

ステンレス鋼の応力腐食割れ(1)

大阪大学助教授

工学博士 向井喜彦

1. 応力腐食割れ事故の歴史的展望と現状

応力腐食割れの最初の報告は、1886年に W. C. Robert¹⁾ が FeCl₃ 溶液中で Au-Cu-Ag 合金の割れ現象を述べたことにさかのぼる。

その後、第一次大戦時における薬莖の応力腐食割れ破損事故はあまりにも有名である。写真

1・1は薬莖の応力腐食割れ(時期割れ)を、実

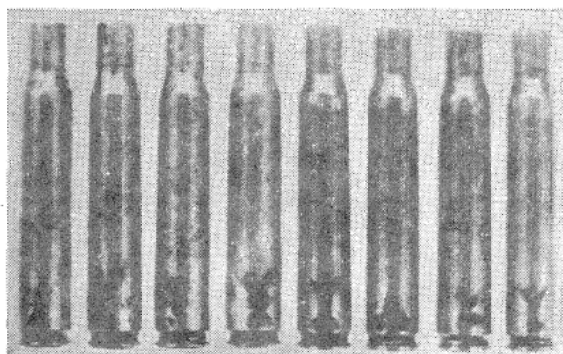


写真 1・1 発砲後の薬莖の応力腐食割れ試験結果

験室的に再現したもの一例²⁾である。以来、黄銅の応力腐食割れに対する関心が高まり、現在まできわめて多数の研究³⁾がなされてきている。

さらに Al 合金や Mg 合金の新種が開発され苛酷な環境で使用されるようになり、これらの軽合金にも同様の割れが起こることが経験されその研究も盛んになってきた^{4),5)}。

軟鋼のアルカリ脆化事故も古くより経験されており、これに関する研究は1926年に S. W. Parr⁶⁾ がはじめてより多数の研究者⁷⁾によって行なわれている。

最近ではステンレス鋼、チタン、マルエージング鋼ならびに高張力鋼などの需要が急激に伸び、その結果これらの材料の応力腐食割れの問題が重視されるようになってきている。

なかでもオーステナイト系ステンレス鋼の高圧容器や化学プラントへの進出がめざましく、最近における応力腐食割れ問題の焦点は実にこの鋼種に向けられているといっても過言ではない現状にある。

オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れの研究は、黄銅に較べると新しいが、それでも1939~1940年に Hoyt ら⁸⁾や Hodge ら⁹⁾が事故例を報告して以来現在までその機構の解明に、また防止対策の確立に多数の研究¹⁰⁾が行なわれてきているが、いまだに応力腐食割れ事故は後を断たず、年々増加の傾向にすらある。

たとえば、某社¹¹⁾が1958年4月から1966年

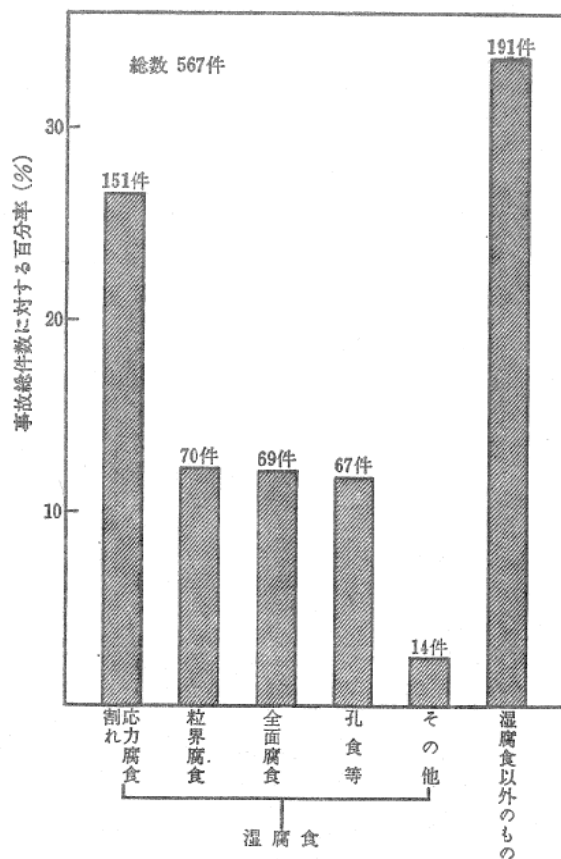


図1-1 事故形態別分布図

表 1-1 応力腐食割れを生じた機器装置名と発生箇所

装置機器の種類	腐 食 個 所	件 数	小 計	比 率 %
熱 交 換 器	冷却器の冷却用媒体（主として水）側伝熱面	20	30	26.5
	〃 プロセス媒質側伝熱面	1		
	加熱器の加熱用媒体（蒸気または温水）側伝熱面	5		
	〃 プロセス媒質側伝熱面	4		
ボ イ ラ ー	蒸気・高温水側伝熱面 熱源側伝熱面	5 1	6	5.3
温 水 器 (家庭用など)	電気温水器のシーズヒーターチューブ 罐体その他部分品	7 6	13	11.5
塔・槽 本 体	プロセス媒質側接触面 ¹⁾ ジャケットによる加熱または冷却面 保温材による保温面 内部装置、補給パイプなど	17 6 5 9	37	32.3
配 管	プロセス媒質側接触面 ²⁾ 保温材による保温面 ペローズ	8 6 6	20	17.7
そ の 他	送風機 ポンプ その他機器	8 1 6	7	6.2
合 計			113	100.0

注 1) ライニング溶接品 4 件 2) ライニング溶接品 1 件を含む

表 1-2 割れ事例の項目別分類

分類項目	件 数				
装置名 () は割れなしと報告の数	常圧蒸留装置 3件(1)	接触改質装置 3件	水素化脱硫装置 2件(22)	整合塔再沸器 1件	排ガス排出煙突 1件
	注) 上記のうち熱交換器伝熱管の割れは 2 件である。				
材 料	AISI 304 4件	AISI 321 2件	AISI 316 2件	AISI 316L 2件	
熱処理の有無	加工後熱処理を行っていない 6件		熱処理実施 2件	不明 2件	
割れ発生期間	3カ月以内 5件	3カ月をこえ1年以内 5件	1年をこえ1年半以内 2件	1年半をこえ2年以上 2件	
	注) 1装置で時期を異にする割れが発生したものはそれぞれ1件として分類した。				
割れ発生時期	運転中 9件	休止中 1件			
割れの位置	溶接に関係ある部分 5件		拡張または曲げなど加工に関係ある部分 4件	その他の部分 2件	
	注) 1装置で2カ所に発生したものはそれぞれ1件として分類した。熱交換器管としては拡張部、直管部各1件である。				
割れの形態	粒界割れ 4件	貫粒割れ 2件	不明 4件		
	注) 粒界割れの材料別内訳は AISI 304 3件, AISI 316 1件である。				
割れ発生部における食孔の有無	食孔あり 4件	食孔なし 5件			
腐食環境	不明のもの2件を除きすべて Cl ⁻ +H ₂ S を含有する環境と見なされる。材料温度はすべて 80℃以上と推定される。				
割れの原因	腐食因子として環境中の HCl+H ₂ S+H ₂ O 系をあげているもの3件、アルカリをあげているもの1件、材料の粒界炭化物の析出をあげているもの5件、応力因子として溶接熱応力をあげているもの5件、拡張または曲げ加工、残留応力をあげているものおの1件。				
対策とその後の経過	補修して継続使用 2件、補修せずそのまま使用 1件、加工法の改良または加工熱処理実施 1件、材料変更7件のうち AISI 304→AISI 347 2件、AISI 304→AISI 304L 1件、他は 18-8 系ステンレス鋼以外の材料に変更、電気防食の実施および熱応力防止 1件。				

5月までの間に調査したオーステナイト系ステンレス鋼製装置の事故例 567 件の事故形態別の分布は、図 1-1 のようになる。図でわかるように、オーステナイト系ステンレス鋼の事故は、湿腐食によるものが非常に多く 65.5% も占めており、湿腐食中では応力腐食割れが最大の比率を占め約 41% となり、事故総数の約 1/4 にもなっている。

また別の調査例¹²⁾によると、最近数カ年間に起こったオーステナイト系ステンレス鋼の湿腐食事故件数中、応力腐食割れと判定されたものが 50% 以上にものぼり先の調査結果と較べて応力腐食割れの割合が増加しているのがわかる。同じ調査結果によると、応力腐食割れを起こしたオーステナイト系ステンレス鋼製装置機器の種類とその発生個所別の発生件数は表 1-1 のようである。すなわち、熱交換器や塔、槽本体などが最も応力腐食割れを起こしやすい装置機器であるとみることができよう。

さらに、石油学会第 7 部会が昭和 40 年に、全国製油所、石油化学工場を対象として、過去 10 年間における 18-8 系ステンレス鋼製熱交換器ならびにその他機器の応力腐食割れ事故を調査した結果¹³⁾がある。この調査結果の項目別一覧を表 1-2 に示す。事故事例 37 件中応力腐食割れは 10 件である。

石油精製装置では水素化脱流系統に 18-8 系ステンレス鋼が最も多く使用されているが、ここでの応力腐食割れ事故はわずかに 2 件である。石油工業装置では、この系統以外の装置で応力腐食割れを起こしやすいとみるべきであろう。

以上の事故調査結果でも明らかなように、今日耐食性材料として最も需要の多いオーステナイト系ステンレス鋼の事故のうち、応力腐食割れがきわめて重要であることがよくうかがえる。その他最近需要の伸びつつあるチタンや高張力鋼あるいはマルエージング鋼など、多少とも腐食環境下で使用される材料では応力腐食割れの危険性があり、それらの材料の需要が増すとともに、応力腐食割れ事故も次第に増加しているようである。

2. 応力腐食割れの機構

現在応力腐食割れの機構についていくつかの説が提出されているが、いずれの説もすべての現象を完全に説明しうるものではなく、その点からこれらの説はいずれも不完全で、応力腐食割れの機構はいまだ不明の点が多いといえるであろう。

ここでは、現在までに提出されている説や研究報告を中心にして、その考えられる機構を述べることにする。

2.1 Hoar と Hines の実験¹⁴⁾

Hoar と Hines は 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中にオーステナイト系ステンレス鋼線が無応力状態で浸漬した後、溶液中にあるままで引張り荷重をかけて応力腐食割れ試験を行ない、破断時間におよぼす予浸漬の効果を検討した。

その結果、図 2-1 に示すように予浸漬時間が

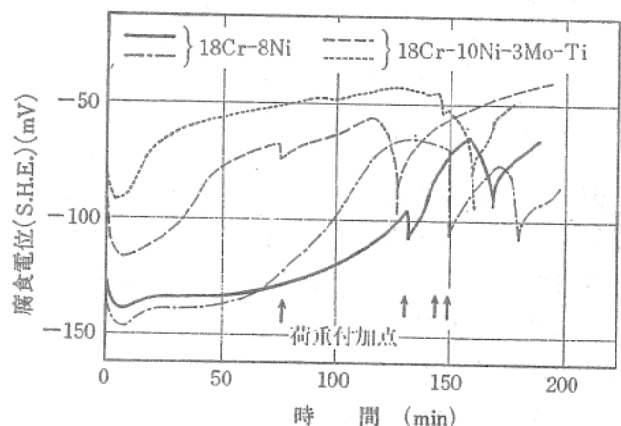


図2-1 予浸漬後の応力腐食割れにおける電位変化 (Hoar & Hines)
(42% MgCl₂: 沸騰水溶液, 応力: 48,000 lb/in²)

長いほどそれに引きつづく応力腐食割れの破断時間が短くなることを認めた。彼らは試験中の試験片の電位変化をも同時に測定し、図 2-1 中に示すような結果を得、破断時に電位が急落することを認めた。彼らはこれらの結果からつぎのような推論を下した。すなわち、図 2-1 で電位が低下をはじめめる付近で割れが発生し、割れが成長するほど電位が低下し、その終局としての破断時に電位が急落すると考えた。こう考えると、割れの発生は予浸漬の最初からの時間がほぼ同じ時に起こるようであり、予浸漬時間

の長短には関係しない。換言すると、応力が一定であれば割れが発生するまでの時間（誘発期間）中応力が付加されていてもそうでなくても、その長さはほとんど変化しない。また、誘発期間の長さは応力の大きさによってあまり大きく変化しない（図 2.2 参照）。

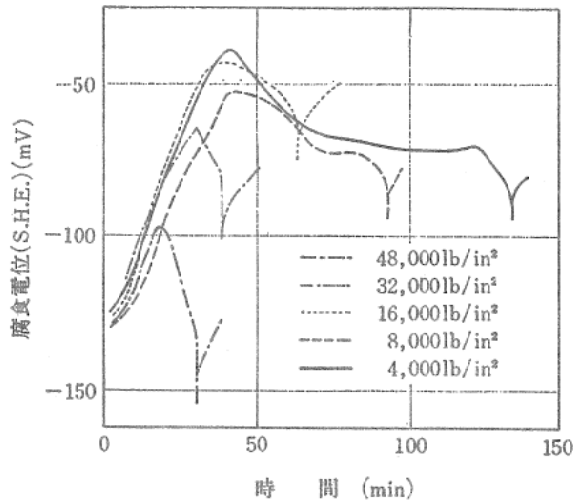


図2.2 18Cr-8Ni-Ti ステンレス鋼の応力腐食割れにおける割れ発生時間におよぼす応力の影響 (Hoar & Hines)
(電位がピークを示す所で割れが発生するものと推定している)

彼らは以上の事実より、応力腐食割れの誘発期間中における機構は、応力によってあまり影響されないピットの発生過程であろうと推定し、このピットがある大きさ（深さ）に達すると割れになると考えた。

2.2 筆者らの予浸漬実験¹⁵⁾

筆者らも図 2.3 に示すような切欠つきの板引

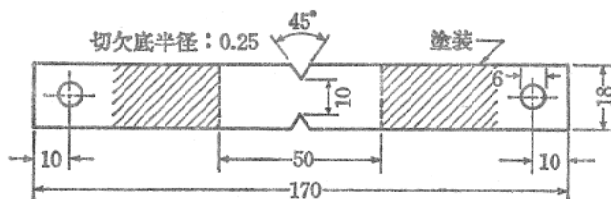


図2.3 応力腐食割れ試験片 (mm)

張り試験片を用いて 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中で引張り荷重をかけて応力腐食割れ試験を行ない、試験中顕微鏡により連続観察を行ない割れの発生を顕微鏡オーダーでとらえて Hoar らの実験事実¹⁴⁾ の再確認をした。AISI 316 ステンレス鋼および AISI 308 ステンレス溶着金属につ

いての予浸漬時間と予浸漬後荷重を付加してから割れが発生するまでの時間との間には図 2.4

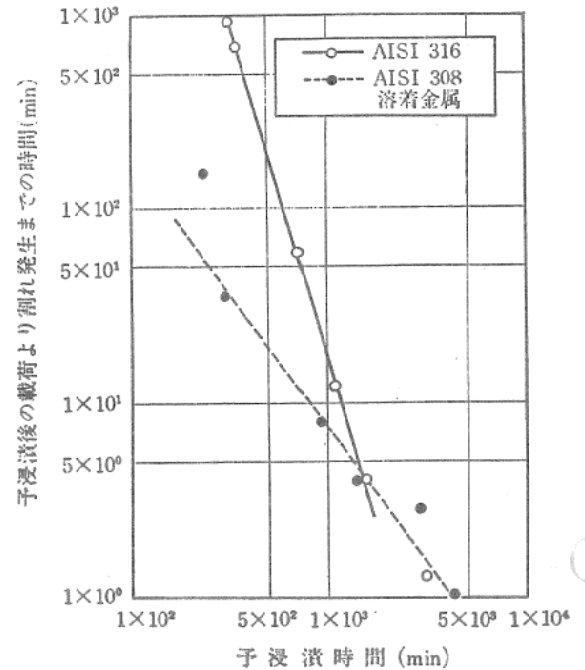


図2.4 応力腐食割れの誘発期間におよぼす予浸漬の効果 (42% MgCl₂ 沸騰水溶液)

に示すような関係がみとめられた。

すなわち、予浸漬時間が長くなるほど荷重付加後の割れ発生時間は短くなり、予浸漬時間が約 5,000 分以上になると、荷重の付加と同時に割れが発生し、いわゆる誘発期間がなくなる。すなわち誘発期間中に起こるべき現象（割れ発生のための準備過程）が予浸漬時間に起こりえたものと判断することができ、誘発期間中に起こるべき現象は応力の存否にかかわらず起こりうることを示すものであり、Hoar らの見解¹⁴⁾ とよく一致している。

さて、誘発期間中に起こるべき現象としては Hoar らのいうピット形成も考えられるが、さらに直感的には腐食液中でステンレス鋼が脆化したのではないかとの疑いも持たれる。そこでステンレス鋼試験片を無応力状態で同じ腐食液に浸漬して後引張り試験を行ない、浸漬時間による引張り性質の変化を調査した。その結果を表 2.1 に示すが、50 日間という長期間腐食液に浸漬しても引張り性質はまったく変化しない。すなわち、図 2.4 で予浸漬によって誘発期間が短縮されたのは浸漬による材質の劣化とい

表2-1 42% MgCl₂ 沸騰水溶液に浸漬することによる AISI 304 ステンレス鋼の機械的性質の変化

浸漬時間 (Day)	0	3	7	15	20	30	50
引張り強さ (kg/mm ²)	65.0	64.3	65.0	63.5	64.0	63.9	64.4
伸び (%)	73.0	71.7	72.3	70.5	72.8	70.3	72.5
絞り (%)	70.0	68.9	69.7	68.4	67.9	69.3	70.3

うような単純な現象によっているものでないことを示すものである。

なお、普通の応力腐食割れ試験（一定荷重を受けている場合）の誘発期間中においても機械的性質の劣化は認められない。図2-5は AISI

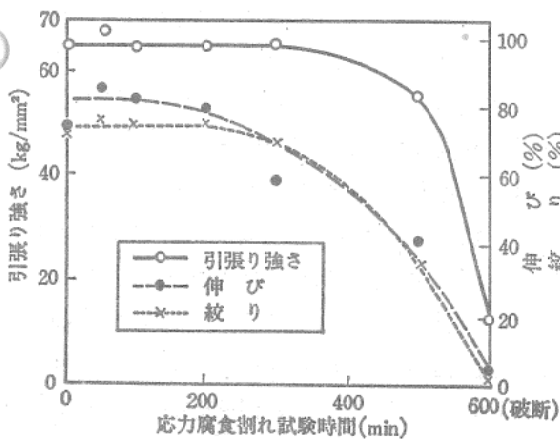


図2-5 応力腐食割れ試験過程における機械的性質の変化 (AISI 304, 応力腐食割れ試験応力: 13.4 kg/mm²)

304 ステンレス鋼の丸棒引張り試験片（平行部直径 4.5 mm）に限界応力値（13.4 kg/mm²）直上の応力値（13.58 kg/mm²）を付加して42% MgCl₂ 沸騰水溶液中に相当時間浸漬した後、取り出して引張り試験をした場合の引張り性質の変化を示したものである。この場合の誘発期間は約200分であるが、この間においては引張り性質の低下は認められない。この時間をこえて応力腐食割れが発生するにおよんで伸び、絞りの低下が認められ、さらに応力腐食割れが大きくなって引張り強さの低下が認められるようになる。引張り試験後の試験片の外観を写真2-1に示す。

さて、図2-4でみられた予浸漬による誘発期間の短縮が浸漬による単純な材質の劣化でない

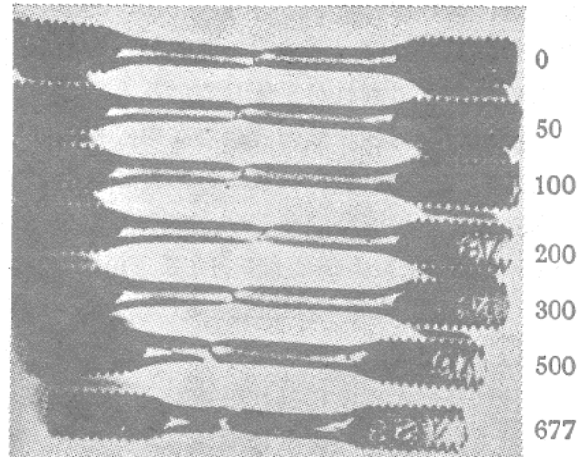


写真2-1 引張り試験後の試験片の外観

とすると、Hoar らのいうピットの形成を考えなければならない。

筆者らも、Hoar らと同様試験片の腐食電位の測定を行なった。図2-4の結果を与えた試験における試験時間に対する電位変化を図2-6および図2-7に示す¹⁵⁾。図2-6は AISI 316 ステ

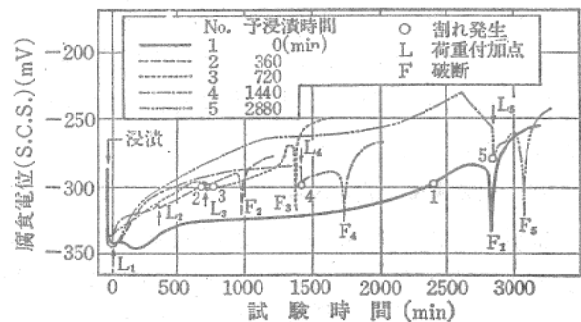


図2-6 予浸漬試験における腐食電位と割れの発生 (AISI 316, 応力: 11.5 kg/mm²)

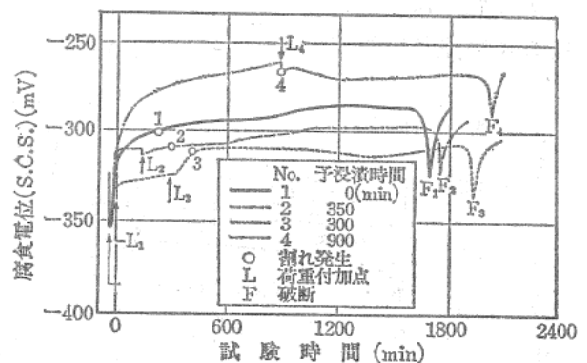


図2-7 予浸漬試験における腐食電位と割れの発生 (AISI 308 溶着金属, 応力: 10.0 kg/mm²)

ステンレス鋼の結果であるが、この場合、予浸漬後の付加応力値は 11.5 kg/mm² である。図で予

浸漬を行わずに普通の応力腐食割れ試験をした場合(実線)には、試験片の電位が -300 mV になったときに割れが発生している。

予浸漬時間が 360 分の破線でもやはり試験片の電位が -300 mV になると割れが発生している。また予浸漬時間が 720 分(点線)、1,420 分(一点鎖線)および 2,880 分(二点鎖線)の試験では予浸漬時間中に試験片の電位が -300 mV 以上に上昇してしまっており、いずれも荷重の付加後にただちに割れが発生している。すなわち、後述するように割れの発生には付加応力と材料によって定まる割れ発生のための必要電位があり、試料の電位がこれより高くなれば割れが発生することができず、予浸漬時間中には試料の電位が上昇していく過程であり、これは応力によって大きな影響を受けない。試料の電位が上昇していく過程は、腐食液中で Cl^- イオンの吸着や腐食反応による被膜の破壊とピットの形成によるものと考えられ、Hoar らのいう見解¹⁴⁾と一致するものであろう。

図 2.7 は AISI 308 ステンレス溶着金属についての結果であるが、図 2.6 の場合とほぼ同様なことが認められる。

2.3 腐食電位と割れの発生

前項でもふれたように、予浸漬試験において試料の電位がある値(図 2.6 においては -300 mV) 以上になった状態で割れが発生するようにみえた。ここではその因果関係をさらに明確にしておく。

腐食液中にある試料に電流を流すと、その極性および電流密度の大小によって、試料の電位

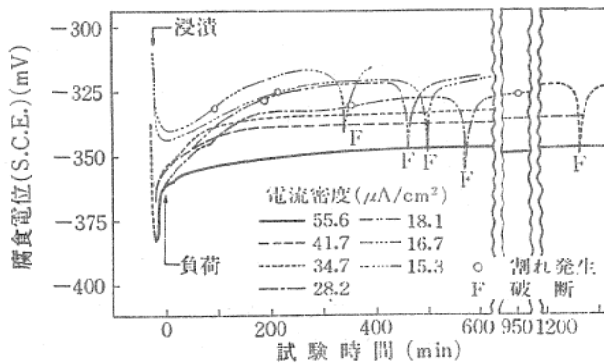


図2.8 試料を陰極にして電流を流した場合の腐食電位と割れ発生 (AISI 316, 応力: 20.8 kg/mm^2)

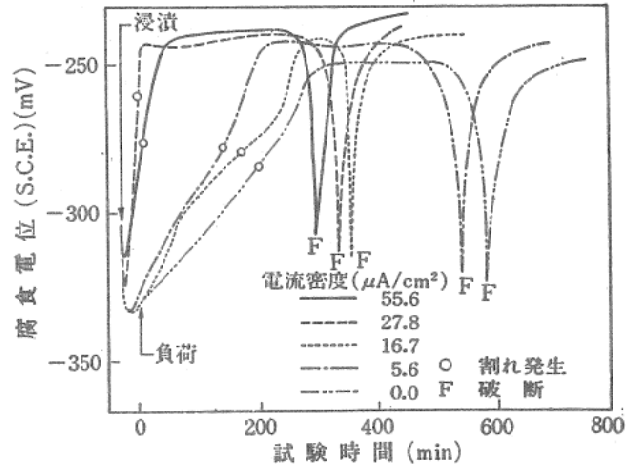


図2.9 試料を陽極にして電流を流した場合の腐食電位と割れ発生 (AISI 316, 応力: 6.94 kg/mm^2)

が上下する。応力腐食割れ試験中の AISI 316 ステンレス鋼に外部電源方式で一定電流密度の電流を通電した場合の電位変化と割れの発生との関係を図 2.8 および図 2.9 に示す¹⁶⁾。

図 2.8 は付加応力で応力 20.80 kg/mm^2 腐食割れ試験中の試験片を陰極として通電した場合であるが、電流密度が大きくなるほど電位一時間曲線が下方にシフトする。割れの発生時の電位は電流密度が $15.3\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ の場合には -330.5 mV であり、電流密度が $34.7\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ までのものはいずれもこれとほぼ近い電位で割れが発生している。そして電位一時間曲線が下方にシフトしている分だけ発生時期がおそくなっているのがわかる。さらに電流密度が増して、 $41.7\text{ }\mu\text{A}$ および $55.6\text{ }\mu\text{A}$ になると、試験中試料の電位は -330.5 mV にまで上昇せず、割れも発生しない。これがいわゆる陰極防食¹⁷⁾あって、電位の面からみると、試料の電位が一定の値(この場合 -330.5 mV) 以下にある場合には割れが発生せず、これをこえて上昇すると割れることができるようである。

図 2.9 は付加応力 6.94 kg/mm^2 で応力腐食割れ試験中の試験片を陽極として通電した場合であるが、電流密度が大きくなるほど電位一時間曲線が上方にシフトする。電流密度が $27.8\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ のものを除いて、割れの発生は試料の電位が -285 mV 付近に達した時に起こっている。その結果、電流密度が増すほど割れの発

生時期は短くなる。

以上のごとく、応力腐食割れ試験片を陰極または陽極として電流を流し、その電位を強制的に上下させた場合においても、応力腐食割れは試料の電位が一定値以上に上昇した時に発生しており、割れ発生をゆるす電位（これを割れ発生電位とよぶことにする）が存在するものと考えられる。

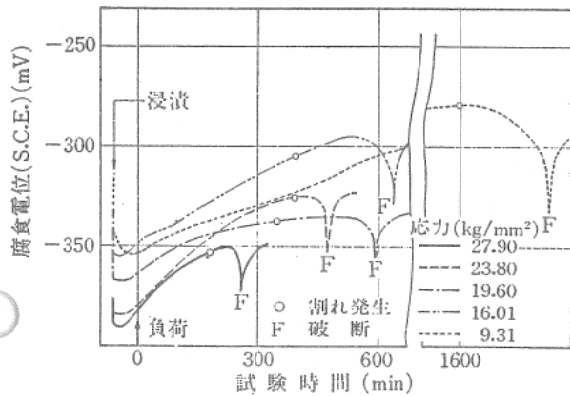


図2-10 AISI 304 ステンレス鋼の 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中における腐食電位と割れ発生におよぼす付加応力の影響

この割れ発生電位は付加応力値や材質によって異なる値をとる。いま一例として AISI 304 ステンレス鋼に種々の応力を付加して 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中で応力腐食割れ試験した場合の結果を図 2-10 に示す¹⁷⁾。付加力値が高いほど電位一時間曲線は下方にシフトし、その結果割れ発生電位も低い値をとる。ここで、Hoar ら¹⁴⁾ は電位が最高値を示す所で割れが発生すると述べているが、実際にはこれよりかなり以前に割れが発生している。いくつかの材料について応力と割れ発生電位との関係をまとめて示したのが図 2-11 であり、この図から応力と割れ発生電位との間にはほぼ直線関係があり、また材料の種類によりその位置が異なる。

さらに腐食液の温度や濃度が変化した場合に、応力腐食割れ寿命が変化することはよく知られているが¹⁴⁾¹⁸⁾、このような場合にも割れ発生電位の概念がそのまま当てはまるようである¹⁹⁾。すなわち、図 2-12 は 42% MgCl₂ 水溶液の温度を変えた場合の応力腐食割れ試験中の電位変化と割れの発生と示すものであるが、温度が低下するほど電位一時間曲線が下方にシフ

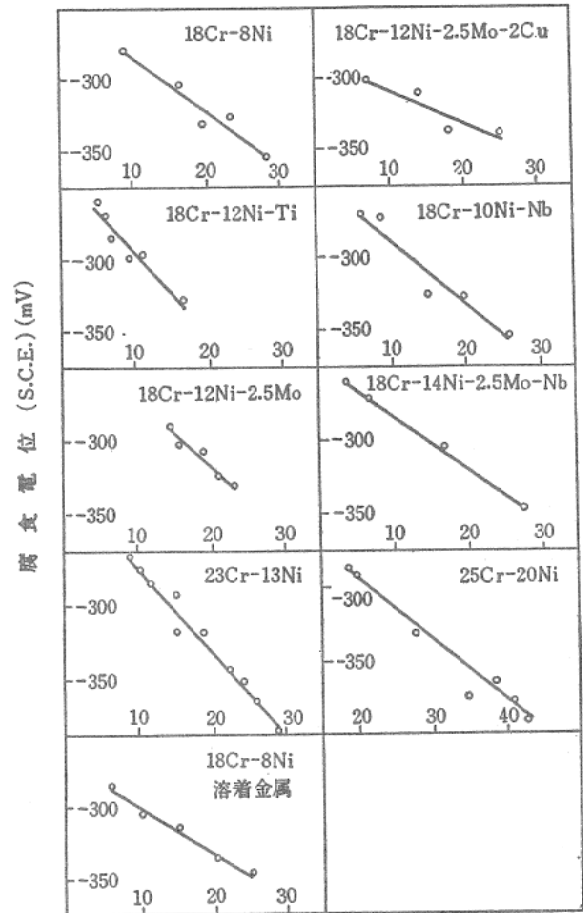


図2-11 各種オーステナイト系ステンレス鋼の割れ発生電位と応力との関係

トする。しかし、割れが発生する時の電位はいずれの場合もほぼ一定の -328 mV を示している。溶液の温度が 120℃ と低くなると、電位の上昇はほとんどみとめられず、また試験時間中 -328 mV に達しえず、この場合には割れ

