

# JIS におけるオーステナイト質ステンレス鋼の 応力腐食割れ感受性の比較

清水 達次\*・杉山 芳樹\*\*

## Comparison in the Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Austenitic Stainless Steels in the Japanese Industrial Standard

Tatsuji SHIMIZU and Yoshiki SUGIYAMA

### Abstract

Stress corrosion cracking of the types SUS 27, 28, 32 and 33 austenitic stainless steels in the Japanese Industrial Standard exposed to 42% MgCl<sub>2</sub> aqueous solution was investigated.

The relationships between time-to-failure and applied stress at a temperature of 154°C (boiling), 140°C and 125°C respectively were tested and obtained results are as follows.

1. The resistance to stress corrosion cracking increased in the order SUS 27, 28, 32 and 33 type steels, namely the type SUS 33 was most resistant, but the difference of types SUS 33 and 32 was very minor and also that of the types SUS 28 and 27 was minor, furthermore this difference was not noticed at 140°C and 125°C.
2. The time to failure by stress corrosion is increased by a decrease in temperature.
3. The resistance of quenched steels was superior to that of rolled steels, especially it was markedly at lower applied stress.
4. Stress corrosion failures can occur also in austenitic steel with only residual stress as rolled.
5. In our experiments transgranular cracks were observed at all and intergranular crack was not observed.

### 1. 緒 言

オーステナイト質ステンレス鋼の応力腐食割れは、比較的新しく認識された現象で、それは Dixon<sup>1)</sup>に始まるといわれ、その後石油化学すなわち高温高圧工業の進歩に伴い、この現象がひんぱんに起るようになってからさらに深い関心が持たれ多くの研究が行なわれた。

ステンレス鋼の応力腐食割れは、塩素イオンのある環境で起り、塩素ガス (Cl<sub>2</sub>) では起らないことは、われわれが塩素ガスを用いて 400°C の温度、20kg/mm<sup>2</sup> の応力で約700時間試験<sup>2)</sup>したが、表面が茶褐色に変色したのみで割れが起らなかったことから理解

できる。

応力腐食割れの機構については、割れの過程を応力によって加速された腐食であるとする一段階説や、応力と腐食が交互に作用してぜい性破壊が進むとする二段階説などがあり、また最近では結晶欠陥から発生機構を説明している Pickering, Swann<sup>3)</sup>らおよび高野, 下平<sup>4)</sup>らの研究などがあって、その機構は解明されたとはいえないがわれわれはそこまでは触れず、一般に用いられている試験方法である42%MgCl<sub>2</sub>溶液を用いて、温度の影響、焼入れの影響などを調べて市販の各種ステンレス鋼の優劣を比較してみた。

### 2. 試料および実験方法

\* 機械工学教室

\*\* 宇部興産株式会社派遣研究生

Table. 1 Chemical composition and mechanical properties of specimens

Materials	Chemical composition(%)								Treatment	Mechanical properties			
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo		T.S. (kg/mm <sup>2</sup> )	Y.P. (kg/mm <sup>2</sup> )	El. (%)	
SUS 27	A	0.06	0.60	0.43	0.016	0.004	8.98	19.46	—	As rolled	64.5	35.5	53
	B	0.07	0.92	1.35	0.012	0.005	8.80	18.25	—	As rolled	66.0	33.0	67
										1100°C. quenched	63.0	28.2	64
C	0.06	0.47	1.18	0.025	0.005	9.02	18.50	—	As rolled	68.5	32.0	53	
									1100°C. quenchde	65.0	28.8	52	
SUS 28	0.023	0.62	1.52	0.029	0.008	10.84	18.54	—	As rolled	57.5	28.5	54	
									1100°C. quenched	55.7	25.5	57	
SUS 32	0.05	0.80	1.68	0.026	0.009	11.41	17.40	2.42	As rolled	63.5	32.1	48	
									1100°C quenched	61.8	30.1	51	
SUS 33	0.02	0.70	1.55	0.026	0.008	14.00	17.16	2.42	As rolled	54.9	28.2	53	
									1100°C. quenched	54.6	27.3	53	

実験試料としては Table. 1 に示すような市販のステンレス鋼, SUS 27, 28, 32 および 33 を用いた。鋼材は一般に圧延加工のまま使用されることが多いので, 大部分は市販の素材のまま用いたが, 1100°C より水焼入したのも一部用いて焼入れの影響を調べた。試験溶液としては, 42% MgCl<sub>2</sub> 水溶液を用いたがその温度は 154°C (すなわち沸騰溶液), 140°C, 125°C の三通りにおいて行なった。

試験片の形状は Fig. 1 に示す。はじめつかみ部の中は 15mm にしたが, この場合つかみ部より破断することが多かったので, 図のように巾を広くした。

加えた応力としては, 降伏点の 80% すなわち 28kg/mm<sup>2</sup> を最高荷重とし, 最低荷重は約 5 kg/mm<sup>2</sup> で, その間の応力を用いた。試験片表面はエメリー紙 03 でみがいた。

