The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	冷間加工されたステンレス鋼の応力腐食割れと微視的内部構造に関する研究
Author(s)	内田, 仁
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2318
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

冷間加工されたステンレス鋼の応力腐食割れと微視的内部構造に関する研究

昭和 57 年 10 月

内 田　　仁

目　　次

第1章　序　　論 …… 1

第2章　$MgCl_2$溶液中における応力腐食割れ …… 4

第2.1節　緒　　言 …… 4

第2.2節　応力腐食割れ試験法 …… 5

2.2.1　供試材および試験片 …… 5

2.2.2　定荷重式試験装置 …… 7

2.2.3　試験溶液 …… 8

2.2.4　割れ発生期間および伝播期間の決定 …… 9

2.2.5　応力腐食割れ感受性の材料強度的評価 …… 11

第2.3節　溶液条件と応力腐食割れ挙動との関係 …… 13

2.3.1　実験方法 …… 13

2.3.2　応力腐食割れ試験結果 …… 14

2.3.3　応力腐食割れ発生および伝播過程を支配する環境側要因 …… 19

2.3.4　小　　括 …… 21

第2.4節　電位規制下における応力腐食割れ挙動 …… 22

2.4.1　実験方法 …… 22

2.4.2　定電位応力腐食割れ試験結果 …… 23

2.4.3　割れ発生形態の電位依存性 …… 24

2.4.4　孔食底からの割れ発生挙動およびその評価法についての一提案 …… 25

2.4.5　小　　括 …… 29

第2.5節　結　　論 …… 29

第3章　各種ステンレス鋼の冷間加工条件と応力腐食割れ …… 31
第3.1節　緒　　言 …… 31
第3.2節　オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ挙動 …… 32
3.2.1　実験方法 …… 32
3.2.2　応力腐食割れ試験結果 …… 34
3.2.3　オーステナイトの安定度と応力腐食割れ感受性との関係 …… 39
3.2.4　小　　括 …… 40
第3.3節　高加工度で応力腐食割れ感受性が増大する現象についての検討 …… 41
3.3.1　α'－マルテンサイト量と応力腐食割れ感受性との関係 …… 41
3.3.2　応力腐食割れ感受性に対する加工誘起マルテンサイトの役割 …… 44
3.3.3　小　　括 …… 46
第3.4節　二相ステンレス鋼の応力腐食割れ挙動 …… 47
3.4.1　実験方法 …… 47
3.4.2　応力腐食割れ試験結果 …… 48
3.4.3　応力腐食割れ感受性に対するオーステナイト，フェライト両相の役割 …… 53
3.4.4　小　　括 …… 55
第3.5節　析出硬化型ステンレス鋼の応力腐食割れ挙動 …… 55
3.5.1　実験方法 …… 55
3.5.2　応力腐食割れ試験結果 …… 57
3.5.3　析出硬化過程におけるα'－マルテンサイトの役割 …… 61
3.5.4　δ－フェライトの溶出と応力腐食割れ感受性 …… 63
3.5.5　小　　括 …… 64
第3.6節　結　　論 …… 65

第4章　加工誘起マルテンサイトと応力腐食割れ …… 67
第4.1節　緒　　言 …… 67
第4.2節　加熱処理材の応力腐食割れ挙動 …… 68
4.2.1　実験方法 …… 68
4.2.2　応力腐食割れ試験結果 …… 69
4.2.3　内部組織の透過電子顕微鏡観察 …… 72
4.2.4　鋭敏化と粒界割れ感受性との関係 …… 75
4.2.5　加工誘起マルテンサイトと割れ経路との関係 …… 76
4.2.6　小　　括 …… 77
第4.3節　深冷処理材の応力腐食割れ挙動 …… 78
4.3.1　実験方法 …… 78
4.3.2　応力腐食割れ試験結果 …… 78
4.3.3　内部組織の透過電子顕微鏡観察 …… 81
4.3.4　破面の走査電子顕微鏡観察 …… 83
4.3.5　深冷マルテンサイトと割れ経路との関係 …… 85
4.3.6　小　　括 …… 86
第4.4節　水素添加処理材の応力腐食割れ挙動 …… 86
4.4.1　実験方法 …… 86
4.4.2　X線回折パターンの変化と水素誘起相 …… 87
4.4.3　応力腐食割れ試験結果 …… 90
4.4.4　破面の走査電子顕微鏡観察 …… 91
4.4.5　加工誘起マルテンサイトと水素との関係 …… 93
4.4.6　小　　括 …… 95
第4.5節　結　　論 …… 96

第5章　冷間加工材の微視的内部構造と応力腐食割れ過程 …… 98

第5.1節　緒　　言 …… 98
第5.2節　応力腐食割れ破面の結晶学的検討 …… 99
5.2.1　実験方法 …… 99
5.2.2　予備実験 …… 100
5.2.3　応力腐食割れ伝播形態の巨視的様相 …… 102
5.2.4　エッチピットを有する破面の走査電子顕微鏡観察 …… 103
5.2.5　破面形成過程の結晶学的検討 …… 106
5.2.6　小　　括 …… 108
第5.3節　応力腐食割れ初期段階の電子顕微鏡的検討 …… 109
5.3.1　実験方法 …… 109
5.3.2　予備実験 …… 111
5.3.3　定電位浸漬した薄膜試料の透過電子顕微鏡観察 …… 112
5.3.4　応力負荷浸漬した薄膜試料の透過電子顕微鏡観察 …… 114
5.3.5　応力腐食割れ過程における微視的内部構造の役割 …… 116
5.3.6　小　　括 …… 117
第5.4節　冷間加工材の応力腐食割れ機構に関する2，3の考察 …… 117
5.4.1　表面欠陥と割れ発生 …… 117
5.4.2　加工誘起マルテンサイトと割れ伝播 …… 119
5.4.3　小　　括 …… 120
第5.5節　結　　論 …… 121

第6章　総　　括 …… 123

参考文献 …… 129
謝　　辞 …… 136

第1章　序　　論

近年，化学工業の急速な発達に伴い各種装置材料の使用環境がますます過酷になり，それに相応して腐食による劣化の問題が重視されるようになった。なかでも耐食性材料として使用頻度が高いステンレス鋼（特にオーステナイト系ステンレス鋼）は，塩化物環境下で応力腐食割れ(stress corrosion cracking, 以下，SCCと略す）を起こし易いという致命的欠陥を有し，そのSCCが腐食損傷事例の約40％を占めることは統計的にも明らかにされている。[1)～5)] したがって，ステンレス鋼におけるSCC問題の解明は国の内外を問わず緊急かつ重要な課題であり，またその防止対策に腐心している現状にある。

SCCに関する研究は1940年頃より始まり，これまでに電気化学および材料学の両面から多くの研究が行なわれてきた。[6)～8)] しかし，SCCは環境因子，材料因子，応力因子などの影響因子が数多く重畳して起こるため,その現象は非常に複雑である。例えば，オーステナイト系ステンレス鋼のSCCに関する研究に限定しても，図1.1のように多岐にわたっており[8)]，SCC現象を矛盾なく説

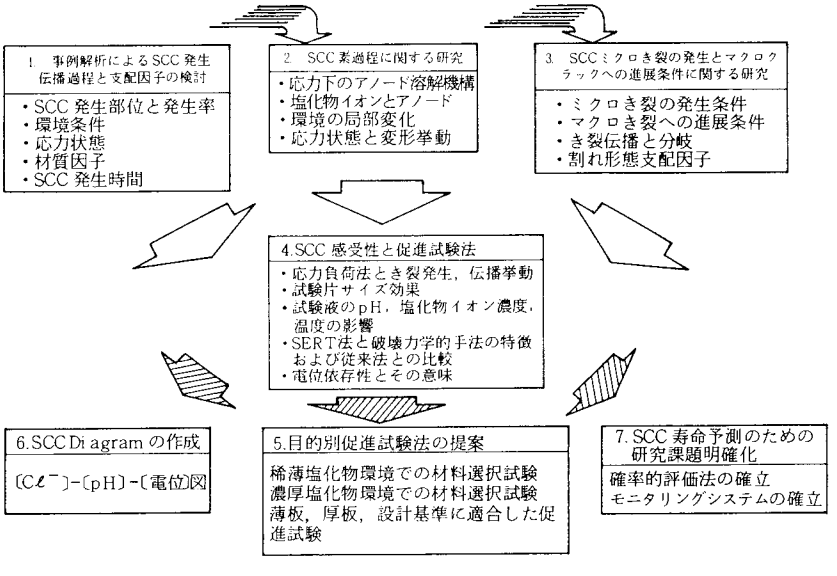


図1.1　オーステナイト系ステンレス鋼のSCCに関する研究系統図[8)].

明できる普遍的な機構が確立していないようである。さて，SCC 機構の解明の際に割れ先端で何が起こっているのかを知ることは重要な問題であるが，[9] 実験上の困難さから現在なお満足できる段階まで解明されていない。特に SCC をmechano-chemical反応に基づく活性経路腐食（active path corrosion）とする立場では，[10] 割れ先端の塑性変形によって発生した転位や空孔などの格子欠陥，欠陥部への偏析，相変態などの微視的内部構造が重要な役割を果たす。これまでにSCC感受性と転位構造，[11)～13)] SCC 初期段階，[13)～17)] 最近に至っては割れ先端の直接観察[18] などの電子顕微鏡的検討により，SCC 過程における微視的内部構造の役割がある程度明らかにされてきた。しかし，これらの研究の多くは焼鈍材の SCC 感受性を対象としたものであり，冷間加工材の SCC 感受性を微視的内部構造に関連づけた研究は少なく，系統的に研究した報告はほとんど見当らない。そこで，冷間加工条件による微視的内部構造の変化が SCC 感受性に対してどのような経過で，どの程度寄与するのかを系統的に検討することは，SCC 機構を考察する上でも有効であり，また冷間加工材の使用に際しての実用的意義も大きいものと考えられる。

以上の諸点を考慮し，また従来の研究成果をさらに発展させるため，本研究では冷間加工を与えたステンレス鋼（主としてオーステナイト系ステンレス鋼）の塩化物環境下における SCC 挙動に注目し，SCC 過程における微視的内部構造の役割を明らかにしようとするものであり，以下，具体的な目的および内容について述べる。

まず第2章では，定荷重式 SCC 試験法について述べ，加速試験溶液である $MgCl_2$溶液の各種条件と SCC 発生および伝播形態との関係を明らかにするとともに，[19] 実用上問題となる孔食経由型 SCC の電位依存性について調べ，[20] 同時に孔食底からの割れ発生挙動について考察を加えている。

第3章では，$MgCl_2$溶液中でSCCが生じる代表的鋼種としてオーステナイト系，[21)22)] 二相[23] および析出硬化型ステンレス鋼[24] に注目し，その冷間加工条

件とSCC感受性との関係について検討するとともに，冷間加工材のSCC感受性を支配する要因を明らかにしている。

第4章では，第3章で得られたオーステナイト系ステンレス鋼のSCC感受性を支配する要因としての加工誘起マルテンサイトに注目し，加熱処理[25]，深冷処理[26]および水素添加処理[27]を施した各種冷間加工材のSCC感受性を検討し，割れ経路に対する加工誘起マルテンサイトの役割を明らかにしている。

第5章では，前章までに得られた結果に基づき，SCC破面の結晶学的検討[28]およびSCC初期段階の電子顕微鏡的検討によりSCC過程における微視的内部構造の役割を明らかにし，冷間加工材のSCC機構について2，3の考察を加えている。

最後の第6章は本研究の総括であり，得られた主要な結果を列記している。

第2章　$MgCl_2$溶液中における応力腐食割れ

第2.1節　緒　　言

ステンレス鋼の塩化物溶液中におけるSCC加速試験溶液として，最初Scheilが沸騰42%$MgCl_2$溶液（154℃）を推奨して以来，[注)] この溶液を用いて多くの電気化学的および材料学的研究が行なわれてきた。しかし最近，このような高濃度塩化物溶液中で得られたSCC感受性が，実環境における経験と必ずしも一致しないことが指摘されており[29)]，SCC現象の複雑さがうかがえる。この原因として，SCCが割れ発生過程と伝播過程とを経て生じることから[30)〜36)]，これら両過程に及ぼす溶液濃度，温度，pH，溶存酸素などの環境因子の影響が挙げられるが[32)35)36)]，これらの因子と割れ発生および伝播形態との関係についての詳細な検討はこれまでに見当らない。

ところで，SCC発生には電気化学的条件が重要な役割を果たし，これまでにSCC進行中の電位変化の追跡[30)33)36)]，最近では定電位SCC試験における「SCC臨界電位」[37)]や分極挙動と関連させた「SCCを起こし易い電位域」[38)]の概念が導入され，SCC発生の電位依存性が明らかにされつつある。SCC発生形態は，環境条件は勿論のこと電位域によっても大きく異なり[39)40)]，なかでも実用上問題となる孔食経由型SCCは中性塩水溶液中で多く認められてきた。[4)35)39)] しかも，この種のSCC寿命の大半が孔食底からの割れ発生期間で占められている実情を勘案すると，孔食経由型SCCにおける割れ発生挙動について検討することは極めて重要であるにもかかわらず，辻川ら[41)42)]やSzklarska-Smialowskaら[43)]の報告のほかはほとんど見当らない。

注）Scheilが用いた沸点154℃の$MgCl_2$溶液濃度は，実は45%のものであり，米国では沸騰45%$MgCl_2$溶液（154℃）を，また我国では沸騰42%$MgCl_2$溶液（143℃）を標準溶液として採用している（JIS G 0576（1975））。

本章では，まず定荷重式 SCC 試験法について述べ，加速試験溶液である $MgCl_2$溶液の各種条件と SCC 発生および伝播形態との関係を明らかにするとともに，実用上問題となる孔食経由型 SCC の電位依存性について調べ，同時に孔食底からの割れ発生挙動について考察する。

第 2.2 節　応力腐食割れ試験法

2.2.1　供試材および試験片

供試材として本研究で扱った各種ステンレス鋼は表 2.2.1 に示す成分組成のものであり，オーステナイト系（a～d），二相(e)，フェライト系(f)および析出硬化型ステンレス鋼(g)を含んでいる。表 2.2.2 は各種ステンレス鋼の熱処理条件および機械的性質をまとめたものであり、同表中の Ni 当量は平山らの式[44]による成分組成上のオーステナイトの安定度を示している。また，引張試験および SCC 試験には図 2.2.1 に示す形状の試験片を用い，B 形状の SCC 試験片は全て A 形状の引張試験片から機械加工により成形したものである。なお，工業的溶体化処理を施した受取材の各種熱処理は，全て A 形状あるいは C 形状の引張試験片に成形ののち真空炉内で実施した。以下，本論文を通じ鋼種および熱処理条件・機械的性質は a ～ g の記号で，試験片の形状は A，B，C で区別することとする。

表 2.2.1　各種ステンレス鋼の成分組成（wt%）.

鋼　種	記　号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al
301	a1	0.11	0.71	1.01	0.028	0.004	7.16	17.32	0.07	0.08	0.003
	a2	0.11	0.67	1.04	0.028	0.004	7.14	17.34	0.13	0.09	0.002
	a3	0.11	0.75	0.98	0.031	0.003	7.18	17.25	0.14	0.13	
304	b1	0.06	0.54	1.44	0.030	0.004	9.04	18.09	0.11		0.007
	b2	0.07	0.64	1.43	0.038	0.007	8.54	18.25	0.19	0.19	0.004
305	c	0.06	0.51	1.59	0.033	0.01	12.28	17.89	0.15	0.16	0.006
310S	d1	0.07	0.59	1.89	0.022	0.008	19.8	24.76			
	d2	0.06	0.86	1.20	0.032	0.003	19.35	24.22	0.09	0.10	
$329J_1$	e	0.014	0.45	0.29	0.026	0.015	4.33	24.74	1.79		
430	f	0.06	0.43	0.55	0.027	0.008	0.18	16.34	0.11	0.03	0.008
631	g	0.07	0.48	0.71	0.029	0.004	7.06	17.13	0.17	0.12	1.06

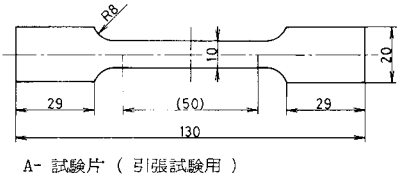
表 2.2.2　各種ステンレス鋼の機械的性質および熱処理条件.

記　号	熱処理	相	降伏強さ* (kg/mm²)	引張強さ (kg/mm²)	伸　び (%)	硬　さ** (Hv)	Ni当量*** (%)
a1	MA	A	28.8	111.5	58.3	195	21.2
a2	MA	A	29.5	113.2	69.5	188	21.3
a3	ST[1]	A	28.1	101.0	57.5	174	21.2
b1	ST[2]	A	19.8	57.2	61.4	182	23.4
b2-1	MA	A	28.9	75.4	65.7	155	
b2-2	ST[3]	A	21.9	68.3	71.5	145	23.2
b2-3	ST[1]	A	25.8	72.1	65.2	153	
c	ST[2]	A	18.3	52.0	61.4	133	26.7
d1	MA	A	32.3	62.6	47.2	163	39.0
d2-1	MA	A	29.4	68.1	52.4	171	37.5
d2-2	GC[4]	A	16.1	48.4	34.8	137	
e	MA	A+F	60.6	77.1	28.4	233	
f	MA	F	34.2	49.2	31.2	155	
g-1	MA	A(F)	36.7	79.7	44.8	180	
g-2	TH[5]	M(F)	145.3	147.4	4.2	453	

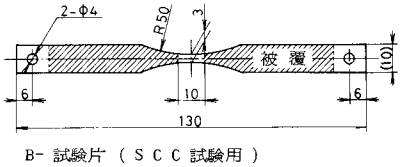
*0.2% off-set, **500g, 30sec 負荷, ***Ni当量(%)＝Ni%＋0.65Cr%＋0.98Mo%＋1.05Mn%＋0.35Si%＋12.6C%.

MA：工業的溶体化処理, ST：実験室的溶体化処理, GC：結晶粒粗大化処理, TH：析出硬化処理, A：オーステナイト, F：フェライト, M：マルテンサイト.

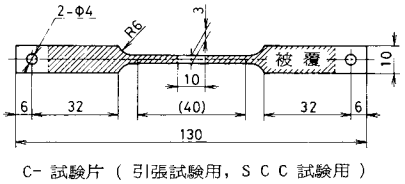
1) 1100°C×1hr,AC, 2) 1050°C×30min,WC, 3) 1100°C×1hr,WC, 4) 1350°C×3hr,AC, 5) 760°C×1.5hr,WC→565°C×1.5hr,AC.



A- 試験片（引張試験用）



B- 試験片（SCC試験用）



C- 試験片（引張試験用, SCC試験用）

記　号	板　厚 (mm)	形　状 引張試験*	形　状 SCC 試験
a1	1.3	A	B
a2	1.4	A	B
a3	1.3	C	C
b1	1.0	A	B
b2-1	1.5	A	B
b2-2	1.5	A	B
b2-3	1.5	C	C
c	1.0	A	B
d1	1.5	C	C
d2-1	1.0	C	C
d2-2	1.0	C	C
e	1.4	A	B
f	1.2	A	B
g-1	1.4	A	B
g-2	1.4	A	B

*引張試験（引張速度 5mm／min）
A-試験片：1.7×10^{-3} sec^{-1} (RT)
C-試験片：2.1×10^{-3} sec^{-1} (RT)

図 2.2.1　試験片の形状および寸法（mm）.

一方，引張試験片およびＳＣＣ試験片の表面処理は，

i） エメリー研磨：♯1000仕上げ，

ii） 電解研磨：１容$HClO_4$と４容C_2H_5OHとの混合溶液中，

iii） 脱脂：CH_3COCH_3溶液中に24ｈｒ浸漬，

iv） 被覆：フッ素ゴムにより中央部約１cm^2以外の部分（図2.2.1参照），

さらにＳＣＣ試験直前に，

v） 混酸洗：13vol％HNO_3＋3vol％HF＋0.5vol％HCl，55℃，10sec浸漬，

の順に行ない，純水で洗浄して試験に供した。なお，冷間加工材のＳＣＣ試験に際し，上述の表面処理i)，ii)を冷間加工の前あるいは後で実施するかによってＳＣＣ試験片の表面状況が大きく異なる。すなわち，加工前に表面処理したＣ形状のＳＣＣ試験片は表面に加工によるすべり帯が現出しているのに対し，加工後に表面処理したＢ形状の場合はすべり帯がなく，常に表面が均一化しており，これが両試験片の主な特徴である。

2.2.2 定荷重式試験装置

一般にＳＣＣ試験法は応力負荷方法および試験片の形状の相違により，定ひずみ法，定荷重法，低ひずみ速度法（slow strain－rate technigue，SSRT法），DCB（double cantilever beam）法などに分類されるが[45]，これらの方法は各々一長一短があるため目的に応じた装置を使用する必要がある。

本研究では，ＳＣＣ過程を割れ発生期間と伝播期間とに分離することが可能な定荷重式試験装置を用い，図2.2.2は試作した装置の概略を示している。なお，試作に際し次の諸点に留意した。

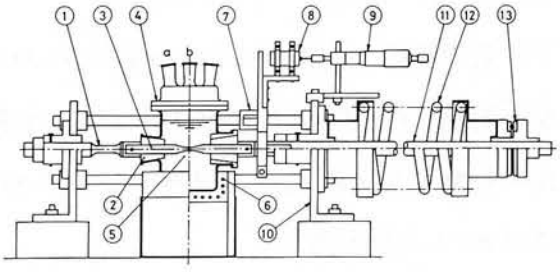
i） 試験片チャック部が試験溶液外に出ていること

ii） 試験片の観察が常時可能であること

iii） ガラス容器の交換により定電位ＳＣＣ試験および分極測定が可能であること

iv） 装置本体の製作費用が安く，移動・取扱いが簡便であること

本装置は，試験片③を装着したガラス容器④に試験溶液⑤を注入し，試験片に一定荷重を負荷してからの破断時間および伸びの経時変化を常時記録できる構造になっている。この場合の試験片に対する荷重は，あらかじめ既知の荷重を用いて校正したロードセル①により検出した。なお，負荷方法としてコイルバネ⑫を用いているため試験片伸びによる初応力の減少が予想されるが，バネ定数2kg/mm 以下のものを用いることによりその減少を1 kg/mm² 以内に押えることができ，定荷重式試験装置の機能を十分満たしていることを確認した。一方，伸びの検出はあらかじめマイクロメーター⑨で検定した差動トランス⑧を用い，増幅器を経て記録計に±2μmの精度で自記させた。



1:ロードセル，2:シリコンゴム，3:試験片，4:ガラス容器，5:試験溶液，6:ヒーター，7:スイッチ，8:差動トランス，9:マイクロメーター，10:フレーム，11:可動軸，12:コイルバネ，13:スラスト軸受，a:温度計用すり合せ，b:コンデンサー用すり合せ．

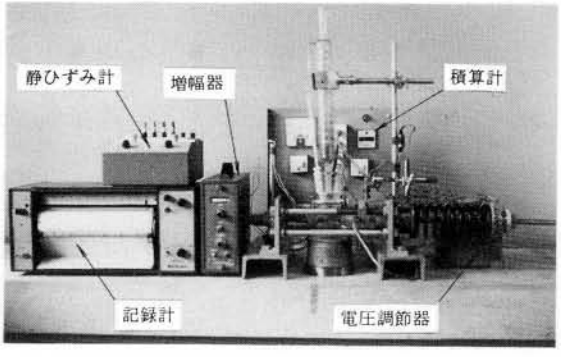


図2.2.2　定荷重式SCC試験装置の概略．

2.2.3　試 験 溶 液

試験溶液には特級試薬を純水で調合した$MgCl_2$ 溶液を用い，図2.2.3は沸騰$MgCl_2$ 溶液の沸点と濃度との関係を示している。SCC 試験の標準溶液として，我国ではこれまでに沸騰42%$MgCl_2$溶液（143℃）が多く用いられてきたが，最近になってこのような高濃度塩化物溶液中で得られたSCC 感受性が，実環境における経験と必ずしも一致しないことが指摘されている。[29)]

本研究ではこのような実情に鑑み，上述の標準溶液のほか，主として室温でHClの添加によりpH3に調整した沸騰35%$MgCl_2$溶液（125℃）[46] を用いている。この溶液の主な特徴は，

i） 標準溶液に比べSCCが発生するまでの期間が長く，しかもこの際の割れは孔食を起点とした発生形態をとること（次節参照），

ii） $MgCl_2 \cdot 6H_2O$結晶中に含まれるHCl含有の変動に基づくpHの変化が固定できること，

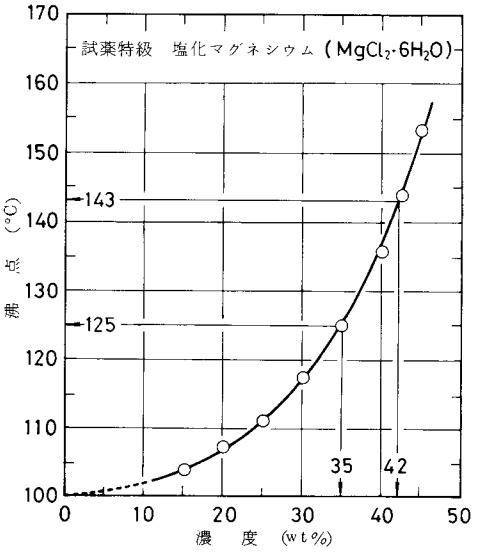


図2.2.3　沸騰$MgCl_2$溶液の沸点と濃度との関係.

iii） 室温では飽和$MgCl_2$溶液よりわずかに薄く，凝固によるガラス容器の破損がないこと，

などが挙げられる。なお，純水にはイオン交換水（$100 \times 10^4 \Omega \cdot cm$以上）を2度蒸留したものを用い，各実験条件が一定になるように留意した。

2.2.4　割れ発生期間および伝播期間の決定

SCC過程における割れ発生期間（crack initiation period，t_i）および割れ伝播期間（crack propagation period，t_p）を分離する試みは腐食電位[30)32)33)36)] や伸び[31)34)～36)43)] の測定などによる方法があるが，どの時点で両期間を分離するかについては研究者によって見解が異なる。

本研究では，腐食電位の経時変化が沸騰35%$MgCl_2$溶液中で小さいことを考慮し，主として試験片伸びの測定による方法を採用した。図2.2.4はSUS305鋼(c)の沸騰35%$MgCl_2$溶液（pH3）中における試験片伸び－時間曲線から作成した伸び速度－時間線図を示しており，伸び速度の経時変化に2種類の

タイプが認められる。すなわち，同図(a)のように伸び速度が滑らかに減少してある時間経過後，急激な増加とともに破断に至る場合と，同図(b)のように途中数回の不連続な伸び速度の増加が認められ，その後急激な増加とともに破断に至る場合とがある。本研究で得られた線図の多くが(a)のタイプであり，(b)のタイプについてBleckmannら[34]は，SCCには最初に変動のないクリープ段階，次に不連続な割れ成長段階，最後に連続的な割れ成長段階があるとした。またSCC試験片を直接観察すると，破断に至るような急激な伸び速度が認められる以前に試験片の同一箇所から連続的な単一気泡が発生し，大半がそこから割れることが確認できる。したがって上述の(a)は勿論のこと(b)の場合でも，最初に急激な伸び速度の増加が認められる時点で，割れ発生期間（t_i）と割れ伝播期間（t_p）とに分離することが可能であり，単に試験片伸び－時間曲線から直接分離する方法よりも信頼性が高いものと考えられる。

なお両期間の分離に際し，一部においては腐食電位の経時変化による方法も併用した（第4.4節参照）。

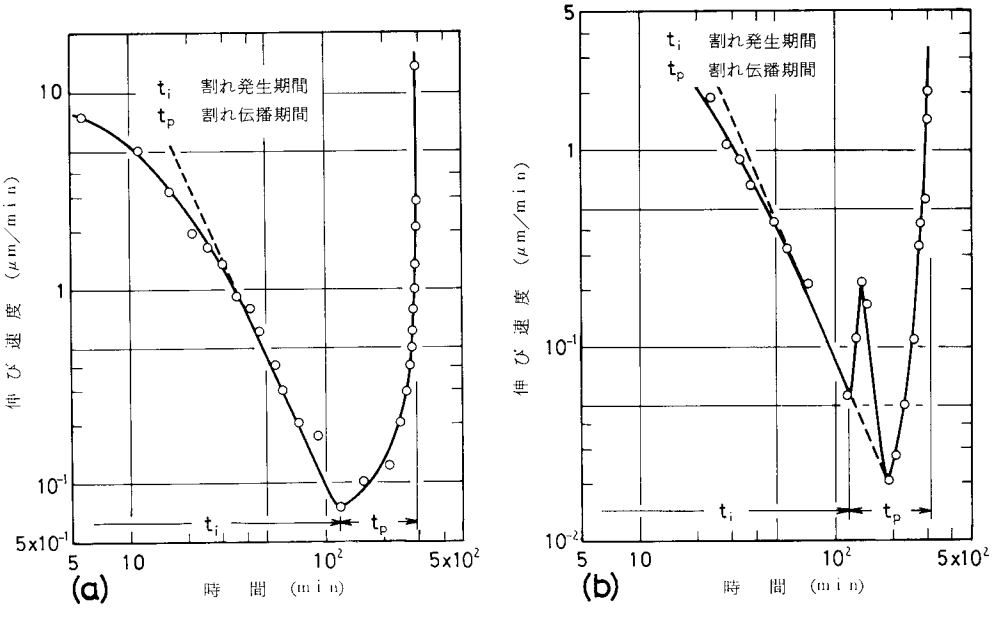


図 2.2.4　SUS 305鋼の試験片伸び－時間曲線から作成した伸び速度－時間線図の種類.

2.2.5　応力腐食割れ感受性の材料強度的評価

本研究で扱った各種ステンレス鋼の機械的性質は，鋼種の相違は勿論のこと同一鋼種でも成分組成や熱処理条件によって若干異なる。そこで各種ステンレス鋼の引張強さと降伏強さとの差を調べ，この値を加工硬化能の目安として鋼種を比較することができる。すなわち，両者の差が大きい鋼種ほど加工硬化能が大きいとの観点から，加工硬化能を成分組成上のオーステナイトの安定度を示すNi当量[44]で整理すると図2.2.5のようになる。オーステナイト系ステンレス鋼(A)は，他のフェライト系(F)，二相(A+F)やマルテンサイト基質の析出硬化型ステンレス鋼(M)に比べ加工硬化能が優れていることがわかる。しかもその加工硬化能は，Ni当量が約21%から23%にかけて急増し，加工誘起マルテンサイト変態と密接に関係していることが予想される。

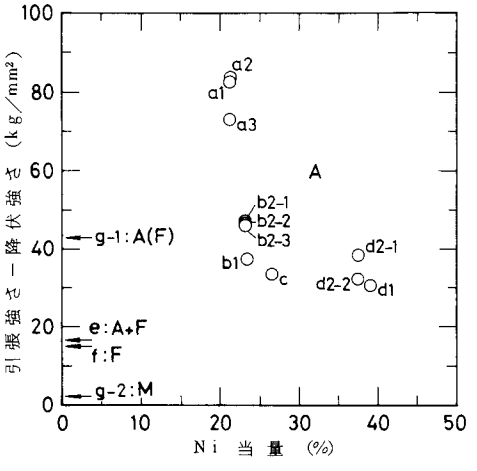


図2.2.5　各種ステンレス鋼における加工硬化能(引張強さ－降伏強さ)のNi当量依存性.

