高温高压純水における SUS 304 鋼の応力腐食割れ*

—溶体化処理温度および鋭敏化処理の影響—

圓城 敏男**, 黒田 敏雄**, 延 倫模***

Stress Corrosion Cracking of SUS 304 Stainless Steel in High Temperature Water*

—Effect of Solution Temperature and Sensitization Treatment—

by Toshio Enjo**, Toshio Kuroda** and Yun Mo Yeon***

Effects of solution temperature and sensitization time on the stress corrosion cracking (SCC) of type 304 stainless steel were studied in high temperature water at 562 K containing dissolved oxygen of 8 ppm, using the slow strain rate testing (SSRT) technique at the strain rate of $4.17 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

For the specimen solution-treated at 1373 K, the SCC drastically occurred by the sensitization treatment at 923 K for 7.2 ks, but the SCC hardly occurs even at 100 ks of sensitization time for the specimens solution-treated at 1473 K and 1573 K.

For the specimen solution-treated at 1373 K, the size of grain boundary carbides and the width of attacked grain boundaries after sensitization treatment of 7.2 ks, are larger than the size and width solution-treated at 1473 K and 1573 K according to transmission electron microscopy and Strauss test. The corrosion rates of grain boundary attack on Huey test increased with the holding time in solution treatment at 1373 K for both the solution-treated specimen and the sensitized specimen after solution-treated.

The results suggest that impurity elements segregate to the grain boundaries during solution treatment at 1373 K, and accelerate the precipitation of grain boundary carbides during sensitization.

The SCC occurs under the presence of both the Cr depleted zone by the sensitization and impurity elements at grain boundary.

Key Words: Intergranular corrosion, Intergranular stress corrosion cracking, Sensitization, Solution treatment temperature, Pitting potential

1. 緒 言

沸騰水型原子炉の配管に使用されている SUS 304 ステンレス鋼の溶接熱影響部に粒界応力腐食割れが生じ、問題となっている。この高温高压純水中の応力腐食割れは溶接熱影響による鋭敏化、残留応力および溶存酸素の三要因によるとされている¹⁾。

この中でも鋭敏化挙動は粒界腐食挙動と関連していることから、高温高压純水中の応力腐食割れは粒界腐食挙動と関連して議論されている²⁻⁴⁾。

最近では粒界腐食は鋭敏化による Cr 欠乏層のみでなく、不純物元素も重要な役割を演じていることが指摘されている。Briant⁵⁾ および Danyluk⁶⁾ は粒界腐食は鋭敏化処理による Cr 欠乏層と P および S の不純物の粒界偏析の相互作用によるものとしている。

Armijo⁷⁾ は 1373 K で溶体化処理した試料が最も粒界腐食が激しく、それより高い温度で溶体化処理した試料は粒界腐食が生じにくくなる事を明らかにし、これは不純物元素の粒界偏析挙動と関連すると指摘している。さらに Briant⁸⁾ は高張力鋼の場合、粒界破面上のオージェ電子分光分析により、1473 K 以上の高い溶体化温度では P および S の粒界偏析が少なくなっていることを明らかにしている。

このように溶体化処理温度によって不純物の粒界偏析挙動が影響され、それが粒界腐食特性にも影響すると考えられる。

既報⁹⁾ において SUS 304 鋼を 1373 K で溶体化処理した試料は 1573 K で溶体化処理した試料に比べて、923 K で 7.2 ks 鋭敏化処理した後の粒界炭化物 $M_{23}C_6$ の大きさは大きく、また粒界腐食および高温高压純水中の応力腐食割れが起こりやすいことを明らかにした。そしてこれは鋭敏化処理による Cr 欠乏層のみならず不純物の粒界偏析が重要な役割を演じていると考察した。

本研究はさらに粒界腐食試験およびアノード分極による孔食電位の測定により、溶体化処理温度およびその保持時間が不純物の粒界偏析および鋭敏化現象におよぼす影響について詳細に検討を行った。それらの結果より、高温高压純水中の応力腐食割れと粒界偏析および粒界腐食との関係を明確にすることを目的とした。

2. 実験方法

供試材料は、15 mm 厚の SUS 304 ステンレス鋼であり、その化学組成を Table 1 に示す。試験片は 1373 K、1473 K および 1573 K で 1.8 ks、溶体化処理後、水冷

