応力緩和法による 18-8 鋼の応力腐食割れに およぼす予ひずみの影響*

上 出 英 彦** 菅 原 英 夫**

Hidehiko Kamide and Hideo Sugawara: Effect of Prestrain on Stress Corrosion Cracking of 18-8 Stainless Steel by means of Stress-Relaxation Method. Effects of chloride concentration, applied potential and prestrain on stress corrosion cracking (S.C.C.) of 18-8 stainless steel in 5 N H_2SO_4 -NaCl solutions were studied by means of the stress-relaxation method. The results obtained are as follows:

(1) A correlation was observed between the decrease in the applied stress and that in the residual area of specimens which were cracked by S.C.C. It is considered, therefore, that the decrease in the applied stress can be used as a measure for estimating the susceptibility to S.C.C.

(2) The transgranular S.C.C. was observed on the prestrained specimens which were tested in 5 N H_2SO_4 -(0.2~0.8) M NaCl solutions. The critical potential at which S.C.C. occurs in these solutions became higher with increasing NaCl concentration. The depth of cracks increased with an increase in the applied potential.

(3) S.C.C. was not observed on the as solution-treated specimens, whereas it was observed on the prestrained specimens. The numbers of cracks and corrosion striations observed on the prestrained specimens depended on the degree of prestraining.

(4) The defects which are introduced in specimens by prestraining are thought to be an important cause of the initiation of S.C.C.

(Received March 1, 1976)

I. 緒 言

H_2SO_4 -NaCl 溶液中における応力腐食割れを最初に報告したのは Green ら⁽¹⁾であり、u 字曲げた 18-8 鋼は 10 N H_2SO_4 -0.5 M NaCl 溶液中 (30°C) で割れの発生することを示した。しかし、この系の応力腐食割れに関する報告は比較的少ない^{(2)~(6)}。多くの場合、この系の応力腐食割れに用いられた試験法は u 字曲げ法および定速ひずみ法の 2 種である。前者は予ひずみをあたえた材料の割れ挙動であり、後者は変形時の割れ挙動を調べることと同じである。浅輪⁽³⁾は u 字曲げ試料の各部で割れ挙動が異なることを示し、木島⁽⁷⁾は定荷重法により割れ感受性が予ひずみ量によって変ることを示した。

以上のように予ひずみ量は割れ感受性に密接な関係を有することは明らかであるが、予ひずみ量の定量性についてはいくつかの問題がある。本実験はこの点に着目し割れの伝播過程においても予ひずみ量を可能なだけ一定に保たれるような試験法を試みようとした。

応力緩和法は材料の研究分野⁽⁸⁾⁽⁹⁾で用いられる方法で、これを応力腐食割れに適用した場合、割れの発生にともない割れ先端は応力集中をまねくが、局部的に塑性変形して応力の緩和がおこる。したがってこの局部的な塑性部を除いて予ひずみをあたえた材料内部の状態は一定に保たれるものと考えられる。

本実験は上記の方法を用い、 H_2SO_4 -NaCl 系における 18-8 鋼の応力腐食割れにおよぼす予ひずみの影響を検討した。

II. 実験方法

応力緩和は全ひずみ一定の条件下に負荷された材料の応力が時間の経過と共に減少していく現象⁽¹⁰⁾である。この場合、試験の始めと終了時における材料の断面積は変わらない状態で応力は変化する。この観点から本実験のように全面腐食あるいは割れにともない材料の断面積が変化する場合には、一般に用いられる応力緩和法とはいいがたい。しかしここでは応力緩和法と呼ぶことにする。この方法は全ひずみ一定という点では u 字曲げ法と類似する。しかし u 字曲げ法に比べ試料全体に一樣な応力負荷が可能であり、このときの負荷応力を定量することができる。また割れの伝播にともなう応力の緩和過程を測定できることが特徴である。

供試材は市販の 18-8 ステンレス鋼板 (厚さ 1 mm) であり、その化学組成を Table 1 に示す。試験片は Fig. 1 に示すような形状を有し、1100°C×1 hr→A.C. の条件により溶体化処理をおこなった。続いてエメリー研磨、アセトン洗浄後平行部を残して他の部分をシリコン樹脂で被覆し試験に供した。応力腐食割れ試験装置の模式図を Fig. 2⁽¹¹⁾

** 室蘭工業大学金属工学科 (Department of Metallurgy, Muroran Institute of Technology, Muroran)

* 1975 年 4 月金属学会東京大会に一部発表

Table 1 Chemical composition. (wt%)

Cr	Ni	C	Mo	Mn	Si	P	S	Cu
18.3	9.00	0.065	0.06	1.68	0.90	0.025	0.005	0.06

Fig.1 Geometry of specimen.

