オーステナイトステンレス鋼の応力腐食について

多賀谷正義*・今川博之*・石原大八**

The Stress-Corrosion of Austenitic Stainless Steels

Masayoshi TAGAYA*, Hiroshi IMAGAWA* and Daihachi ISHIHARA**

We investigated the influence of cold drawing, heat treatment, presence of oxidizing agents and cathodic protection on the susceptibility to stress corrosion of austenitic stainless steel wires. As the corrosive solution, boiling 42% MgCl_2 solution (154°C) was used in this test. The specimens were stressed in tension and measured the time to fracture. The results are as follows:

- 1) Influence of cold drawing; When 70% of the 0.2% proof stress are applied, the life to failure of stainless steel wires (0.5 mm) decreases with the increase in degree of cold working up to 20% reduction, then increases with the increase in degree of cold working up to 40% or 95% reduction.
- 2) Effect of heat treatment; The specimens cooled rapidly after heating at 900°C in cracked NH_3 gas atmosphere or 1000°C in air, were relatively immune from susceptibility to stress corrosion, but the specimens cooled rapidly after heating at 1150°C in cracked NH_3 atmosphere, became remarkably susceptible to stress corrosion. The times to fracture by stress corrosion of specimens annealed for one hour at 380°C after cold drawing were shorter than those of "as-cold drawn" specimens. The cold drawn specimens annealed at 650°C for 1.5 hours showed chromium carbide precipitation, but these specimens showed an improvement in stress corrosion resistance because of the stress relief by those heat treatment.
- 3) Effect of oxidizing agent; When a small quantity of KNO_3 as oxidizing agent was added to the corrosive solution, the fracture of these wires by stress corrosion did not occur.
- 4) Effect of cathodic protection; The cathodically protected specimens did not fail for 24 hours in the corrosive solution, when the current density exceeded $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. The unprotected specimens failed within one hour.

1. 緒 論

最近化学工業のいちじるしい発展に伴いステンレス鋼の需要も急激に増加し、とくにオーステナイト系のステンレス鋼は他のフェライトやマルテンサイト系のものと比較して耐食性がすぐれているために現在広く化学機械に使用されている。ところがこのオーステナイト系のステンレス鋼は、今までの経験によると応力腐食割れ発生による破壊を招いており、とくにいちじるしいのは塩素イオンの存在すると思われる環境で使用される場合で、中には数カ月と言う短期間で破壊を起した例も Copson と Cheng¹⁾ により報告されている。その他応力腐食を起した環境には硫酸溶液、石油、海水、ミカン水、水道水、塩化カルシウム溶液、沸騰水、などがあげられている²⁾。かかる応力腐食の原因は Dix の電気化学説、

Evans の保護皮膜破壊説、Weber のヒズミ析出説や Keating の機械的破壊説など³⁾ あっていずれも否定できない特長や類似点を有して、いまなお原因追求のため多くの研究が行なわれている。

一方応力腐食割れを防止するための完全な対策はいまだ見出されていないが、熱処理や腐食抑制剤の添加、陰極防食法が考えられている。中でも陰極防食法は有望のように思われる。普通オーステナイトステンレス鋼は冷間加工あるいは溶接したのちに焼ナマシ、オーステナイトを安定化して使用するが、この焼ナマシ作業は高温で行なわれるためにいろいろと困難が生ずる。パイプや線材などの工業的焼ナマシ法は高温の不活性ガス雰囲気中で連続的に材料を通過させて短時間で行なわれる。そこで著者らは冷間引抜した 0.5 mmφ のステンレス鋼線をいろいろな温度で短時間焼ナマシし、42% MgCl_2 沸

* 大阪大学工学部（大阪市都島区東野田）

Osaka Univ. Faculty of Eng.

** 日本精線株式会社（大阪市北区梅田）

Nippon Stainless Steel Wire MFG. Co., Ltd.

