

ステンレス鋼の応力腐食割れ

日立造船技術研究所 田 中 正 雄

1. 緒 言

ステンレス鋼は現在、化学工業機械をはじめとして、航空機造船工業、建築材料、食品工業、医薬、および一般家庭用品などに広く使用されており、我々の生活に欠くことの出来ない金属材料の一つである。このステンレス鋼は需要も年々増加していく傾向にあり、今後ますます発展するものと期待される。

このように、使用範囲の広いステンレス鋼の特性は、他金属にみられないすぐれた耐食性を有していることである。化学工業機械は種々の腐食雰囲気中にあるためすぐれた耐食性を必要とする。この耐食性に優れたステンレス鋼の使用により製品の寿命が延びることは当然である。しかしながら、ステンレス鋼には粒間腐食と同時に応力腐食の欠点があり、特に応力腐食割れは、あらゆる腐食雰囲気中での使用に際して生じやすく、中でもハロゲン化物溶液中では著しい。

この機構はまだ十分に解明されていないが、一般的にはフェライト系およびマルテンサイト系ステンレス鋼には認められずオーステナイト系ステンレス鋼に限定されている。応力腐食は冷間加工により生ずる準マルテンサイトのため、組織の不均一を生じ、この不均一部と粒界スリップラインなどが他の部分に対し陽極的となることにより割れ目が入るといわれている。¹⁾²⁾ したがって応力腐食を防ぐ方法としては、応力集中をできるだけさけた設計を行なうこと、冷間加工、溶接などの加工により生じた歪を熱処理で除去すること、³⁾ 抑制剤を使用すること、²⁾ 陰極防食法を行なうこと、²⁾ 適当な鋼種を選択すること⁴⁾ などの種々の方法があり、これらの条件を十分考慮して使用すれば応力腐食はかなりの程度まで防止できるといわれている。筆者は小形試験として、 $10 \times 100 \times 1 \sim 3 \text{ mm}$ 程度の小形試験片を用い、これら二、三の応力腐食割れ防止法について検討した。また、大形試験として、溶接残留応力が存在する場合の残留応力と腐食の関係を構造物模型によって実験し、さらに、就動中の製塩装置内に溶接残留応力の存在する試験片を取付けて応力腐食割れの状況を調査した。以下その実験結果を報告する。

2. 小形試験

2.1 試験方法および抑制剤の影響

試料は第1表に示すような組成で $10 \times 100 \times 3 \text{ mm}$ に加工したオーステナイト系ステンレス鋼板を使用した。

表1 化学組成

| 化学組成(%) | C | Si | Mn | Ni | Cr |
|---------|------|------|------|------|-------|
| 試料 | | | | | |
| No 4 | 0.03 | 0.47 | 1.43 | 9.96 | 18.03 |

腐食試験は、応力腐食に非常に敏感な42%塩化マグネウム溶液中で沸騰試験を行ない、判定法として割れ発生までの時間を測定した。

応力腐食試験で応力を発生させる方法としては、直接引張を作用させる方法、レバーにより曲げモーメントを作用させる方法、U字形に曲げて塑性変形さす方法などがあるが、⁵⁾ 本実験には、すべてU字形に曲げて塑性変形をさす方法を採用した。

次に図1に示すような各種のU字型曲げ加工を施して曲げ加工度と応力腐食との関係を検討した。

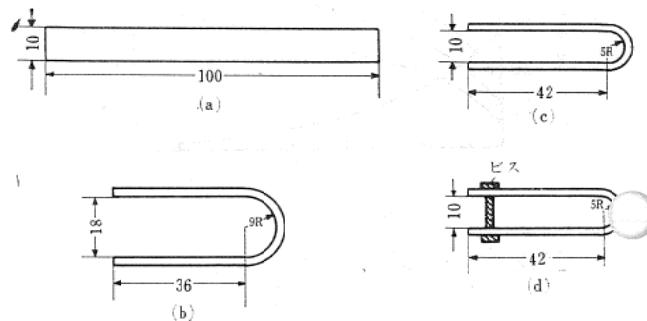


図1 各種試料の曲げ加工程度

(a)は、なんら曲げ加工せぬもの、(b)は曲率半径9mmで180度曲げ加工したもの、(c)は曲率半径5mmで180度曲げ加工したもの、(d)は曲率半径5mmで180度曲げ加工したのち、ビス止めしたものであるが、(a)および(b)は長時間(200時間)腐食液に浸漬して研磨面上になんら割れを生じなかった。(c)は17~18時間で結晶粒を貫通する割れを生じた。(d)はビス止め具合により非常に誤差が大きく2~4時間より17~18時間の範囲で割れてお

り、割れ方も一様でない。したがって、以下の実験は再現性あるいは試験時間などを考慮して(c)の曲げ半径5 mmで曲げ加工したものについて行なうこととした。また、顕微鏡写真的撮影箇所はすべて図2に示す様なわん曲部とした。

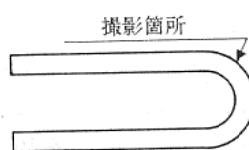


図2 撮影箇所

次に、塩化マグネシウム溶液の応力腐食に対して2・3の抑制剤の影響を調査した。抑制剤 NaNO_3 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 のおのおのを含む塩化マグネシウム溶液に試験片を100時間浸漬し沸騰試験を行ない、表2に示すよう結果を得た。この表より NaNO_3 1%, Na_2SO_4 5%, Na_2CO_3 3%程度が応力腐食を防ぐ上にある程度有効であることがわかった。腐食の判定法としてひげ状割れ発生程度を図3のように分類した。

2.2 残留応力の回復におよぼす熱処理の影響

冷間加工による残留応力の除去法としては、鋼種に適した温度で焼なましを行なうことが有効であるが、これ

表2 抑制剂の影響 (100時間浸漬)

| 抑制剤 | 添加量(%) | ひげ状割れ発生程度 |
|--------------------------|--------|-----------|
| 無し | — | E |
| NaNO_3 | 0.3 | D |
| | 0.6 | C |
| | 1.0 | A |
| Na_2SO_4 | 1.0 | D |
| | 3.0 | C |
| | 5.0 | A |
| Na_2CO_3 | 1.0 | B |
| | 3.0 | A |
| | 5.0 | A |

らの加熱時間、加熱温度あるいは冷却方法が応力腐食割れにどのように影響するかを実験した。まず、試験片を曲げ加工した後一定温度まで炉中で加熱し、30分間その温度に保持したのち空冷した。この試験片を24%塩化マグネシウム溶液中で腐食試験し割れ発生までの時間を調べたところ、図4および表3に示すような結果を得た。この図表でわかるように熱処理温度が高くなるにつれて割れ発生までの時間は著しく長くなる。これは曲げ加工によって生じた応力が熱処理を行なうことにより緩和さ

