H₂SO₄-NaCl 溶液中での 18-8 鋼の応力腐食割れにおける 加工誘起マルテンサイトの役割*

上 出 英 彦** 菅 原 英 夫**

Hidehiko Kamide and Hideo Sugawara : Role of Strain Induced Martensite on Stress Corrosion Cracking of 18-8 Stainless Steel in H₂SO₄-NaCl Solution. Corrosion behavior of 18-8 stainless steel in H₂SO₄-NaCl solution was investigated in order to clarify the relation between martensites formed during deformation (strain induced martensites: ϵ and α') and stress corrosion cracking (S.C.C).

The α' -martensite, which is easily identified by microscopic observation, is formed by subzero-treatment. This martensite has the same crystal structure as that the crystal structure of martensite induced by deformation at room temperature. The subzero treatment at -196°C gave size to wide corrosion grooves on the specimen surface in the SCC and immersion tests in 5 N H₂SO₄-0.4 M NaCl solution at -325 mV. The morphology of the grooves was in good agreement with the pattern of martensites formed in austenitic matrix.

Transmission electron microscopic observation of thin-foil specimens revealed that corrosion grooves and microstriations were formed at α' and ϵ -martensite formed by the subzero-treatment, and that micropits and microstriations grew near the strain induced martensite. These phenomena became to appear more distinctly with increasing degree of prestraining and decreasing subzero-temperature.

The above results suggest that the martensites formed locally in the austenitic matrix during deformation at the temperature below the Md point are responsible for the initiation of micropits or microstriations and their propagation, resulting in S. C. C.

(Received December 20, 1976)

I. 結 言

18-8 鋼の H₂SO₄-NaCl 溶液中における応力腐食割れにおよぼす予ひずみ⁽¹⁾, 予ひずみ後の焼鈍温度および予ひずみ温度⁽²⁾の影響について検討した結果, この系の割れ挙動に加工誘起マルテンサイトの関与していることが予想される。

加工誘起マルテンサイトには ϵ および α' の両マルテンサイトが存在する。前報⁽²⁾で透過電子顕微鏡観察から予ひずみ材に板状組織が観察され, その制限視野の電子線回折および暗視野像からこの板状組織は ϵ -マルテンサイトと予想された。しかし同時に α' -マルテンサイトの回折斑点も認められ, 明視野像からは両者を区別することができなかった。

18-8 鋼はサブゼロ処理することにより, ϵ -マルテンサイトと同時に光学顕微鏡でも識別できる α' -マルテンサイトが形成される⁽³⁾⁽⁴⁾。サブゼロ処理により形成されるマルテンサイトは予ひずみ過程で導入されたマルテンサイトと同じ結晶構造を有するという共通点から, これらマルテンサイトの腐食挙動を調べることににより, 予ひずみ過程で導入された加工誘起マルテンサイトの腐食挙動を類推できるものと予想される。

本実験はサブゼロ処理および予ひずみをあたえることによって形成されたマルテンサイトの腐食挙動を走査型および透過電子顕微鏡により直接観察し, 応力腐食割れにおよぼすマルテンサイトの役割について検討をおこなった。

II. 実 験 方 法

供試材は市販の 18-8 鋼板 (厚さ 1 mm) である。その化学組成 (wt%) は 18.3% Cr, 9.0% Ni, 0.065% C, 0.06% Mo, 1.68% Mn, 0.9% Si, 0.025% P, 0.005% S および 0.06% Cu であり前報⁽¹⁾⁽²⁾の試料と同一組成である。試料は 1100°C × 1 hr 溶体化処理後, 炉冷, 空冷および水冷の各冷却速度で室温まで冷却した。その後, 各試料について 0°C, -76°C (ドライアイス + メチルアルコール), -133°C (液体窒素 + 石油エーテル) および -196°C (液体窒素) の各温度に 5 hr サブゼロ処理をおこなった。応力腐食割れ (S. C. C) 試験のための試料形状, 装置および実験手順はすべて前報⁽¹⁾と同様である。試験は各試料について [5 NH₂SO₄-0.4 M NaCl] × -325 mV の条件下において溶体化処理材 (空冷材) の 0.2% 耐力の 80% の応力を負荷して 20 hr の応力緩和試験をおこなった。試験後の試料は光学顕微鏡により割れの観察をおこなった。この場合, 粒界を明確にするため 10% 硝酸により定電位エッチングをおこなった。

