オーステナイト系ステンレス鋼ならびにその溶接継手における応力腐食割れ伝播特性の破壊力学的評価に関する研究 (第6報)*

—溶接継手各部における応力腐食割れ伝播特性—

向井 喜彦** 村田 雅人**

An Application of Fracture Mechanics to Stress Corrosion Cracking in Austenitic Stainless Steels and their Welded Joints (Report 6)*

—Crack Propagation Feature of SCC in Welded Joints—

by Yoshihiko Mukai** and Masato Murata**

Crack propagation features of Stress Corrosion Cracking (SCC) in 42 % MgCl_2 solution (143°C) were investigated on welded joints of type 304 stainless steel. Sensitivity of SCC was highest in coarse-grained region of welded joint. This would be caused by the fact that slip occurred more easily and yield strength was lower in material with coarse grains. In sensitized region by weld thermal cycle, sensitivity for SCC was lower than that of base metal and their fracture surfaces were characterized by transgranular fracture in both of them. The lowest sensitivity was gained in weld metal. This would be caused by so called keying effect of δ phase on SCC, as the weld metal had duplex phases ($\delta + \gamma$).

1. 緒 言

前報¹⁾までにおいて, SUS 304 鋼の応力腐食割れ (SCC) 伝播の破壊力学的特性を明らかにした。しかしこれらは溶体化熱処理材に関するものであり, 金属組織が変化すれば, 当然その特性も変化することが予想される。とくに, 溶接継手部においては, 金属組織が著しく変化し, SCC 特性におよぼす影響も複雑である。

そこで, ここでは, 溶接継手各部の金属組織的变化の SCC 伝播特性におよぼす影響について, 破壊力学的に検討を行った。

2. 供試材料ならびに実験方法

供試材料としては前報¹⁾までに用いたのと同じ SUS 304 鋼を 1100°C で 1 時間保持後, 水冷の溶体化熱処理を施し使用した。また, 溶接継手各位置の SCC 特性を知るため, 上記の材料を Y 308ワイヤを用いて 1 層サブマージアーク溶接を行った。母材ならびに, 溶接金属の化学組成を Table 1 に示す。また, 溶接条件を Table 2

Table 1 Chemical compositions of materials used

Material	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Schaeffler diagram	
										Ni eq.	Cr eq.
Base metal	0.076	0.85	1.15	0.020	0.012	—	9.2	18.35	—	—	—
Weld metal	0.05	0.66	1.26	0.027	0.008	0.08	9.30	19.05	0.13	11.41	20.17

Table 2 Welding conditions

Current	650 A
Voltage	38 V
Welding speed	40 cm/min
Heat input	37 KJ/cm
Configuration of groove	Root gap = 2

に示す。ここで得られた溶接継手のマクロ写真を Fig. 1 に示す。写真に示すように, 本溶接条件によれば, 溶融線がほぼ平行と見せるビード形状が得られた。また, 柱状晶は溶融線に垂直に成長していた。

試験片は, 溶接板の余盛りを削除した後, 表面を切削

*原稿受付 昭和53年12月18日 (昭和53年度春季全国大会にて発表)

**正 員 大阪大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Osaka University

Fig. 1 Macro structure of Welded joint

Fig. 2 (a) Dimensions of test specimen
(b) Slit locations of welded joint

し第1報に示したのと同じの曲げ試験片 (CB 試験片) に加工して用いた。その試験片形状を Fig. 2 (a) に示す。試験は定荷重で片持ち梁形式により、試験片に一定の曲げモーメントを付加し、先端半径 0.05 mm のスリット先端部からき裂を発生伝播させた。また、き裂は

試験槽外部に設置した22倍の光学顕微鏡により直接その長さを読みとった。 K 値計算式²⁾は同図中に示す。試験環境としては、42%沸騰 $MgCl_2$ 水溶液 (143℃) を用いた。ここでは、溶接継手における溶接金属部、溶接熱影響部 (HAZ) 粗粒域、HAZ 鋭敏化域、母材の各位置のき裂伝播特性を見るため、Fig. 2 (b) に示すそれら相当位置にスリットを入れ、それぞれの SCC 伝播特性を検討した。各スリット先端位置のしゅう酸電解腐食 (JIS. G 0571-1970, 1A/cm². 1分) による金属組織写真を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 Micro structures at several slit tips