実験装置としては, Fig. 2 のような定荷重式のものを 3 台用いたが, 2 台はわれわれの製作したものであり, 1 台は某メーカーのものである。自家製作のものにも水冷式コンデンサーをつけて蒸発を防ぎ, とき

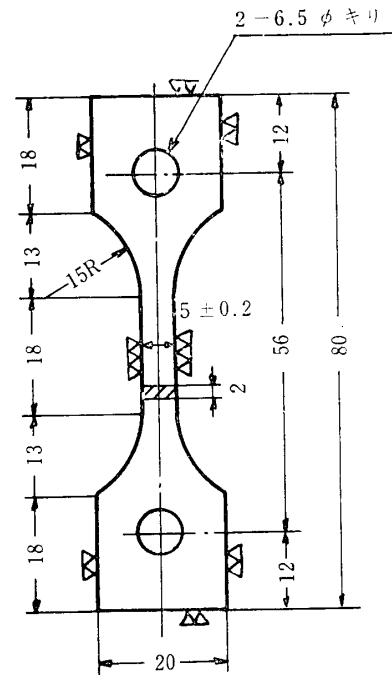


Fig. 1 Size of specimen.

とき水を注入して温度を一定に保持するよう注意し, ±1° 以内におさめた。

5. 実験結果および考察

Fig. 3 および Fig. 4 に試験片の一部を示したが, 中には孔部で破断したものもある。応力腐食割れは引張応力によって起り, 圧縮応力によっては生じないといわれているが, それは Fig. 5 の割れの入り方を見ても理解できる。孔部にこのような割れが生じたものは数個の試験

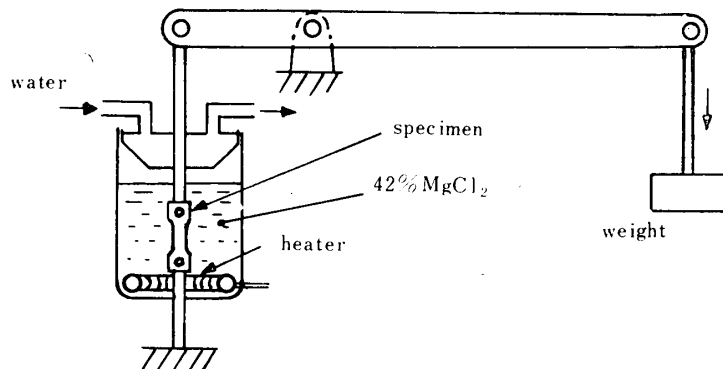


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus.  
Vol. 17, No. 3 (1966)

片に見られた。

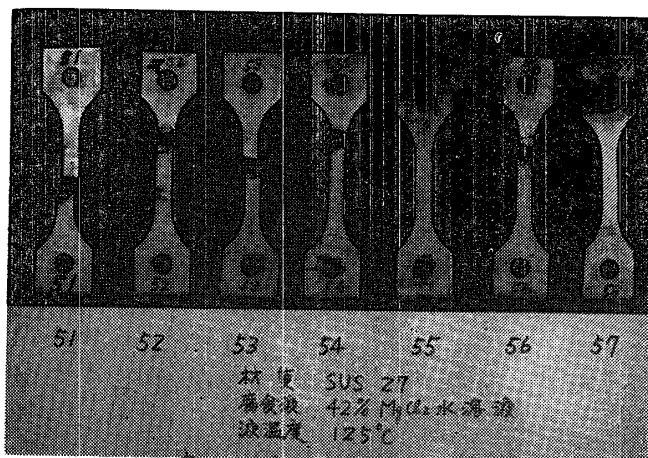


Fig. 3 Examples of specimens after tests.

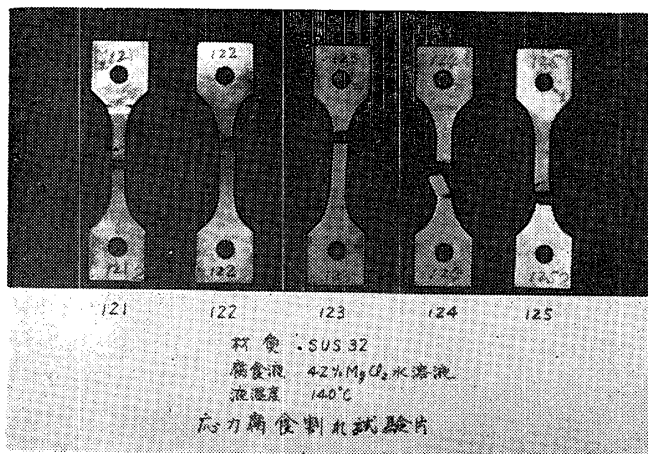


Fig. 4 Examples of specimens after tests.