Table 1 Chemical compositions of SUS 304 steel

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SUS 304	0.04	0.60	1.06	0.031	0.008	9.01	18.26

*原稿受付 昭和62年1月16日 昭和61年度春季全国大会で発表

**正 員 大阪大学 Member, Osaka University

***学 生 員 大阪大学 Student Member, Osaka University

した。それぞれの平均結晶粒径は $55\text{ }\mu\text{m}$ (ASTM No. 5), $115\text{ }\mu\text{m}$ (ASTM No. 3) および $220\text{ }\mu\text{m}$ (ASTM No. 1) であった。鋭敏化処理は 923 K で種々の時間保持することにより行なった。

応力腐食割れ試験には循環水系をもつ低歪速度型応力腐食割れ試験装置を用いた。循環系および試験片形状(丸棒 4 mm 径)は既報⁹⁾と同様である。応力腐食割れ試験に先立ち試験片の表面をエメリー紙1200番で研磨した。

応力腐食割れ試験はオートクレープ中で行った。圧力 8 MPa 、溶存酸素量 8 ppm の 562 K の高温純水中で、 $4.17 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$ の歪速度で引張試験を行なった。なお、溶存酸素量は試験中常に、酸素ガスおよび窒素ガスを溶液中に自動的に導入し一定に保っている。得られた破面を走査電子顕微鏡により詳細に観察した。

応力腐食割れの感受性は破断時のひずみおよび断面収縮率 (R.A.) で評価した。粒界炭化物の観察は実物薄膜による透過電子顕微鏡を用いて行なった。

材料の鋭敏化度は10%しゅう酸腐食試験 (ASTM A 262 A), Strauss 試験 (ASTM A 262 E), Huey 試験 (ASTM A 262 C) による粒界腐食試験, および孔食電位の測定によって評価した。孔食電位は Ar で脱気した 3.5% NaCl 水溶液中でポテンシオスタットを用いたアノード分極測定により求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 応力腐食割れにおよぼす溶体化処理温度および鋭敏化時間の影響

Fig. 1 は 1373 K , 1473 K および 1573 K で 1.8 ks 溶体化処理後, 923 K で種々の時間鋭敏化処理した試片の応力腐食割れ試験結果を示す。断面収縮率を見ると, 1373 K 溶体化処理材の場合, 3.6 ks の鋭敏化時間でわずかに低下し, そして 7.2 ks の鋭敏化時間で急激に低下し, 応力腐食割れが顕著に生じている。一方, 1473 K

Fig. 1 Effect of sensitization time on SCC susceptibility

および 1573 K で溶体化処理した場合, 7.2 ks 以上の鋭敏化時間でわずかに断面収縮率が低下する。この傾向は破断歪の結果も同様である。

さらに破面観察をした結果, Fig. 1(c) に示すように破面全体における応力腐食割れが生じた領域の比すなわち応力腐食割れ破面率を見ると, 1373 K 溶体化処理の場合は 7.2 ks の鋭敏化時間で急激に高くなり, その破面は粒界応力腐食割れが支配的であった。一方, 1473 K および 1573 K 溶体化処理の場合, SCC 破面率は最大 3%程度であり, その破面は粒内応力腐食割れが支配的であった。

このように同一の化学組成においても溶体化処理温度によって応力腐食割れ特性が異なることが判明した。

応力腐食割れの発生状況を検討するため, まず純水中での試料表面の腐食状況を観察した。

Fig. 2 は 1373 K および 1573 K で溶体化処理を行った後, 923 K で 72 ks 鋭敏化処理した試料を高温高圧純水中で 108 ks の時間, 無負荷浸漬試験した場合の表面状態を示す。

1373 K で溶体化した場合, 粒界の三重点で孔食が生じて, 粒界に沿って腐食が進展している。一方, 1573 K で溶体化した場合は孔食は丸くなっており, 詳細に検討したところ, 粒界, 粒内無秩序に生じていた。

このことから高温高圧純水中ではすべての粒界を均一に腐食する粒界腐食が SCC の発生に寄与するというよりも孔食が発生し, その成長挙動が影響することが判明した。そして孔食挙動は溶体化処理温度によって異なる。この孔食発生挙動が応力腐食割れにどのように影響するのかについて検討した。

