

氏 名(本籍)	伊 東 直 也(山形県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 第 8 9 号
学位授与年月日	昭和44年11月5日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和28年3月 東北大学工学部金属工学科卒業
学位論文題目	オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れに関する研究

(主査)

審 査 委 員	教 授 沢田 可信 教 授 森岡 進
	教 授 辛島 誠一 教 授 下平 三郎

論 文 内 容 要 旨

1 緒 論

オーステナイト・ステンレス鋼は極めて優れた耐食性を有し、また延性に富み、加工性が優れているため、近代工業のあらゆる分野で広く実用されているが、塩化物を含む水溶液環境で引張り応力の負荷の下に使用されるとき、応力腐食割れ(Stress corrosion cracking)を起し易い欠点を有している。応力腐食割れによるオーステナイト・ステンレス鋼の腐食事故は、1930年代にすでに生じていたが、その後ステンレス鋼の実用範囲の拡大とともにますますその事例が増しており、現今では、各種の化学工業は勿論、原子力工業、動力工業のごとく水を使用する装置工業のあらゆる分野で応力腐食割れによる損傷を蒙っていることが報告されている。オーステナイト・ステンレス鋼が現在耐食材料として最も主要な位置を占めており、かつ将来の工業の進展にとって必要欠くべからざる基礎材料であることを考えるとき、この事態は極めて重要なまた深刻な問題で

あると言わざるを得ない。

オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れに関する研究は1940年以降、年々にも活発に行なわれてきており、初期の現象論的な研究から最近の割れ機構に関する構造論的な研究を経て、漸く応力腐食割れ機構の核心が明らかにされてきている。

しかし、この現象の重要な点を一般的に説明できるような考え方はまだ確立されていない現状である。その最も大きな理由は、応力腐食割れ感受性に影響をおよぼす各種合金元素の効果の機構の解明および応力腐食割れが主として塩化物水溶液と言う特定腐食環境でのみ惹起する理由の解明が十分になし得ない点にあると言っても過言ではない。

このような観点から筆者はこれまでオーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れに関する研究を詳細に行なってきた。

本論文はこれらの結果をとりまとめたものであるが、その内容は大別して、オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性におよぼす各種合金元素の影響についての基礎的な研究結果と、応力腐食割れの機構について主として電気化学的な面から検討した研究結果からなる。

2 本研究の結果

2-1 応力腐食割れ試験方法の検討

ステンレス鋼の応力腐食割れの試験研究には、通常42% $MgCl_2$ 沸騰溶液が用いられる。この溶液によるとオーステナイト・ステンレス鋼は極めて迅速に割れを生じ、応力腐食割れに対する抵抗性の比較評価を容易に行なうことができるが、試験結果が著しく変動し易い欠点を有する。試験結果の変動の要因として試験溶液の沸点、pH、気相部における試験片の凝縮還流液による腐食の影響等に注目して検討した結果、正しい評価を下し得る再現性の高い試験方法を確立することができた。

2-2 応力腐食割れ感受性に対する合金元素の影響

オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れに対する合金元素の影響は、実用的にもまた機構解明の上でも最も重要と考えられるので、本研究においてはCr-Ni系およびCr-Mn-N系の二種類の基本組成を選び、前者においてはNi, Cr, Mo, Si, Cu, NおよびC、後者においてはNi, Mo, CuおよびSiの各元素の割れ感受性におよぼす影響を詳細に追究し従来の結果と比較した。この際、さらに機械試験、金相試験および透過電子顕微鏡観察を平行して行ない、合金元素の効果を評価するための一助とした。

2-2-1 Cr-Ni系オーステナイト・ステンレス鋼の結果

18%Cr-10%Niおよび17%Cr-14%Ni-2%Moを基本組成とするCr-Ni系オー

ステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性に対する主要合金元素の影響は以下のごとくである。

Ni: Niは10%~50%の範囲では、合金量が増すに従って割れ抵抗性が増大する。特にNi40%~50%の範囲で割れ抵抗性は急激に増大し、Ni50%では割れに対するほぼ完全な免疫性が得られる。

