SUS 304 ステンレス鋼の塩化マグネシウム水溶液中 における応力腐食割れ*

小寺 沢 良 一** 志 茂 大 治 郎**

Stress Corrosion Cracking of a SUS 304 Stainless Steel in $MgCl_2$ Solution

by

Ryoichi KOTERAZAWA and Daijiro SHIMO

(Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka)

Stress corrosion cracking of a SUS 304 stainless steel in boiling $MgCl_2$ solution was studied fractographically with the aid of etch-pitting technique. An examination was also made on the applicability of linear fracture mechanics to SCC crack propagation. Fracture mode changed from transgranular to mixed intergranular-transgranular and again back to transgranular with an increase of stress intensity. The orientation of the transgranular fracture was predominantly $\{100\}$ in fracture surface and $\langle 110 \rangle$ in propagating direction in the low stress region and changed to $\{110\}$ surface and $\langle 110 \rangle$ direction in the high stress region. These fractures are likely to be caused by the complex effects of a number of mechanisms such as interaction of sessile dislocations or slip lines with chemical environment and decrease of surface energy in chemical environment. The linear fracture mechanics failed to valid in the high stress region where significant creep deformation was observed.

(Received May 24, 1978)

キー・ワード：応力腐食割れ，フラクトグラフィ，結晶方位，破壊力学，エッチピット法

1 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼の塩化物水溶液中における応力腐食割れ (SCC)^{*1}については多くの研究があり，その破面に関しても，流れ模様，fan-shaped pattern などとよばれる特徴的模様を有する粒内破面，あるいは粒表面に比較的特徴の少ない粒界破面が主要な様式であることが報告されているが^{1,2)}，その形成機構については不明の点が残されている。破壊力学的取扱いについても，応力拡大係数により結果が整理されているが，必ずしもその妥当性が十分に確認されたとはいえない。本実験では，SUS 304 ステンレス鋼の塩化マグネシウム沸騰水溶液中における SCC 試験を行い，破面の電子顕微鏡による観察および破面方位のエッチピット法による決定を中心として調査するとともに，破壊力学的検討をも加えた。

2 実 験 方 法

試験材料は市販の SUS 304 ステンレス鋼板材 (板厚 1.9 mm) でその化学成分および機械的性質を Table I および II に示す。環境は42%塩化マグネシウム沸騰水

溶液 (143℃) である。応力拡大係数の適用性を検討するため，Fig. 1 に示すような形状の異った2種の試験片 (中央切欠き CN および片側切欠き SEN) を用い，レバー式定荷重型試験機により引張荷重を負荷した。試験片表面は，表面におけるき裂の発生を防止するため，透明なシリコンゴムで被覆し，10倍の遊尺望遠顕微鏡によりき裂長さを測定した。

破面観察は走査電子顕微鏡 (日立-明石 MSM-2) および透過電子顕微鏡 (プラスチック・カーボンレプリカ法) により行い，破面の結晶方位をエッチピット法により決定した。エッチピット生成用の腐食液は Fe

Table I. Chemical composition of test materials.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.06	0.64	0.98	0.019	0.015	9.00	18.80

Table II. Mechanical properties of test materials.
(Commercial 1.9 mm sheet).

Tensile strength (kg/mm^2)	Yield strength (0.2% off-set) (kg/mm^2)	Elongation (%)
64	28	58

* 原稿受理 昭和53年5月24日

** 正 会 員 大阪大学基礎工学部 豊中市待兼山町

*1 以後 SCC と略称する。

Fig. 1. Test specimens. (dimensions in mm)

Cl_3 1 g : HCl 10 cc : H_2O 10 cc であり，腐食時間は約 1～2 秒である。

3 実験結果および検討

3・1 破面様相

Fig. 2 に低倍率破面写真の一例を示す。破面はき裂の進展による応力の増大に伴い，後述する塑性変形およびクリープ変形により，その紋りが増加している。き裂進展早期の低応力域では，拡大写真 Fig. 3 (a)に示すように全域粒内破壊であり，結晶粒程度の寸法のファセットからなるぜい性的な破面様相を呈している。高応力域では Fig. 3 (b)に示すように粒界・粒内混合破壊を生じている。図中，長い矢印は巨視的き裂，短

Fig. 2. Macroscopic appearance of SCC fracture.