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

* 1976 年 10 月金属学会仙台大会に発表

表面観察および薄膜観察用の試料は $50 \times 10 \times 1$ mm の形状を有する板材であり、上述の条件で溶体化処理およびサブゼロ処理をおこなった。薄膜の作製は $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 2 : 3$ の溶液中で約 0.13 mm まで電解研磨ののちジェット法⁽⁵⁾により行なった。この場合、用いた溶液組成はジェット研磨および仕上げ研磨とも $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{HClO}_4 = 10 : 1$ の溶液である。薄膜の腐食試験は自然浸漬下の場合にはシャーレーを用いた電位を印加する場合は薄膜を 18-8 ステンレス鋼製のピンセットで保持してビーカー中で行なった。薄膜の腐食試験はいずれの場合も応力を負荷することなく行なった。電位はポテンションスタットにより印加し、照合電極には飽和甘水電極を用いた。

III. 実験結果

1. S.C.C 試験

Photo.1 は炉冷、空冷および水冷材について電解研磨を行い、つづいて $-196^\circ\text{C} \times 5$ hr のサブゼロ処理を行なったのちの表面顕微鏡写真である。表面には α' -マルテンサイト (α' 相) の形成にともない生じたと思われる起伏⁽⁶⁾が観察される。この表面起伏の幅および方向は一様ではなく、その量は水冷材において著しく多いのに対し、炉冷材および空冷材の間に顕著な差は認められない。また 0°C 、 -76°C および -133°C のサブゼロ処理した試料表面において、これらの表面起伏は全く観察されない。

Photo.2 は炉冷、空冷および水冷材について $-196^\circ\text{C} \times$

5 hr のサブゼロ処理をおこない、つづいて $[\text{5 NH}_4\text{SO}_4 - 0.4 \text{ M NaCl}] \times -325 \text{ mV}$ の条件下で空冷試料の 0.2% 耐力の 80% の応力を負荷し、20 hr 応力緩和試験を行なったのちの顕微鏡写真である。割れのほかに幅の広い腐食の溝 (幅の点で腐食溝と呼ぶことにする) が観察される。この腐食溝は Photo.2(a) のようにある角度で屈曲していたり、底部が平端であり、Photo.2(b) のように底部が鋭角であり、あるいは Photo.2(c) の右側のように表面から割れが進行した途中から腐食溝の形態を示すのが特徴である。また腐食溝の数は水冷材で著しく多いのに対し、炉冷材と空冷材の間では顕著な差が認められない。この腐食溝の形態および室温までの冷却速度と数の関係は Photo.1 の表面起伏のそれと対応するように思われる。

Photo.3 は空冷材について -76°C および -133°C で 5 hr サブゼロ処理をおこない、つづいて Photo.2 と同じ条件で割れ試験を行なったのちの顕微鏡写真である。 -76°C および -133°C のいずれの場合も割れが観察され、割れは低温処理ほど多い傾向にある。しかし Photo.2 で観察されるような幅の広い腐食溝は全く観察されない。

Table 1 は応力緩和試験後の試料の顕微鏡観察により、割れの状態をサブゼロ温度と室温までの冷却速度についてまとめた結果である。割れは 0°C 処理材に観察されないのに対し、 -76°C 以下の処理材に観察される。割れの数は低温処理材ほど多い。また室温までの冷却速度によっても異なり、炉冷および空冷材に比べ水冷材の方が多くな

Photo.1 Surface morphologies of subzero-treated 18-8 stainless steel. Each specimens were (a) furnace cooled, (b) air cooled, and (c) water cooled from 1100°C to room temperature. ($\times 100 \times \frac{2}{3}$)

Photo.2 Stress corrosion morphologies of subzero-treated (-196°C) 18-8 stainless steel in $5 \text{ N H}_2\text{SO}_4 - 0.4 \text{ M NaCl}$ solution at -325 mV . Each specimens were (a) furnace cooled, (b) air cooled and, (c) water cooled from 1100°C to room temperature. ($\times 100 \times \frac{2}{3}$)

Photo.3 Stress corrosion morphologies of 18-8 stainless steel air cooled from 1100°C to room temperature and subzero-treated to (a) -76°C and (b) -133°C. 5 N H₂SO₄-0.4 M NaCl solution was used for stress corrosion cracking test at -325 mV. (×100)

Table 1 Stress corrosion cracking region for combination of different cooling procedures from 1100°C to room temperature and subzero-cooling temperature.