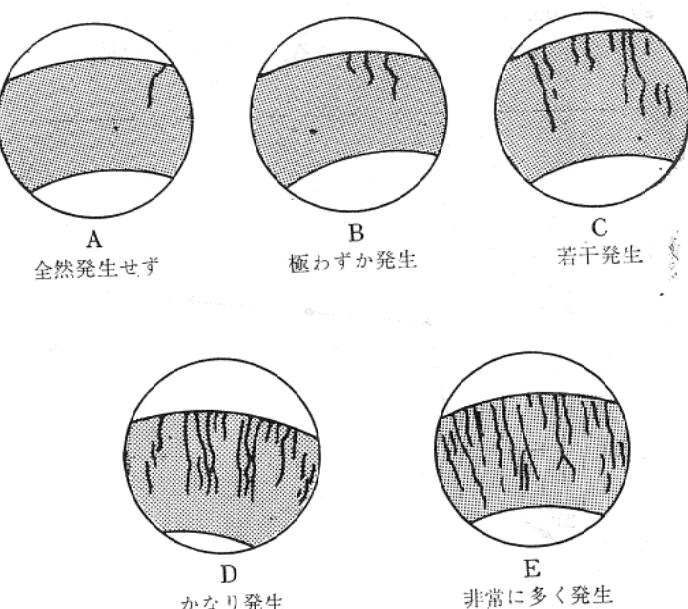


図3 腐食度の判定法と割れ状況との関係

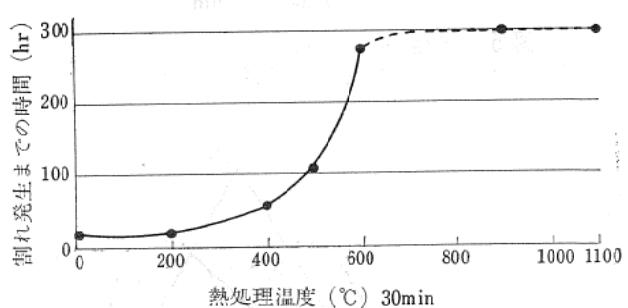


図4 热処理温度の割れ発生までの時間に対する影響

表3 热処理温度の割れ発生までの時間に対する影響

| 熱処理温度(°C) (30分保持) | 割れ発生までの時間(h) |
|----------------------|--------------|
| 0 | 17.5 |
| 200 | 20.5 |
| 400 | 58.0 |
| 500 | 109.0 |
| 600 | 270.0 |
| 900 | >300.0 |
| 1100 | >300.0 |

れるため応力腐食割れに対する感受性が少なくなったものと考えられる。

熱処理温度200°C程度では、まったくその効果は認められないが、400°C加熱によって応力除去効果が現われはじめ、600°C加熱では著しく効果的となり、900°C以上の熱処理では300時間の腐食試験にも割れの発生は見られなかった。

次に加熱時間の影響を知るための一例として400°Cに

20, 30, 60, 90分の各々の時間に加熱保持後急冷して、熱処理時間の影響を調べたところ、図5のような結果を得た。図5により30分以上の加熱で大体一定した値になることがわかる。また、この400°C熱処理の曲線を境として、400°Cより高温度で熱処理を行なった場合は曲線は左側に、より低温度の熱処理のときは右側に曲線が移動することが推察される。

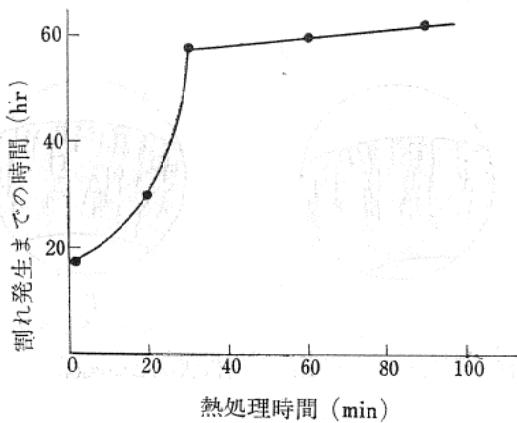


図5 热処理時間の割れ発生までの時間に対する影響(热処理温度400°C)

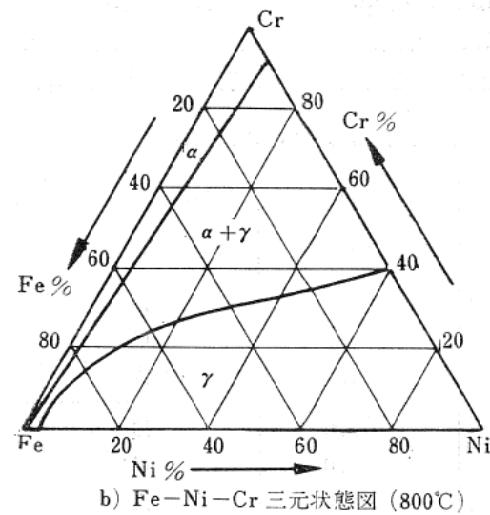
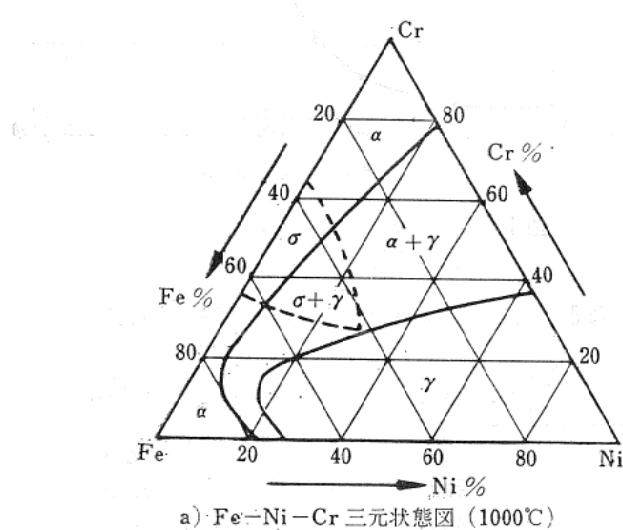


図6 Fe-Ni-Cr 三元状態図

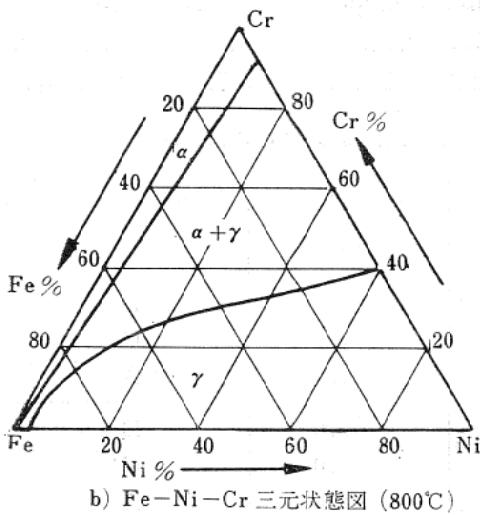
表4 各冷却方法の割れ発生までの時間に対する影響(熱処理時間30分)

| 冷却方法 | 割れ発生までの時間(h) | |
|------|--------------|-----------|
| | 400°C 热処理 | 500°C 热処理 |
| 水冷 | >200.0 | >200.0 |
| 空冷 | 58.0 | 109.0 |
| 炉冷 | 15.5 | 30.0 |

次に冷却速度の影響については試験片を曲げ加工後、熱処理後ある程度応力腐食に敏感な温度400°Cおよび500°Cにて30分間熱処理して後、水冷、空冷、炉冷した各々の試料について調べた。表4はその結果を示したものである。表4でわかるように冷却速度の速い熱処理ほど材質に与える影響は良好であることがわかる。