Cr: Crは13%~20%の範囲では、鋼にMoが含有されない場合には、Cr量の増加とともに割れ感受性を増す。Cr量13%程度のものはかなりの割れ抵抗性を有する。Moが共存する場合には、このようなCrの影響はほとんど認めにくくなり、また全般に割れ感受性が大となる。

Mo: Moは0.2%程度の少量含有されても割れ感受性を増す。0.2%~3%の範囲では顕著な相違はないが、4%以上になると若干抵抗性を増大する。

Si: Siは、割れ抵抗性を著しく増す効果を有し、3%以上の添加で割れに対するほぼ完全な免疫性が得られる。この場合Moが0.05%程度の極微量共存するとSiの効果は著しく減退する。

Cu: Cuは、0%~2.5%の範囲で割れ感受性に対してほとんど影響を与えない。

N: Nは、大気中溶製の鋼に含有される0.01%以上では、割れ感受性に対してほとんど影響を与えない。18%Cr-10%Ni鋼の場合にはむしろN量の増加とともに割れ抵抗性が増す傾向が認められた。

C: Moを含有しない鋼においてはC量が0.02%から0.08%へ増すに従って割れ抵抗性が著しく増大する。Moが共存する場合には、Cの影響は全く認められなくなり、全般的に割れ感受性が大となる。

2-2・2 Cr-Mn-N系オーステナイト・ステンレス鋼の結果

18%Cr-12%Mn-0.3%N組成のCr-Mn-N系オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性に対する各種合金元素の影響は以下の通りである。

Ni: 少量のNiの添加で割れ感受性が現われ、5%~8%Niで最大の感受性を示す。それ以上Ni量が増加すると次第に割れ抵抗性が増大する。

Mo: Moは、Niが少量共存する場合0.5%以上の添加で割れ感受性を増大する傾向がある。

Cu: Cuは、0.5%以上の添加により著しく割れ感受性を増す。

Si: Siは、約2%までの添加範囲ではほとんど影響を与えない。

以上の二系列のオーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性に影響を与える合金元素の中、Ni, Cr, Mo, SiおよびCuの効果は、主として電気化学的なものと考えられ、Cの効果

は転位配列で影響される迂り挙動と関連するものと考えられる。C含有量が高くなるに従って、転位は特定迂り面に集中するプレーン型配列から、網目状にもつれて分布するセル型配列になり易く、粗大迂りを生じ難くなる。この結果抵抗性が増大するものと考えられる。

2-3 オーステナイト・ステンレスの鋼の割れ感受性に対するフェライト相の影響

応力腐食割れに対して鋼の結晶構造、特にフェライト相が著しい影響をおよぼすので、二相ステンレス鋼およびフェライト、ステンレス鋼を用いて、フェライト相の割れ挙動に対する影響を求めその機構を明らかにした。

その結果、オーステナイト組織中のフェライト相は割れ感受性に影響を与え、その量が増すに従って鋼の割れ抵抗性は大になる。この効果の理由は、フェライト相が鋼の強度を高め、粗大迂りを生じ難くする点にあると考えられる。

2-4 応力腐食割れと孔食との関連性について

塩化物溶液ではステンレス鋼は応力腐食割れのみならず孔食を起し易いので、従来この両者の間には密接な関係があると考えられていたが、その実態はほとんど明らかでなかった。本研究ではこの点についても詳細な調査を行ない、両現象の惹起する電気化学的条件を明確にし、両者の関連性について新しい洞察を加えた。

硫酸-食塩系水溶液による試験の結果によれば、応力腐食割れと孔食の発生の電気化学的条件は明らかに異なり、両者は本質的には関連を有しないと考えられる。中性塩化物溶液で、孔食部より割れを発生するのは、孔食が単に応力集中を誘発するためではなく、孔食の結果、応力腐食割れの発生に必要な溶液および鋼表面の電気化学的条件が満されるためと考えられる。