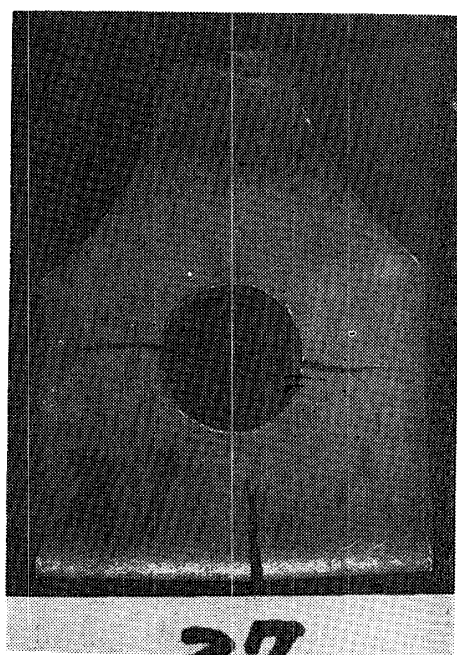


Fig. 5 Stress corrosion cracking of hole district of specimen.  $\times 2.3$

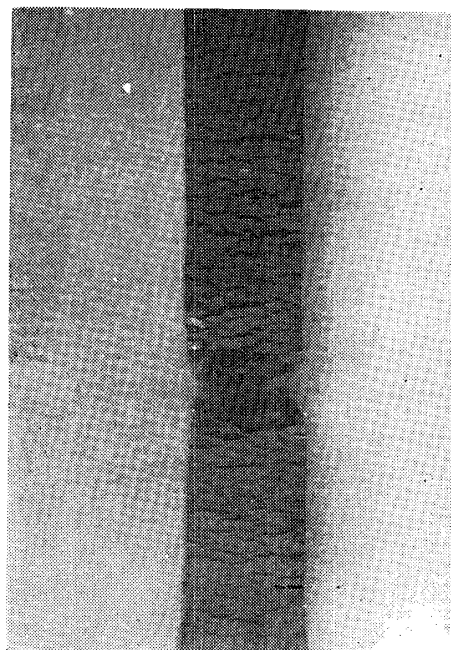


Fig. 6 Cracks of specimen under applied stress  $28\text{kg/mm}^2$ , in  $42\% \text{MgCl}_2$  solution ( $154^\circ\text{C}$ ).  $\times 2.8$

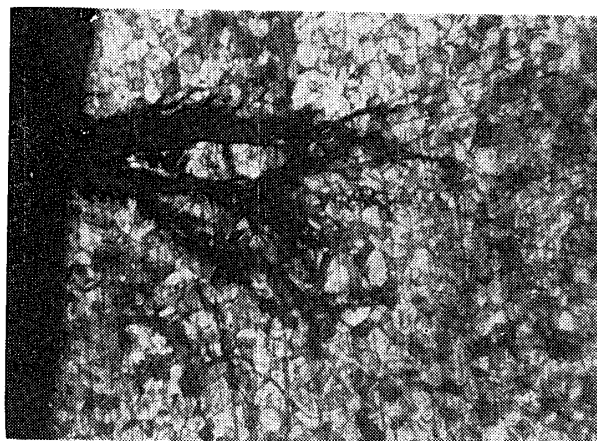


Fig. 7 Cracks of specimen SUS 33 under applied stress  $20\text{kg/mm}^2$ , in  $42\% \text{MgCl}_2$  solution ( $125^\circ\text{C}$ ).  $\times 80$

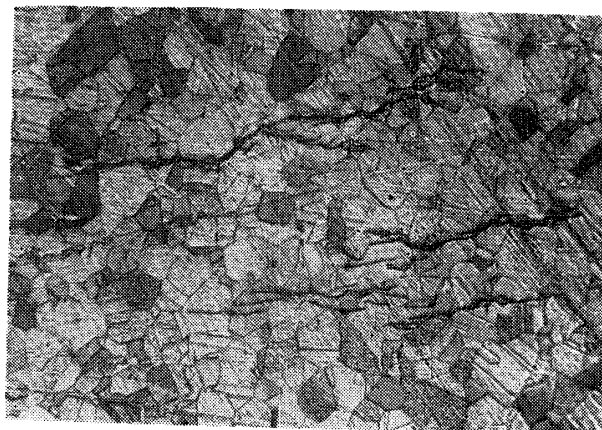


Fig. 8 Cracks of specimen SUS 33 under applied stress  $15\text{kg/mm}^2$ , in  $42\% \text{MgCl}_2$  solution ( $140^\circ\text{C}$ ).  $\times 140$

Fig.10 Propagation of crack of specimen SUS 28 under applied stress 20 kg/mm<sup>2</sup>, in 47% MgCl<sub>2</sub> solution (140°C),  
time to fracture was 595 minutes.  
× 380