Fig. 3. Microscopic appearance of SCC fracture.

い矢印は微視的き裂の進展方向を示す。粒界粒内混合領域での粒内き裂は短い矢印で示すように，巨視的き裂の進展方向に関係なく任意の方向に進展している。

一般に粒内破面のファセット上の模様は，Fig. 4 に示すように段状の流れ模様から構成されているが，その様相は同図(a)，(b)のような 2 種に分類される。Fig. 4 (a)は流れ模様が粒界の一点から末広がりになっている場合(扇状模様)，同図(b)は粒界の多くの点から平行あるいは合体しながら流れている場合(リバー状模様)である。通常はこれらの模様を構成する流れ模様の形状および高さが，周囲のき裂の進展状況あるいは粒の結晶方位などの条件によって変化し，さまざまな模様形成されている。

Fig. 5 は粒界破面率を測定した結果の一例である。横軸には dl/dt をとり， dl/dt による変化の様子を示している。左方(応力の小さい方)から，粒内破壊領域 1，粒界粒内混合領域 2，最終破断領域 3 に分類され，粒界粒内混合領域 2 はさらに，粒界破壊の増加する領域 2-1，一定の割合を示す領域 2-2，最終破断直前で減少する領域 2-3 に分類される。最終破断直前(領域 2-3)では，Fig. 6 に示したようなストライエーション状の模様および二次き裂も観察され，また，最終破断(領域 3)開始部にはストレッチゾーンが形成されていた。

3・2 き裂の断面形状

粒内き裂および粒界粒内混合き裂の試験片中央部における破面形状の一例を Fig. 7 に示す。粒内き裂の先端は Fig. 7 (a)に示すように鋭く，き裂のぜい性的な進展を示唆している。粒界粒内混合領域では，同図(b)に示すように，粒界き裂がまず生じ，粒内き裂(図中 T)はこれに伴って形成されている。このような粒界粒内混合領域での破面の立体観察およびき裂の断面形状の観察結果などから，考えられるき裂の進展状況

2 微視的き裂の進展方向は，粒内ファセットの扇状模様の広がる方向とした

Fig. 4. Two types of patterns on transgranular facets.

Fig. 7. Crack profiles.

Fig. 5. Fraction of intergranular and transgranular fracture.

を模式的に示すと Fig.8 のようである。き裂は、粒内き裂の発生を伴いながら、選択的に粒界を木の根状に進展し、残された部分が粒内破壊でつながって全体が破壊に至る。

3・3 き裂の結晶方位と破面の特徴

Fig. 6. Striated transgranular fracture immediately before final fracture.

SUS 304 ステンレス鋼の塩化マグネシウム水溶液中での SCC き裂の結晶方位については、これまでに³⁾⁴⁾ $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ 面あるいは無方位説などが報告^{1)-3) 2) 5)}

Fig. 8. Schematic representation of mixed intergranular and transgranular cracking in high stress region. (T indicates transgranular cracks, other cracks are intergranular)

Fig. 9. Crystallographic orientation of etch-pit.

されている。筆者らのエッチピット法による実験では $\{100\}$ および $\{110\}$ 面が観察された。

Fig. 9 に本実験のエッチピット形状と結晶方位の関係を示す。Fig. 10 はエッチピットの形成された破面を示したもので、エッチピットの形状および破面上のステップラインの方向からき裂の進展方向を推定すると、同図(9)の場合は $\{100\}$ 面 $\langle 110 \rangle$ 方向、(b)の場合は $\{110\}$ 面 $\langle 110 \rangle$ 方向である。これらのファセット面上の流れ模様を比較すると、 $\{110\}$ 破面上では、長く、直線的で、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿っているものが多いのに対して、 $\{100\}$ 面上では短く折れ曲っていて全体的に無方位的である。Fig. 11 は $\{100\}$ 面上の流れ模様の特徴が明らかに現れた例で、二つの $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って折れ曲がっている状況が明らかである。

Fig. 12 は $\{100\}$ および $\{110\}$ ファセットの破面率測定例を示したものである。低応力域では $\{100\}$ 破面が支配的で高応力域で $\{110\}$ 破面が増加している。大谷³⁾も高応力域で $\{110\}$ き裂の増加を観察している。