さて，上述の各種ステンレス鋼のSCC感受性を材料強度的な観点から評価する場合には，SCCの応力依存性を調べておく必要があり，一般にその応力依存性は負荷応力－破断時間曲線を用いて議論されることが多い。[47)48)] 図2.2.6はSUS301鋼(a2)の各種負荷応力に対する破断時間(t_f)を，割れ発生期間(t_i)と割れ伝播期間(t_p)とに分離して示しており，200hr試験しても破断しないいわゆる限界応力(threshold stress，TS)が存在する。同図中の割れ発生期間および伝播期間はいずれも負荷応力の低下とともに長くなるが，両期間の負荷応力に対する依存性が異なる。なかでも負荷応力－割れ発生期間曲線は，負荷応力－破断時間曲線と同様に降伏強さに相当する応力付近で折点が生じ，同じ傾向を示して限界応力値に漸近

することがわかる。したがって，定荷重式SCC試験法で得られる限界応力値は，工学的にも割れ発生の限界を規定するのに有効な力学的因子であると考えられる[48]。図2.2.7は本研究で扱った各種ステンレス鋼の沸騰35%$MgCl_2$溶液（pH3）中における限界応力（TS）と降伏強さ（YS）との関係を示しており，同図中の直線は降伏強さに対する限界応力の割合（TS／YS）を表わしている。フェライト系ステンレス鋼（F）を除いた全ての鋼種にSCCが発生し，なかでもオーステナイト系ステンレス鋼（A）は二相ステンレス鋼（A＋F）に比べSCC感受性が大きいことがわかる。また，マルテンサイト基質の析出硬化型ステンレス鋼（M）は高い降伏強さを有するのにもかかわらずかなり低い限界応力値を示し，他の鋼種とSCC感受性が大きく異なることが予想される。

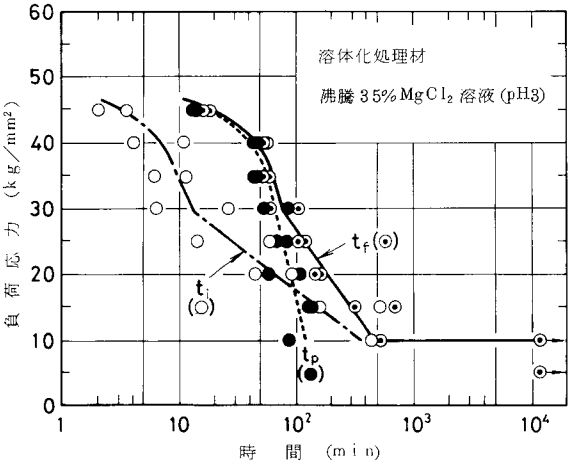


図2.2.6　SUS 301鋼の破断時間（t_f），割れ発生期間（t_i）および割れ伝播期間（t_p）の応力依存性.

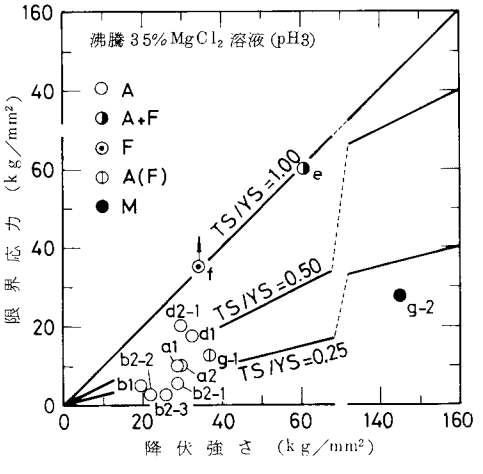


図2.2.7　各種ステンレス鋼の限界応力（TS）と降伏強さ（YS）との関係.

以上のように，本研究で扱った各種ステンレス鋼のSCC感受性を材料強度的な観点から評価すると，鋼種の相違により各々の感受性が大きく異なり，特にオーステナイト系ステンレス鋼は腐食損傷事例[1)～5)]が示す通りSCCを起こし易い材料であることがうなずける。

第2.3節　溶液条件と応力腐食割れ挙動との関係

2.3.1　実験方法

供試材にはSUS301鋼を用い，その成分組成および熱処理条件・機械的性質はそれぞれ表2.2.1（a2），表2.2.2（a2）に示した通りである。機械加工により成形したB形状のSCC試験片における機械加工層（約100μm）は，エメリー研磨，電解研磨により除去し，脱脂，被覆，混酸洗の表面処理ののちSCC試験に供した。

SCC試験には定荷重式試験装置を用い，30 kg/mm²の定値初応力下における破断時間（t_f）を調べた。同時に測定した試験片伸び－時間曲線より伸び速度－時間線図を作成し，SCC過程における割れ発生期間（t_i）および割れ伝播期間（t_p）を決定した。試験溶液には純水を用いて調合した種々の濃度の$MgCl_2$溶液を用い，そのpHは室温でHClまたはNaOHの添加により調整した。一方，溶存酸素の影響は通気または脱気（N_2による）状態の溶液中で調べた。

試験後，破断した試験片はCH_3COCH_3溶液中で超音波洗浄し，走査電子顕微鏡（日本電子，JSM－15およびJSM－T200を併用）によりSCC破面形態や腐食状況を観察した。ところで，SCCは破面形態の相違により粒内型SCC（transgranular SCC，TGSCC）と粒界型SCC（intergranular SCC，IGSCC）とに分けられる。走査電顕写真を基にSCC破面に対する粒内破面の面積比を粒内破面率（TG）とすると，図2.3.1のように沸騰$MgCl_2$溶液中における各試験片のTGは溶

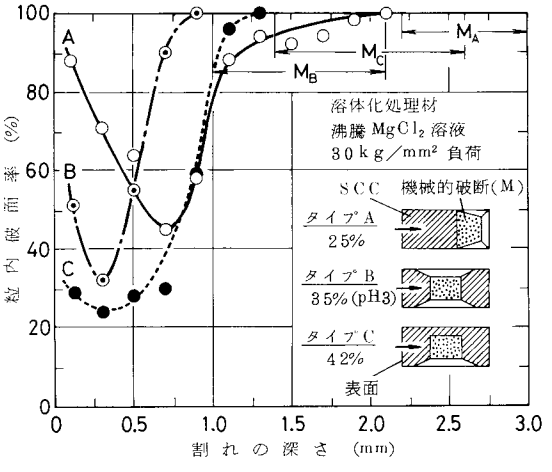


図2.3.1　SUS301鋼の割れの深さ方向（試験片破断面を示す挿入図の矢印方向）に対する粒内破面率の変化および機械的破断(M_A, M_B, M_C)の範囲.

液条件のみならず割れの深さ方向に対して大きく変化し，最後には機械的破断（M_A，M_B，M_C）に至ることがわかる。なお，同図中におけるタイプA，B，Cの挿入図は上述の各試験片破断面を模式的に示している。本実験では割れ起点近傍の写真（×250），5枚を基にそれぞれのTGを定量し，実験結果にはその平均値とバラツキの範囲を明記してSCC破面形態を評価した。一方，試験片中央部に発生した割れは投影機（×10）により判別し，割れ数（number of crack，NC）を決定した。

2.3.2　応力腐食割れ試験結果

図2.3.2は沸騰$MgCl_2$溶液中におけるt_f，t_i，t_pと溶液濃度（あるいは沸点）との関係を示しており，割れは濃度が約20％以上で発生し，その増加とともにt_f，t_i，t_pが減少することがわかる。なかでもt_pに比べt_iの減少が著しいことから，高濃度側では割れが短時間に発生するためt_fの大半がt_pで占められている。さらに，図2.3.3はTG，NCと溶液濃度（あるいは沸点）と

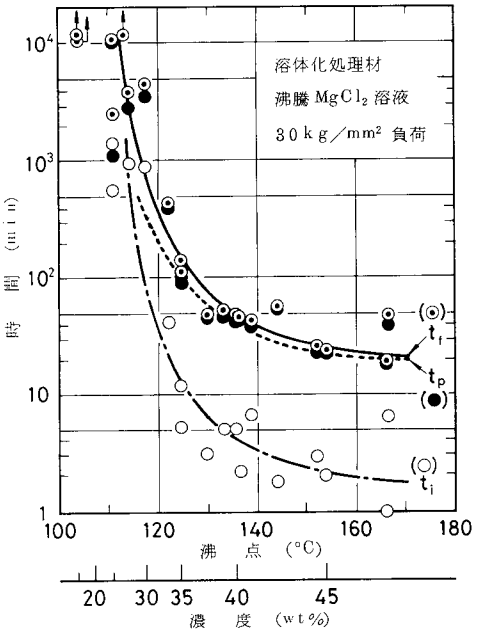


図2.3.2　沸騰$MgCl_2$溶液中における破断時間(t_f)，割れ発生期間(t_i)，割れ伝播期間(t_p)と溶液濃度(あるいは沸点)との関係.

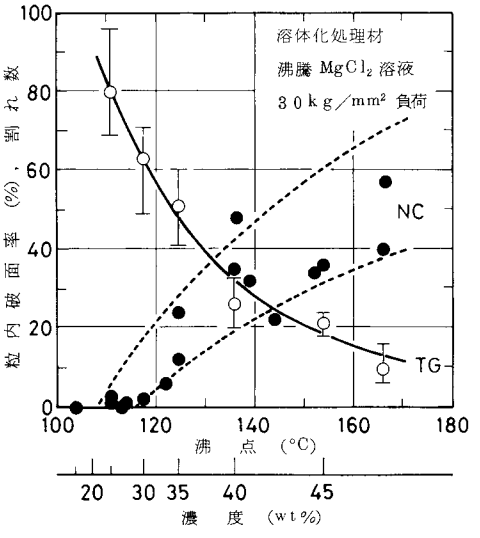


図2.3.3　粒内破面率（TG），割れ数（NC）と溶液濃度（あるいは沸点）との関係.

の関係を示しており，高濃度側では割れが多数発生し，粒界割れ感受性が大きくなることがわかる。図 2.3.4 はこの場合の SCC 破面形態の一例を示しており，同図(a)の低濃度側では割れ起点部に孔食が観察され，TGSCC破面で占められているのに対し，同図(b)，(c)の順に溶液濃度が増加するとIGSCC破面が多くなることがわかる。特に高濃度溶液中で破断した試験片には，図 2.3.5 のように 3 重点から発生した粒界き裂やすべり線に沿った腐食溝から発生したTGSCCが観察される。

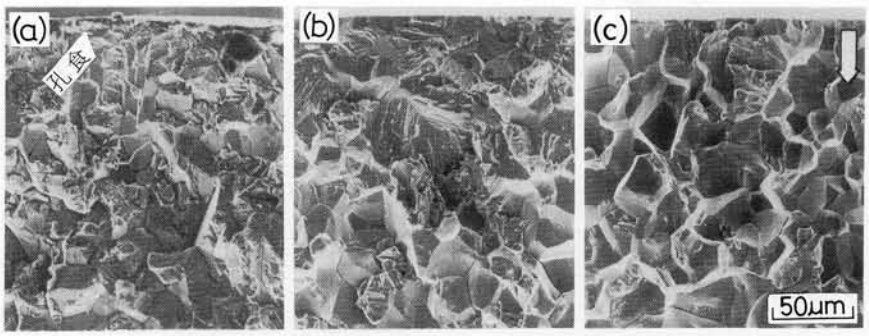


図 2.3.4　沸騰$MgCl_2$溶液濃度に対するSCC破面形態の変化．矢印は割れの伝播方向を示し，以下の写真でも同様である．
(a)　25%，　(b)　35%，　(c)　45%$MgCl_2$.

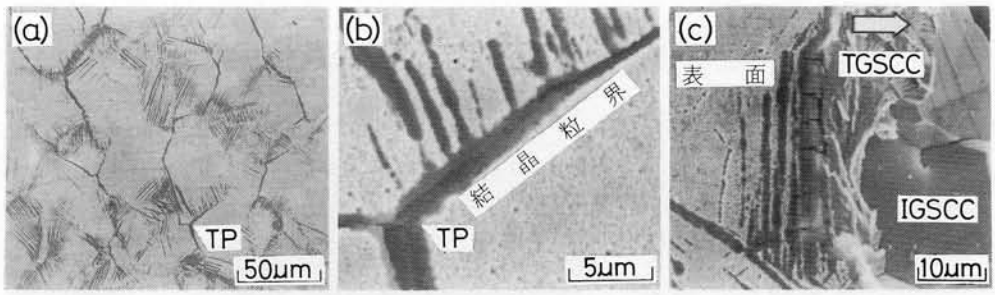


図 2.3.5　沸騰40%$MgCl_2$ 溶液中で破断した試験片表面の腐食状況．
(a)　概観．　(b)　3 重点（TP）から発生した粒界き裂，
(c)　すべり線に沿った腐食溝から発生した粒内型SCC（TGSCC）．

図 2.3.6 は室温でpH 調整した沸騰 35%$MgCl_2$溶液中におけるt_f，t_i，t_pとpHとの関係を示しており，割れは pHが約 6 以下で発生し，その低下とともにt_f，

t_i，t_p が減少することがわかる。図 2.3.7 はTG，NCと pHとの関係を示しており，pHの低下とともにNCが増加するのに対してTGはほとんど変化しない。また，pHの低下は図 2.3.8に示すような孔食の発生を促し，そこから割れが短時間に発生することから，pHは割れ発生過程に対して影響を及ぼすことがわかる。

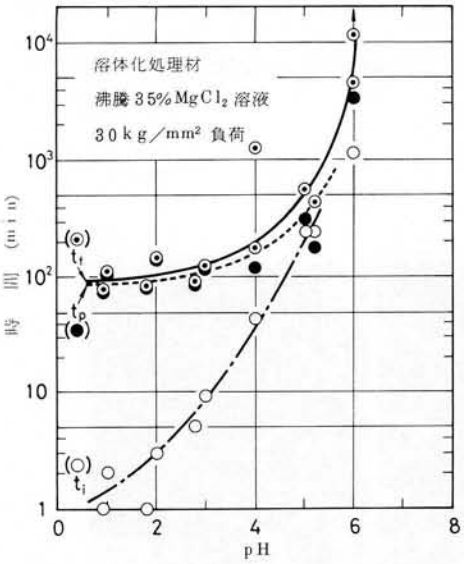


図 2.3.6　室温で pH調整した沸騰35％$MgCl_2$溶液中における破断時間（t_f），割れ発生期間（t_i），割れ伝播期間（t_p）と pHとの関係.

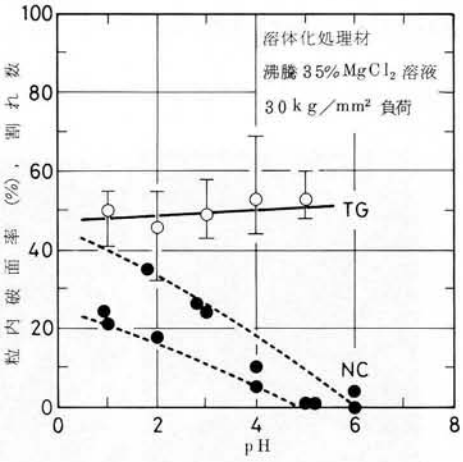


図 2.3.7　粒内破面率（TG），割れ数（NC）と pHとの関係.

ところで，沸騰$MgCl_2$ 溶液の沸点はその溶液濃度に大きく依存しているため，上述の沸騰溶液中における割れ発生および伝播過程には濃度のみならず温度の影響も大きく作用しており，両者を分離して検討する必要がある。図 2.3.9 は 35％（pH3）および 42％$MgCl_2$溶液中における t_f，t_i，t_p と溶液

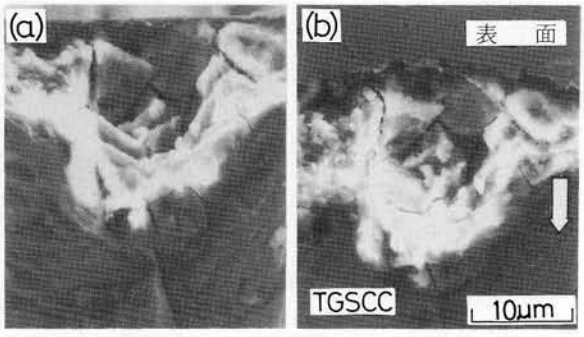


図 2.3.8　沸騰35％$MgCl_2$溶液（pH1）中において孔食から発生した粒内型SCC（TGSCC）.
(a) 0°，(b) 45° tilt.

温度との関係をアレニウス・プロットして示している。両溶液中における t_f，t_i，t_p は，濃度の増加は勿論のこと温度の上昇とともに減少し，しかも t_i および t_p について直線関係が認められることから，本実験範囲における割れ発生および伝播過程はともに活性化支配であることがわかる。図2.3.10はTG，NCと溶液温度との関係を示しており，42%に比べ35%溶液中の方が同一温度でTGが大きく，温度の低下とともにNCが減少して割れの発生が抑制されることがわかる。図2.3.11は同一温度におけるSCC破面形態の一例を示している。このように溶液濃度の大小によって割れ発生および伝播過程の温度依存性が異なり，低濃度溶液中

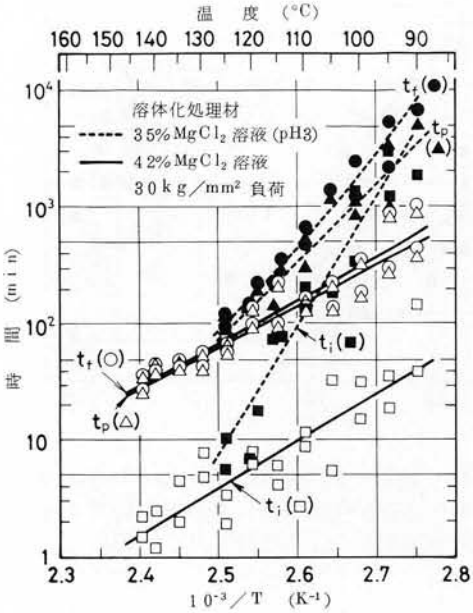


図2.3.9　$MgCl_2$溶液中における破断時間（t_f）割れ発生期間（t_i），割れ伝播期間（t_p）と溶液温度との関係（アレニウス・プロット）.

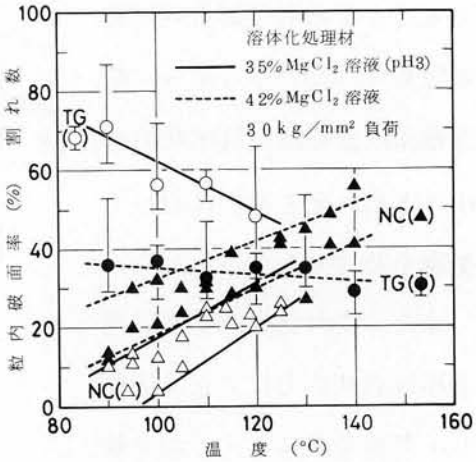


図2.3.10　粒内破面率（TG），割れ数（NC）と溶液温度との関係.

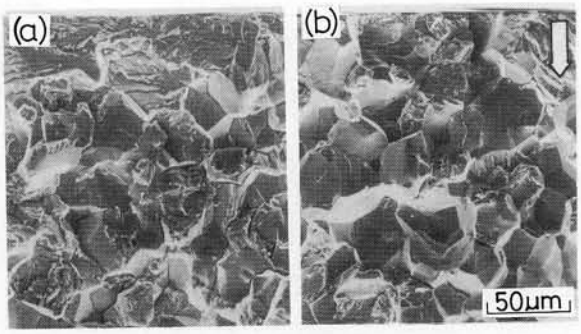


図2.3.11　100℃，$MgCl_2$溶液中におけるSCC破面形態.
(a) 35%（pH3），(b) 42% $MgCl_2$.

ほどその依存性が大きいことがわかる。

図2.3.12は通気および脱気状態の90℃，35%（pH3）および143℃（沸点），42%$MgCl_2$溶液中における溶存酸素の影響を，負荷応力とt_f，t_i，t_pとの関係で示している。35%溶液中での溶存酸素の飽和は，割れを比較的短時間に発生させて限界応力を低下させるが，割れ伝播過程にはほとんど影響を及ぼさない。一方42%のような高濃度沸騰溶液中では，割れ発生および伝播過程のいずれに対してもほとんど溶存酸素の影響が認められないことから，溶存酸素は低濃度，低温度溶液中ほど割れ発生過程に対して影響を及ぼすことがわかる。

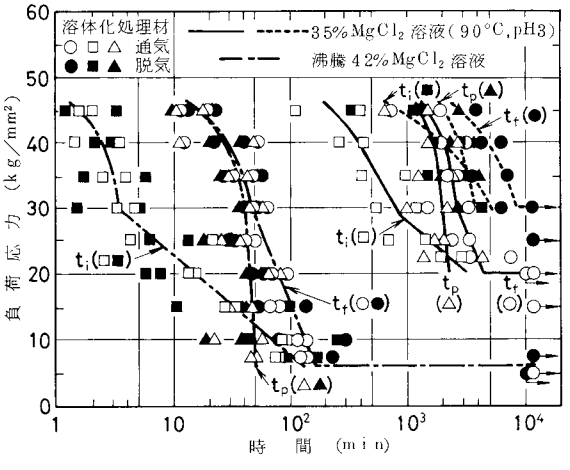


図2.3.12　通気および脱気状態の$MgCl_2$溶液中における破断時間（t_f），割れ発生期間（t_i），割れ伝播期間（t_p）と負荷応力との関係．

また，割れ発生および伝播過程は負荷応力に大きく依存し，溶液条件にもよるが全般的にt_fに対して高応力域ではt_pが支配的になり，低応力域では逆にt_iが支配的になる。図2.3.13は上述の通気および脱気状態の沸騰42%$MgCl_2$溶液中におけるTG，NCと負荷応力との関係を示している。いずれの溶液条件の場合でも，負荷応力の増加とともにNCが増加するのに対し，TGは降伏強さに相当する応力付近で最小値を示し，また

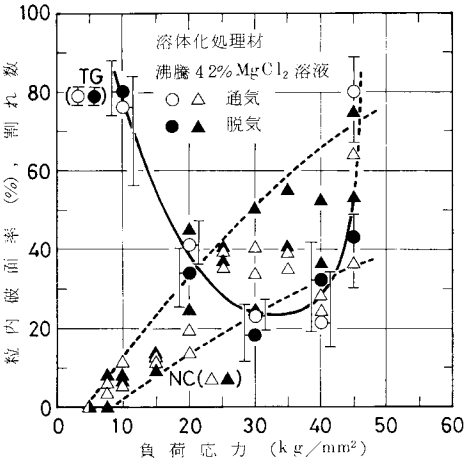


図2.3.13　粒内破面率（TG），割れ数（NC）と負荷応力との関係．

図2.3.14に示すSCC破面形態からも明らかなように粒界割れ感受性が大きくなることがわかる。しかし，降伏強さ以上の高応力域になると応力負荷時の塑性変形によって再びTGが増加する傾向が認められ，この場合の粒界型SCC

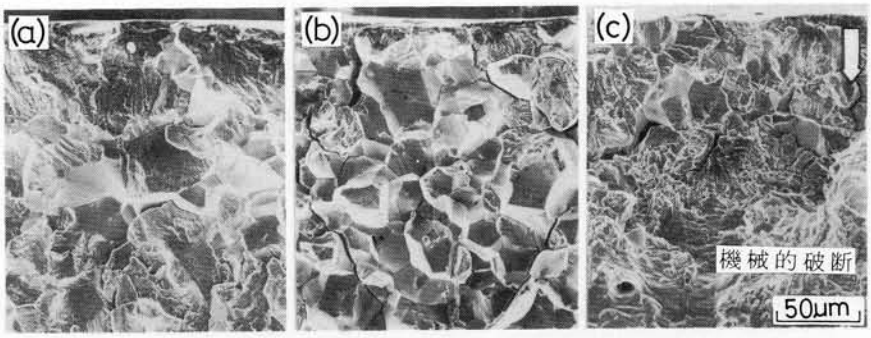


図2.3.14　負荷応力に対するSCC破面形態の変化（通気状態の沸騰42%$MgCl_2$溶液）．
(a) 10 kg/mm², (b) 30 kg/mm², (c) 45 kg/mm²負荷．

（IGSCC）破面上には図2.3.15のようなすべり線模様が多数観察される。

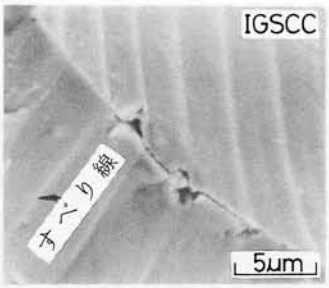


図2.3.15　粒界型SCC（IGSCC）破面上のすべり線模様（脱気状態の沸騰42%$MgCl_2$溶液，40 kg/mm²負荷）．

2.3.3　応力腐食割れ発生および伝播過程を支配する環境側要因

上述の実験結果より，SUS 301鋼のSCCにおける割れ発生および伝播過程は溶液濃度，温度，pH，溶存酸素などの環境因子と密接な関係にあり，なかでも割れ発生過程はいずれの因子にも影響されることが明らかになった。特に，溶液条件によって割れの発生形態が異なり，しかもt_iとNCとが極めて良い相関を示すことから，SCCにおける割れ発生過程は次のように考えることができる。

腐食性の弱い低濃度，低温度$MgCl_2$溶液中ほど割れ発生には長時間を要し，その際の割れは孔食を起点とした発生形態をとる。また，pHの低下は割れの起点となりうる孔食の発生を促すことが確認された。ところで，孔食が割れ発生の原因となるのに大きく2つの理由が考えられ，1つは孔食底からすべり

ステップが現出するための応力集中源になりうることである。他の1つは孔食内においてCl^-イオンの濃縮およびpHの低下により割れ発生に対する環境条件を作ることであり[49]，この場合の溶存酸素はSCCの前段階としての孔食発生に関係しているとされている[39]。したがって，溶液濃度および温度の低下とともに割れが発生しづらくなるのは，主に割れの起点となりうる孔食の発生・成長期間の遅延に起因するものと考えられる。このような孔食経由型SCCについては中性塩水溶液中で多く認められており[4)35)39)]，次節においてさらに詳細な検討を行なう。

一方，腐食性の強い高濃度沸騰$MgCl_2$溶液中では割れが短時間に多数発生し，結晶粒界の3重点やすべり線に沿った腐食溝からの割れの発生が観察された。このような溶液中では孔食から割れが発生しないとされているが[39]，低応力域になると孔食から割れが発生することもある[33]。そこで，加工により試験片表面にすべり線を現出させて浸漬試験すると，図2.3.16のようにすべり線に沿ったミクロな孔食から腐食溝に成長したのが観察される。また，3重点では粒界すべりが阻止されるためその部分の応力が増してき裂が発生し易く，しかも腐食溶解反応の活性点になり易いものと考えられる。Nielsen[50]は3重点からのミクロな孔食の発生を認め，これがトンネル腐食を誘起して割れ発生の起点部になりうることを示唆している。本実験で観察された3重点から発生した粒界き裂やすべり線に沿った腐食溝から発生したTGSCCも，この種のミクロな孔食によるものであろう。またSCC過程が活性化支配であることから，腐食性の強い溶液中では3重点やすべり線での

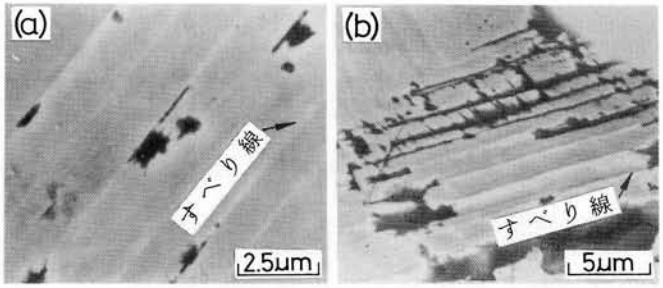


図2.3.16　沸騰42%$MgCl_2$溶液中においてすべり線に沿って発生した孔食および腐食溝（5%加工材）．
(a) 50 hr ，(b) 100 hr 無負荷浸漬．

溶解反応が促進され，そこから割れが容易に発生するものと考えられる。

以上のように，溶液条件によって割れ発生過程が大きく異なることが明らかになったので，次に割れ伝播過程に対する環境因子の影響について述べる。

腐食性の強い高濃度沸騰$MgCl_2$溶液中では，割れが短時間に多数発生してt_fが短くなることは既に述べた。この場合，粒界割れ感受性が大きく，しかもt_fの大半がt_pで占められていることから割れの伝播速度が大きいものと考えられる。低pHの溶液中でも上述と類似の挙動が認められたが，SCC破面形態にほとんど影響を及ぼさないこと，割れ内部のpHは沖合溶液のそれに依存せずほぼ一定値を示すことから[51)52)]，pHは割れ伝播過程に対してほとんど影響を及ぼさないものと考えられる。この意味において，割れ伝播過程はSCC破面形態と密接に関係しており，負荷応力は勿論のこと溶液濃度や温度の増加とともに大きな粒界割れ感受性を示した。この点について岡田ら[53)]は，沸騰溶液濃度を低下させると粒界割れが生じ易く，しかも粒内割れがある程度進んだのちそれが現われる点から，粒内割れは割れ内部の腐食性因子の弱化に起因するとしているが，本実験結果とは必ずしも一致していない。本実験で用いたB形状のSCC試験片では溶液条件によって割れの発生・伝播状況が異なり，割れ先端部における力学的条件の定量的評価が困難である。しかし，高応力域では粒界へ転位が集積して粒界き裂が生成するため，IGSCC破面上にはすべり線模様が観察され[54)]，さらに粒界割れは割れの伝播速度に大きく依存することから[55)]，割れ伝播過程は上述の環境因子のみならず応力因子にも大きく支配されるものと考えられる。

2.3.4 小　括

SUS 301鋼を用いて各種条件の$MgCl_2$溶液中におけるSCCを割れ発生および伝播過程に分け，これら両過程に及ぼす環境因子の影響を検討した結果，以下の事柄が明らかになった。

(1) 沸騰溶液濃度を増加させると結晶粒界の3重点やすべり線に沿った腐食溝からの割れの発生が容易になり，大きな粒界割れ感受性を示す。

(2) 上記(1)の溶液中における割れ発生および伝播過程は，濃度のみならず温度にも大きく依存するため溶液濃度の大小によって両過程の温度依存性が異なる。特に，溶液濃度が低下するほど両過程に対する温度依存性が大きくなり，また温度の低下とともに孔食を起点とした粒内割れ感受性が大きくなる。

(3) pHは主に割れ発生過程に対して影響を及ぼし，pHの低下とともに割れの起点となりうる孔食の発生は容易になるが、伝播過程にはほとんど影響を及ぼさない。

(4) 溶存酸素は低濃度，低温度溶液中ほど割れの発生を容易にして限界応力を低下させる役割があるが，伝播過程に対してはほとんど影響を及ぼさない。

(5) 以上で認められた割れ発生および伝播過程は，負荷応力の大小によって大きく異なる。低応力域では割れ発生過程が，また高応力域では伝播過程が支配的になり，降伏強さに相当する応力付近で最大の粒界割れ感受性を示す。

第2.4節 電位規制下における応力腐食割れ挙動

2.4.1 実験方法

供試材にはSUS310S鋼を用い，その成分組成および熱処理条件・機械的性質はそれぞれ表2.2.1（d2），表2.2.2（d2－1）に示した通りである。

実験には機械加工により成形したC形状の引張試験片を用い，エメリー研磨，電解研磨により機械加工層を除去した。その後，インストロン型引張試験機（島津，IS－5000）を用いて室温で単軸引張加工（引張速度5mm/min）を与え，脱脂，被覆，混酸洗の表面処理ののちSCC試験に供した。

電位規制下におけるSCC試験には沸騰35%$MgCl_2$溶液（pH調整せず）を用い，30 kg/mm^{2}の定値初応力下における電位と破断時間との関係を調べ，同時に試験片伸びおよび電解電流の経時変化を記録した。なお，電位はポテン

ショスタット（日亜，GP－IA）により規制し，対極には白金板を，照合電極には飽和甘汞電極（saturated calomel electrode，SCE）を用いた。電解電流値は試験開始前の試験片の露出面積より求めた電流密度で整理し，電位は全て飽和甘汞電極基準（vs SCE）の値で示した。

試験後，走査電子顕微鏡により試験片表面の腐食状況やSCC破面形態を観察した。

2.4.2 定電位応力腐食割れ試験結果

図2.4.1は種々の定電位下における溶体化処理材および各加工材の電位と破断時間との関係を示している。両者とも電位を卑に移行するほど破断時間が増加し，200hr試験しても破断しないいわゆる臨界電位（critical potential）は溶体化処理材で－360mV，各加工材で－340～－350mV付近にあることがわかる。臨界電位は鋼種，腐食環境や負荷応力は勿論のこと[33)37)39)56)]，加工度にも大きく依存し，特に臨界電位の貴卑が限界応力の大小と良く対応してSCC感受性を示す1つの尺度であることが確認された[40)]。

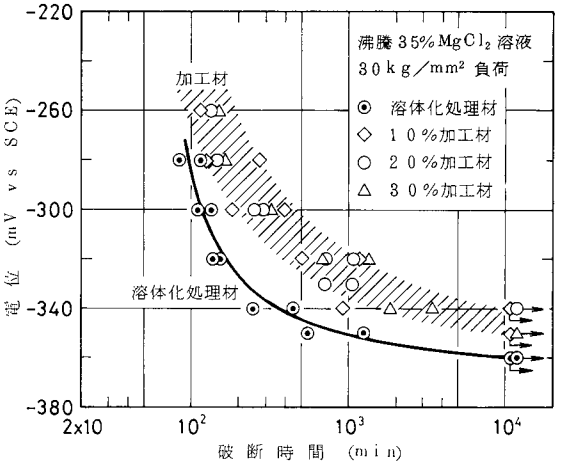


図2.4.1 溶体化処理材および各加工材の電位と破断時間との関係（SUS310S鋼）.