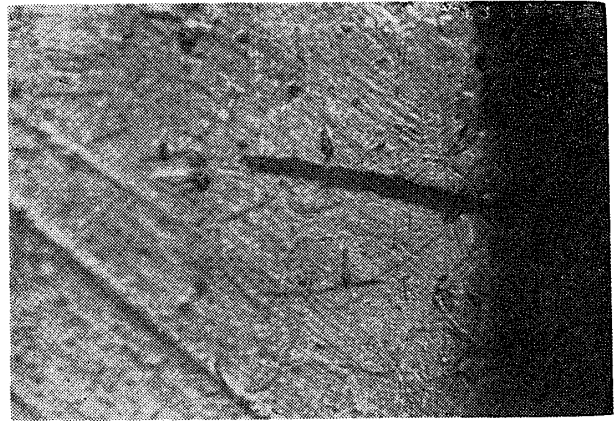
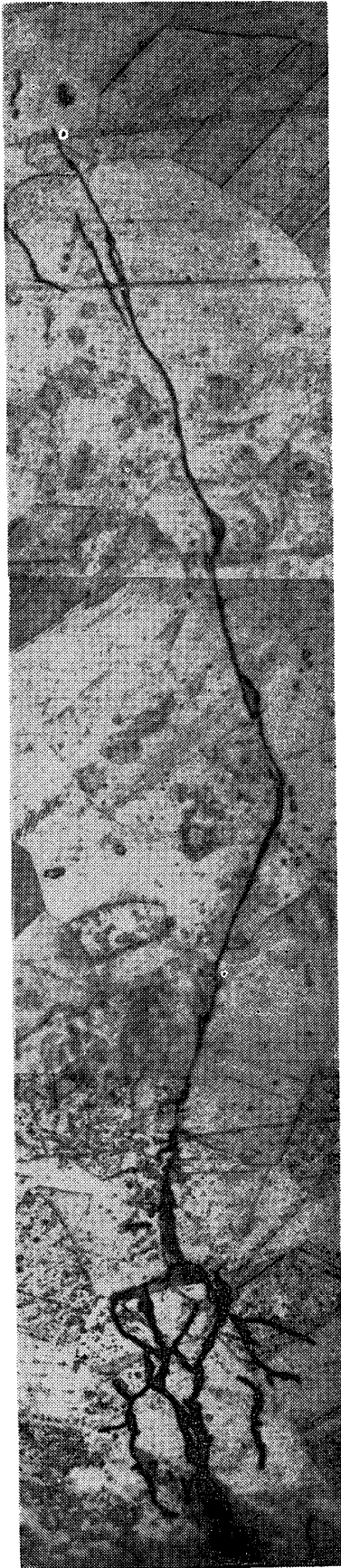


Fig. 9 Crack of specimen SUS 33 under applied stress 5.4kg/mm<sup>2</sup>, in 42% MgCl<sub>2</sub> solution (134°C), but not fractured in 51 hours test.  
× 140

高い応力の試験では Fig. 6 に示すように全面にわたって割れが生じ、そしてほとんどの割れがぜい性的に進展していくが、その中の1個所が特に進行してついに破断するに至る。低い応力の場合には、割れの数は少く、その中の1本の割れが進展して破断する。

割れの鏡検写真の数例を Fig. 7, 8, 9, 10 に示すが、割れの形状は Fig. 7 のように、先端が細かく多様に分かれてその中より割れが進展するものと、Fig. 8, 9 のごとく、比較的簡単な割れから1本の割れとなって進展するものとある。特に Fig. 10 は割れの進行状況を示す。Fig. 9 は 5.4kg/mm<sup>2</sup> の付加応力で、50時間経過しても破断しなかったが、鏡検では図のごとく側面に割れが観察できたものである。

応力腐食割れの形式は、本質的には貫粒割れであるといわれており、NaCl 溶液を用い敏感化処理をした場合に、粒界割れの生じた報告<sup>5)</sup>があるが、当実験に使用した120本ほどの試験片をほとんど鏡検してみたところでは全部貫粒割れであって、粒界割れは見当らなかった。

次に4種類のJISのステンレス鋼の応力  $S$  と、破断までの時間  $L$  との関係線図（以下  $S-L$  線図と呼ぶ）を、 $S-\log L$  で示すと、154°C の場合で Fig. 11 のようになる。応力腐食割れ試験の欠点は再現性の悪いことで、点かばらついているが一つの目安として線を引いた。

これによると SUS27, 28, 32, 33 の順で破断までの時間が長くなり、すなわち Ni 量の多いほど応力腐食割れに対する抵抗が大になっているのは、Copson ら<sup>6)</sup>の示すところと一致する。SUS32, 33には Mo が含有されているが、Mo はむしろ感受性を大にする有害成分<sup>7)</sup>といわれているので、Mo の影響ではないであ