Fe-Ni-Cr 三元状態図から考えると、常温ではCr18%, Ni10%程度のステンレス鋼は $\tau + \alpha$ の組織である。(図6(a)参照) これが高温になるにつれて γ 相が広くなり、800°Cでは図6(b)のごとくなり、18-10でほとんど全部 γ となる。中間温度(この場合400°C)では α の存在が常温の場合より少なく、急冷により α の少ない組織が得られる。換言すれば、急冷により徐冷の場合より γ の安定度の高い組織が得られるゆえ、応力腐食の程度が少なくてすむと考えられる。これは後述の2-3の試験結果とよく一致する。

以上の結果より、応力腐食を防ぐためには熱処理は600°C以上の高温で30~40分間加熱し、後急冷すれば十分である。しかしこれは10×100×3mmのいわゆる小型試験片について云えることであり、大型試験片について

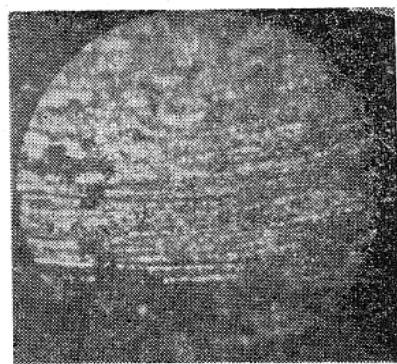


は、その形状、板厚に応じて保持時間、冷却速度などを考慮しなければならない。

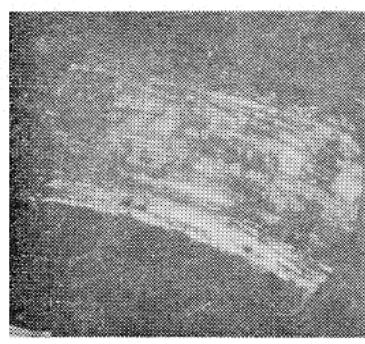
2.3 化学組成の影響

ステンレス鋼の化学組成と応力腐食割れとの関係を知るための試験として、組成の異った21種(表5参照)の鋼種を42%塩化マグネシウム溶液中に浸漬して100時間沸騰試験を行ない割れ発生状況を調査した。その試験結果を表5およびその代表的なものを写真1に示す。試験の板厚は表5に示した通りであるが、これらを考慮しても表5より次のことがわかる。

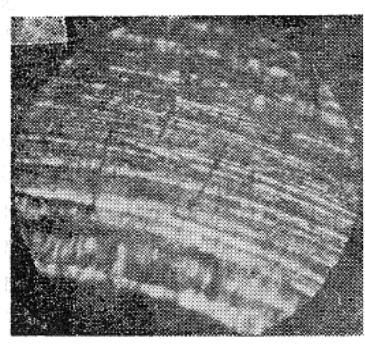
1) フェライト系とマルテンサイト系ステンレス鋼(A)



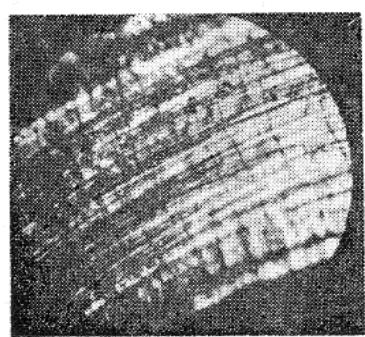
試料A(13Cr)



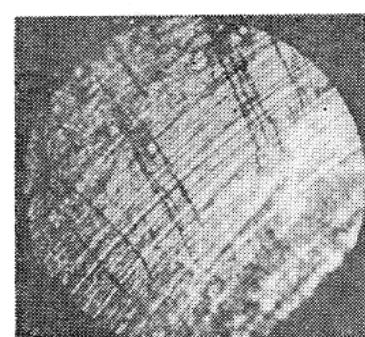
試料C(18Cr)



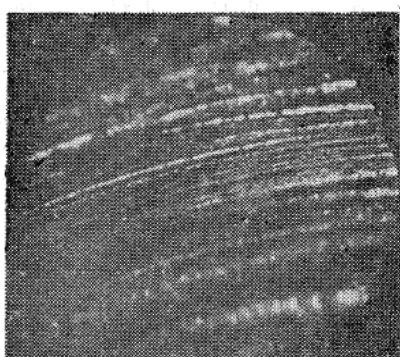
試料E(18-10)



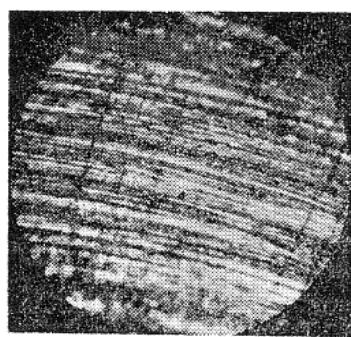
試料G(18-10)



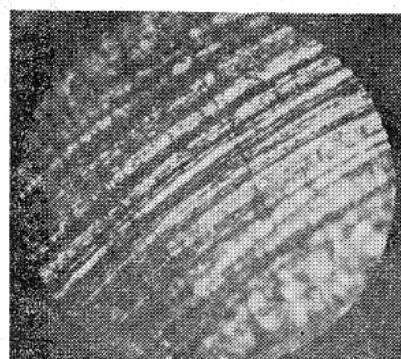
試料J(18-10)



試料L(18-12)



試料M(18-12)



試料U(20-27)

写真1 42%塩化マグネシウム溶液中に20時間浸漬後の試験片断面写真

表5 各試料の化学組成(%)および割れ発生状況

| 試 料 | C | Si | Mn | Ni | Cr | Mo | 他 | 割れ発 生程度 | 板 厚 (mm) | 備 考 |
|-----|------|------|------|-------|-------|---------|---------|------------|-------------|---------|
| A | 0.06 | 0.40 | 0.50 | 0.38 | 12.21 | | Al 0.23 | A | 2.0 | 13 Cr 系 |
| B | 0.06 | 0.40 | 0.52 | 0.38 | 12.21 | | Al 0.23 | A | 2.2 | " |
| C | 0.05 | 0.29 | 0.44 | 17.48 | | | | A | 0.8 | 18 Cr 系 |
| D | 0.03 | 0.47 | 1.43 | 9.96 | 18.03 | | | E | 3.0 | 18-8 系 |
| E | 0.04 | 0.42 | 1.41 | 9.25 | 18.40 | | | D | 1.6 | " |
| F | 0.06 | 0.52 | 1.56 | 9.90 | 18.16 | Ti 0.32 | D | 1.0 | " | |
| G | 0.06 | 0.40 | 0.53 | 10.68 | 17.76 | | | C | 1.5 | " |
| H | 0.07 | 0.56 | 1.64 | 11.41 | 17.00 | 2.00 | | C | 1.0 | " |
| I | 0.08 | 0.43 | 0.52 | 8.59 | 18.85 | | | D | 2.2 | " |
| J | 0.08 | 0.67 | 1.12 | 9.34 | 19.09 | | | D | 2.2 | " |
| K | 0.03 | 0.68 | 1.53 | 12.97 | 17.65 | 2.32 | Cu 1.86 | C | 4.1 | 18-12 系 |
| L | 0.04 | 0.44 | 1.54 | 12.87 | 19.00 | | | C | 2.2 | " |
| M | 0.04 | 0.44 | 1.54 | 12.87 | 19.00 | | | C | 3.1 | " |
| N | 0.05 | 0.55 | 1.44 | 13.00 | 17.65 | 2.27 | | D | 3.0 | " |
| O | 0.06 | 0.68 | 0.73 | 12.73 | 17.63 | | | C | 2.1 | " |
| P | 0.07 | 0.58 | 0.63 | 11.43 | 17.71 | | | C | 2.1 | " |
| Q | 0.06 | 0.65 | 0.78 | 14.94 | 17.63 | | | B | 2.1 | 18-14 系 |
| R | 0.06 | 0.44 | 1.50 | 13.75 | 19.43 | | | B | 1.9 | " |
| S | 0.06 | 0.48 | 1.20 | 21.32 | 17.79 | | | B | 2.0 | 18-20 系 |
| T | 0.07 | 0.52 | 1.38 | 22.44 | 20.29 | | Cu 1.96 | B | 1.5 | 20-22 系 |
| U | 0.07 | 1.39 | 1.75 | 19.74 | 26.62 | | | A | 3.0 | 20-27 系 |