Fig. 3 は 1373 K および 1573 K で溶体化処理後, 923 K で 72 ks 鋭敏化処理した試料の応力腐食割れ試験後

Fig. 2 Pits and intergranular corrosion as the samples sensitized at 923 K for 72 ks were immersed in high temperature water at 562 K for 108 ks
(a) Solutionized at 1373 K for 1.8 ks
(b) Solutionized at 1573 K for 1.8 ks

Fig. 3 Pits and intergranular cracks on side surfaces (a) and (b), and cross sectional area (c) and (d) after SSRT tests for the specimens sensitized at 923K for 72ks
(a) and (c): Solutionized at 1373K.
(b) and (d): Solutionized at 1573K.

Fig. 4 Effect of sensitization time on degree of sensitization by A-262A test

の破面近傍の表面および断面組織を示す。1373 K 溶体化処理の場合、Fig. 3(a) に示すようにき裂は孔食から成長しているようである。そして Fig. 3(c) に示すようにき裂は粒界に沿って試料内部に深く進展している。いっぽう 1573 K での溶体化処理材の場合、Fig. 3(b) に示すように孔食からのき裂成長はあまり生じていない。

Fig. 3(d) に示す断面組織を見ると、き裂は粒界で発生し、粒内に進展している。またき裂の長さは Fig. 3(c) に示した 1373 K 溶体化処理の場合にくらべて短い。この傾向は既報の結果⁹⁾ と同様の傾向であった。

3.2 粒界腐食および孔食電位におよぼす溶体化処理温度および鋭敏化時間の影響

前項において高温高圧純水中の応力腐食割れ挙動が鋭敏化時間だけでなく溶体化処理温度によって異なることを示した。この原因として既報⁹⁾ で示したように溶体化処理温度の相違がその後の鋭敏化挙動に影響すると考えられる。この点について検討した。

Fig. 4 は 1373 K および 1573 K で溶体化処理後、種々の時間鋭敏化処理した試料のしゅう酸腐食試験 (ASTM A 262 A) 結果を示す。縦軸は Solomon の方法^{10,11)}

Fig. 5 Effect of sensitization time on width of attacked grain boundaries by Strauss test

Fig. 6 Effect of sensitization time on pitting potential of anodic polarization

で求めた粒界腐食率を示している。この求め方は既報⁹⁾ と同様である。いずれの溶体化温度の場合も、粒界腐食率は鋭敏化時間の増加とともに増加している。しかし 1373 K で溶体化処理した試料は 1573 K で溶体化処理した試料にくらべて鋭敏化が促進される傾向である。この腐食試験法は主に粒界炭化物の析出状況と関連している¹⁾ ことから、1373 K での溶体化処理の場合のほうが、1573 K での溶体化処理の場合にくらべて粒界炭化物の析出が促進されると考えられる。

Fig. 5 は 1373 K および 1573 K で溶体化処理後、種々の時間鋭敏化処理した試料の Strauss 試験結果を示す。10 ks までは粒界腐食の幅は鋭敏化時間の増加とともに増加し、10 ks を越えるとはほぼ一定となる。7.2 ks 以上の鋭敏化時間では溶体化温度によって腐食幅が異なっている。溶体化温度が 1373 K のほうが 1573 K 溶体化材に比べて大きくなっている。この Strauss 試験法は主に Cr 欠乏層と関連している¹⁾ と考えられている。

1373 K 溶体化材と 1573 K 溶体化材とで粒界腐食幅が異なるのは Fig. 4 から Cr 炭化物の析出挙動と関連していると考えられる。

既報⁹⁾ において溶存酸素を含む高温純水中の孔食挙動はアルゴン脱気した 3.5% NaCl 水溶液中でのアノード分極による孔食挙動と現象的によく似ていることを示した。そこで孔食電位と溶体化温度および鋭敏化処理との関係を調べた。

Fig. 6 は 1373 K および 1573 K で溶体化処理後、

Fig. 7 Relation between width of attacked grain boundaries by Strauss test and reduction of area for SCC test in high temperature water

Fig. 8 Relation between pitting potential and reduction of area for SCC test in high temperature water