	0°C	-76°C	-133°C	-196°C
Furnace cooling	NC	Cn	Cn	Cn+Gw
Air cooling	NC	Cn	Cn	Cn+Gw
Water cooling	NC	Cn	Cn	Cn+Gw

NC : no crack

Cn : narrow crack

Gw : wide corrosion groove

る。S.C.C.の場合、割れの幅についての定義はない。-196°C処理材にのみ観察される腐食溝は深さの点でPhoto.3(b)の割れと同程度あるいは深いものも観察される。したがってこの腐食溝は深さの点で割れの条件を満足する。しかしここでは幅が広いという点で腐食溝と呼ぶことにした。この腐食溝は表面起伏(Photo.1)の形態、分布および形成温度と良く対応する。Photo.1の表面起伏は-196°Cという温度にサブゼロ処理することにより形成されたものであり、その幅は一樣ではない。Photo.1(b)の右側で観察されるようにあるいは後述するように透過電子顕

微鏡(TEM)観察から非常に幅の狭い α' 相も観察される。したがって腐食溝がオーステナイト(γ) $\rightarrow\alpha'$ 変態した部分の腐食によって形成されたと仮定し、一般に観察される割れの幅と同程度の幅を有する α' 相が形成され、さらに材料の表面から内部へ連続性を有すれば、この腐食溝は割れと呼べる性格を有するようになるはずである。

2. 表面観察

Photo.4は水冷材について-196°C処理後、電解研磨をおこないつづいて5 N H₂SO₄-0.4 M NaCl溶液中でPhoto.4(a)は-325 mVおよびPhoto.4(b)は-290 mVにおいて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った場合の表面の走査型電子顕微鏡写真である。-325 mVは予ひずみ材で割れの観察される電位であり、-290 mVは著しい全面腐食によって割れの観察されない電位⁽¹⁾⁽⁷⁾である。-325 mVの場合、腐食溝が観察され、Photo.1の表面起伏の様子とよく類似している。-290 mVの場合は全面腐食となり、腐食溝は観察されなかった。Photo.5は-325 mVの場合の拡大写真である。腐食溝の側壁および底部は比較的平滑な面を呈し、特に側壁と底部の境界部で腐食されやすいという挙動は観察されない。前述の仮説のように腐食溝が α' 相の溶解によって形成されるとすれば、Photo.5は α' 相の溶解が比較的一様に進行していることを示唆するものと考えられる。

Photo.4 Surface corrosion morphologies by scanning electron microscopy. 18-8 stainless steel, water cooled from 1100°C to room temperature and subzero-treated to -196°C, were immersed in 5 N H₂SO₄-0.4 M NaCl solution for 2 hr at (a) -325 mV and (b) -290 mV.

Photo.5 Enlarged view of specimen surface after corrosion test. Test condition is the same as in Photo.4.

3. 薄膜の腐食試験

マルテンサイトの腐食挙動を調べるために薄膜の腐食試験をおこなった。

(1) サブゼロ処理材の腐食試験

Photo.6(a)は水冷材を -133°C 、Photo.6(b)は -196°C にサブゼロ処理した試料の TEM 写真である。 -133°C の

Photo.6 Transmission electron micrographs of 18-8 stainless steel subzero-treated to (a) -133°C and (b) -196°C after water cooling from 1100°C to room temperature.

場合は写真左側の右上から左下に走る板状組織、および -196°C の場合は写真中央の板状組織の制限電子線回折から得た回折斑点をそれぞれ写真右上に示す。回折斑点から -133°C の場合は主として ϵ -マルテンサイト(ϵ 相)、および -196°C の場合は α' 相と考えられる。 -133°C の場合は板状組織のほかに積層欠陥、 -196°C の場合には α' 相のほかに ϵ 相を含む板状組織および積層欠陥が観察される。Photo.6(b)は前述の関係から幅の狭い α' 相の写真を用いたが、一般には次の Photo.8(a)の視野全域をおおう α' 相を容易に認めることができる。 -76°C の場合は TEM 観察実験内にこれら板状組織を認めることができなかった。Photo.3(a)は -76°C でも割れの数は非常に少なく、かつ浅いが割れることを示す。これまで割れの発生とマルテンサイト⁽²⁾の存在とは良い一致を見た。しかし TEM 観察から -76°C の場合にはこの関係が成立しない。福島ら⁽⁸⁾は -100°C に保持した 18-8 鋼の X 線回折から ϵ 相の存在を認めた。X 線回折による定性分析においては、ある程度の量の ϵ 相の存在が必要と考えられる。この点から -100°C よりもさらに高温側においても ϵ 相の存在する

Photo.7 Transmission electron micrographs of 18-8 stainless steel subzero-treated to -133°C and immersed in 5N H_2SO_4 -0.4M NaCl solution for 5 min at (a) E_{corr} and (b) -325 mV .