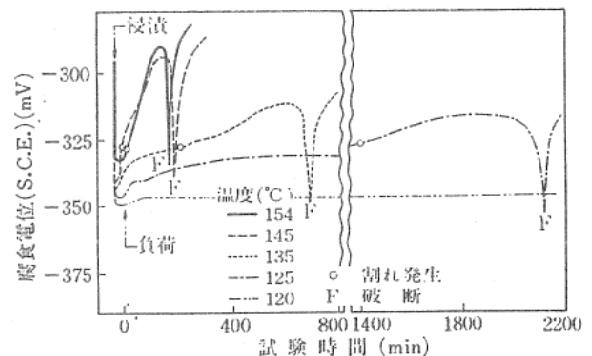


図2-12 腐食電位と割れ発生におよぼす 42% MgCl₂ 水溶液の温度の影響 (AISI 304, 応力: 20.4kg/mm²)

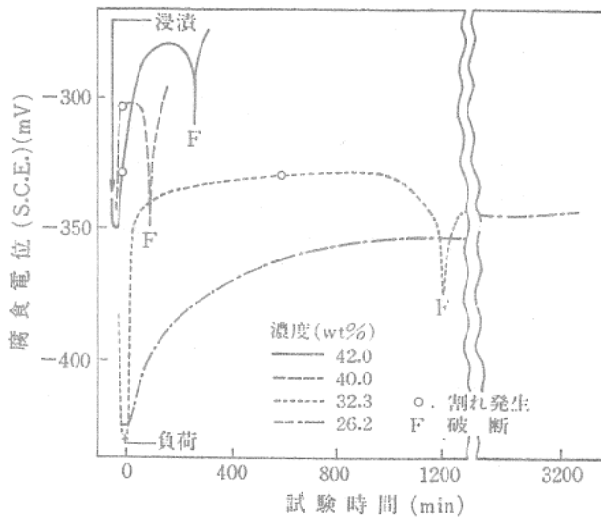


図2-13 腐食電位と割れ発生におよぼす沸騰MgCl₂水溶液の濃度の影響 (AISI 304, 応力: 20.4kg/mm²)

を発生していない。

図2-13はMgCl₂沸騰水溶液の濃度を変えた場合であるが、いずれも沸騰状態で試験したので、温度も同時に変化している。すなわち、濃度が42.0、40.0、32.3、26.2%の場合、それぞれ沸点温度が154、145、125、115℃である。図で明らかのように、この場合も試料の電位が-328 mV以上になると割れが発生し、濃度が26.2%と低くそして電位が大きく下方にシフ

トして試験中試料の電位が-328 mVに達しえない場合には割れが発生していない。

以上のごとく、応力腐食割れの発生と試料の電位との間には、かなり密接な関係があると思われる。

2.4 ピットの発生位置と機構

応力腐食割れの誘発期間はCl⁻イオンの吸着、被膜の破壊およびピットの形成の過程であるとするならば、これが金属組織上どのような部分でどのようにして起こるのかを知る必要がある。

ここで述べるピットは普通にいわれている孔食におけるピットのような大きなものを指すのではなく、光学顕微鏡ではみえない程度の微小なものを考えている。Brownら²⁰⁾によると表2.2でみられるように普通の孔食や全面腐食起こしやすい環境ではむしろ応力腐食割れを起こし難い。すなわち、オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れを考える場合表面の酸化被膜を無視することはできない。

この酸化被膜は図2-14²¹⁾に示すようにオーステナイト・マトリックスの原子配列と一定の関係をもっている。18Cr-8Niステンレス鋼の場合の表面被膜は(Fe, Ni)CrO₄結晶で、地金の原子間隔とは図3-14にみられるようにき

表2.2 18Cr-6Niステンレス鋼ストリップ(伸び14%)の沸騰塩化物溶液による応力腐食割れ試験結果(半円型試験片)

(Franks, Binder & Brown)

塩化物	濃度%	結 果	寿命, hr	塩化物	濃度%	結 果	寿命, hr	
LiCl	10	割れず	—	FeCl ₃	0.05	点食	—	
	30	割れ	183		0.10	点食	—	
	50	割れ	63		0.20	点食	—	
NH ₄ Cl	10	点食と割れ	—	SrCl ₂	10	少し腐食	—	
	30	点食と割れ	350		30	少し腐食	—	
	飽和	点食	—		50	少し腐食	—	
BaCl ₂	10	わずかに腐食	—	NiCl ₂	10	侵さず	—	
	30	わずかに腐食	—		30	点食	—	
					飽和	点食	—	
SnCl ₂	10	Snを析出	—	CrCl ₂	10	著しい腐食	—	
	30	腐食	—		30	著しい腐食	—	
	50	腐食	—		50	著しい腐食	—	
CaCl ₂	10	少し点食	—	HgCl ₂	10	著しい腐食	—	
	20	少し端面割れ	—		ZnCl ₂	10	腐食せず	—
	50	少し端面割れ	—			30	腐食せず	—
			50	点割れ		69		
NaCl	10	少し点食	—	MnCl ₂	10	少し腐食	—	
	20	少し点食	—		20	少し腐食	—	
	30	少し点食	—		30	少し腐食	—	
KCl	10	少し点食	—	42	少し割れ	5		
	30	少し点食	—					
	50	少し点食	—					

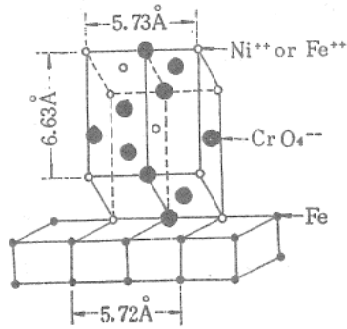


図2-14 オーステナイト系ステンレス鋼表面の酸化被膜の構造 (山口)

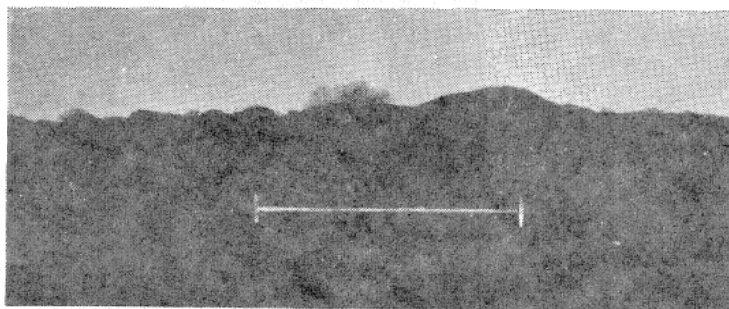
わめて近い、18 Cr-8Ni-Mo ステンレス鋼になると、(Fe, Ni) CrO₄ のほかに MoO₃ も形成されるが、その原子間隔は 2.43 Å で 18 Cr-8Ni ステンレス鋼の (111) 面の 2.49 Å ときわめて近く、被膜の密着性はより一層に高い。

オーステナイト系ステンレス鋼のマトリックスには完全に焼なましした場合でも、10⁶ cm/cm³ 程度の転位を含んでいる。この転位がマトリックス表面に現われている部分では、その上部の酸化被膜の原子配列にも乱れが生ずる。すなわち、この部分はよりエネルギーレベルの高い活性な部分になる。

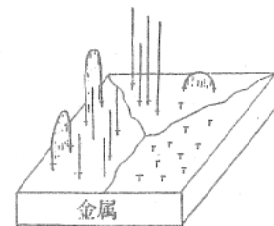
オーステナイト系ステンレス鋼を Cl⁻ イオンのようにオーステナイト・マトリックスに対し強い腐食性を示すイオンを含む水溶液中に浸

漬した場合には、Cl⁻ イオンが酸化被膜のこの活性な部分の酸素原子と置き変わることによって吸着する。その場合、引っ張り応力の働いている部分ではこの吸着がより大量であり、吸着後局部の引っ張り応力が除去されると、その部分に集中的に吸着していた Cl が全体に一樣に分布するように分散するという、可逆性のあることも放射性同位元素の使用により実験的に確かめられている。

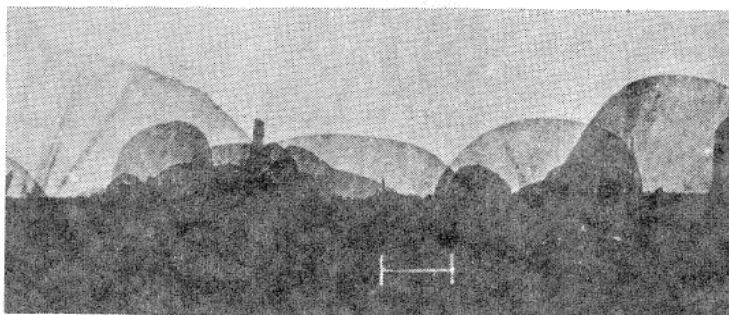
このようにして酸化被膜の活性な部分に吸着した Cl⁻ イオンはやがてその下のオーステナイト・マトリックスを腐食するようになる。Gulbransen²²⁾ はこの事実を実験的に観察している。すなわち、18 Cr-8 Ni ステンレス鋼を空気と水蒸気と塩酸の混合気体 (100°C) 中に置いた場合に、写真 2-2(a) に見られるような腐食生成物が形成されるのを電子顕微鏡で観察している。彼はこの腐食生成物が不規則に配列した転位の腐食によってきたものであると考察し右側に書いたような模型図を示している。さらに彼は同じ環境中でステンレス鋼に応力をかけて実験し、腐食生成物が写真 2-2(b) に示すように扇形になることを確かめている。これは応力を付加することによって転位が線状に配列し、これ



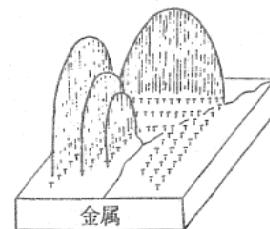
(a) 応力を付加しない場合 (×35,000)



発生核の不規則分布



(b) 応力 (44,000 psi) を付加した場合 (×9,000)



発生核の規則分布

写真 2-2 転位分布と形成される腐食生成物 (Gulbransen)

が腐食を受けたためにできたものであるとして、右側のような説明図を与えている。そしてこれが応力腐食割れの発端であると述べている。すなわち、写真2・2(b)に示したように応力を受けて一列に並んだ転位が腐食されると、図2・15(a)に示すように、その下の金属が狭い溝状に腐食される。この溝の幅は上部に形成された扇形腐食生成物の厚さが100Å程度であるこ

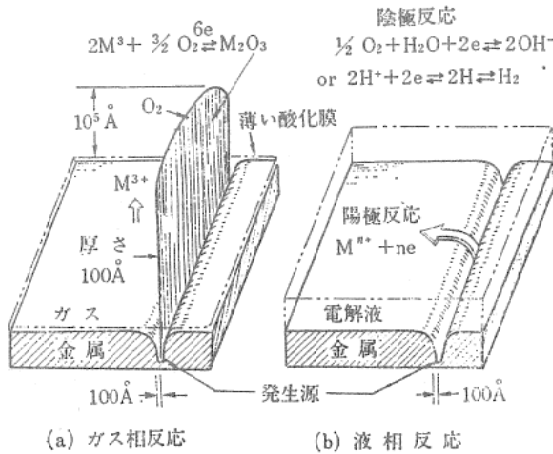


図2・15 応力腐食割れの発生源なる溝状腐食の形成 (Gulbransen)

とから判断して、それと同程度の100Å程度と推定される。このような狭い溝状の腐食が形成されるとその先端に大きな応力集中が起こって機械的な割れの発生および伝播するための必要条件が満足されるようになる。

以上はガス相中での現象である。水溶液中での腐食では扇形の腐食生成物は認められないが、これは形成された腐食生成物が溶解してしまうものと推定され、図2・15(b)に示すように、

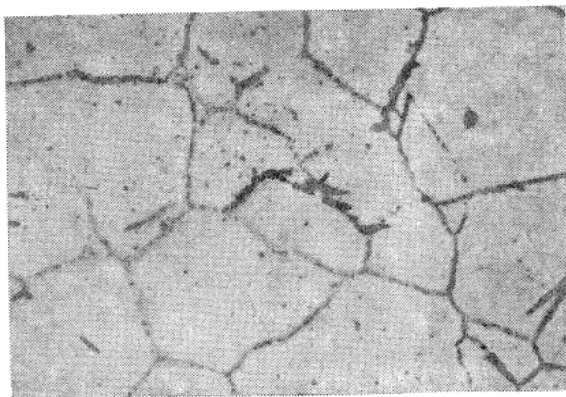
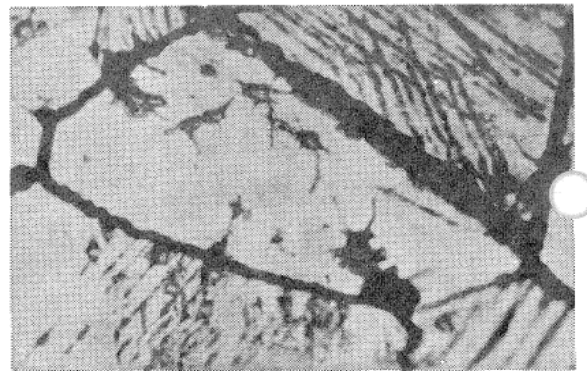


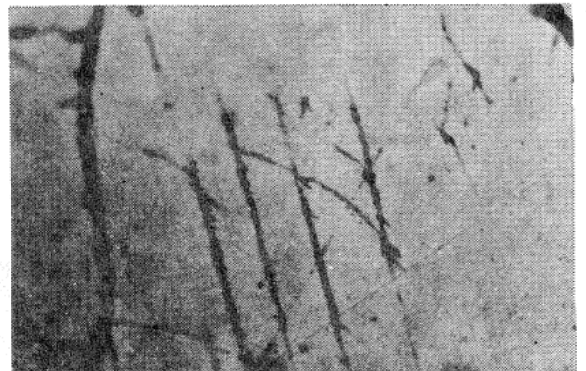
写真2・3 オーステナイト組織と応力腐食割れの発生部位 (×200) (42% MgCl₂ 沸騰水溶液)

やはり100Å程度の溝状腐食が応力腐食割れの発生源になるというのである。

つぎに、このような溝状の腐食が金属組織上のどのような部分から発生するのかについて述べる。この溝状の腐食が割れの発生源になるのであるから、応力腐食割れの発生が金属組織上のどのような部分で発生するのかをみればよい。写真2・3は応力腐食割れ発生後間もない時のAISI 304 ステンレス鋼の表面の光学顕微鏡写真であるが、割れはまだ長くのびておらず発生



(a) 粒界から発生した割れ



(b) すべり線と割れ



(c) 粒内のピットから発生した割れ

写真2・4 AISI 304 ステンレス鋼の応力腐食割れと金属組織との関係 (×1,500)

部位を大体推定しうる。すなわち、割れは結晶粒界からも粒内からも発生しており、粒界から発生した割れは粒界に沿って伝播するという事はない。さらに高倍率の光学顕微鏡写真を写真2・4に示す。写真2・4(a)は粒界から発生した割れを示し、(b)、(c)は粒内から発生した割れを示す。(b)はすべり線から発生したと推定しうるが、しかし割れがすべり線に沿ってのびる傾向はない。(c)は粒内のかなり大きなピットから発生した割れである。このように、光学顕微鏡のオーダーでは応力腐食割れは粒界からも粒内からも発生することがわかる。

Louthan²³⁾ は 18Cr-8Ni ステンレス鋼の薄膜試料を NaCl 水溶液 (Cl⁻: 100 ppm, 100°C)

中に没漬したものを電子顕微鏡直接法で観察している。その結果、写真2・5に示すように、{111}面の試料表面上の跡に微小な点食が直線状にならんで発生する。時間が進むとこれが成

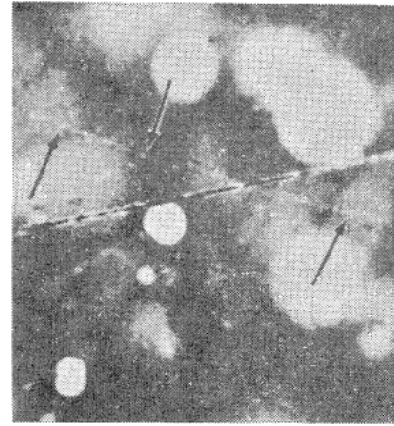
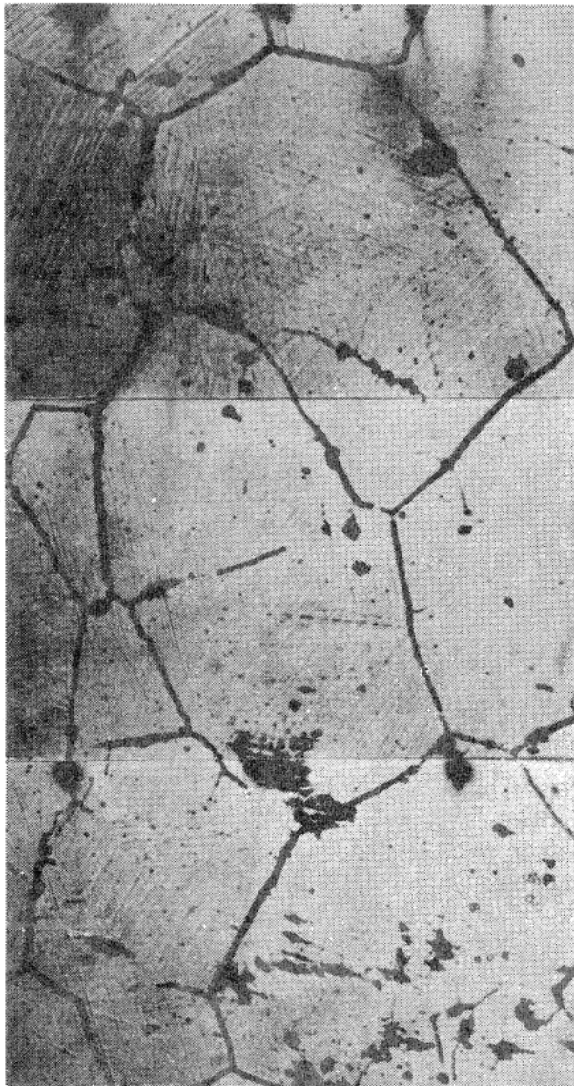
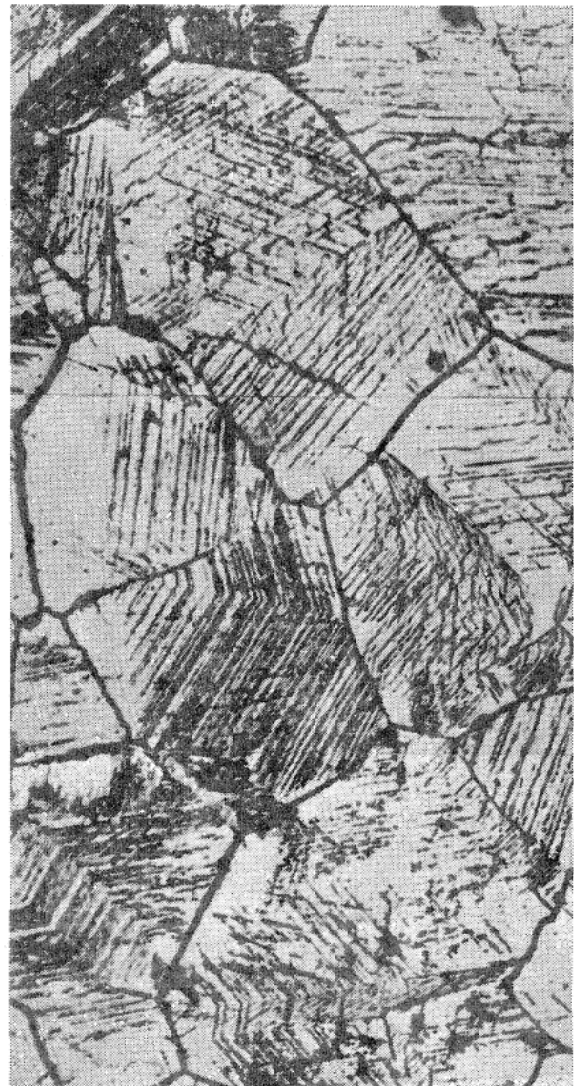


写真 2・5
AISI 304ステンレス鋼箔を希薄食塩水 (100°C) に没漬した時の {111} 跡にそう点食 (矢印)(×5,800) (Lonthan)



(a) 2 時間後



(b) 4 時間後

写真 2・6 AISI 304 ステンレス鋼の 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中で形成されたすべり線の腐食 (×600)

長して割れに似た形のポイドになる。彼はこれが応力腐食割れの発生源であると述べている。

写真 2・6 は AISI 304 ステンレス鋼に 42% $MgCl_2$ 沸騰水溶液中で荷重をかけて応力腐食割れ試験をした場合の時間の経過による表面状態の変化を示したものである。荷重の付加によって表面に現われたすべり線は試験開始後 2 時間 (写真 2・6(a)) ではまだ腐食されていないが、4 時間目の写真 2・6(b) ではすべり線が腐食されて黒くなっている。なお、大気中で荷重をかけてすべり線を出したものを腐食液中に浸漬してもこのようにすべり線が選択的に腐食されることはない。(塑性変形の影響の項で後述する。) すなわち、腐食液中で試料におこったすべりによりその表面にスリップ・ステップが形成され、

図 2・16 に模型図を示すように、このスリップ・ステップが表面の酸化被膜を切断し、酸化被膜のかぶさっていないマトリックス部分が腐食液にさらされて、その部分から腐食反応がおこると考えられる。大気中においてスリップ・

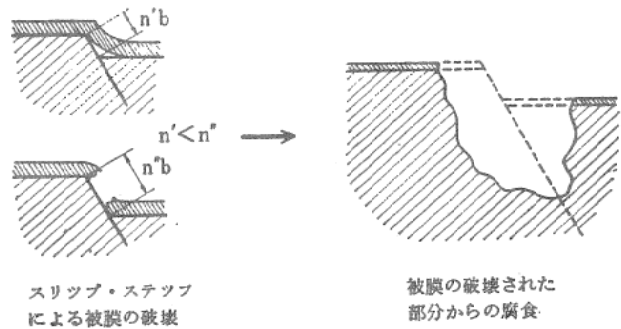


図2-16 スリップ・ステップによる被膜の破壊機構の模式図 (Dean, Beck & Staehle)

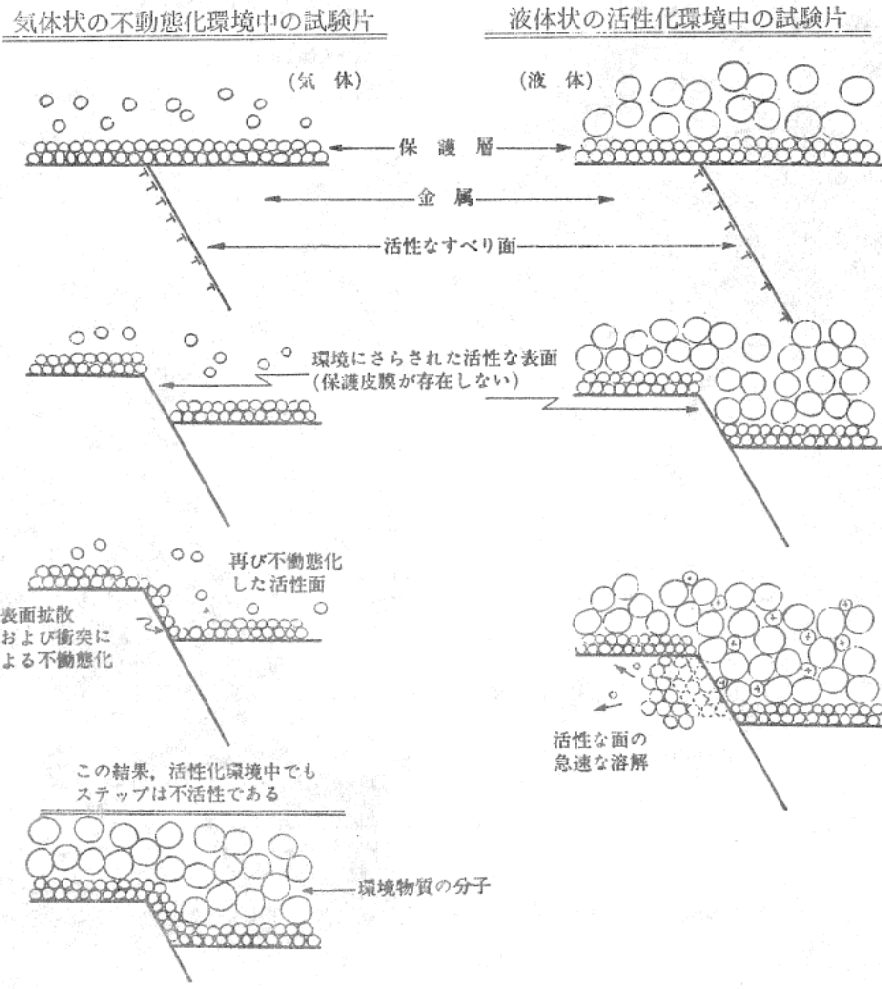


図2-17 ステップにおける活性な表面が不動態化する場合としない場合の比較。後者では急速な溶解が起こる。活性表面では水素吸収が起こりやすいかもしれない (Dean, Beck & Staehle)

ステップが酸化被膜を切断しても大気吸着および酸化により、ただちに被膜が補修されてしまうので、その後腐食液中に浸漬してもすべり線は腐食されないことになる。(図2・17参照)

このようにしてスリップ・ステップから図2・16の右図に示すようにすべり線に沿って腐食がはじまるが、Staeble²⁴⁾はここからトンネル腐食が生じ、これが応力腐食割れの発端になると述べている。すなわち、写真2・7の中央にみられる数本の棒状のものがそれで、右側に模式的に説明図を書いたように、スリップ・ステップから溝状に腐食され、ついでこの溝状腐食からパイプ状に腐食が深く進んでいくのである。なお、写真2・7はAISI 304ステンレス鋼を応力下で沸騰MgCl₂水溶液中にさらした後、表面酸化被膜を臭素溶液で除き電子顕微鏡で撮影したもので、黒い部分は厚い酸化生成物の存在を示している。

PickeringとSwann²⁵⁾もCu-Au, Cu-Alなどの合金の応力腐食割れで、このような管状のピットの発生を認めている。そしてこの管状ピットは図2・18に示すように表面のスリップ・ステップから(111)面上の〈101〉方向に浸入することを明らかにしている。

2・5 ピットから割れへの推移

オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れは、以上のような機構でまず局部腐食あるいはピットの形成で始まると考えられるが、それから割れへの推移については大別して二つの考

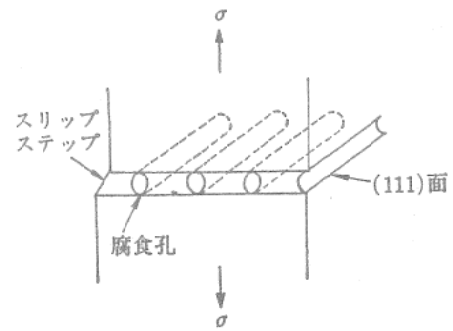


図2・18 (111)すべり面上の腐食孔 (Pickering & Swann)

え方がある。

一つはDixら²⁶⁾に端を発する考え方で、局部的選択腐食がそのまま進行し、形成された狭い溝状の腐食孔そのものが割れを形成するとする考え方である。

Hoarら¹⁴⁾は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はこの機構であると考えている。すなわち、微小なピットに応力が集中して塑性変形を生じた部分が活性化されて局部電池のアノードになり、高電流密度の腐食電流が連続的に流れて局部腐食が進行するというのである。彼らは実験結果として、割れの進行速度が2mm/hrの場合には、割れの先端における腐食電流密度は1440μA/cm²に相当することを指摘し、これは割れ目の幅を1000Åとして割れ目ごとに約0.3μAの腐食電流が流れるならば十分であり、この程度の腐食電流が局部的に流れることに不合理はな

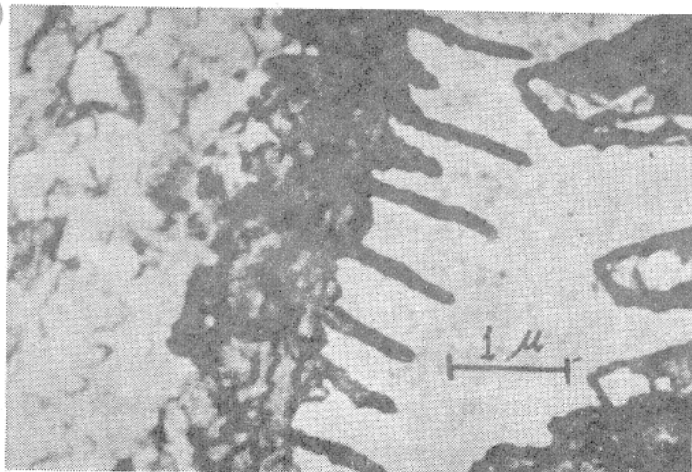
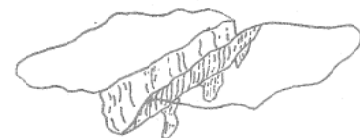


写真2・7 スリップ・ステップからトンネル状腐食の形成 (Dean, Beck & Staeble)



1. 初期の不規則な溶解



2. ついで生ずるトンネル状の溶解

いと述べている。

いま一つは、形成されたピットの先端に応力が集中し切欠効果を示してこれより脆性クラックが発生するとする考え方である。

脆性破壊の発生条件については Cottrell によってつぎのような関係が与えられている。すなわち応力 σ 、格子定数 a の金属で、 n 個の刃状転位が推積したとき、この転位内にたくわえられるエネルギーは σna である。これが自然に割れ目を生じて二つの新しい表面を作るためには、その表面エネルギーを γ とすると、

$$\sigma \geq \frac{2\gamma}{na}$$

したがって、 σ が大きいほど、また γ が小さいほど破壊しやすい。

ピット先端部の σ が大きくなるためには、ピットの切欠係数が大きくなればよい。ピットの切欠係数 α は

$$\alpha = 1 + 2(h/\rho)^{1/2}$$

ただし、 h : ピットの深さ

ρ : ピットの先端の曲率半径

与えられるから、ピットがより深く、先端がより鋭どくなればよい。これは、先に述べたスリップ・ステップからのトンネル状腐食などによって満足され、大きなピットが形成されるような腐食環境ではむしろ割れにくい由縁である。

応力 σ を上昇させる機構として、応力腐食割れの場合にはピット内に形成された腐食生成物のクサビ作用がある。

Fontana ら²⁷⁾ はオーステナイト系ステンレス鋼製のシリンダーに、これにほぼ密着して入りうる中子を挿入して 2% NaCl+3% HNO₃ 溶液中で腐食試験し、シリンダーと中子との間にできた腐食生成物の圧力によるシリンダーの内径の変化を測定して、これより腐食生成物により作られる圧力を計算している。それによると、その圧力は 4000 から 7000 psi にも達した。また彼らは $\frac{1}{4} \times \frac{3}{8} \times \frac{5}{8}$ inch のオーステナイト系ステンレス鋼のブロックの中央に幅 0.050 inch のスリットを入れ、これに容易に入りうる同材質の板を挿入して、腐食液に浸漬したところ、