923 K で種々の時間鋭敏化処理した時の、3.5%NaCl 水溶液中での孔食電位の変化を示す。溶体化処理の状態においても 1373 K での溶体化材の孔食電位は 1573 K 溶体化材の場合に比べて低い。いずれの溶体化温度の場合も、孔食電位は鋭敏化時間の増加とともに低下している。しかし 360 ks までの鋭敏化時間においては 1373 K 溶体化材のほうが 1573 K 溶体化材に比べて孔食電位は常に低い傾向である。

なお、孔食の発生位置について検討するためアノード分極中、孔食電位を越えた時点で分極を中止し、試料表面を観察したが、既報⁹⁾と同様に孔食は 1373 K の溶体化材では粒界が主であったが、1573 K 溶体化材の場合は粒界、粒内いずれにも生じていた。

3.3 粒界腐食および孔食電位と応力腐食割れとの関係

粒界腐食試験と応力腐食割れとの関係について検討をすすめる。Fig. 7 は Strauss 試験による粒界腐食幅と応力腐食割れの断面収縮率との関係を示す。いずれの溶体化温度の場合も粒界腐食幅が $0.6 \mu\text{m}$ までは応力腐食割れはほとんど生じないが、それ以上の腐食幅になると急

Fig. 9 Effect of holding time at 1373K on corrosion rate by Huey test

激に生じる。

Fig. 8 は 3.5%NaCl 水溶液中での孔食電位と応力腐食割れの断面収縮率との関係を示す。孔食電位が $300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ から $200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ の範囲では SCC はほとんど生じていないが、 $160 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ 以下になると応力腐食割れは急激に生じている。このことから本実験範囲においては粒界腐食幅が $0.6 \mu\text{m}$ 以上および孔食電位が $160 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ 以下で SCC が生じることが判明した。溶体化温度が 1573 K の場合はいずれもそれらの値より起こりにくい側にある。

3.4 粒界腐食におよぼす二段溶体化処理の影響

3.2 項において 1373 K および 1573 K では鋭敏化挙動が異なっていることを示した。このことは既報⁹⁾において 1373 K での溶体化処理中に不純物の粒界偏析があることを予想した。そこで本項では 1373 K での溶体化処理中の不純物の偏析挙動およびそれが鋭敏化挙動におよぼす影響について検討した。

通常受入材は 1373 K で溶体化処理したものであり、すでに不純物の粒界偏析が生じていると推定される。そこでまず 1573 K で溶体化処理することにより不純物の偏析が少なくなると考え⁷⁾、その後 1373 K での溶体化処理により不純物が粒界に偏析すると仮定して、実験をすすめた。

溶体化材において不純物の粒界偏析は Strauss 試験では検出できないが、Huey 試験では検出されるという報告が多数ある^{5,6,12,13)}。そこで本研究においても Huey 試験により不純物の粒界偏析挙動を検討した。

Fig. 9 は 1573 K で 1.8 ks 溶体化後、さらに 1373 K で種々の時間溶体化処理を行った試料、およびさらに 923 K で 72 ks 鋭敏化処理した試料について Huey 試験を行った結果を示す。縦軸は腐食速度であり、横軸は 1573 K で溶体化後さらに 1373 K での溶体化保持した時間を示している。溶体化処理状態の試料の場合、1373 K での保持時間の増加とともに腐食速度は増加している。そしてその断面組織から粒界腐食であることを確認した。

このことは 1373 K での溶体化処理中に粒界への不純物の偏析が生じ、そしてその保持時間が長いほど不純物

Fig. 10 Micrographs of cross sectional area after Huey test of the specimens solutionized at 1573K for 1.8ks and solutionized at 1373K for 1.8ks (a) 7.2ks (b), 36ks (c) and 72ks (d), and then sensitized at 923K for 72ks

の粒界偏析量が多くなることを示している。この不純物については P, S, Si および N 等が報告されている^{12,14)}。本研究の場合、粒界へ偏析する不純物は既報⁹⁾のごとく主として P と考えられるが、このことについては別報にて報告する。

また鋭敏化処理を行った場合には腐食速度は約10倍高くなっており、この場合には Cr 欠乏領域と不純物の偏析の両者が腐食速度に関連していると考えられる。

Fig. 10 は Huey 試験後の断面組織を示したものである。1373 K での保持時間が増加するにつれて粒界腐食の深さは深くなっている。このことから 1373 K での溶体化時に偏析した不純物は鋭敏化処理において Cr 炭化物の析出を促進させると考えられる。さらに 1373 K での保持時間が増加するにつれて粒界腐食幅も大きくなっている。