次に，上述の定電位SCC試験で得られた破断に至るまでの電流密度の経時変化の一例を図2.4.2に示す。溶体化処理材および20％加工材はともに電位を卑に移行するほど電位規制時の電流密度が高くなるが，その後の電流密度の経時変化は電位域によって次の2つのタイプに大別することができる。すなわち，1つは時間の経過とともに電流密度が増加して飽和する場合(タイプA)と，

他の１つはいったん極大値（↓印）を示したのち減少して明らかな極小値（↑印）を示す場合（タイプＢ）とであり，他の加工材についてもこれと全く同様の傾向が確認された。そこで，破断した試験片表面の腐食状況を観察した結果，図 2.4.3 (a)のようにタイプＡを与える

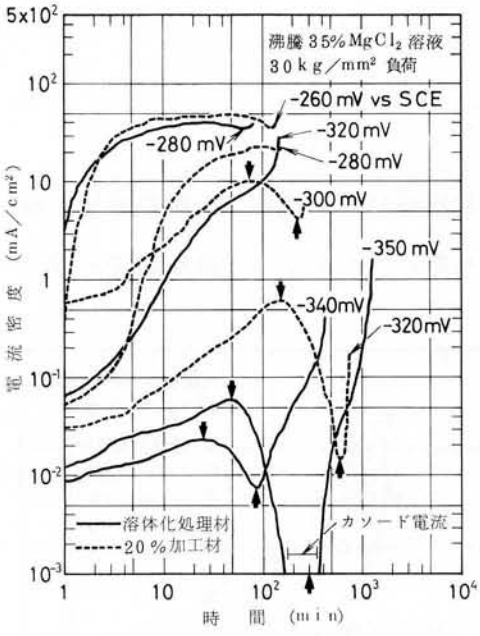


図 2.4.2　溶体化処理材および20%加工材における電流密度の経時変化．

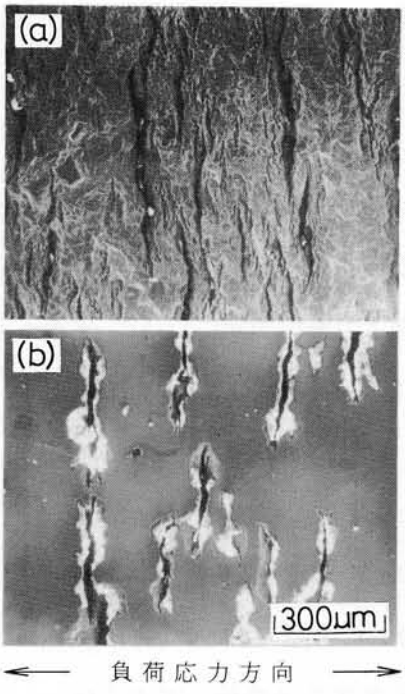


図 2.4.3　破断した試験片表面の腐食状況（溶体化処理材）．
(a)－280 mV，(b)－340 mV vs SCE．

電位域では凹凸の激しい全面腐食の様相を呈しながら割れが多数発生しているのに対し，同図(b)のようにタイプＢを与える電位域では孔食を起点として割れが発生していることが明らかになった。なお，ＳＣＣ破面形態はいずれの電位域においても浸漬電位下の場合と同様に全て粒内破面の様相を呈したが，これについては第 5.2 節において詳述する。

2.4.3　割れ発生形態の電位依存性

以上のような電流密度の経時変化および試験片表面の観察から，溶体化処理

材および各加工材について図 2.4.4 に示すような SCC 発生形態の電位域の関係が得られる。すなわち，加工度に対する臨界電位（○印に対応する）は腐食電位（corrosion potential，E_{corr}，●印）よりも約 10 mV ほど卑に移行しており，両者とも加工度に対して同傾向の変化を示している。臨界電位よりも電位を貴に移行するにつれ前述の孔食（△印），全面腐食（□印）の順にそれぞれの電位域が認められ，しかも加工度の増加とともに孔食電位域（斜線）が広がることがわかる。ところで，SUS310S 鋼の浸漬電位下における SCC は，図2.4.5のように孔食を起点として発生することが多く（特に低負荷応力ほどその発生頻度が大きい），負荷応力方向に対してほぼ垂直に割れが伝播する。このように浸漬電位下において多くの孔食経由型 SCC が観察されることは，上述の図 2.4.4 の結果とも一致している。

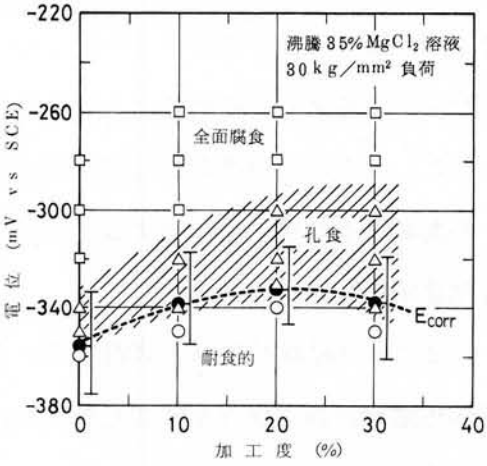


図 2.4.4　加工度に対する SCC 発生形態の電位域．I は腐食電位（E_{corr}）のバラツキの範囲を示す．

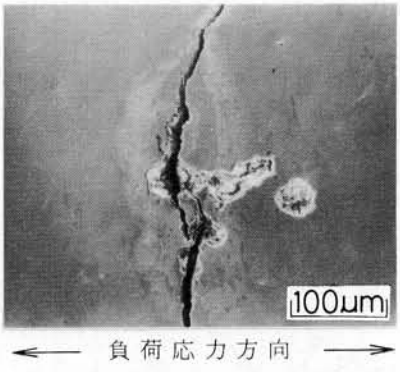


図2.4.5　孔食から発生したSCC例．

以上の定電位 SCC 試験から，SUS310S 鋼の孔食経由型 SCC 発生の電位域が明らかになったので，以下，孔食底からの割れ発生挙動について考察する。

2.4.4　孔食底からの割れ発生挙動およびその評価法についての一提案

定電位下における SCC 過程を割れ発生期間と割れ伝播期間とに分離する方

法として試験片伸びの測定があるが，[33)36)43)] どの時点で両期間を分離するかについては研究者によって必ずしも一致していないようである。ここでは，孔食電位域における電流密度の経時変化と孔食底からの割れ発生挙動との対応関係を明らかにし，さらにこの種の割れ発生挙動が，試験片伸び－時間曲線から伸び速度－時間線図を作成して分離する方法で評価した場合の割れ発生期間とどのような関係にあるのかを示す。

図 2.4.6 は試験片伸び－時間曲線から作成した伸び速度－時間線図の一例を，溶体化処理材および 20％加工材について示している。伸び速度－時間線図は電位域や加工度によって異なるが，なかでも孔食電位域の場合，伸び速度の急激な増加が開始する時間（↑印）は先の図 2.4.2 における電流密度の極小値を示す時間（↑印）とほぼ一致していることがわかる。そこで，孔食経由型 SCC 過程における伸び速度および電流密度の経時変化を模式的に示すと図 2.4.7 のようになる。電流密度曲線の極大値 a までの領域Ⅰ，その後極小値 b までの領域Ⅱ，さらに破断に至るまでの領域Ⅲのそれぞれにおいて，途中で定電位

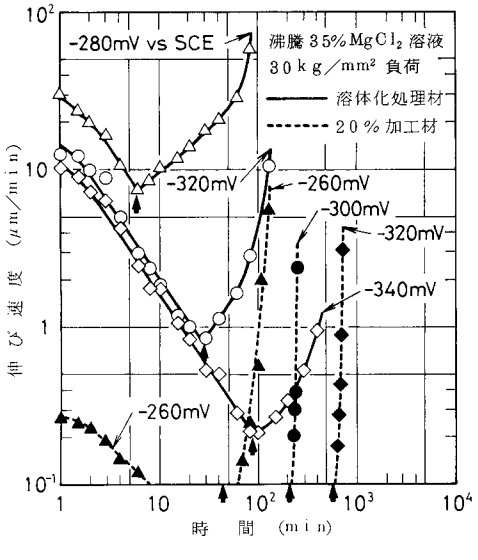


図 2.4.6　溶体化処理材および20％加工材の試験片伸び－時間曲線から作成した伸び速度－時間線図.

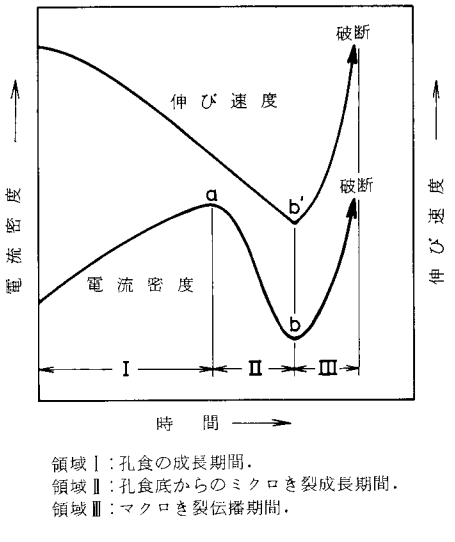


図 2.4.7　孔食経由型ＳＣＣ過程における伸び速度および電流密度の経時変化（模式図）.

SCC試験を中止して試験片表面の腐食状況を観察した結果，次のようなことが明らかになった。すなわち，領域Ⅰは孔食の成長期間に，領域Ⅱは孔食底から発生したミクロき裂の成長期間にほぼ対応することが確認された。図2.4.8は溶体化処理材の領域Ⅱにおいて孔食底から発生したミクロき裂の一例を示しており，き裂は負荷応力方向に対してほぼ垂直に発生していることがわかる。孔食底からのミクロき裂の発生とともに電流密度の減少をきたすが，この要因としてき裂先端におけるアノード溶解挙動あるいはその溶解反応に関与する実表面積の減少などが考えられる。一方，領域Ⅲは孔食底ミクロき裂が連結・開口してできたマクロき裂が伝播する期間にほぼ対応し（図2.4.3(b)），その結果，伸び速度の急激な増加をきたしたものと考えられる。

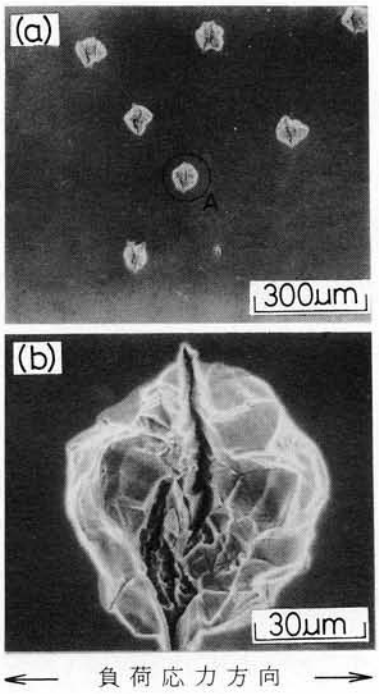


図2.4.8　溶体化処理材の領域Ⅱにおいて孔食底から発生したミクロき裂（−340 mV vs SCE）．
(a)概観，(b)A部の拡大．

辻川ら[41]は304鋼の25℃，1N-H_2SO_4＋0.5M-NaCl溶液中における成長性食孔からのき裂発生条件を繰返し荷重条件下で調べ，食孔底溶解速度＜き裂成長速度なる基準が80℃，25%$MgCl_2$溶液中の静荷重下でも適用できることを示した[42]。Szklarska-Smialowskaら[43]は40～90℃，5～35%$MgCl_2$溶液中の18Cr-11Ni鋼について定電位SCC試験を行ない，孔食経由型SCC過程では電流密度の経時変化から求めた孔食発生期間が，試験片伸び－時間曲線から直接求めた割れ発生期間よりも短く，しかも両者の間に比例関係が成立することを示した。本実験では，定電位下の孔食経由型SCC過程において電流密度が極

大値を示す付近で孔食底に成長性のミクロき裂が発生するという考えの妥当性を示している。したがって，この種のSCC過程における割れ発生期間および伝播期間の評価に際し，伸び速度の急激な増加が開始する時点（図2.4.7のb′点）より，電流密度が極大値を示す時点（図2.4.7のa点）を境にして両期間を分離する方が合理的であり，実用的にも有効であると考えられる。一例として，溶体化処理材および20％加工材の割れ発生期間（t_i）を上述の伸び速度および孔食電位域における電流密度の両者で評価し，その電位依存性について破断時間（t_f）との割合（t_i/t_f）で整理したものを図2.4.9に示す。同図中には，図2.4.4で示したSCC発生形態の電位域および図2.4.7で示した孔食電位域（斜線）における電流密度の経時変化領域のそれぞれを，溶体化処理材について併記している。伸び速度でt_i/t_fを求めた場合のその電位依存性は，溶体化処理材と同様に各加工材についても卑な電位ほど，しかも加工度が増加するほどt_i/t_fが大きくなる。一方，孔食電位域において電流密度でt_i/t_f（この場合のt_iは孔食底からミクロき裂が発生するまでの期間に相当する）を求めた場合，上述の伸び速度による場合よりも小さく，孔食底からのミクロき裂はかなり早い時期に発生していることがわかる。

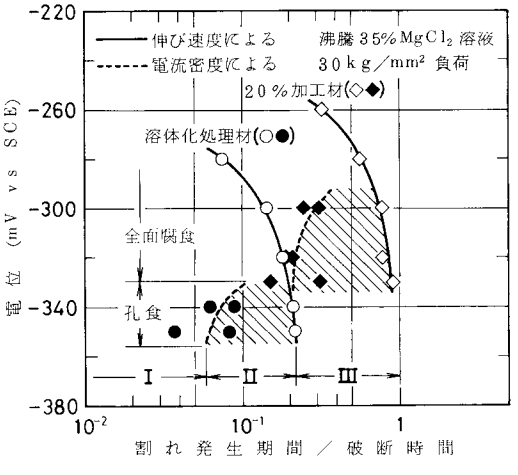


図2.4.9　溶体化処理材および20％加工材の割れ発生期間／破断時間の電位依存性．SCC発生形態の電位域および領域Ⅰ，Ⅱ，Ⅲは溶体化処理材について示す．

以上の事実から，定電位下における孔食底からの割れ発生期間は電流密度の経時変化を考慮することによってその正確な評価が可能となり，このことは実用上問題となる孔食経由型SCCにおける割れ発生挙動の解明に有効な一手法

になりうるものと考えられる。

2.4.5 小　括

SUS310S鋼の溶体化処理材および各加工材について，定電位下におけるSCC発生形態を沸騰35%$MgCl_2$ 溶液中において検討し，同時に孔食経由型SCCにおける割れ発生挙動について考察した結果，以下の事柄が明らかになった。

(1) SCC発生形態は電位域によって異なり，電位を貴に移行すると孔食および全面腐食の様相を順次呈しながら割れが発生し，それぞれ特有な電流密度の経時変化を示す。

(2) 孔食経由型SCC過程は電流密度の経時変化に極大値と極小値とを示すことから，3つの領域：Ⅰ（孔食の成長期間），Ⅱ（孔食底からのミクロき裂成長期間）およびⅢ（マクロき裂伝播期間）に分けられる。

(3) 定電位下における孔食経由型SCCの割れ発生期間は，電流密度が極大値を示す時点で評価するのが妥当であり，伸び速度の急激な増加が開始する時点で評価する場合よりかなり短くなる。

(4) 定電位SCC試験における電流密度の経時変化の測定は，実用上問題となる孔食経由型SCCにおける割れ発生挙動の解明に有効な一手法になりうる。

第2.5節 結　論

本章では，まず定荷重式SCC試験法について述べ，加速試験溶液である$MgCl_2$ 溶液の各種条件とSCC発生および伝播形態との関係，さらに実用上問題となる孔食経由型SCCの電位依存性について検討した結果，以下のような結論が得られた。

(1) $MgCl_2$溶液中におけるSUS301鋼のSCCにおいて，その沸騰溶液濃度を増加させると結晶粒界の3重点やすべり線に沿った腐食溝からの割れの発生

が容易になり，大きな粒界割れ感受性を示す。逆に，溶液濃度を低下させると割れ発生および伝播過程に対する温度依存性が大きくなり，また温度の低下とともに孔食を起点とした粒内割れ感受性が大きくなる。一方，pHおよび溶存酸素は主に割れ発生過程に対して影響を及ぼすが，その伝播過程にはほとんど影響を及ぼさない。すなわち，pHが低下すると割れの起点となりうる孔食の発生が容易になり，溶存酸素は低濃度，低温度溶液中ほど割れの発生を容易にして限界応力を低下させる役割がある。以上で認められた割れ発生および伝播過程は，負荷応力条件にも大きく依存する。

(2) 沸騰35％$MgCl_2$溶液中におけるSUS310S鋼のSCC発生形態は電位域によって異なり，電位を貴に移行すると孔食および全面腐食の様相を順次呈しながら割れが発生し，それぞれ特有な電流密度の経時変化を示す。なかでも孔食電位域におけるSCC過程は，電流密度の経時変化に極大値と極小値とを示すことから3つの領域：Ⅰ（孔食の成長期間），Ⅱ（孔食底からのミクロき裂成長期間）およびⅢ（マクロき裂伝播期間）に分けることができる。したがって，定電位下における孔食経由型SCCの割れ発生期間は，電流密度が極大値を示す時点で評価するのが妥当であり，このことは実用上問題となる孔食経由型SCCにおける割れ発生挙動の解明に有効な一手法になりうる。

第3章　各種ステンレス鋼の冷間加工条件と応力腐食割れ

第3.1節　緒　　言

一般に，ステンレス鋼は冷間加工によって内部にひずみ，格子欠陥，変態，析出などの微視的内部構造の変化が生じ，SCC感受性に対して著しい影響を及ぼす。しかし，これらの変化は鋼種の相違は勿論のこと冷間加工条件によっても大きく異なるため，冷間加工材のSCC挙動は非常に複雑であり，また各研究者による差異が大きく統一的知見を得るのには不十分な状況である。[7)]

オーステナイト系ステンレス鋼は冷間加工性や溶接性に優れ，各種分野の装置材料としての使用頻度が高いのにもかかわらず，致命的欠陥としてSCCが生じ易いことが挙げられる。したがって，SCC感受性に対する冷間加工の影響についてこれまでにもHinesの研究[57)]など数多くの報告があり，[46) 58)～71)]加工誘起マルテンサイトと関連させて論じられている。[61)～71)]しかしこの場合，マルテンサイトの生成量は冷間加工条件に大きく依存するのにもかかわらず，SCC感受性とその生成量との相関に至ってははとんど検討されていない。これに対してオーステナイトとフェライトとの微細混合組織を有する二相ステンレス鋼は，フェライト系ステンレス鋼の優れた耐SCC性に注目して開発されたステンレス鋼であり，最近では幅広い分野での利用が期待されている。[72)73)]特に，二相ステンレス鋼がオーステナイト系ステンレス鋼に比べ耐SCC性に優れていることは，成分組成，熱処理，フェライト相の体積率などの点からその理由が検討されているが，[74)～77)]冷間加工条件との関係については滝沢ら[78)]の報告以外，見当らないようである。一方析出硬化型ステンレス鋼は，元来“ステンレス鋼”としての耐食性を劣化させずに熱処理による析出硬化現象を利用して強度を高めた高力ステンレス鋼であり，種々の鋼が開発されている。[79)]なかでもSUS631鋼は，セミオーステナイト基質であるため冷間加工性に優れ，実用的にはこの状態で成形加工後二重熱処理によって高力化を図りうることで知られている。析出硬化

型ステンレス鋼のSCCに関する研究は少なく，主にSCC感受性に及ぼす熱処理条件などの影響を論じたものである。[80)～84)] しかし，上述の成形加工時の条件が析出硬化後のSCC感受性に対してどのような影響を及ぼすかについては全く不明である。

本章においては，$MgCl_2$溶液中でSCCが生じる代表的鋼種としてオーステナイト系，二相および析出硬化型ステンレス鋼に注目し，その冷間加工条件とSCC感受性との関係について検討するとともに，冷間加工材のSCC感受性を支配する要因を明らかにしようとするものである。

第3.2節　オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ挙動

3.2.1　実験方法

供試材のオーステナイト系ステンレス鋼として，オーステナイトの安定度すなわちNi当量が異なるSUS301鋼，SUS304鋼およびSUS310S鋼を用い，それぞれの成分組成および熱処理条件・機械的性質は表2.2.1(a1, b1, d1)，表2.2.2(a1, b1, d1)に示した通りである。図3.2.1は上述の各溶体化処理材の組織写真を示している。

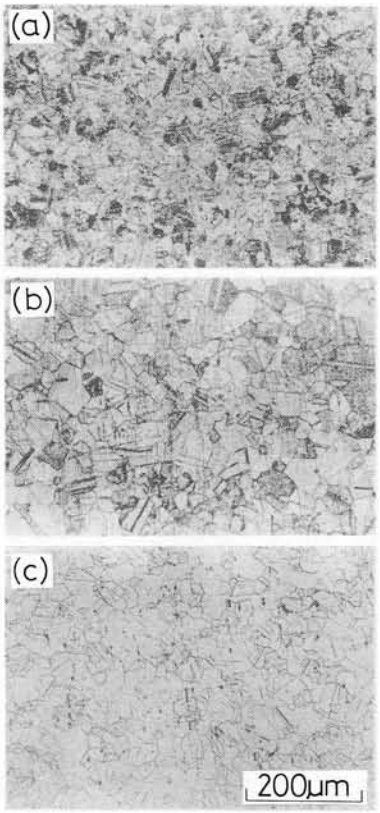


図3.2.1　溶体化処理したオーステナイト系ステンレス鋼の組織写真．
(a) SUS301鋼，(b) SUS304鋼，
(c) SUS310S鋼．

SUS301鋼およびSUS304鋼の冷間加工にはA形状の引張試験片を，SUS310S鋼の場合にはエメリー研磨，電解研磨の表面処理をしたC形状の引張試験片を用いた。これらはインストロン型引張試験機および火薬の爆発を利用した高速引張試験機[85)]により，室温でそれぞれ低速および高速の単

軸引張加工（引張速度5mm/min，3m/sec）を与え，一部についてはドライアイスを添加した−78℃のCH_3OH溶液中で低速引張加工を与えた。以後，本章においては静的（static）な低速引張加工を“S加工”で，動的（dynamic）な高速引張加工を“D加工”で区別し，カッコ内に加工温度を明記することとする。上述の各加工材の一部は機械的性質やα'−マルテンサイト量を調べるのに用い，他は次の手順を経てSCC試験に供した。すなわち，A形状の引張試験片の場合には引き続き機械加工によりB形状のSCC試験片を成形し，エメリー研磨，電解研磨，脱脂，被覆，混酸洗の表面処理を，一方C形状の場合には脱脂，被覆，混酸洗の表面処理ののち，それぞれをSCC試験に供した。

SCC試験には沸騰35%$MgCl_2$溶液（pH3）を用い，負荷応力と破断時間との関係を調べた。

冷間加工材の機械的性質は引張試験および硬さ試験によって調べた。この場合の引張試験は上述のS加工（RT）時と同条件で行ない，加工後の断面積および標点間距離を基準にして諸特性値を整理した。硬さ試験はビッカース微小硬度計（明石，MVK）により500g，30secの負荷条件で行ない，試験片平行部20箇所における平均値から硬さを評価した。一方冷間加工の際に生成するα'−マルテンサイトは，X線回折装置（島津，VD−1）によりγ(111)面およびα'(110)面からの回折の積分強度比により定量し，この場合の検定曲線および回折条件を図3.2.2に示す。

以下，本論文を通じ引張試験，硬さ試験およびα'−マルテンサイトの定量には特に断わらない限り上述の条件で実施することとする。

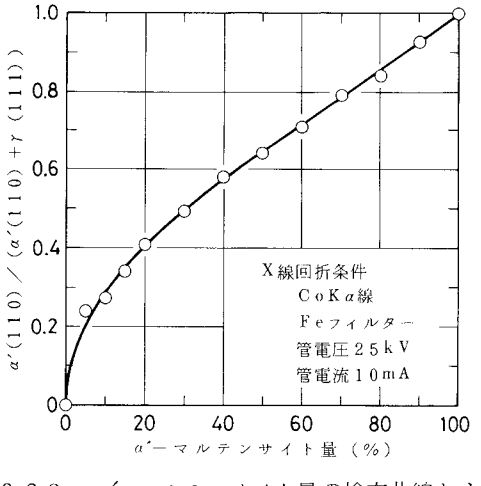


図3.2.2　α'−マルテンサイト量の検定曲線およびX線回折条件．

3.2.2　応力腐食割れ試験結果

冷間加工条件とSCC感受性との関係を検討するためには，まず各加工材の機械的性質の変化に対する加工条件の影響を把握しておくことが重要である。

図3.2.3はオーステナイトの不安定なSUS301鋼(Ni当量21.2%)について，S加工(RT)およびD加工(RT)を与えた場合の機械的性質の変化を加工度に対して示している。同一加工度でもS加工(RT)に比べD加工(RT)の方が降伏強さ，引張強さおよび硬さは低い値を示し，伸びについては逆に高い値を示すことがわかる。すなわち，S加工(RT)よりD加工(RT)の方が加工硬化量が小さいと言える。

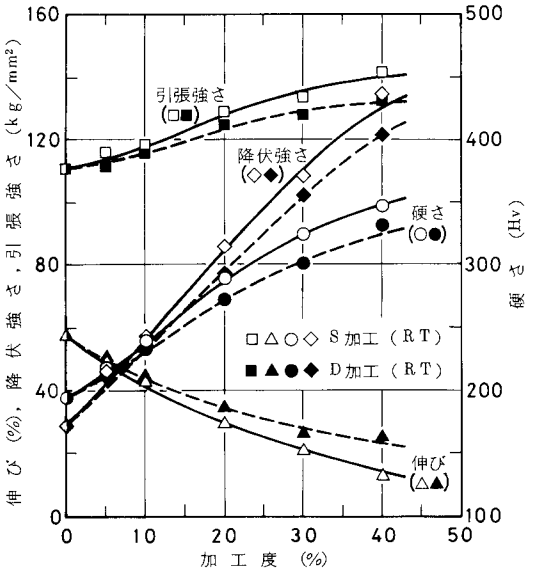


図3.2.3　室温(RT)でSおよびD加工を与えたSUS301鋼の加工度に対する機械的性質の変化.

一般に金属材料を加工した場合，加えられた仕事は内部エネルギーとしていくらかは蓄えられるが，他の大部分は熱となって外部へ放出される。しかしS加工(RT)に比べD加工(RT)は，外部に熱が逐次放出される時間的余裕がないためほぼ断熱過程で行なわれ，試験片自体の温度が相当上昇するとされている。[86] したがって，SUS301鋼のS加工(RT)，D加工(RT)時における試験片の温度上昇の差異がα'-マルテンサイトの生成量に影響を及ぼし，これが図3.2.3のように両者の加工硬化量に差異が生じる主な原因であると考えられる。この考えが正しいとすれば，SUS301鋼よりオーステナイトがやや安定なSUS304鋼(Ni当量23.4%)を−78℃の低温で加工して多量のα'-マルテンサイトを生成させた場合でも同様な傾向が認められる筈である。

図 3.2.4 はSUS304鋼についてS加工(−78℃)を与えた場合の機械的性質の変化を加工度に対して示している。なお，同図中の破線はS加工(RT)の場合についてであり，加工温度の影響が明瞭に現われることがわかる。このようにオーステナイトが不安定なSUS301鋼およびSUS304鋼の場合には，加工温度は勿論のこと加工速度の大小によってもα′−マルテンサイト量に差異が生じ，これが上述の機械的性質に大きく影響を及ぼしたものと考えられる。

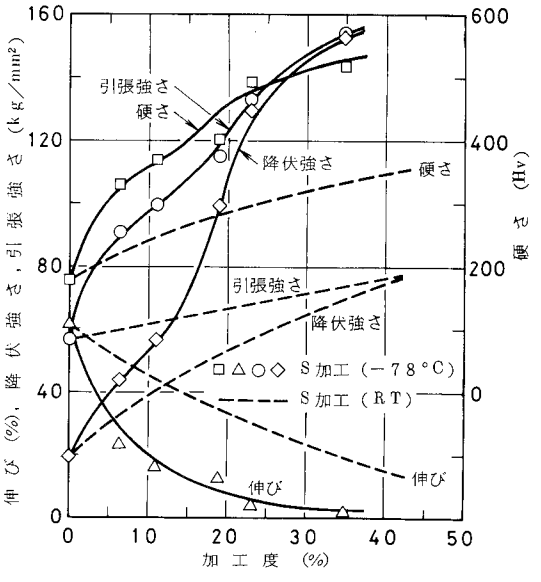


図 3.2.4 −78℃および室温(RT)でS加工を与えたSUS304鋼の加工度に対する機械的性質の変化.

一方オーステナイトの安定なSUS310S鋼(Ni当量39.0%)について，同様にS加工(RT)およびD加工(RT)を与えた場合の機械的性質の変化を図 3.2.5 に示す。伸びについては明瞭な差異は認められないが，同一加工度でもS加工(RT)に比べD加工(RT)の方が降伏強さ，引張強さおよび硬さが幾分高い値を示している。すなわち，S加工(RT)よりD加工(RT)の方が加工硬化量が大きいと言え，この傾向は先にSUS301鋼につ

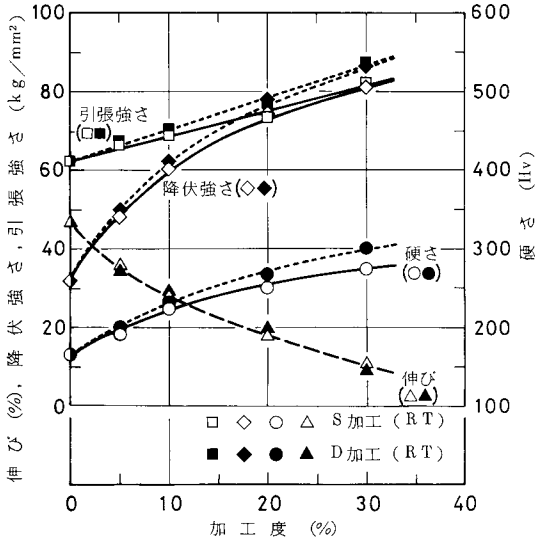


図 3.2.5 室温(RT)でSおよびD加工を与えたSUS310S鋼の加工度に対する機械的性質の変化.