3. 実験結果ならびに考察

3.1 SUS 304 鋼の溶接継手各部の SCC 伝播特性

Fig. 4 に溶接継手各位置におけるき裂長さ a と時間 t の関係を示す。Fig. 5 は、Fig. 4 をき裂伝播速度 da/dt と K の関係になおしたものである。さて、SCC 伝播特性は、 $da/dt = C (K_{\text{eff}}^2 - K_{\text{ISCC}}^2)$ と定式化できることは第 2 報で述べた通りである。ここで、 $K_{\text{eff}} \gg K_{\text{ISCC}}$ の場合、 $da/dt \approx CK^2$ となり、 C は SCC 伝播感受性を表わす一義性のあるパラメータとなる。しかし、金属組織が変化した場合、必ずしも厳密な意味で $da/dt \propto K^2$ とはならないが、Fig. 5 からわかるように、ほぼそれに近いので、ここでは便宜的に K の 2 乗則が成立するものと近似して C に算定した。Fig. 6 に溶接継手各位置における C を示す。図からわかるように、溶接金属部では母材域に比べ著しく SCC 伝播感受性が低下している。これは、溶接金属部に析出した δ フェライトのいわゆる keying effect³⁾ によるものであろう。HAZ 粗粒域では、母材に比べき裂伝播速度が若干高くなり感受性が増加している。その金属組織は Fig. 3 に示すように、わずかに溝状組織が見られるがほとんどが段状組織を示

Fig. 4 Crack length vs. testing time at several locations of welded joints

Fig. 5 da/dt vs. K

Fig. 6 C value at several locations of welded joints

し、炭化物はほとんど出ていないと見なせるので、感受性が高くなるのは結晶粒度に依存した現象であると考えられる。HAZ 鋭敏化域では、金属組織は溝状組織を示し明らかに、炭化物の析出がうかがわれる。しかし、 C 値は母材のそれよりもわずかに低下し SCC 伝播感受性がわずかに低くなっている。

以上、溶接継手各部の SCC 伝播感受性の概略を述べたが、それらの特性については次にその詳細を述べる。

3.2 鋭敏化域におけるき裂伝播特性について

42% 沸騰 $MgCl_2$ 水溶液を使用した場合、HAZ 鋭敏化域での SCC 伝播感受性は母材のそれよりもわずかであるが低下した。そこで、さらに鋭敏化の程度を $600^\circ C$, 1,000 分保持と厳しくしたものの伝播特性を Fig. 7, Fig. 8 に示す。図に見られるように、鋭敏化処理材のほうが溶体化処理材に比べやはり SCC 伝播感受性は若干低い。そこで、これらの破壊形態を走査電顕により観察した。その代表的破面を Fig. 9 に示す。このように、母材、鋭敏化材ともに粒内割れを示し、差異は認められない。これは次のように考えられる。一般にオーステナイト系ステンレス鋼の SCC は不動態皮膜の連続的破壊による金属の溶解現象が主な機構であると考えられている³⁾。不動態皮膜の破壊は材料側から、力学因子、冶金因子が原因となる。42% $MgCl_2$ 水溶液において、鋭敏化しても粒界割れが生じにくいのは、炭化物の析出による粒界近傍の Cr 欠乏層領域の不動態皮膜が不安定ながらも保たれることが原因であろう。

すなわち、42% $MgCl_2$ 水溶液中において、鋭敏化処理材のほうが溶体化処理材に比べて SCC 伝播感受性が若干低いのは、破壊形態が粒内型破壊であることに加

Fig. 7 Crack length vs. testing time in both solution treated material and sensitized one.