3・4 き裂進展機構の検討

SUS 304 ステンレス鋼の塩化マグネシウム水溶液

Fig. 11. Characteristic river-like marking on the $\{100\}$ fracture facets. (The arrows indicate $\langle 110 \rangle$ directions)

(a) $\{100\} - \langle 110 \rangle$ type

(b) $\{110\} - \langle 110 \rangle$ type

Fig. 10. Features on $\{100\}$ and $\{110\}$ fracture facets. (The arrows indicate $\langle 110 \rangle$ directions)

Fig. 12. Examples of fraction of {100} and {110} facets.

中でのき裂の進展機構について、ここでは主としてき裂の結晶学的様相および破面模様から二・三の検討を試みる。

本実験では観察された {100}-<110> 型および {110}-<110> 型き裂を模型的に表すと Fig. 13. のようである。図中の (001) 面および (110) 面上に示した細線は塑性変形の結果生ずることが考えられる不動転位を示す。{100}-<110> 型き裂の進展方向は、き裂先

Fig. 13. Crystallographic illustration of sessile dislocations in front of {100} and {110} cracks.

Fig. 14. Crack tip slip planes in two cases of {110} crack.

端の交互すべりが可能な方位であることが知られているが、不動転位線 の方向でもある (図右下)。一方 {110}-<110> 型き裂は、その進展方向によって Fig. 14に示すように二つの場合があり、(a)は不動転位線 の方向、(b)はき裂先端の交互すべりが容易な方向である。本実験の場合は {110}-<110> 型であり、不動転位線 の方向に進展している (Fig. 13 左下)。本実験の {100} 面き裂、{110} 面き裂いずれの場合も、前節で述べた破面上の流れ模様の状況は、Fig. 13 の不動転位の状況と酷似しており、不動転位線の活性化による電気化学的腐食がき裂進展に関係していることが考えられる。

一方、すべりと電気化学的腐食の相互作用についてはよく知られており、筆者らの実験においても、塑性変形が比較的大きいこと、および負荷応力が大きい場合には破面上にすべり線状の縞模様およびそれに沿った2次き裂が形成されていること (Fig. 6) を考えると、このような機構がき裂の進展に関係していることも考えられる。{100}-<110> 型き裂は、き裂先端の交互すべりが起る方位であることを考えると、この機構とも関連しているのかも知れない。また、粒内破面が全般にぜい性的様相を示していることから、き裂先端の表面エネルギーの低下もき裂進展に寄与していることが考えられる。

このように SUS 304 ステンレス鋼の塩化マグネシウム沸騰水溶液中での SCC き裂においては、単一の機構が支配するのではなく、不動転位と電気化学的腐食、き裂先端のすべりと電気化学的腐食、き裂先端の表面エネルギーの低下による機械的割れなどの複合作用によって破壊が進行するものと考えられる。

本実験で観察された種々の破面形態は、これらの機構それぞれが果す役割の力学的条件による変化に起因するものであろう。例えば、高応力域における {110}-<110> 型き裂の出現の原因として、{100}-<110> 型き裂においては、前述のようにき裂先端における交互すべりが容易になるため高応力により増加した不動転位がき裂先端に抜け出すが、{110}-<110> 型では交互すべりを生じ難いため不動転位が増加し、これと腐食の相互作用の果す役割の増大することが考えられる。

なお、粒界破壊については、これが高応力域で現れたこと、および粒界面上に若干のすべり線状模様がみられること (Fig. 3 (b)) から、塑性変形の増大に伴い粒界へ転位が集積し、粒界き裂を生成したことが考えられる。

このような諸因子の果す役割と力学的条件の関係については今後の詳細な検討が必要である。

3・5 き裂進展速度と応力拡大係数

き裂進展速度と応力拡大係数の関係を Fig. 15 に示

*3 計算は次式¹⁰⁾によった。

Fig. 15. dl/dt - K relation in SCC tests. (σ_n : notch root section stress)