～C) は応力腐食を全然生ぜず、全面腐食をかなり受けている。

- 2) 18-8系のオーステナイト系ステンレス鋼(D～J)はかなりの応力腐食を受けている。
- 3) 18-12系オーステナイト系ステンレス鋼(K～P)は応力腐食を受けるが、18-8系に比較すればはるかに少ない。18-14系(Q, R)はさらに少ない。
- 4) 以上のものより Ni, Cr の多いオーステナイト系ステンレス鋼(S～U)は、18-14系より応力腐食を受けることがさらに少ない。

即ち、塩化マグネシウム溶液中の応力腐食はオーステナイト系ステンレス鋼にのみ生じ、Cr に対し Ni の多いほど腐食されにくい、換言すればオーステナイトの安定度の大きなものほど応力腐食を受けにくい。

3. 大形試験

3.1 溶接残留応力が存在する場合の応力腐食について^④
溶接残留応力と応力腐食の関係を求めるため構造物模

表6 供試材の化学成分(%)

| 種 别 | 板 厚 (mm) | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo |
|-----|-------------|----|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 板 | 304 | 8 | 0.08 | 0.74 | 1.07 | 0.037 | 0.004 | 18.60 | 9.20 |
| | 304L | 8 | 0.024 | 0.68 | 1.45 | 0.030 | 0.007 | 18.59 | 10.72 |
| | 316 | 12 | 0.06 | 0.58 | 1.67 | 0.035 | 0.005 | 17.40 | 12.54 |
| | 316L | 12 | 0.023 | 0.47 | 1.53 | 0.035 | 0.007 | 17.24 | 2.35 |
| 管 | 304 | 6 | 0.07 | 0.43 | 1.55 | 0.030 | 0.008 | 18.90 | 2.41 |

型によって実験を行なった。試験に使用した材料は表6に示す通りである。溶接による残留応力を取扱うにはスリット型拘束試験片が便利なので、図7に示すような試験片を用いた。試験片の中央部に抵抗線ひずみ計をはり付けた後、溶接部中央で切断して拘束を自由にし、これによって生ずるひずみの変化から残留応力を算出した。

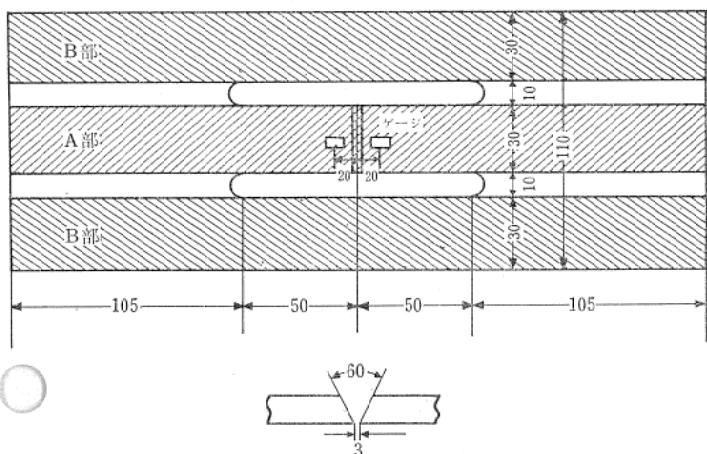


図7 スリット形拘束試験片

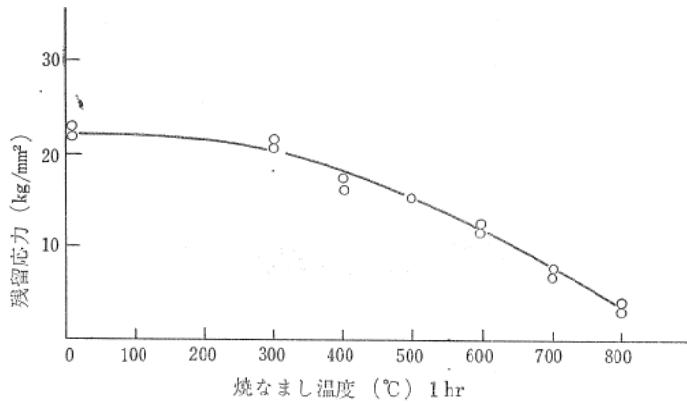


図8 スリット形試験片の熱処理温度と残留応力の関係

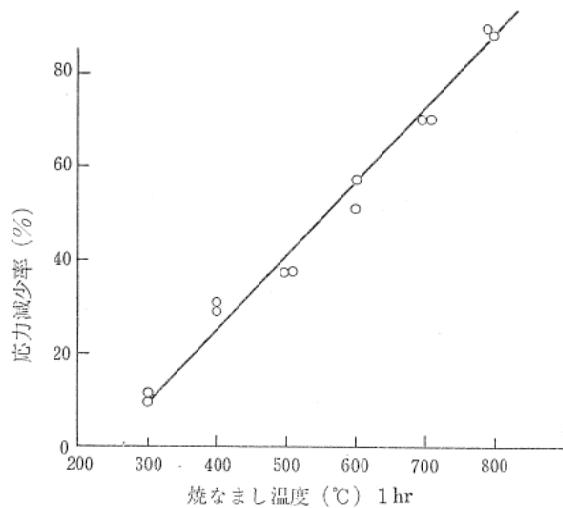


図9 スリット形試験片残留応力緩和率

この場合の応力計算には(1)式を用いた。

E: ヤング率 = 19,000kg/mm² (実測による)

次に円筒形の模型を使用して縦継手(Seam), 円周継手(Butt)およびそれらの交さ継手(Cross)の溶接を行なった場合の残留応力分布を実測した。試験片は外径200mm ϕ , 厚さ6mmの円筒形を用い, 単位長さ300mmとして試験した。ゲージ接着後, ゲージを含む16×16mmの型の小片を切り出すことによって測定点の固有ひずみは完全に解放されたものと仮定し, 解放前後のひずみの変化から(2)式により各点の残留応力を計算した。

$$\left. \begin{aligned} \sigma s &= \frac{E}{1 - \nu^2} (\varepsilon_s + \nu \varepsilon_c) \\ \sigma c &= \frac{E}{1 - \nu^2} (\varepsilon_c + \nu \varepsilon_s) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots \quad (2)$$