いて示した図 3.2.3 の傾向と全く逆であることがわかる。特にSUS310S 鋼の場合，C形状の引張試験片を用いているため冷間加工後のすべり帯を観察することができ，その一例を図3.2.6に示す。S加工（RT）の場合にはすべり帯が明瞭であり粗大すべりの様相を呈しているのに対し，D加工（RT）の場合にはすべり帯が不明瞭であり微細すべりの様相を呈していることから，加工速度の大小によって変形機構がかなり異なっていることが予想される。

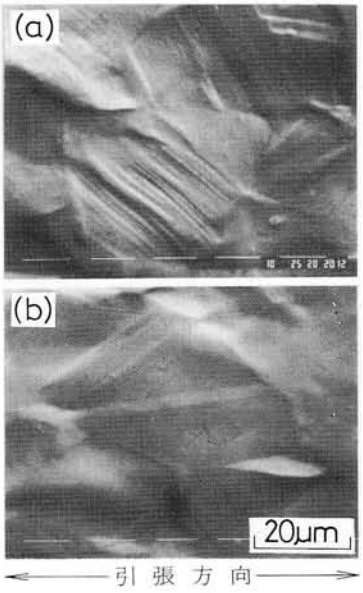


図 3.2.6　20％加工材におけるすべり帯の形態（SUS310S鋼）.
(a) S 加工（RT），
(b) D加工（RT）.

以上のように，オーステナイトの安定度すなわち Ni 当量が異なる3種のステンレス鋼について各種条件で冷間加工を与えた場合，各加工材の機械的性質には加工条件の影響が顕著に認められたので，以下，SCC 試験を実施した。

図 3.2.7 はオーステナイトの不安定なSUS 301鋼の溶体化処理材およびS加工（RT），D加工（RT）を与えた各加工材の負荷応力と破断時間との関係を示している。いずれの加工材も負荷応力の減少

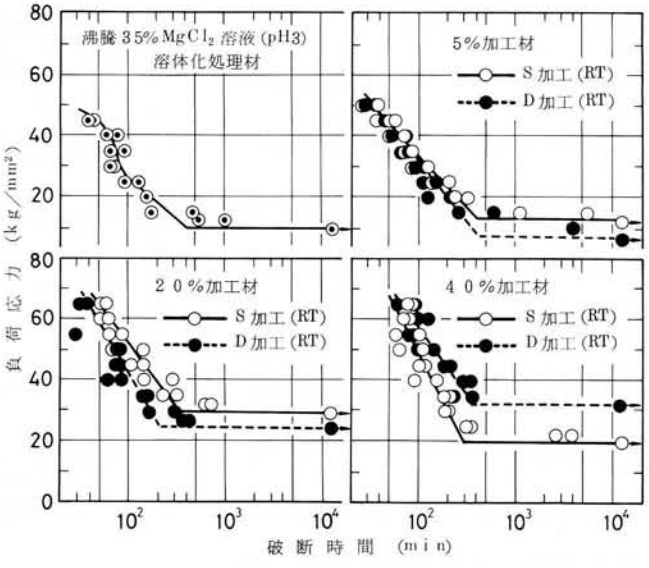


図 3.2.7　溶体化処理材および室温（RT）でS，D加工を与えた各加工材の負荷応力と破断時間との関係（SUS301鋼）.

とともに破断時間が増加し，破断時間に対する加工度および加工速度の影響は限界応力値に著しく現われる。特に，D加工（RT）の場合には加工度の増加とともに限界応力値が高くなるのに対し，S加工（RT）の場合には20％加工材が最大値を示すが，40％加工材では逆に減少の傾向を示していることがわかる。この種の傾向は，図3.2.7の結果を基にして作成した種々の定値初応力下における破断時間と加工度との関係を示している図3.2.8の結果からでも明らかである。

以上のように，オーステナイトが不安定なSUS301鋼の場合には加工度は勿論のこと，加工速度の大小によるα'－マルテンサイト量の差異が機械的性質と同様にSCC感受性に対しても影響を及ぼし，特にD加工（RT）より多量のα'－マルテンサイトが生成するS加工（RT）の場合，その高加工度側でSCC感受性が増大する現象は注目に値する。

図3.2.9はSUS304鋼の溶体化処理材およびS加工(−78℃）を与えた各加工材の負荷応力と破断時間との関係を示している。加工度の増加とと

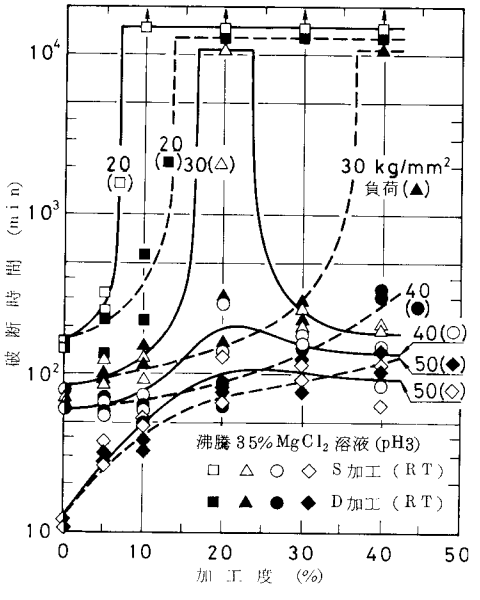


図3.2.8　種々の定値初応力下における破断時間と加工度との関係（SUS301鋼）.

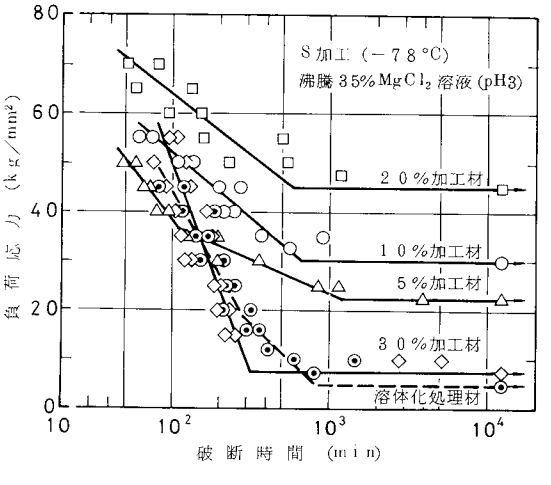


図3.2.9　溶体化処理材および−78℃でS加工を与えた各加工材の負荷応力と破断時間との関係（SUS304鋼）.

もに限界応力が著しく増加して20%加工材で最大値を示すが，30%加工材になると逆に激減して溶体化処理材に近い値になる。次に，図3.2.10に種々の定値初応力下における破断時間と加工度との関係をS加工(RT)の場合と比較して示す。このように，先に示したSUS301鋼よりオーステナイトがやや安定なSUS304鋼でも，−78℃の低温で加工を与えて多量のα'−マルテンサイトを生成させるとSCC感受性が極端に低下する加工度の領域が存在し，それ以上の高加工度側になると逆に感受性が増大することが明瞭にわかる。

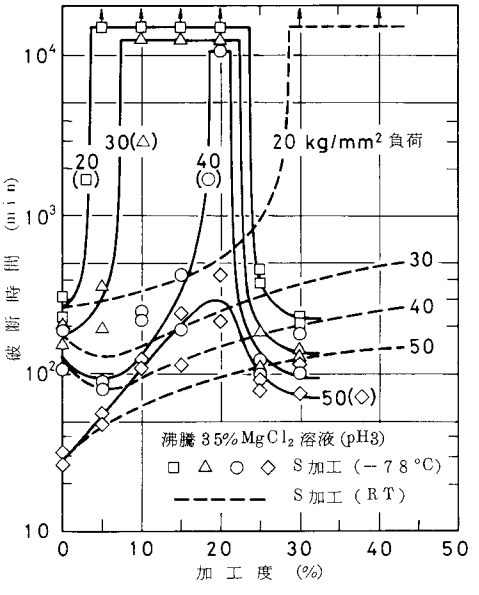


図3.2.10 種々の定値初応力下における破断時間と加工度との関係(SUS304鋼).

一方，図3.2.11はオーステナイトの安定なSUS310S鋼の溶体化処理材およびS加工(RT)およびD加工(RT)を与えた各加工材の負荷応力と破断時間との関係を示している。いずれの場合も限界応力に及ぼす加工度の影響が少なく，またS加工(RT)に比べD加工(RT)を与えた場合の方が幾分高い値を示しているのに過ぎないことがわかる。この場合のSCC試験は試験片表面にす

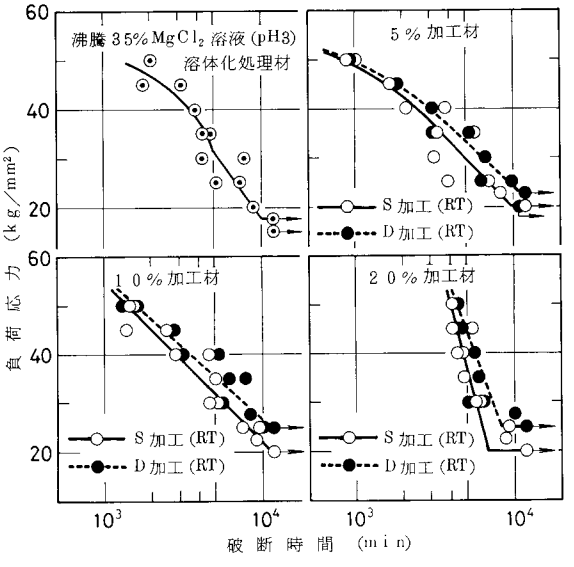


図3.2.11 溶体化処理材および室温(RT)でS，D加工を与えた各加工材の負荷応力と破断時間との関係(SUS310S鋼).

べり帯が現出した状態で行なっているため，必ずしも上述のSUS301鋼やSUS304鋼の場合と直接対比することはできないが，SUS310S鋼の SCC 感受性に対する冷間加工の影響は比較的少ないものと考えられる。

3.2.3　オーステナイトの安定度と応力腐食割れ感受性との関係

各種条件で冷間加工を与えたオーステナイト系ステンレス鋼についてその機械的性質および SCC 感受性を調べた結果，鋼種の相違は勿論のこと冷間加工条件によってもそれらの挙動がかなり異なることを明らかにした。

図 3.2.12はSUS301鋼，SUS304鋼およびSUS310S 鋼の負荷応力－破断時間曲線から得られた限界応力を加工度に対して整理し，S加工の場合についてのみ示している。オーステナイトの安定なSUS310S 鋼は限界応力に対する加工度の影響が少ないのに対し，不安定なSUS301鋼およびSUS304鋼は加工温度にもよるがその影響が大きいことがわかる。ところで，オーステナイト系ステンレス鋼は成分組成上のオーステナイトの安定度を示すNi 当量が小さいほど，低温での強加工によって多量の α'－マルテンサイトが生成することが一般的に知られている。そこで，上述の各鋼についてX線回折により α'－マルテンサイトを定量し，その結果を図 3.2.13に

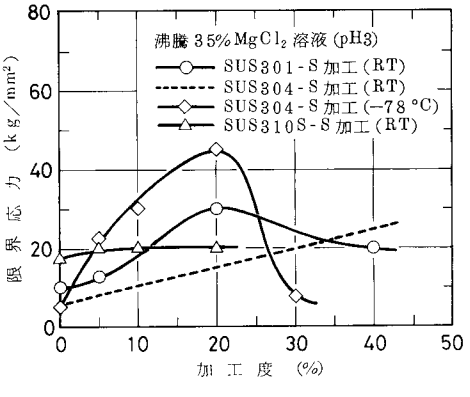


図 3.2.12　オーステナイト系ステンレス鋼の限界応力と加工度との関係．

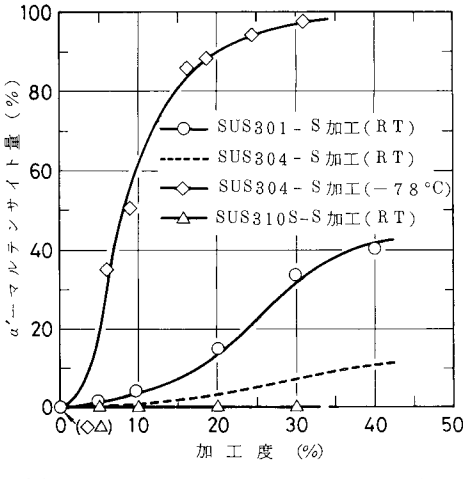


図 3.2.13　オーステナイト系ステンレス鋼の α'－マルテンサイト量と加工度との関係．

示す。S加工(RT)を与えた場合のα'−マルテンサイト量は，Ni 当量が小さい鋼種ほど，すなわち，SUS 301鋼(21.2%)，SUS 304鋼(23.4%)，SUS310S鋼(39.0%)の順に加工度に対して多く生成している。なかでもその生成量が多いSUS301鋼は，図3.2.12のように限界応力が約20%加工度で最大値を示している。この種の傾向は，SUS301鋼よりNi当量がやや大きなSUS 304鋼でもS加工(−78℃)により多量のα'−マルテンサイトを生成させると明瞭に現われ，特に 30% のような高加工度では限界応力が著しく低下し，逆にSCC 感受性が増大していることがわかる。

以上のように，冷間加工を与えたオーステナイト系ステンレス鋼の SCC 感受性をα'−マルテンサイトの生成量と関連させて論じた報告はほとんど見当らず，特に多量のα'−マルテンサイトが生成している高加工度側で逆に SCC 感受性が増大する現象については，実用的にも注意を払う必要があり，注目に値する。しかし，このα'−マルテンサイト量は加工度，加工温度，加工速度などの加工条件に大きく依存し，[87] SCC 感受性に及ぼすマルテンサイトの影響を理解するためにはこれらの因子を分離して検討する必要がある。次節においてはこの点を考慮し，高加工度で SCC 感受性が増大する現象についての検討を行なう。

3.2.4 小　　括

各種条件で冷間加工を与えたオーステナイト系ステンレス鋼(SUS301鋼，SUS304鋼，SUS 310S鋼)の沸騰 35%$MgCl_2$溶液(pH3)中におけるSCC感受性を調べ，冷間加工条件との関係を検討した結果，以下の事柄が明らかになった。

(1) オーステナイトの安定度(Ni当量)によって各冷間加工材の機械的性質が大きく異なり，α'−マルテンサイトが多量に生成する加工条件で加工を与えると強度が著しく増加する。

(2)　オーステナイトが安定なSUS310S鋼の場合にはSCC感受性に対する加工条件の影響が比較的少ないのに対し，不安定なSUS301鋼およびSUS304鋼の場合にはその影響が著しい。

(3)　特に上記(2)のSUS301鋼およびSUS304鋼の場合，α'－マルテンサイトが多量に生成する加工条件で加工を与えると約20％加工度で最大のSCC抵抗を示し，それ以上の高加工度では逆にSCC感受性が増大する。

第3.3節　高加工度で応力腐食割れ感受性が増大する現象についての検討

3.3.1　α'－マルテンサイト量と応力腐食割れ感受性との関係

前節において，Ni当量の小さい準安定オーステナイト系ステンレス鋼のSCC感受性は加工に伴うα'－マルテンサイト量が増加するにつれて減少するが，さらに強加工すると逆に感受性が増大することを見い出し，特に後者の現象については詳細な検討が必要であることを強調した。元来，マルテンサイトの生成量は加工度，加工温度，加工速度などの加工条件に大きく依存し，[87] SCC感受性に及ぼすマルテンサイトの影響を理解するためにはこれらの因子を分離して検討する必要がある。本節では，オーステナイトの不安定なSUS301鋼(a2)に－78～75℃の各温度でS加工によりそれぞれ10％，20％および30％加工度を与え，各加工材のSCC感受性とα'－マルテサイト量との相関を明らかにしようとするものである。

SUS301鋼はオーステナイトが不安定であるため，同一加工度を与える際の応力－ひずみ曲線は加工温度によって著しく影響を受ける。一例として，図3.3.1は20％加工度を与える際の応力－ひずみ

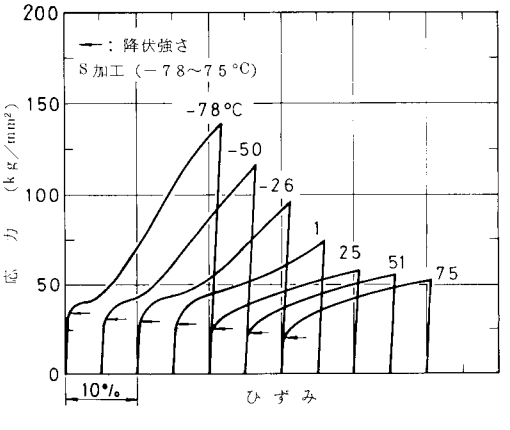


図3.3.1　S加工により20％加工度を与える際の応力－ひずみ曲線の温度依存性(SUS301鋼).

曲線の温度依存性を示している。加工温度の低下とともに加工硬化の割合が増加し，しかも降伏強さが増加する傾向を示す。図3.3.2はこの20％加工材についての機械的性質の変化を加工温度に対して示しており，加工温度の低下とともに降伏強さ，引張強さおよび硬さは増加し，伸びについては逆に減少することがわかる。これらの値は後述のα'－マルテンサイト量が急変する加工温度付近を境にしてその変化が著しく，またこの傾向は10％および40％加工材でも確認された。すなわち，図3.3.3は10％,20％および40％加工材のα'－マルテンサイト量と加工温度との関係を示しており，各加工材は加工温度の低下とともにα'－マルテンサイト量が増加し，しかもα'－マルテンサイト量が急変する加工温度の領域は加工度の増加とともに高温側に移行することがわかる。

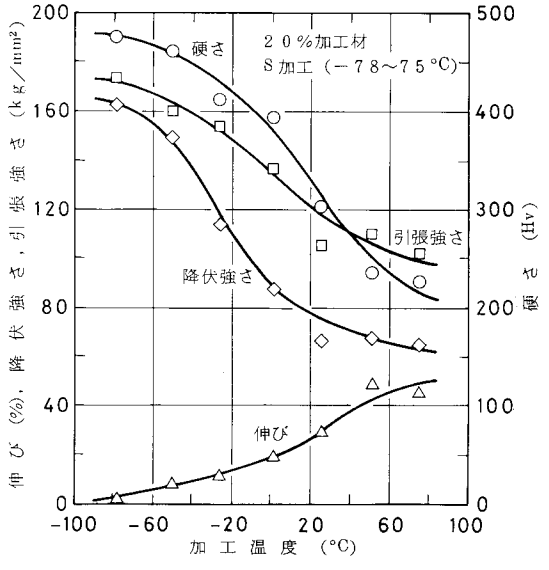


図3.3.2　各温度でS加工を与えた20%加工材の加工温度に対する機械的性質の変化．

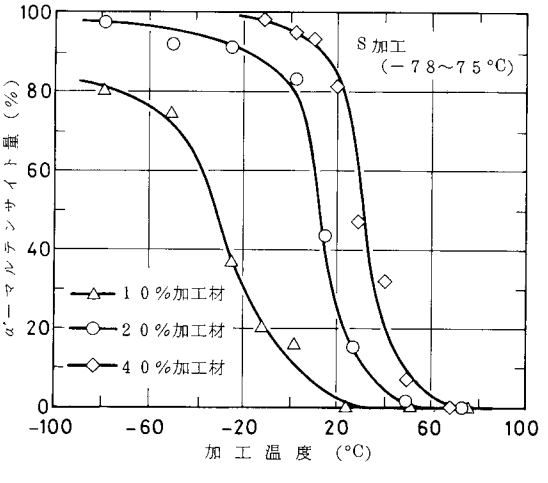


図3.3.3　各温度でS加工を与えた10％，20％および40％加工材のα'－マルテンサイト量と加工温度との関係．

次に，加工温度によってα'－マルテンサイト量が異なる10％，20％および40％加工材のSCC感受性を，沸騰35％$MgCl_2$溶液（pH3）中，35 kg/mm²

の定値初応力下で調べた結果を示す。

図 3.3.4 は 10 %，20 % および 40 % 加工材の破断時間と加工温度との関係を示している。各加工材とも SCC 感受性が極端に低下する加工温度の領域が存在し，しかもこれらの領域は加工度の増加とともに高温側に移行する。そこで，図 3.3.3 の結果を用いて整理した各加工材の破断時間とα'－マルテンサイト量との関係を図 3.3.5 に示す。各加工材とも SCC 感受性が極端に低下するα'－マルテンサイト量の領域が存在し，しかもこれらの領域はα'－マルテンサイト量が急変する加工温度領域に対応し，加工度の増加とともに低α'－マルテンサイト量側に移行している。特に 20 %加工材の場合，ほぼ 10～90 % α'－マルテンサイト量の領域で SCC 感受性が極端に低下し，その領域以外では逆に短時間で破断することは注目に値する。なお，10 %および 40 %加工材はα'－マルテンサイト量がそれぞれ 20 % 以下，45 % 以上の領域でしか破断していないが，負荷応力を大きくしたりあるいは加工温度の領域を広げることによって本質的には上述の 20 % 加工材と同様な傾向を示すことが予想される。

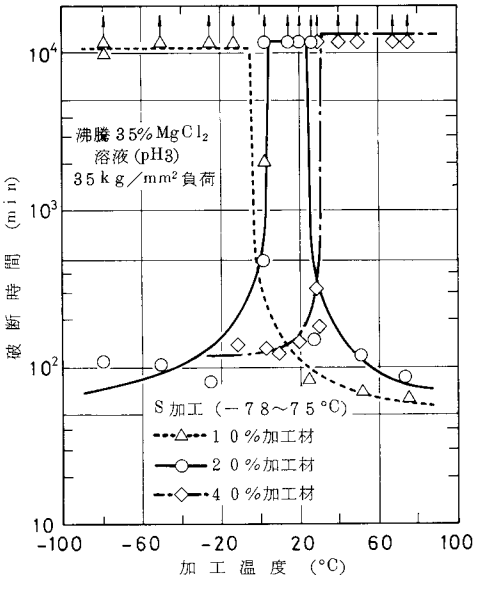


図 3.3.4　各温度で S 加工を与えた 10 %，20 %および 40 % 加工材の破断時間と加工温度との関係．

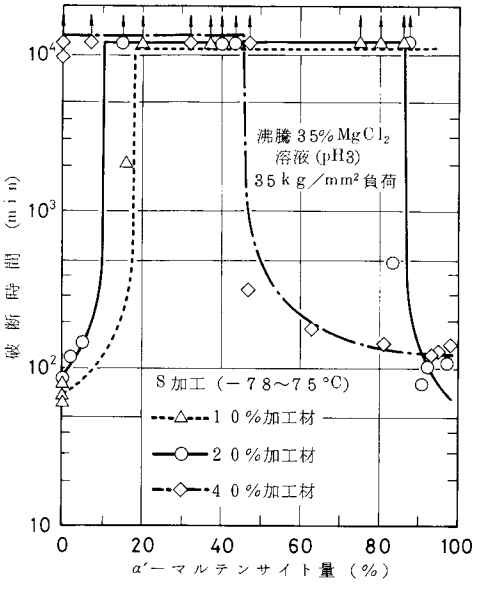


図 3.3.5　各温度で S 加工を与えた 10 %，20 %および 40 % 加工材の破断時間とα'－マルテンサイト量との関係．

3.3.2　応力腐食割れ感受性に対する加工誘起マルテンサイトの役割

準安定オーステナイト系ステンレス鋼はM_d点以下の温度で加工を与えるとマルテンサイトが生成するが，$MgCl_2$溶液中のSCC感受性に対するこのマルテンサイトの役割については従来よりいくつかの考えがある。

Edeleanu[61]はマルテンサイトが腐食され易いため，微量でも存在すればそれが陽極的成分となり割れの発生を容易にしてSCCの原因になるとしているが，現在では否定されているようである[88]。しかし，多量にマルテンサイトが生成すると上述の腐食の局部性が失われ，全面腐食の様相を呈するためSCC感受性が減少することを報告しているが，この種の考えを追認した論文は森田[62]や前川ら[63]によって発表されている。

一方，Greeleyら[64]は302鋼のSCC感受性に及ぼす冷間引張加工度の影響を調べ，10％加工材が最も早く破断するが30％加工材では焼鈍材よりも破断時間が長くなるとし，またマルテンサイトが生成しない309鋼については加工度が増加すると破断時間が短くなることから，[59]オーステナイト地に生成したマルテンサイトは二相ステンレス鋼における“keying効果”と同様，[74]割れの伝播を妨げる効果があるとしている。Watanabeら[65]も，304鋼に冷間引張加工を与えてマルテンサイトを生成させるとSCCの伝播期間が長くなることにより，上述の考えを支持している。さらに最近，村田ら[66]は破壊力学的手法の導入により，マルテンサイトが生成した加工材のSCC伝播速度はそうでないものに比べ著しく低下するとし，同様の結果を得ている。しかし，マルテンサイトが生成しない鋼種でも加工度が増加するとSCC感受性が低下することもあり，[60]単純な現象ではない。

ところで，マルテンサイトにはε(hcp)およびα'(bcc)があることはCina[89]をはじめ多くの研究者によって明らかにされているが，これらの形成機構については現在のところ，$\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$の順に変態するという考えが支配的である（次章参照）。[87)90]川端ら[67]は冷間引抜加工した18－8鋼線のSCC感受性に及

ぼすε－およびα′－マルテンサイトの役割について検討しており，概してε－マルテンサイトはSCC感受性を増大させるかα′－マルテンサイトは逆に感受性を低下させるとしているが，これらは直接的にSCC感受性に影響するものかあるいは副次的効果を持つものかについては明らかにしていない。一方，上出ら[68)～70)]はH_2SO_4－NaCl溶液中における18－8鋼のSCCに関する一連の研究を行ない，予ひずみ材の割れとマルテンサイトの存在とは良い一致が見られ，しかもオーステナイト地よりも腐食され易いことを明らかにしているが，ε－およびα′－マルテンサイトのそれぞれの役割については言及していない。

以上のように，SCC感受性に対するマルテンサイトの役割についてはいくつかの考えがあるが，それは鋼種や腐食環境などの試験条件によって異なっている。現在のところ準安定オーステナイト系ステンレス鋼で生成されるマルテンサイトは，全面腐食を増大させる効果[61)～63)]あるいは割れの伝播を妨げる効果[64)～66)]のいずれにせよ，$MgCl_2$溶液中においてはSCC感受性を低下させる役割があるというとらえ方が多いように思われる。しかしこの場合，SCC感受性に対するマルテンサイトの生成量との相関についてはほとんど検討されておらず，特に加工条件から推察してその生成量が比較的少量の場合に限っての議論であると考えられ，必ずしも十分とは言い難い。

前節において，SUS301鋼(al)およびSUS304鋼(bl)についてもそれらのSCC感受性が極端に低下する加工度が存在し，しかもS加工(−78℃)により多量のα′－マルテンサイトを生成させるとこの現象が顕著に現われることを示した。図3.3.6はこれらの結果の一部を示しており，同図中の木島[46)]によるデータは，本研究の場合と試験片形状や表面処理などが異なるため必ずしも一致していないが，いずれにせよ高加工度側で逆にSCC感受性が増大する傾向が認められ，従来の報告のように単にマルテンサイトがSCC感受性を低下させるという考えでは説明できない。木島によれば，塑性変形能の示性尺度(引張強さ－降伏強さ)を導入することによってSCC感受性が材料自体の強度レベ

ルに依存するとしており，概してマルテンサイトはSCC感受性を低下させる要因であると述べている。一方，前節ではSCC感受性がα'－マルテンサイトの生成量の大小に依存するとし，図3.3.6における高加工度でのSCC感受性の増大を，主に多量に生成したα'－マルテンサイト自体の効果によるものであると予想した。しかしこの場合のSCC感受性は，α'－マルテンサイトの生成によるもののほか“加工”の影響を付加的に受けているが，本節で明らかにしたように同一加工度で多量のα'－マルテンサイトを生成させた場合でも同様にSCC感受性が増大した。特に図3.3.5に示した20％加工材では，特定のα'－マルテンサイト量の領域でSCC感受性が極端に低下し，その領域以外では逆に短時間で破断したが，このような挙動は二相ステンレス鋼のSCC感受性に及ぼすフェライト量の効果[75]と類似しているように思われる。したがって，比較的少量のα'－マルテンサイトの領域では，従来から多くの研究者によって指摘されているようにそれはSCC感受性を低下させる役割を有する。一方，多量のα'－マルテンサイトの領域ではそれは逆に感受性を増大させ，しかもこれが主に図3.3.6で示した高加工度でSCC感受性が増大する現象と密接な関係にあることは明白である。この点については，次章でさらに詳細に検討する。

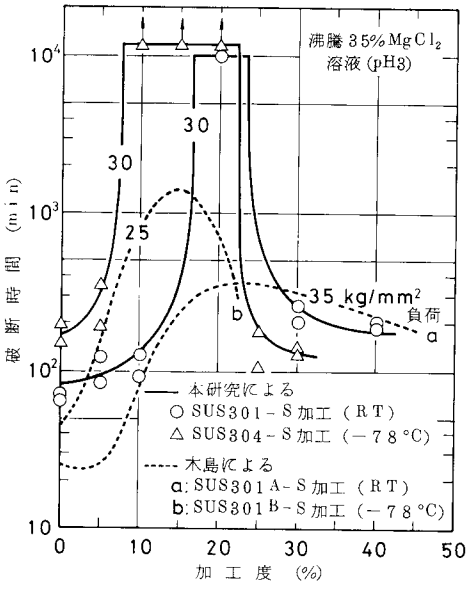


図3.3.6　定値初応力下における破断時間と加工度との関係．

3.3.3　小　　括

準安定オーステナイト系ステンレス鋼の高加工度においてSCC感受性が増

大する原因を検討するため，SUS301鋼に各温度でそれぞれ10％，20％および40％ 加工度を与え，各加工材の SCC 感受性とα'－マルテンサイト量との相関を沸騰 35％ $MgCl_2$ 溶液（pH3）中で検討した結果，以下の事柄が明らかになった。

(1) 加工温度の低下とともにα'－マルテンサイト量が増加する。α'－マルテンサイト量が急変する加工温度領域では機械的性質が著しく変化し，この領域は加工度の増加とともに高温側に移行する。

(2) SCC 感受性が極端に低下するα'－マルテンサイト量の領域が存在する。この領域はα'－マルテンサイト量が急変する加工温度領域に対応し，加工度の増加とともに低α'－マルテンサイト量側に移行する。

(3) 加工度にも依存するが，上記(2)で述べたα'－マルテンサイト量の領域を境にして SCC 感受性に対するα'－マルテンサイトの役割が異なる。すなわち，低α'－マルテンサイト量側でのα'－マルテンサイト量の増加は SCC 感受性を低下させ，一方高α'－マルテンサイト量側でのそれは逆に感受性を増大させる役割を有する。

(4) 準安定オーステナイト系ステンレス鋼において，高加工度で SCC 感受性が増大する現象は多量に生成したα'－マルテンサイトに起因すると言える。

第 3.4 節　二相ステンレス鋼の応力腐食割れ挙動

3.4.1　実験方法

供試材の二相ステンレス鋼としてSUS329J_1鋼を用い，その成分組成および熱処理条件・機械的性質はそれぞれ表 2.2.1(e)，表 2.2.2(e)に示した通りである。図 3.4.1 は溶体化処理材の組織写真を示しており，フェライト地に圧延方向に伸長された縞状のオーステナイト相が散在し，この場合のオーステナイト相の体積率は約 38％ である。

冷間加工には引張軸が圧延方向と平行になるように成形したA形状の引張試

験片を用い，室温でS加工およびD加工を，−78℃でS加工を与えた。これらの一部は加工材の機械的性質を調べるのに用い，他は機械加工によりB形状のSCC試験片を成形し，エメリー研磨，電解研磨，脱脂，被覆，混酸洗の表面処理ののちSCC試験に供した。

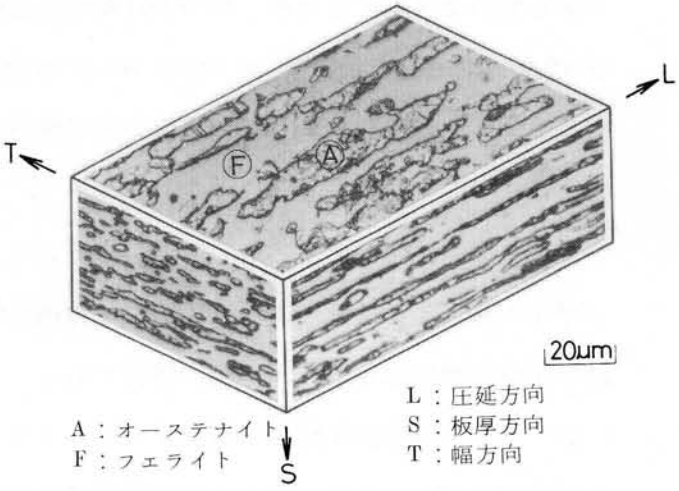


図 3.4.1　溶体化処理した二相ステンレス鋼（SUS 329J_1鋼）の組織写真.