であろうことが期待できる。また S.C.C 試験の場合は -76°C 処理後、0.2% 耐力の 80% の応力負荷の状態で行なった。 -76°C 処理後の応力負荷による 18-8 鋼のマルテンサイト変態についてはいまだ不明である。マルテンサイトの存在と観察視野の確率を考え合せ、著者らは -76°C 処理後、応力負荷した 18-8 鋼においてもマルテンサイトが存在するのではないかという視点に立っている。

Photo.7 は水冷材について -133°C 処理した試料の薄膜を 5 N H_2SO_4 -0.4 M NaCl 溶液中で Photo.7(a) は自然浸漬下および Photo.7(b) は -325 mV で 5 min の腐食試験をおこなった場合の TEM 写真である。Photo.7(a) では左上から右下にはしる板状組織部に腐食の発生が観察されるのに対し、これと交差する板状組織部からは腐食の発生が認められない。アノード電位を印加した場合は自然浸漬の場合よりも板状組織部からの腐食発生が多く観察される。この結果からサブゼロ処理によって形成された ϵ 相を含む板状組織は母相の γ 相より腐食されやすいことがわかる。**Photo.8** は水冷材について -196°C 処理した試料の TEM 写真であり、Photo.8(a) は自然浸漬下および Photo.8(b) は -325 mV で 3 min 腐食した場合である。Photo.8

Photo.8 Transmission electron micrographs of 18-8 stainless steel subzero-treated to -196°C and immersed in 5 N H_2SO_4 -0.4 M NaCl solution for 3 min at (a) E_{corr} and (b) -325 mV .

(a) の左上から右下にはしる境界線を境に左側は γ 相であり、右側は α' 相である。 α' 相は一樣に腐食しているのが観察される。Photo.8(b) は写真中央の屈曲した α' 相において腐食の発生が観察される。電位を印加した場合は自然浸漬状態に比べ α' 相における腐食は大であり、特に α' 相が腐食によりなくなっている場合が多く観察される。 α' 相における腐食は ϵ 相を含む板状組織のそれに比べ比較的、短時間の腐食試験で腐食部の観察が可能である。しかし稠密六方構造を有する ϵ 相は原子層単位で構成されており、数 μ の幅を有する α' 相に対し腐食環境中における各相の露出の割合は異なる。両者の腐食のされやすさの程度を判断するにはさらに検討が必要と考えられる。Photo.8 から α' 相が母相である γ 相よりも腐食されやすいことが明らかにした。

(2) 予ひずみ材の腐食試験

Photo.9 は空冷材について室温、大気中で 27% の予ひずみをあたえた材料の薄膜試料を用い、割れの観察されない 5 N H_2SO_4 溶液中において、自然浸漬状態で 5 min の腐食試験を行なったものの TEM 写真である。板状組織すなわち加工誘起マルテンサイトの両端から直線的な腐食の発生が観察される。この溶液中におけるバルク材は全面腐食⁷⁾を示し、薄膜試料も全体的に全面腐食の挙動を示す。写真下部の溶解部は薄膜作製時のものではなく 5 N H_2SO_4 溶液中における腐食試験にともなうものであり、加工誘起マルテンサイトはこの溶液中においても腐食のごく初期において γ 相より腐食されやすいことがわかる。

Photo.10 は 27% 予ひずみ材の薄膜を自然浸漬下において 5 N H_2SO_4 -0.4 M NaCl 溶液中に 5 min 浸漬した場合の TEM 写真である。Photo.10(a) は写真上部の加工誘起マルテンサイトの両端からマイクロピットの発生また写真下部の加工誘起マルテンサイトの重なり合った部分から大

Photo.9 Transmission electron micrograph of 27% prestrained 18-8 stainless steel immersed in 5 N H_2SO_4 solution for 5 min.

Photo.10 Transmission electron micrographs of 27% prestrained 18-8 stainless steel immersed in 5 N $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-0.4 M NaCl}$ solution for 5 min.