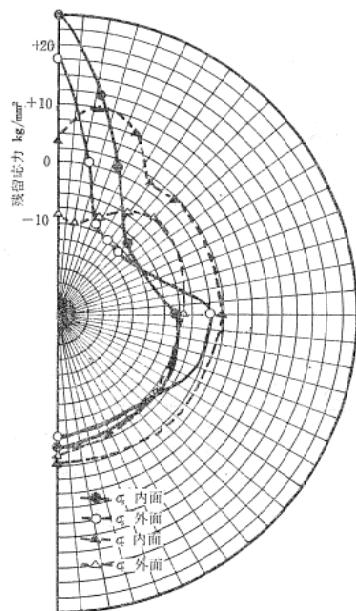
σ_s : 管の長さ方向の応力

σ_c : 円周方向の応力

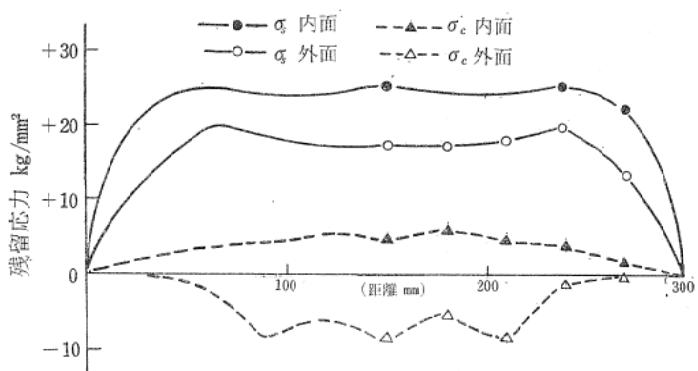
ε_s : 管の長さ方向の歪

ε_c : 円周方向の歪

E : ヤング率=19,000kg/mm² ν : ポアソン比=0.3



(a) 溶接線上の分布



(b) 溶接線上の分布

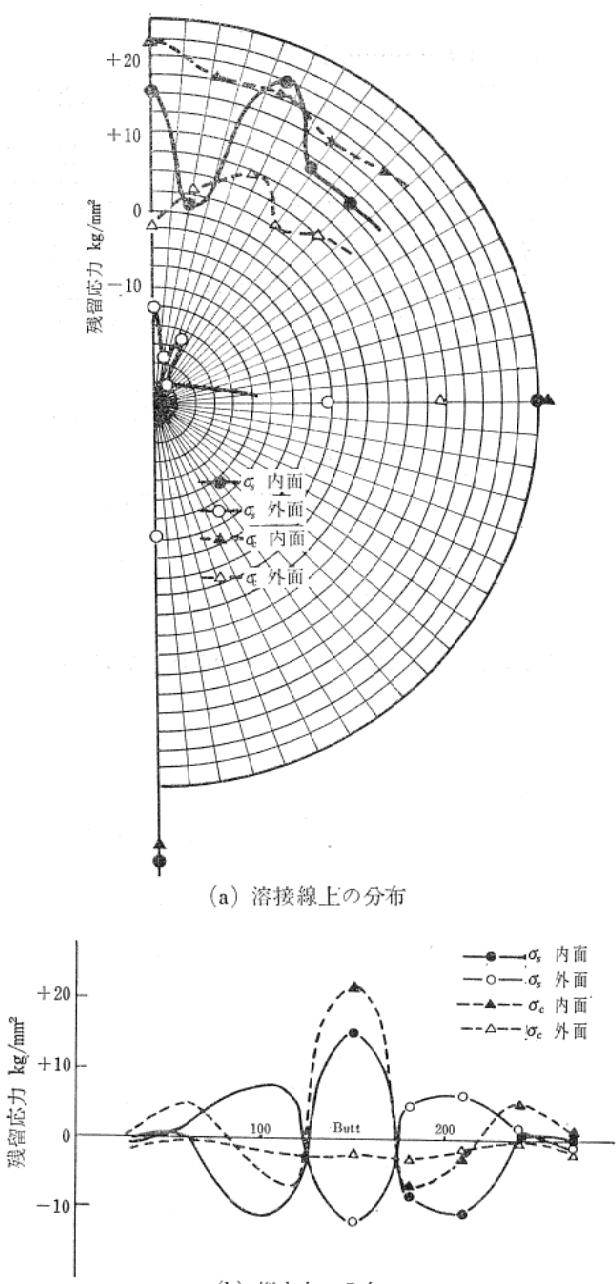


図11 Butt 溶接

 ε_c : 円周方向の歪 ν : ポアソン比=0.3

スリット形試験片について、溶接後の熱処理による応力除去の効果を調べるために $300^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ の各温度で1時間の熱処理を行なった後、残留応力を計測した。図8は熱処理温度により残留応力が減少する様子を示したものである。図9は熱処理により緩和された応力値と溶接のままの応力値の比を応力減少率として各温度との関係を求めたものである。これらの図からわかるように残留応力は 300°C 付近からほぼ直線的に低下し、 800°C においては90%近くの減少が認められる。

次に図10～12は円筒形模型による残留応力分布を示したものである。図10(a)(b)はそれぞれSeam溶接の場合の円周断面(長さの中央)上、および溶接ビード線上での応力分布である。この図10により溶接線上に高い引張残留応力(σ_s)の存在が認められる。図11(a)(b)はそれぞれButt溶接の場合の溶接ビード線上および長さ断面上における応力分布を示すものである。この場合円周溶接ビードの内面に高い引張応力の存在が認められる。しかし溶接方向の応力値(σ_c)は内外面ともSeam溶接の場合に比較すればかなり低く、高い引張応力は溶接に直角方向で内面に存在している(σ_s)。