たのち沸点を 154°C に調節し、ただちに装置中に流しこみ液の沸騰を見て応力を付加し、同時に時間を記録する。装置は予熱してあるのでこの間約 5 min 以内である。MgCl₂・6H₂O を溶解するとき急熱すると加水分解を起して HCl を生成する場合があります液は黄色みを帯びる。この場合前述のように 1~2 hr 沸騰させると退色透明になる。この黄色みを帯びた液を使用すると破断までの時間を短縮する傾向があり、この点注意を要する。

試片は長さ 60 cm に切り上下は各々チャックではさみ、液面の空気ならびに振動などによる局部侵食を避けるために試片は液面下 1.5 cm までガラス管で覆い、その先端 1 mmφ の穴から N₂ ガスを毎分 20 泡放出させて保護した。したがって試片が直接溶液に接する部分は下端の固体状 MgCl₂ まで約 10 cm である。実験試片の表面はアンモニアガス中で熱処理したため光沢に富み、スケールは無いので軽くペーパーで研磨し、エーテルで脱脂後使用した。表面を研磨すると応力腐食を受け難くなるという報告もあるが⁶⁾、これは付加応力が小さい場合で、本実験のように 0.2% Proof Stress の約 70% 以上の応力を付加した場合は、ほとんど影響は見られなかった。

4. 実験結果と考察

4-1 各種材料の比較

第 1 表に示した 5 種の試料について付加応力 20 kg/mm² のもとで 42% MgCl₂ 沸騰溶液中での応力腐食感受性を比較して示したのが第 3 表である。

炭素量が比較的高く Ni 量の少ない SUS 7 (304) が一番応力腐食を起しやすく、Mo 入りの SUS 16 (316 L) は低炭素、高 Ni にもかかわらずむしろ低炭素の SUS 8 (304 L) より劣っている。中でもとくにいちじるしいのは SUS 5 (301): 17 Cr-7 Ni の α+γ 型のものは他のものに比べて良い耐応力腐食性を示した。

4-2 冷間加工の影響

試料は第 2 表に示した同一組成の材料において、各々加工度の異なる直径 0.5 mm の線を使用した。一定付加応力 25 kg/mm² を使用した。

第 2 図 加工度と応力腐食の関係

第 3 図 加工度と応力腐食の関係

第 3 表 各種材料の応力腐食感受性

規 格 J I S	破断までの時間 (min)	平 均
SUS 8	93 81 78 89 85	85
SUS 7	25 23 20 23 19	22
SUS 16	50 58 40 65 52	50
SUS 15	65 70 45 60 72	62
SUS 5	147 97 120	121

付加応力 20 kg/mm²

mm² を与えた場合の破断までの時間と加工度の関係を第 2 図に、また各試料の 0.2% Proof Stress を測定しその 70% の応力を与えた場合の結果を第 3 図に示す。

一定付加応力の場合には加工度の増加とともに応力腐食寿命も延びている。これは単純引張り応力を付加する方式を採用したことと、加工度の増加とともに引張り強サが増加するため、割レが進行して破断を導くには、引張り強サの大きい材料ほど割レも多く進行せねばならないからそれだけ破断までの時間も長くなる。そこで降伏点以下で各試料とも等しい変形量を生じる荷重の下で比較した結果が上述の第 3 図で、加工度 20% 付近に最も侵されやすい現象がある。これは冷間引抜した場合のステンレス鋼線の表面部と、内部に存在する方向の異なる残留応力に起因するためで、中間の加工度のときがこの残留応力が一番大きく、たとえば黄銅の場合を例にとると⁷⁾、20% 付近で長さ方向の残留応力が大きく、60% 以上になるとほとんど消失している。この残留応力は線の表面では引張り応力であるため、これと外部引張り付加応力との相互作用によって、最も応力腐食を起しやすくなったと考える。試片が細いため残留応力の測定はできなかった。一方顕微鏡観察によると、加工度 20% までは結晶粒の原形を一部変形しながらも残しているが、加工度 40% 以上になると結晶粒は中心部もすべて引抜方向に伸ばされている。

4-3 熱処理の影響

試料は第 2 表の SUS 7 (303) と第 1 表の SUS 5 (301) を使用し、第 4 表に示す種々の熱処理を行なって各種付加応力を与えた場合の破断までの時間を測定した。この表を参考に、a) 焼ナマシ温度の影響、b) 650°C 炭化物析出の影響、c) 低温焼ナマシ効果について述べる。

a) 1150°C から急冷したものは、付加応力 20 kg/mm² の下で 1 hr 内外で破断するのに対して、1000°C から空气中徐冷または水冷および 900°C から NH₃ ガス中急冷したものは同じ付加応力 20 kg/mm² の下で 10 hr 以上も耐え、付加応力を 33 kg/mm²

写真1 SUS 7 の顕微鏡組織
(濃塩酸エッチ)

←破断寸前

写真2 1150°C 焼ナマシ後 650°C で 1.5 hr 加熱した SUS 7 の応力腐食割レ, 10% シュウ酸で電解エッチ ×150 (×1/2)