Fig.2 Schematic sketch of the stress corrosion test apparatus.

に示す。試料をインストロン型引張試験機(オートグラフ 5000)にとりつけたのち、実験は次の手順でおこなった。

- (i) 所定の溶液を電解槽中へ注入、
- (ii) 50 mA×3 min の条件でカソード還元、
- (iii) ポテンシヨンスタットを用い所定のアノード電位 (vs S.C.E.) を印加する。

電位を印加直後、大きなアノード電流が認められるが時間とともに減少して定常状態が得られる。さらにこの状態に 30 min 保持後、所定の応力を負荷する。溶液は NaCl 濃度を 0~0.8 M まで変化させた 5 NH₂SO₄-NaCl 系溶液である。印加電位は各溶液中のアノード分極曲線⁽⁶⁾の活性領域の電位を選んだ。実験は次の 2 つの条件下においておこなった。

(1) 溶液中で試料に $2.9 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ のひずみ速度で引張変形を与え、ひずみが 36% に達した点で変形を停止する。この状態(応力負荷)で 20 hr 保持する。

(2) 大気中、室温で試料に $2.9 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ のひずみ速度でひずみ量として 0, 9, 18, 27, および 36% の各引張変形をあたえる。続いて試料をセル中に設置し溶体化処理材の 0.2% 耐力の 90% の応力を負荷した状態で 20 hr 保持する。(1)および(2)の実験終了後、光学顕微鏡により割れの発生状態を観察した。

III. 実験結果および考察

1. Cl⁻ イオン濃度および電位の影響

予ひずみ材の応力腐食割れにおよぼす Cl⁻ イオン濃度および電位の影響について検討した。Fig.3 は試料を 5 N H₂SO₄-0.4 M NaCl 溶液中において実験条件(1)の方法で自然浸漬電位 (E_{corr}) ~ -290 mV の各電位に保持した場合の応力の経時変化である。変形を停止すると応力は急激に減少し短時間で一定値となる。この現象は大気中においても観察されることから一種の初期クリープによるものと考えられる。実験はこの点を利用し 36% 変形材について強制的かつ連続的に変形がおこる応力値よりも低い応力負荷状態で実験を開始するものである。この場合、36% 引張変形までの段階で割れの発生は観察されなかった。 E_{corr} の場合の応力の減少は緩慢であるが、電位を印加した場合は電位に依存して顕著な変化を示す。Photo.1 は Fig.3 の実験結果から得た試料の顕微鏡写真である。 E_{corr} ~ -310 mV の範囲では粒内割れが観察され、電位が貴側ほど割れは深く、その数は多くなる。一方 -290 mV では割れの発生は認められなかった。この場合、全面腐食の程度が大となり実験終了時の残留断面積は著しく減少していた。この傾向は 0.2 および 0.8 M NaCl の場合にも認められ前者は -350 mV、後者は -270 mV を境にして割れが観察されなくなる。

Fig.3 Effect of potential on stress-time curves in 5 N H₂SO₄-0.4 M NaCl solution.

Fig.3 および Photo.1 から応力の減少速度と割れ深さは電位に依存し貴な電位ほど減少速度は大きく、割れは深い。この応力の減少は割れの伝播過程と密接な関係にあるように思われる。Fig.4 は [5 N H₂SO₄-0.4 M NaCl] × -310 mV の条件で Fig.3 と同様の実験を 12 hr おこなう、続いて溶液を除去し、そのまま大気中に 8 hr 保持した場合の応力-時間曲線である。応力は溶液中に浸漬されている場合にのみ減少し、空気中においては不変である。このことは割れの進行にともなって応力の減少がおこっていることを意味するものと考えられる。

Table 2 は実験条件(1)による割れにおよぼす Cl⁻ イオン濃度および電位の影響をまとめた結果である。割れは

Photo.1 Effect of potential on stress corrosion morphologies of 18-8 stainless steel in 5 N H₂SO₄-0.4 M NaCl solution. (×100×4₅)
(a) E_{corr}, (b) -340 mV, (c) -310 mV and (d) -290 mV

0 および 0.05 M NaCl ではいずれの電位域においても観察されない。これに対して 0.2~0.8 M NaCl 溶液で割れが観察され、割れ領域は Cl⁻ イオン濃度の増加とともに