2-5 応力腐食割れの発生と成長

応力腐食割れの発生と生長の過程については、これまで多くの研究が行なわれてきたが、研究結果およびその見解はまちまちであり定説は確立されていなかった。この問題は応力腐食割れの機構上極めて重要な意味をもつので、本研究においては電位測定、伸び測定および顕微鏡観察等の方法を用いて精しく検討し、割れの発生と成長の過程に必要な最も重要と考えられる要因を明らかにし、かつ妥当な割れ成長速度を求めた。

その結果、約143℃で応力を負荷すると、オーステナイト・ステンレス鋼は瞬間伸び、遷移伸びを経て定常伸び(クリープ)を示すが、応力腐食割れを発生した後は、その成長とともに伸び量が急激に増大する。顕微鏡観察と腐食電位の測定によれば、応力腐食割れの発生は、鋼の腐食電位の上昇すなわち表面の不動態化あるいは貴元素の富化による不活性化がかなり進行した後に、迂りステップ部において惹起する。

また、鋼の応力腐食割れ性を最もよく現わす応力-破断時間曲線には、降伏点付近と応力腐食

割れ発生の限界応力値付近に特性的な折点が現われるが、この両折点を境にして鋼のクリープ速度が著しく変化する。割れ感受性に対してクリープ性質が密接な関連を有していると考えられる。

応力腐食割れの成長速度は18%Cr-8%Ni系ステンレス鋼の場合、従来数mm/Hr.と言う高い値が一般に信じられていたが、この値はアノード溶解(電気化学反応)で進行するには速すぎ、脆性破壊としては遅すぎるの大きさである。このため従来オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れは電気化学反応と脆性破壊の交番で進行すると言ういわゆる二段階説がかなり広く支持されてきた。しかし本研究結果によれば割れ速度は1桁低値であり、これはアノード溶解によって十分致達できる値である。

2-6 応力腐食割れの電気化学的研究

応力腐食割れの全過程において腐食反応が関与することはすでに明らかな事実であるが、これがどのような形で惹起するかを知るため、42%MgCl₂沸騰溶液を用い、鋼のアノード分極特性の特徴および、これに対する各種合金元素の影響を追究した。

その結果、割れを生じ易い実用ステンレス鋼は負荷により露呈する迂りステップのような新生面は短時間の間激しい溶解を受けること、また短時間の後この部は不活性化することが知られた。また割れ感受性に対して顕著な影響を有するNi, Cr, Mo, Si およびCの中、前4者は電気化学的挙動に著しい影響を与える。Ni, Siは含有量の増大とともに割れ抵抗性を増大するが、この両者は新生面の不活性化を起り難くする。一方Cr, Moはそれぞれ20%以下、3%以下の範囲で含有量を増すと、割れ感受性が高くなる傾向があるが、この際新生面の不活性化は次第に速やかに起りようになる。更にCrを除く3元素は、アノード分極電流あるいは腐食電位のいずれかに対しても顕著な影響をおよぼす。

以上の結果新生面の不活性化が遅く、アノード分極電流あるいは腐食電位が低い組成の鋼ほど高い抵抗性を示すものと考えられる。

2-7 応力腐食割れの機構について

以上に述べた研究結果に基づき、オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れは、結局鋼表面の不活性化—迂りステップの出現—急速なアノード溶解—不活性化の過程で進行する電気化学的反応と考えることができる。

応力腐食割れの発生と成長にとって、鋼のクリープと表面の不活性化が重要であるが、その理由は前者によって迂りステップの出現と表面皮膜の局部的破壊が惹起し、腐食の場所が与えられ後者によってアノード溶解反応の有効な駆動力が与えられるためと考えられる。ステップにおける腐食がある時間の後減退し不活性化すること、および迂りを生じている個所においてたえず腐食反応が惹起することが、割れ状の腐食形態を与えるのに重要であると考えられる。このような