ブロックと板との間のすき間に生成された腐食生成物のくさび作用で生じた応力により、スリット先端部に応力腐食割れが生ずることを示している。すなわち、応力腐食割れの場合にはピットの生成過程で生成される腐食生成物がくさび作用をしてピット壁を押し広げ、ピット先端部に外力の助けを借りずして大きな集中応力を発生しうるのである。そして、これと外力による集中応力との重畳によって必要な応力値 σ を作り出すものと考えられる。

一方、 γ が小さくなると割れやすくなるが、Uhlig²⁸⁾ は特別のイオンの表面吸着により γ が低下して割れやすくなることを指摘している。オーステナイト系ステンレス鋼の塩化物溶液による応力腐食割れの場合、 γ を低下させる吸着イオンとしては Cl⁻ が考えられるが、その他食反応によって生成された水素の吸着もある。

また水素が鋼中に吸収拡散して割れ発生の臨界条件を低下させることも考えられる。

以上述べてきた応力腐食割れの発生過程の各種要因を Staehle²⁹⁾ はパノラマ的に図 2.19 のように示している。

2.6 発生した割れの伝播

応力腐食割れの伝播機構については、単純な局部腐食の連続によると考える「一段階説」と、腐食作用と脆性破壊の2つの過程の交番を唱える「二段階説」とがある。

一段階説は局部腐食によって発生した割れが、そのまま材料中の局部アノード部を選択的に腐食することによって、割れが形成され前進すると考える説である。したがって、割れの進は連続的である必要がある。

二段階説は腐食過程と脆性破壊とが交互に発生して割れが進展するとする考えである。

一段階説では割れの異常な速さを十分説明できない点と破面より採取した腐食生成物に微視的な貝殻模様³⁰⁾がみられることから割れの前進が連続的でないという点が、この説を支持する有力な理由となっている。

機械的な割れを強調した代表的な二段階説は Keating の説³¹⁾である。

さらに新しい考え方として Forty³⁰⁾の説があ

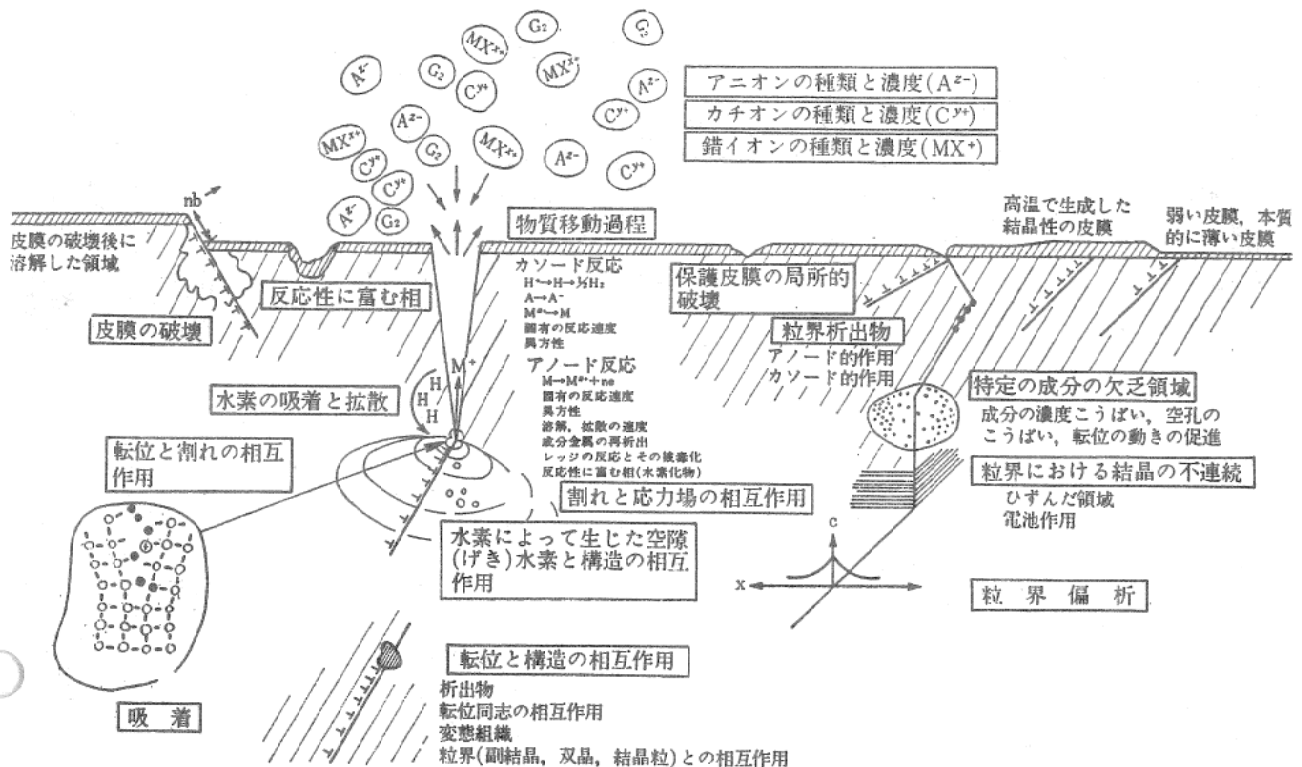


図2-19 環境割れに影響する諸因子のパノラマ的考察 (Staele)

る。彼によると、すべり帯とすべり帯との間は十分にかたいので脆性割れが進行するが、すべり帯は軟かいので脆性割れが停止する。そこですべり帯に沿って腐食が進行し、空洞が形成されて応力集中度が大きくなり再び脆性割れが進行するというのである。

オーステナイト系ステンレス鋼の場合、これらの説のいずれによっているのかは明確でないが、Hoar ら³²⁾ は一段階説を支持しており、その実証として応力腐食割れの伝播が陰極防食法の適用によって停止することを指摘している。

筆者ら¹⁷⁾ は 18Cr-8Ni ステンレス鋼の切欠引っぱり試験片について 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中で応力腐食割れ試験を行ない、試験中の電位変化と割れ進展の顕微鏡観察とを行ない、図 2-20 のような結果を得ている。図では付加応力値の小さい場合、試験開始後電位は次第に上昇し、その過程で割れが発生する、その後割れが伝播しても電位は依然として無荷重の場合の変化とよく似た過程をたどるが、さらに時間が経過して割れが長くなり、最初一本で伝播していた割れの先端に大きな塑性変形を起こして多数の

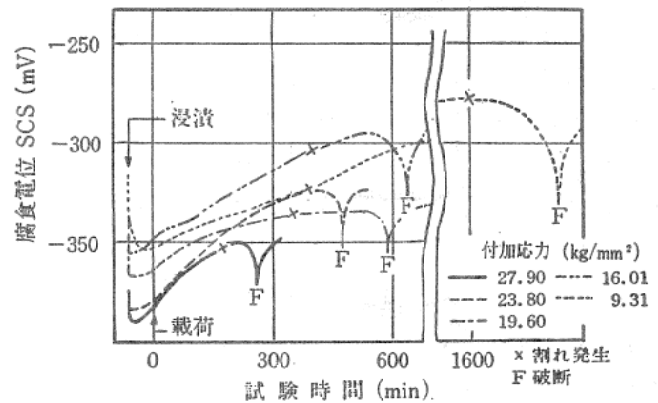


図2-20 各付加応力による応力腐食割れ試験中の腐食電位の変化 (AISI 304, 42% MgCl₂ 沸騰水溶液)

割れが出るようになると(写真 2-8 参照)、電位の上昇は抑制され、ついには電位が逆に低下しはじめ、破断時に瞬間的に大きな低下を示し、破断後は再び上昇するようになる。破断時における電位の急落は普通の引っぱり破断における同様の破断によって瞬間的に新しい破面(酸化膜をかぶっていない)を溶液にさらすことによってなされるものである。そして破断後の電位の再上昇はこの新しい破面に膜が形成されていく過程である。このようにみると、試験中における電位の低下は、塑性変形にともなう表面被

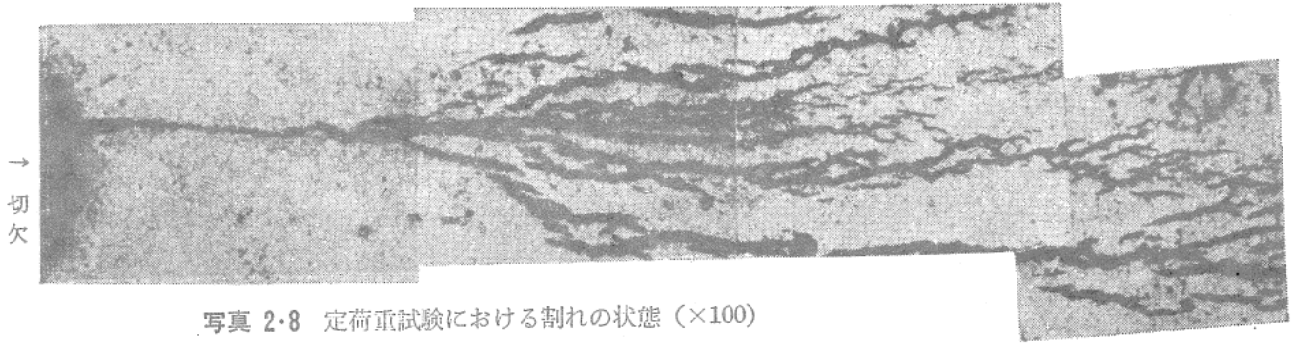


写真 2・8 定荷重試験における割れの状態 (×100)

膜の破壊や割れの先端での引き裂き破壊にともなう活性面の露出などによるものであり、荷重の付加と同時に塑性変形を生ずるような高応力試験の場合にも、荷重の付加による電位の低下はさほど大きなものでなく、試験の後半、とくに終期における電位の低下は、割れの伝播過程に機械的な引き裂き過程を含んでいることを示すものであろうと推定される。しかし割れ伝播の初期段階（比較的応力の場合）において、このような機械的過程が含まれているのかどうかは不明であり、含まれていないとすれば試験中のいつごろから現われ出すのかも明らかではないが、少なくとも電位が低下を示しはじめるころから、次第に多く含まれるようになるものとみて誤りはないであろう。

腐食過程と機械的過程とを含む割れ伝播の二段階説においては、まず局所的な腐食によって切欠が形成され、その先端に応力が集中して K 値³³⁾が K_{cr} に達するにおよんで機械的に割れが伝播する。しかし、ステンレス鋼はじん性が大きいので、機械的割れの伝播に消費さ

れるエネルギーが大きく、切欠先端に蓄えられたエネルギーを消滅してただちに停止するであろう。この際、機械的割れの先端は塑性変形のために最初のように鋭くはないであろう。再びこの先端部が腐食を受けて鋭くなり機械的割れがわずかに伸びるといふ二つの過程を繰り返すと考えられている。

オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食生成物に写真 2・9³⁴⁾にみられるような貝殻模様が現われるが、これは割れが断続的に伝播したことを意味するものと判断され、二段階説を実証する一例であろう。

二段階説による割れの伝播では、そのうちの腐食過程がこれにつづく機械的引裂き過程の引き金的作用をしているらしいことはつぎの実験結果からうかがえる。すなわち、18Cr-8Ni ステンレス鋼の引っ張り荷重下における応力腐食割れ試験の割れ伝播過程において、陰極防食法を間歇的に適用して腐食電位の変化と割れの

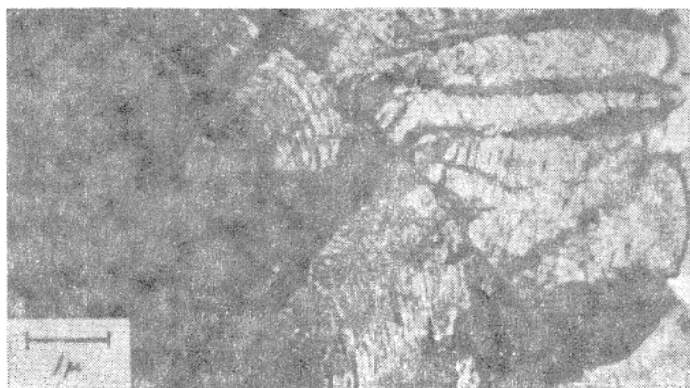


写真 2・9 応力腐食破面より採取した腐食生成物の電顕写真

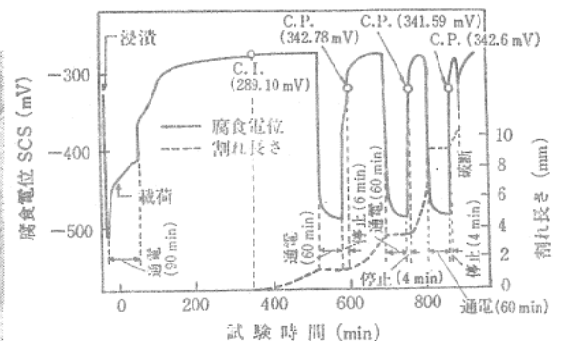


図2・21 試験片を陰極にして間歇的に電流を流した場合の電位変化と割れの進捗 (AISI 304, 42% MgCl₂ 沸騰水溶液, 9.88kg/mm², 83.5 μA/cm²)

進捗状態とを検討した。その結果を図 2・21¹⁶⁾に示す。図で割れ伝播中に陰極防食電流を印加すると、腐食電位は急激に低下し、割れはただちに停止する。また陰極防食電流を遮断すると、腐食電位は上昇しはじめるが、割れはただちには再伝播を開始せず、腐食電位がある値(C.P.)以上に上昇すると再伝播を開始する。

すなわち、陰極防食電流の印加により腐食がとまると同時に割れが停止し、陰極防食電流を遮断した後も分極が続いていて腐食電流が流れない間は割れは再伝播を開始しない。このことは腐食をとめると割れの伝播がとまり、腐食をゆるすと割れが伝播することを意味し、二段階説においても腐食過程が支配的位置にあるものと考えられる。

3. 応力腐食割れの一般的特性

応力腐食割れは腐食環境中で材料が応力を受けて起こる現象であるから、その要因としては材料と応力と腐食環境とあげられる。ここではオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れの場合にみられるこれらの要因の一般的特性について述べる。

3-1 腐食環境

応力腐食割れは腐食疲れとは異なり、すべての腐食環境で起こるというものではない。個々の材料で応力腐食割れを起こしやすい腐食環境がある。

オーステナイト系ステンレス鋼の場合の応力腐食割れを起こしやすい環境を示すと表 3・1¹⁷⁾ のようである。なかでもアルカリ・ハライドの高温水溶液は最も割れを起こしやすいものであり、42% MgCl₂ 沸騰水溶液は実験室の加速液としてよく用いられるものである。

塩化物水溶液には種々のものがあるが、前章(表 2・2 参照)でも述べたように、一般的にみて全面腐食を起こしやすい溶液中では割れを起こしにくく、逆に全面腐食を起こさない溶液中でよく割れる傾向にある。

Williams と Echel³⁵⁾ はアルカリ燐酸塩処理缶水中におけるステンレス鋼の応力腐食割れについて検討し、溶液中の Cl⁻ イオン濃度のほか、

表3-1 18Cr-8Ni ステンレス鋼の応力腐食割れを起こす環境

硫酸アルミニウム	I T	塩化マグネシウム	T
塩化アンモニウム	I T	塩化第二水銀	I T
硝酸アンモニウム	I	塩化メチル (含水)	T
塩化バリウム	I T	有機酸+塩化物	T
塩化カルシウム	I T	有機塩化物	T
塩化コバルト	T	塩化カリウム	I T
塩化エチル	I T	水酸化カリウム	T
フッ化ケイ素酸	T	アルミ酸ナトリウム	I T
フッ化水素酸	I T	水酸化ナトリウム	I T
塩化水素	T	硫酸ナトリウム	I T
硝酸, 塩酸, フッ化水素酸の混合酸洗液	I T	硫酸溶液*	I T
塩化リチウム	I T	亜硫酸溶液	I T
		塩化亜鉛	T

* 10g/l の Na₂S および 30g/l の NaOH を含む白色溶液 (177°C, 7.0~10.5kg/mm²) I: 粒界割れ, T: 貫粒割れ, I T: 粒界および貫粒割れ

O₂ の溶解量も重要であることを図 3・1 のように示した。すなわち、Cl⁻ イオン濃度がいかにも高くても、O₂ の量が 0.5 ppm 以下になると応力腐食割れが起こらなくなる。このことは応力腐食割れにおいて溶存 O₂ が不可欠のものであることを意味し、多分つぎに示す鉄の腐食反応における復極剤として働き、腐食を持続させる役割をはたしているものと考えられる。この

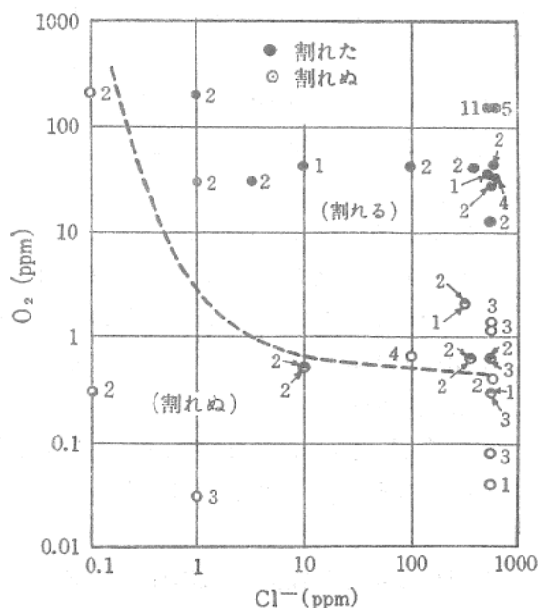
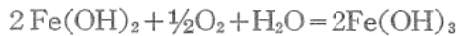
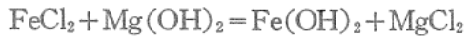


図 3-1 アルカリ燐酸塩処理罐水中のステンレス鋼の応力腐食割れ感受性におよぼす Cl⁻ および O₂ の影響、数字は試験数を示す

ことから逆に、応力腐食割れの過程にはつぎの腐食反応が起こっており、この反応が停止すると割れなくなるのではないかと推定される。

鉄の塩化物溶液中における反応



(この反応に O が必要)

この他、塩化物水溶液中に他のイオンを添加すると応力腐食割れ感受性が変化する。

たとえば、図 3.2 は Gräfen³⁶⁾ が 42%

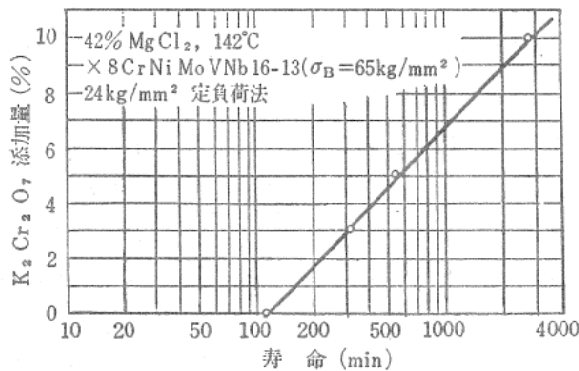


図 3.2 42% MgCl₂ 試験におよぼす K₂Cr₂O₇ 添加の影響

MgCl₂ 溶液に K₂Cr₂O₇ を添加して応力腐食割れ寿命におよぼす影響をみたものであるが、K₂Cr₂O₇ のわずかの添加は寿命をいちじるしくのばす。しかし、Edeleanu³⁷⁾ は Cr⁶⁺ イオンは応力腐食割れ寿命にあまり影響しないと述べている。また試験中溶出した Fe²⁺ イオンは割れにくくする作用があるといわれている³⁷⁾。

一般的にみて、溶液中に酸化剤の添加は応力腐食割れを起りやすくし、還元剤か強い酸化剤の添加は応力腐食割れを起りにくくする傾向にあるといわれている。

一方、同種の腐食液であっても、溶液の濃度、温度、pH が変化すると応力腐食割れ寿命が変化する。

図 3.3³⁹⁾ は 42% MgCl₂ 水溶液の温度を変えた場合の応力腐食割れの発生時間、伝播時間および破断時間の変化を示したものである。同図中には T. P. Hoar ら³²⁾の結果をもあわせて記

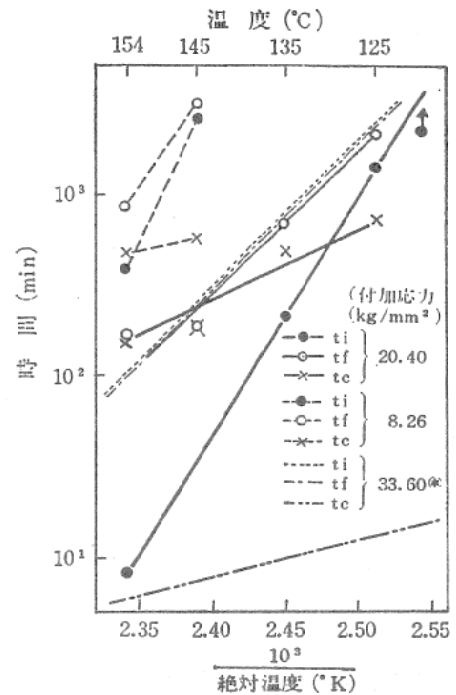


図 3.3 応力腐食割れの発生時間 (t_i)、伝播時間 (t_e) および破断時間 (t_r) におよぼす 42% MgCl₂ 溶液の温度の影響 (AISI 304) (⊗) T. P. Hoar の結果

入した。なお、Lissner³⁸⁾ によると、伝播速度 V はつぎの式で与えられる。

$$V = \frac{1}{t_r} = \frac{dx}{dt} = K_1 K_2 e^{-Q/RT}$$

ここで V は時間 t に長さ x の応力腐食割れを生ずる伝播速度で、t_r は一定寸法の試験片が破断するまでの時間である。また K₁ は応力腐食割れの機械的要因によって定まる定数で、K₂ は化学的要因によって定まる定数である。R はガス定数、T は絶対温度、Q は活性化エネルギーである。

この式はつぎのように変形される。

$$\ln V = -\ln t_r = \ln(K_1 K_2) - \frac{Q}{RT}$$

K₁K₂ が一定であれば、すなわち付加応力値および腐食液の種類、および濃度が一定であれば、ln t_r と 1/T との関係は直線となるはずである。そこで図 3.3 も両対数で表示した。その結果、図でみられるようにいずれも直線関係となりつつ。そして溶液の温度が低くなるほど、割れの発生時期も伝播速度もおそくなる。

割れの発生時期が腐食液の温度の変化とともに

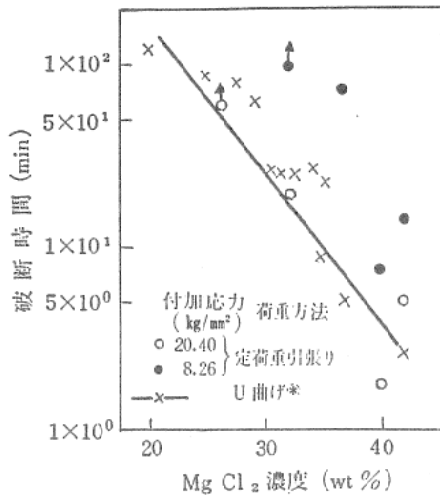


図 3-4 AISI 304 の応力腐食割れ 破断時間
におよぼす $MgCl_2$ 濃度の影響
(*) C. Edeleanu の結果

に変化することについては、腐食電位からよく説明できることは前節で述べたところである。

図 3-4¹⁹⁾ は $MgCl_2$ 沸騰水溶液の $MgCl_2$ の濃度を変えて応力腐食割れ試験をした場合の破断時間の变化を示したものである。図中には Edeleanu³⁷⁾ が U 字型曲げ定ひずみ試験で行なった結果もあわせて示した。この結果から溶液の濃度がうすくなるほど破断時間が長くなるのがうかがえる。

さらに、溶液の pH を変えても応力腐食割れ寿命は変化する¹⁹⁾。

実装置の応力腐食割れに対して重要な環境要因としては、 Cl^- イオン濃度と温度であることが事故調査結果によって示されている。しかも、実装置におけるステンレス鋼の選択はプロセス流体の腐食性を対象としておこなわれるにもかかわらず、問題の起こるのはむしろ冷却側で、冷却水中の Cl^- イオン濃度が重要である。一方、温度は問題になる冷却水の温度よりは、その反対側のプロセス流体の温度がよく関係しているようで、これら両者の要因をパラメーターとして事故例を整理すると図 3-5³⁹⁾ にみられるような一定の関係が求められる。

したがって、実装置の設計に当たっては、環境要因として、上記 2 要因をとくに取りあげるべきであろう。

3.2 応 力

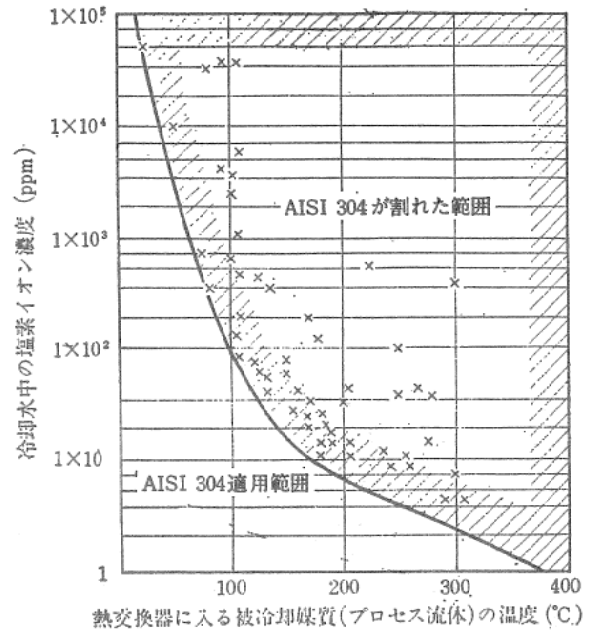


図 3-5 実装置における割れ事故を対称とした環境条件の関係

応力腐食割れはその言葉の示すとおり、腐食と同時に応力が働いていることがこの割れの発生上必要である。この際の応力はいうまでもなく引張り応力であって、圧縮応力のもとでは応力腐食割れは起こらないといわれている。

実装置において応力腐食割れの起こる応力源としては、溶接や加工に伴う残留応力から運転中の使用応力にいたるまでさまざまであるが、先の事故調査結果¹²⁾の示すところによると、表 3-2 にみられるように、加工による残留応力が応力腐食割れの原因になったものが 48.7% と全体の半数ちかくあり、溶接残留応力が原因になったものが 31.0% とこれに次いでいる。この両者をあわせると実に 79% 以上になり、実際に起こる応力腐食割れ事故はその相当数が残

表 3-2 応力腐食割れの原因となった応力
区分別件数

応 力 の 種 類	件 数	比率%
加工残留応力	55	48.7
溶接残留応力 (ライニング施工によるものを含む)	35	31.0
操業時の熱応力	17	15.0
操業時の作動応力	4	3.5
機器据付時の拘束による残留応力	2	1.8
合 計	113	100.0

留応力によっているといっても過言ではない。

一般に残留応力は多くの種類の破壊現象を助長することが多く、問題視されているが、しかし、残留応力のみで破壊することはほとんどなく、外力と重畳してはじめて破壊をもたらすものである。ところが、応力腐食割れは残留応力のみで容易に発生するので、とくに溶接構造など残留応力の存在しやすいものでは重視しなければならない。

引張り応力 (S) と応力腐食割れ寿命 (L)

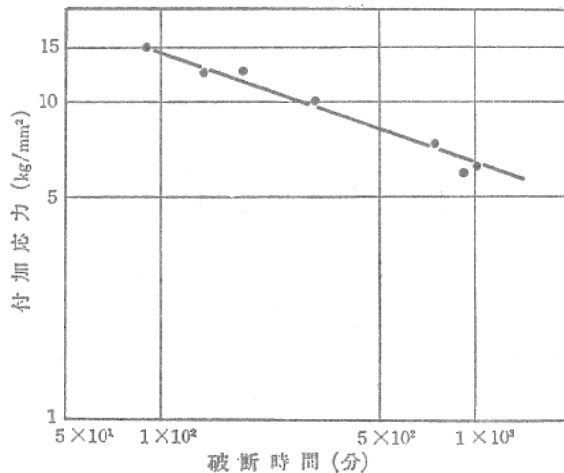


図 3-6 AISI 304 ステンレス鋼の 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中における応力腐食割れ試験結果 (定荷重試験)

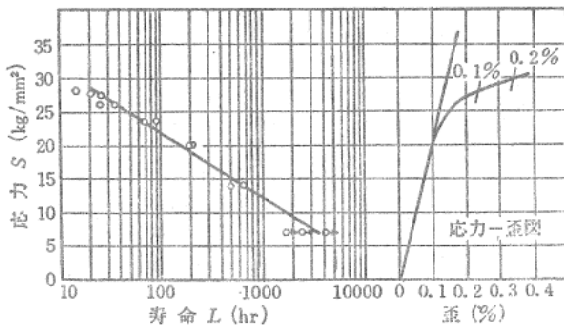


図 3-7 AISI 347 の 42% MgCl₂ 試験 (定歪法) における S-L 線図 (Scheil)

との間には両対数表示 (log S: log L) か、片対数表示 (S: log L) かによって直線関係が存在する。そして応力値が高いほど寿命が短くなる。今それぞれの表示法による例を図 3-6 および図 3-7⁴⁰⁾ に示す。

さらに付加応力を低下していくと、図 3-8 でみられるように、ついにそれ以下の応力では破

断が起こらなくなるような限界応力 (threshold stress) が存在する。この限界応力値は後述するように材料の種類によって異なり、なかには AISI 316 のようにほとんど 0 に近い値を示すものもある。曲げビーム形の試験では材料の耐力以上の付加応力で試験することはむずかしいが、引っ張り定荷重形の試験では材料の破断荷重まで付加することができる。図 3.8 は定荷重試験であるが、0.2%耐力を超えて付加応力を大きくしていくと、材料によっては破断時間に大きな乱れを生ずる。

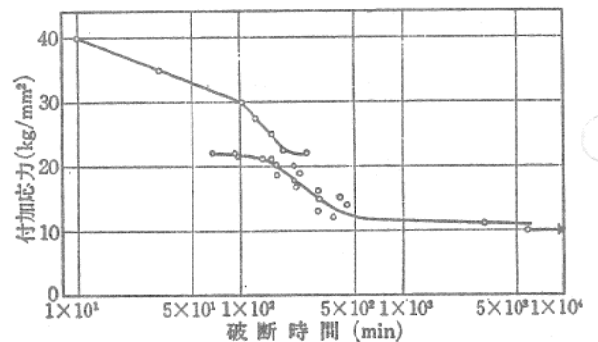


図 3-8 AISI 304 の定荷重応力腐食割れ試験における応力-破断時間曲線 (42% MgCl₂ 沸騰水溶液)