Fig. 8 da/dt vs. K

Fig. 9 Appearances of fracture surfaces of solution treated material and sensitized one

え、炭化物析出、Cr 欠乏層の生成にともなう電気化学的变化、炭化物の粒界微細析出による微視的応力ひずみ分布の変化などが考えられる。これら諸因子の影響については今後さらに詳しい検討を行う予定である。

3.3 溶接熱影響部粗粒域を対象とした結晶粒度と SCC 伝播速度の関係について

前述のように、粗粒域における SCC 伝播速度の上昇は結晶粒度によるものと考えられる。Fig. 10 に溶体加熱処理条件を 1,200°C-5 hr, 1,200°C-1 hr, 1,100°C-1 hr, 1,000°C-1 hr と変化したときの a と t の関係を示す。Fig. 11 は Fig. 10 を da/dt と K の関係になおしたものである。このように、き裂伝播速度は、特に領域工において結晶粒が大きくなるほどわずかであるが上昇し、その感受性も Fig. 12 に示すように高くなる。従って、HAZ 粗粒域における SCC 伝播感受性の上昇は主に、結晶粒の粗大化に起因しているものと見なされる。以下、この原因について検討する。

Fig. 13 は、Friedel⁵⁾ が示した結晶粒内にできた転位の集積状態を示したものである。Eshelby ら⁵⁾ は、Frank-Read source (F.S) にせん断応力 τ が働く場合、F.S から粒界までの距離を L とすると集積転位数 n は $n = k\pi\tau L / \mu b$ で表わせるとした。ここで、 K は、らせん転位では 1、刃状転位では $(1-\nu)$ 、 b はバークス・ベクトル μ は剛性率である。 d を結晶粒の平均直径とすると $n = k\pi\tau d / 4\mu b$ となる。さて、Fig. 14 は無限遠に一樣応力 σ が働く場合において結晶粒内をき裂が進行するときの模式図⁶⁾である。このとき、き裂の開口により、き裂の先端部で転位が作られ結晶内部に広がる。 D において 2 重交差すべりと転位の増殖がおこると多数の転位が形成され、それらはき裂先端部にひきもどされ大き

Fig. 10 Crack length vs. testing time of several solution treated materials

Fig. 11 da/dt vs. K

Fig. 12 Effect of grain size on C value

な不均一ひずみが作り出される。さて、この2重交差すべり線は結晶粒界で粗止されそれによる back stress が生じ転位の増殖は停止する。き裂先端部における結晶粒が十分小さく、塑性により応力勾配が鈍化し、ほぼ均一な応力 τ が働くとして仮定すると Eshelby ら⁵⁾の説により n は L に比例することになる。現実には応力勾配があるので n と L は厳密には比例関係にならないであろうが、 n は L とともに増大するものと見なせる。 n が増大するときき裂先端部において、テラス、レッジ、キンクなど欠陥密度が増大し、不動態皮膜の不安定化ならびに化学反応性が促進され、き裂先端部の溶解速度も早くなるであろう。従って、結晶粒が大きくなるほど、き裂伝播速度は早くなると考えられる。また、き裂が粒界面を通過す

Fig. 13 Schematic view of piled-up dislocations to grain boundaries (Friedel)

Fig. 14 Schematic view of crack growth in crystal grain

Fig. 15 Schematic view of crack growth across grain boundary

る場合、粒界を隔てて結晶方位が回転する。著者らは SCC が結晶学的な破壊を示し、その破面は主に、{100}面で構成され、粒界を隔てて結晶方位が回転するにつれ、き裂面も回転することを明らかにした⁷⁾。Fig. 15 はき裂が結晶粒界と交叉する様相を構造的に示したものである。図に示すように、き裂が粒界と交差し新しい結晶

Fig. 16 Appearance of fracture surface of SCCo across grain boundary

粒中に進行するためには、その粒界面で新しいき裂の核が生成しなければならない。すなわち、粒界面においては、高い階段密度が生じる。このとき費やされるエネルギーは、弾性き裂の場合、 $4\gamma_s$ にも達する⁸⁾ことが報告されている。 $(\gamma_s$: 真表面エネルギー) その破面における様相を Fig. 16 に示す。このように、き裂が粒界面を通過する場合、高いエネルギーが必要であるので、その伝播速度も粒界で遅くなることが考えられる。結晶粒が小さいとき裂が通過する粒界数も多くなり、従って、き裂伝播速度が低下することも原因の1つに考えられる。