SUS329J_1鋼は第2.2節で示したように耐SCC性に優れているので，SCC試験には沸騰35%(pH3)のほか主として沸騰42%$MgCl_2$溶液を用い，負荷応力と破断時間との関係を調べた。試験後，光学顕微鏡および走査電子顕微鏡によりSCCの伝播経路や破面形態を観察した。

3.4.2　応力腐食割れ試験結果

冷間加工条件とSCC感受性との関係を検討するためには，まず各冷間加工材の機械的性質の変化に対する加工条件の影響を把握しておく必要がある。

図3.4.2はS加工(RT)，S加工(−78℃)およびD加工(RT)を与えた場合の加工度に対する機械的性質の変化を示している。いずれの場合も，加工度の増加ととも

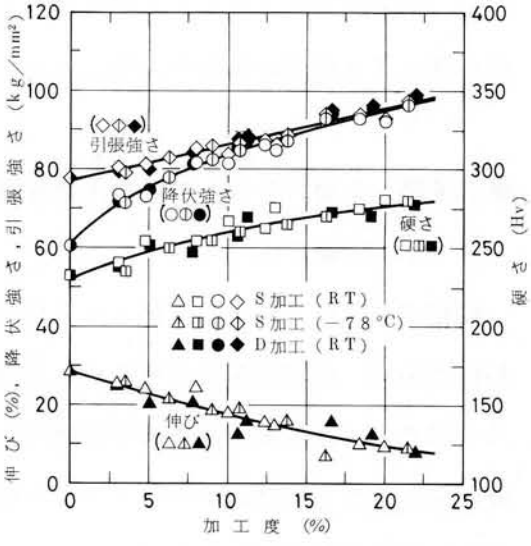


図 3.4.2　各種条件で加工を与えた場合の加工度に対する機械的性質の変化.

に降伏強さ，引張強さおよび硬さは増加し，伸びについては逆に減少するが，加工条件による機械的性質への影響はほとんど認められないようである。また SUS329J$_1$ 鋼のような二相ステンレス鋼の場合，第 3.2 節で示したオーステナイト系ステンレス鋼の場合に比べ強度は高いが延性は劣ることがわかる。図 3.4.3 は 20 % 加工材のオーステナイト，フェライト各相におけるすべり帯の形態を加工条件に対して示している。同図(a)の S 加工（RT）の場合にはフェライト相に波状の粗大すべりが，オーステナイト相に直線的な微細すべりが観察されるのに対し，同図(b)および(c)の S 加工（−78℃），D 加工（RT）の場合にはともに類似した形態を呈し，いずれの相も直線的な微細すべりが観察される。

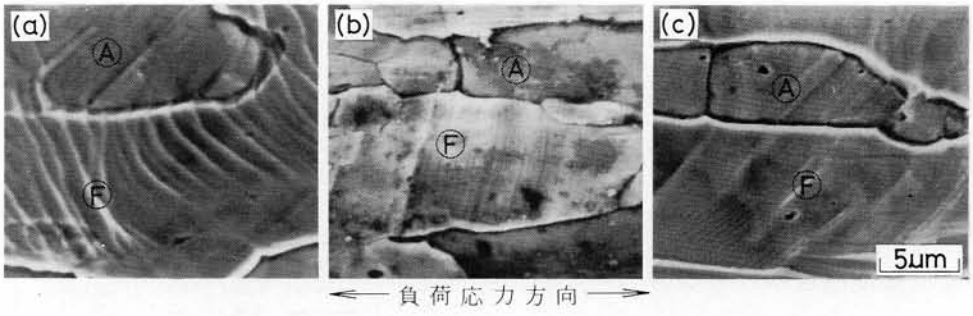


図 3.4.3　各種条件で加工を与えた 20% 加工材におけるすべり帯の形態．
(a) S 加工(RT)，(b) S 加工(−78 ℃)，(c) D 加工(RT)．

以上のように，各加工材の機械的性質の変化には加工条件（加工温度，加工速度）の影響が少ないが，オーステナイト，フェライト各相の変形形態が加工条件によって複雑に変化することから，SCC 感受性に対しても影響を及ぼすものと考えられ，以下，SCC 試験を実施した。

はじめに，SUS329J$_1$ 鋼の溶体化処理材についてほぼ降伏強さ（YS）に相当する定値初応力下で SCC 試験を実施し，この場合の沸騰 $MgCl_2$ 溶液中における破断時間と溶液濃度（あるいは沸点）との関係を図 3.4.4 に SUS301 鋼（a2）の場合と比較して示す。両鋼とも高濃度溶液中では破断時間に大きな差が認められないが，割れ発生の限界濃度については SUS301 鋼に比べ SUS329J$_1$ 鋼の

方が高濃度側に移行していることがわかる。図3.4.5は上述の両溶体化処理材の沸騰 35％(pH3)および42％$MgCl_2$溶液中における負荷応力と破断時間との関係を示している。いずれの溶液中の場合でも，SUS301鋼に比べSUS329J_1鋼の限界応力の方が高い値を示していることがわかる。今，両鋼のSCC感受性を同図中に示しているように降伏強さに対する限界応力の割合(TS/YS)すなわち強度レベルで評価すると，SUS301鋼に比べSUS329J_1鋼は優れた耐SCC性を示し，しかも低濃度溶液中ほどこの種の傾向が著しくなることは明らかである。

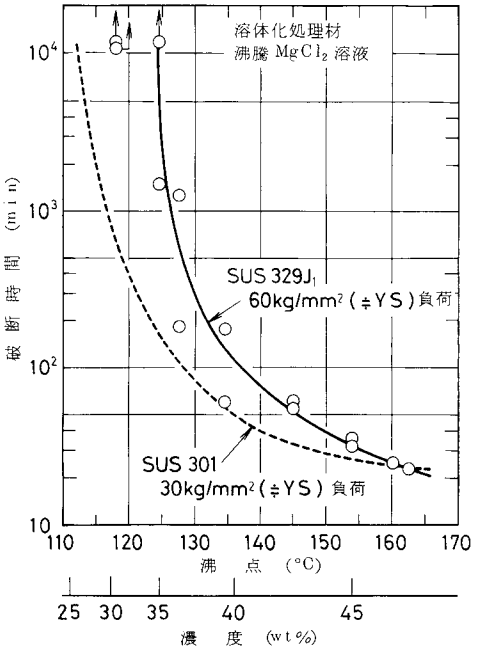


図3.4.4 溶体化処理材の沸騰$MgCl_2$溶液中における破断時間と溶液濃度(あるいは沸点)との関係.

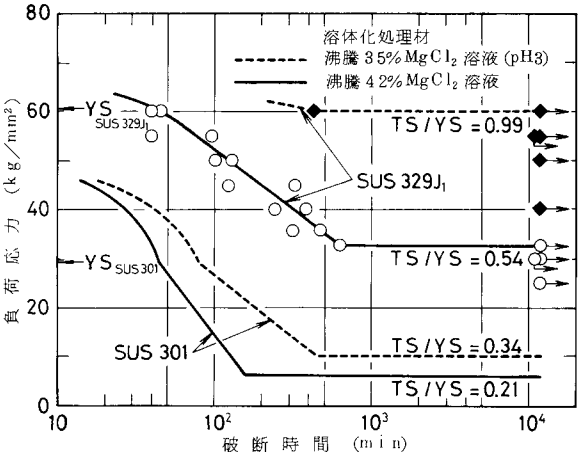


図3.4.5 溶体化処理材の負荷応力と破断時間との関係. TS/YSは降伏強さに対する限界応力の割合を示す.

次に，S加工(RT)，S加工(−78℃)およびD加工(RT)を与えた各加工材について，沸騰42％$MgCl_2$溶液中における負荷応力と破断時間との関係をそれぞれ図3.4.6，図3.4.7，図3.4.8に示す。いずれの加工条件の場合でも，各加工材の高応力域における破断時間には加工度の影響が比較的少ないのに対し，限界応力についてはその影

響を著しく受けていることがわかる。図3.4.9は上述の負荷応力－破断時間曲線で得られた限界応力と加工度との関係をまとめて示したものである。低加工度における限界応力（TS）はS加工（RT），D加工（RT），S加工（−78℃）の順に高い値を示しているが，20％のような高加工度ではその関係が全く逆になる。しかし，いずれの加工条件の場合でも約10〜15％加工度で最大の限界応力値を示し，それ以上の高加工度では逆に減少することがわかる。また，同図中には降伏強さに対する限界応力の割合（TS／YS）と加工度との関係をも示しており，このように各加工材のSCC感受性をそれぞれの強度レベルで評価すると，加工条件にかかわらず約5％および20％加工度でSCC感受性が増

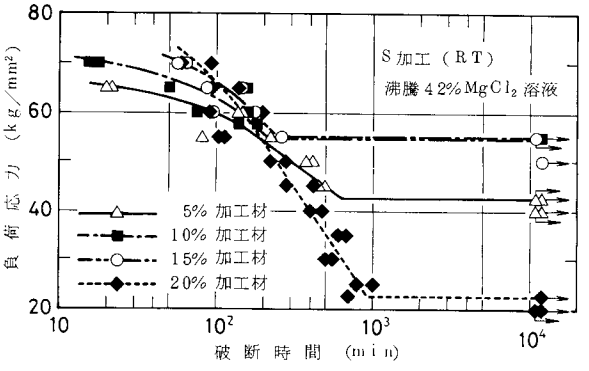


図3.4.6　室温（RT）でS加工を与えた各加工材の負荷応力と破断時間との関係．

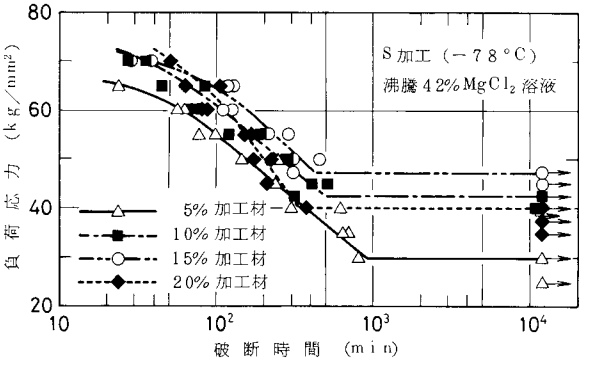


図3.4.7　−78℃でS加工を与えた各加工材の負荷応力と破断時間との関係．

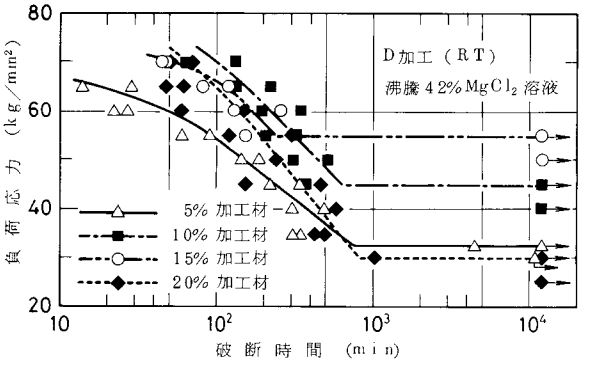


図3.4.8　室温（RT）でD加工を与えた各加工材の負荷応力と破断時間との関係．

大する傾向を示すことがわかる。なお，この種の傾向は沸騰35％ $MgCl_2$ 溶液（pH3）中においても確認された。[91)]

一方，SCC 破面形態は溶液条件や負荷応力条件にかかわらず図 3.4.10のような粒内破面を呈し，また加工条件による顕著な差異も認められなかった。しかし，割れの伝播経路については限界応力付近で加工度によってかなり異なるようであり，一例としてS加工（RT）を与えた5％および20％ 加工材の限界応力付近における割れの伝播形態を図 3.4.11に示す。5％のような低加工度では同図(a)のように割れは負荷応力に無関係にオーステナイト，フェライト両相を伝播するのに対し，20％ のような高加工度では同図(b)のように割れは限界応力付近

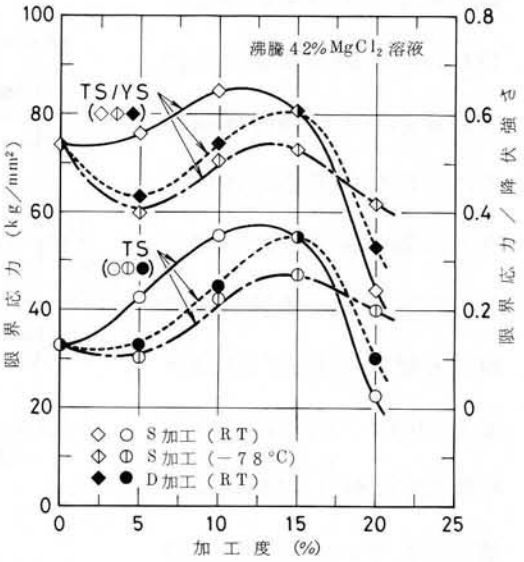


図 3.4.9　各種条件で加工を与えた場合の限界応力(TS),限界応力／降伏強さ(TS／YS)と加工度との関係.

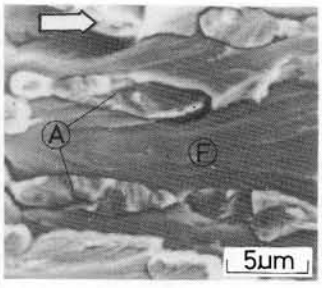


図 3.4.10　溶体化処理材のSCC破面（60 kg／mm²負荷）．矢印は割れの伝播方向を示す．

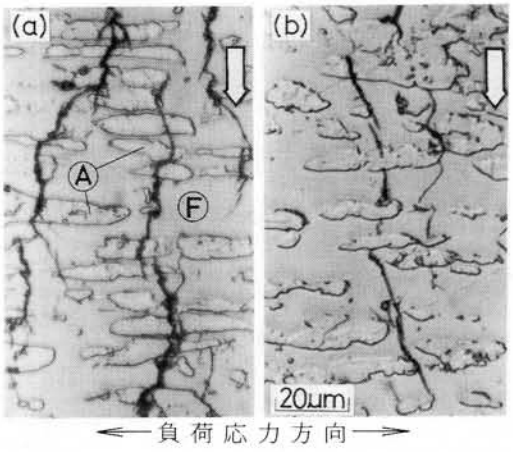


図 3.4.11　限界応力付近における割れの伝播形態（S加工（RT））．矢印は割れの伝播方向を示す．
(a) 5％加工材，45 kg／mm²負荷．
(b) 20％加工材，25 kg／mm²負荷．

でフェライト相を，あるいはオーステナイト相とフェライト相との界面を優先的に伝播するのが明瞭に観察される。なお，限界応力より大きな高応力域における割れは，加工度にかかわらず同図(a)のように全て両相を伝播することを確認した。

3.4.3 応力腐食割れ感受性に対するオーステナイト，フェライト両相の役割

二相ステンレス鋼がオーステナイト系ステンレス鋼に比べ耐 SCC 性に優れていることは上述の実験結果からでも明らかであり，また従来の研究においても成分組成，熱処理，フェライト相の体積率などの点からその理由が検討されている。[74)〜78)] その結果，二相ステンレス鋼に対するいくつかの SCC 機構が提案されているが，全てがその優れた耐 SCC 性を必ずしも十分に説明しているとは限らないようである。一般に，二相ステンレス鋼のオーステナイト，フェライト両相の分布・形態によって SCC 感受性に対する両相の役割は大きく異なり，[77)] 本実験で用いた SUS329J_1 鋼のようにフェライト地にオーステナイト相が散在する場合には，機械的にはオーステナイト相よりもフェライト相が変形しにくく keying 効果により割れの伝播は阻止されるが，電気化学的には散在するオーステナイト相の方がフェライト相よりも貴であるため割れの伝播を促進する働きがあると言われている。[73)]

また，二相ステンレス鋼の SCC 感受性に対して冷間加工の影響が著しく現われることは上述の実験結果からでも明らかである。すなわち，S 加工 (RT)，S 加工 (−78℃) および D 加工 (RT) のいずれの加工条件の場合でも，加工度に対してほぼ同傾向の SCC 感受性を示し，各加工材の強度レベルを考慮して SCC 感受性を評価すると，約 5％および 20％ 加工度で SCC 感受性が増大する傾向を示した。この場合の限界応力付近における割れの伝播形態は，先に示した図 3.4.11のように加工度によって大きく異なることから，上述の SCC 感受性の変化はオーステナイト，フェライト各相の変形形態と密接な関係にある

と考えられる。

SUS329J$_1$鋼のような二相ステンレス鋼中のオーステナイト相およびフェライト相はそれぞれの単相強度が異なるため，加工によって両相の変形形態が複雑に変化し，このことは先に示した図3.4.3のすべり帯の様相からも予想される。図3.4.12はS加工（RT）およびD加工（RT）を与えた各加工材について，オーステナイト，フェライト各相別の硬さ変化を加工度に対して示したものである。なお，同図中の加工度0％における値は溶体化処理材のオーステナイト，フェライト各相の硬さに対応する。いずれの加工条件の場合でも，フェライト相の硬さは加工度の増加とともに単調に増加し，その硬化率は加工度に依存せずほぼ一定であるのに対し，オーステナイト相の硬さは加工度の増加とともに複雑に変化することがわかる。すなわち，低加工度ではフェライト相よりも軟らかいオーステナイト相の方が大きな硬化率を示すことから優先的に変形し[92]，これが縞状のオーステナイト相の割れ感受性を増大させ，先に示した図3.4.11(a)のように両相を伝播するものと考えられる。一方，高加工度ではフェライト相もかなり変形し，さらに変形残留応力の測定結果によれば[93]，オーステナイト相には圧縮の残留応力が，フェライト相には引張の残留応力が生じていることから，オーステナイト相よりもむしろフェライト相の方が割れ感受性が増大し，図3.4.11(b)のようにフェライト相あるいはオーステナイト相とフェライト相との界面を優先的に伝播するものと考えられる。したがって，前述の約5％および20％加工度におけるSCC感受性の増大は，それぞれオーステ

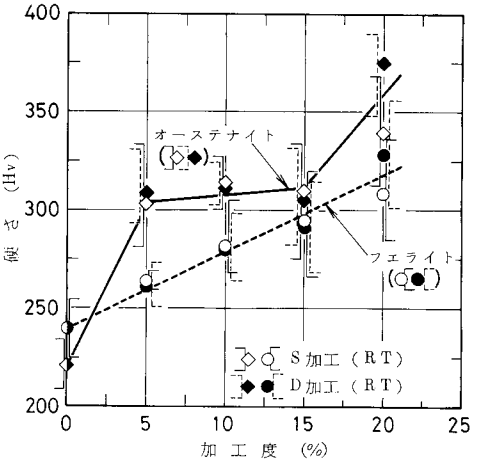


図3.4.12　室温（RT）でSおよびD加工を与えた場合の加工度に対するオーステナイト，フェライト各相の硬さ変化（25g，30sec負荷）．][，][はバラツキの範囲を示す．

ナイト相，フェライト相の割れ感受性の増大に起因するものと推論される。

3.4.4 小　括

各種条件で冷間加工を与えた二相ステンレス鋼（SUS329J_1鋼）の沸騰42％$MgCl_2$ 溶液中における SCC 感受性を調べ，冷間加工条件との関係を検討した結果，以下の事柄が明らかになった。

(1) 各冷間加工材の機械的性質の変化には加工条件の影響がほとんど認められないが，オーステナイト，フェライト各相の変形形態は加工条件によって複雑に変化する。

(2) 各冷間加工材の加工度に対する SCC 感受性の変化は互いに類似しており，それぞれの強度レベルで評価した SCC 感受性は約5％および20％加工度で増大する傾向を示す。

(3) 限界応力付近における割れの伝播形態は加工度の影響を大きく受け，低加工度での割れはオーステナイト，フェライト両相を伝播するが，高加工度でのそれはフェライト相あるいはオーステナイト相とフェライト相との界面を優先的に伝播する。

(4) 上記(2)で述べた約5％および20％加工度での SCC 感受性の増大は，それぞれオーステナイト相，フェライト相の割れ感受性の増大に起因するものと推論される。

第3.5節　析出硬化型ステンレス鋼の応力腐食割れ挙動

3.5.1 実験方法

供試材の析出硬化型ステンレス鋼としてSUS631鋼を用い，その成分組成および熱処理条件・機械的性質はそれぞれ表2.2.1(g)，表2.2.2（g−1）に示した通りである。SUS631鋼は，図3.5.1に示すように溶体化処理（以下，本節ではA処理と略す）状態で圧延方向に平行な縞状のδ－フェライトを含む二相組織

であり，また析出硬化処理によって強度を高めることができる（表2.2.2(g−2)）。

冷間加工および析出硬化処理にはA形状の引張試験片を用い，この引張軸が圧延方向と平行になるように上述のA処理材から成形した。これらは室温でS加工およびD加工を，一部については−78～100℃の各温度でS加工を与え，引き続き後述の析出硬化処理を施した。その後，これらの一部は機械的性質を調べるのに用い，他は機械加工によりB形状のSCC試験片を成形し，エメリー研磨，電解研磨，脱脂，被覆，混酸洗の表面処理ののちSCC試験に供した。

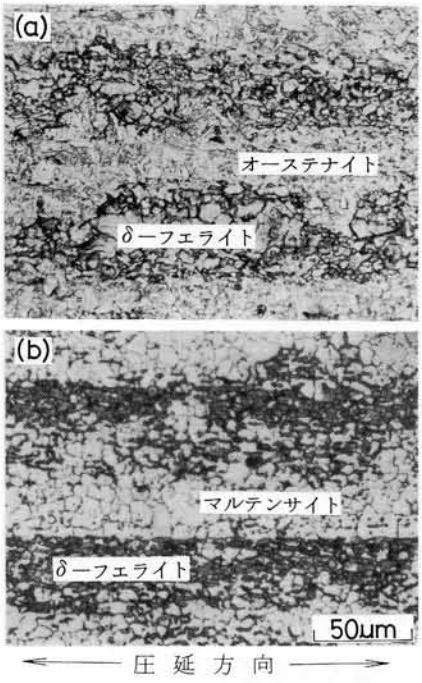


図3.5.1　析出硬化型ステンレス鋼（SUS631鋼）の組織写真．
(a)溶体化処理材，(b)析出硬化処理材．

SUS631鋼はセミオーステナイト系析出硬化型ステンレス鋼に属するので[79]，析出硬化処理として二重熱処理のTH1050処理（JIS G 4305(1972)，以下，本節ではTH処理と略す）を採用した。すなわち，冷間加工を与えたA処理材をT処理（760℃×1.5hr，氷水冷）によりオーステナイトをマルテンサイト化させ，引き続きH処理（565℃×1.5hr，空冷）により析出硬化させた。

SCC試験には沸騰35%(pH3)のほか沸騰42%$MgCl_2$溶液をも併用し，定値初応力下における破断時間を調べた。試験後，走査電子顕微鏡により腐食状況やSCC破面形態を観察した。

なお，本節における実験は処理手順にしたがってAシリーズ（A，A−W_S，A−W_D）およびTHシリーズ（A−TH，A−W_S−TH，A−W_D−TH）に大別され，ここでのW_SおよびW_DはそれぞれS加工，D加工を表わしている。

3.5.2　応力腐食割れ試験結果

前節と同様，まず各冷間加工材の機械的性質の変化に対する加工条件の影響を把握しておく必要がある。

図3.5.2はA処理材にS加工（RT）およびD加工（RT）を与えたA−W_S材，A−W_D材について，その機械的性質の変化を加工度に対して示している（Aシリーズ）。同一加工度でもA−W_S材よりA−W_D材の方が降伏強さ，引張強さおよび硬さは低い値を示し，伸びについては逆に高い値を示すことがわかる。図3.5.3は上述のA−W_S材およびA−W_D材を引き続きTH処理したA−W_S−TH材，A−W_D−TH材の機械的性質の変化を同様に示している（THシリーズ）。図3.5.2のAシリーズの場合と異なり，加工度が同一であってもA−W_S−TH材よりA−W_D−TH材の方が降伏強さ，引張強さおよび硬さは高い値を示すことがわかる。なお，伸びについてはその差はほとんど認められないようである。

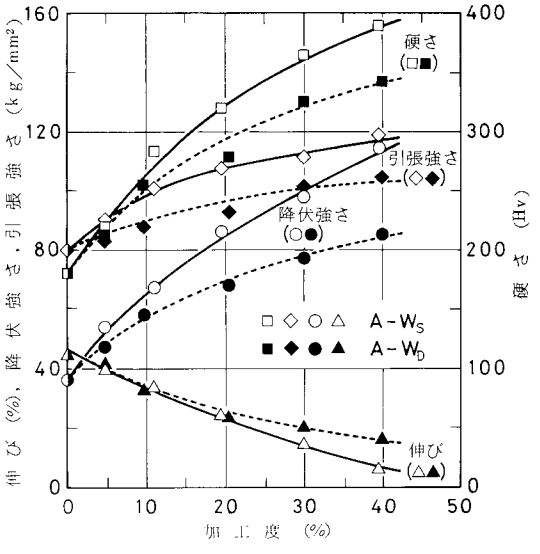


図3.5.2　A処理材に室温でSおよびD加工を与えた場合の加工度に対する機械的性質の変化（Aシリーズ）.

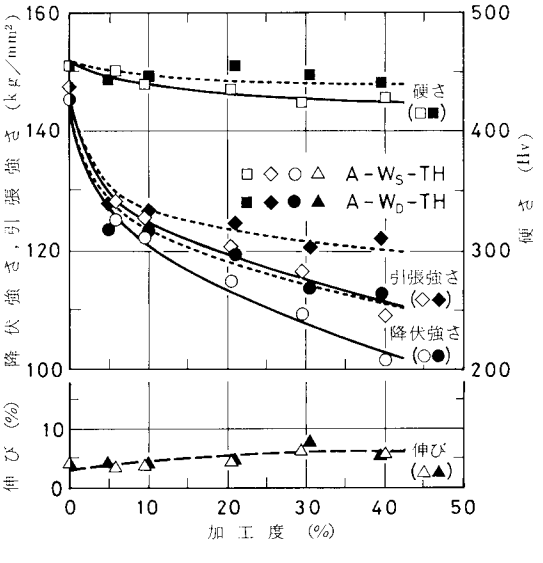


図3.5.3　A処理材を室温でSおよびD加工ののちTH処理した場合の加工度に対する機械的性質の変化（THシリーズ）.

以上のように，A処理材を冷間加工後TH処理したTH シリーズの場合には複雑な析出硬化挙動を示し，

i） A−W_S−TH材およびA−W_D−TH材のいずれも加工度の増加とともに強度が低下すること，

ii） 同一加工度ではA−W_S−TH材よりA−W_D−TH材の方が強度レベルが高いこと，

の点でAシリーズの場合と異なり逆の傾向を示している。そこでこれらの点をさらに明確にするため，A処理材を−78 ～100℃ の各温度で10％S加工ののちTH処理したA−W_S−TH材の機械的性質の変化を調べ，その結果を図 3.5.4 に加工温度に対して示す。低加工温度側ほど加工誘起マルテンサイト変態によって強度が著しく増加しているのにもかかわらず，その後のTH処理で逆に降伏強さ，引張強さおよび硬さが減少していることから，SUS 631鋼の析出硬化挙動には加工誘起マルテンサイトが大きく関与しているものと推察され，のちほど詳細に考察する。

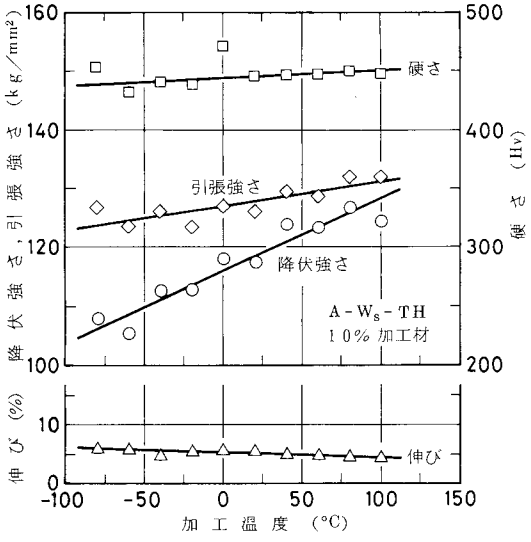


図 3.5.4 A処理材を各温度で10％S加工ののちTH処理した場合の加工温度に対する機械的性質の変化（THシリーズ）.

以上のように，SUS631鋼について各種条件で冷間加工後TH処理したTHシリーズの場合，その機械的性質の変化には加工条件の影響が顕著に認められたので，以下，SCC試験を実施した。

図 3.5.5 はA処理材およびそれを直接TH処理したものについて，沸騰35％$MgCl_2$ 溶液（pH3）中における負荷応力と破断時間との関係を示している。TH処理材はA処理材に比べ高い限界応力値を示しているが，その値以上の応

力域ではむしろA処理材よりTH処理材の方が短時間で破断する。しかし，同図中に示したように両処理材の破断時間をそれぞれの降伏強さに対する負荷応力の割合で整理すると，A処理材よりTH処理材の方が逆に強度に対して低い負荷応力レベルで破断し，しかもいずれの負荷応力レベルにおいてもA処理材よりSCC感受性が大きいことがわかる。図3.5.6はA処理材にS加工（RT）およびD加工（RT）を与えたA−W_S材，A−W_D材，引き続きTH処理したA−W_S−TH材，A−W_D−TH材のそれぞれについて，定値初応力下における破断時間と加工度との関係を示している。沸騰$MgCl_2$溶液濃度にもよるが，いずれのシリーズの場合でも全体的に加工度の増加とともに破断時間が増加し，また同一加工度ではS加工（RT）よりD加工（RT）の場合の方がSCC感受性が大きいことがわかる。なお，40%S加工（RT）を与えたA−W_S材についてはこの限りではない。特にTHシリーズの場合は，強度レベルが高い加工材ほどSCC

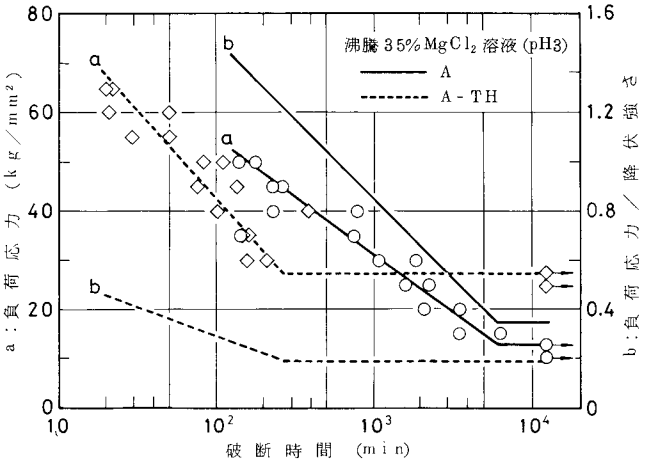


図3.5.5　A処理材およびTH処理材の負荷応力(a)，負荷応力／降伏強さ(b)と破断時間との関係.