これは荷重の付加と同時に試験片が大きな塑性伸びを生ずることによるもので、後述する塑性変形の影響の所で詳しく説明する。

さて、各付加応力段階での試験片表面の割れのマクロ的分布状態は写真 3-1 に示すように、限界応力値付近の付加応力の場合には割れは破断個所に 1 本ないしは数本発生する程度で表面全体にわたって分布するようなことはない。しかし、付加応力によって試験片の表面にすべり線が現われるような応力段階 (0.2%耐力まで) では試験片の表面全面にわたって多数の小さな割れが発生する。そして、この間、付加応力が增大するほど割れの数が増加するように様子に変化する。この事実は筆者らが以前にも確認している⁴¹⁾。また材料にあらかじめ塑性加工を与えておくと、れによって耐力が上昇するが、その上昇と同程度に割れ分布の傾向特性も高応力側に移動することが表 3-3⁴²⁾ からうかがえる。

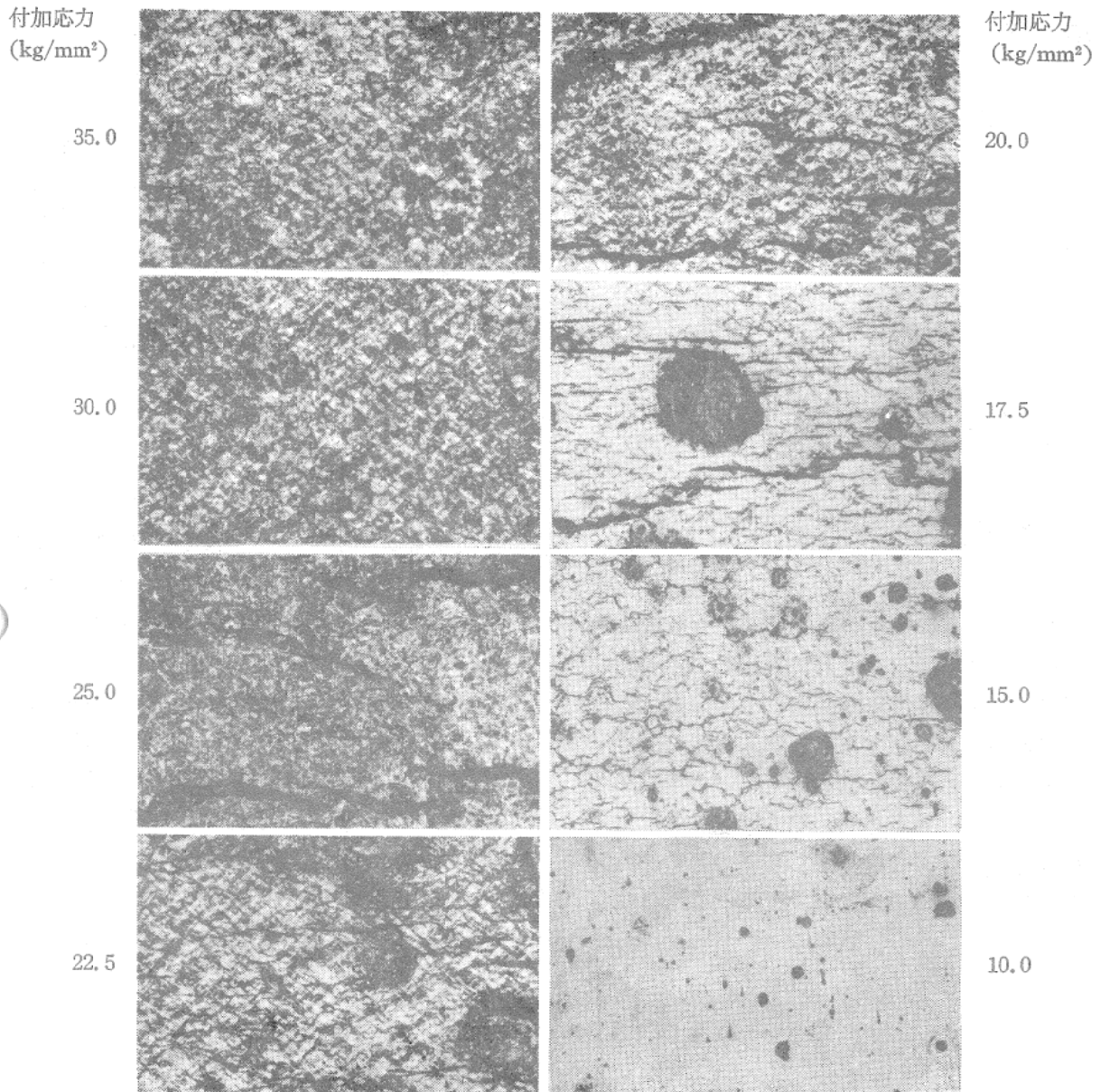


写真 3-1 各応力で応力腐食割れ試験した場合の割れの分布状態 (×100)

○ 大気中での予ひずみの付与によって、割れ分布と応力との関係が高応力側に移動するという事実は、この傾向特性が付加応力によって作られる塑性変形そのものに直接起因するものでないことを意味している。予ひずみ付与によって上昇した耐力と関係しているところから、むしろ腐食液中での応力の付加による試験片の伸び量と関係しているように思われる。すなわち、腐食液中で試験片が伸びると表面の酸化皮膜が破れて内部の活性な金属が腐食液にさらされるようになり、これが割れの発生点となりうるものと推定されるが、伸び量が大きい程皮膜の破損

個所の数が多くなるであろうから、割れの発生点の数が増し、割れが多数に分布することになる。そしてこの伸びは材料の耐力を基準として扱えばほぼ等価になるであろう。さらに大気中で予ひずみを付与した時にも表面皮膜が破壊されるが、大気中であるのでただちに補修されて、皮膜破壊の効果は消失するものと考えられる。

一方、付加応力値が0.2%耐力を超えて不安定破断応力に向って上昇すると、写真3-1の高応力側でみられるように、付加応力値の増大とともに割れの分布密度は小さくなる。これは腐

表3・3 冷間加工による応力腐食割れの分布の変化

	付加応力 (kg/mm ²)	冷間加工 (%)				
		0	7	15	30	45
AISI 304	35	○	○	○	×	×
	30	○	○	×	×	×
	25	△	×	×	×	×
	20	△	×	×	×	×
	15	×	×	×	×	×
	10	×	×	×	×	×
AISI 316	35	○	○	×	×	×
	30	△	△	×	×	×
	25	△	×	×	×	×
	22.5	×				

注) ○きわめて多数の割れ発生 △多数の割れ発生
×少数の割れ発生

食液中での大きな荷重の付加により大きな塑性伸びが生じて皮膜が全面的に破壊して、試験片全面にわたって活性部が露出して全面腐食的な性格が現われるためであると考えられる。

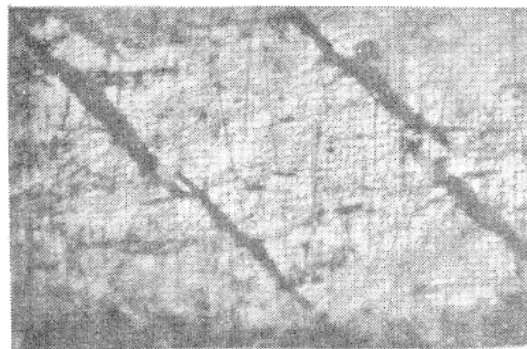
つぎに応力の方向と割れの方向との関係についてであるが、筆者らは以前丸棒試験片に引張り軸力とねじりとを重畳して応力腐食割れ試験をしたことがある。ねじり荷重だけを付加し

た場合には試験片表面の引張り主応力は45°方向であり、割れは写真3・2(a)に示すようにこれと直交した45°方向に発生した。さらにこれに軸力を重畳すると、その大きさが大きくなるほど試験片表面の引張り主応力方向は45°から軸方向に傾くようになるが、割れもこの合成主応力に直角方向に発生した。ねじりと軸力を合成した場合の一例を写真3・2(b)に示す。

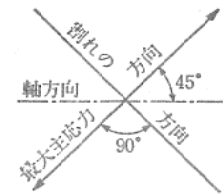
すなわち、応力腐食割れは表面の最大引張り主応力に直交する方向に伸びるといえることができる。

構造物の表面に存在する残留応力は二次元的なひろがりをしており、応力腐食割れは上述のように最大主応力方向にはほぼ直交して起こる。したがって直接的に割れを引き起こすのは最大主応力であるが、これと直交する最小主応力無関係ではない。

国広⁴⁹⁾は18Cr-8Niステンレス鋼の直交十字引張り試験片を用いて、42% MgCl₂ 沸騰水溶液で応力腐食割れ試験を行ない、直交して付加する引張り応力値を変化させてその影響を検討している。その結果は図3・9で見られるように、一軸荷重の場合にくらべ二軸等荷重の場合



(a) 単純ねじりの場合



(b) ねじりと軸引張り
とを合成して付加した
場合

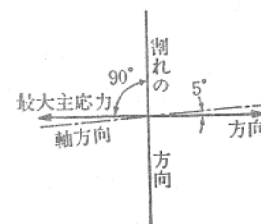


写真 3・2 最大主応力方向と割れ方向との関係

の方が応力腐食割れの発生時間は短く、また二軸等荷重でない場合は最大応力 σ_1 が同じなら、これと直交する小応力 σ_2 が大きいほど割れ発生時間が短い。彼はこれらの応力値を解析し、割れ発生を支配するものは最大主応力ではなく歪エネルギーであるとの見解をとっている。

切欠を有する試験片の場合には切欠先端部付近で複雑な応力の流れを生じ、応力腐食割れの

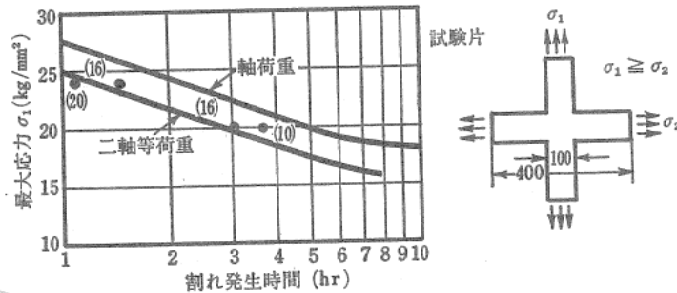
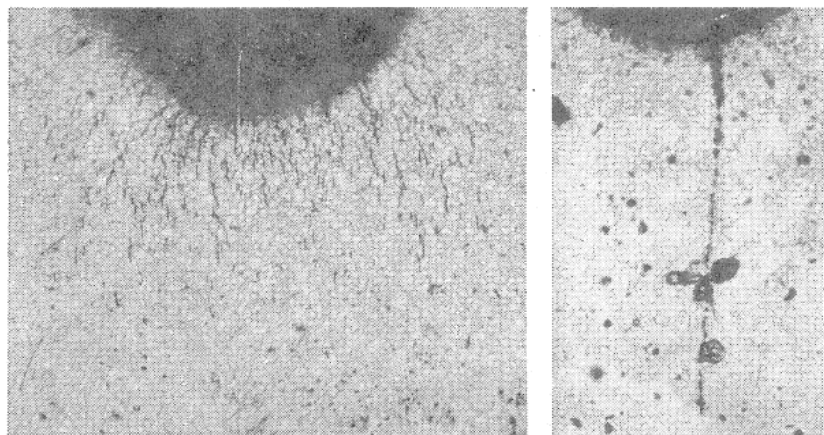


図 3-9 応力腐食割れ発生時間に及ぼす多軸荷重の影響 (AISI 304 十字型試験片, 42% MgCl₂ 沸騰水溶液, 図中の数字は σ_2 を示す)

向きもそれにともなって複雑になる⁴⁴⁾。一例として AISI 304 の薄板引っ張り試験片の両側に 45°V 切欠を入れて、引っ張り荷重下で応力腐食割れ試験した場合の割れの分布状態を写真 3-3 に示す。平均応力が 20 kg/mm² と高い場合には切欠底から多数の割れが発生し、その分布状態は最大主応力線に直交するようになってい。一方、平均応力が 8 kg/mm² と小さい時には、切欠底から割れが一本より出ないため、主応力線との関係は判然とはしないが、垂直に伸



平均応力：20 kg/mm²
試験時間：400分

8 kg/mm²
1,800分

写真 3-3 45°V切欠 (切欠底半径 0.25 mm) 部の応力腐食割れの分布状態 (×100) (AISI 304板引っ張り試験片, 42% MgCl₂ 沸騰水溶液)

びている。

切欠試験片にあつては、切欠によって応力集中を起こすので平均応力で評価される限界応力値は平滑材の場合より低下する。いま、一例として、AISI 304 の薄板両側切欠引っ張り試験片および丸棒円周切欠引っ張り試験片について切欠形状を変えて 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中での応力腐食割れ限界応力を求め、形状係数 (α) (応力集中係数) との関係で示したのが図 3-10 で

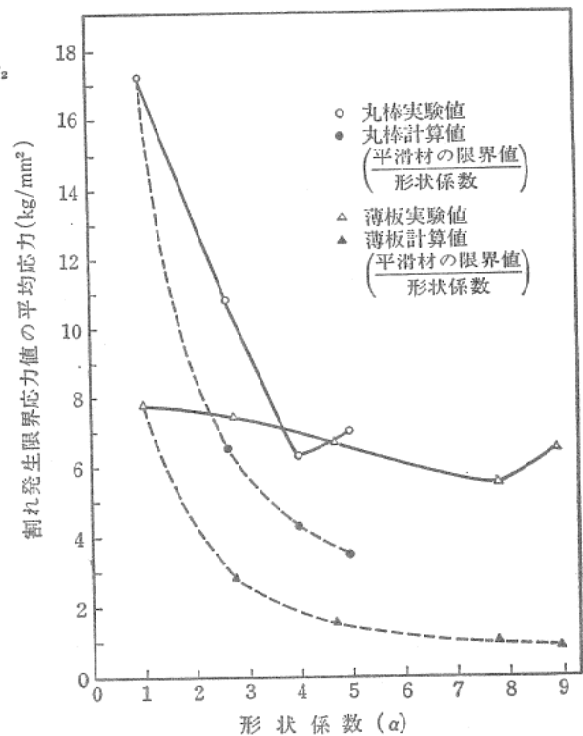


図3-10 破断限界応力値と形状係数との関係

あり、これより応力腐食割れに対する切欠係数 (β) を求めて示したのが図 3-11 である。形状係数が大きくなるほど、すなわち切欠が鋭くなるほど平均応力で示した限界応力値は低下し、結果として形状係数が大きくなり、割れやすくなる。しかし、形状係数が 4 をこえると逆転する傾向が認められる。すなわち実際の構造物にあつても形状係数が大なる切欠は作らないように、

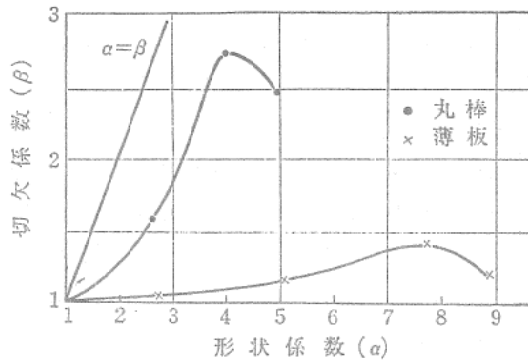


図3-11 切欠係数と形状係数との関係

存在する場合には限界応力値をかなり低く取って設計すべきである。

応力腐食割れには発生限界応力値の他に伝播の限界応力値が存在する。AISI 304 の丸棒試験片に 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中で引っ張り定荷重をかけて応力腐食割れ試験した場合の応力-破断時間曲線を 図 3-12⁴⁵⁾ に点線で示す。

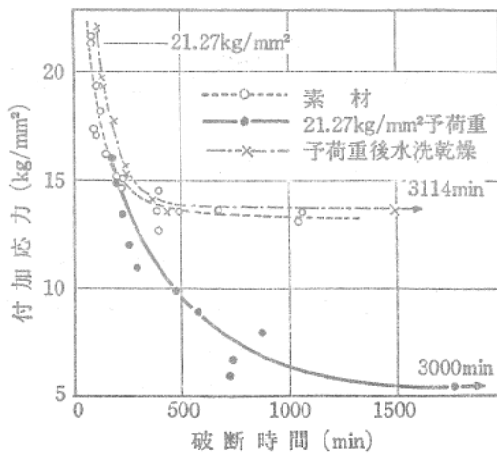


図3-12 割れ発生限界応力値と割れ伝播限界応力値

図からこの場合の割れ発生限界応力値はほぼ 13 kg/mm² であることがわかる。一方同じ試験片に最初 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中で 21.27 kg/mm² の応力を 10 分間付加し、割れの発生を確認してから腐食液にあるままで種々の応力値にまで減荷して応力腐食割れ試験を行ない、破断時間を求めたのが 図 3-12 の実線である。図で明らかなように、このような予荷重の付加をすると、限界応力値が約 5 kg/mm² にまで低下する。これは予荷重時に発生した割れが原因であるが、予荷重後に腐食液から取り出して水洗

乾燥すると 図 3-12 の一点鎖線のようにもとの予荷重を付加しない場合の結果と一致してしまう。このことは予荷重時に発生した割れが単に切欠として働いて限界応力値を低下させたのではなく、割れの先端が活性な状態になって限界応力値を低下させたものと解するべきである。そして、この低い限界応力値は先端が活性な応力腐食割れを伝播させるに必要な限界応力値である。

さて、応力腐食割れは 0.3 mm/hr という遅い速度で伝播する⁴⁴⁾ので、溶接板がその残留応力で応力腐食割れを起こすような場合には、割れの伝播に伴い、残留応力が再分布して割れの先端付近に引っ張りの残留応力を発生し、写真 3-4⁴⁵⁾ にみられるように最初圧縮の残留応力で

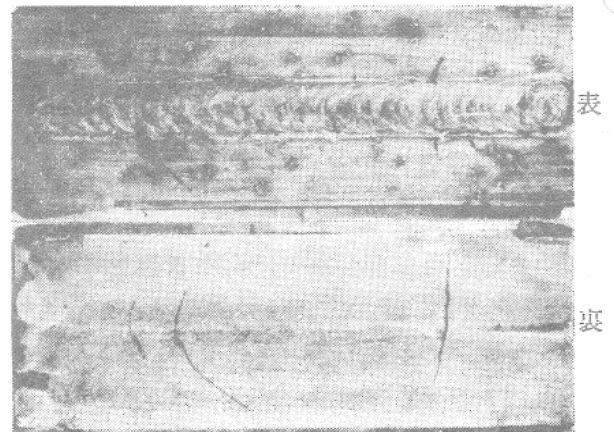


写真 3-4 溶接残留応力で発生した応力腐食割れ (AISI 304, 42% MgCl₂ 沸騰水溶液, 7日間浸漬)

あった領域にまで割れが伝播していく。割れの伝播に伴う溶接残留応力の再分布の様態を 図 3-13⁴⁵⁾ に示すような軟鋼溶接板の中央から溶接線に直交して両側に対称的にこの目を入れていき、割れの伝播の代用とするモデル試験で調査した。その結果を 図 3-14 に示すが、最初圧縮の残留応力であった部分にこの目が入っていても、その先端部に引っ張りの残留応力の集中が認められる。この目が伸びていく各段階でのこの目の先端部の応力を取り出して、この目の長さとの関係で図示したのが 図 3-15 で、この図に 3-12 の割れ伝播限界応力の 5 kg/mm² を記入すると、割れが伸びうる長さの見当がつく。

応力腐食割れ環境が定まれば、応力と割れ発

生時間あるいは寿命との間には一定の関係があり、また図3・8でみられるように、それ以下の応力値ではもはや応力腐食割れが起こらないと思われるいわゆる、 σ 応力腐食割れ発生限界応力値、も定まる。

実際の環境と同じ環境あるいはそれから類推できる加速環境を用いて、応力と寿命との関係あるいは限界応力値を求めることにより設計基準にしたり、耐

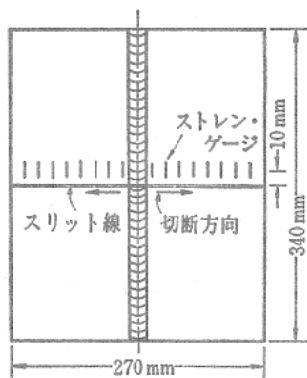


図3・13 モデル試験板の寸法
(軟鋼, 板厚 10 mm, V開先, 手溶接)

応力腐食割れ材料の選択基準にしたりすることができる。他方、特定の加速環境中での応力と割れ発生時間との関係、限界応力値あるいは割れが最大主応力に直交して発生することなどの特性を利用して、複雑な残留応力分布をした板の応力分布の大局を応力腐食割れ試験によって

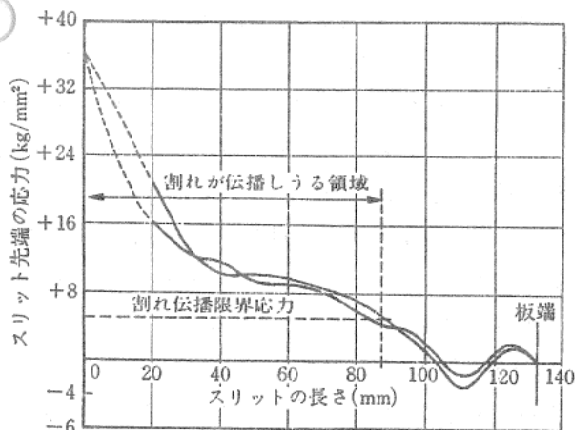


図3・15 スリットの伸長ともなうスリット先端の応力値の変化

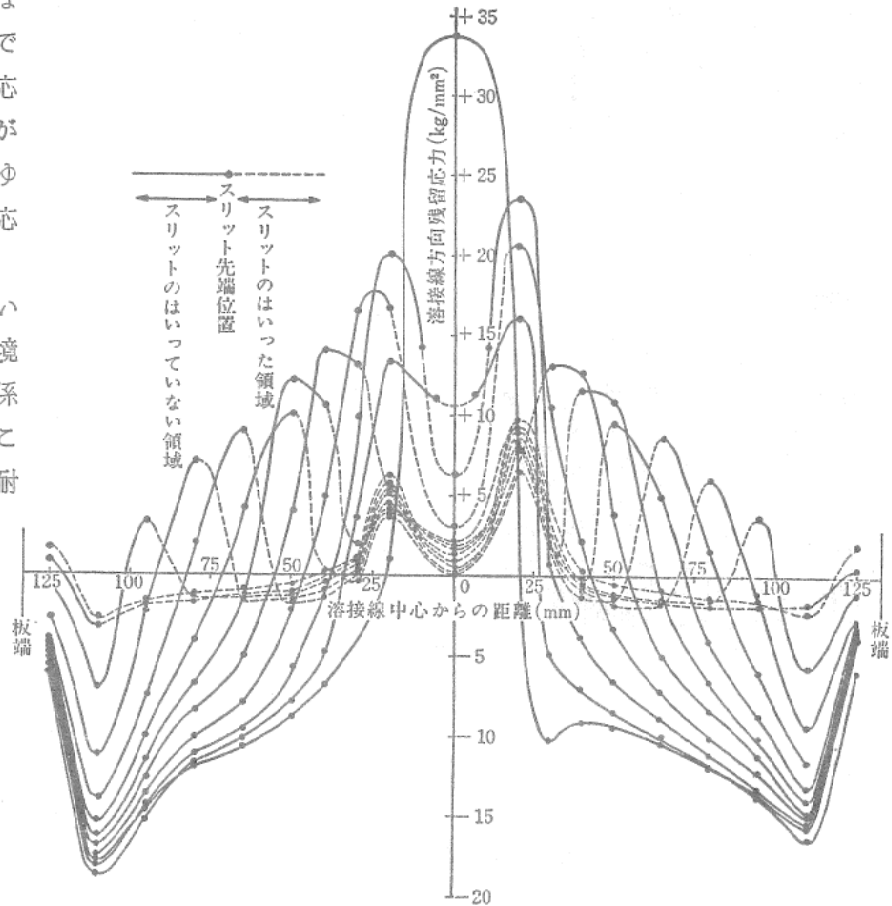


図3・14 スリットの伸長ともなう溶接残留応力の再分布

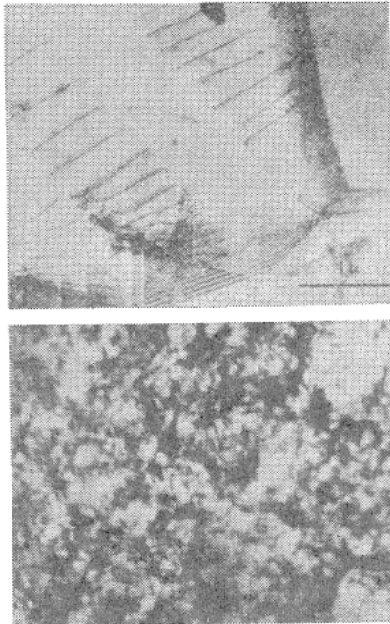
とらえることもできる⁴⁶⁾。

3・3 塑性変形

(a) 金属組織的影響

オーステナイト系ステンレス鋼を塑性加工するとすべり変形が起こり、転位が増殖するなどの塑性変形と加工によるマルテンサイト変態とが起こり得る。これらは応力腐食割れ抵抗に影響を与える。

オーステナイト系ステンレス鋼のように面心立方格子の金属では積層欠陥を生じやすく加工すると粗大すべりを生じて転位は写真3・5⁴⁷⁾(a)のような共面配列を形成する。加工が進むと交さすべりを生じて転位がもつれ合い図3・5(b)にみられるようなセル構造を形成する。交さすべりの難易は積層欠陥エネルギーと関係がある。すなわち、積層欠陥エネルギーが小さいと転位が半転位に分解して、拡張転位をつくる。半転位は更に異なるバーガースベクトルを持っており、どの半転位も一つのすべり面上にしか存在



a) 弱加工した
ステンレス鋼
(Gupony)

b) 7.8% 引張
り加工したス
テンレス鋼
×1,600
(whelan)

写真 3・5 ステンレス鋼の加工程度による
転位分布の差異 (透過電子顕微鏡写真)

し得ないから、すべり方向が共通なほかのすべり面上に移るためには、すなわち、交さすべりを生ずるためには一度収縮しなければならぬ。積層欠陥のエネルギーが小さいときには欠陥の幅が大きく、収縮しにくく共面配列を生ずるようになる。

ステンレス鋼に固溶しているNのような原子は比較的低温(たとえば200°C程度)で転位部分に拡散してきて窒化物になり析出する。転位が共面配列をしている場合には面状の窒化物層が形成され、ここから応力腐食割れが発生するとも考えられている⁴⁹⁾。したがって転位が共面配列をしている場合には応力腐食割れが起こりやすく、セル構造になっている場合には割れが起こりにくいことになる。いま一例として18Cr-Niステンレス鋼の積層欠陥エネルギーと応力腐食割れ寿命に対するNiの影響を示すと図3・16⁴⁹⁾のようになり、積層欠陥エネルギーが高いものほど割れにくいことがよくうかがえる。

転位がセル構造を作りやすくなるのは材料の積層欠陥エネルギーが高い場合であるが、加工時の温度も関係し、同じ加工度でも低温になるほどセルの直径は小さくなる。

オーステナイト系ステンレス鋼を加工した場

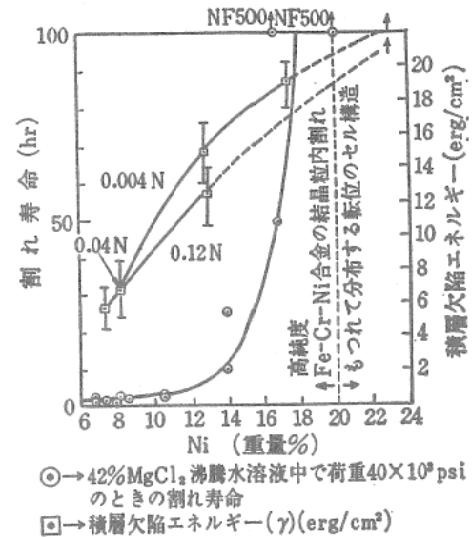


図3・16 18Cr-Ni ステンレス鋼の積層欠
陥エネルギーと応力腐食割れ寿命
に対するニッケルの影響

合のいま一つの金属組織上の問題は、加工によるマルテンサイト変態である。

オーステナイト系ステンレス鋼の成分と加工によって起こる、マルテンサイト変態の難易との関係について Post ら⁵⁰⁾はつぎの式を与えている。

$$Ni_{theor} = \frac{(\%Cr + 1.5 \times \%Mo - 20)^2}{12} - \frac{\%Mn}{2} - 35 \times \%C + 15$$

材料中に含まれる Ni 量がこの計算値より多い場合には Md 点*が常温よりも低く、常温で加工してもマルテンサイト変態を起こさない。

Md 点以下の温度で加工すると、加工度が増すほど、また加工温度が低いほど多量のマルテンサイト変態を起こす。

加工変態によって生じたマルテンサイトはオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ抵抗を高めるといわれている⁵¹⁾。

結局、応力腐食割れ抵抗におよぼす加工の効果としてはマルテンサイト変態と転位のセル化とが主なものとして挙げられる。

現用の数種のオーステナイト系ステンレス鋼を種々の温度で引っ張り加工した場合の加工度

* Md 点とは加工によって $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を起こす加工温度の上限である。

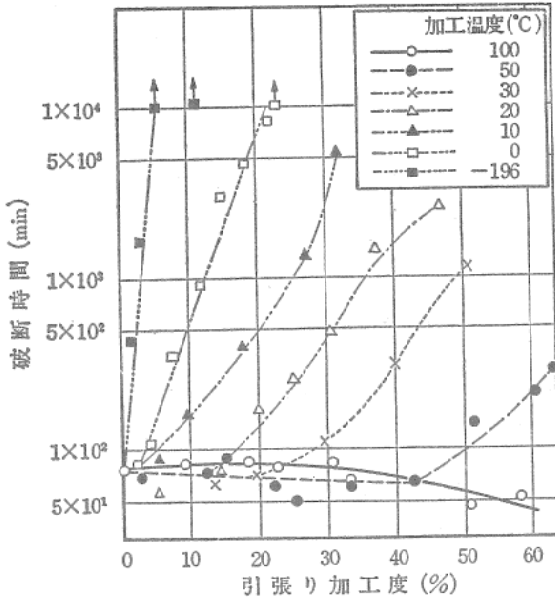


図3-17 応力腐食割れ寿命におよぼす加工度と加工温度の影響 (AISI 304 ステンレス鋼, 42% MgCl₂ 沸騰水溶液, 付加応力: 25 kg/mm²)

(標点間長 20 mm の伸び %で表示) と 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中で引っ張り定荷重試験 (付加応力 25 kg/mm²) した場合の破断時間との関係を図 3-17~図 3-19 までに示す⁵²⁾。

図 3-17 は 18Cr-8Ni ステンレス鋼の結果であるが、加工温度が 50℃以下の場合には加工度が増すほど破断時間が長くなり、また同じ加工度でも加工温度が低いほど破断時間が長くなる。とくに -196℃においてはわずか数%の加工でもはや破断しなくなる。この鋼種は Ni 含有量が比較的少ないので積層欠陥エネルギーが低く転位のセル化よりもむしろ加工変態による