3.4 δ フェライト-オーステナイト2相共存下における SCC 伝播特性

Fig. 5 によれば、溶接金属部における SCC 伝播速度は母材あるいは熱影響部に比べ著しく遅い。これは、Fig. 6 によっても明らかである。さて、溶接金属部における SCC 伝播特性において、 da/dt は、厳密には K の2乗則が成立しないようである。これは、材料組織の固有寸法（この場合、結晶粒がよくそろった優先成長方位を有する柱状晶で結晶学的な異方性を強く有する⁹⁾、範囲がき裂によって生じる塑性域寸法と同程度もしくはそれ以上であり、材料の等質的条件がくずれたため力学的規則性が乱れたのが原因であろう。すなわち、このように組織の影響が顕著な場合、その特性を破壊力学的に整理することは困難となる。また、Fig. 5 によれば、溶接金属部における SCC 伝播速度は、母材あるいは、熱影響部に比べ著しく遅い。これは、溶接金属部に析出した δ フェライトの keying effect によるものであろうが、この点については、別報で詳細を報告した⁹⁾。

4. 結 言

溶接継手部の42% $MgCl_2$ 水溶液中 (143℃) における SCC 特性を検討した結果、次の結論を得た。

1) 溶接継手部における SCC 伝播感受性は、溶接熱影響部の粗粒域が最も高く、母材、鋭敏化域、溶接金属部の順に低くなる。

2) 鋭敏化域における SCC 伝播感受性は母材と同程度もしくはわずかに低い。その破壊形態は、ともに粒内割れであり、粒界割れは認められなかった。

3) 結晶粒が粗大化するにつれて SCC 伝播感受性が高くなるが、これは、結晶粒が大きいほど同一応力下でき裂先端部に集中する転位数が多くなり、化学反応性が上昇するのが主な原因である。

4) 溶接金属部で SCC 感受性が低下するのは δ フェライトの keying effect⁹⁾、特に陰極防食効果や δ フェライトの腐食性が重要であろうが、この点については今後更に検討を進める予定である。

終りに、本実験の遂行に協力いただいた当時、大阪大学4年、辻井 元君（現在、本田技研（株）に勤務）に感謝いたします。また、本実験の実施に当り、御援助いただいた（株）日立製作所、日立研究所ならびに、溶接板の作成に御協力いただいた日本化学機械製造（株）に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 例えば、向井、村田、オーステナイト系ステンレス鋼ならびにその溶接継手における応力腐食割れ伝播特性の破壊力学的評価に関する研究（第5報）、本誌投稿中
- 2) W.F. Brown, Jr., and J.E. Srawley, "Plane Strain Crack Toughness Testing of High Strength Metallic Materials", ASTM STP 410, (1967), 13
- 3) F.W. Flowers, F.M. Beck and M.G. Fontana; "Corrosion and Age Hardening Studies of Some Cast Stainless Alloys Containing Ferrite", Corrosion, Vol. 19 (1963), 186-198.
- 4) 例えば、岡田、細井、阿部、山本：走査電子顕微鏡によるオーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れ破面観察 日本金属学会誌, Vol. 37 (1973), 197-203.
- 5) 幸田著、金属物理学序論、標準金属工学講座、コロナ社 (1971)
- 6) A.H. Cottrell, Properties of Reactor Materials, Butterworth, London, (1962), p. 5
- 7) Y. MUKAI, M. WATANABE, M. MURATA, "Fractographic Observation of Stress Corrosion Cracking of AISI 304 Stainless Steel in Boiling 42 Percent Magnesium-Chloride Solution", ASTM STP 645, (1978), 164-175.
- 8) A.S. Tetelman and A.J. McEvily, Jr., Fracture of Structural Material, John Wiley and Sons (1970).
- 9) 向井、村田、SUS 304 鋼の溶接金属部における応力腐食割れ特性に関する研究（第1報）、溶接学会誌, 48-4 (1979), 242-248