貴側へ移行する。割れの深さおよび応力緩和挙動はいずれの Cl⁻ イオン濃度の場合も 0.4 M NaCl の場合と類似していた。本実験に用いた電位域は各溶液中におけるアノード分極曲線の測定⁽⁶⁾から 18-8 鋼の活性態域に属し、電位が貴になるほど電流密度は増大する。それにもかかわらず割れは認められ割れ深さは電位に依存する傾向にあった。従来、全面腐食にちかい環境下では割れは観察されないと考えられている。考えられることは Cl⁻ イオンあるいは SO₄²⁻ イオンの吸着および材料内部の問題であるが、吸着イオン種あるいはその量と応力腐食割れの関係については十分に明らかにされておらず今後の課題として重要であると考え、一方 18-8 鋼を引張変形すると転位、双晶、積層欠陥および加工誘起マルテンサイト⁽¹²⁾等の欠陥が材料内部に導入される。これらの欠陥と割れの関係についてもいまだ十分に明らかにされていない。

Fig.4 Effect of environment on stress-time curve.

Table 2 Effects of chloride and potential on stress corrosion cracking of prestrained 18-8 stainless steel.

S	P	E _{corr}	-360	-350	-340	-325	-310	-300	-290	-270	-250
0 M NaCl		●	●		●	●		●			
0.05 M NaCl		●	●		●	●		●			
0.2 M NaCl		○	○	○	●	●		●			
0.4 M NaCl		○	○		○	○	○	●	●		
0.8 M NaCl		○		○		○		○	○	○	●

P : Potential(mV), S : 5N H₂SO₄ solution ● No Crack, ○ Crack

2. 予ひずみの影響

前述の予ひずみ量および負荷応力は応力腐食割れ試験として極端な条件に属する。予ひずみ量が割れ挙動にどのように関係するかを検討する目的で次の実験をおこなった。すなわち Table 2 の比較的割れやすい環境条件について実験条件(2)にしたがって応力緩和試験(20 hr)をおこなった。環境条件は $[5\text{ N H}_2\text{SO}_4\text{-}0.2\text{ M NaCl}] \times -350\text{ mV}$, $[5\text{ N H}_2\text{SO}_4\text{-}0.4\text{ M NaCl}] \times -325\text{ mV}$, および $[5\text{ N H}_2\text{SO}_4\text{-}0.8\text{ M NaCl}] \times -300\text{ mV}$ の 3 種である。ここで始めに負荷した応力値を σ_1 とし 20 hr 経過後の応力値を σ_2 としこの σ_2/σ_1 を応力比とよぶことにする。

すなわち

$$\text{応力比} = \frac{20\text{ hr 後の応力値}(\sigma_2)}{\text{始めに負荷した応力値}(\sigma_1)}$$

各環境下において求めた応力比を予ひずみ量に対して整理すると Fig. 5 のようになる。予ひずみ量 0% (溶体化処理材) の場合の応力比は 1 以下に低下している。これは割れと直接関係するものではなく、初期クリープおよび微弱な全面腐食に起因するものと考えられる。したがって予ひずみ量 0% の場合の応力比を基準にして他のひずみ量を比較することにする。0.4 M NaCl の場合を例にとると応力比は予ひずみ量とともに減少する。応力比の減少は σ_2 の減少に起因し、これは深さあるいは割れ密度に依存するもの

Fig. 5 Effect of prestrain on the stress ratio.

と考えられる。この観点からすれば、割れやすい環境下における応力比は予ひずみ量とともに低下することが明らかとなり、予ひずみ量は割れ感受性に密接な関係をもつものと考えられる。同一のひずみ量についてみると 3 者の環境条件は Cl^- イオン濃度および電位がそれぞれ異なるために簡単に比較することは困難である。しかし 18-8 鋼はこれらの環境下で割れるという点から応力比の差のみに着目すれば割れ感受性を比較できるものと思われる。Photo. 2 は $[5\text{ N H}_2\text{SO}_4\text{-}0.4\text{ M NaCl}] \times -325\text{ mV}$ の条件下における試験後の組織写真である。予ひずみ量 0% の場合、割れは観察されないのに対し、予ひずみをあたえた場合にのみ割れが観察され、しかも割れの数は予ひずみ量とともに増加する。ここで強調される現象は、割れ密度が増加しても割れ深さはいずれの予歪量の場合においても類似することである。Fig. 3 の応力-時間曲線は割れの深さ (Photo. 1) に対応する。この対応関係を Fig. 5 と Photo. 2 に適用すれば、予ひずみ量に関係なく割れ深さが類似しているにもかかわらず、応力比が低下していることの説明がつかない。Photo. 2 はある任意の個所における割れ深さである。割れ深さと応力比の低下が直接関係するものとするば場所によっては Photo. 2 の場合よりさらに深い割れが潜在していることも考えられる。これらを確認する目的から Photo. 2 の試料を用い割れの深さを光学顕微鏡により調べた。この場合、1 回の研磨量を約 0.4 mm として計 3 回繰返し、その都度割れ深さを測定した。Table 3 は割れ深さと予ひずみ量の関係を示したものである。いずれのひずみ量の場合も割れ深さは類似し異常に深い割れは認められなかった。割れの深さからは Fig. 5 の応力比の低下を説明できない。予ひずみ量の増加とともに異なる割れ挙動は割れの数である。Fig. 6 は応力比の低下の原因を考察するために用いた模式図である。この場合の割れはすべて半円状

