感受性を増加させる効果⁽³¹⁾⁽³²⁾などが考えられている。本実験の結果でも N は割れ感受性を高めることが

確認された。しかし P に較べて N の悪影響は小さい。

P は割れ感受性を著しく高める元素である。著者⁽⁸⁾らは 154°C の沸騰 MgCl₂ 溶液中で 18 Cr-10 Ni 鋼中の P および N の影響を調べ、P の含有量を 0.003% 以下にすると N 含有量にかかわらず応力腐食割れに対して免疫的になると述べ、P が割れ感受性を増大させるのは転位配列をプラナー化させると同時に、皮膜の保護性を高め局部腐食を促進するためであると報告した。また P の含有量が高まると特異な結晶方位性を有する溶出が生じることが認められている⁽³³⁾。本実験の結果でも P 含有量を低減させることにより、特に 42% あるいはそれ以上の濃度の沸騰 MgCl₂ 溶液中での割れ感受性が減少することが確認された。しかし沸騰 40% MgCl₂ 溶液(138°C)と濃度が低下し、腐食性が若干弱まると割れを生ずるようになる。この溶液での皮膜の修復と溶出の相対速度が割れ発生に都合のよい腐食条件であることを示している。

以上検討を加えた成分元素 C, Si, Cu, Ni, Cr, Mo, N および P についての沸騰 MgCl₂ 溶液の沸点(濃度)―破断時間曲線から、現象的にこれらの元素を次の 3 種に分類できる。1 種として C および Si がある。これらの元素の含有量が増すほど最小破断時間を示す沸点が低温側に移行しそして沸騰 42% MgCl₂ 溶液中での割れ感受性は減少する。この事は C, Si が Fig. 14 の領域(III)を低温側に拡げていることを意味する。しかし Si は最小破断時間を示す沸点(濃度)以下では割れ感受性に大きな影響をあたえない。2 種として Cu, Cr, Mo, N および P がある。これらの元素の含有量が増すと最小破断時間を示す沸点は高温側に移行し、沸騰 42% MgCl₂ 溶液中の割れ感受性は著しく増大する。しかし耐食性を向上させる Mo および Cu は低温になると割れ感受性を減少させる働きがある。Fig. 14 の領域(I)を高温側に拡げていることを意味する。3 種として Ni がある。この元素は最小破断時間を示す沸点(濃度)を移行させることなく全温度領域で割れ感受性を減少させる。しかしその効果は 145~155°C で最も顕著である。

V. 結 言

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成分元素の影響を明らかにするため、市販ステンレス鋼および成分元素として C, Si, Cu, Ni, Cr, Mo, N, P および微量 Mo の影響を種々の濃度の沸騰 MgCl₂ 溶液中で検討した。その結果次の事柄が明らかになった。

(1) 市販ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性を検討した結果

(i) 304 鋼, 321 鋼および 347 鋼の割れ発生の下限濃度は 20~25% MgCl₂、それに対して耐食性の高い 316 鋼は

(32) J. F. Eckel and G. S. Clevinger : Corrosion, **26** (1970), 251.

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

(29) 森田 茂 : 金属学会誌, **25**(1961), 667.

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

(31) H. H. Uhlig and J. P. Sava : Corrosion Science, **5** (1965), 291.

35% MgCl_2 である。そしてカーペンター 20 鋼になると 45% MgCl_2 溶液でのみ割れを発生する。

(ii) 沸騰 MgCl_2 溶液の濃度が低下し、腐食性が弱くなるにつれて鋭敏化された 304 鋼および 316 鋼に粒界割れが発生する。そして耐食性の高い 316 鋼は 304 鋼に較べて高濃度の MgCl_2 溶液で粒界割れを生ずる。

(2) 304 鋼および 316 鋼の自然電位の経時変化およびミクロ観察から割れの誘導時間と伝播時間を分離し、沸騰 MgCl_2 溶液の沸点との関係を求めた結果

(i) 誘導時間は 304 鋼は約 120°C 、316 鋼は約 130°C で最小値を示すものと考えられる。一方伝播時間は沸点の上昇とともに短くなる。

(ii) 沸騰 MgCl_2 溶液の沸点(濃度)一破断時間曲線が最小値を示すのはこれらの合計として破断時間が示されるためである。

(3) 成分元素の含有量を変えた種々のステンレス鋼について沸騰 MgCl_2 溶液の沸点(濃度)一破断時間曲線を求めた結果、現象的に次の 3 種の元素に分類できることが明らかになった。

(i) C, Si は最小破断時間を示す沸点を低温側に移行させ沸騰 42% MgCl_2 溶液中での割れ感受性を減少させる。しかし低温になると Si は割れ感受性に大きな影響をあたえない。

(ii) Mo, N, P, Cr および Cu は最小破断時間を示す沸点を高温側に移行させ、沸騰 42% MgCl_2 溶液中での割れ感受性を増大させる。しかし Mo および Cu は低温での割れ感受性を減少させる。

(iii) Ni は最小破断時間を示す沸点を移行させることなく、全温度領域にわたって割れ感受性を減少させる。