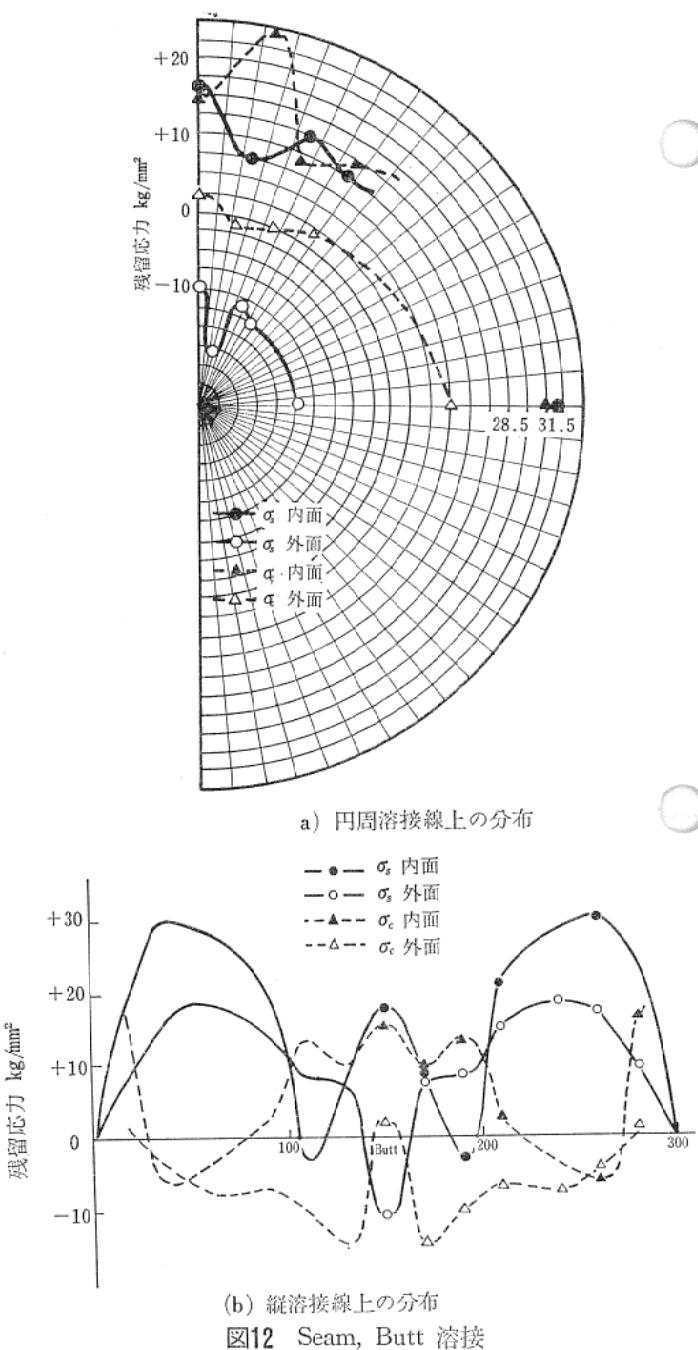


図12 Seam, Butt 溶接

図12(a)(b)はそれぞれ Seam と Butt の Cross 継手を溶接した場合の円周の溶接ビード線上および長さ方向の溶接ビード線上の応力分布である。この図12より両溶接の交差部付近に応力分布の乱れが認められるほかはそれぞれ Seam Butt 単独の溶接の場合と同一の傾向を示している。

次にこれらの残留応力の存在する試験片について応力腐食割れ試験を42%塩化マグネシウム沸騰溶液中で行なった。その試験結果を表7, 8に示す。スリット型試験片については、304型ステンレス鋼の母材の溶接のままの条件のもののみに10時間後に肉眼で判別できる割れが発

表7 スリット形試験片腐食試験結果

| 材質 | 熱処理(°C) | 残留応力(kg/mm ²) | 割 れ |
|------|---------|---------------------------|-------------------------|
| 304 | 溶接のまま | 22~24 | 2時間でミクロ割れ 10時間でマクロ割れ |
| " | 400 1時間 | 18~19 | 15時間でマクロ割れ |
| " | 500 " | 14~15 | " |
| " | 600 " | 11~12 | " |
| " | 700 " | 6~7 | 無し |
| " | 800 " | 3 | " |
| 304L | 溶接のまま | 22~24 | 15時間でミクロ割れ |
| 316 | " | " | " |
| 316L | " | " | " |

表8 円筒形試験片腐食試験結果

| 種別 | 最大残留応力 | 割 れ |
|-------|-----------------------|----------------------------------|
| Seam | $\sigma_s \approx 25$ | 5時間で内面にマクロ割れ, 10時間で 外間に貫通 |
| | $\sigma_c \approx 10$ | 以後25時間まで割れの進展著しい |
| Butt | $\sigma_s \approx 20$ | 8時間で内面にマクロ割れ, 12時間で 生長著しい |
| | $\sigma_c \approx 22$ | 25時間でも外間に発生なし |
| Cross | $\sigma_s \approx 28$ | 5時間で内面にマクロ割れ, 以後時間 とともに発生, 進展 |
| | $\sigma_c \approx 24$ | 25時間で外間に発生 |

生した。このマクロ割れは溶接部と母材と境界に沿っているが、他のミクロ割れはA部(図7参照)の主として溶接部付近に発見されている。円筒形試験片の場合には、スリット形よりやや短時間で割れが発生している。割れはすべての場合に内面にまず発生しており先の応力計測の結果とよく一致している。また、その方向はすべて引張の残留応力に対して直角方向であって、Seam 溶接の場合には円周方向に、Butt 溶接の場合には円周方向、

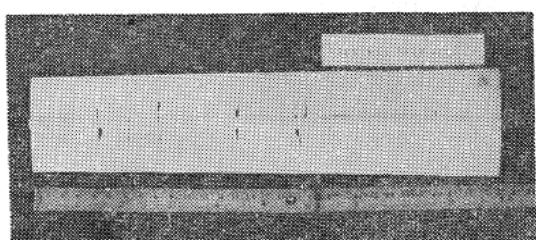


写真2 Seam 溶接

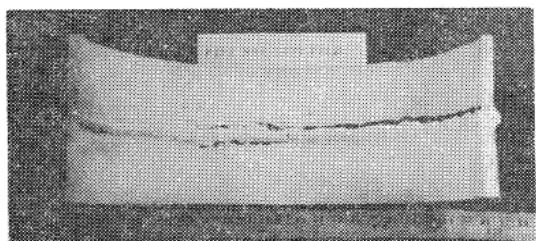


写真3 Butt 溶接

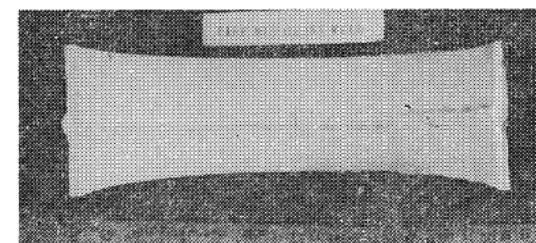


写真4 Cross 溶接

一部には軸方向に生じている。また Cross の場合は、これらを組合せたものと同一の割れ方を示す。いずれの場合にも割れはまず溶接部付近の母材に発生して、そのあとで溶接部に伝ばまたは発生が認められる。余盛を残して試験したために溶接部の断面が大きかったことも一つの原因と考える。写 2-4 は腐食試験後の割れ発生状況を染色探傷試験で示したものである。

3.2 製塩装置内の応力腐食について

以上の諸実験は主として塩化マグネシウム沸騰溶液中で行なったものであり、これらの実験結果から、すべての構造物あるいは腐食性雰囲気中における応力腐食割れについて結論することは困難であり、また非常に危険な

ことである。特にオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食は十分な設計、鋼種の選択を行なった場合でも予想外の事故を起すことがしばしばみうけられる。このような事故の原因の 1 つとして、実際の使用機器の条件を実験的に再現しがたいことがあげられる。したがって、この種の事故防止策として、実際に就労中の機械装置に試験片を取り付け同じ雰囲気中で試験することも 1 つの方法と考える。筆者は、この点を十分考慮して就労中の製塩装置内に試験片を取付けて、長期にわたり試験を行なった。試験片は表 9 に示すような組成のステンレス鋼をスリット形拘束試験片（図 7）に加工し、残留応力を熱処理により調節して試験を行なった。これらの試験結果