す。中央切欠き (CN) 試験片の結果と片側切欠き (SEN) 試験片の結果は高応力域において著しく相違している。この相違の原因としては、下に述べるように試験温度 (143℃) において、かなりの塑性およびクリープ変形を生じ、小規模降伏の条件が満たされていないことが考えられる。また、高応力域において SEN 試験片は、変形の増大に伴って曲げによる偏心を生じ、 K 値に大きな誤差を生ずることも一つの原因であろう¹¹⁾。

低応力域では、CN 試験片と SEN 試験片のき裂進展速度- K 曲線の収束する傾向がみられる。なお、本実験では比較的薄い (厚さ 1.9 mm) 板材を使用しているため、平面ひずみ条件を満たしておらず、この点の検討が必要である。

図中の $T_r, P.$ は粒内破壊から粒界粒内混合破壊への遷移点を示す。き裂進展速度 2×10^{-2} mm/min 前後を境として遷移が起っている。

Fig. 16 は SCC 試験中に得られた変位の増分 $\Delta\delta_{sc}$ と、種々の切欠き深さの被覆された試験片に、荷重を比較的短時間負荷して得られた弾性および塑性変位の増分 $\Delta\delta_e$, $\Delta\delta_p$ を比較した例である。SCC 試験中の変位 $\Delta\delta_{sc}$ は弾塑性変位 $\Delta\delta_e + \Delta\delta_p$ よりかなり大きく、この差はクリープによる変位として理解される。また $\Delta\delta_p$ も $\Delta\delta_e$ より大きい。

このように SUS 304 ステンレス鋼の SCC き裂は高応力域ではかなり大きな塑性およびクリープ変形を

Fig. 16. Displacements in specimens in SCC and notched tensile tests.

生じるためこの点を考慮した破壊力学的検討が必要である。

4 結 論

SUS 304 ステンレス鋼の塩化マグネシウム沸騰水溶液 (143℃) 中における SCC 試験を行い、フラクトグラフィによるき裂進展機構の検討、およびき裂進展速度の応力拡大係数による整理を行った結果、以下の結論を得た。

(1) 低応力域では粒内破壊であるが、応力が増加すると粒界破壊が支配的となり、さらに応力が増すと再び粒内破壊が増加する。

(2) 粒内破壊においては、低応力域では $\{100\}$ 面 $\langle 110 \rangle$ 進展方向が支配的で、高応力域では $\{110\}$ 面 $\langle 110 \rangle$ 進展方向が増加する。

(3) き裂進展には、き裂先端における、塑性変形の結果生じた不動転位と腐食相互作用、すべりと腐食の相互作用、および表面エネルギーの低下が関係していることが考えられる。

(4) 高応力域での SCC き裂は、かなり大きな塑性およびクリープ変形を伴い、これを考慮した破壊力学的検討が必要である。

終りに、本研究を行うに際し、種々ご助言を賜った大阪大学工学部向井喜彦氏ならびにご討論を頂いた材料学会フラクトグラフィ部門委員会環境破壊小委員会の委員各位に謝意を表する。

(昭和52年5月27日 日本材料学会第1回フラクトグラフィシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) Harston, J. D., and J. C. Scully, Corrosion, **26**, 387 (1970).
- 2) 岡田秀弥, 細井祐三, 阿部征三郎, 山本州一, 金属学会

片側切欠き引張試験片 (SEN)

$$K = \sigma \sqrt{\pi a} \left[0.265(1-a/b)^4 + \frac{0.857 + 0.265 a/b}{(1-a/b)^{3/2}} \right]$$

中央切欠き引張試験片 (CN)

$$K = \sigma \sqrt{\pi a} \frac{1 - 0.5(a/b) + 0.326(a/b)^2}{\sqrt{1-a/b}}$$

- 誌, **37**, 197 (1973).
- 3) 大谷南海男, 伊庭暉邦, 金属学会誌, **33**, 781 (1969).
- 4) 渡辺正紀, 向井喜彦, 村田雅人, 辻井 元, 材料, **27**, 87 (1978).
- 5) 浜田幾久, 須崎一孝, フラクトグラフィ研究会資料, No. 19 (1974).
- 6) Cottrell, A. H., Phil. Mag., **143**, 645 (1952).
- 7) Pelloux, R. M. N., Trans. ASM, **62**, 281 (1969).
- 8) Robertson, W. D., and A. S. Tetelman, Strengthening Mechanisms in Solids, ASM p. 217 (1962).
- 9) Takano, M., Trans. JIM, **18**, 787 (1977).
- 10) Tada, H., P. Paris, and G. Irwin, The Stress Analysis of Cracks Handbook, Del Research Corporation, p. 2・2; p. 2・11 (1973).
- 11) 小寺沢良一, 森 時彦, 材料, **26**, 948 (1977).