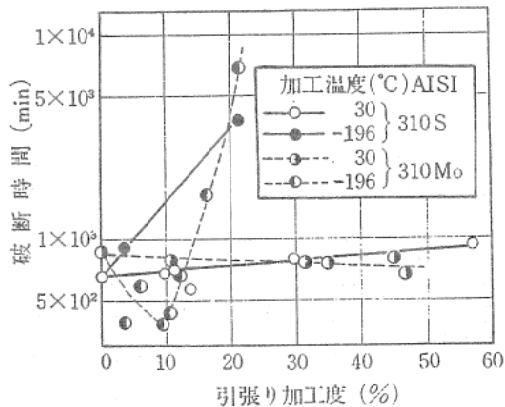


図3-18 応力腐食割れ寿命におよぼす加工度と加工温度の影響 (42% MgCl₂ 沸騰水溶液, 付加応力: 25 kg/mm²)

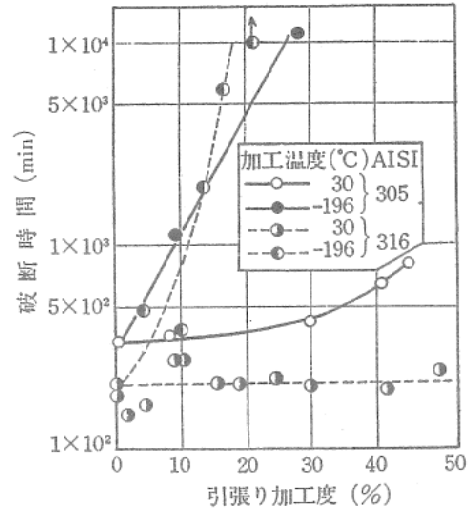


図3-19 応力腐食割れ寿命におよぼす加工度と加工温度の影響 (42% MgCl₂ 沸騰水溶液, 付加応力 25kg/mm²)

応力腐食割れ抵抗の向上が期待される。この場合の試料について応力腐食割れ試験前に、X線回析法によってマルテンサイト量を定量した結果を図 3-20 に示す。図 3-17 と図 3-20 とを対比してみると、加工によるマルテンサイト量の増加の傾向と破断時間の延長の傾向とが比較的良好に一致している。この関係をさらに明瞭に示すために、マルテンサイト量と破断時間との関係で図示すると図 3-21 のようになる。図で明らかのように多少の散らばりはあるがマルテン

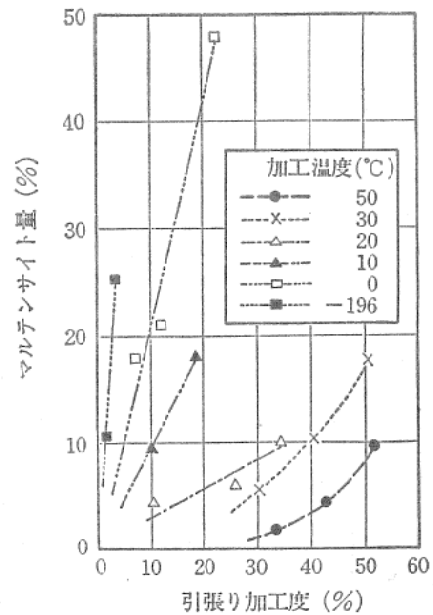


図3-20 AISI 304 ステンレス鋼の引っ張り加工変態によるマルテンサイト量

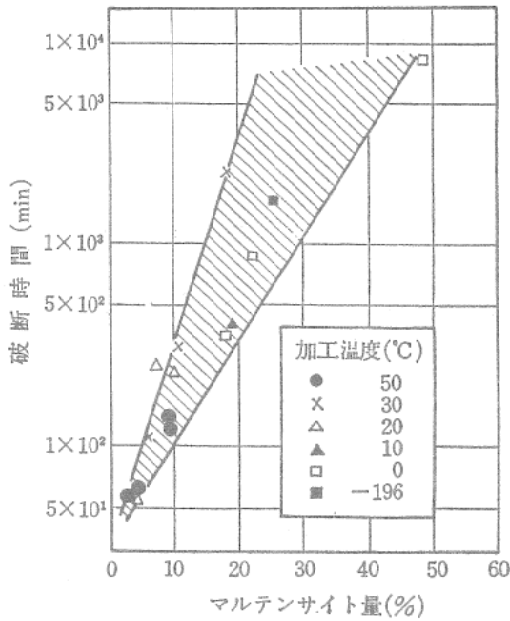


図3-21 AISI 304 ステンレス鋼の加工態によるマルテンサイト量と破断時間との関係

サイト量が増すほど破断時間が長くなり、マルテンサイトが破断時間延長の主役をしているとみることができる。

一方、AISI 310 S (25Cr-20Ni) や AISI 310 Mo (25 Cr-20 Ni-Mo) などのステンレス鋼では Ni 含有量が高いので -196 °C という低温で加工してもマルテンサイトは検出できない。

表3 4 各種ステンレス鋼の加工による応力腐食割れ破断時間の変化と加工マルテンサト、積層欠陥エネルギーとの対比

AISI	積層欠陥エネルギーの大小	加工温度 (°C)	加工度 (%)	マルテンサイト	加工による応力腐食割れ破断時間の延長の有無
304	小	100	<60	検出できず	延長せず
		30	<20 30	検出できず 約 5%	延長せず 延長
		-196	約 1	約10%	延長
305	中	30	<45	検出できず	延長せず
		-196	9.3 28.2	かろうじて検出 約30%	延長 延長
316	小	30	<50	検出できず	延長せず
		-196	13.5 16.5	検出できず わずかに検出	延長 延長
310S	大	30	<57	検出できず	わずかに延長
		-196	<21	"	延長
310 Mo	中	30	<47	"	延長せず
		-196	<21	"	延長

しかし、図 3-18 でみられるようにこの温度で加工すると応力腐食割れの破断時間が延長する。この場合の破断時間の延長はマルテンサイトによるのではなく、これらの鋼種の積層欠陥エネルギーが高いので加工により転位がセル化しやすいことによってなされるものと考えられる。

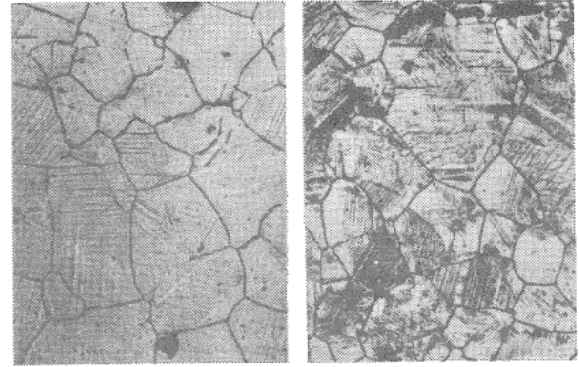
また図 3-19 で AISI 305 (18 Cr-12 Ni) と AISI 316 (18 Cr-12 Ni-2 Mo) の両ステンレス鋼を 30°C で加工した場合を比較すると、AISI 305 鋼は加工によって破断時間が延長するが AISI 316 鋼は加工しても破断時間は変化しない。これらの鋼種を 30°C で加工してもマルテンサイト変態が起こらないので、AISI 305 鋼の加工による破断時間の延長は転位のセル化によるのであるが、AISI 316 鋼のように Mo 含まれると積層欠陥エネルギーが低下して加工による転位のセル化が進みにくく図 3-19 でみられるように破断時間が延長しない。

以上述べてきた鋼材の積層欠陥エネルギーの高低と加工によるマルテンサイトの変態量と応力腐食割れの破断時間との関係をまとめて示すと、表 3-4 のようになり、積層欠陥エネルギーの高いステンレス鋼または加工についてマルテンサイト変態を起こす加工条件の場合、加工に

よる応力腐食割れ破断時間の延長が起こることがよくうかがえる。

なお、図 3-17 で 100℃ 加工した場合には加工度が 60% に達しても破断時間は長くない。これは AISI 304 ステンレス鋼の場合の結果であって、この鋼種の M_d 点は 100℃ 以下であるため 100℃ で強度の加工をしてもマルテンサイト変態は起こらずにこれによる破断時間の延長は期待できない。しかし 60% もの加工をすると大量のすべり線が発生しているはずであるが、図で明らかなようにこのようなすべり変形は応力腐食割れ抵抗に直接関係しない。

大気中での塑性加工により生じたスリップ・ステップは大気によってただちに酸化皮膜を形



a) 大気中ですべり発生
b) 腐食液中ですべり発生

写真 3-6 加工によって発生したスリップ・ステップの腐食状態 (×400) (42% MgCl₂ 沸騰水溶液)

工度 (%)	付 加 応 力 (kg/mm ²)			
	35	30	25	20
0				
7				
15				
30				
45				

写真 3-7 各種加工度の常温引張り加工をした AISI 304 ステンレス鋼の 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中における応力腐食割れ状態 (×100)

成するために、その後腐食液中に浸漬して応力腐食割れ試験をしても写真3・6(a)で見られるようになら腐食を受けず、応力腐食割れの発生点にはなり得ない。しかし、腐食液中での応力の付加によって生じたスリップ・ステップは写真3・6(b)に示すようにただちに腐食を受けて割れの起点になりうるものと推定される。したがって応力腐食割れの発生点については応力腐食割れ試験時の材料の降伏点と関係するものと考えられ、試験前に加工して降伏点を高めておくと、その後、同じ試験応力を付加してもそれによって生ずるスリップ・ステップの密度は減少し、割れ発生起点を提供する確率は減少するはずである。写真3・7⁵³⁾は AISI 304 ステンレス鋼に常温で引張り加工を与えたものを、42% MgCl₂ 沸騰水溶液中の引張り定荷重方式で応力腐食割れ試験した試験片の表面の状態である。なお試験片表面は加工前に研磨してあるので加工時の表面変形と、応力腐食割れ試験時のそれとが重なって現われている。この写真で割れの分布をみると、同じ加工度に対しては付加応力が高いほど多くの割れが発生しており、加工度が大になると傾向は付加応力の高い側に移動しているのがよくうかがえる。

さて、応力腐食割れには割れが発生するまでの時間と発生してから試験片が破断するまでの伝播時間とがあるが、加工によって破断時間が延長される場合にこれらのいずれが主として延ばされているのかについて述べておく。

図3・17および図3・18の場合と同じ材料 (AISI 304 および AISI 310 S)、同じ試験片で表3・5に示す条件で引張り加工を与え、その後試験片平行部中央に 0.5 mmφ の円孔ノッチを穿けたものについて、応力腐食割れ試験中16倍の顕微鏡で連続観察して割れの発生時期をとらえた。その結果を表3・5に示すが、破断時間の延長は主として割れ伝播時間の延長によっていることがうかがえる。これをより明瞭に示すためにつぎのように規定される I および P の値で図示したのが図3・22である。

$$I = \frac{\text{加工材の割れ発生までの時間}}{\text{固溶化熱処理材の割れ発生までの時間}}$$

表3 5 加工材の応力腐食割れの発生時間と伝播時間

AISI	平均付加応力 (kg/mm ²)	加工条件		応力腐食割れ				
		温度 (°C)	加工度 (%)	tf (min)	ti (min)	tp (min)	I	P
304	25	固溶化熱処理のまま		72	30	42	1	1
		100	75.3	145	82	63	2.7	1.5
		30	45.5	2127	77	2050	2.6	48.9
		-196	1.7	1015	145	870	4.8	20.7
310S	25	固溶化熱処理のまま		310	98	212	1	1
		100	47.7	1230	83	1147	0.8	5.4
		30	61.8	1436	162	1274	1.7	6.0
		-196	31.4	2451	196	2255	2.0	10.6

注) tf: 破断時間, ti: 割れ発生までの時間, tp: 割れ伝播時間

$$P = \frac{\text{加工材の割れ伝播時間}}{\text{固溶化熱処理材の割れ伝播時間}}$$

この図で明らかのように、破断時間の伸びる加工条件の場合には I 値の増加に比べ P 値がきわめて大きく増大しているのがわかる。そして P 値の増加はとくにマルテンサイト変態をとまなう加工において大きい。多分後述する δ フェライトの keying effect と同様の効果を加工マルテンサイトも示して、割れの伝播を妨害するものと考えられる。また加工にとまなう転位のセル化によって破断時間の延長する AISI 310

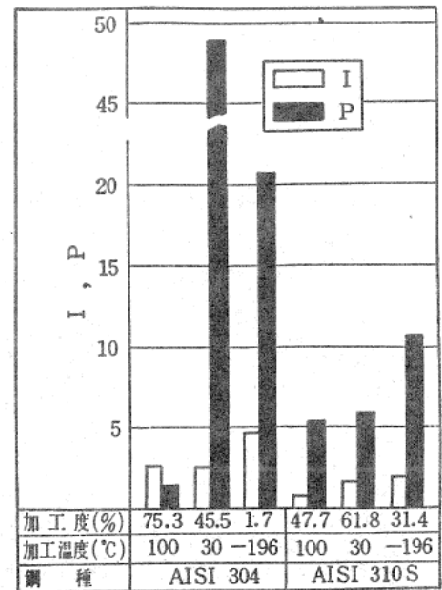


図3 22 応力腐食割れ発生時間および伝播時間におよぼす加工の影響の I 値および P 値による表示

S ステンレス鋼の場合にも、セル化した転位が割れの伝播を阻止して伝播時間を延ばすものと考えられる。

(b) 力学的影響

構造物の建造に当たって曲げやプレスなどの加工を行なうと、その加工によって残留応力が発生し、応力腐食割れの原因になる危険性があるが、さらに加工によって材料の耐力が上昇し、その後に溶接施工などを行なうと、上昇した耐力程度の高い溶接残留応力が発生して応力腐食割れに対する危険性を高める恐れがある。

いま一例として圧延加工による AISI 304 ステンレス鋼の機械的性質の変化を図 3・23⁵⁴⁾ に

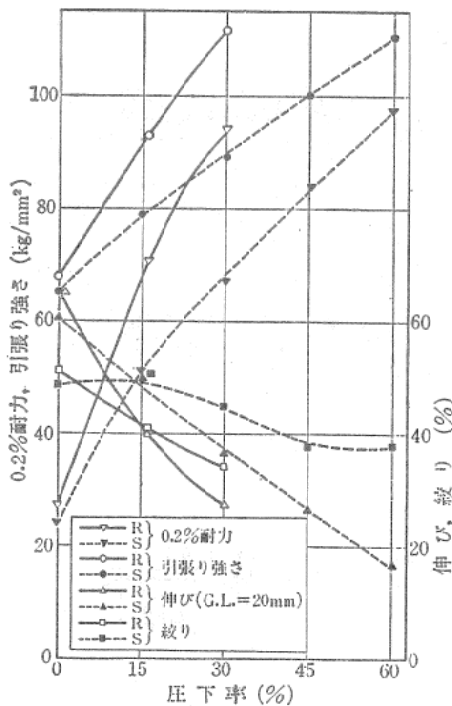


図3-23 冷間圧延材 (R) および圧延後鋭敏化熱処理材 (S) の圧延による機械的性質の変化

示す。また耐力とかたさの間には図 3・24 のようにほぼ直線的な関係が認められる。したがってかたさを測定することによってその材料の耐力を推定することもできる。

SUS 27 ステンレス鋼に常温で引張り加工を与えた板 (厚さ 6 mm, 幅 84 mm, 長さ 150 mm) の中央に溶接ビードを置いた場合の残留応力分布を図 3・25⁵⁵⁾ に示す。図で溶接線方向の残留応力をみると、冷間加工をしていない材

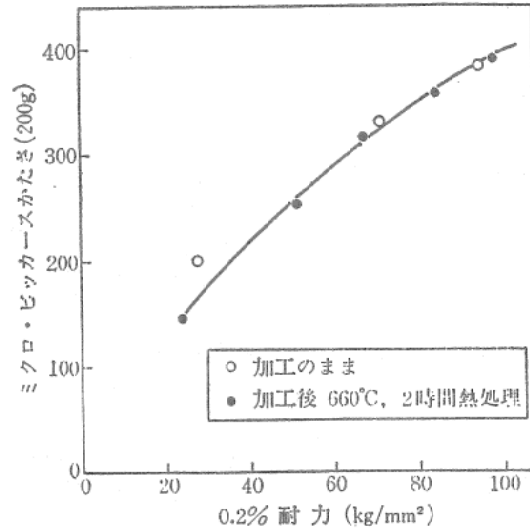


図3-24 冷間圧延材の 0.2% 耐力と表面かたさとの関係

料では中心から 10 mm 離れた位置で約 22 kg/mm² の引張り残留応力が存在する。ところが、冷間加工度が 15% のものになると同じ位置で 40 kg/mm² 程度の引張り応力が残留している。さらに冷間加工度が 40% のものになると残留応力は 60 kg/mm² になる。

すなわち溶接中心から 10 mm 程度離れたと

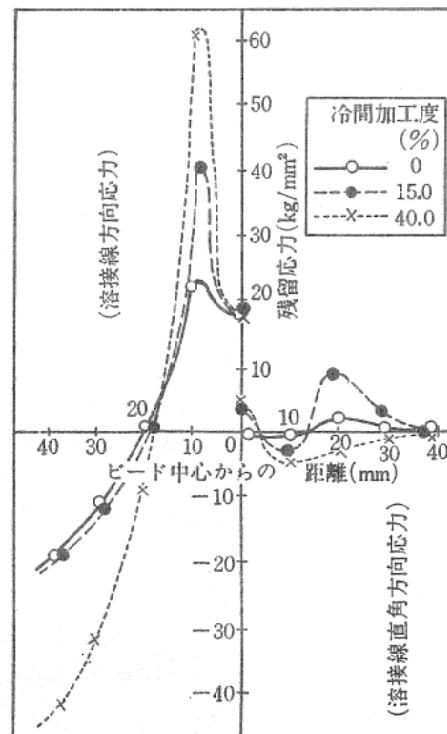
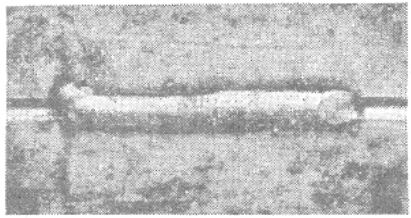
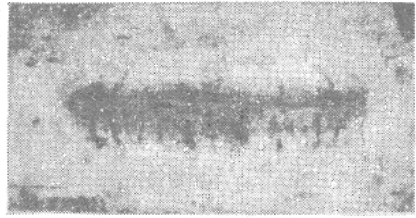
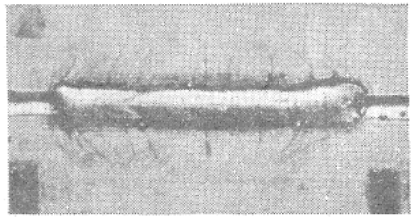
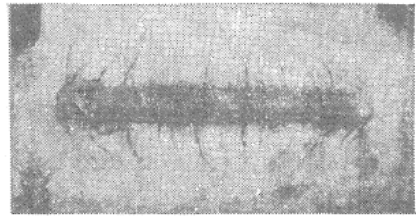
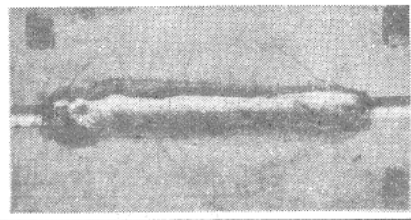
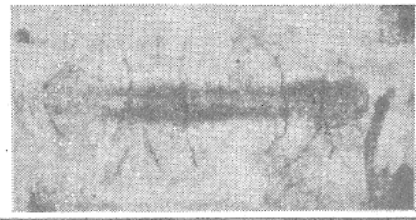
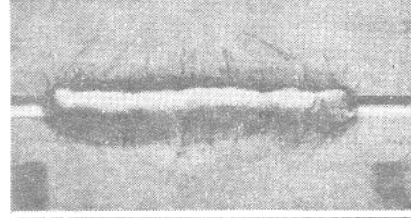
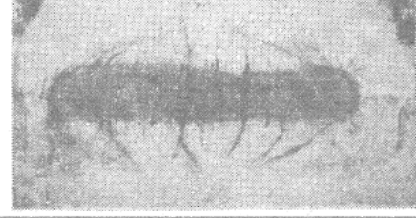
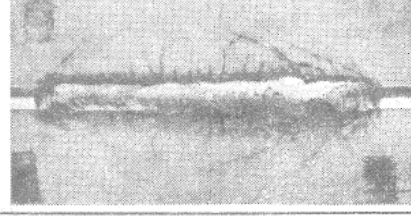

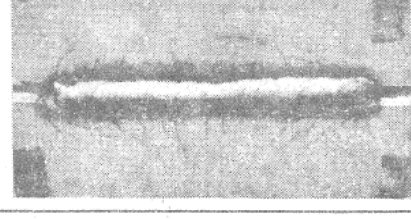
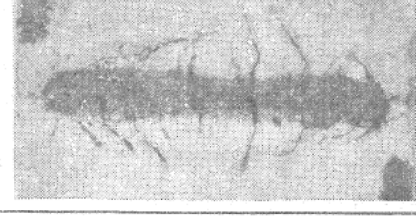
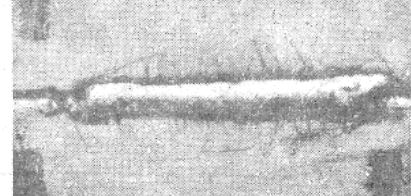
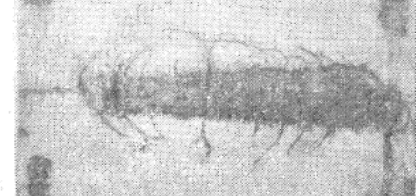


図3-25 AISI 304 ステンレス鋼の引張り加工度とその後溶接における残留応力分布

加工度(%)	表	裏
0		
4		
10		
15		
20		
29		
40		

真写 3・8 AISI 304 溶接板を30時間没漬後の割れ状態

ここで溶接線方向の引張り残留応力が最大になり、その大きさは前述のように冷間加工によって、上昇した材料の降伏点とほぼ同じ程度にまでなりうるものとみることができる。

つぎに溶接線上の残留応力は冷間加工度に関係なくほぼ 20 kg/mm^2 の値を示している。この理由としては、溶着金属は冷間加工を受けていないので常に 20 kg/mm^2 前後の耐力を持っており、周囲からそれより高い応力で引張られても溶着金属は降伏して塑性伸びになり、弾性歪はあまり大きくなり得ない。その結果、溶着金属の耐力程度の残留応力より存在しえない。同様のことが熱影響部についてもいえる。すなわち冷間加工材の溶接熱影響部では、冷間加工時には耐力が上昇しているが、溶接すると溶接熱によって焼なまされて、それぞれの部分が加熱された温度に対応して耐力が低下する。このような部分に熱による大きな固有ひずみが生じて、各部の耐力に相当する固有ひずみのみが弾性ひずみとなり、残りは塑性ひずみになってしまう。かくて、図3・25でみられるように、溶接熱影響部では残留応力の急変が起こる。

このように冷間加工後に溶接すると大きな引張り残留応力が存在することになるが、このような状態では応力腐食割れに対してきわめて危険性が高い。たとえば、上述のような手順で製作した AISI 304 溶接板を $42\% \text{ MgCl}_2$ 沸騰水溶液中に 30 時間浸漬すると写真3・8⁵⁵⁾のような割れの状態になる。すなわち、加工度が増すほど割れが大きくなり現われることがよくうかがえる。AISI 304 を冷間加工すると前項でも述べたように、材質的には耐力腐食割れ性が改善されるにもかかわらず、このような傾向を示すのは、加工材の溶接によって生ずる極度に高い残留応力が支配的に悪影響をおよぼしているためである。

加工材を溶接したものの熱影響部をさらに詳細にみると残留応力と加工材が溶接熱サイクルによって焼もどされた組織とが連続的に変化している。この組織変化に起因する割れ感受性を40%加工した小形引張り試験片に各部の溶接熱サイクルを与えたものの定荷重試験（付加応

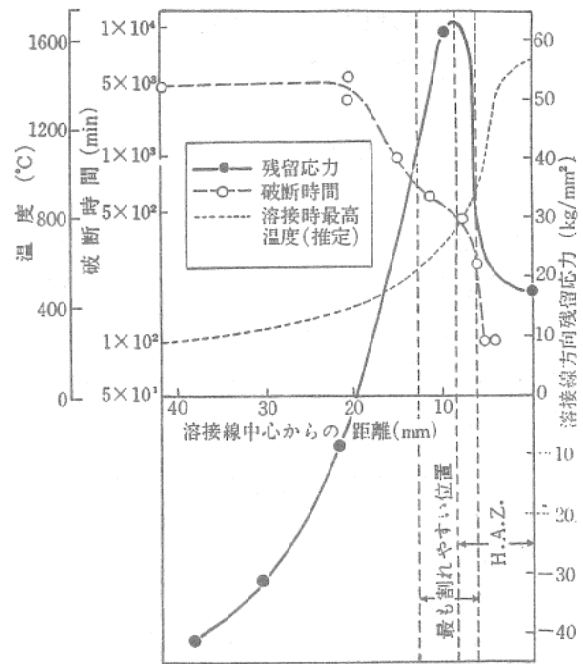


図3・26 溶接板裏面上の割れ発生位置の検討 (40%加工材の場合)

力 10 kg/mm^2) における破断時間で表現して、残留応力の分布とともに図示すると図3・26⁵⁵⁾のようになる。図中もっとも割れやすい位置と記入した部分は、溶接熱により焼なましをうけて加工マルテンサイトが分解して応力腐食割れ抵抗が減少し、また残留応力がきわめて高い部分になり、これら二つの悪条件の重なりによって、冷間加工材の溶接板は写真3・9⁵⁵⁾に示すよ

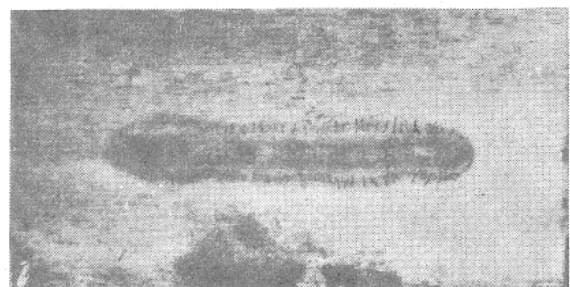


写真3・9 40%加工材 (AISI 304鋼) を溶接したものの応力腐食割れの発生位置 (裏面、ダイ・チェック)

うにこの部分から割れを発生するのである。

一方、溶接後に冷間加工をすると上述のこととはまったく逆に溶接残留応力を緩和する効果を示し、応力腐食割れは溶接のままより溶接後加工したものの方が割れにくくなる。この点に関しては対策のところで詳述する。

3.4 材料の組成および組織

(a) 成分元素の影響

オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ抵抗は成分元素の含有量により比較的大きな影響を受ける。

図3・27⁵⁶⁾はFe-18%Cr-Ni系合金でNi含有量を変化したものの応力腐食割れ抵抗を示したものであるが、Ni含有量が10%以上増加するほど破断時間が長くなり、割れ抵抗が増大しているのがわかる。

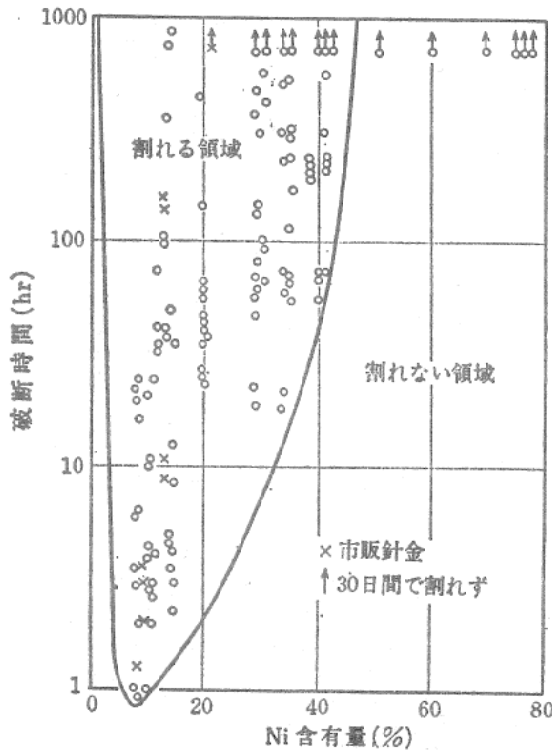


図3-27 Fe-18%Cr-Ni鋼のNi含有量と破断時間の関係

図3・28⁵⁷⁾は市販ステンレス鋼の中からNiとMoの含有量の異なる4鋼種を選んで、その応力腐食割れ抵抗を比較したものである。AISI 305とAISI 316とでは後者にはMoが2.51%含まれているのに対し前者にはMoが含まれておらず、その他の成分は両者で比較的近い値を示している。またAISI 310SとAISI 310Moとでも、後者にMoが2.31%含まれている他は両者の成分にさほど大きな差異はない。図で見られるように、Moを添加したAISI 316およびAISI 310Moはそれぞれ対応するAISI 305およびAISI 310Sに比べてその限界応力

値がかなり低い値を示しており、より低い応力でも割れることを示している。しかしAISI 310SとAISI 310Moとの対比で見られるように、後者の限界応力値が低いからといって、各応力段階における破断時間が後者の方がかなり短いとはかぎらず、逆転しているところすらある。

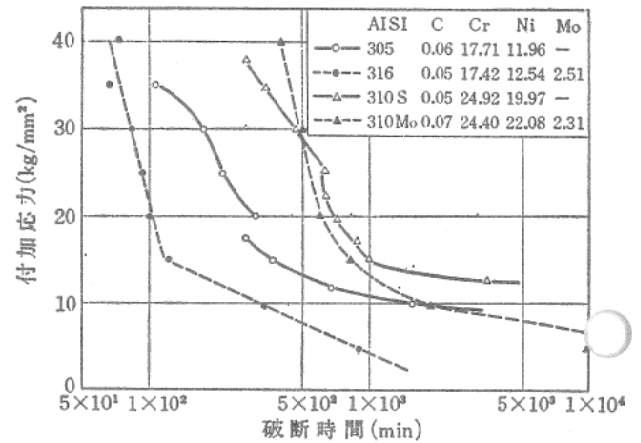


図3-28 市販鋼の応力腐食割れ試験結果 (42%MgCl₂沸騰水溶液 平板引張り試験片, 定荷重試験)

図3・29⁵⁸⁾は各種市販ステンレス鋼について、Moを含有するもの(黒丸印)と含有しないもの(白丸印)とに分けてNi含有量との関係で破断時間を調べたものである。いずれの場合もNi含有量が増すほど破断時間が長くなってい

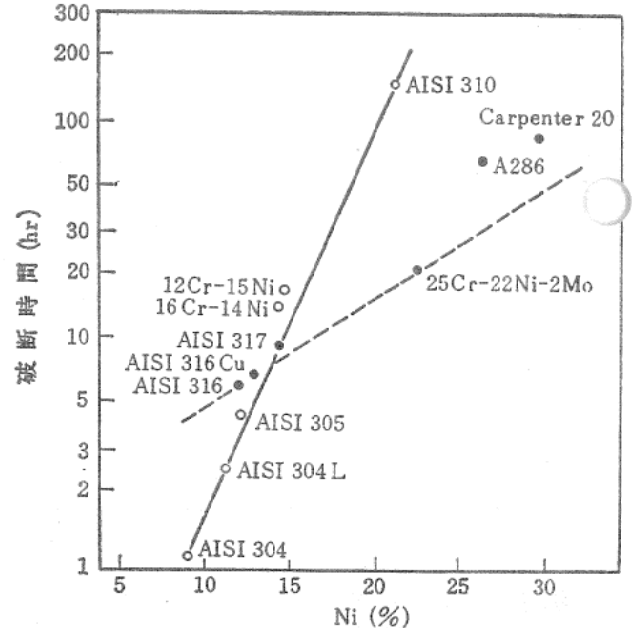


図3-29 破断時間におよぼすMoの効果 (42%MgCl₂沸騰液, 25kg/mm²)