Table 3 Relationship between the depth of cracks and prestrain.

Prestrain (%)	0	9	18	27	36
Crack depth (mm)	0.00	0.18	0.20	0.19	0.19

Photo. 2 Effect of prestrain on stress corrosion morphologies of 18-8 stainless steel in $5\text{ N H}_2\text{SO}_4\text{-}0.4\text{ M NaCl}$ solution at -325 mV . ($\times 100\times\%$) (a) 0%, (b) 9% and (c) 36% prestraining

Fig. 6 Relationship between the number of cracks and residual area.

であると仮定する。Fig. 6(a)は低予ひずみ材に対応し、割れの数はいくつかの場合である。図中の点線部は残留断面積を示す。Fig. 6(b)は高予ひずみ材に対応し、割れの数が多い場合である。独立した割れは互いに連結し結果として残留断面積は減少する。Fig. 5の予ひずみ量の増加とともに応力比の低下は割れの数が増加することにより割れ部の残留断面積が減少するためと考えられる。Fig. 3における -290 mV の場合、割れが観察されないにもかかわらず応力の減少はもっとも大きい。これは全面腐食によって単純に残留断面積が減少したこと起因する。以上のことから応力比の測定によって残留断面積の大小が推定される。したがってこれらの値は割れ感受性を表わすパラメーターと考えることができる。

3. 予ひずみ量と割れ形態

Photo. 2から予ひずみ量によって割れ挙動が異なることが明らかとなった。この点を検討する目的で次の実験をおこなった。大気中で0.9および36%の予ひずみをあたえた試料について、最初 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HCl}=10:1$ の溶液で電解研磨をおこない、続いて $[5\text{ N H}_2\text{SO}_4-0.4\text{ M NaCl}]\times -325\text{ mV}$ の条件により応力を負荷することなく2 hr 定電位エッチングをおこなう。この操作によって予ひずみ量と表面の腐食挙動との関連性を知ることができるものと考えられる。Photo. 3は各予ひずみ量に対する表面の観察結果である。0% 予ひずみ材の表面はマイクロピットおよび粒界の一部が腐食されているのが観察される。9% 予ひずみ材では上記の腐食挙動のほかに粒内に平行な腐食の溝が観察され、これは予ひずみの量の増加(36%)とともに増加する。腐食溝がすべて割れの起点となり、内部へ割れとして伝播するという証拠はない。しかし腐食溝の形態とPhoto. 2の割れ形態は酷似する。Photo. 4は36% 予ひず

Photo. 4 Scanning electron microfractograph after stress-relaxation test of 18-8 stainless steel in 5 N $\text{H}_2\text{SO}_4-0.4\text{ M NaCl}$ at -325 mV .

み材(Photo. 2)の走査型電子顕微鏡による破面観察結果である。破面には方向性のある2次の割れが観察される。表面観察による腐食溝と2次割れが良く対応しており、腐食溝と割れとは無縁でないように考えられる。予ひずみ量に比例してあらわれる腐食溝はどのような理由で形成されるかという問題が残る。予ひずみ過程中に材料内に腐食されやすい部分が形成されたと考えれば現象的には説明がつく。しかし材料内部の変化と腐食されやすい部分を結びつける証拠もない。材料学的には引張変形によって前述の欠陥が導入される。材料の局部腐食挙動を考える場合腐食速度は組成に依存するのみでなく、格子欠陥および相変態にも関係することを実証できない限り、応力腐食割れに対して上述の仮定は適用できない。

応力腐食割れの初期および伝播はすべりによる新生面の腐食に起因するという考えがある。この説によるならば、予ひずみをあたえない場合すなわち溶体化処理材でも割れが観察されなければならない。しかしこの系において20 hr という試験時間内で溶体化処理材に割れは全く観察されなかった。これは予ひずみをあたえなければ割れに至らないことを示すもので、予ひずみ過程で導入された欠陥こそ割れに関与するのではないかと推論される。