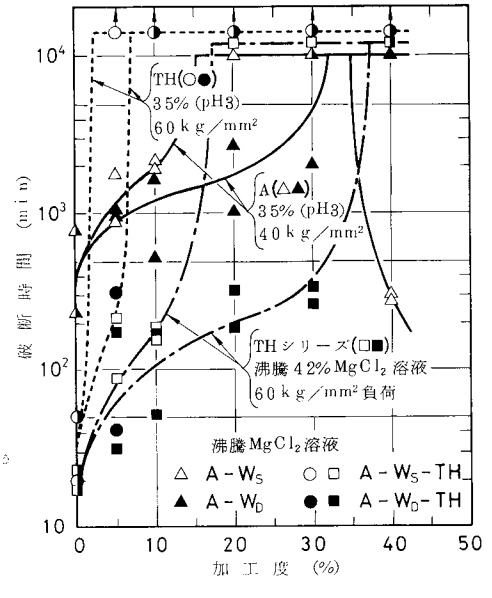


図3.5.6　室温でSおよびD加工を与えたAシリーズ，THシリーズの場合の破断時間と加工度との関係.

感受性が大きくなる傾向を示した。

この点をさらに明確にするため，A処理材を−78 ～100℃の各温度でそれぞれ5％，10％および20％ S加工ののちTH処理したA−W_S−TH材について同様にSCC試験を実施し，得られた破断時間と加工温度との関係を図3.5.7に示す。今，各加工材の破断した加工温度領域を斜線で表示すると，その領域は加工度の増加とともに高加工温度側に移行することがわかる。先に示した図3.5.4の機械的性質の変化を考慮すれば，強度レベルが高いものほどSCC感受性が大きいという傾向は同図からも説明できる。

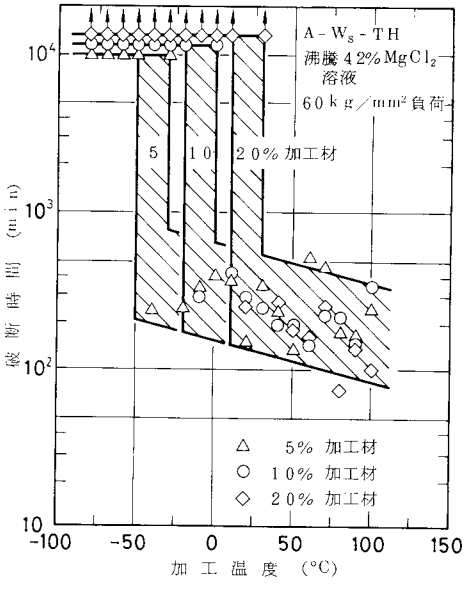


図3.5.7 各温度で5％，10％および20％S加工を与えたTHシリーズの場合の破断時間と加工温度との関係.

一方，SCC破面形態は主に熱処理条件に支配され，A処理材およびTH処理材の沸騰35％$MgCl_2$溶液（pH3)中におけるSCC破面の一例を図3.5.8に機械的破面と比較して示す。A処理材では負荷応力条件や加工条件にもよるが，同図(a)および(b)のように割れは粒内と粒界との混合割れで発生・伝播し，δ−フェライトの溶出によると思われる2次割れを伴った破面が多いようである。しかし，TH処理材では同図(d)のように割れの初期では大半が粒内割れであり，やがて同図(e)のように混合割れに移行していることがわかる。一方，機械的破面についてA処理材では，同図(c)のようにディンプルを伴った典型的な延性破面を呈しているのに対し，TH処理材では同図(f)のように擬へき開割れを伴った脆性的破面を呈していることがわかる。

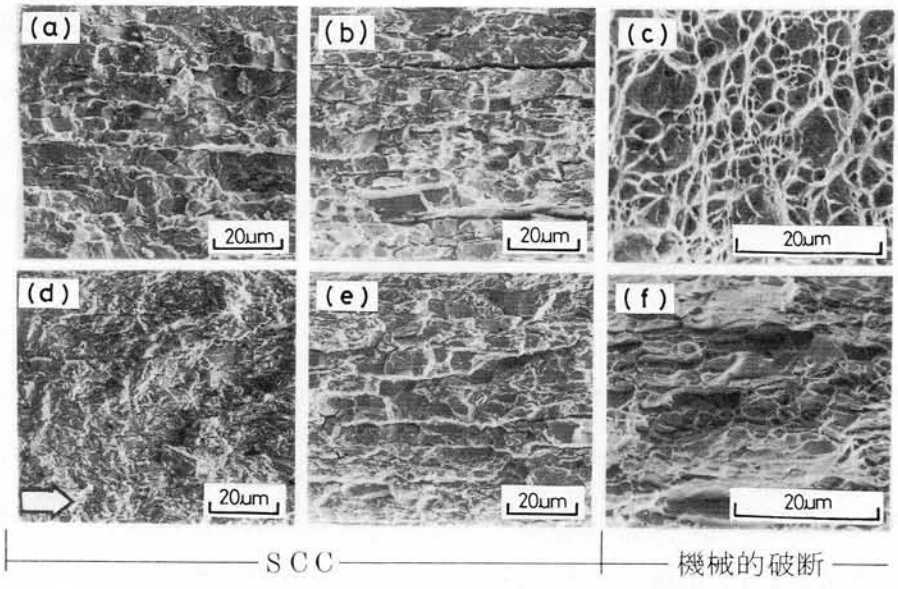


図 3.5.8　A処理材およびTH処理材の沸騰 35％ $MgCl_2$溶液（pH3）中におけるSCC破面，機械的破面の比較．矢印は割れの伝播方向を示す．
(a)(b)(c)：A，40 kg／mm²負荷．　(d)(e)(f)：A－TH，60 kg／mm²負荷．

3.5.3　析出硬化過程におけるα'－マルテンサイトの役割

SUS631鋼のAシリーズの場合において，図 3.5.2 で示した機械的性質の変化は第 3.2 節で述べたSUS301鋼(a1)のそれと類似の挙動を示すことは明らかである。特にSUS631鋼の場合，加工条件によってα'－マルテンサイト量は勿論のこと時効進行程度にも大きな差異が生じることが予想される。図 3.5.9 は室温においてA処理材を種々のひずみ速度で引張試験した場合の応力－ひずみ曲線をまとめて示している。降伏強さはひずみ速度が大き

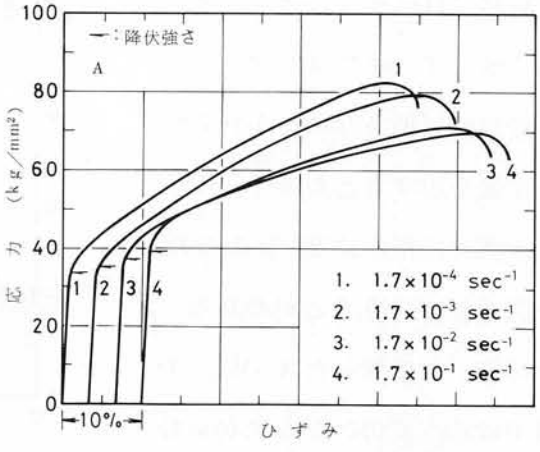


図 3.5.9　室温におけるA処理材の応力－ひずみ曲線のひずみ速度依存性．

いほど高くなり力学的要因が支配的であるのに対し，塑性域で加工硬化の割合は逆に小さくなり応力レベルが低下する。このことは，引張応力下でしかも応力の作用時間が長いほど時効が著しく促進されることに起因しており，このように加工条件に基づく時効進行程度の差異も前述の機械的性質の変化に対して大きく影響を及ぼしているものと考えられる。

一般にA処理状態ではセミオーステナイト組織であるため，T処理すると結晶粒界にCr炭化物が析出してMs点が上がり冷却の際にマルテンサイト化し，その後のH処理でNi−Al化合物が析出して顕著な硬化を示す[94]。しかし，A処理材を冷間加工後TH処理したTHシリーズの場合には複雑な硬化挙動を示し，前述のように強度の点においてAシリーズの場合と逆の傾向を示した。この原因として，二重熱処理時におけるマルテンサイトからオーステナイトへのいわゆる逆変態や結晶粒の粗大化などが考えられるが，[95)〜97)] なかでも加工時に導入されたα'−マルテンサイトの逆変態が大きく関与しているものと考えられる。

図3.5.10は加工および熱処理条件に対する各相量の変化をX線回折により調べ，その結果を示している。A処理材にS加工（100℃）を与えたA−W_S材ではα'−マルテンサイトが生成せず，またδ−フェライト量は熱処理条件にかかわらず一定値を示すことから，[95)] SUS631鋼には常に約22％のそれを含有していることがわかる。その後，T処理したA−W_S−T材では加工度のいかんにかかわらずオーステナイトが全てマルテンサイト化しており，さらに

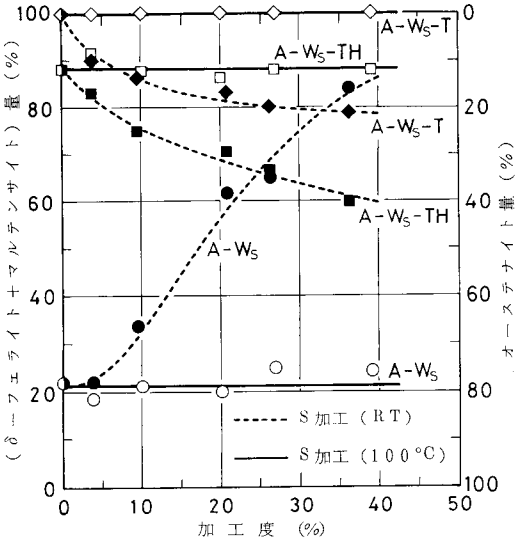


図3.5.10 加工および熱処理条件に対する各相量の変化．“マルテンサイト量”にはα'−マルテンサイトを含む．

H処理したA−W_S−TH材ではそのマルテンサイトの一部がオーステナイトへ逆変態していることがわかる。これに対して，A処理材にS加工（RT）を与えたA−W_S材では加工度の増加とともにα'−マルテンサイトが生成し，その後のT，H処理によってα'−マルテンサイトの生成量が多いほど，あるいは加工度が大きいほどオーステナイトへの逆変態が促進されることがわかる。したがって，第3.2節で述べたようにα'−マルテンサイト量は加工条件（加工度，加工温度，加工速度）に大きく依存していることから，TH処理時のその逆変態量，すなわち残留オーステナイト量の大小を考慮することによって上述の析出硬化挙動を説明することができる。

3.5.4　δ−フェライトの溶出と応力腐食割れ感受性

先に，図3.5.5における両処理材のSCC感受性をそれぞれの強度レベルで評価すると，A処理材よりTH処理材の方が大きな感受性を示すことを述べた。ところで，SUS631鋼のようにオーステナイト地に少量のδ−フェライトを含む二相組織のA処理材では，この種の相分布・形態をとっている“二相ステンレス鋼”と類似のSCC挙動を示すことが予想される。この場合，二相ステンレス鋼のSCC過程におけるフェライト相は，

i）機械的にはkeying効果によりオーステナイト相の割れの伝播を阻止し，

ii）電気化学的にはカソード防食効果によりオーステナイト相の割れを阻止する，

という働きがあると言われている。[73] SUS631鋼の場合，図3.5.11に示しているようにTH処理

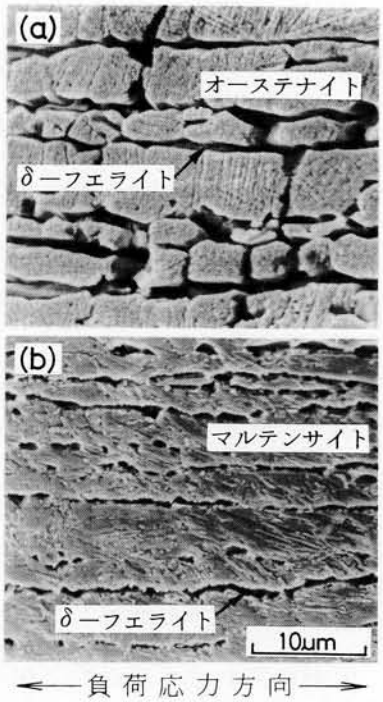


図3.5.11　A処理材およびTH処理材の沸騰35%$MgCl_2$溶液（pH3）中におけるδ−フェライトの溶出．
(a)　A，40kg/mm²負荷，
(b)　A−TH，60kg/mm²負荷．

材に比べA処理材ではSCC試験中におけるδ－フェライトの溶出が著しいことから，両者のSCC感受性の差異には熱処理に基づく組織変化は勿論のこと，上述のⅱ）の要因も大きく関与しているものと考えられる。

また先に示した図3.5.6および図3.5.7において，A処理材に冷間加工を与えた場合（Aシリーズ）は勿論のこと，引き続きTH処理した場合（THシリーズ）についても，SCC感受性に対する冷間加工条件の影響が顕著に認められた。Aシリーズの場合，S加工（RT）を与えた$A\text{-}W_S$材が40％の高加工度で短時間に破断することから，この場合のSCC挙動に対しては第3.3節で述べたSUS301鋼(a2)の場合と同じ支配因子が関与しているものと考えられる。一方THシリーズの場合，熱処理により強化されているとは言え，加工度の増加あるいは加工温度の低下とともに強度が減少し，また同一加工度ではS加工（RT）よりD加工（RT）の場合の方が強度レベルが高いのにもかかわらず，SCC感受性は逆に増大する結果を得た。このことは，A処理状態で冷間加工後TH処理したSUS631鋼のSCC感受性を，材料自体の強度レベルの高低のみで評価することが危険であることを意味している。

一般に，フェライト質およびマルテンサイト質では水素の溶解度が小さく拡散速度が大きいため水素脆性が生じ易く，引張強さならびに硬さが大きいほど割れ易いと言われている。[7] Vreeland[82]は17－4PH鋼を海水中で利用する場合のカソード防食を検討し，孔食，隙間腐食および水素脆性が生じない電位域を明らかにしている。一方，Fujii[84]は同様の鋼種についてカソード電位を増加させるとSCC感受性が高くなることを示し，SCC機構に対する水素の役割を強調している。SUS631鋼についても，熱処理によってマルテンサイト組織にした場合，その強度レベルが高くなるほどSCC感受性が大きくなることから，本鋼の割れは水素脆性と関連させて検討すべきであると考えられる。

3.5.5 小　　括

各種条件で冷間加工後TH1050処理した析出硬化型ステンレス鋼(SUS631鋼)について、その冷間加工条件とSCC感受性との関係を沸騰35％(pH3)および42％$MgCl_2$溶液中で検討した結果，以下の事柄が明らかになった。

(1) TH1050処理材の機械的性質は勿論のこと，SCC感受性に対しても冷間加工条件の影響を無視することができない。

(2) TH1050処理材の機械的性質は加工条件に基づくα'－マルテンサイト量に大きく依存し，その生成量が少ないほどその後のTH処理時におけるオーステナイトへの逆変態が抑制され，強度が上昇する。

(3) TH1050処理材のSCC感受性は上記(2)で述べた加工条件に基づくα'－マルテンサイト量と同様に依存し，TH1050処理後の強度レベルが高いものほどその感受性が増大する。

(4) TH1050処理材のSCC感受性は材料自体の強度レベルの高低のみから評価することは危険であり，水素脆性と関連させて検討すべきである。

第3.6節 結　論

本章では，$MgCl_2$溶液中でSCCが生じる代表的鋼種としてオーステナイト系，二相および析出硬化型ステンレス鋼に注目し，各冷間加工材のSCC感受性を支配する要因を明らかにするため，その冷間加工条件とSCC感受性との関係について検討した結果，以下のような結論が得られた。

(1) 各種条件で冷間加工を与えたオーステナイト系ステンレス鋼(SUS301鋼，SUS304鋼，SUS310S鋼)のSCC感受性は，オーステナイトの安定度(Ni当量)に大きく依存する。すなわち，オーステナイトの安定なSUS310S鋼の場合にはSCC感受性に対する加工条件の影響が比較的少ないのに対し，不安定なSUS301鋼およびSUS304鋼の場合にはその影響が著しい。特に後者の場合，α'－マルテンサイトが多量に生成する加工条件で加工を与えると約20％加工度で

最大のSCC抵抗を示し，それ以上の高加工度では逆に SCC 感受性が増大する。

(2) 各温度で同一加工度を与えたSUS301鋼について，その SCC 感受性とα'－マルテンサイト量との相関を調べると，SCC 感受性が極端に低下するα'－マルテンサイト量の領域が存在し，この領域はα'－マルテンサイト量が急変する加工温度領域に対応する。したがって，上述の SCC 感受性が極端に低下するα'－マルテンサイト量の領域を境にして SCC 感受性に対するα'－マルテンサイトの役割が異なり，低α'－マルテンサイト量側でのその増加は感受性を低下させ，一方高α'－マルテンサイト量側でのそれは逆に感受性を増大させる役割を有する。以上のことより，上記(1)で述べた高加工度でSCC感受性が増大する現象は多量に生成したα'－マルテンサイトに起因すると言える。

(3) 各種条件で冷間加工を与えた二相ステンレス鋼（SUS329J_1鋼）のSCC感受性をそれぞれの強度レベルで評価すると，その感受性は加工条件にかかわらず約5％および20％加工度で増大する傾向を示す。一方，限界応力付近における割れの伝播形態は加工度の影響を大きく受け，低加工度での割れはオーステナイト，フェライト両相を伝播するが，高加工度でのそれはフェライト相あるいはオーステナイト相とフェライト相との界面を優先的に伝播する。したがって，上述の約5％および20％ 加工度での SCC 感受性の増大は，それぞれオーステナイト相，フェライト相の割れ感受性の増大に起因するものと推論される。

(4) 各種条件で冷間加工後TH1050処理した析出硬化型ステンレス鋼（SUS631鋼）の SCC 感受性に対して，加工条件の影響を無視することができない。すなわち，上述のTH1050処理材は加工条件に基づくα'－マルテンサイトの生成量が少ないほど，その後のTH1050処理時におけるオーステナイトへの逆変態が抑制されるため強度が上昇し，それに対応して SCC 感受性が増大する。したがって，TH1050処理材の SCC 感受性は材料自体の強度レベルの高低のみから評価することは危険であり，水素脆性と関連させて検討すべきである。

第4章　加工誘起マルテンサイトと応力腐食割れ

第4.1節　緒　　言

前章では，各種ステンレス鋼の冷間加工条件とSCC感受性との関係について検討し，SCC感受性を支配する要因を明らかにした。なかでもオーステナイト系ステンレス鋼の場合，多量の加工誘起マルテンサイトが生成するような冷間加工条件で加工を与えるとSCC感受性が著しく増大する現象が現われ，加工誘起マルテンサイトの役割について従来の考えをさらに発展させた。

さて，上述の現象が冷間加工後各種処理を施しても認められるか否かということは，SCCの割れ経路に対する加工誘起マルテンサイトの役割を考察する上でも非常に関心がある。例えば，加熱処理材のSCC挙動は鋭敏化挙動と関連させて論じられることが多い。[71) 98)～101)] しかし，この鋭敏化挙動は加熱処理条件は勿論のこと冷間加工条件によっても大きく異なることから，[102)～104)] 両者の関連には加工誘起マルテンサイトが重要な役割を果たすことが予想される。一方，M_S点以下の温度で深冷処理するとマルテンサイト変態が起こり，[90)] これには冷間加工条件が大きく関与していることが知られている。[105)] しかし，深冷処理材のSCC挙動に至ってはほとんど検討されておらず，わずかに上出ら[69)] による H_2SO_4－NaCl 溶液中での検討のみである。また，水素添加処理すると水素誘起マルテンサイトや水素化物が生成して脆化し，[106)～108)] 強度や延性が低下することが知られている。[109)～112)] 一方，SCCの割れ部から発生した水素[113)] が割れ経路を決定するのに重要な役割を果たし，[114) 115)] この場合の水素の役割を水素脆化[116)～118)] あるいは水素誘起マルテンサイト[70)] に関連づけて説明されることが多い。しかし，冷間加工材についてのこの種の検討は少なく，[119)] SCC過程における加工誘起マルテンサイトと水素との関係についてはまだ不明な点が多い。

本章においては，前章で得られたオーステナイト系ステンレス鋼のSCC感受性を支配する要因としての加工誘起マルテンサイトに注目し，加熱処理，深

冷処理および水素添加処理を施した各種冷間加工材のSCC感受性を検討し，割れ経路に対する加工誘起マルテンサイトの役割を明らかにしようとするものである。

第4.2節　加熱処理材の応力腐食割れ挙動

4.2.1　実験方法

供試材にはSUS 304鋼を用い，その成分組成および熱処理条件・機械的性質はそれぞれ表2.2.1（b2），表2.2.2（b2−2）に示した通りである。

冷間加工および加熱処理には溶体化処理したA形状の引張試験片を用い，はじめに−78℃および100℃でそれぞれ所定の単軸引張加工（引張速度5 mm/min）を与え，引き続き200〜1000℃の各温度で主に2hr加熱後空冷した。これらの一部は機械的性質，α'−マルテンサイト量，内部組織や粒界腐食性を調べるのに用い，他は機械加工によりB形状のSCC試験片を成形し，エメリー研磨，電解研磨，脱脂，被覆，混酸洗の表面処理ののちSCC試験に供した。

SCC試験には沸騰35%$MgCl_2$溶液（pH3）を用い，30 kg/mm^{2}の定値初応力下における破断時間を調べた。試験後，走査電子顕微鏡によりSCC破面形態を観察した。

内部組織観察には，透過電子顕微鏡（日本電子，JEM−200B，加速電圧200 kV）を用い，次のような手順で観察用薄膜試料を作製した。まず，1容$HClO_4$と4容C_2H_5OHとの混合溶液を用いてジェット研磨法により，引張試験片平行部を約0.2 mmの厚さまで両面から凹型形状に研磨する。その後，この凹部を放電加工機（エコミックス，DEL100−3CF）により無ひずみ的に直径3 mmの試料に一部を残して切り抜き，再び同溶液を用いて窓枠法により上述の試料の凹部に微小穴が貫通するまで仕上げ研磨を行ない，観察用薄膜試料を作製した。

一方，粒界腐食試験（ストラウス試験）はJIS G 0575（1970）に準じて行ない，溶液1000 ml当り100 ml H_2SO_4，100 g $CuSO_4$および銅片含有の

沸騰溶液中に 16 hr 浸漬後の腐食状況を光学顕微鏡により観察した。

4.2.2　応力腐食割れ試験結果

図 4.2.1 は −78 ℃および 100 ℃で加工を与えた場合（以下，本節ではそれぞれ低温加工材，高温加工材と称す）の破断時間，α'−マルテンサイト量と加工度との関係を示している。高温加工材の場合にはα'−マルテンサイトが生成せず，約 5 %加工度で最小の破断時間を示したのち加工度の増加とともに破断時間が長くなる。一方，低温加工材の場合には加工度の増加とともにα'−マルテンサイトが生成して破断しなくなり，SCC 感受性が極端に低下する加工度が存在する。しかし 20 %以上の加工度になると，多量のα'−マルテンサイトの生成によってかなり高い強度が得られるのにもかかわらず再び破断しはじめ，高温加工材の場合より逆に SCC 感受性が大きくなることがわかる。

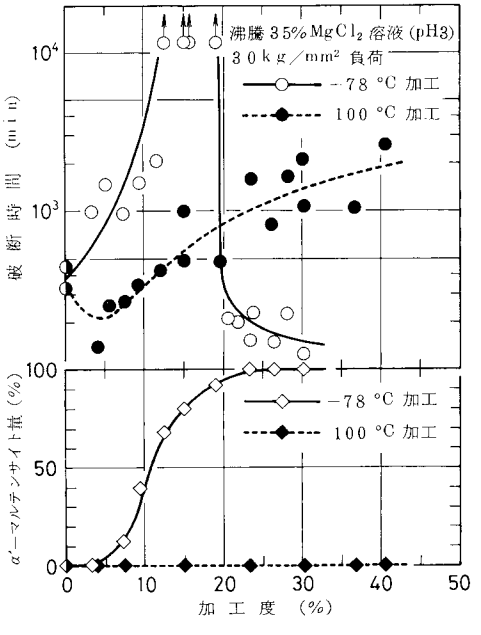


図 4.2.1　−78 ℃および 100 ℃で加工を与えた場合の破断時間，α'−マルテンサイト量と加工度との関係（SUS 304 鋼）.

以上のように，SUS 304 鋼の SCC 感受性は加工条件によって大きく変化するが，これには加工に伴って生成するα'−マルテンサイト量が密接に関係していることは明らかであり，また SCC 破面形態にも加工条件の影響が認められた。図 4.2.2

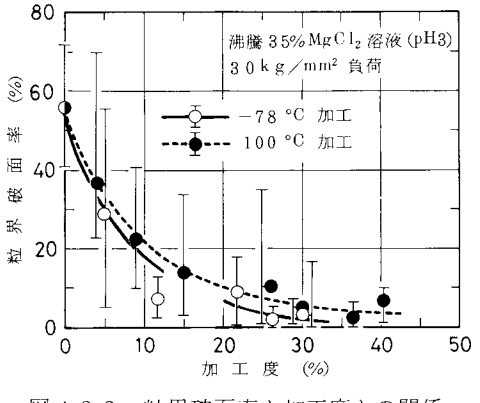


図 4.2.2　粒界破面率と加工度との関係.

は上述の低温および高温加工材の粒界破面率と加工度との関係を示している。ここでの粒界破面率は，第2.3節の場合と同様，割れ起点近傍の走査電顕写真（× 250）を基にSCC破面に対する粒界破面の面積比により定量したものである。両加工材はともに加工度の増加に伴い粒界破面率が減少し，粒内割れ感受性が増大していることがわかる。しかし，この粒内破面の様相は一例として示す図4.2.3のように，両加工材でかなり相違する。すなわち，高温加工材では加工度に

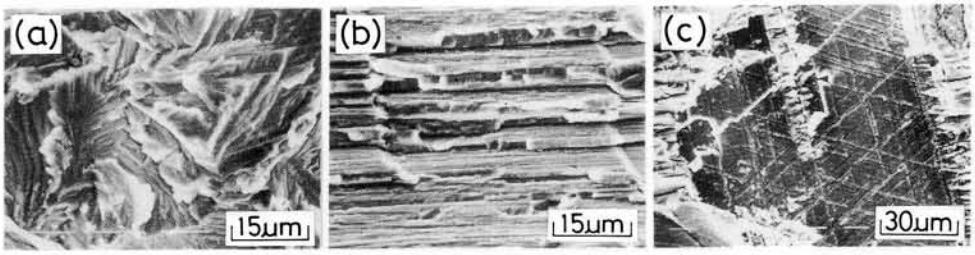


図4.2.3　－78℃および100℃で加工を与えた30％加工材のSCC破面形態．
(a)扇状模様（100℃加工），(b)階段状模様（－78℃加工），(c)板状模様（－78℃加工）．

かかわらず同図(a)のように典型的な扇状模様（fan-shaped pattern）[120]であるのに対し，低温加工材では多量のα′－マルテンサイトが生成すると，それぞれ同図(b)および(c)のように溶解の著しい階段状模様と，これに部分的に散在する平坦な板状模様とを呈した粒内破面が観察される。

図4.2.4はSCC感受性が大きく異なる15％低温および高温加工材を300～1000℃の各温度で2hr加熱処理した場合の破断時間，残留α′－マルテンサイト量と加熱温度との関

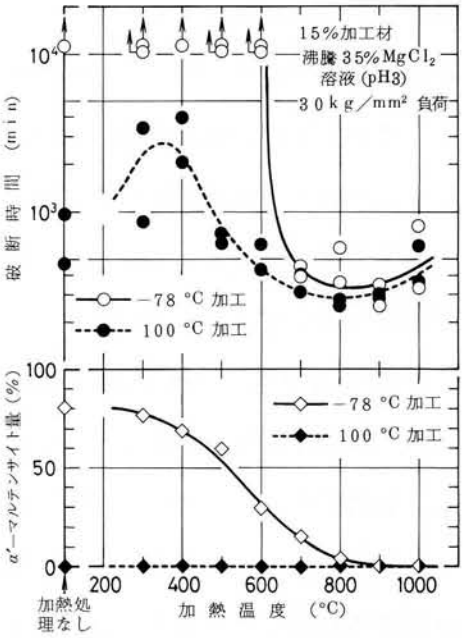


図4.2.4　－78℃および100℃で加工ののち各温度で2hr加熱処理した場合の破断時間，残留α′－マルテンサイト量と加熱温度との関係．

係を示している。加熱温度が低い場合には，両加工材ともSCC感受性は極小となるが，破断時間および残留α′ーマルテンサイト量には大きな差異が認められる。一方，加熱温度が高くなると低温加工材の残留α′ーマルテンサイト量が漸次減少・消失するに伴い破断時間も減少し，高温加工材と同様にSCC感受性が増大することがわかる。そこで15％低温加工材について，300℃，600℃および900℃で2～64hr加熱処理した場合の破断時間，残留α′ーマルテンサイト量と加熱時間との関係を図4.2.5に示す。加工時に生成したα′ーマルテンサイト量は，加熱温度が高いと短時間の加熱処理で著しく減少し，これにほぼ対応してSCC感受性が増大することがわかる。さらに，加熱処理後のSCC感受性と残留α′ーマルテンサイト量との相関を各低温加工材についても検討した。図4.2.6は300℃，600℃および900℃で2hr加熱処理した場合の破断時間，残留α′ーマルテンサイト量と加工度との関係を示している。加工度は勿論のこと，加熱温度に対する残留α′ーマルテンサイト量の変化に対応し

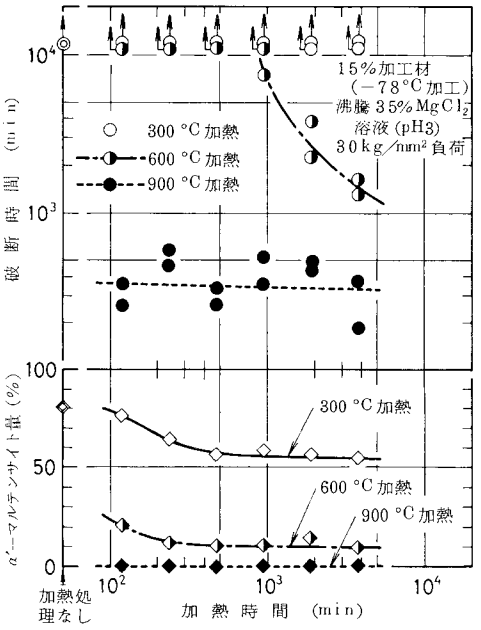


図4.2.5　−78℃で15％加工ののち加熱処理した場合の破断時間，残留α′ーマルテンサイト量と加熱時間との関係．

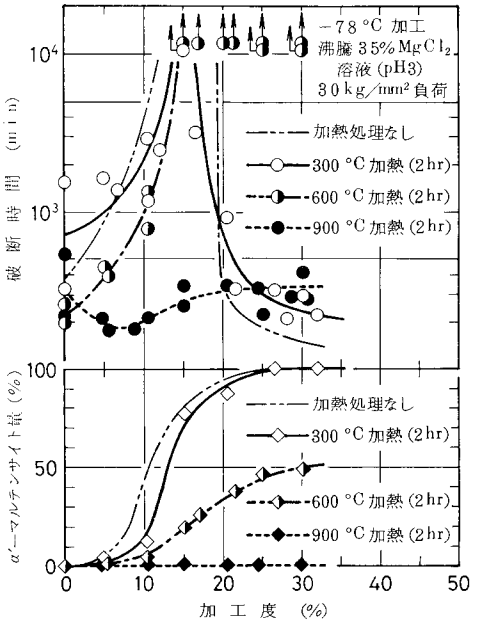


図4.2.6　−78℃で加工ののち2hr加熱処理した場合の破断時間，残留α′ーマルテンサイト量と加工度との関係．

てSCC感受性が大きく変化する。例えば，多量のα′ーマルテンサイトが生成している30％加工材は加熱処理前では勿論のこと（図4.2.1），300℃加熱でも短時間で破断するのに対し，600℃加熱で残留α′ーマルテンサイト量が約50％になると逆に破断しなくなる。しかし，900℃加熱でα′ーマルテンサイトが消失すると再び破断するようになり，SCC破面形態も図4.2.7に示すように高温の900℃加熱では加工度にかかわらず扇状模様を呈した粒内破面に変化することがわかる。

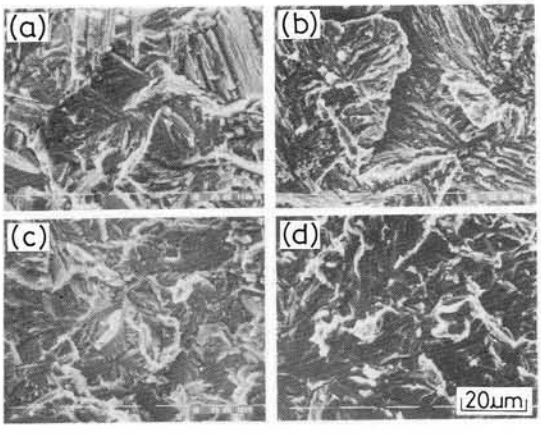


図4.2.7　−78℃で5％および30％加工ののち2hr加熱処理した場合のSCC破面形態の変化.
300℃加熱：(a) 5％，(b) 30％加工材.
900℃加熱：(a) 5％，(b) 30％加工材.