に増加してもなお 4 hr 近く耐え, 1150°C の熱処理の場合と比較にならない耐応力腐食性を示した。したがって 1150°C 以上の焼ナマシは好ましくないと言える。この原因追求のため, まず試片の顕微鏡組織を観察した。900°C で短時間焼ナマシした試料の組織は非常に細かい結晶粒からなって完全に再結晶を起している。1000°C に 5 min 保持し水冷した試料と 1150°C 短時間焼ナマシした試料はいずれも再結晶を完了し 1150°C 焼ナマシの場合がいくぶん結晶粒が成長しているだけであまりいちじるしい差は無い。したがって次の実験を行なった。

の実験を行なった。

Fe-Cr-Ni の状態図⁸⁾からもわかるように, 1150°C では $\alpha + \gamma$ の領域に入るから, この場合も当然 α が出現していると考えられる。これを確認するため磁気測定を試みた。それにはケン引法で化学天びンを改良, さらにレンズで拡大して磁化の強さ, すなわち α の相対量を比較したところ, 900°C 熱処理の場合を 1 とすれば 1150°C の場合 1.3 となり, 1150°C の方が α の量が多いことがわかった。この比は SUS 5, SUS 7, いずれの試料も大体等しい値を示した。以上のような α の出現により Cr 濃度に差を生じ, 局部電池を構成して応力腐食を助長すると考える。その他の原因として, 一部焼入レによる熱応力も考えられる。

b) 冷間加工後 650°C で 1.5 hr 加熱すると, むしろ寿命はかなり伸び, 炭化物析出による悪影響よりも焼ナマ

第 4 表 熱 処 理 の 影 響

No	規 格		熱 処 理	付加応力 kg/mm ²	0.2% Proof	破 断 ま で の 時 間			
	J I S	A I S I			Stress	に対する割合(%)			(min)
1	SUS 7	303	焼ナマシ線 *	20	70	35	48	43	42
2	"	"	同上を 650°C 1.5hr	25	90	84	86		85
3	"	"	20%冷間引抜	25	40	59	61	53	57
4	"	"	同 上	48	70	22	24	15	20
5	"	"	20%冷間引抜後380°C 1hr	25	40	26	26		
6	"	"	20%冷間引抜後650°C1.5hr	46	70	115	101		108
7	"	"	900°C→NH ₃ ガス中急冷 †	20	70	>600	>600		>600
8	"	"	同 上	33	120	229	257		243
9	"	"	1000°C→空気中徐冷	33	120	208	228		218
10	"	"	1000°C→水冷	33	120	221	249		235
11	"	"	1150°C→NH ₃ ガス中急冷 †	20	70	55	84	68	69
12	"	"	No. 7 を 650°C 2hr	33	120	205	197		201
13	SUS 5	301	75%冷間引抜	25		206	228		217
14	"	"	900°C→NH ₃ ガス中急冷 †	33	120	405	416		410
15	"	"	1150°C→NH ₃ ガス中急冷 †	20	70	147	97	120	121

† 会社で NH₃ ガス中にて熱処理

* 会社から焼ナマシ線としてもらったまま

シ効果が打ち勝って良好な結果を現わす。そこで炭化物の析出の影響のみを見るため 900°C で焼ナマシ後 650°C で 2 hr 加熱して試験を行なったが、寿命の短縮程度はごくわずかで炭化物が完全に析出してしまった状態になれば、ほとんど応力腐食に対して悪影響をおよぼさないのである。しかし一般に使用される場合には炭化物析出による粒界腐食は当然起るのであるから、この点は考慮しなければならない。

c) 380°C での低温焼ナマシを行なった場合は第2図の点線で示したように、加工度に関係なく同一付加応力下で 1 hr 内外で破断する。一方このことは同一変形荷重の下では当然加工度の増加につれ、いちじるしく応力腐食を起しやすいことを意味する。この原因は α や炭化物の析出により結晶粒にヒズミを生じたからである。事実 60% 加工した材料の透磁率を比較して見ると、加工後 4.1 が 380°C 焼ナマシ後 4.9 に増加し α の析出を示していた。一方顕微鏡組織では加工によって長く圧延方向に伸びた結晶粒には倍率 200 倍の下ではほとんど変化は見られないが、以上のように析出硬化により結晶格子のヒズミを生じ、応力腐食の感受性が大となったものと考えられる。