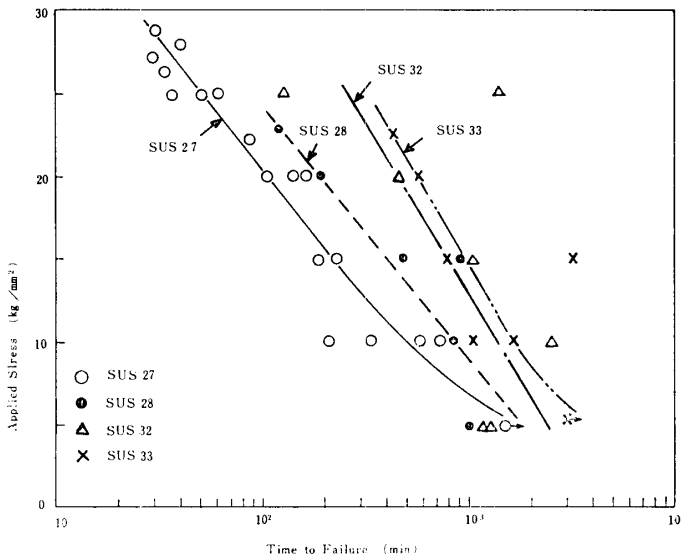


Fig.11 Results of stress-corrosion tests on four types of austenitic stainless steel in boiling 42% MgCl<sub>2</sub> solution.

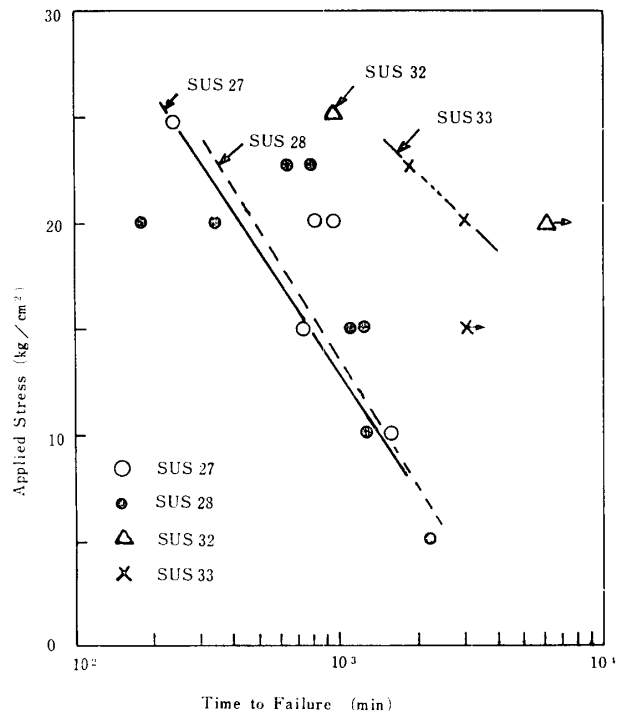


Fig.13 Results of stress-corrosion tests at 125°C in 42% MgCl<sub>2</sub> solution.

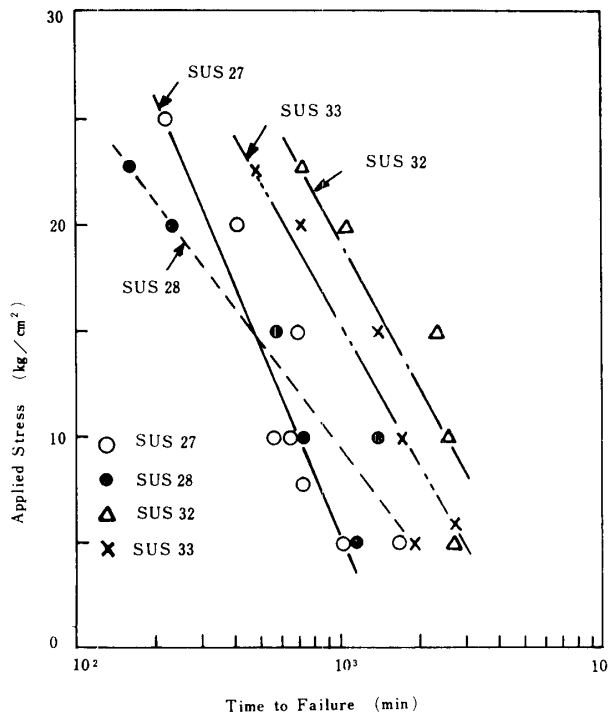


Fig.12 Results of stress-corrosion tests at 140°C in 42% MgCl<sub>2</sub> solution.