Cr 濃度が12%以下の領域を腐食するといわれている Strauss 試験¹⁾による粒界腐食幅にくらべて、Huey 試験による粒界腐食幅はかなり広い。

Fig. 11 は 1573 K で 1.8 ks 溶体化後、さらに 1373 K で種々の時間溶体化処理を行い、923 K で 72 ks 鋭敏化処理した試料の透過電子顕微鏡組織を示す。1373 K で保持せず、1573 K で溶体化した場合(a)、粒界炭化物は小さいが、1373 K で 21.6 ks (b)、あるいは 72 ks (c) 保持することにより、粒界炭化物は粗大化している。このことから 1373 K での溶体処理中に不純物が粒界に偏析し、これが粒界炭化物の析出を促進すると考えられる。

なお、長時間の鋭敏化処理中においても不純物は粒界に偏析することも考えられる。つまり 1373 K での溶体化処理時に不純物がまず粒界に偏析し、続いて鋭敏化処

Fig. 11 Transmission electron micrographs as the specimens were solutionized at 1573K for 1.8ks, then held at 1373K for 0ks (a), 21.6ks (b) and 72ks (c), and then sensitized at 923K for 72ks

理時にさらに粒界に偏析すると考えられる。しかし Fig 1 の結果を見ると、1573 K で溶体化処理した場合、応力腐食割れが生じにくいのは鋭敏化処理中に偏析した不純物量だけでは炭化物の析出が促進されにくいとためと考えられる。

3.5 孔食電位および応力腐食割れにおよぼす二段溶体化処理の影響

Fig. 12 は 1573 K で 1.8 ks 溶体化処理後、さらに 1373 K で種々の時間溶体化処理を行った試料および、さらに 923 K で 72 ks 鋭敏化処理した試料の熱処理の相違による孔食電位の変化を示す。縦軸は孔食電位、横軸は 1573 K で溶体化後、1373 K での溶体化保持時間を示している。溶体化処理の状態の場合、孔食電位は 1373 K での保持時間の増加とともに低下している。この現象は前述の Fig. 9 の場合と対応している。したがって孔食電位は粒界における不純物の偏析を検出していると考えられる。

923 K で鋭敏化処理を行えば、孔食電位は溶体化状態にくらべてさらに低下している。そして 1373 K での保持時間の増加とともに孔食電位は低下するがその低下の割合は溶体化状態の場合にくらべて小さい。

このことは鋭敏化処理中に粒界に偏析した不純物が Cr 炭化物に含まれ¹⁴⁾ その周囲の Cr 欠乏層中の不純物の固溶量が少なくなったことを示唆しているものと考えられる。

Fig. 12 Effect of holding time at 1373K on pitting potential

このように孔食電位は Cr 欠乏層および不純物の粒界偏析の両者を検出しているものと考えられる。なお、孔食の発生を検討するためアノード分極中、孔食電位に達した時点で分極を中断し表面を観察した。その結果、孔食は主に粒界において発生しており、しかも 1373 K での保持時間が増加するにつれて、既報⁹⁾と同様孔食は粒界に沿って成長する傾向であった。

Fig. 8 の結果を見ると、160 mV_{SCB} 以下の孔食電位で応力腐食割れが生じる。したがって Fig. 12 において溶体化処理状態の試料の場合、1373 K での保持時間の増加によって不純物が偏析していき、それにつれて孔食電位は低下するが、1373 K で 72 ks と長時間保持しても SCC が生じる臨界値 160 mV_{SCB} よりもはるかに高い孔食電位のため応力腐食割れが生じないと考えられる。

また 1573 K でのみ溶体化した試料の場合、鋭敏化材は溶体化材に比べて 120 mV_{SCB} 孔食電位が低下している。つまり、鋭敏化処理により孔食電位は急激に低下する。この傾向は Fig. 9 の Huey 試験結果と対応している。

しかしこの電位は Fig. 8 に示す応力腐食割れが生じる 160 mV_{SCB} よりも高くなっている。したがって、鋭敏化処理だけでは応力腐食割れは生じないことになる。