く傾向にあり、前述の通り Ni 添加量を増すと応力腐食割れ抵抗を増すことを示しており、さらに Mo の添加は割れ抵抗の減少をきたすことを示している。

図 3・30⁵⁸⁾ はステンレス鋼の応力腐食割れ抵抗におよぼす C と N₂ の含有量の影響を示したものである。図で明らかなように C 含有量の増加は応力腐食割れ抵抗を増大するが、N₂ 含有量の増加は応力腐食割れ抵抗を低下させる傾向にある。

これら応力腐食割れ抵抗に大きな影響をおよぼす固溶元素を挙げると、Ni, C, Si などは割れ抵抗を高める元素であり、Ti, Mo, N₂ などは割れ抵抗を低める元素である。

P. R. Swann⁴⁹⁾ は各種単相合金の応力腐食割れ抵抗と転位の分布状態との関連性について検討し、転位がセル構造を取りやすい材料ほど割れにくい傾向にあると結論している。たとえば、Fe-18% Cr-Ni 合金で Ni 含有量を変えたものについて、数%引張り加工した場合の転位分布は写真 3・10⁴⁹⁾ のようになる。すなわち、Ni⁴⁹⁾ 量の少ないものでは転位が共面配列をしているのに対して Ni 量の多いものでは転位がセル状分布をしているのがよくうかがえる。

転位のセル化の傾向の強弱はすでに 3・3(a) でふれたように材料の積層欠陥エネルギーと密

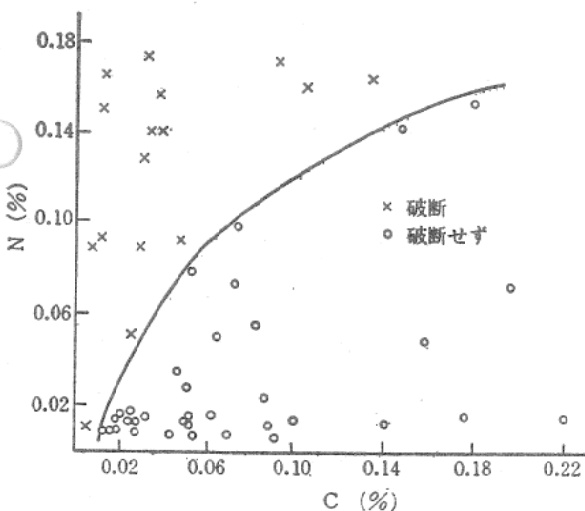


図3-30 18Cr-20Ni 鋼の応力腐食割れにおよぼす C と N₂ の影響
 {沸騰 MgCl₂ 溶液(B.P.154°C), 付加応力 25kg/mm²}

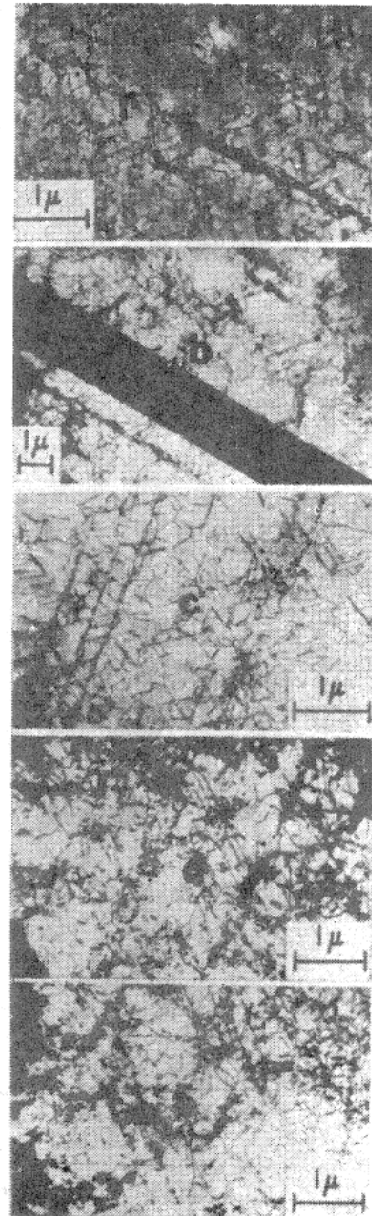


写真3-10 18%Ni ステンレス鋼の含有量と 5% 伸びの引張り加工時における転位分布との関係
 (Ni 含有量, a: 8%, b: 13%, c: 18%, d: 20%, e: 23%)

接な関係にあり、積層欠陥エネルギーの大なる金属ほどセル化の傾向が強い。P. R. Swann⁴⁹⁾ は Fe-18% Cr-Ni 合金の Ni 含有量を変えた場合の応力腐食割れ抵抗の変化と写真 3・10 の転位の分布状態との関係から図 3・16 の相関を示している。

一方、S. Barnartt⁵⁹⁾ はオーステナイト系ステンレス鋼に Mo を添加すると応力腐食割れの限界応力が低下することに関して、同様の観点か

表3-6 オーステナイト系合金における規則配列積層欠陥および応力腐食割れ

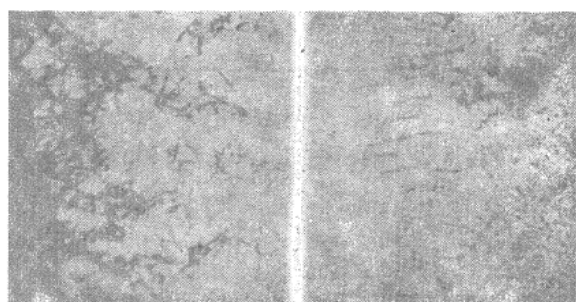
材 料	応 力 腐 食	積層欠陥エネルギー (SFE)*	組 織 (引張り変形後)
純 Ni	なし	80erg/cm ² (またはそれ以上)	転位のもつれ+立体網目構造
ニクロムV	HNO ₃ と MgCl ₂ に対して抵抗性	Cr は Ni と Ni-20Cr のSFEを減少させる。 γ~16erg/cm ²	Cr (20%) の増加にしたがい共面配列規則化は見られない
インコネル (80Ni-5Fe-15Cr)	抵抗性	測定不可能	共面配列よりも立体網目構造をとる傾向あり、規則化はみられない
ステンレス鋼 304型(18-8)	急速な割れ	12~18erg/cm ²	共面転位, 積層欠陥
347型	非常に敏感	Nbが固溶しているとき低い	広く拡張した転位
310型 (25Cr-20Ni)	急速な割れ	不明	応力はマルテンサイトを引き起こす。割れはオーステナイト+マルテンサイト界面で起こる
高純度 Fe-Cr-Ni 20-20Cr-Ni 20-30Cr-Ni 20-40Cr-Ni	Niの増加につれて割れまでの時間が増す	Niの含有%とともに増加する。測定の最大値は ~60 erg/cm ²	高 Ni 合金においてさえも共面転位。短範囲規則度ができる可能性。長範囲規則度はできない。20 Cr-40 Ni において大きな変形でもつれ
Fe-10Cr-20Ni	敏感性なし	非常に高く測定できない	転位のもつれ
Fe-20Cr-20Ni+N ₂	N ₂ の増加につれて割れまでの時間が減少する	見かけ上 N ₂ により影響を受けない	共面配列, 時効するとすべり面に選択的に窒化物が生ずる。短範囲規則度ができる可能性, 長範囲規則度はできない
Fe-20Cr-20Ni+Nb	Nbの増加につれて割れまでの時間が減少する(固溶体において)	固溶している Nb は SFE を ~7erg/cm ² に低める	共面配列, 積層欠陥, 組織は熱処理に敏感である。すなわち割れは NbN または NbC が析出するとき結晶境界で起こる
ステンレス鋼+TiまたはMo	上述と同様	Ti または Mo が固溶しているとき低められる	Nb 含有のステンレスと同様

* ステンレス鋼に対して引用した値は、剛性率=7.4×10¹¹dyne/cm²

ら検討を加え、Mo の添化は材料の積層欠陥エネルギーを低下させ、転位のセル化をさまたげることと符合していると述べている。Mo 添加による転位分布の変化の一例を示すと写真3・11⁶⁰⁾のようである。

すなわち、先にあげた Ni, C, Si などのように応力腐食割れ抵抗を高める元素はいずれも材料の積層欠陥エネルギーを高める元素であり、Ti, Mo, N₂などの割れ抵抗を低める元素は積層欠陥エネルギーを低める元素になっている。

G. Thomas⁶⁰⁾らはオーステナイト系ステンレ



16Cr-20Ni 16Cr-20Ni-1.5Mo

写真3-11 Mo添加による転位分布の変化

ス鋼の応力腐食割れ抵抗と積層欠陥エネルギーとの関係を表3・6のようにまとめている。彼らは Nb や Ti のように炭化物や窒化物を形成する溶質原子が完全に固溶していると積層欠陥エネルギーが著るしく減少することを指摘している。

このようにオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性は材料の積層欠陥エネルギーと密接な関係にあることが実証されているが、その機構については不明な点が少なくない。P. R. Swann⁶¹⁾らは積層欠陥エネルギーの低い金属は転位のもつれによるセル状分布が起こりにくく、その結果、面状に分布している転位部にNなどの比較的拡散しやすい元素が拡散して偏析し、面状の不均質部が形成されてこれが割れの経路となって割れやすくなるのであろうと推論している。

しかし、積層欠陥エネルギーの低いことは応力腐食割れの必要条件であっても、十分条件とはいえないであろう。

(b) 結晶粒度の影響

応力腐食割れの発生が一般に考えられているように、スリップ・ステップから発生するかあるいはピットの先端でのすべりから出発するものとする、応力腐食割れ感受性と材料のすべりやすさが密接な関係にあるものと推定される。結晶粒内に析出物のない単相合金において、すべりを拘束するものは結晶粒界であり、粒度が小さくなるほどその拘束の程度は大きくなる。N. J. Petch⁶²⁾はこの関係をつぎのように与えている。

$$\sigma = \sigma_0 + k \left(\frac{1}{d} \right)^{1/2}$$

ここで、 σ はすべり開始応力、 d は結晶粒の直径で σ_0 および k は材料定数である。

したがって、すべりによって支配されると考えられる応力腐食割れ感受性も結晶粒の直径と関係があるはずで、A. S. Tetelmanら⁶³⁾は18Cr—8Ni ステンレス鋼の沸騰 MgCl₂ 溶液中での応力腐食割れの破壊応力 σ_f と結晶粒の直径 d との関係について図3・31のような関係を示している。この図で明らかのように σ_f と $(1/d)^{1/2}$ との間には直線関係が認められ、前述の Petch の式と同じ形がなり立つことがわかる。

W. Rostokerら⁶⁴⁾はさきの Petch⁶²⁾ や Stroh⁶⁵⁾ の理論をもとにして、18Cr—8Ni ステンレス鋼の沸騰 MgCl₂ 溶液中で粒度 d と破壊力 σ_f との関係を次式であらわしている。

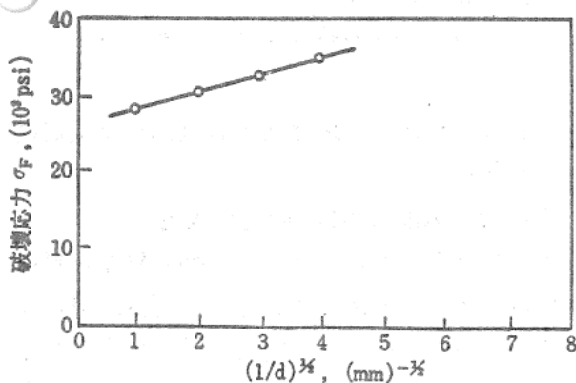


図3・31 18Cr—8Ni ステンレス鋼の沸騰 MgCl₂ 溶液中における破壊応力と粒度との関係 (粒内割れ)

$$\sigma_f = \sigma_0 + d \left(\frac{3G\gamma}{\pi(1-\nu)} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{d} \right)^{1/2}$$

ここで σ_0 は定数、 ν はポアソン比、 G は剪断弾性係数で γ は表面エネルギーである。

なおついでながら、18Cr—8Ni ステンレス鋼は空気中では $\gamma = 1,600 \text{ erg/cm}^2$ であるのに対して、図3・31で示されるように MgCl₂ 溶液中では $\gamma = 157 \text{ erg/cm}^2$ と大幅に減少し、そのため MgCl₂ 溶液中ではきわめて低い応力でも容易に割れを生ずると考えている。すなわち、表面エネルギーの大小が割れに関係する重要な因子であるということができよう。

(c) フェライト相の影響

オーステナイト系ステンレス鋼のなかには加工や熱処理によって一部フェライト相を析出す

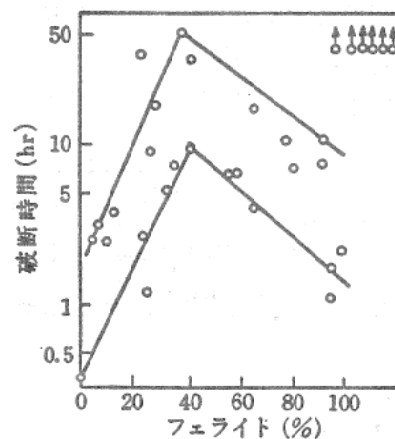


図3・32 応力腐食割れ破断時間におよぼすオーステナイト中のフェライト量の影響 (付加応力: 25 kg/mm², 42% MgCl₂ 沸騰水溶液)

るものがあり、またオーステナイト系の溶着金属中には高温割れ防止の目的で数%ないし十数%のフェライトを含有するように成分選定してある。このようにオーステナイト相と共存するわずかのフェライト相は応力腐食割れ抵抗を高める効果がある。

図3・32⁶⁶⁾は成分調整によりオーステナイト・フェライト二相合金の両相の割合を変えた場合の破断時間の変化を示したものであるが、フェライト相が約40%まではフェライト相が増すほど破断時間が長くなる傾向にある。しかし、

生産と技術

フェライト相がそれ以上に多くなると逆に割れ抵抗は小さくなる。

このようなフェライト相の効果はステンレス鋼の溶着金属についても認められる。図3・33⁶⁷⁾はAISI 304Lステンレス鋼をE308Lタイプの溶接棒で多層溶接したものの板断面より継手試験片を採取し42% MgCl₂ 沸騰水溶液中で応力腐食割れ試験をし、試験中外部より顕微鏡による連続観察で切欠底に割れが発生する時間をとらえたものであるが、発生時間は母材と溶着金属とで大差がないが、破断時間は溶着金属の方がはるかに長くなっている。すなわち、割れが発生してから伝播して破断にいたるまでの伝播時間が母材に比べ溶着金属の方が長いことを示すもので、これは溶着金属中に含まれているフェライトの効果である。

溶着金属中の応力腐食割れの伝播の様子を母材中の場合と対比して写真3・12に示す。母材中の割れは引張り応力に直交する貫粒型の様相

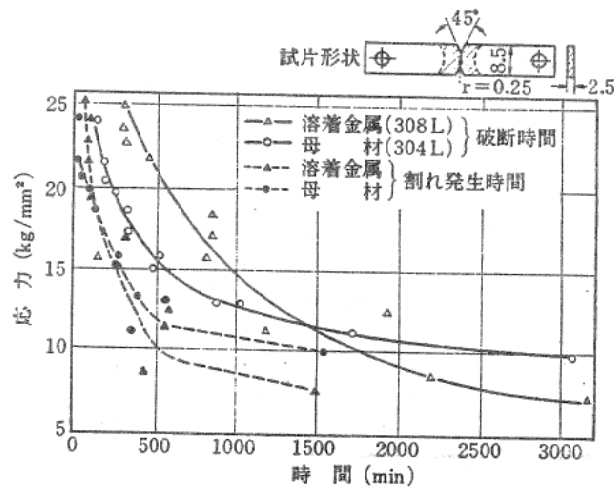


図3・33 溶接部の応力腐食割れ特性

を呈しているが、溶着金属中の割れは、オーステナイト相中を通過する時は母材と似ているが、フェライト相に到達すると阻止されたり、または方向を変えており、場所によっては局部的ながら応力の方向に向かっているものさえある。

このような特性は母材の板厚断面内にフェライトが引き延ばされて層状に分布している場合に明瞭にうかがえる。写真3・13はそのような場合の一例であるが、割れはフェライトの層状

組織にそって応力の方向に長くのびている。

以上のようにオーステナイト中のフェライト相は応力腐食割れの伝播を阻止する働きがあり、この効果は“keying effect”とよばれている。その結果少量のフェライトを含むオーステ

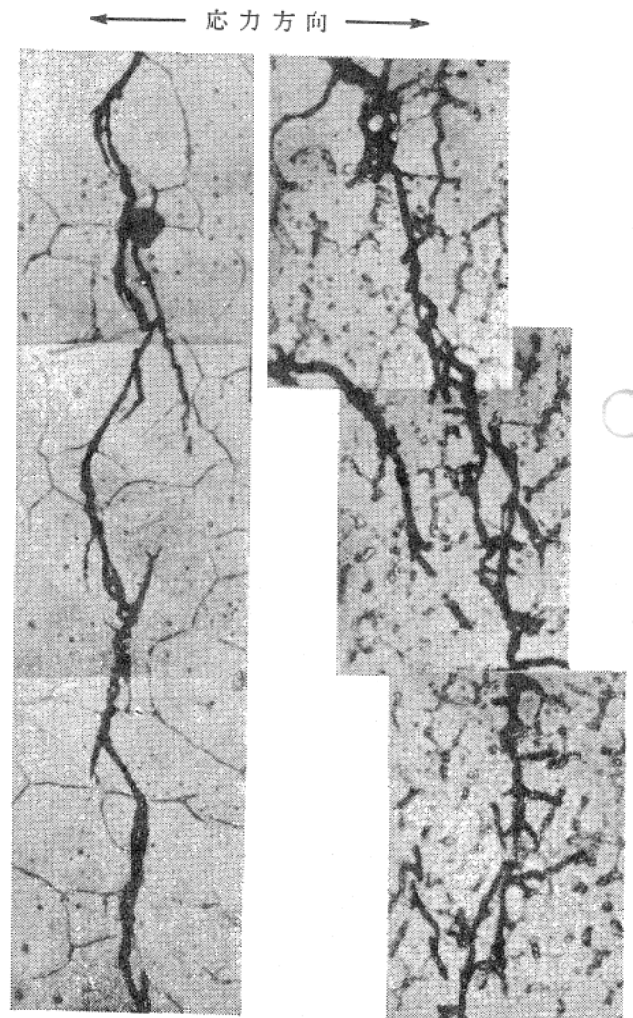


写真3・12 AISI 304母材中および溶着金属中を伝播する応力腐食割れの顕微鏡写真(×400)

ナイト系ステンレス鋼は応力腐食割れ抵抗が高いのである。

(d) クロム炭化物の粒界析出の影響

オーステナイト系ステンレス鋼で結晶粒界にクロム炭化物が析出していると、腐食環境によって応力腐食割れ形態と割れ感受性に変化をきたすことがある。一例として二、三の腐食液中での18Cr-8Niステンレス鋼の応力腐食割れ特性を表3・7⁶⁸⁾に示すが、腐食環境に粒界選

表 3.7 18Cr—8Ni ステンレス鋼の粒界性応力腐食割れ破断時間 (分)

腐 食 液	固溶化熱処理材 (粒内割れ)	650°C 2時間敏感化 処理材 (粒界割れ)
20% NaCl, 103°C	>1800割れ発生なし	2147, 2216
20% NaCl+1% NaNO ₂ , 103°C	>1800 "	1443, 1866
20% NaCl+1% Na ₂ Cr ₂ O ₇ +2 H ₂ O, 103°C	>1800 "	1243, 1519
20% NaCl+0.25% CrCl ₃ , 103°C	>1800微小割れあり	1279, 1307
CuSO ₄ +H ₂ SO ₄ , 100°C (ASTM, A393-55T 指定)	>1800割れ発生なし	53, 64
42% MgCl ₂ , 154°C	貫粒割れ 152, 208	貫粒割れ 171, 245

(20kg/mm² 引張り定荷重試験による)

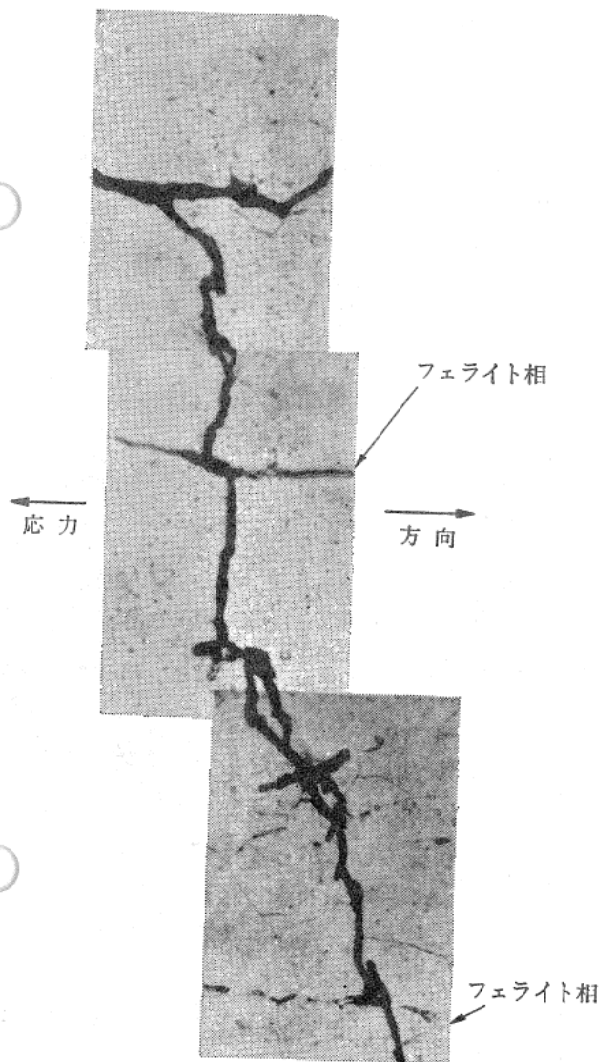


写真3-13 応力付加方向にあるフェライト相に沿う割れ

抗腐食性のない 42% MgCl₂ 沸騰水溶液の場合には、650°C で2時間鋭敏化熱処理して炭化物を粒界に析出したものでも粒界割れを起こさず、貫粒割れの形態 (写真 3.12 の母材参照) をとる。しかし、腐食環境に粒界応力腐食性の

ある 20% NaCl を主体とする沸騰水溶液中や、粒界腐食性のある CuSO₄+H₂SO₄ 水溶液中では同じ鋭敏化熱処理材料が粒界割れを起こす。これら二つの溶液中で応力を受けるといづれも粒界型の割れを起こすが、その顕微鏡組織はかなり異なる。すなわち、20% NaCl を主体とする溶液中での粒界割れは写真 3.14(a) に示すように、割れている粒界以外の粒界はなんらの腐食も受けていない。応力腐食割れ試験後にエッチングによって始めて割れが粒界を通っていることが写真 3.14(b) によってよく確認される。またこの溶液中に無応力状態でいかに長時間浸漬してもまったく粒界腐食を受けないし、その後の引張り試験によっても図 3.34⁶⁾ に示すように引張り強さはまったく低下しない。このような事実からこの種の腐食液中における粒界腐食は、応力の存在なしではまったく起こり得ないものと理解することができ、その結果として起こる粒界割れは応力腐食割れであるとすべきであろう。

これに対して、CuSO₄+H₂SO₄ 水溶液中での粒界割れは写真 3.14(b) に示すように、割れの経路以外の粒界もすべて腐食を受けており、粒界腐食の進んだ所では各所で結晶粒の脱落がみられる。また図 3.34 でも明らかなように、この溶液中に無応力状態で浸漬するだけで引張り強さは次第に低下し、浸漬時間が長くなるとほとんど強度を示さずに粒界よりくずれるように破断する。すなわち、この溶液中では応力の存在なしでも粒界腐食が進行し、これに応力が付加されると腐食されて結合力の低下した粒界が開口して割れの形態をとるもので、前者のよう

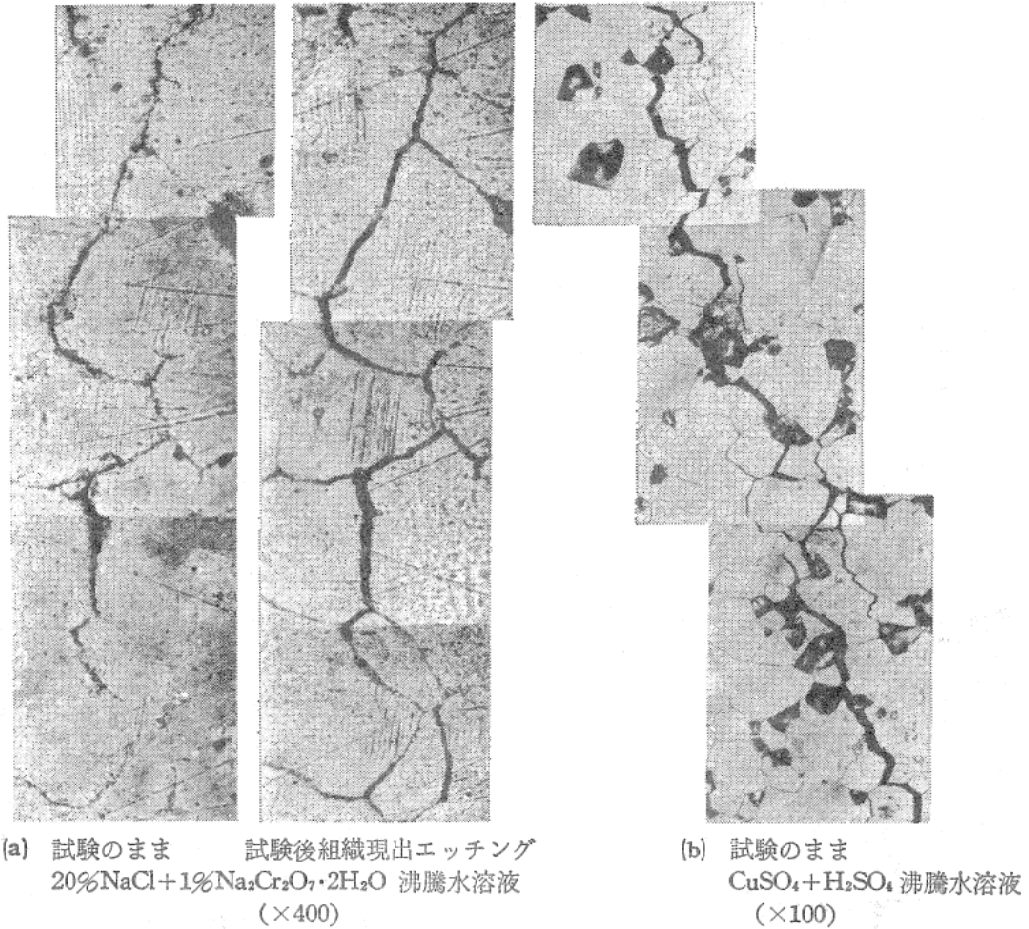


写真3-14 粒界割れの顕微鏡写真

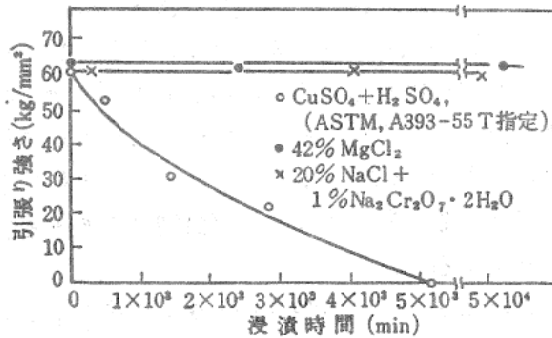


図3-34 各種水溶液中に浸漬した場合の浸漬時間とその後の引張り試験における引張り強さとの関係 (AISI 304鋼, 鋭敏化処理材)

に腐食環境と応力とがかならずしも同時に作用しなくても（応力が後から作用しても）粒界割れを作りうる。したがってこのタイプのものは応力腐食割れと呼ぶべきではなく、むしろ粒界腐食割れと呼んで、前者と区別すべきであろう。

以上のごとく、クロム炭化物の粒界析出は腐

食環境の特殊性と関係して応力腐食割れや粒界腐食割れへの影響のしかたが異なる。

18Cr-8Ni ステンレス鋼を溶接すると、溶接条件によっては溶接熱影響部にクロム炭化物の粒界析出を起こすことがあるが⁷⁰⁾、溶接物が使用される腐食環境によっては、このような析出を防ぐような対策⁷¹⁾を立てる必要がある。

なお、実装置でみられる応力腐食割れ事故は前述のような典型化されたものばかりではなく、それらが混合している場合も多く、きわめて複雑であり、その防止対策も単一的には考え得ない場合が多い。

4. 応力腐食割れの防止対策

応力腐食割れは応力と腐食との共同作用によって起こる割れ現象である。したがってその防止対策としても応力の低減をはかる方法と腐食を抑制する方法とが考えられる。

すでに述べたように、応力腐食割れは電気化学的腐食の一面を特性として有しているから、この特性を利用して材料を陰分極させて応力腐食割れを防止する方法が考えられる。

一方、応力を低減する方法としては過ひずみ法やピーニングなどの機械的な応力緩和法と応力除去熱処理などが考えられる。

さらに、抜本的な対策として材料の改善などがある。

4.1 腐食の防止

腐食を防止する方法としては陰極防食、メタライジング、インヒビターの添加および塗装などがあげられる。なかでも陰極防食法の適用は応力腐食割れの防止に最も効果的であるので、ここでは主として陰極防食法の適用について述べる。

(a) 陰極防食法

陰極防食法は被防食材を陰極にして、別に設けた陽極との間に電解電流を流して被防食材の腐食を防止する方法で、その原理は次のようである。

すなわち、電解質溶液中にある金属の表面は多数の陽極部と陰極部とから構成されており、両極間で局部電池を構成して腐食が進行する。その場合の陽極部と陰極部との電位関係を溶液の電位を基準にとって表示すると図4.1のようになる⁷²⁾。まず陰極部と陽極部とが溶液中で単独で存在し両極間に全く腐食電流の流れていない場合の両極の電位をそれぞれ陰極開路電位

(c)および陽極開路電位(A)と呼ぶ。この両極が電気的に連結されると、その電位差によって腐食電流が流れるが、この電流のために分極を起し陰極電位はCD線に沿って下降し、陽極電位はAB線に沿って上昇する。そして両極間の電位差が消滅すると腐食電流は I_c に一定する。この時の電位が金属の自然電位または腐食電位(B)である。局部電池の両極間を結ぶ金属内の電圧降下は液中の電圧降下(IR)に比して無視できる程度であるから、電位関係は金属の電位を一定と考えて表示すると図4.2のようになる。