表10 各試料の全割れ長さ (mm)

| 材種 | 推定応力 kg/mm ² | 244 hr | | 2028 hr | | 2060 hr | | 2272 hr | | 4088 hr | |
|------|----------------------------|--------|----|---------|-----|---------|-----|---------|-----|---------|-----|
| | | 表 | 裏 | 表 | 裏 | 表 | 裏 | 表 | 裏 | 表 | 裏 |
| 304 | 23~26前後 | | | 239 | 287 | | | 325 | 357 | 543 | 488 |
| | 20 " " | 46 | 34 | | | 361 | 303 | | | | |
| | 10 " " | 0 | 0 | | | 218 | 92 | | | | |
| 304L | 23~26前後 | | | 0 | 21 | | | 0 | 24 | 30 | 124 |
| | 20 " " | 0 | 0 | | | 69 | 3 | | | | |
| | 10 " " | 0 | 0 | | | 100 | 0 | | | | |
| 316 | 23~26前後 | | | 70 | 50 | | | 77 | 63 | 272 | 25 |
| | 20 " " | 44 | 98 | | | 162 | 199 | | | | |
| | 10 " " | 0 | 0 | | | 108 | 129 | | | | |
| 316L | 23~26前後 | | | 0 | 0 | | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 20 " " | 0 | 0 | | | 0 | 3 | | | | |
| | 10 " " | 0 | 0 | | | 0 | 0 | | | | |

表9 試験片組成

| 組成 試料 | 化 学 成 分 (%) | | | | | | | |
|----------|-------------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo |
| 304 | 0.058 | 0.51 | 0.95 | 0.049 | 0.008 | 9.17 | 18.70 | — |
| 304L | 0.019 | 0.58 | 1.37 | 0.032 | 0.007 | 11.19 | 18.57 | — |
| 316 | 0.053 | 0.57 | 1.33 | 0.040 | 0.007 | 11.80 | 17.29 | 2.28 |
| 316L | 0.029 | 1.11 | 1.62 | 0.058 | 0.013 | 14.25 | 17.79 | 2.59 |

は表10に示す通りである。

表10は試験片の表面に発生した割れの量（長さ）で、応力腐食性を評価したものである。この表でわかるように各試料とも長時間になるにしたがって割れの生長していることが認められる。これを鋼種別にみれば、304は非常に割れの発生が激しく、316, 304L, 316Lの順に割れは少なくなっている。また、Moの有無にかかわらず炭素含有量の少ない材質ほど割れが少なく、炭素含有量の多い材質ほど割れが多い。また、応力別に検討した場合、一般に高温（650°C）で焼なましをしたものほど（10kg/mm²程度に緩和）割れの発生が少なくなっている。即ち、焼なましによって残留応力の緩和されていることが十分認められる。しかしこの650°Cで焼なましをした試料は200時間程度では割れの発生はないが、2000時間以上の長時間となれば割れが多く発生している。これらの点を考えると熱処理による応力除去の程度あるいは限界と云うものについて、またMoの添加、炭素の低下の効果について、さらにそれらの相関々係については今後とも検討すべき点が多くあると思われる。これらの実験結果によれば、溶接熱影響部付近には割れはほとんど存在せず、溶接部より少し離れたところのA部（図7）の両側縁から割れは発生、生長している。これらの割れ発

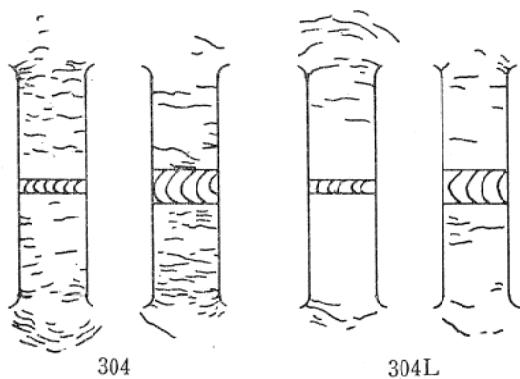


図13 スリット形拘束試験片割れ発生
状況の1例、(901時間製塩装置内に浸漬後)

生状況をスケッチしたものの1部を図13に示す。図13に見られるようにA部に発生した割れは溶接ビードに対して平行であるが、R部に近づくにしたがって波紋状に発生、生長している。この割れ発生状況より応力方向と割れ方向との関係を見出す必要があるので、次に述べるような試験を行ないスリット形試験片の応力方向を求めた。

まず、この試験片の応力状況を知るために光弾性試験を行なった。即ち、スリット形試験片は図7に示したが、光弾性試験を行なうために、板厚3mmのエポキシ樹脂板を用いて写真5で示すように実物の1/2寸法の模型を製作した。この模型に実物試験片と同じ状態の引張荷重が与えられるように、写真5のような金具を取付けてボル

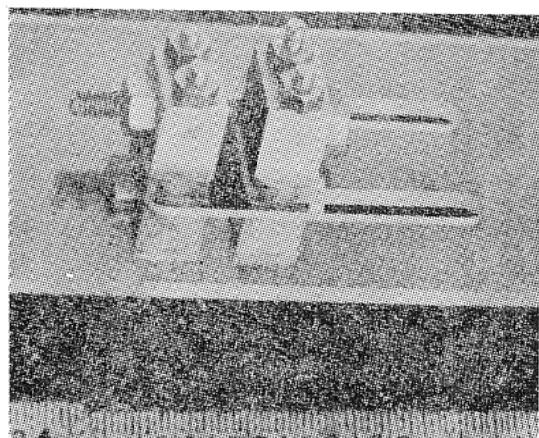


写真5 光弾性試験片

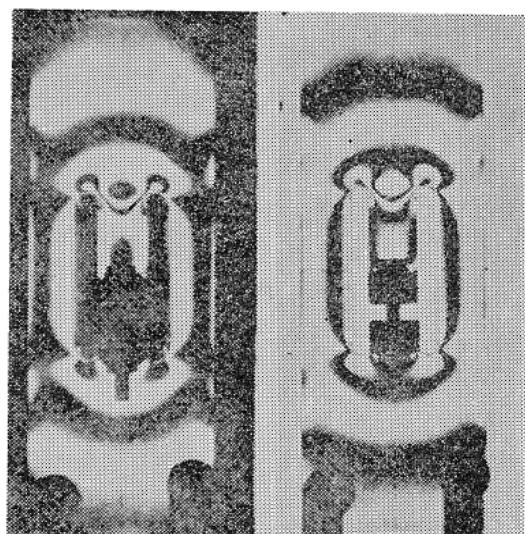


写真6 スリット形試験片の等色線写真

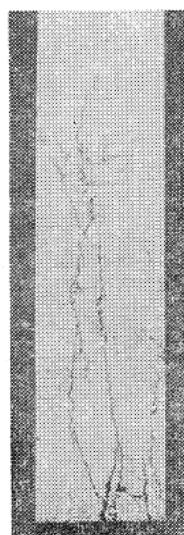


写真7 割れ近傍の顕微鏡写真(×44)
(試料304 901時間試験後)