割れ過程のいずれの段階に遅延を生じても応力腐食割れの進行は阻害されるものであり、応力腐食割れに関する種々の現象や影響因子はこのような基本的な思想によれば、かなり合理的に理解することができる。

合金元素の効果の機構としては、Cr, Ni, MoおよびSi等の元素は主として新生り面の不活性化に影響することにより、またCは粗大り面の生起に対して影響することにより、それぞれ応力腐食割れ感受性の増減に寄与するものと考えられる。

なお、 Cl^- イオンは分極状態における鋼のアノード溶解反応を著しく促進する効果を有しており、これが Cl^- イオンの存在で応力腐食割れを起し易い最も大きな理由と考えられる。

3 結 論

オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れに関する本研究の結果によれば、従来提唱されてきた応力腐食割れの機構において十分に解明されていない極めて重要な諸点、すなわち、応力腐食割れが塩化物水溶液中でおき易い理由および各種合金元素の効果の機構等について、かなり合理的な説明を与えることができた。また応力腐食割れが鋼表面の不活性化→クリープによるりステップの出現→急激なアノード溶解→不活性化の過程によって進行するという基本的な考えに対して数多くの実験的支持を与え、その考えの妥当性を実証した。

本研究の結果によれば、現在工業的に極めて重要な問題となっているオーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れの防止対策や、耐食材料の開発研究に有力な指針が与えられるものと考えられる。

以 上

審査結果の要旨

オーステナイト・ステンレス鋼は、優れた耐食性を有し、延性に富み、また加工性が優れているため工業のあらゆる分野で広く使用されている。しかし、その欠点は、塩化物を含む高温水溶液環境で応力腐食割れを起し易いことであるが、その機構についてはまだ明確に説明されていない。

本論文は、オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性に対する各種合金元素の影響、塩化物環境で腐食割れを起し易い理由、および引張り応力の役割について詳細な検討を加え、それに基づいて割れ機構を論じたもので全篇10章より成っている。

第1章は緒言で、本研究の目的を示したものである。

第2章では、オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れ試験として広く使用されている42% MgCl_2 沸騰水溶液試験法について検討し、再現性のよい条件を明らかにしている。

第3章では、Cr-Ni系オーステナイト鋼中の合金元素、Ni, Cr, Mo, Si, Cu, C およびN
第4章では、18Cr-12Mn-0.3N鋼中の合金元素、Ni, Mo, SiおよびCuの量を系統的に変化させて、応力腐食割れ試験、機械試験、金相学的試験および薄膜透過電子顕微鏡観察を行ない、各合金元素の割れ感受性におよぼす影響をあきらかにしている。

第5章では、 δ -フェライト相の存在が割れ抵抗性を増大することをあきらかにしている。

第6章では、孔食と応力腐食割れの関係についての電気化学的研究から新しい見解を加えている。

第7章では、引張り応力の役割について検討を加え、鋼の伸び速度および腐食電位の時間的变化の測定、ならびに顕微鏡観察を行ない、割れ発生は鋼の腐食電位が貴になった状態で表面に生じるすべりステップにおいて起ることを確かめている。

第8章では、各種組成の鋼の42% MgCl_2 沸騰水溶液中における電気化学的挙動について論じ、すべりステップが応力腐食割れの発生過程に重要な役割を演じることを示している。

第9章では、応力腐食割れは、鋼表面の不活性化、クリープによるすべりステップの形成、すべりステップ部の急速な腐食、不活性化の各段階の繰返しによって進行する電気化学的過程であると説明している。

第10章は総括である。

以上要するに本論文は、オーステナイト・ステンレス鋼の応力腐食割れについて、従来不明であった各種の因子を系統的に詳細に検討し、それに基づいて割れの機構を論じたもので、その知見は金属工学上寄与するところが少なくない。

よって本論文は、工学博士の学位論文として合格と認める。