これに対し外部から防食電流を適用すると、電流は主として陰極部に流入して陰分極を増大し、陰極の電位がBD線に沿ってD点にまで降下すると陽極の開路電位(A)と等しくなり電極電位の不均衡は解消する。その結果局部電池の両極間に電流が流れなくなり防食が達成される。この時の電流値(I_p)が防食達成に必要な電流値に相当する⁷³⁾。このように金属面上のすべての部分が防食電流の分極作用により多数の局部電池の陽極電位中の最低の電位にまで低下すれば防食が達成される。

なお、試料に弾性ひずみまたは塑性ひずみが付加されている場合には、たとえば図4.1の $A_s B_s$ 線のように陽分極曲線がひずみの大きさの程度に応じて降下し、その結果D点に相当する電位不均衡の解消点が D_s 点に移り防食達成のために必要な電流値は I_{ps} になる。

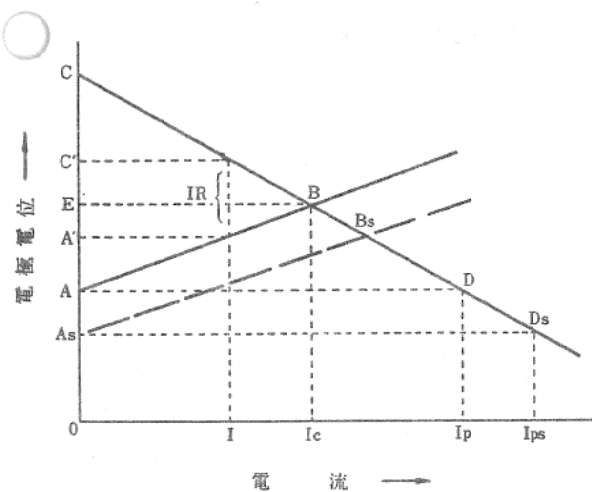


図4.1 局部電池の電位と電流

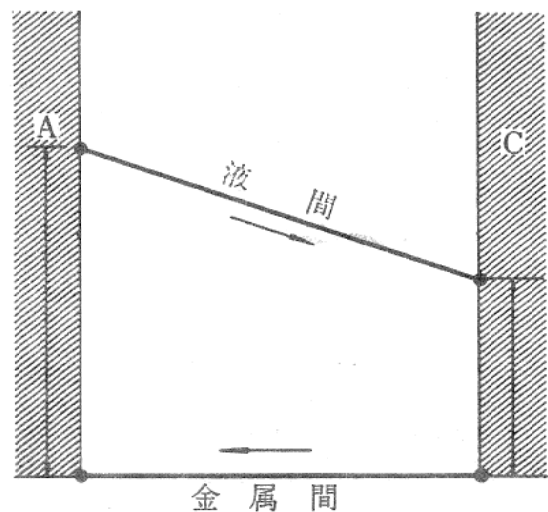


図4.2 局部電池内の電位分布

陰極防食の原理を実際に応用するのに二つの方式が行なわれている。すなわち外部電源による方式と流電陽極による方式とである。外部電源方式は被防食材に相対して(多くの場合)不溶性電極を設け、これを陽極として被防食材との間に外部の電源設備より直流を流す方式である。この方式は電源設備をしなければならないが、適用電圧を大巾に選択しうる利点があり、かなり苛酷な腐食条件下でも適用しうる。流電陽極法は被防食材にこれより卑な金属を電氣的に連結し、両金属間の電位差により被防食材に陰極電流を流して防食をする方式である。電源設備が不要であるが、大電流が必要な場合には適当ではない。流電陽極としては Al, Zn やその合金がよく用いられる。

外部電源方式による AISI 304 ステンレス鋼の応力腐食割れの防止効果の一例を図 4・3 に示す⁷⁴⁾。これは板引張り試験片に 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中で一定の引張り荷重をかけて応力腐食割れ試験を行ない、試験中試験片を陰極にして溶液中に別に設けた炭素陽極との間に一定の密度の電流を流した場合の応力と破断時間との関係である。図で明らかなように、陰極防食電流密度が高くなると破断限界応力値が上昇す

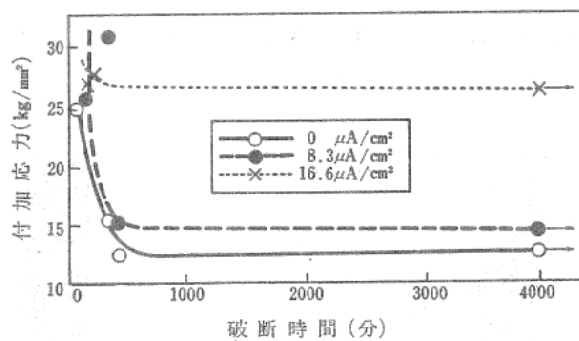


図 4・3 各種電流密度の陰極防食電流印加による応力-破断時間図の変化

る。しかもその上昇の割合は電流密度が 2 倍になった時、限界応力値の上昇割合は 2 倍よりはるかに大きくなっていることがわかる。すなわち破断限界応力値の上昇は陰極防食電流密度に対して直線的な関係にない。

この点をさらに明瞭にしたものが図 4・4 である¹⁶⁾。すなわち多数の付加応力と電流密度との組合せで応力腐食割れ試験を行ない、破断したものとしなかったものと別けて図示し、その境界に線を引いたものである。したがってこの境界線は各陰極防食電流密度における破断限界応力値を示すものであり、限界応力値は陰極防食電流密度が増すほど急上昇するのがよくうかがえる。

次に二円孔溶接板に 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中で外部電源方式によって陰極防食電流を流した場合の電流密度と二円孔溶接板が溶接残留応力で割れるまでの時間との関係を表 4・1¹⁶⁾ に示す。この表で電流密度が 9.37 μA/cm² までは 1440 分で割れが発生しているが 10.00 μA/cm² になると 10080 分でも割れが発生しなくなり、この電流密度がこの二円孔溶接板の応力腐食割れを防止するために必要な最小の電流密度とい

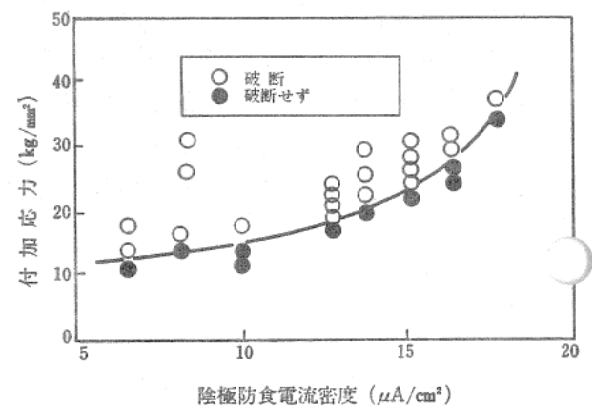


図 4・4 破断限界を与える付加応力と陰極防食電流密度との関係

表 4・1 二円孔溶接板の応力腐食割れへの陰極防食の適用結果 (外部電源方式の場合)

防食電流密度 (μA/cm ²)	8.13	8.75	9.37	10.00	10.93
割れ発生までの時間 (min.)	1440	1440	1440	* >10080	* >10080

* >10080 : 10080分浸漬しても割れなかった。

うことになる。なおこの二円孔溶接板の溶接線上の溶接線方向の残留応力は測定の結果ほぼ20 kg/mm²であった。

陰極防食法の今一つの方式である流電陽極法を同じ二円孔溶接板に適用した場合の結果を表4・2¹⁶⁾⁷⁵⁾に示す。流電陽極としては Al, Fe を

表4・2 二円孔溶接板の応力腐食割れへの陰極防食の適用結果 (流電陽極方式の場合)

流電陽極	Al				Fe			
	陽極面積 (mm ²)	2.0	5.3	113	482	2.1	4.8	100
割れ発生時間 (min.)	1000	1400	* >8400	* >9000	1500	2000	* >9500	* >9500
両極間の電流 (mA)	0.2	0.3	22	50	0.15	0.25	15	30

*試験時間内に割れが発生しなかったもの。

Al 陽極

Fe 陽極

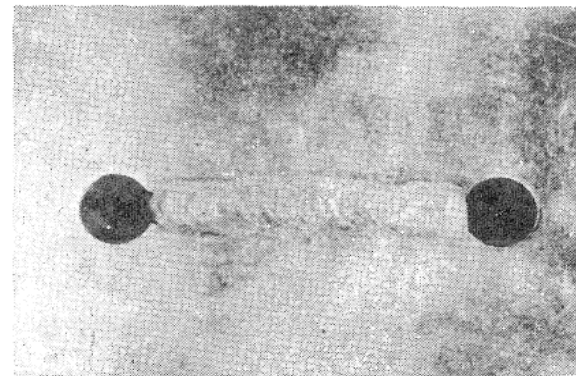
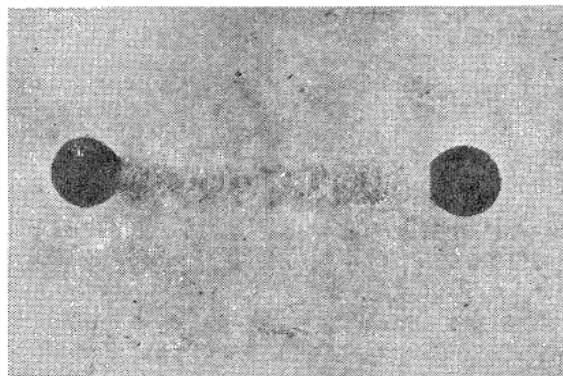
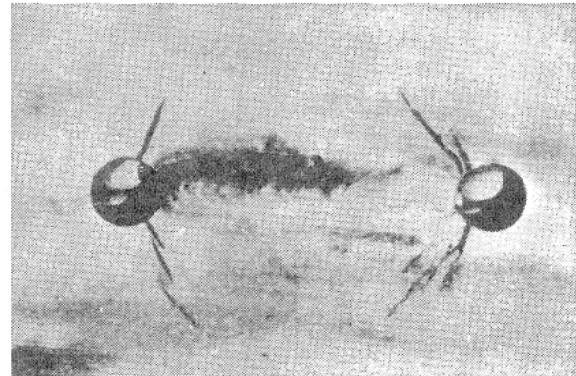
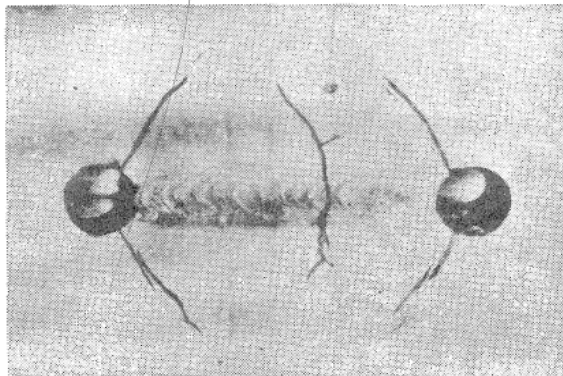
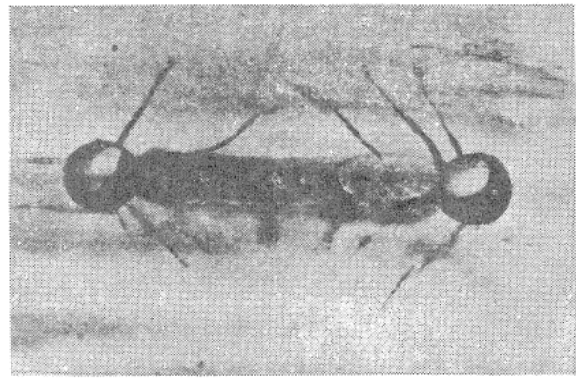
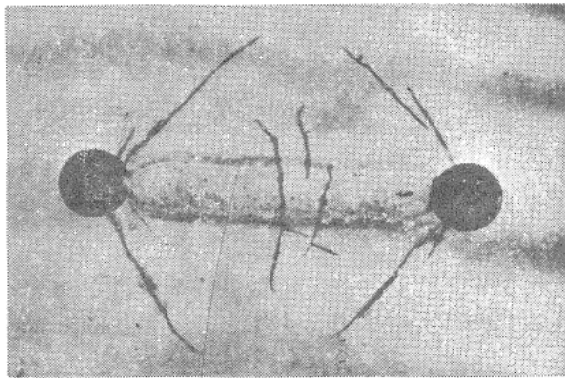


写真4・1 流電陽極により陰極防食を適用した場合の二円孔溶接板の割れの状態 (数字は流電陽極の面積(mm²))

用い、その表面積を変化させて割れ発生におよぼす効果を検討している。いずれの流電陽極の場合も陽極の表面積が大きくなるほど防食の効果が大きくあらわれている。またAl, Feの順にすなわち流電陽極のイオン化列の順に防食の効果が弱くなっている。それぞれの条件で8,000分浸漬後の二円孔溶接板上の応力腐食割れのダイ・チェック写真を写真4・1⁷⁶⁾に示す。この写真で明らかなように、Al陽極を用いてその表面積を十分に大きくすれば、応力腐食割れは完全に防止しうる。

(b) その他の方法

腐食を防止するには腐食液が金属表面に接触しなければよいのであるから、塗装などの方法により金属表面を完全に被覆すればよいことになる。この方法には普通のペイント塗装、ジंकリッチ塗料の塗装、AlあるいはZnのメタライジングなどがある。その他にインヒビターの投入による腐食の防止策もある。

普通のペイント塗装はその施工が最も簡単で実用的に便利ではあるが、塗膜が破損するとその効果が失われてしまうという大きな欠点がある。これに対しジंकリッチ塗膜はたとえその一部が破損しても膜中に含まれているZnが流電陽極の役割りをはたし塗膜の破損した部分の金属を電気化学的に防食するので塗膜の破損がわずかなうちはなお安全である。しかし塗膜の破損が大きくなるともはやその効果は期待できない。

ペイント塗装法は簡便ではあるが耐熱性にとほしいものが多く、熱交換器などには適用できない。このような場合にはメタライジングが有効であり、Alデッピングによるメタライジングは熱交換器管の応力腐食割れの防止に実用化され大いに成果をあげている例もある⁷⁷⁾⁷⁸⁾。ステンレス鋼にAlをデッピングでメタライジングした場合にはその境界に形成される合金層が陽極溶解しにくく、しかも応力腐食割れの防止効果があるので比較的長期的に防食効果を失わない。

腐食環境の改善による防食対策としては、抜本的にはCl⁻イオンを除去すればよいが、実装

置ではそのようなことが不可能な場合が多いので、せいぜいCl⁻イオンが濃縮されないように設計的工夫をこらすべきである。またpHを高めたり、酸素(酸化剤)を除去したり、還元剤を加えて全面腐食へ移行させるか、強い酸化剤を加えて不動態化を強化することも防食の効果がある。さらにアニリン系その他のインヒビターの投入も応力腐食割れの防止に有効である。

なお、炭酸塩、硫酸塩のような不溶性沈積物の付着はその部分での有害成分の濃縮その他の原因になるので極力さけるべきである。

4・2 残留応力の緩和

溶接した板にはたとえば図4・5に示すよう

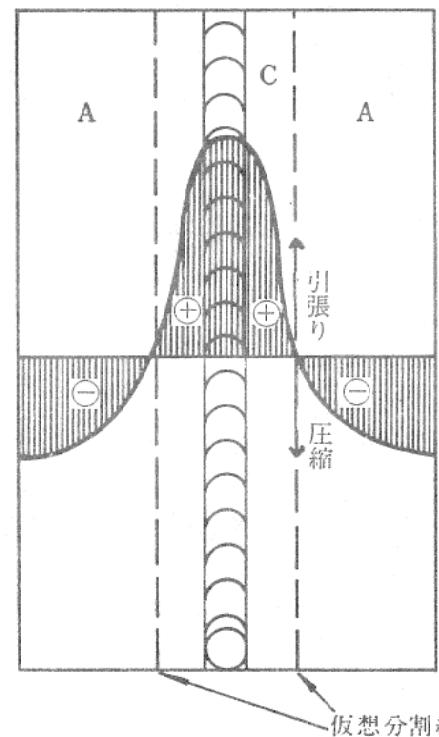


図4・5 溶接板中央の溶接線方向応力分布の模式図

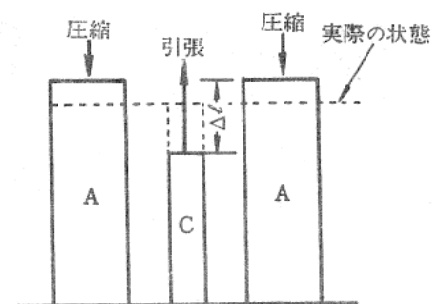


図4・6 溶接板の棒モデルによる置きがえ

な残留応力が分布している。すなわち点線で区切った中央部には引張りの固有ひずみが存在し、これとつりあって両側部には圧縮の固有ひずみが存在している。これを単純化して点線で区切られた3つの部分をそれぞれ一様な応力を受ける部材におきかえると図4・6のように示すことができる。すなわち中央部材(C)は両側部材(A)より Δl だけ短かく、C材に引張力をかけA材に圧縮力をかけた状態で点線の位置で3つの部材が同じ長さでつりあっており、この時各部材にかかっている応力が残留応力である。

したがって、残留応力を緩和するためには図4・6の Δl の長さを短かくすればよく、その局限として $\Delta l=0$ で残留応力は全く消失する。

Δl を短かくする方式としては次の3つの場合考えられる。

- 1) C部材を引き伸ばす。
- 2) A部材を押し縮めめる。
- 3) C部材を引き伸ばすと同時にA部材を押し縮めめる。

そしてその手段として現在よく使用される残留応力の緩和法には、応力除去焼きなまし(3)の効果)や低温応力緩和法、過歪法、ピーニング法(いずれも1)の効果)などがある。

以下にこれらの方法とその適用による応力腐食割れの防止効果について述べる。

(a) 応力除去焼きなまし

応力除去焼きなましは残留応力を有する物体全体の温度を上昇させて、ある時間保持後にもとの常温まで冷却することによって物体内の残留応力を緩和する方法で、その緩和機構には2つの内容が含まれる。すなわち昇温による降伏点の低下に起因するものと、昇温時および高温

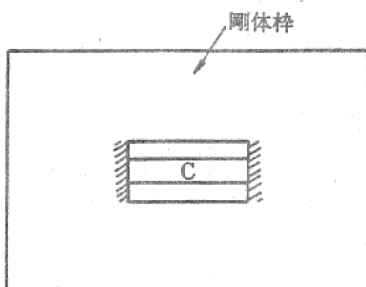


図4・7 剛体棒に固有ひずみを内蔵した棒(c)を固定したモデル

保持時間中のクリープ変形に起因するものである。

降伏点の低下によるものは次のような機構で応力が緩和される。すなわち、図4・7に示すように剛体棒に固有ひずみ(残留応力/E) ($g_0 > 0$)を有する部材Cが固定してはめこまれているものを考え、これを棒とともに全体を一様な温度にしなが昇温する場合を考える。なおこの場合クリープ変形はおこらないものとする。全体が一様な温度を保ちながら昇温するので固有ひずみ g_0 は昇温によって変化しないが、C部材の降伏点は昇温によって低下する。したがって降伏点のひずみ(弾性ひずみの最大値) ϵ_r は図4・8のCD線のように変化する。図で g_0 が ϵ_r より小さい値にある温度域においては g_0 はすべて弾性ひずみとしてたくわえられているので残留応力の緩和はおこらないが、さらに高温になって ϵ_r が g_0 より小さくなると g_0 と ϵ_r との差額は塑性ひずみになりその時の ϵ_r の値に相当する分だけが弾性ひずみになる。図で温度が O_1 になると固有ひずみは O_1B から O_1D まで減少する。これを常温まで冷却すると残留応力はもとの O_1D/O_1B 倍になり、残留応力は緩和される。したがって、焼きなまし温度が高いほどこの機構による残留応力の緩和効果は大きいことになる。なお、ここで注意すべきことは、最初の固有ひずみ(g_0)が焼きなまし温度における ϵ_r より小さい場合にはこの機構によって応力の緩和は望めない。

クリープ変形によって応力の緩和される機構は次のようである。固有ひずみ (g_0) を有する

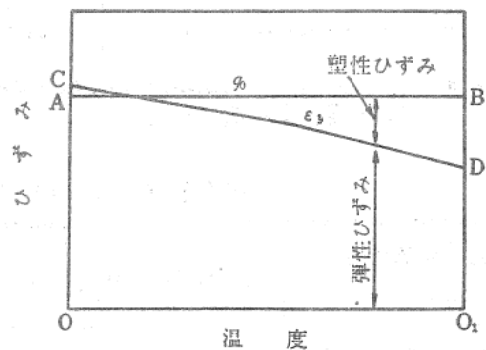


図4・8 両端固定棒をふくむ系を一様加熱した場合のひずみの変化

両端固定棒を温度 θ で t 時間保持すると、クリープ変形を起して固有ひずみはその分だけ減少する。棒の両端は常に移動しないから、クリープによるひずみ速度 ($\dot{\epsilon}_c$) と固有ひずみが減少する速度 ($\dot{\sigma}/E_\theta$) とは等しく次の式がなり立つ。

$$\frac{\dot{\sigma}}{E_\theta} + \dot{\epsilon}_c = 0 \quad (1)$$

クリープひずみ速度は

$$\dot{\epsilon}_c = A\sigma^n \quad (\text{但し } A, n \text{ は材料定数})$$

のようにあらわしうるので、(1)式は

$$\frac{\dot{\sigma}}{E_\theta} + A\sigma^n = 0$$

と書くことができる。この微分方程式を解いて、 $t = 0$ (温度が θ まで上昇した瞬間) で $\sigma = \sigma_1$ とすると、この温度で t 時間保持した後の応力 σ_2 は

$$\sigma_2 = \sigma_1(1 + E_\theta(n-1)A\sigma_1^{n-1}t)^{-1/n-1} \quad (2)$$

になる。ここで、固有ひずみ (g_0) が温度 θ における降伏開始ひずみ (ϵ_r) _{θ} より大きい場合には、先にも述べたように昇温と同時に $g_0 - (\epsilon_r)$ _{θ} は塑性降伏ひずみとなり、応力は (σ_r) _{θ} まで緩和されるので、 $\sigma_1 = E_\theta(\epsilon_r)$ _{θ} = (σ_r) _{θ} になる。したがってこの場合(2)式は次のように表わされる。

$$\sigma_2 = (\sigma_r)$$
 {θ} $(1 + E\theta(n-1)A(\sigma_r)$ _{θ} ^{$n-1$} $t)^{-1/n-1} \quad (3)$

温度 θ で t 時間保持後室温まで冷却した時の応力 (σ_3) は、 σ_2 の E/E_θ 倍であるから、

$$\sigma_3 = \frac{E(\sigma_r)$$
 {θ} $(1 + E\theta(n-1)A(\sigma_r)$ _{θ} ^{$n-1$} $t)^{-1/n-1} \quad (4)$

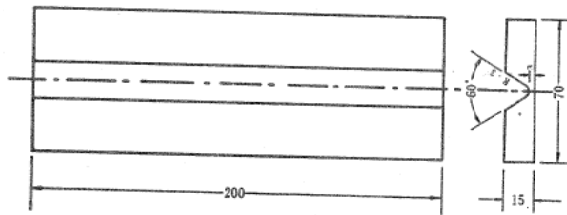


図4.9 応力除去焼なまし用試験板の寸法 (mm)
(5層盛り手溶接, 150A)

(4)式で明らかのように、応力除去焼鈍後の応力 (σ_3) は初期応力には無関係で保持時間の増加とともに減少する。

以上のように、応力除去焼きなましにおいては加熱温度と保持時間とによって残留応力の緩和の程度が異なる。そこで、ステンレス鋼の溶接残留応力に起因する応力腐食割れ防止の立場から、加熱温度と保持時間をパラメーターとしての効果を検討した。まず図4.9⁷⁹⁾に示す寸法の溶接板を AISI 304 ステンレス鋼および E 308 溶接棒を用いて手溶接で製作し、2枚ずつ同じ条件で熱処理した後1枚は 42% MgCl₂ 沸騰水溶液中に5日間浸漬して応力腐食割れの有無を検討し、他の1枚は電気抵抗線ひずみゲージを貼りつけ、四周を切断解放する方法によって残留応力の値を実測するのに供した。各種熱処理条件と試験結果との一覧を表4.3⁷⁹⁾に示す。表中の残留応力値は溶接ビード表面の溶接線方向の値である。溶接のままでは 18kg/mm² であり、500°C で加熱すると加熱時間が長くなるほど残留応力はやや低下する傾向を示すが、3時間加熱しても 15kg/mm² 程度にまでしか低下せず、応力腐食割れ防止の効果はほとんど期待できない。しかし 600°C では1時間以上加熱すると残留応力は 7kg/mm² 程度にまで低下し、応力腐食割れは起こらなくなる。さらに高温の 700°C ではわずかに30分間の加熱で応力腐食割れは起こらなくなる。

表4.4⁸⁰⁾はステンレス鋼製冷間引抜きチューブの応力除去焼きなましと割れとの関係を示すものである。応力除去焼きなましにより残留応力が軽減されると応力腐食割れを起こしにくくなるのがわかる。

しかし、AISI 304のようなステンレス鋼では 600°C~800°Cの加熱によってクロム炭化物が結

表4.3 応力除去焼きなましによる応力腐食割れの防止効果

応力除去焼き なまし条件	溶接のまま	500°C 30分間 空冷	500°C 2時間 炉冷	500°C 3時間 炉冷	600°C 30分間 空冷	600°C 1時間 空冷	700°C 30分間 空冷	850°C 30分間 空冷
応力腐食割れの有無 残留応力 (kg/mm ²)	有 18	有 17	有 16	有 15	有 14.5	無 7	無 6	無 4

表4.4 冷間引抜チューブの応力腐食割れに及ぼす応力除去熱処理の影響

(1) 18Cr-8Ni-Nb (AISI 347) full hard チューブ (引張強さ 117kg/mm²) (2) 18Cr-8Ni-Mo (AISI 316) 1/4 hard チューブ (引張強さ 81kg/mm²)

熱 処 理	残留応力 力円周 方 向	軸方向 (kg/ mm ²)	沸騰42%MgCl ₂ (154°C 中にお ける破断時間)	熱 処 理	残留応力 力円周 方 向	軸方向 (kg/ mm ²)	沸騰42%MgCl ₂ (154°C 中にお ける破断時間)
full hard	33	42	7.5(破 断)	1/4 hard	37	15	7.5(破 断)
540°C 24hrs 空冷			7.5(")	540°C 24hrs 空冷	31		7.5(")
650°C 1/2hrs "			22 (")	650°C 1/2hrs "	28		7.5(")
650°C 8 hrs "			14.5(")	650°C 8 hrs "			14.5(")
750°C 1/2hrs "	1.3	6	245 (微小亀裂)	750°C 1/2hrs "	19		22 (")
750°C 1/2hrs 炉冷			292 (")	750°C 1/2hrs 炉冷	16		22 (")
870°C 1/2hrs 空冷			292(亀裂を生ぜず)	750°C 8 hrs 空冷			22 (")
870°C 1/2hrs 炉冷			292 (")	790°C 1/2hrs "	7.3		24 (")
870°C 1/2hrs 炉冷			292 (")	840°C 1/2hrs "	2.6	5.9	240(亀裂を生ぜず)
870°C 24hrs 空冷			292 (")	870°C 1/2hrs "	2.5		292 (")
1/2 hard (引張強さ 94 kg/mm ²)			6 (破 断)	870°C 1/2hrs 炉冷			292 (")
				870°C 24hrs 空冷			292 (")
				現場焼なまし矯正			7.5(破 断)

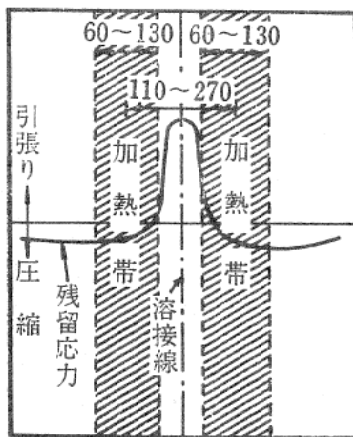


図4.10 低温応力緩和法 (mm)

晶粒界に折出し、粒界腐食や粒界型の応力腐食割れを起こす危険性があるので注意しなければならない。

(b) 低温応力緩和法

低温応力緩和法はリンデ法と呼ばれるもので、図4.10に示すように溶接線の両側を150~200°Cにガス炎で走行加熱し、直ちに水冷する方法で、主として溶接線方向の引張り応力が緩和される。その緩和機構は図4.1のような剛体棒にはめ込まれた固有ひずみを有する棒を考慮することによって次のように理解される。すなわち、図4.10で引張り残留応力の働いている部分を固有ひずみ(g_0)を有する棒とし、その外側の加熱帯の部分の剛体棒とする。棒の応力

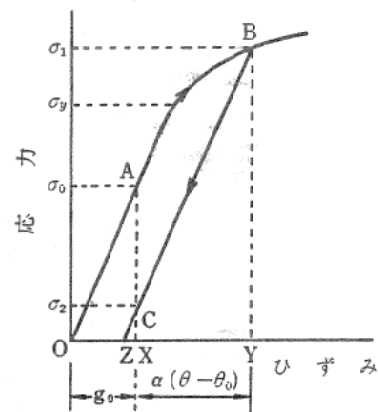


図4.11 低温応力緩和法の応力緩和機構

-ひずみ図は図4.11に示すように室温(θ_0)でA点にあり、その応力値 $\sigma_0 = E g_0$ である。剛体棒を θ_0 から θ まで加熱すると $\alpha(\theta - \theta_0)$ だけ剛体棒は膨張し、棒は同じひずみ値だけ引きのばされて図4.11のB点にくる。ただし α 剛体棒の熱膨張係数である。B点の応力(σ_1)が棒の降伏点(σ_r)より高い場合には剛体棒の冷却過程棒ではOAに平行なBC線上をCに向かって下降し、室温(θ_0)になったC点に達して棒の応力は σ_2 になり、もとの応力 σ_0 より低下して、残留応力が緩和される。すなわちこの方法によって残留応力を緩和するためには加熱時の全ひずみ $g_0 + \alpha(\theta - \theta_0)$ が降伏点の弾性ひずみ σ_r/E より大きくて、B点の状態棒に引張り塑性ひずみが生じなければならないので次の条件が要求され

る。

$$\alpha(\theta - \theta_0) > \frac{1}{E}(\sigma_r - \sigma_0)$$

この方法は加熱温度が低いのでステンレス鋼に適用してクロム炭化物の析出する危険性はなく耐食性確保の点からも有効である。

(c) 過ひずみ法

溶接板を溶接線方向に引張りの外力を付加し引張り残留応力を有する部分を降伏点以上の応力に到達させて局部的に塑性ひずみを生じさせ

てから除荷すると溶接線方向の残留応力が緩和される。この応力緩和法を過ひずみ法という。その緩和機構は図4・12に示すように、溶接板の引張り残留応力を有する部分と圧縮残留応力を有する部分とをそれぞれPおよびQなる部材でおきかえ両端を剛体で固定する。P部材には応力-ひずみ線図でP₁点に相当する引張り残留応力が働き、Q部材にはQ₁点に相当する圧縮応力が残留しているとする。この拘束材に矢印のような外力を加えて、εの引張りひずみを与