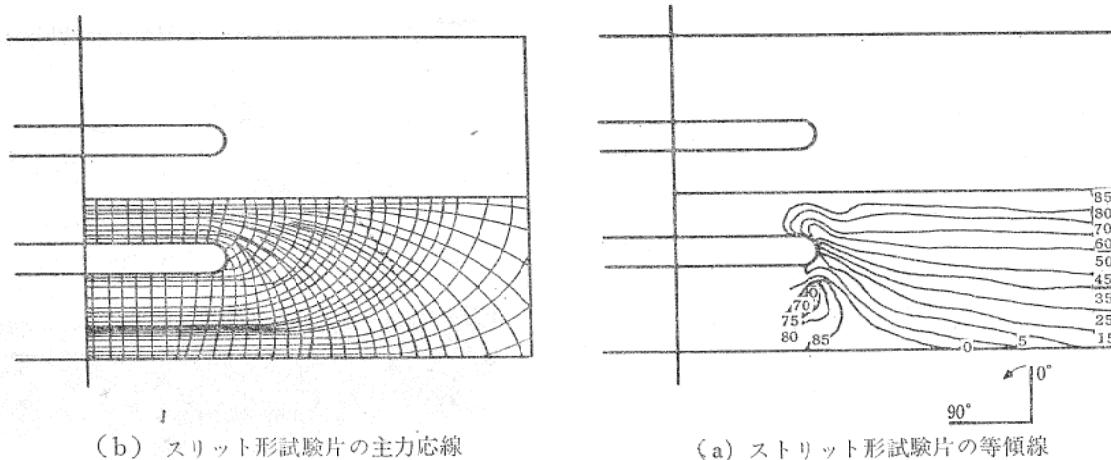


図14 斜め引張り試験片の等傾線および主応力線

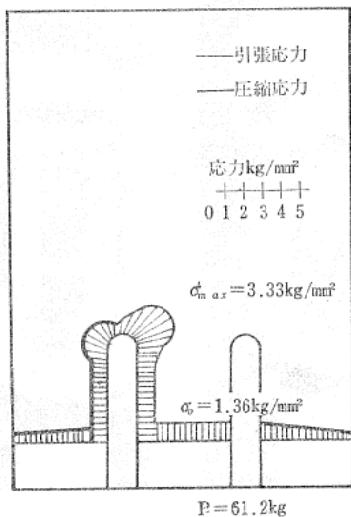


図15 斜め引張り試験片の応力分布

表11 各材種の実験後の残留応力 (kg/mm²)

| 試料 | 試験前 (推定応力) | 試験後 (実測応力) | 割れ長さ (mm) | |
|----|---------------|---------------|-----------|-----|
| | | | 表 | 裏 |
| 27 | 23~26 | 6.7 | 543 | 488 |
| 28 | 23~26 | 18.0 | 30 | 124 |
| 32 | 23~26 | 10.9 | 272 | 255 |
| 33 | 23~26 | 22.0 | 0 | 0 |

トの締付けによって行なう方法を用いた。まず主応力方向を求めるため負荷状態にある模型に平面偏光光線を透過させて等傾線をとり、これから主応力線を求めた。その時の等傾線ならびに主応力線図を図14(a)(b)に示す、また同じ状態の試験片に円偏光光線を透過させて得られた等色線写真を写真6に、応力分布状況を図15に示す。主

応力線については、応力が最大および最小となる方向を示すものであるが、この結果をスリット形試験片のき裂状況と合わせて考慮すれば、このときのき裂発生状態は一般に引張主ひずみに対して直交する方向に生ずるものとされており、スリット形試験片のき裂発生状況と光弾性試験によって得られた主応力線図から実物スリット試験片の主応力方向を詳しく知ることが出来た。

さらに、光弾性模型の中央部において 61.2kg 引張荷重を加えた場合、模型R部に最大応力 $\sigma_{max} = 3.33 \text{ kg/mm}^2$ の引張応力が生じる。この時模型A-A断面(図15)において生じる応力は平均応力 $\sigma_o = 1.36 \text{ kg/mm}^2$ となる。即ち、応力集中係数 α を σ_{max} / σ_o とすると $\alpha = 2.45$ となる。ここで実物スリット形試験片の A-A 断面における応力測定値 $\sigma'_o = 24.5 \text{ kg/mm}^2$ を用いて、応力集中係数の関係からR部の最大応力値 (σ'_{max}) を推定すると次のようになる。

$$\sigma'_{max} = \alpha \times \sigma'_o = 2.45 \times 24.5 = 60 \text{ kg/mm}^2$$

以上の実験により主応力方向、および応力分布を知ることが出来た。同時に溶接のままのスリット形試験片のR部は最大応力 60 kg/mm^2 と推定され、応力腐食割れに対して非常に危険な状態であることがわかる。

次に応力腐食試験後の試験片について、残留応力を実測した。表11はその実測応力値を示したものである。表11でわかるように実験前よりも実験後の残留応力は低い値を示している。これはA部(図7)に応力腐食割れが生することにより、残留応力が開放された状態に近づいたため低下したものである。したがって、割れ発生状況と比較検討した場合、応力割れの多い鋼種ほど応力の低下しているのは当然考えられることである。これらの試験片の割れ状況の1例を写真7に示した、写真は試料304を901時間製塩装置内に浸漬したのち板厚の断面より検

鏡したものである。割れは表面より発生し、想像される引張方向に対して直角の方向に進行している。その進行状態は結晶粒内粒界をとわず進展しており、明らかに応力腐食によって生じた割れであることが確認された。

4. 結 言

以上述べたステンレス鋼の応力腐食試験結果をまとめると次のようになる。

1. 塩化マグネシウム沸騰溶液中の応力腐食割れは、オーステナイト系ステンレス鋼にのみ生じ、他のステンレス鋼には生じない。かつ、オーステナイトの安定度の高いものほど応力腐食を受けにくい。
2. 応力腐食割れは残留する応力が大きいほど生じやすく、抑制剤としては、 NaNO_3 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 などソーダ類がきわめて有効である。
3. 塩化マグネシウム沸騰溶液中のスリット形試験片は2~15時間でミクロ割れを認めた。円筒形試験片では5~8時間でマクロ割れを生じ、以後、試験時間とともに割れの進展は著しい。
4. 円筒形試験片の割れ状況は Seam 溶接を行なった

ときはビードに対して直角に、Butt 溶接のときはビードに沿って割れが発生した。また、Cross 溶接の時は Seam および Butt 溶接の割れを組合せたような割れ方を示した。

5. 製塩装置内の応力腐食試験では、低炭素のステンレス鋼ほど耐応力腐食性は良好である。特に 316L は溶接のまま（堆定残留応力 23~36kg/mm²）でも十分耐えることが出来た。また、熱処理で残留応力を緩和することにより応力腐食割れをある程度防止している。
6. 光弾性試験によりスリット形試験片の主応力方向、および応力分布を求め、応力方向と割れ状況が一致することを確認した。

参考文献

- 1) J. J. Heger: Metal progress, March (1955) p-109
- 2) C. Edeleanu: Journal of the Iron and Steel Institute, Feb (1953) p-140
- 3) A.S.M. Committee Metal progress, Aug, (1955) p-37
- 4) H.P. Cohson: Corrosion Handbook (1948) p-1014
- 5) J.H.G. Mony Penny: Stainless Iron and Steel (1954) Vol 2 p-153
- 6) 日本溶接協会：化学プラント用金属材料の腐食と強度に関する研究 p-179