1373 K での保持時間が長くなると、不純物の偏析による孔食電位の低下が寄与して、その結果孔食電位は 160 mV_{SCB} 以下となって応力腐食割れが起こると考えられる。それは Fig. 12 の結果から 1373 K での保持時間が 20 ks 以上で起こると予測される。このことを確かめるため、応力腐食割れ試験を行った。

Fig. 13 は 1573 K で 1.8 ks 溶体化後、さらに 1373 K で種々の時間溶体化処理を行った試料および、さらに 923 K で 72 ks 鋭敏化処理した試料の応力腐食割れ試験結果を示す。縦軸は断面収縮率および破断ひずみであり、横軸は 1573 K で溶体化後の 1373 K での溶体化保持時間を示している。断面収縮率は 1373 K での保持時間が 20 ks 以上になると低下し、応力腐食割れが生じていることを示している。この結果は Fig. 8 の結果とよく対応している。

つまり不純物の偏析は 1373 K 溶体化時に生じている

Fig. 13 Effect of holding time at 1373K on SCC susceptibility in high temperature water

がこの偏析量だけではとうてい SCC は生じない。また 1373 K での保持時間が 20 ks 以上になった場合の不純物の粒界偏析量がなければ鋭敏化処理だけでは応力腐食割れが生じない。

このように、不純物の粒界偏析は粒界における Cr-C 平衡に影響し、Cr 炭化物の析出の Kinetics に影響することが明確となった。

ただ Fig. 1 において 1373 K 溶体化材を 923 K で 7.2 ks 鋭敏化処理すると、急激に応力腐食割れが生じること、および Fig. 13 において 1373 K での保持時間が 20 ks を越えると、応力腐食割れが生じる。これは不純物の粒界偏析が主に粒界 Cr 炭化物の析出を促進、P の場合では (MP)₂₃C₆¹⁴⁾ 等となり Cr 欠乏層を生じさせ、これが応力腐食割れが起こる主原因となるが、不純物すべてが Cr 炭化物中に入り、Cr 欠乏層中に全く無くなるのではなく、粒界に存在している不純物自身も応力腐食割れに影響すると考えられる。

4. 結 言

本研究は SUS 304 鋼溶接熱影響部の高温高圧純水中の応力腐食割れにおよぼす溶体化処理温度の影響について検討した。

粒界腐食試験およびアノード分極による孔食電位の測定により、溶体化処理温度およびその保持時間が不純物の粒界偏析および鋭敏化現象におよぼす影響について検討を行い、そしてそれらと、 $4.16 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の低歪速度引張り試験法 (SSRT) による高温高圧純水中の応力腐食割れとの関係を調べたものである。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 1373 K で溶体化処理した試料は 923 K の鋭敏化時間が 7.2 ks を越えると、急激に応力腐食割れが生じるのに対して、1473 K および 1573 K で溶体化処理した試料は 923 K で 360 ks の時間鋭敏化処理しても応力腐食割れは起こりにくい。

(2) 923 K での鋭敏化時間が同一の場合、1373 K 溶体化処理材のしゅう酸腐食試験による粒界腐食率は 1573 K 溶体化処理材にくらべて大きい。また 1373 K 溶体化処理材の Strauss 試験による粒界腐食幅も 1573

K 溶体化処理材にくらべて同一鋭敏化時間において大きい。3.5%NaCl 水溶液でのアノード分極測定による孔食電位は鋭敏化処理により低下するが、1373 K 溶体化処理材のほうが 1573 K 溶体化処理材にくらべて常に低い値である。したがって溶体化処理温度が鋭敏化現象に影響する。

(3) 1573 K で 1.8 ks 溶体化後、さらに 1373 K で種々の時間溶体化処理を行う、二段溶体化処理試料の場合 1373 K での保持時間の増加とともに Huey 試験による腐食率が増大し、1373 K での溶体化処理中不純物の粒界偏析が生じていることを示唆している。

(4) 1573 K で 1.8 ks 溶体化後、さらに 1373 K で種々の時間溶体化処理を行った試料を 923 K で 72 ks 鋭敏化処理した場合、1373 K での保持時間の増加とともに粒界炭化物の大きさは増加する。つまり結論(3)で推定した不純物の粒界偏析は炭化物の析出を促進すると考えられる。