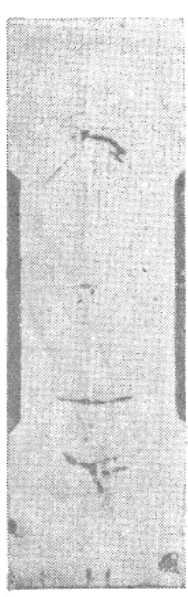
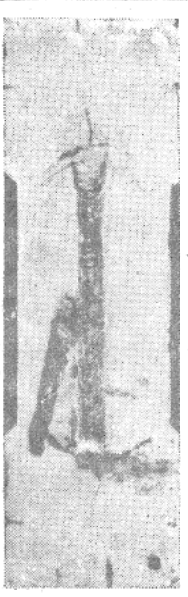
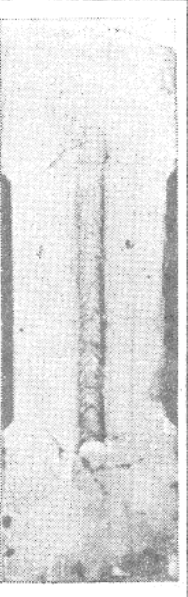
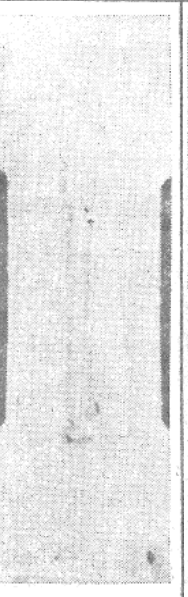
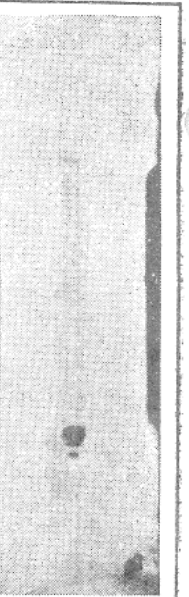
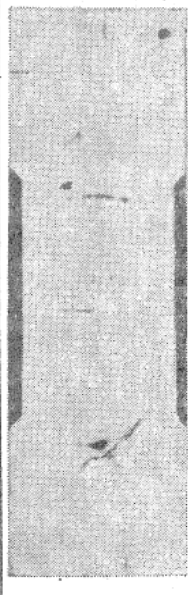
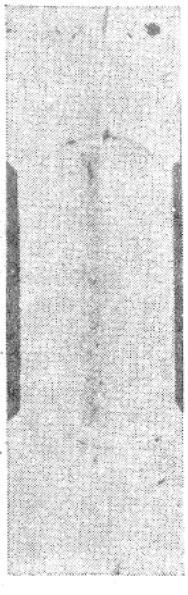
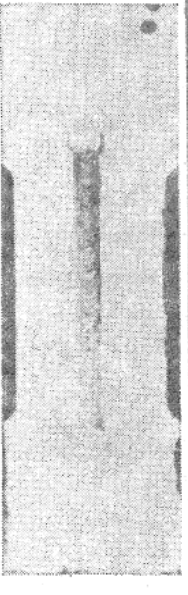
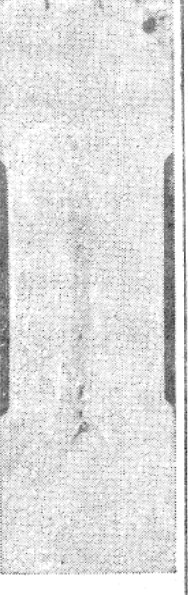
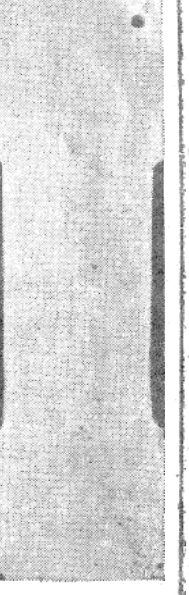
過歪 (伸び%)	0	0.04	0.06	1.39	6.06
残留応力 (kg/mm ²)	21.3	14.1	11.2	3.5	2.8
表					
裏					

写真4・2 過歪法を適用したステンレス鋼溶接板の応力腐食割れ (42%MgCl₂沸騰水溶液中に7日間浸漬)

えて外力を取り去ると、PQ, 部材とも同量 ϵ' だけ縮んで、引張応力は P_1 から P_3 に、圧縮応力は Q_1 から Q_3 にそれぞれ減少する。

この方法を溶接板に適用した場合の応力腐食割れの防止効果を写真4・2⁷⁶⁾に示す。これは図4・13に示す寸法の AISI 304 ステンレス鋼製試験板に E308 溶接棒で手溶接したものを溶接線方向に種々の程度の外力をかけてから除荷したものを 42% MgCl 沸騰水溶液中に7日間浸漬して応力腐食割れ試験したものである。写真4・2中の伸びは試験板の標点間長80mmにおける外力付加による伸びである。また、同じ条件の試験板を2枚ずつ用意し1枚は溶接ビード中央の溶接線上残留応力の測定に供し、その測定値も写真4・2中に記入してある。写真4・2で明らかのように、溶接のままのものにくらべ過

ひずみ法を適用したものでは応力腐食割れの起こり方が軽減する。また残留応力値も小さくなる。そして過ひずみの程度が進んで伸びで1.39%になると残留応力は極めて小さくなり応力腐食割れは全く起こらなくなる。

以上のように過ひずみ法は応力腐食割れの防止に効果的であり、過ひずみ法の適用による塑性変形量もわずかであるので金属組織上の悪影響も大きくないと考えられ、応力除去焼きなましなどよりある意味では好ましい方法といえる。しかし、この方法を溶接構造物に適用するに当っては、構造上適用できない場合も少なくない。パイプの溶接部や内圧容器などで大きな内圧を付加することによってこの方法を適用するなど工夫をこらせば適用可能な所も少なくない。

(d) ピーニング

ピーニングは溶接金属をハンマなどで打ち延ばして溶接残留応力を緩和する方法である。その機構は図4・6で中央部材(C)を伸ばして ΔL の長さを短かくするものである。したがって、 $\Delta L=0$ を越えて伸ばしすぎると逆の残留応力が新たに発生するので、ピーニングの程度に注意を払う必要がある。

AISI 304ステンレス鋼板とE308溶接棒とを用いて図4・14に示す寸法の二円孔溶接板を製作し、これに各種程度のピーニングを適用した。ピーニングの程度は写真4・3に示すような5段階とした。これらのピーニングをほどこした溶接板を42% MgCl₂ 沸騰水溶液に7日間浸漬して応力腐食割れ試験したものの割れの状態を写真4・4⁷⁶⁾に示す。写真4・4でピーニン

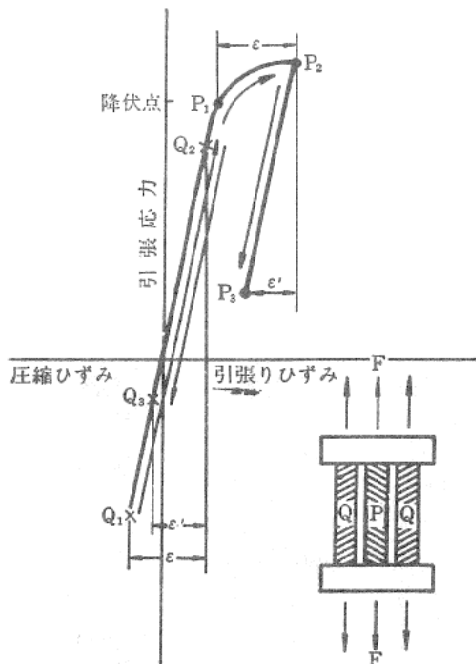


図4-12 機械的応力緩和法の機構概念図

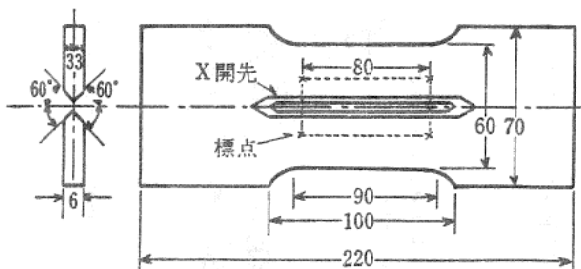


図4-13 過歪法の通用のための試験片の形状 (mm) (両面より一層ずつ手溶接)

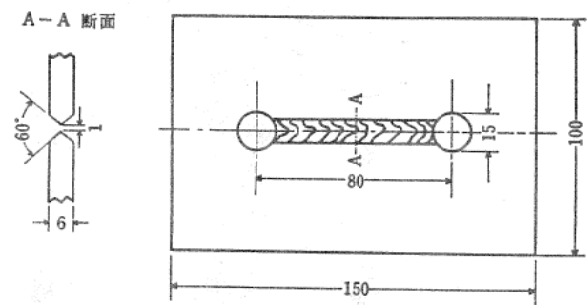


図4-14 ピーニング用試験片の形状 (mm) (両面より一層ずつ手溶接)

グ程度 No.2 までは溶接のままのもの (No.0) と同様の割れかたをしており、この程度では溶接残留応力の緩和はほとんど期待できない。ピーニング程度 No.3 では割れはかなり少なくなっている。ピーニング程度 No.4 および No.5 では溶接ビードに直交する割れはほとんど出なくなるが、ビード方向の割れが発生している。

以上の結果からみて、ピーニングも応力腐食割れの防止に有効であるが、完全に割れを防ぐにはビード上のピーニングでは不十分のようである。またビード上のピーニングではビードがほぼ完全につぶされる程度まで行なわなければ効果は十分でない。

なお、これに類似した方法に板全面をショットピーニングする方法がある。この方法は溶接部を含む板の表面の全面にわたってシット (小さな鋼球) を吹きつけて、板の表面層を塑性変形させて、圧縮の残留応力をあらかじめ付与させる方法である。応力腐食割れは腐食環境にさらされる板の表面から起こるので、表面が圧縮の残留応力であると応力腐食割れを防ぎうる。AISI 304 ステンレス鋼の小型試験片にショット

ピーニングを適用した場合の応力腐食割れの防止効果の一例を図 4・15⁸¹⁾ に示す。ステンレス・クラッド鋼などでは応力除去焼きなましをすると、構造用鋼とステンレス鋼との線膨張係数の差によって、焼きなましによる残留応力が発生して⁸¹⁾⁸²⁾これが応力腐食割れの原因になることがある。このような場合にもショットピーニングは極めて有効である。

4・3 材料の開発

すでに述べたように、ステンレス鋼の応力腐

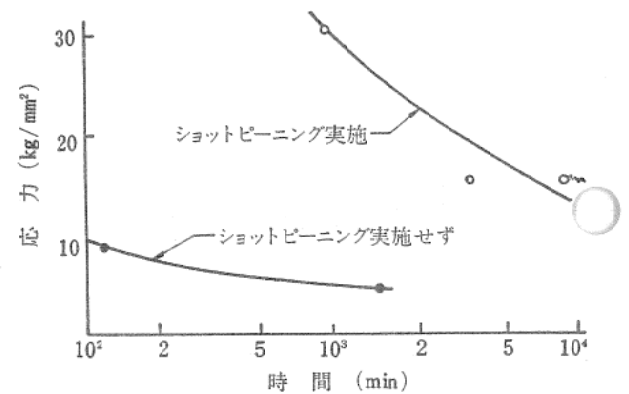


図4-15 ショットピーニングによる応力腐食割れの抑制効果 (42% MgCl₂)

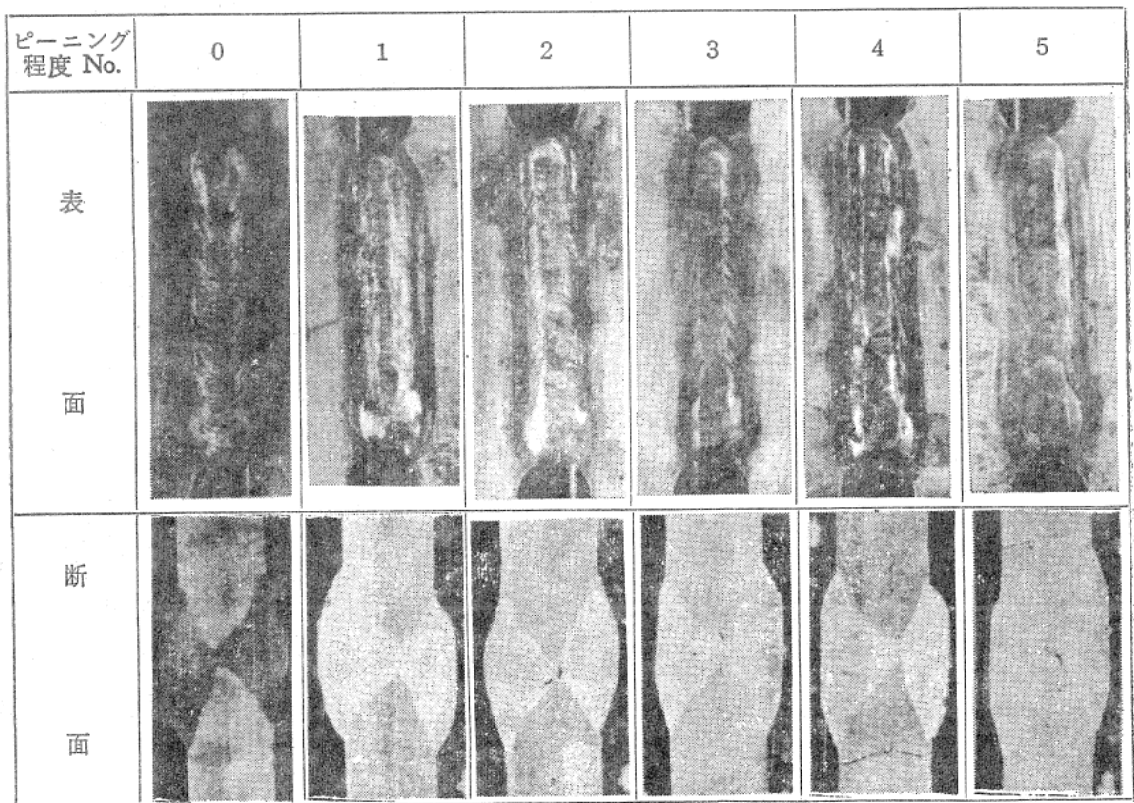


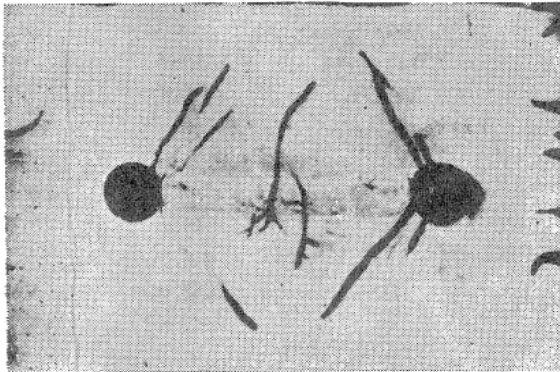
写真4-3 ピーニング材の表面および断面の形状

食割れ抵抗は鋼中の化学成分と密接な関係にあり、積層欠陥エネルギーを高める元素であるNiの増加は割れ抵抗を増す。しかし、Ni含有量を増すことは経済的に有利でないので、これにかわる元素としてSiやCuを大量に含有させて応力腐食割れ抵抗を高めたステンレス鋼や、有害元素であるNを極度に少なくしたステンレス鋼などが開発されている。

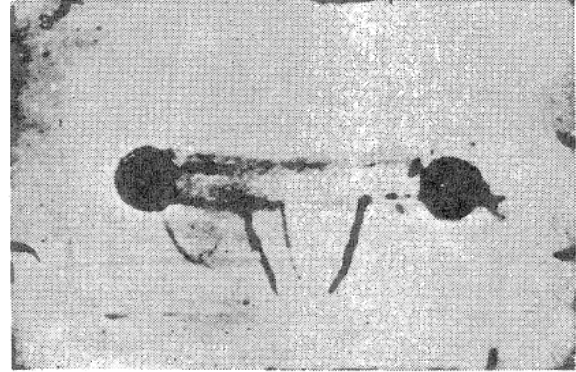
また、オーステナイト中のフェライトは応力腐食割れ抵抗を増すこともすでに述べたが、こ

の性質を利用してオーステナイト・フェライト2相ステンレス鋼も耐応力腐食割れ鋼として開発されている。

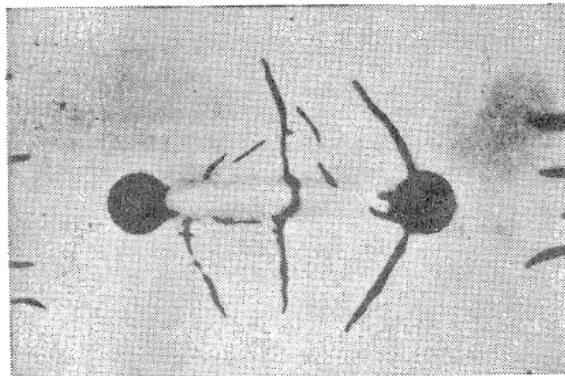
本稿は筆者が昭和30年頃から今日まで、恩師大阪大学教授工学博士渡辺正紀先生の研究室において先生の御指導のもとで行ってきた研究のうち、ステンレス鋼の応力腐食割れに関する成果の主なものを基幹として、必要に応じ他の文献資料も多数引用して概説的に取りまとめた



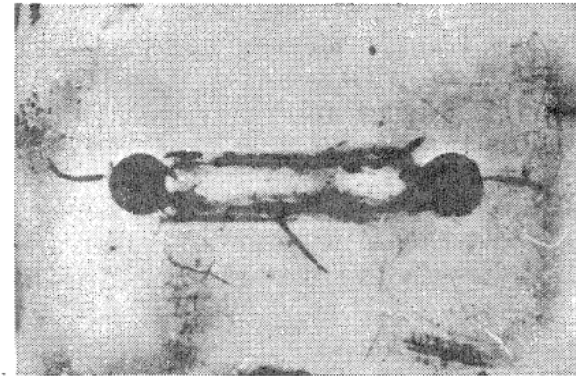
No. 0 (溶接のまま)



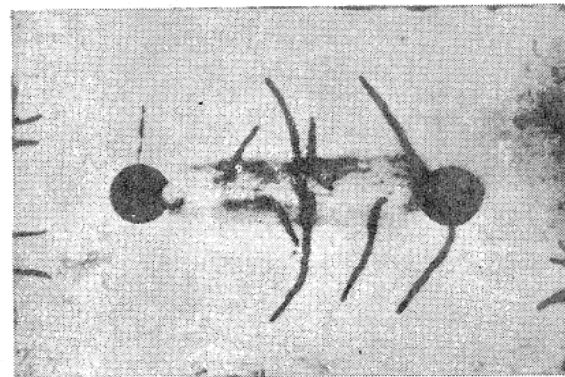
No. 3



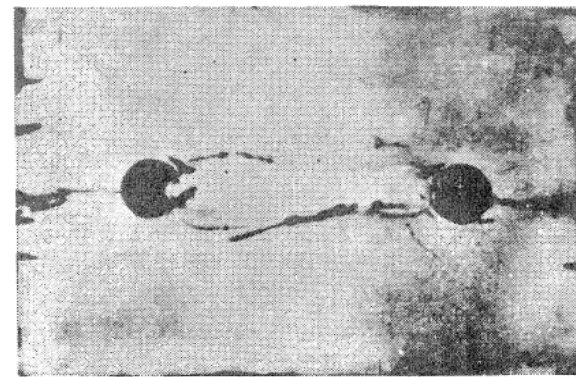
No. 1



No. 4



No. 2



No. 5

写真4-4 ピーニング材を7日間応力腐食割れ試験した場合の割れのダイ・チェック写真 (番号はピーニング程度を示す.)

ものである。紙面に制限があるので、試験条件などの詳細は極力割愛する方針を取った。これらについては引用原論文を参照していただきたい。

また筆者の研究に関しては多数の方々の御協力を得た。これらの方々は引用自著論文の共著者としてあるいは原論文の謝辞に記るしてある。

直接御指導を賜わった渡辺正紀先生はじめ御協力いただいた多数の方々に末筆ながら衷心からお礼申し上げます。

文 献

- 1) W. C. Robert: Proc. Roy. Inst., 11, 395 (1884~1886)
- 2) A. L. Jamieson and H. Rosenthal: Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, ASTM, (1944), 45.
- 3) たとえば Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, ASTM, (1944).
- 4) H. Vosküller: Vorträge der Hauptversammlung Deut. Ges. Metall., (1938), 78~82.
- 5) A. Beck: The Technology of Mg and its Alloys, (1940), London, 294.
- 6) S. W. Parr and F. G. Straub: Proc. ASTM., Vol. 26 (1926), 52.
- 7) F. G. Straub and T. A. Bradbury: Mechanical Engineering, May (1933). W. C. Schroeder, A. A. Berk and R. A. O'Brien: Metals and Alloy, May (1937). A. A. Berk: Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 40, No. 8 (1948). G. T. Athavale and W. Eilener: Korrosion und Metallschutz, 16 Jahrgang. (1940) Nr. 5.
- 8) S. L. Hoyt and M. A. Scheil: Trans. Am. Soc. Metals., vol. 27 (1939), 191.
- 9) J. C. Hodge and J. L. Miller: *ibid*, vol. 28 (1940), 25.
- 10) たとえば R. B. Mears, R. H. Brown and E. H. Dix: Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals (1944), ASTM.; U. R. Evans: Corrosion, 7 (1951) 238.; H. R. Copson and C. F. Cheng: Corrosion, (1957) 397 t.
- 11) 鈴木隆志:「オーステナイトフェライト2相ステンレス鋼の研究」学位論文 (1967) 5.
- 12) 横田孝三:「オーステナイトステンレス鋼の事故調査結果」日本溶接協会化学機械溶接研究委員会資料.
- 13) 石油学会第7部会: 石油学会誌, Vol. 11, No. 11 (1968) 49.
- 14) T. P. Hoar and J. G. Hines: J. Iron Steel Inst., vol. 184 (1956), 166-172
- 15) 渡辺, 向井, 岡, 中杉:「オーステナイト系不銹鋼の応力腐食割れに関する研究 (第4報), 予浸漬試験による誘発期間の検討」, 溶接学会誌, Vol. 36 (1967), No. 6, 649-656.
- 16) 渡辺, 向井, 植野, 須沢:「オーステナイト系不銹鋼の応力腐食割れに関する研究 (第5報), 電解による電位変化が割れの発生および伝播におよぼす影響について」, 溶接学会誌, Vol. 36 (1967), No. 7, 728-737.
- 17) 渡辺, 向井, 植野, 須沢:「オーステナイト系不銹鋼の応力腐食割れに関する研究 (第3報), 割れ発生におよぼす電位と応力の影響」, 溶接学会誌, Vol. 34 (1965), No. 6, 579-586.
- 18) C. Edeleanu: J. Iron Steel Inst., Vol. 173 (1953), 140-146.
- 19) 渡辺, 向井, 松田, 常藤:「オーステナイト系不銹鋼の応力腐食割れに関する研究 (第6報), 応力腐食割れの発生時間におよぼすMgCl₂溶液の温度, 濃度およびpHの影響」, 溶接学会誌, Vol. 36 (1967), No. 8, 840-845.
- 20) R. Franks, W. O. Binder and C. M. Brown: Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, (ASTM & AIME) (1944) 411~420.
- 21) S. Yamaguchi: Jr. Appl. Phys., Vol. 23 (1952), 445; Vol. 23 (1952), 288.
- 22) E. A. Gulbransen and T. P. Copan: Westinghouse Research Laboratories, Scientific Paper 6-94602-1-P23, Sept. 9, (1958).
- 23) M. R. Louthan: "Initial Stage of Stress Corrosion Cracking in Austenitic Stainless Steel", Corrosion, Vol. 21 (1965), 288 t-294 t.
- 24) M. F. Dean, F. H. Beck and R. W. Staehle: "Tunnel Formation in Iron-Nickel-Chromium Alloys", Corrosion, Vol. 23 (1967), No. 7, 192-201.
- 25) H. W. Pickering and P. R. Swann: Corrosion, Vol. 19 (1963), 373 t
- 26) E. Dix, Jr.: Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs., Vol. 137 (1940), 11.
- 27) H. W. Pickering, F. H. Beck and M. G. Fontana: "Wedging Action of Solid Corrosion Product During Stress Corrosion of Austenitic Stainless Steels", Corrosion, Vol. 18 (1962), 230 t.
- 28) H. H. Uhlig: Phy. Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, Ed. by Rhodin, 1 (1959).
- 29) R. W. Staehle: "Montage of Processes Operating During Stress Corrosion Cracking", Corrosion, Vol. 23 (1967), No. 7.

- 202—203.
- 30) A. J. Forty: Physical Metallurgy of Stress Corrosion and Embrittlement, ASTM, (1956).
- 31) F. H. Keating: Symposium on Internal Stress in Metals and Alloys, Inst. of Metals, 311 (1948).
- 32) T. P. Hoar and J. G. Hines: J. Iron Steel Inst., Vol. 177 (1954). 248; Vol. 182 (1956). 124.
- 33) A. S. Tetelman and A. J. McEvily, Jr.: Fracture of Structural Materials, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1967).
- 34) N. A. Nielsen: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, AIME, Interscience Publishers Inc. (1959). p. 129.
- 35) W. L. Williams & J. F. Eckel: J. Amer. Soc. Nav. Eng., 68 (1956). 93—101.
- 36) H. Gräfen: Arch. Eisenhüttw., Vol. 29, (1958), 225—229.
C. Edeleanu: J. Iron. Steel Inst., Vol. 173, (1953). 140—146.
- 37) C. Edeleanu, "Transgranular Stress Corrosion in Chromium-Nickel Stainless Steels," J. Iron Steel Inst., Vol. 173, (1953), 140—146.
- 38) O. Lissner, Z. Metallk., Vol. 43, (1952), 147—159.
- 39) 日本冷金工業(株)川崎製造所: "耐応力腐食割れステンレス鋼 NAS 126 について", NAS 鋼技術資料 No. II-2—9 A, (昭和45年1月)
- 40) M. A. Scheil: Discussion to Symposium on Stress Corrosion Cracking, (ASTM & AIME), (1944), 425—436.
- 41) 渡辺, 向井, 谷村: 溶接学会誌, Vol. 30, (1961), No. 1, 49—53
- 42) 渡辺, 向井, 曾根: "オーステナイト系不銹鋼の応力腐食割れに関する研究 (第7報)", 溶接学会誌, Vol. 36, (1967), No. 9, 1015—1023
- 43) 国広敏之: 「18Cr-8Ni ステンレス鋼の応力腐食割れに関する研究」, 学位論文.
- 44) 渡辺, 向井, 横山, 岡: "オーステナイト系不銹鋼の応力腐食割れに関する研究 (第2報)", 溶接学会誌, Vol. 33, (1964), No. 10, 908—917
- 45) M. Watanabe and Y. Mukai: Technol. Repts. Osaka Univ., Vol. 10, 453 (1960).
- 46) 渡辺, 佐藤: 溶接力学とその応力, (昭和40年) 朝倉書店, P. 352.
- 47) 幸田成康著, 「金属物理学序論」, p. 281, 282.
- 48) P. R. Swann, H. W. Pickering: Corrosion, 19 (1963), 369 t.
- 49) P. R. Swann, Corrosion: 19 (1963), 102 t.
- 50) C. B. Post and W. S. Ebery: Tr. A. S. M., 39 (1947). 868—898
- 51) P. J. Greeley, V. J. Russo, R. K. Soxer and J. R. Myers: Corrosion, 21 (1965), 327 t—331 t.
- 52) M. Watanabe and Y. Mukai: Technol. Repts. Osaka Univ., 20 (1970), No. 917.
- 53) 渡辺, 向井, 曾根: 溶接学会誌, Vol. 36 (1967), No. 9, 1015—1023
- 54) 渡辺, 向井: "SUS 27 鋼の圧延による耐食性の変化について", 日溶協, 化学機械溶接研究委員会, 爆接小委資料, (昭和46年2月).
- 55) 渡辺, 向井: 溶接学会誌, Vol. 37 (1968), No. 6. 611—620.
- 56) H.R. Copson: Physical Metallurgy of stress Corrosion Fracture, Interscience Publishers Inc., (1959) 247—266.
- 57) 渡辺, 向井: 未発表
- 58) 横田, 森田, 伊藤: 日本金属学会第52回大会講演 (1963)
- 59) S. Barnartt: Corrosion, vol. 18 (1962), No. 9, 102t—112t.
- 60) D. L. Douglass, G. Thomas and W.R. Roser: Corrosion, vol. 20 (1964), 230.
- 61) P. R. Swann and H. W. Pickering: Corrosion, vol. 19 (1963), 369t.
- 62) N. J. Petch: "Progress in Metal Physics". Pergamon Press, London, vol. 5 (1954), 1.
- 63) W. D. Robertson and A.S. Tetelman: "Strengthening Mechanisms in Solids", ASM., 217 (1962)
- 64) E. G. Coleman and D. Weinstein, and W. Rostoker: Acta Met. vol. 5 (1961), 491.
- 65) A. N. Stroh: Advances in Physics, vol. 6 (1957), 418.
- 66) 水野, 鈴木: 金属学会会報 vol. 8 (1969), No. 10, 718.
- 67) 渡辺, 向井, 横山, 岡: 溶接学会誌, vol. 33 (1964), No. 10, 908—917.
- 68) 森田: 日本金属学会誌, vol. 25 (1961), No. 10, 677.
- 69) 渡辺, 向井, 四十万: 防食技術, vol. 20 (1971), No. 9, 412.
- 70) 渡辺, 向井著「ステンレス鋼の溶接」p.68, 昭和46年4月, 日刊工業新聞社
- 71) 同上 p.43,
- 72) 向井: 溶接学会誌, vol. 41(1972), No. 2, 149
- 73) R. B. Mears and R. H. Brown: Trans. Electrochem. Soc., vol. 74 (1938), 519; vol. 81 (1942), 455.
- 74) M. Watanabe and Y. Mukai: Technol. Repts. Osaka Univ., vol. 11 (1961) No. 479, 377—387.
- 75) M. Watanabe and Y. Mukai: Technol. Repts. Osaka Univ., vol. 11(1961), No. 456, 137—148.
- 76) 向井: 「オーステナイト系ステンレス鋼およびその溶接部の応力腐食割れに関する研究」. 学位論文 (昭和43年6月)
- 77) 小村, 山本, 中対: 石油学会誌, vol. 11(1968),

生産と技術

- No. 11, 876-880.
- 78) 北村, 森田: 防食技術, vol. 12 (1963), 324-328.
- 79) M.Watanabe and Y.Mukai: Technol. Repts. Osaka Univ., vol. 10 (1960), No. 453
- 80) "Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals", ASTM, AIME, (1944)
- 81) 渡辺寛: 「ステンレスクラッド鋼とその溶接部の機械的特性に関する研究」, 学位論文,
- 82) 渡辺正紀, 渡辺寛: 機械学会論文集, vol. 29 (1963), No. 199, 591-619.