きなピットの発生しているのが観察される。Photo.10(b)は写真中央の上下に走る加工誘起マルテンサイトと右上から左下に走る加工誘起マルテンサイトの交差部からマイクロピットの発生しているのが観察される。Photo.9およびPhoto.10から予ひずみ過程で導入された加工誘起マルテンサイトは、この溶液中において γ 相よりも腐食されやすいと結論される。

IV. 考 察

前報⁽²⁾で予ひずみ材に α' 相の存在することが電子線回折およびX線回折から確認できた。しかし加工誘起マルテンサイトの制限視野電子線回折、および暗視野から ϵ 相の存在することは明らかであるが、同時に α' 相の回折斑点も得られ、明視野像からはその形態および存在場所を明確にすることはできなかった。サブゼロ処理によって形成される α' 相は2枚の板状組織の間に形成される⁽³⁾ようであり、本実験においても板状組織と板状組織が交差して作り出す長方形の部分で α' 相の形成されるのが観察された。

予ひずみ材の加工誘起マルテンサイトから得られる α' 相の回折斑点は、制限視野内の板状組織近傍の γ 相に存在する α' 相から得られる場合も予想されるが、上述の観点から何枚かの ϵ 相が重なり合い、その間に α' 相が形成され、その回折により得られることも十分に考えられる。したがってPhoto.10の加工誘起マルテンサイトからの腐食発生は ϵ 相および α' 相のいずれによるものかあるいは両相によるものかを明確に区別することはできない。Guntner⁽⁹⁾は304Lステンレス鋼のひずみ量とマルテンサイト量の関係を磁気測定およびX線回折から決定し、 α' 相はひずみ量とともに増加するのに対し、 ϵ 相は10%前後のひずみ量までは増加するが、それ以後はひずみ量の増加とともに減少することを示した。前報⁽¹⁾で割れにおよぼす予ひずみの影響について検討した結果、予ひずみ量の増加とともに割れの数が増加した。またPhoto.8から α' 相は母相の γ 相よりも腐食されやすいことが明らかとなった。これらの観点から α' 相は割れに関与していることが推論される。しかし、 ϵ 単相と割れの関係についてはさらに検討が必要と考えられる。

前報⁽²⁾でS.C.Cにおよぼす予ひずみ後の焼鈍および予ひずみ温度の影響を検討した結果、加工誘起マルテンサイトの存在と割れの発生とは良い一致がみられた。本実験においてもサブゼロ処理によるマルテンサイトの存在と割れおよび腐食溝の発生とが対応した。また前報⁽²⁾で割れ観察面を $[5\text{ N H}_2\text{SO}_4\text{-0.4 M NaCl}] \times -325\text{ mV}$ の条件で腐食すると幅の狭い腐食溝が観察され、割れは腐食溝形成の原因となる材料内部の組織変化部に沿って伝播することが推論された。Photo.2およびPhoto.5の腐食溝はPhoto.8の結果から α' 相の腐食の進行によって形成されるものと考えられる。Photo.10から加工誘起マルテンサイトは腐食されやすいことが明らかとなり、なおいくつかの問題は残るが、上述の α' 相の腐食発生から腐食溝形成までの挙動が予ひずみ過程で導入された加工誘起マルテンサイトにおいても同じ挙動を示すものと考えれば、18-8鋼のこの系における応力腐食割れは加工誘起マルテンサイトを経路に伝播することが十分に考えられると結論される。

V. 結 言

18-8鋼に形成されたマルテンサイトの $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ 溶液中における腐食挙動を検討した結果、次の結論を得た。

(1) 割れは -76°C 、 -133°C および -196°C の温度にサブゼロ処理した材料に観察され、割れ数は低温処理材ほど多い。

(2) 幅の広い腐食溝は -196°C 処理材においてのみ観察され、応力無負荷の場合、その側壁および底部は平滑である。

(3) サブゼロ処理によって形成された板状組織(ϵ 相を

含むマルテンサイト)および α' -マルテンサイトはオーステナイト相よりも腐食されやすい。

(4) 予ひずみ過程で導入された加工誘起マルテンサイトはオーステナイト相よりも腐食されやすい。

(5) 18-8 鋼のこの系の応力腐食割れは加工誘起マルテンサイトを径路に伝播するものと考えられる。

文 献

(1) 上出英彦, 菅原英夫: 金属学会誌, **40**(1976), 946.

(2) 上出英彦, 菅原英夫: 金属学会誌, **40**(1976), 1243.

(3) 西山善次, 清水謙一, 盛川士郎: 金属学会誌, **27**(1963), 497.

(4) Pat.L.Mangonon, Jr.and G.Thomas: Met. Trans., **1**(1970), 1577.

(5) 竹山太郎: 固体物理, **2**(1967), 26.

(6) 西山善次: マルテンサイト変態, 基本編, 丸善, (1971), p.7, p.109.

(7) 上出英彦, 菅原英夫: 防食技術, **25**(1976), 89.

(8) 福島英二, 後藤 昭, 伏見光造: 金属学会誌, **36**(1972), 195.

(9) C.J.Guntner and R.P.Reed: Trans.ASM, **55**(1962), 399.