ろう。以上のことは、MgCl<sub>2</sub>溶液の温度が140°Cおよび125°Cの場合の、Fig.12, Fig.13を見てもほとんど同じであるが、SUS27と28ではあまり差がなく、SUS32と33でも差が少ないことから、SUS27と28が同類のものであり、SUS32と33も同類のものであることがわかる。伊藤ら<sup>8)</sup>が高温食塩水溶液中でSUS27, 28, 32, 33を用いて行なった試験結果でもSUS32が一番よかつ

たとなっているが、やはりNi量の影響と思われる。

次に材料別に、素材のままのものについて液温の影響を表わし、また1100°Cより水冷して固溶化熱処理した材料を154°Cで試験して、S—L線図に示したものが、Fig.14, 15, 16, 17である。これによると、温度が高いほど寿命が短いのはもちろんである。また例外はあるが焼入れしたものが、一般に抵抗は大きくなっているといえるが、これは焼入れによって組織が完全にオーステナイト化したためであろう。ただしSUS27の場合はB材とC材 (Table. 1参照)で反対の結果になっている。素材のままではこのようなことはなかったのに、図と一緒に書き入れたが、焼入れ材にこのような相違がでたのは、焼入れの際の取扱い方が微妙に影響するのか、または、僅かな成分元素量の相違が熱処理によってでてくるのかははっきりわからず、今後研究を要するところである。いづれにしろ高い応力ではその差は少ないが、低い応力では焼入れ材の方がずっとよくなっている。

そこで焼入れ材だけをまとめて、S—L線図に示したものがFig.18である。この場合もSUS27, 28, 32, 33の順に、割れに対する抵抗が大きくなっているのがわかるが、特に低応力では著しく寿命が長くなっているのは注目すべきである。そしてSUS27C材が32, 33に匹敵するのは今後検討を要する点である。

それから、われわれが製作した装置において、数カ月間容器として用いていたSUS27の管材に、溶接部に

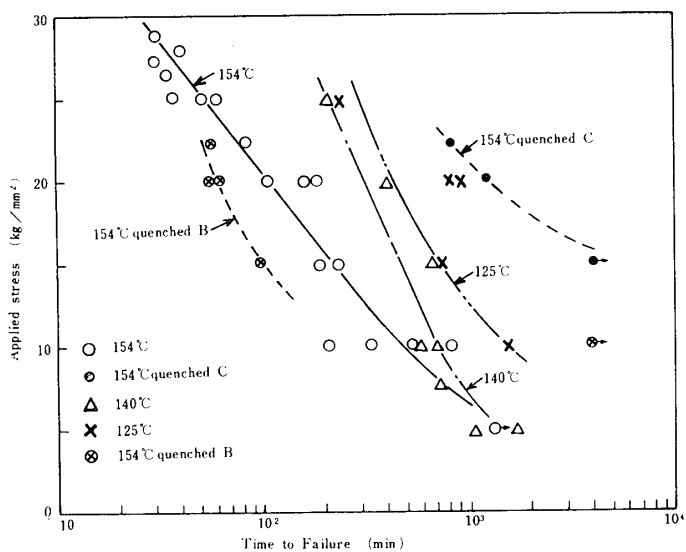


Fig.14 Effect of temperature on time to failure of type SUS 27 in 42% MgCl<sub>2</sub> solution.

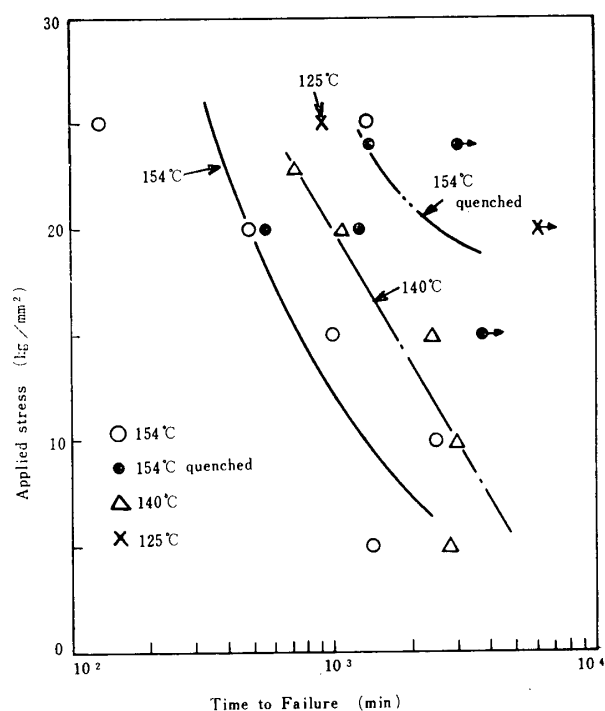


Fig.16 Effect of temperature on time to failure of type SUS 32 in 42% MgCl<sub>2</sub> solution.