(5) 鋭敏化処理による 3.5%NaCl 水溶液での孔食電位の低下傾向は Huey 試験による腐食速度の増加傾向と対応した。孔食電位が 160 mV_{SCB} 以下においては応力腐食割れが生じるが、この孔食電位になるには溶体化処理だけでは不十分であり、また鋭敏化処理のみでも不十分である。応力腐食割れが生じるには結論(3)で推定した不純物の粒界偏析と鋭敏化現象の両者が必要である。

参 考 文 献

- 1) 小若：金属の腐食損傷と防食技術，アグネ，(1983)
- 2) 向井，村田，玉置，風岡：高温水中における SUS 304 鋭敏化鋼の SCC 感受性とそれにおよぼす溶接再現実サイクルの影響，溶接学会誌，3-2，(1985)，422
- 3) 向井，村田：高温水中における SUS 304 鋼の応力腐食割れに関する基礎的検討，材料，34-381，(1985)，697
- 4) H. D. Solomon, M. J. Povich and T. M. Devine: Slow Strain-rate Testing in High Temperature Water: ASTM STP 665, (1979), 132
- 5) C. L. Briant: The Effects of Sulfur and Phosphorus on the Intergranular Corrosion of 304 Stainless Steel, Corrosion, 36-9, (1980), 497
- 6) S. Danyluk, J. H. Hong and I. Wolke: Grain Boundary Corrosion of Sulfur and Phosphorus Doped and Sensitized AISI 304 Stainless Steel, Corrosion, 40-11, (1984), 598
- 7) J. S. Armijo: Impurity Adsorption and Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel in Boiling HNO₃-K₂Cr₂O₇ Solution, Corrosion Science, 7, (1967), 143
- 8) C. L. Briant and S. K. Banerji: Tempered Martensite Embrittlement in Phosphorus Doped Steels, Met. Trans. 10 A, (1979), 1729
- 9) 圓城，黒田，延：高温高压純水における SUS 304 鋼の応力腐食割れ—溶存酸素量およびひずみ速度の影響—，溶接学会論文集，4-1，(1986)，109
- 10) H. D. Solomon: Influence of Composition on Continuous Cooling Sensitization of Type 304 Stainless Steel, Corrosion, 40-2, (1984), 51
- 11) H. D. Solomon: Transgranular, Granulated, and Intergranular Stress Corrosion Cracking in AISI 304 SS, Corrosion, 40-9, (1984), 493
- 12) A. Joshi and D. F. Stein: Chemistry of Grain Boundaries and Its Relation to Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel, Corrosion, 28, (1972), 321
- 13) J. S. Armijo: Impurity Adsorption and Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel in Boiling HNO₃-K₂Cr₂O₇ Solution, Corrosion Science, 7, (1967), 143
- 14) B. R. Banerjee, E. J. Dulis and J. J. Hauser: Role of Phosphorus in M₂₃C₆ Precipitation in an Austenitic Stainless Steel, Trans. ASM, 61, (1968), 103

モリブデンの電子ビーム溶接継手の延性を改善するための最適炭素量*

平岡、裕**，入江 宏定***，岡田 雅年****

Optimum Carbon Content to Improve the Ductility of Electron-Beam-Welded Joints of Molybdenum*

by Yutaka Hiraoka**, Hirosada Irie*** and Masatoshi Okada****

The effects of carbon on the strength and ductility of the electron-beam-welded joints of powder-metallurgy molybdenum were investigated systematically. Carbon addition of 0.0015 to 0.0093 wt.% was performed by a series of pre- or postweld carburizing. The materials were electron-beam-welded by a melt-run technique. Tensile tests were performed at temperatures -100 to 20°C with a strain rate of 1.2×10^{-3} s⁻¹. The fracture surfaces were observed by a scanning electron microscopy. The fracture mode, crack generation and propagation characteristics and distribution of precipitates were examined.

At relatively low temperatures, the optimum carbon content to improve the ductility was 0.0015 to

*原稿受付 昭和62年2月25日 昭和60年5月電子ビーム溶接研究委員会で発表

**正 員 金属材料技術研究所筑波支所 Member, Nat. Res. Inst. Metals, Tsukuba Labs.

***正 員 金属材料技術研究所 Member, Nat. Res. Inst. Metals

****非 会員 金属材料技術研究所筑波支所 Nat. Res. Inst. Metals, Tsukuba Labs.