このようなSCC挙動は，適当量の残留α′ーマルテンサイト量の領域では破断せず，その領域以外では逆に短時間で破断することを示している。

4.2.3　内部組織の透過電子顕微鏡観察

図4.2.8は−78℃で加工を与えた場合の内部組織変化について，その透過電顕観察結果を示している。同図(a)の溶体化処理材では結晶粒界に集積転位や積

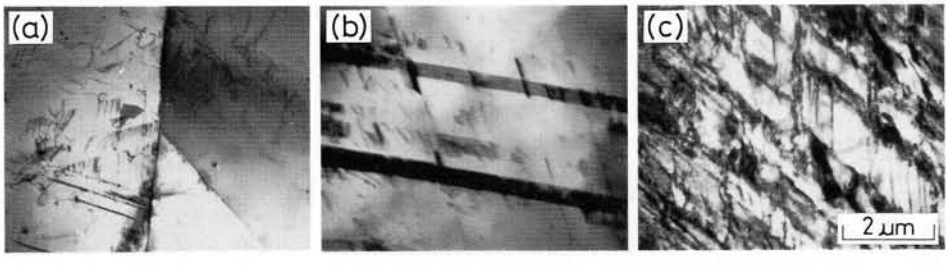


図4.2.8　−78℃で加工を与えた場合の内部組織変化.
(a)溶体化処理材，(b) 5％加工材（εーマルテンサイト），(c) 30％加工材（α′ーマルテンサイト）.

層欠陥がわずかに認められるが，受取材よりもかなり転位密度が低く，本実験における溶体化処理はほぼ目的を達していることがわかる。次に示す制限視野電子線回折結果から，同図(b)の５％加工材では板状組織のε－マルテンサイトが，同図(c)の３０％加工材ではラス状組織のα′－マルテンサイトが支配的であり，加工度の増加とともにγ→ε→α′の順に変態していることがわかる。図4.2.9は透過電顕像ならびに制限視野電子線回折で同定した加工誘起ε－およびα′－マルテンサイトの形態を示している。この結果，hcp 構造のε－マルテンサイトは{111}γ面に平行に板状組織として形成され，γ結晶内を貫通し易い性質があるのに対し，bcc 構造のα′－マルテンサイトはε板の間隙をラス状に埋める

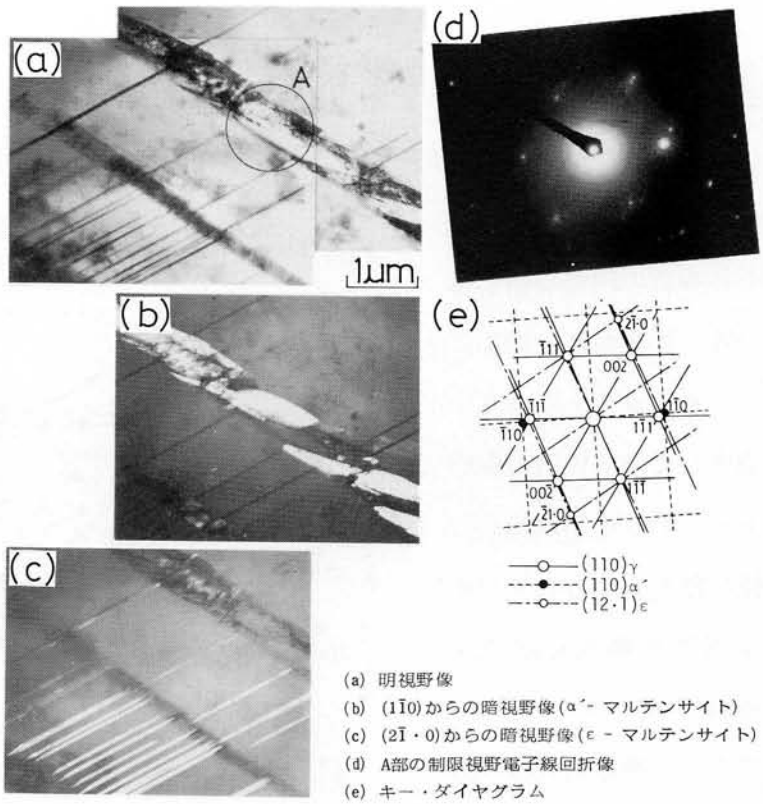


図 4.2.9　透過電顕像ならびに制限視野電子線回折で同定した加工誘起ε－およびα′－マルテンサイトの形態.

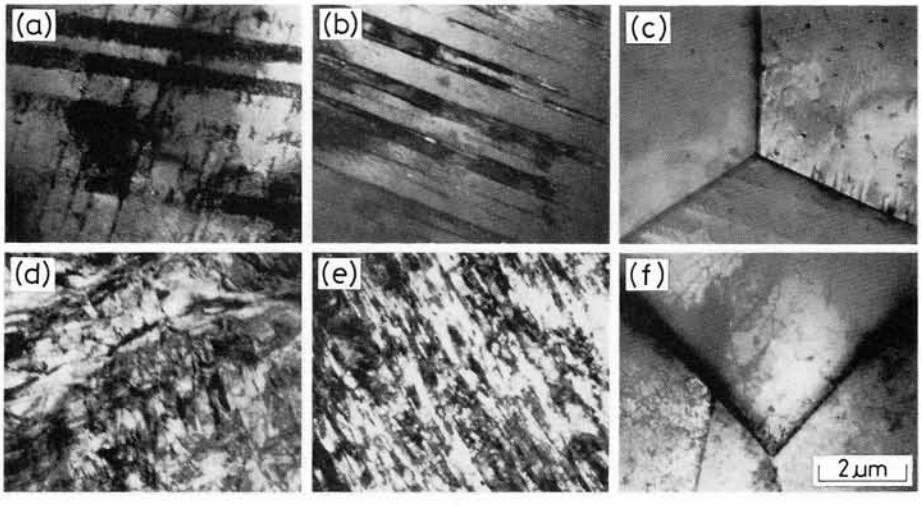


図 4.2.10　−78℃で5％および30％加工ののち2hr加熱処理した場合の内部組織変化．
5％加工材：(a) 300℃，(b) 600℃，(c) 900℃加熱．
30％加工材：(d) 300℃，(e) 600℃，(f) 900℃加熱．

ように生成することが確認された。一方，図4.2.10は上述のようにε−およびα′−マルテンサイトがそれぞれ支配的な5％，30％低温加工材について，300℃，600℃，900℃で2hr加熱処理した場合の内部組織変化を示している。加熱温度の増加とともにε−，α′−マルテンサイトが減少・消失して結晶粒内の転位密度が低下し，900℃加熱になると大半が再結晶粒で占められている。このような内部組織変化は先に示した残留α′−マルテンサイト量は勿論のこと，機械的性質に対しても著しく影響を及ぼす。図4.2.11は15％低温および高温

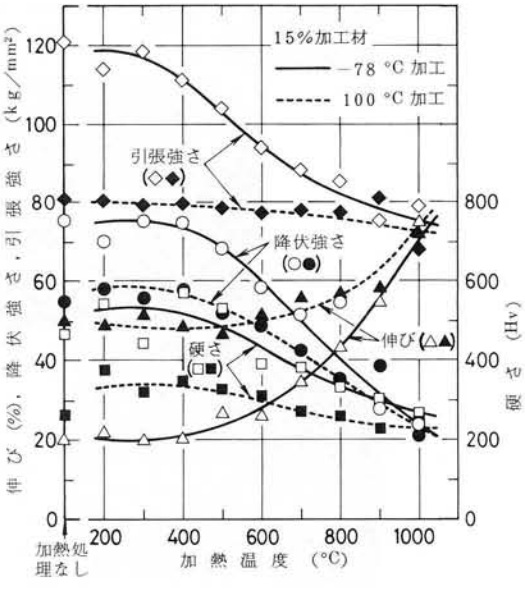


図 4.2.11　−78℃および100℃で15％加工ののち各温度で2hr加熱処理した場合の加熱温度に対する機械的性質の変化．

加工材について，200～1000℃の各温度で2hr加熱処理した場合の加熱温度に対する機械的性質の変化を示している。加熱温度の増加とともに両加工材の降伏強さ，引張強さおよび硬さは減少し，伸びについては逆に増加するが，特に低温加工材においてはこの種の傾向が顕著であることがわかる。

4.2.4　鋭敏化と粒界割れ感受性との関係

一般に，オーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化挙動は加熱処理条件によって大きく異なり，[100)～102)] 加熱処理材の粒界割れ感受性についてはこの鋭敏化挙動と関連させて多く論じられている。[71) 98)～101)] 一方，冷間加工材についてもこの種の関連を検討した報告はいくつかあるが，[71) 99) 101)] これらは環境条件によってかなり異なり，加工誘起マルテンサイトの役割についても十分検討されているとは言い難い。

図4.2.12はストラウス試験後の腐食状況および鋭敏化温度領域の一例を溶体化処理材，15％低温および高温加工材について示している。ここでの鋭敏化温度領域は，結晶粒界あるいはすべり線部に腐食が認められる温度範囲であり，同図中に斜線で表示している。両加工材の鋭敏化温度領域は溶体化処理材に比べ低温側に移行しており，なかでも多量のα'－マルテンサイトが生成している15％低温加工材では結晶粒の脱落は認められず，粒界腐食感受性が著しく軽減

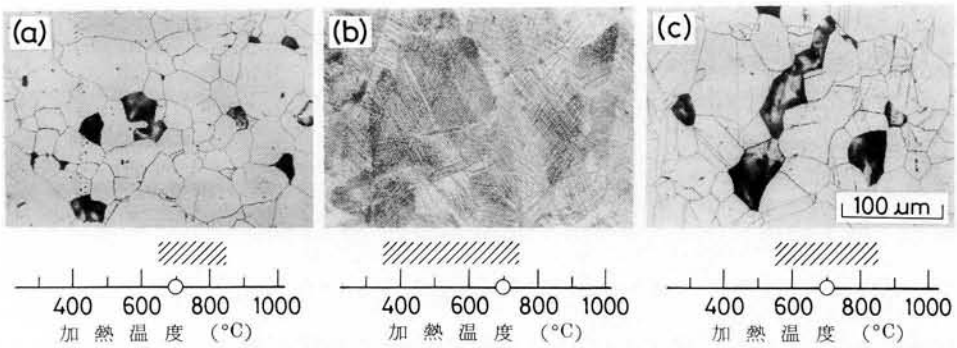


図4.2.12　ストラウス試験後の腐食状況および鋭敏化温度領域（700℃，2hr加熱処理）．
(a)溶体化処理材，(b) 15％加工材（−78℃加工），(c) 15％加工材（100℃加工）．

されることがわかる。なお，この種の傾向は室温で40％のような高加工度を与えた場合でも確認された。[121]先に，300 ～ 1000℃ の各温度で2 hr 加熱処理した15％低温および高温加工材について SCC 試験を実施したが，この場合の粒界破面率と加熱温度との関係を図4.2.13に示す。両加工材はともに図4.2.12 に示した鋭敏化温度領域で粒界破面率が減少し，それ以外の温度領域で逆に増加していることがわかる。このように，SCC 試験溶液中における粒界割れ感受性とストラウス試験溶液中における粒界腐食感受性とは必ずしも対応せず，鋭敏化処理材の中性 NaCl 溶液中[98]や定電位，低濃度 $MgCl_2$ 溶液中[100]などの粒界割れとの関係に対する検討が重要であろう。

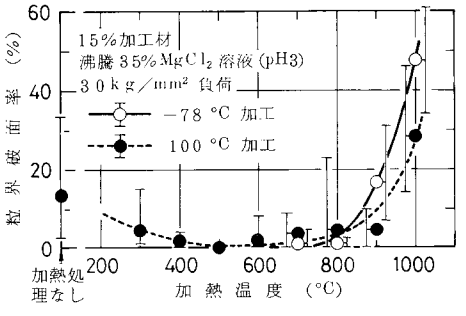


図 4.2.13　粒界破面率と加熱温度との関係．

4.2.5　加工誘起マルテンサイトと割れ経路との関係

上述の実験結果において，冷間加工によって生成した α'ーマルテンサイト量のみならず，引き続き加熱処理によって内部組織や鋭敏化挙動がかなり変化するのにもかかわらず，SUS 304 鋼の SCC 感受性や破面形態が加熱処理後の残留 α'ーマルテンサイト量に大きく依存することを示した。特に多量の α'ーマルテンサイトが生成（残留）している材料において，その SCC 感受性が著しく増大する現象は単に材料強度的な観点からでは説明できず，以下，この点について考察する。

一般に，加工誘起マルテンサイトの形成機構について種々の説が提案されているが，現在のところ $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ の順に変態するという考えが支配的である。[90]この場合，εーマルテンサイトは $\{111\}\gamma$ 面に平行に板状組織として形成され，γ 結晶内を貫通し易い性質があるのに対し，α'ーマルテンサイトは ε 板の間隙

をラス状に埋めるように生成し，このことは本実験の透過電顕観察によって確められた。一方，多量のα'－マルテンサイトが生成（残留）している材料ではSCC感受性が著しく増大し，特徴的な粒内破面の様相を呈した。すなわち，この粒内破面は先に示した図4.2.3のように扇状模様とは全く様相が異なり，階段状模様とこれに部分的に散在する板状模様とが観察された。この場合，階段状模様を呈した破面には著しい溶解の痕跡が認められることから，ラス状組織のα'－マルテンサイトが優先溶解してこの種の破面が形成されたものと考えられる。一方，板状模様を呈した破面には3つのすべり線の溶解跡が互いに約60°で交差していることが認められ，この割れ面が{111}面であることから，この種の破面には板状組織のε－マルテンサイトが関与しているものと考えられる。いずれにせよ，多量のα'－マルテンサイトが生成（残留）している材料においてSCC感受性が著しく増大する場合，その割れ経路には上述の加工誘起マルテンサイトが本質的な役割を果たしており，さらに詳細な検討が必要であろう。

4.2.6　小　　括

沸騰35%$MgCl_2$溶液（pH3）中において，冷間加工後加熱処理を施したSUS 304鋼のSCC感受性を調べ，加工誘起マルテンサイトと割れ経路との関係について考察した結果，以下の事柄が明らかになった。

(1)　冷間加工材を直接SCC試験した場合，そのSCC感受性はα'－マルテンサイト量に大きく依存し，低温での加工により多量のα'－マルテンサイトを生成させると感受性が著しく増大し，粒内割れが支配的になる。

(2)　上記(1)の粒内割れは特徴的な階段状模様および板状模様の破面を呈し，両者の割れ経路にはそれぞれα'－マルテンサイト，ε－マルテンサイトが関与している。

(3)　冷間加工材を引き続き各種条件で加熱処理して同様に試験した場合，加熱温度が高いほどα'－マルテンサイトからオーステナイトへの逆変態が短時間

に促進されるため，この加熱処理材の SCC 感受性も上記(1)の α'－マルテンサイト量と同様，残留 α'－マルテンサイト量に大きく依存する。

(4) 鋭敏化挙動は冷間加工および熱処理条件によって大きく異なり，特に多量の α'－マルテンサイトが生成した加工材では鋭敏化温度領域で粒界腐食感受性が低下し，粒界割れ感受性とは必ずしも対応しない。

第 4.3 節　深冷処理材の応力腐食割れ挙動

4.3.1　実験方法

供試材には SUS 301鋼を用い，その成分組成および熱処理条件・機械的性質はそれぞれ表 2.2.1（a3），表 2.2.2（a3）に示した通りである。

実験にはC形状の引張試験片を用い，エメリー研磨，電解研磨の表面処理ののち以下の手順で冷間加工および深冷処理を施した。はじめに，引張試験片を－78℃，100℃および －78 ～ 140 ℃の各温度で所定の単軸引張加工（引張速度 5 mm／min ）を与える。次に，この試験片を－196℃の液体窒素中，主に 8 hr 浸漬の深冷処理を行ない，マルテンサイト変態を起こさせた。これらの一部は機械的性質，α'－マルテンサイト量や内部組織を調べるのに用い，他は脱脂，被覆，混酸洗の表面処理ののち SCC 試験に供した。

SCC 試験には沸騰 35％$MgCl_2$ 溶液（pH 3 ）を用い，20 kg／mm^2 の定値初応力下における破断時間を調べた。試験後，走査電子顕微鏡により腐食状況や SCC 破面形態を観察した。一方，内部組織は透過電子顕微鏡により観察し，その観察用薄膜試料の作製手順は第 4.2 節の場合と全く同じである。

4.3.2　応力腐食割れ試験結果

図 4.3.1 は溶体化処理材を－ 196 ℃で深冷処理した場合の機械的性質の変化を深冷時間に対して示している。深冷時間の増加とともに降伏強さ，引張強さおよび硬さは増加し，伸びについては逆に減少する傾向を示す。Eichelman らの

式[122]によるとSUS 301鋼の成分組成上のM_S点は－123℃であるため，－196℃の深冷処理によって容易にマルテンサイト変態が起こり，それに対応して上述のように強度が上昇することがわかる。

図4.3.2は－196℃で深冷処理した溶体化処理材についてSCC試験を実施し，この場合の破断時間，α′－マルテンサイト量と深冷時間との関係を示している。短時間の深冷処理でα′－マルテンサイトが生成しはじめ，深冷時間の増加とともにその生成量はわずかではあるが増加の傾向を示す。また，破断時間もα′－マルテンサイト量に対応して増加しており，両者に良い相関が認められることから以後の深冷時間を8 hrとし，－196℃で深冷処理した各冷間加工材についてSCCを実施した。図4.3.3は－78℃で加工ののち深冷処理した場合の破断時間，α′－マルテンサイト量と加工度との関係を示している。深冷処理前の場合，数%以下の加工度では破断時間が増加するが，10%を超えると多量のα′－マルテンサ

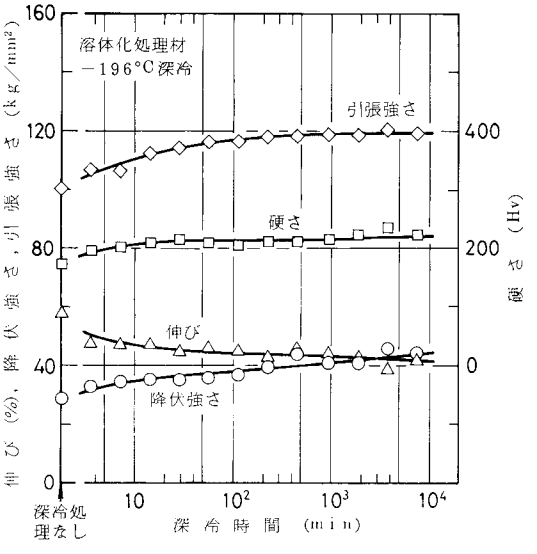


図4.3.1　溶体化処理材を－196℃で深冷処理した場合の深冷時間に対する機械的性質の変化（SUS 301鋼）.

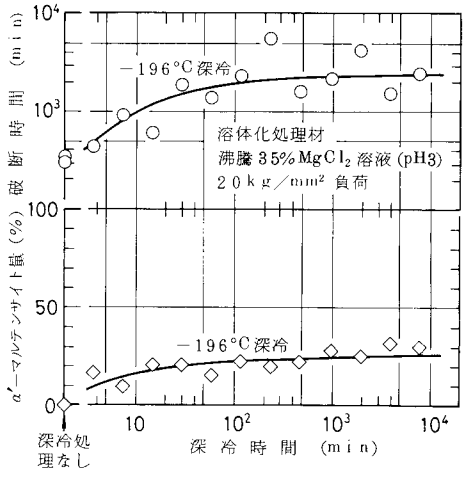


図4.3.2　溶体化処理材を－196℃で深冷処理した場合の破断時間，α′－マルテンサイト量と深冷時間との関係.

イトが生成して逆に短時間で破断し，SCC 感受性が増大する。一方深冷処理後の場合，低加工度側でのみ深冷処理の影響が認められるが，その程度は比較的小さいことがわかる。次に，加工誘起マルテンサイトがほとんど生成しない

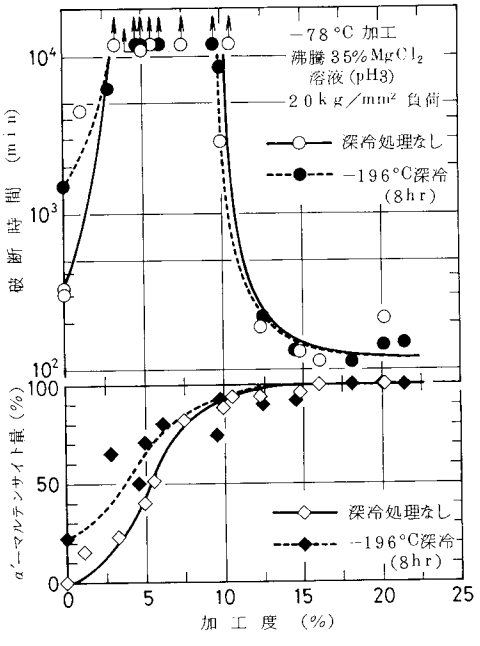


図 4.3.3　−78℃で加工ののち−196℃，8 hr 深冷処理した場合の破断時間，α′−マルテンサイト量と加工度との関係.

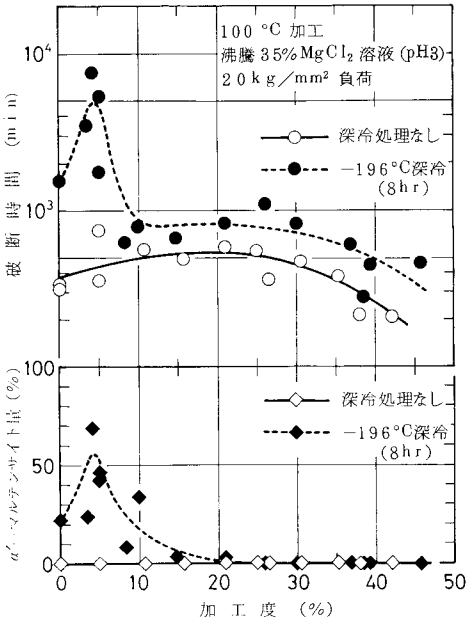


図 4.3.4　100℃で加工ののち−196℃，8 hr 深冷処理した場合の破断時間，α′−マルテンサイト量と加工度との関係.

100℃で加工ののち，深冷処理した場合の同様な関係を図 4.3.4 に示す。深冷処理で生成したα′−マルテンサイト量は約 5 %加工度で極大を示し，それに対応して破断時間も極大を示す。しかしそれ以上の加工度では，α′−マルテンサイトが逆に漸次減少し，残留オーステナイトの加工安定化現象が生じていることがわかる。このように，深冷処理で生成するα′−マルテンサイト量は加工条件に大きく依存し，なかでも高い温度で 5 %加工度を与えると，その後の深冷処理によるα′−マルテンサイトの生成が著しい。そこでこの点をさらに明確にするため，−78 ～ 140 ℃の各温度で 5 %加工ののち深冷処理した場合の破断時間，α′−マルテンサイト量と加工温度との関係を調べ，その結果を図 4.3.5 に

示す。深冷処理前の場合と比較すれば明らかなように，α'－マルテンサイトが生成しない加工温度以上では深冷処理によるその生成量が増加し，それに対応して破断時間も長くなることがわかる。

以上のように，深冷処理した各冷間加工材のＳＣＣ感受性はα'－マルテンサイト量に大きく依存し，この場合，深冷処理で生成するα'－マルテンサイト量は加工条件に大きく依存することがわかる。

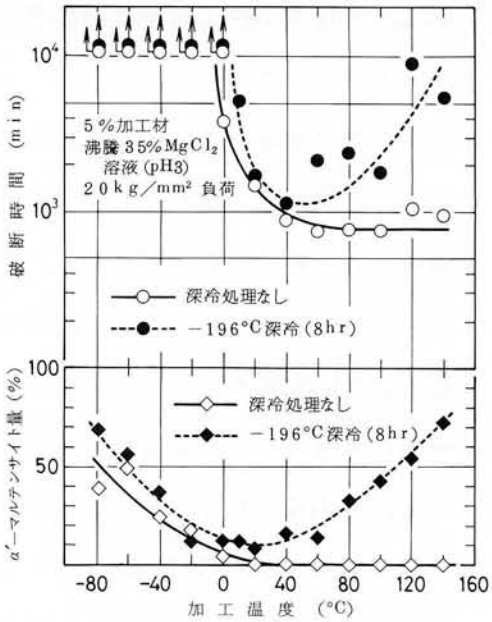


図 4.3.5　各温度で5％加工ののち－196℃，8 hr 深冷処理した場合の破断時間，α'－マルテンサイト量と加工温度との関係．

4.3.3　内部組織の透過電子顕微鏡観察

図 4.3.6 は深冷処理した溶体化処理材の電顕観察による表面起伏および内部組織を示している。用いたＣ形状の引張試験片は表面の均一化を図っているため，同図(a)のようにα'－マルテンサイトの生成による表面起伏が明瞭に観察される。一方，同図(b)は結晶粒界を隔てて生成したラス状組織のα'－マルテンサイトであり，この写真ではε－マルテンサイトが認められないが，薄膜試料全域にわたって両マルテンサイトが形成しているのが観察された。

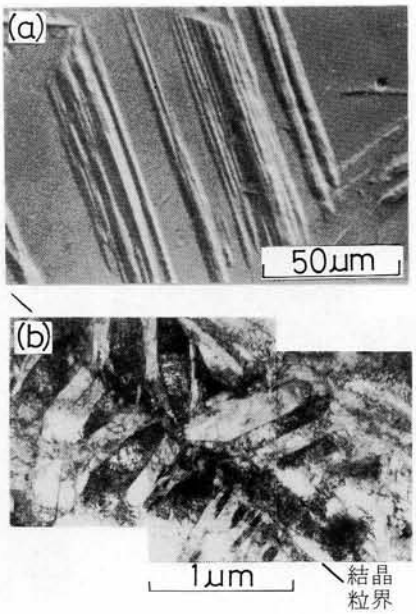


図 4.3.6　溶体化処理材を－196℃で 8 hr 深冷処理した場合の表面起伏（(a)，反射電子凹凸像）および内部組織（(b)，透過電顕像）．

図 4.3.7 は 5 %加工材を深冷処理した場合の内部組織変化を示している。同図(a)は 100 ℃で加工した場合について薄膜面 (110) を透過電顕観察した結果であり，多数の積層欠陥および転位が〔$2\bar{2}0$〕，〔$2\bar{2}4$〕方向に配列していることがわかる。同図(b)は 100 ℃で加工ののち深冷処理した場合について薄膜面 (100) を観察したもので，板状組織の ε－マルテンサイトおよびラス状組織の α′－マルテンサイトが形成しており，同図(c)に示している－78℃加工の場合の内部組織と同様の形態を示していることがわかる。なお，－78℃で加工ののち深冷処理した場合についても観察したが，同図(c)とほぼ同じ形態であり，深冷処理による内部組織変化がほとんど認められないことを確認した。図 4.3.8 は 100 ℃で加工を与えた 40 %加工材について，その深冷処理前後の内部組織を示している。同図(a)，(b)のいずれにもわずかに板状組織の ε－マルテンサイトが生成しているが，深冷処理による内部組織変化が少なく，またこの観察結果からも前述の残留オーステナイトの加工安定化現象を確認することができる。

以上の透過電顕観察結果より，深冷処理で生成したマルテンサイトの形態ならびにその変態の難易が深冷処理前の加工条件に大きく依存し，これらの結果が先のX線回折で得られた α′－マルテンサイト量の変化と良く対応していることが明らかになった。

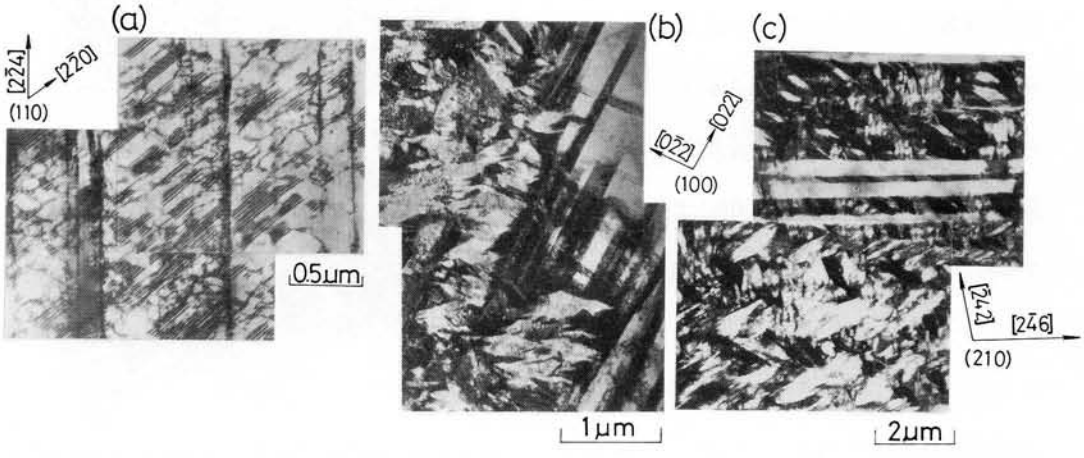


図 4.3.7　5 %加工材の－196℃，8 hr 深冷処理による内部組織変化．
(a) 100 ℃加工，　(b) 100 ℃加工 → 深冷，　(c)－78 ℃加工．

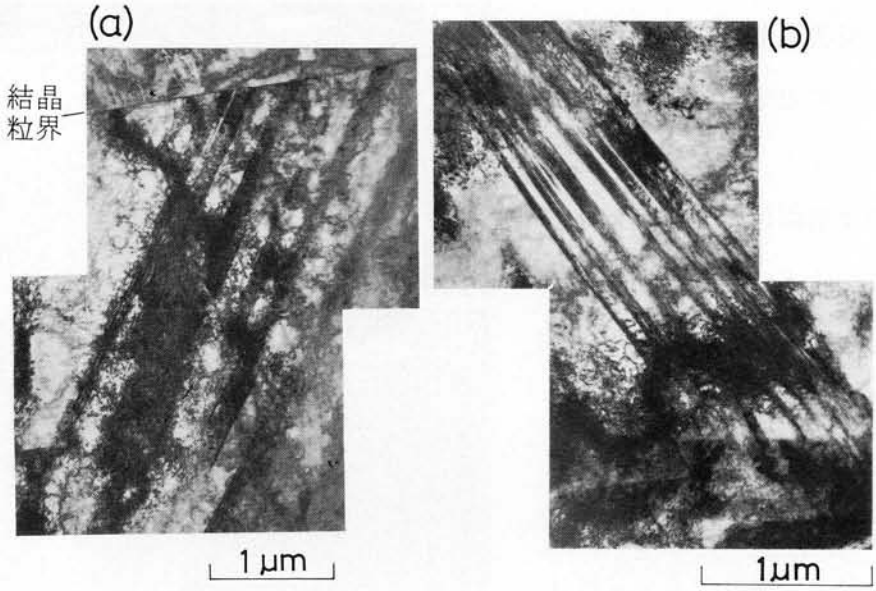


図 4.3.8　－196 ℃で 8hr深冷処理した 40％加工材の内部組織.
(a) 100 ℃加工, (b) 100 ℃加工 → 深冷.