4-4 酸化剤添加の影響

酸化剤の添加は局部電池の減極作用によって腐食を促進する働きをする一方、金属表面に強固な酸化皮膜を生成させて防食効果を見わすとも考えられる。応力腐食に対してもこれがどのような作用をするかを見るために、クロム酸、硝酸カリ、過マンガン酸カリなどの酸化剤を添加してその効果を調べた。42% MgCl_2 溶液 400 cc に対し 0.1~10 g を加え応力腐食寿命に及ぼす影響の結果を第4図に示す。使用した試料はいずれも SUS 7 (303) を用いた。クロム酸は少量の添加で急激に応力腐食を助長するようになり、1 g 以上の添加はあまり影響は見られない。さらに 10 g クロム酸を添加したときは 8 min にまで寿命が短縮される。これは CrO_3 が強酸化剤であるため $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の解離を促進し、 HCl を生成するため金属表面の保護皮膜が侵されることに起因すると思

第4図 酸化剤添加の影響

第5図 防食電流密度と電位の関係

う。事実いちじるしく塩素の臭いがする。一方硝酸カリは 1 g 添加付近で少し応力腐食を起しやすいが、これ以上添加すると次第にその効果を見わし、3 g 以上添加すると 10 hr 以上の寿命を示し急に防食効果を見わす。また過マンガン酸カリはクロム酸と同じ傾向を示す。したがって KNO_3 は防食効果を見わし、 CrO_3 と KMnO_4 は防食効果を示さず、反対に応力腐食感受性を大とする。

4-5 陰極防食の効果

応力腐食の機構は主として電気化学的方面からいろいろと研究されている⁹⁾ 点から見て、陰極防食によって応力腐食を避けようとすることも当然考えるべきである。まず適当な防食電流密度を求めるために陰極分極曲線を求めた。前述のように陽極として銀線を用い、SUS 7 (303) の試料を陰極としてその流入電流密度を変化させ、陰極の電位を測定した。電流密度は一定時間 10 min 毎に増加させて第5図の分極曲線を得た。

電流密度 $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 近くになると陰極の電位は卑になり始め、ここにおいて防食の効果が現われてくる。このときの電位は 1-N カロメル電極に対して -425 mV を示す。これを参考とし実際 42% MgCl_2 (154°C) 中での陰極防食の効果を見るため 20, 25, 27, 30, 35, $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の各防食電流密度の下で連続 24 hr 腐食試験を行なった結果は第6図に示すとおりである。

防食電流を通じないときは付加応力 $20 \text{ kg}/\text{mm}^2$ の下で平均 42 min で破断したものが $20 \sim 27 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と電流密度の増加とともに寿命も急激に延びている。さらに $30 \sim 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ になると完全に防食効果を示し 24 hr 後でも破断しない。なおこの試料の引張り強さを比較したが試験後の低下は見られない。一方防食電位も -420 mV 以下に保持すればよいことが判る。さらに防食電流密度を $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ まで上昇させ、水素ガス発生状態で試験したところ、同様に 24 hr 以上耐え 24 hr 後の引張り強さもほとんど減少なく、ただ水素ゼイ性により伸びが 50% から 25% に減少していた。第6図において電流密度 $27 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の場合には最初から電位は少しずつ上昇するが、これは Hoar と Hines¹⁰⁾ の得た曲線と大体一致している。 $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上になると最初 20~30 min

第6図 防食電流密度と電位一時間の関係

間ぐらいかなり電位は上昇し、このときに分極現象を起し表面にち密で安定な皮膜を生成すると推察される。これ以後は防食電流密度の増加につれ、より卑になる時間も長く、 $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の場合約 10 hr 近く徐々に電位は下っている。それ以後はほとんど変化は見られず 24 hr 後には少し電位が上昇していた。これは陽極に銀を使用したので液中に塩化銀が生成したためと考えられる。

5. 結 論

今日ステンレス鋼の応力腐食による事故が数多く見られている折から数種のステンレス鋼線の 42% MgCl_2 中における応力腐食感受性や加工度、熱処理の影響、腐食液中に酸化剤を添加して金属の表面に保護皮膜を生成せしめることによる応力腐食防止法および陰極防食法について検討した。