書 評

“メカノケミストリー概論 (第2版)”

久保 輝 一 郎 (著)

(1978年11月, (株)東京化学同人発刊, A 5 判, 248頁, ¥2,400)

固体や液体が, 機械的エネルギーを加えられることによって物質の物理化学的性質や結晶構造, 化学構造に変化を生じる現象を取扱うのがメカノケミストリーといわれる分野である. 部分的にはかなり以前からいろいろの例が知られていたこの現象を整理して, 一つのまとめとして, 発行されたのが7年前に出版された本書の初版である. この後, 現在までこの分野で国内, 海外をあわせてかなり多くの研究の集積があった. もちろんメカノケミカル現象の基本的な考え方が変わったわけではなく, 研究手法も特に新規なものが開発されたわけでもないが, 多くの物質に対するメカノケミカルな研究例はかなり増加している. 本書はその後の新しい文献, データを追加して初版にかなり大幅な改訂が加えられたものである. まず初版176ページの内容が本書では236ページと大幅に増しているし, また, 単なる文献事例の追加だけでなく, 全体の構成にもかなり手が加えられ, 初版の12章が9章に整理されて, より読みやすくなっている. たとえば, 初版ではメカノケミストリーの最も基礎となる固体の特性について1章をとりながら僅か2ページの簡単な記述でその具体的内容は3, 4章にわけて記載されていたり, また固体の破壊に伴うエキソエレクトロン現象が破壊の章でなく固体の活性の章において述べてあるなど, 読みながら後もどりしたり先に飛ばしたりするような多少の混乱があった. しかし本書においてはこれらがすっきりと整理され, 基礎的な事項からスムーズに導入されている. 詳細は省略するが一応の目次内容を記しておく,

1. 緒 論
2. 固体の活性 (固体の構造欠陥, 格子不整, 表面エネルギーなど活性の因子について)
3. 固体の破壊と表面エネルギー (吸着, ぬれによる表面エネルギーの低下, Reh binder 効果など)
4. 粉砕で起こる物理的諸現象 (熱, せん断力, 圧力, 電荷, 摩擦ルミネセンスなど)
5. 破砕と粒子の構造変化 (単一破砕, 繰返し破砕, 粒子表面など)
6. 粉砕の仕事とメカノケミカル現象 (粉砕の基礎, 粒子の無定形化・凝集・再結晶, 内部エネルギー, 粒子径分布とメカノケミカル変化など)
7. 粉砕の方式・媒体とメカノケミカル効果 (ミルの種類と構造変化, 機材の影響, 活性媒体, 粉砕助剤など)
8. 摩砕と結晶構造の変化 (結晶転移, 結晶水の離脱, 構造変化など)
9. メカノケミカルに起こる諸現象の工学的応用 (メカノケミカルな化学反応の特質, 分解, 転移, 焼結, 表面反応・改質, 酸化, 還元, 溶解, 水和, 重合, 触媒など)

となっている.

この目次からわかるように, 初版では実験室的な摩砕による物性変化がほとんどであったものが, 本書では7章の粉砕方法によるメカノケミカル効果や9章の工学的応用のように, 実験室から踏み出して工業的な固体処理技術としてメカノケミストリーが発展してゆく方向がはっきりと示されていることは興味深い. また, 前半, とくに2章, 3章, 4章などは粉体を取扱う機械, 装置関係に携わる技術者にとって, とかく敬遠されがちな固体化学に対する入門書としても平易でわかりやすい内容であり, いわゆる“粉体魔もの説”のかかなりの部分がこのような材料物性と関係が深いことを理解するのに役立つと思う. その意味で, 粉体材料科学に関心のある方だけでなく, 粉体処理装置・機械を取扱う人達にも粉体材料物性に関する一つの入門書として目を通しておいだきたいと思う.

(京都大学化学研究所 荒 川 正 文)