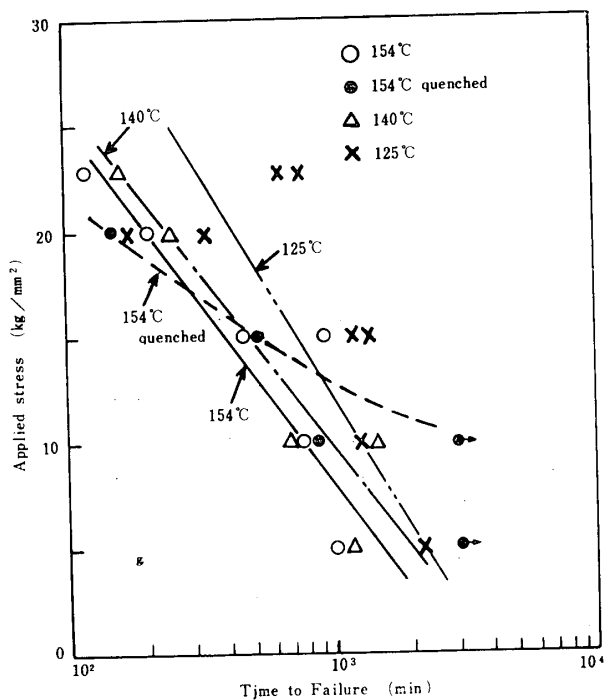


Fig.15 Effect of temperature on time to failure of type SUS 28 in 42% MgCl<sub>2</sub> solution.

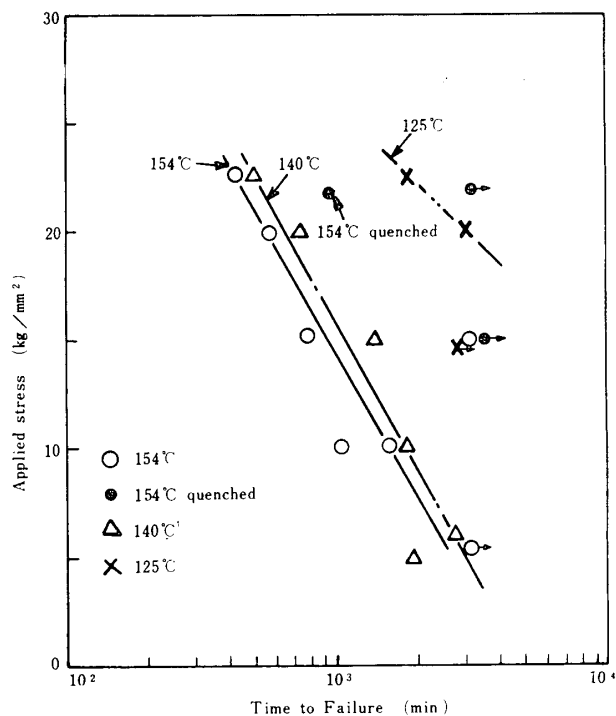


Fig.17 Effect of temperature on time to failure of type SUS 33 in 42% MgCl<sub>2</sub> solution.

はもちろんのこと、側面にも横に割れが生じた。その鏡検写真を Fig.19 に示す。これには外部から力は加わっていないのに、このように加工の残留応力によって割れは生ずるので注意すべきである。この割れの形状は今までのように、微細多様ではなく比較的簡単で、しかも主割れの直角方向にも割れが進みかけているのは、残留引張応力が小さいためであろう。

応力腐食割れ試験では S-L 線図を作って、その環

境中で 応力腐食割れを起すために必要な最小引張応力、すなわち誘発応力 (threshold stress) を求めるのが主な目的といえるが、42% MgCl<sub>2</sub> 水溶液を用



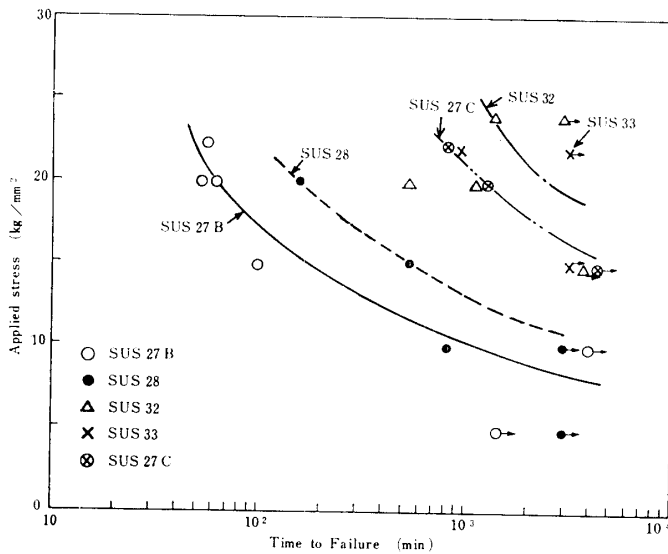


Fig.18 Comparison of results of stress corrosion tests on quenched specimens in boiling 42% MgCl<sub>2</sub> solution.