[1] SUS 8, SUS 7, SUS 16, SUS 15, SUS 5 の 5 種を 1150°C に短時間加熱焼入した場合の応力腐食感受性を比較すると SUS 7 が最も大で、Mo 入りの SUS 15, SUS 16 がそれに次いでいる。SUS 16 は SUS 8 より応力腐食感受性が大で、Mo 入りの場合は低炭素という影響は見られなかった。中でも SUS 8 はかなり寿命が長く、SUS 5 になると他の材料より一段と応力腐食を起し難くなる。

[2] 冷間加工後 0.2% Proof Stress の 70% の応力を付加した場合の寿命を比較すると、加工度 20% まではその増加と共に応力腐食を起しやすく、さらに 40% 以上の加工度になると、加工度の増加とともに応力腐食を起し難くなる。しかし $900\sim 1000^\circ\text{C}$ で焼ナマシした場合が非常に良い耐応力腐食性を示し、加工度の増加による影響とは比較にならない。約 20% の加工度では、線の外表部に存在する引張り残留応力と付加応力の相互作用により応力腐食を最も起しやすい。

[3] $900\sim 1000^\circ\text{C}$ で焼ナマシした場合に応力腐食感受性が最少となるが、 1150°C で焼ナマシした場合は一部 γ が α に変態するため Cr 濃度の差を生じ、応力腐食を助長し破断をいちじるしく早める。 650°C で焼ナマシ

した場合、炭化物が析出するにもかかわらず焼ナマシの効果を受け、むしろ寿命が長くなり、割れは結晶粒を貫いている。一方 900°C で焼ナマシした材料を 650°C で 2 hr 加熱し炭化物を完全に析出させても、その影響はほとんど見られない。

[4] 42% MgCl_2 に添加して防食効果を上げるための酸化剤としては KNO_3 を 42% MgCl_2 400 cc に対し 3 g 以上の添加が有効である。なお CrO_3 , KMnO_4 は反対に応力腐食を助長する。

[5] 本実験で 1 hr 以内で破断した試料が防食電流密度 $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上を通じて陰極防食をすると 24 hr 以上耐え、その効果が顕著である。電流密度を $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に増して水素発生状態においてもやはり 24 hr 以上耐えるが当然水素ゼイ性が出る。(本論文の一部は 33 年 11 月 21 日 本大会で、また他の一部は 34 年 4 月 日本金属学会で発表したものである) (1959. 2. 14 受理)

文 献

- (1) H. R. Copson and C. F. Cheng, Corrosion, **13**, 397 t (1957)
- (2) J. J. Heger, Metal Progress, **67**, 109 (1955) March.
- (3) 山本洋一, 金属防食便覧, p. 54, 日刊工業新聞社 (1957)
- (4) T. P. Hoar and J. G. Hines, J. Iron Steel Inst., **182**, 124 (1956)
- (5) Hugh P. Godard and J. J. Harwood, Corrosion, **11**, 93 t (1955)
- (6) S. E. Hadden and E. C. W. Perryman, Metallurgia, **42**, 392 (1950)
- (7) 加藤正夫訳, 加工冶金学下, p. 324 (コロナ社)
- (8) C. A. Zapffe, Stainless Steel, p. 136 (1949)
- (9) R. B. Mears, R. H. Brown and E. H. Dix, "Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals" ASTM-AIMME p. 323 (1945)
- (10) T. P. Hoar and J. G. Hines, J. Iron & Steel Inst, **177**, 248 (1954)

(10頁よりつづく)

メッキ部会例会 被液処理について……(佐原インフルコ)

挨拶……ウィリアム・ホルト(ユーグライト), 映画上映
表面硬化研究会 急速加熱による結晶粒度と非金属介在物の焼割性および残留応力に及ぼす影響……本間八郎(日立製)

バレル仕上研究会 挨拶……鶴飼義一(鶴飼技事務所)
亜鉛ダイカスト製品のバレル仕上……津田伊三郎(三井金鉱中央研) バレル仕上のメディアについて……小林久峰(敷島チブトン)

関西支部講演会 挨拶……所長(兵庫機工指), 三木金物について……横山智次次(兵庫機工指)

関西支部溶射技術講演会 セラミックおよびコロモノイ系粉末溶射について……田中広吉(工技院阪工試) 技術講習……セラミックおよびニッケルクロムボロンの実演ならびに実習。

入 会 者

[正会員] 中島義雄, 原勲, 竹崎正勝, 正村正治, 鈴木義昭, 小林栄恵, 大谷俊雄, 園部太郎, 田代政夫, 渡辺邦利, 吉原友宣, 榎本昭司, 青木重雄