Photo. 5は36% 引張変形後、応力を負荷することなく $[5\text{ N H}_2\text{SO}_4-0.4\text{ M NaCl}]\times -325\text{ mV}$ の条件で20 hr 腐

Photo. 3 Effect of prestrain on surface corrosion morphologies of unstressed 18-8 stainless steel in 5 N $\text{H}_2\text{SO}_4-0.4\text{ M NaCl}$ solution at -325 mV for 2 hrs. ($\times 100 \times \frac{2}{3}$) (a) 0%, (b) 9% and (c) 36% prestraining

Photo.5 Stress corrosion morphology of unstressed 18-8 stainless steel for 20 hr in 5 N H₂SO₄-0.4 M NaCl at -325 mV. ($\times 150 \times 4/5$)

食したのちの顕微鏡写真である。粒内に割れが観察されるが、応力を負荷した場合にくらべ(Photo.2)その数は少なく割れも浅い。これは応力負荷が割れ伝播に寄与することを意味する。この場合の応力負荷が割れにどのように関与するかが応力腐食割れの研究において重要な因子である。本実験の範囲ではその情報をえる手がかりをえることができなかったが、導入欠陥は割れに関与する因子として重要であると考えられる。

IV. 結 言

応力緩和法により 18-8 鋼の応力腐食割れにおよぼす予ひずみの影響について検討した結果、次の結論を得た。

- (1) 応力値の減少は残留断面積の減少と対応し、この値は割れ感受性を表わすパラメーターとなりえる。
- (2) 予ひずみをあたえた 18-8 鋼の割れは 5 N H₂SO₄-

(0.2~0.8) M NaCl 溶液中で観察され、割れの観察される電位領域は Cl⁻ イオン濃度の増加とともに貴側に移行する。また、同一 Cl⁻ イオン濃度における割れ深さは貴側ほど深い。

(3) 割れは予ひずみをあたえた場合にのみ観察され溶体化処理材では観察されない。また予ひずみ量の増加とともに割れの数と表面の腐食溝は増加する。

(4) 予ひずみ過程で導入された欠陥は割れに大きな影響をおよぼすものと考えられる。

終りに本実験をおこなうにあたり多大のご教示をいただいた東北大学金属材料研究所、名誉教授、下平三郎先生、ならびに高野道典助教授、橋本功二助教授に心から感謝いたします。

文 献

- (1) S. J. Acello and N. D. Green : Corrosion, **18** (1962), 286.
- (2) J. D. Harston and J. C. Scully : Corrosion, **25** (1969), 493.
- (3) 浅輪光男 : 金属学会誌, **34** (1970), 871.
- (4) N. A. Nielsen : Corrosion, **27** (1971), 173.
- (5) 小倉伸一, 杉本克久, 沢田可信 : 防食技術, **21** (1972), 14.
- (6) 上出英彦, 菅原英夫 : 防食技術, (投稿中).
- (7) 木島 茂 : 防食技術, **17** (1968), 193.
- (8) E. L. Robinson : Trans. ASME, **61** (1939), 543.
- (9) 佐々木良一, 篠田哲守 : 材料, **13** (1964), 169.
- (10) 平 修二, 鈴木房幸 : 機械の研究, **14** (1962), 1140.
- (11) M. Takano and S. Shimodaira : Trans. JIM, **9** (1968), 294.
- (12) 西山善次, 清水謙一, 盛川士郎 : 金属学会誌, **27** (1963), 497.

PbO-B₂O₃ 2 元系, PbO-B₂O₃-Me₂O (Me=Li, Na, K) 3 元系融体の PbO の活量

水 渡 英 昭* 山 田 養 司** 大 谷 正 康*

Hideaki Suito, Youji Yamada and Masayasu Ohtani : Activities of Lead Oxide in the Melts PbO-B₂O₃ and PbO-B₂O₃-Me₂O (Me=Li, Na, K). Thermodynamic properties of the binary melt PbO-B₂O₃ and the ternary melts PbO-B₂O₃-Li₂O (Na₂O, K₂O) have been studied by measuring the emf of the following cell :

The activities of lead oxide have been calculated in the temperature range from 800 to 1000°C. The partial and integral molar properties of the system PbO-B₂O₃ have been calculated at 1000°C. The results obtained are compared with previous experimental data. It was found in the ternary melts PbO-B₂O₃-Li₂O (Na₂O, K₂O) that at constant boron trioxide mole fraction, alkali metal oxide raises the activity coefficient of lead oxide in the range of compositions investigated.

(Received March 5, 1976)

* 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, Sendai)