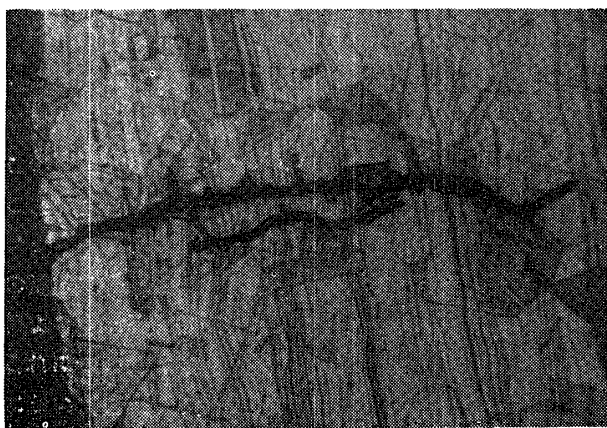
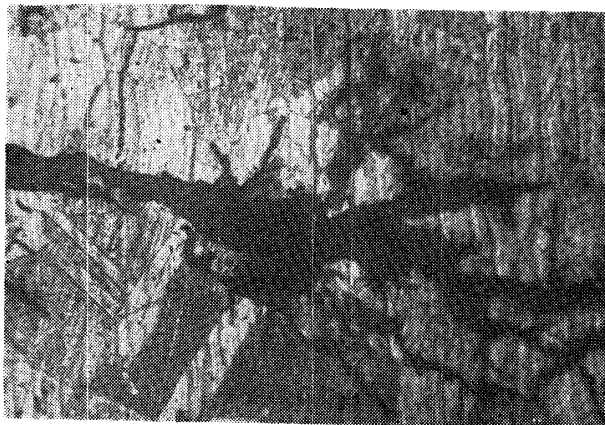


Fig.19 Cracks observed at the solution vessel of apparatus after several monthes.

×140

いた上記4種類のステンレス鋼の場合では、それは零に近いと見てよいであろう。ステンレス鋼を実際に応力の生ずる腐食環境の中で用いる場合は、これと同様

な条件の中で応力腐食割れ試験をして、S-L線図を作ってみる必要がある。

#### 4. 結 言

以上のように、応力腐食割れはある濃度の塩素イオンの環境において容易に起るが、また数 ppm の微量の塩素イオン濃度においても起った例も多いので、これを完全に防止することは困難である。ステンレス鋼の Ni 量を増加するか、電気防食を施すことなどがよいであろう<sup>9)</sup>。著者らも Zn, Al, Sn などの純金属および炭素鋼を陽極に用いて陰極防食を試みたが、Sn を除いて割れの進行を停止せしめることができた。

同じことが直流電流を通ずることによっても確認できた。また著者らの製作した装置において、はじめに引張りロッドに軟鋼を用いた時は 25kg/mm<sup>2</sup>の応力で約200時間試験したが、全く割れを生じなかった。すなわち試験片と接触していた軟鋼が陽極になって、防食の役目を果していたわけである。

これによって応力腐食割れの伝ば過程に、電気化学的な腐食機構が含まれていることが確認できた。したがってステンレス鋼の応力腐食割れの対策としては、Ni 量の多いステンレス鋼を用いるよりも具体的な施工に問題はあるだろうが、電気防食を施すか、または多少の腐食が起ろうとも、ステンレス鋼以外の鋼材を用いることがよいと思う。

最後にまとめとして、著者らが JIS のオーステナイト質ステンレス鋼、すなわち SUS27, 28, 32, 33 を用いて、42% MgCl<sub>2</sub> 水溶液中で応力腐食割れ試験をした結果、次のことを確認した。

(1) SUS27, 28, 32, 33 の順に右方の材料ほど応力腐食割れに対する感受性は小さくなる。しかし SUS27 と 28 の差は少なく、また SUS32 と 33 の差はほとんどない。そして液の温度が低くなるとさらにその差はなくなる。

(2) 154°C, 140°C, 125°C の試験では温度が高いほど、応力腐食割れは起り易い。

(3) 上記の材料を 1100°C より焼入れした場合、応力腐食割れに対する抵抗は大になり、高い応力では素材と比較して大きな差はないが、特に低い応力で抵抗が大になる。

(4) 加工の際の残留応力だけでも応力腐食割れは起る。

(5) この実験における割れは、鏡検した範囲ではすべて貫粒割れであった。

終りにあたり、いろいろ御援助いただいた宇部興産株式会社窒素工場、また実験に協力された39年度卒論学生の梅野親典、菅泰伸、40年度卒論学生の吉岡徳人、真栄里敏樹の諸君、および宇部興産株式会社派遣研究生森宏治君に感謝します。

#### 参 考 文 献

- 1) E. S. Dixon : "The Book of stainless steel" A.S.M.  
(1935) p.390

- 2) 清水, 杉山 : 未発表  
 3) H. W. Pickering and P. R. Swann : Corrosion, **19**, 373, (1963)  
 4) 高野道典, 下平三郎 : 日本金属学会誌, **29**, 553, (1965)  
 5) 森田茂 : 日本金属学会誌, **25**, 673, (1961)  
 6) H. R. Copson and T. N. Rhodin : "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture" (1959) p.247  
 7) 下平三郎 : 日本金属学会誌, **24**, A-223, (1960)  
 8) 伊藤五郎, 石原只雄, 清水義彦 : 日本金属学会誌, **30**, 888, (1966)  
 9) たとえば, ステンレス便覧 : 日刊工業

(昭和41年10月15日受理)