4.3.4　破面の走査電子顕微鏡観察

SCC 試験後，その試験片表面の腐食状況は深冷処理の有無によって大きく異なる。図 4.3.9 は深冷処理によって SCC 感受性が大きく変化した 5％加工材についての腐食状況を示している。同図(a)の 100 ℃で加工した場合にはすべり線部に割れの起点となりうる孔食が多数観察されるのに対し，同図(b)の 100 ℃で加工ののち深冷処理した場合には α'－マルテンサイトの生成による表面起伏部の溶解が著しく，全面腐食の様相を呈していることがわかる。

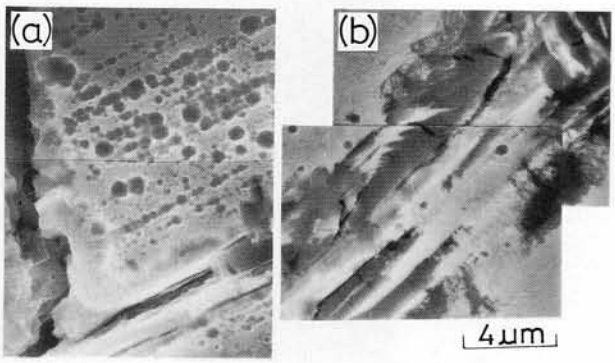


図 4.3.9　破断した試験片表面の腐食状況（5％加工材）.
(a) 100℃加工, (b) 100℃加工→ －196℃, 8hr深冷.

一方，SCC 破面形態にも深冷処理による影響が認められ，主な特徴と

して板状模様を呈した粒内破面が多数観察されることが挙げられる。一例として，図4.3.10は溶体化処理材の深冷処理によるSCC破面形態の変化を示している。同図(a)の深冷処理前の粒内破面には典型的な扇状模様が観察されるのに対し，同図(b)の深冷処理後のそれには極めて平坦な板状模様が多数観察され，また一部には溶解の著しい階段状模様が観察されることがわかる。ところで，この板状模様は図4.3.11に示すマッチング写真から明らかなように，破面の凹部と凸部とが良い対応を示して溶解の痕跡が少ないことがわかる。さらに，同図(a)に認められる二次き裂から推察されるように，この割れ面が{111}面であることは第5.2節で示すエッチピッ

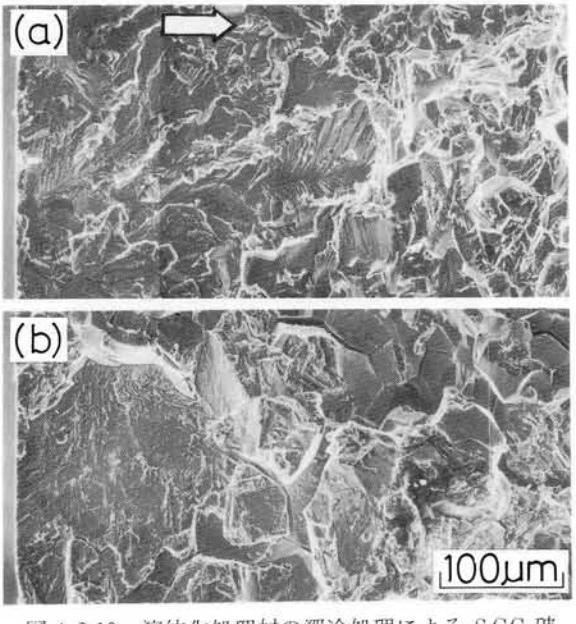


図4.3.10　溶体化処理材の深冷処理によるSCC破面形態の変化．矢印は割れの伝播方向を示す．(a)深冷処理なし，(b) −196℃，8 hr 深冷．

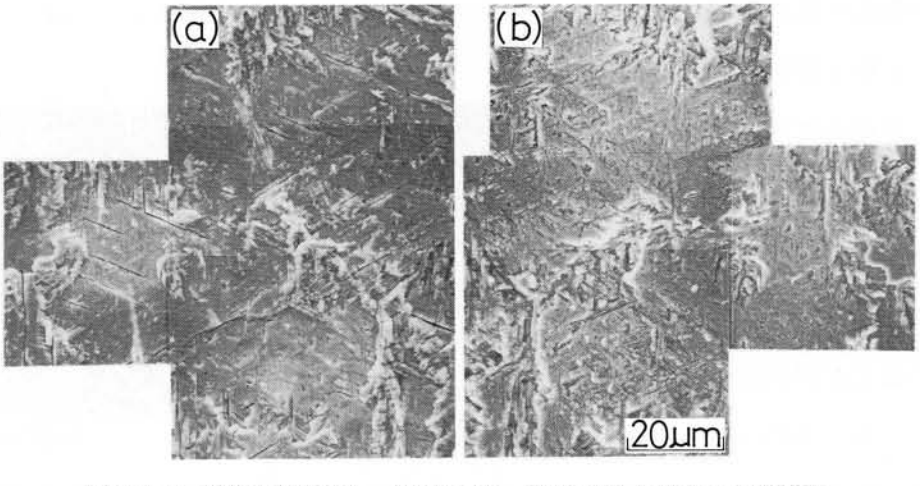


図4.3.11　溶体化処理材を−196℃で8 hr 深冷処理した場合の板状模様．(a)と(b)とはマッチング写真である．

ト法による検討からでも確認された。

4.3.5　深冷マルテンサイトと割れ経路との関係

上述の実験結果において，各種条件で冷間加工後深冷処理した場合のα'－マルテンサイトは，冷間加工は勿論のこと深冷処理によっても生成し，SCC感受性に著しい影響を及ぼすことを示した。特に，深冷処理によって生成するα'－マルテンサイト量は加工条件に大きく依存し，またその増加とともにSCC感受性が低下することは，第3.3節および前節で述べたようにα'－マルテンサイトの生成量から考えても当然予想されることである。すなわち，SCC感受性が低下する場合のα'－マルテンサイトの役割として全面腐食を増大させる効果[61)～63)]および割れの伝播を妨げる効果[64)～66)]が考えられる。表面腐食状況の観察によれば，SUS301鋼を深冷処理した場合にはα'－マルテンサイトの生成による表面起伏部の溶解が著しく，全面腐食の様相を呈していた。したがって，SCC試験中では全面腐食の増大によって割れの発生が抑制され，これが深冷処理によってSCC感受性が低下する主な原因であると考えられる。

さてここで注目したいのは，深冷処理した場合に図4.3.11に示したような板状模様の粒内破面が多数観察されたことである。この種の破面は，低温で加工を与えて多量のα'－マルテンサイトを生成させた場合にも部分的ではあるが観察され（前節参照），その割れ面が{111}面であり，また溶解の形跡が少なく極めて平坦である特徴を有している。この場合の割れ経路には内部組織観察からも予想されるように，板状組織のε－マルテンサイトが関与している。ε－マルテンサイトとSCC破面形態との関係についてはほとんど検討されておらず，わずかに滝沢ら[71)]はε－マルテンサイトの生成によって結晶粒界に応力集中が生じることから，粒界割れ感受性をε－マルテンサイトに関連づけている。ところで水素脆性割れの要因として，水素による積層欠陥エネルギーの低下およびそれに基づく積層欠陥やε－マルテンサイトの形成が挙げられ，[106) 111)]その割れ

面が{111}面となることで知られている。[110] したがって，本実験で用いた深冷処理材のSCC伝播過程においても，割れ部で発生した水素によってε板（ε相とγ，α′相との界面）が水素脆性割れの有効な伝播経路になっているものと推察され，以下，次節において水素添加処理材のSCC挙動より加工誘起マルテンサイトに対する水素の役割について詳述する。

4.3.6 小　括

沸騰35%$MgCl_2$溶液（pH 3）中において，冷間加工後深冷処理を施したSUS 301鋼のSCC感受性を調べ，深冷マルテンサイトと割れ経路との関係について考察した結果，以下の事柄が明らかになった。

(1) 深冷処理によって生成するα′－マルテンサイト量は，加工条件に大きく依存する。すなわち，高温で低加工度を与えた場合にはその生成量が極大を示すが，それ以上の加工度を与えると生成量が漸次減少して残留オーステナイトの加工安定化現象が認められる。

(2) 深冷処理によってα′－マルテンサイトが生成すると全面腐食が増大し，割れの発生が抑制されるためSCC感受性が低下する。

(3) 深冷処理材のSCC破面には{111}面の割れ面を有する板状模様の粒内破面が多数観察され，この場合の割れ経路にはε－マルテンサイトが関与している。

第4.4節　水素添加処理材の応力腐食割れ挙動

4.4.1 実験方法

供試材にはSUS 304鋼を用い，その成分組成および熱処理条件・機械的性質はそれぞれ表2.2.1（b2），表2.2.2（b2−3）に示した通りである。

実験にはC形状の引張試験片を用い，エメリー研磨，電解研磨の表面処理ののち，以下の手順で冷間加工および陰極電解法による水素添加処理を施した。

はじめに，引張試験片に－78℃で所定の単軸引張加工（引張速度5 mm／min）を与え，脱脂，被覆，混酸洗の表面処理を行なう。次に，この試験片をSCC試験用ガラスセルに装着し，沸騰35％$MgCl_2$溶液（pH3）あるいは水素吸蔵促進剤の250 mg／l－$NaAsO_2$を添加した室温，1N－H_2SO_4溶液を注入して水素チャージを開始した。水素チャージは20 mA／cm^2の電流密度で主に2 hr行ない，この場合の対極には白金板を用いた。なお，上述の$MgCl_2$溶液中とH_2SO_4溶液中とではグリセリン置換法（JIS Z 3113（1975））による水素吸蔵量が約4倍ほど異なり，2 hr水素チャージした溶体化処理材についての測定結果はそれぞれ平均6，23 cc／100gである。水素チャージ終了後すばやく溶液を排出し，純水で洗浄ののち5 min以内にSCC試験を実施した。

SCC試験には水素チャージ時と同条件の更新した$MgCl_2$溶液を用い，20 kg／mm^2の定値初応力下における破断時間を調べ，同時に破断に至るまでの腐食電位および試験片伸びの経時変化を測定した。試験後，走査電子顕微鏡により腐食状況やSCC破面形態を観察した。

さらに必要に応じて，水素チャージ材の相変態にはX線回折を，機械的性質には引張試験および硬さ試験を実施した。なおX線回折条件は，第3.2節で述べたα'－マルテンサイトの定量時と全く同じである。SCC試験溶液中におけるアノード分極曲線は，電位掃引法（掃引速度0.5 mV／sec）により無負荷状態で測定し，電位は全て飽和甘汞電極基準（vs SCE）の値で示した。

4.4.2　X線回折パターンの変化と水素誘起相

図4.4.1は溶体化処理材を$MgCl_2$およびH_2SO_4溶液中で水素チャージした場合の機械的性質の変化をチャージ時間に対して示している。なおこの場合の引張試験は，水素チャージ後引き続きそれぞれの溶液中で実施した。H_2SO_4溶液中での水素チャージ材はチャージ時間の増加とともに引張強さや伸びが減少するのに対し，$MgCl_2$溶液中でのそれらは硬さの増加以外にはほとんど変

化が認められない。水素チャージによる機械的性質の変化には後述の水素誘起相変態が密接に関係しており，特に H_2SO_4 溶液中で水素チャージすると試験片表面に図 4.4.2(a)のようなミクロき裂（水素脆性割れ）が発生し，同図(b)の引張試験後におけるその平均き裂深さは 15，120，1920 min 水素チャージでそれぞれ 36，58，74 μm である。 なお，$MgCl_2$ 溶液中での場合には上述

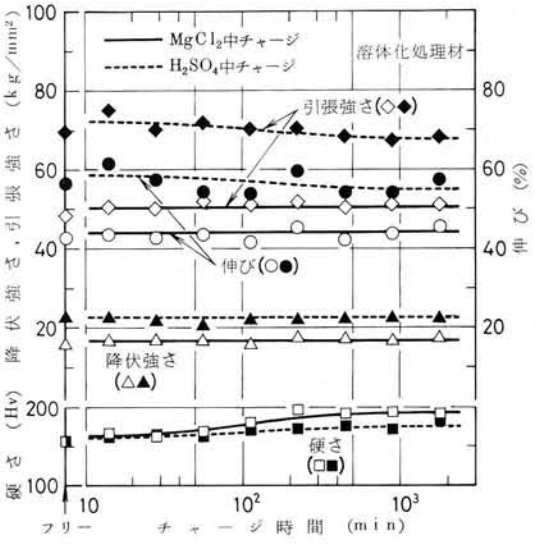


図 4.4.1 溶体化処理材を水素チャージした場合のチャージ時間に対する機械的性質の変化（SUS 304 鋼）.

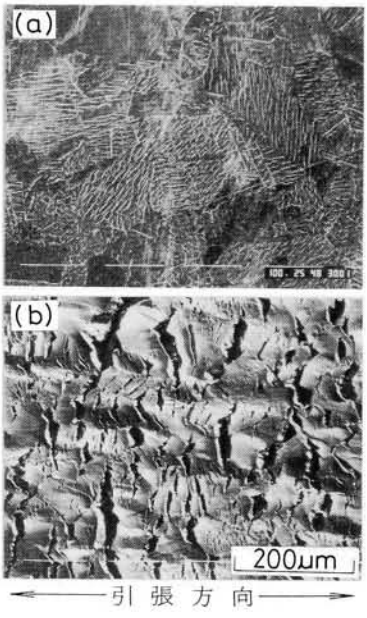


図 4.4.2 溶体化処理材の試験片表面に発生した水素脆性割れ（H_2SO_4 中，2hr 水素チャージ）.
(a)引張試験前，(b)引張試験後.

のようなき裂がほとんど認められず，硬化層もごく表面近傍に限られていることから機械的性質への影響が比較的少ないものと考えられる。

図 4.4.3 は溶体化処理材を $MgCl_2$ および H_2SO_4 溶液中で水素チャージした場合の X 線回折パターンの変化をチャージ時間に対して示している。水素吸蔵促進剤を添加した H_2SO_4 溶液中では，チャージ時間の増加とともに $\gamma \rightarrow \varepsilon' \rightarrow (\varepsilon+\alpha')$ の順に相変態し，水素誘起マルテンサイトが生成する。[106)〜108)] ここで hcp 構造の水素化物 ε' 相は時効によっても容易に ε, α' 相に変態し，試験片表面には図4.4.2に示したようなミクロき裂が発生する。γ 相の低角度側の膨みについてはfcc

構造を有する水素化物Y相であり，$MgCl_2$溶液中の場合には50°付近で明瞭なY相が現われるが，H_2SO_4溶液中の場合と異なり，ε相およびα'相は勿論のこと水素化物ε'相の生成は認められないようである。

次に冷間加工材についても同様に検討し，一例として2.5％，15％，および30％加工材を$MgCl_2$溶液中で2hr水素チャージした場合のX線回折パターンの変化を，図4.4.4に水素フリーの場合と比較して示す。H_2SO_4溶液中で水素チャージした場合と異なり水素誘起マルテンサイト相の生成は認められず，各相のピークは低角度側に移行する。そこで，表4.4.1に$MgCl_2$溶液中で2hr水素チャージした場合の各相の格子定数の変化をまとめて示す。なかでも30％加工材のα'相は，その格子定数が1％以上も増加しており，水素固溶により格子が著しく拡張したものと考えられる。

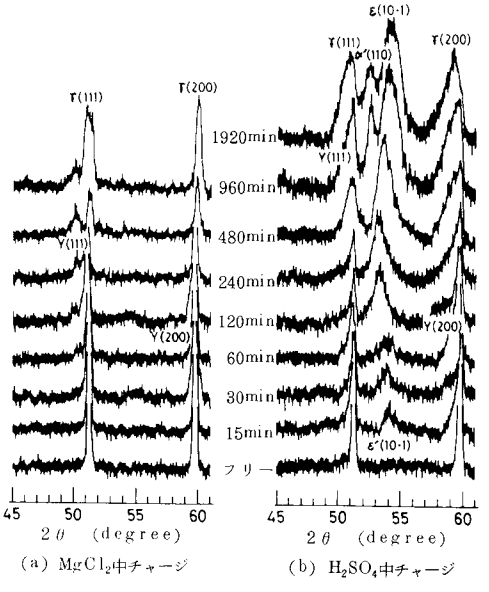


図4.4.3　溶体化処理材の水素チャージ時間に対するX線回折パターンの変化.

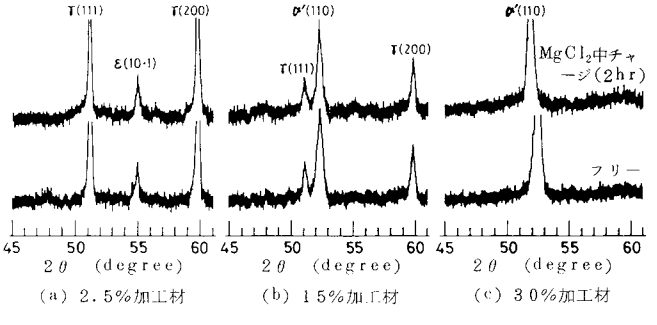


図4.4.4　各加工材および$MgCl_2$中，2hr水素チャージ材のX線回折パターンの変化.

表4.4.1　各相の2hr水素チャージによる格子定数の変化.

相*		格子定数（Å） フリー	格子定数（Å） $MgCl_2$中チャージ	増加率（%）
$\gamma(111)_0$	a	3.588±0.007	3.601±0.007	0.36
$\varepsilon(10\cdot1)_{2.5}$	a	2.538±0.005	2.542±0.005	0.16
	c	4.144±0.007	4.151±0.007	0.17
$\alpha'(110)_{30}$	a	2.867±0.005	2.898±0.005	1.08

＊添字：加工度（%）

4.4.3　応力腐食割れ試験結果

図4.4.5は $MgCl_2$ および H_2SO_4 溶液中で水素チャージした溶体化処理材についてSCC試験を実施し，その破断時間，腐食電位とチャージ時間との関係を示している。なお，ここでの腐食電位は負荷直前の値であり，SCC試験中における腐食電位の経時変化についてはのちほど示す。$MgCl_2$ 溶液中で水素チャージするとチャージ時間の増加とともに腐食電位が卑に移行し，それに対応して破断時間が増加する。しかし，H_2SO_4 溶液中の場合にはこの種の傾向は比較的小さく，破断時間や腐食電位の変化が少ないことがわかる。

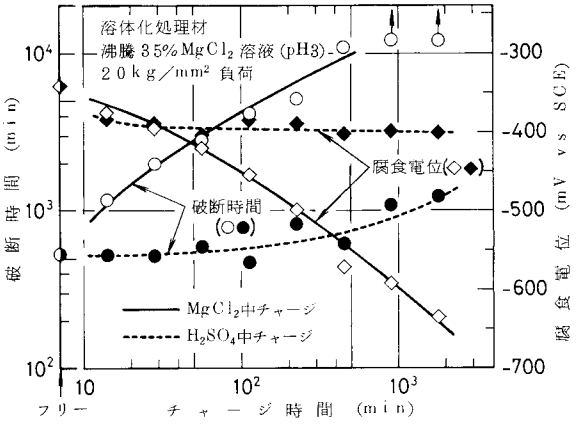


図4.4.5　溶体化処理材を水素チャージした場合の破断時間，腐食電位（負荷前）とチャージ時間との関係.

次に水素チャージした各加工材についても同様に検討し，図4.4.6に2hr水素チャージした場合の破断時間と加工度との関係を示す。水素フリーの場合，加工度の増加とともに破断時間が増加するが，多量の α'ーマルテンサイトが生成している20%以上の高加工度になると極めて短時間で破断するようになる。そこで，これらの加工材を $MgCl_2$ および H_2SO_4 溶液中で水素チャージすると，いずれの場合でも加工度に

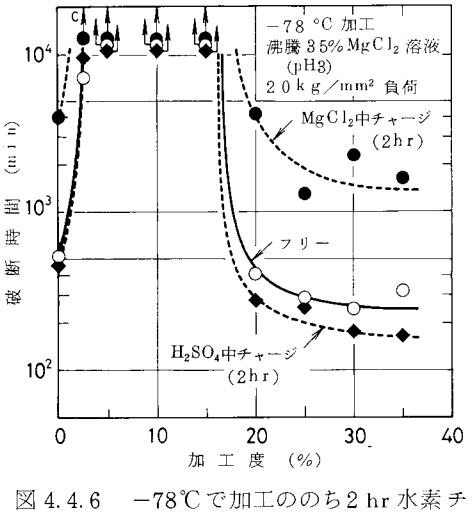


図4.4.6　−78℃で加工ののち2hr水素チャージした場合の破断時間と加工度との関係.cは200hrのSCC試験で割れが発生していたことを示す.

対して水素フリー材と同傾向のSCC挙動を示す。しかしこの場合，$MgCl_2$ 溶液中での水素チャージ材は水素フリー材に比べどの加工度においても破断時間が著しく増加している。これに対して H_2SO_4 溶液中でのそれらは，図4.4.7に示す30%加工材の負荷応力と破断時間との関係からも明らかなように，高加工度側で逆に水素フリー材より破断時間が減少する傾向を示すが，それ以外の加工度においては水素フリー材との差異が認められないようである。

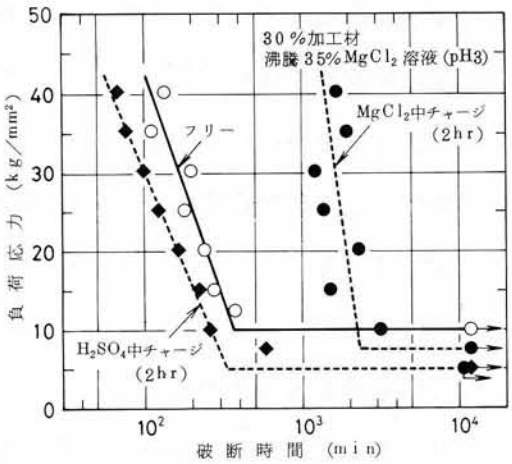


図4.4.7　−78℃で30%加工ののち2hr水素チャージした場合の負荷応力と破断時間との関係.

4.4.4　破面の走査電子顕微鏡観察

図4.4.8は溶体化処理材および30%加工材のSCC破断形態を比較を示している。負荷応力条件にもよるが，H_2SO_4 溶液中で水素チャージした溶体化処理材では水素フリーの場合と同様に多数の割れが発生し，加工度の増加とともに割れの発生が抑制され，1つの割れから破断に至るように変化する。しかし，$MgCl_2$ 溶液中で水素チャージした溶体化処理材および30%加工材では，加工度にかかわらず大半が上述のような単一割れによる破断形態を呈し，特に高加工材の場合，破断した試験片表面には図

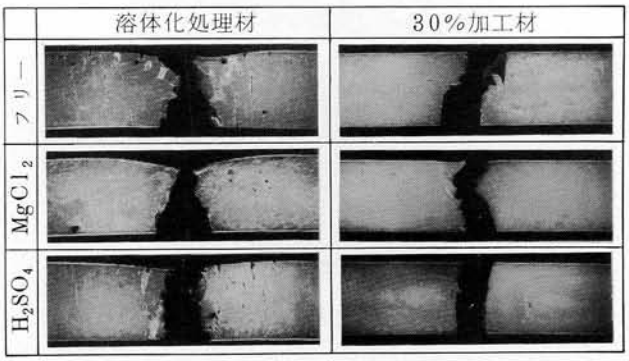


図4.4.8　溶体化処理材および30%加工材のSCC破断形態の比較（2hr水素チャージ）.

4.4.9に示すようなα'－マルテンサイトの選択的腐食の様相が観察される。

ところでSUS304鋼の場合，加工度の増加とともに粒内割れが支配的になることは第4.2節で述べたが，この粒内割れは加工度は勿論のこと水素チャージによってもその形態が変化する。特に，ε－マルテンサイトが生成している低加工材を水素チャージした場合には，図4.4.10に示すような2次き裂や極めて平坦な板状模様を呈した粒内破面が多数観察される。一方，多量のα'－マルテンサイトが生成している高加工材の場合には水素チャージ条件にかかわらず，図4.4.11に示す水素フリーの場合と同様，大半が溶解の著しい階段状模様と，これに部分的に散在する板状模様とを呈した粒内破面が観察される。

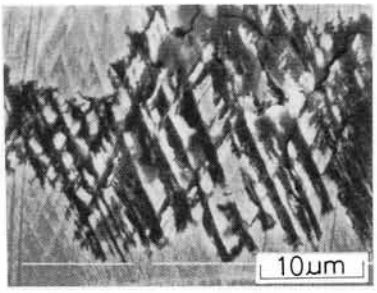


図4.4.9　30%加工材の破断した試験片表面の腐食状況（$MgCl_2$中，2hr水素チャージ）.

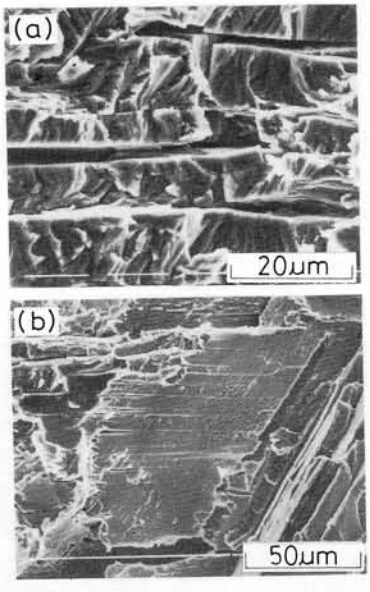


図4.4.10　2hr水素チャージした2.5%加工材のSCC破面形態.
(a)$MgCl_2$中チャージ，
(b)H_2SO_4中チャージ.

図4.4.11　30%加工材のSCC破面形態（水素フリー）.矢印は割れの伝播方向を示す.

4.4.5　加工誘起マルテンサイトと水素との関係

上述の実験結果に基づき，ここでは冷間加工材のSCC過程における加工誘起マルテンサイトと水素との関係について考察する。

先に，$MgCl_2$ 溶液中で水素チャージした加工材は水素フリー材の場合に比べ全体的に破断時間が著しく増加し，割れの発生が抑制されることを示した。この点をさらに詳しく検討するため，破断に至るまでの腐食電位の経時変化を測定し，その一例を図4.4.12に示す。同時に測定した試験片伸びの経時変化より，ほぼ腐食電位が最大値を示す時点（↓印）で破断時間（t_f）を割れ発生期間（t_i）と割れ伝播期間（t_p）とに分離することができることを確認した。図4.4.13は上述の方法で得られた両期間を破断時間に対する割合で整理したものである。$MgCl_2$ 溶液中での水素チャージ材は水素フリー材に比べ割れ発生までの電位回復に長時間を要し，なかでも多量の α'ーマルテンサイトが生成している30％加工材では t_i/t_f が著しく増加していることがわかる。先に，水素チャージ材の破断時間の増加は腐食電位の卑方向への変化と良く対応していることを図4.4.5で示した。

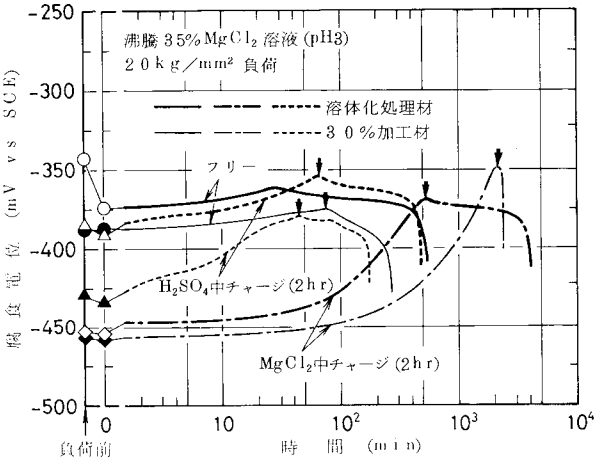


図4.4.12　2hr水素チャージした溶体化処理材および30％加工材のSCC過程における腐食電位の経時変化.

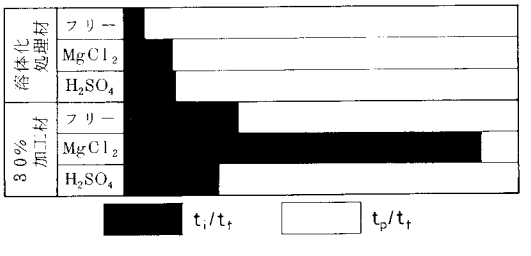


図4.4.13　溶体化処理材および30％加工材の2hr水素チャージによる割れ発生期間／破断時間（t_i/t_f），割れ伝播期間／破断時間（t_p/t_f）の変化.

これに関連して，溶体化処理材および各加工材のアノード分極曲線の測定結果を図4.4.14に示す。いずれの場合も水素フリー材に比べ，腐食電位の卑方向への変化は勿論のこと，不動態保持電流密度が著しく増加し，活性化していることがわかる。したがって，$MgCl_2$溶液中で水素チャージすると不動態皮膜の不安定化に基づく腐食性が増大し，このために割れの発生が抑制されて破断時間が増加したものと考えられる。特に水素チャージした高加工材では，α'－マルテンサイトの選択的腐食の様相を呈して SCC 過程の大半が割れ発生期間で占められており，これには水素固溶による格子の拡張もその腐食を助長しているものと推察される。

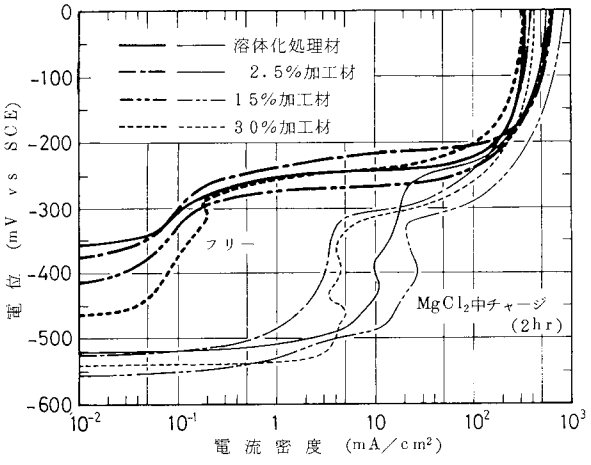


図 4.4.14　溶体化処理材および各加工材の$MgCl_2$中，2hr水素チャージによるアノード分極曲線の変化.

以上の議論は，あらかじめ鋼中に水素チャージした場合の SCC 発生挙動であり，SCC の割れ部から発生した水素[113]も割れ経路を決定するのに重要な役割を果たす。[114) 115)]従来の研究では，この水素の役割を水素脆化[116)～118)]あるいは水素誘起マルテンサイト[70)]に関連づけて説明されることが多いが，冷間加工材のSCC伝播過程における加工誘起マルテンサイトと水素との関係についてはわずかに大沢[119)]による検討があるが，まだ不明な点も多い。

ところで，加工誘起マルテンサイトはその種類によってその形態が異なり，ε－マルテンサイトは$\{111\}_\gamma$面に平行に板状組織として形成され，γ結晶内を貫通し易い性質があるのに対し，α'－マルテンサイトはε板の隙間をラス状に埋めるように生成する。したがって，SCC 破面形態にもマルテンサイトの形

態の相違による影響が認められ，板状模様はε－マルテンサイトに，階段状模様はα′－マルテンサイトにそれぞれ起因する粒内破面であることは既に明らかにした。ε－マルテンサイトに起因する板状模様の破面は溶解の痕跡が少なく極めて平坦であり，本実験の場合，ε－マルテンサイトが支配的な低加工材を水素チャージした場合に多数観察された。ところで水素脆性割れの要因として，水素による積層欠陥エネルギーの低下およびそれに基づく積層欠陥やε－マルテンサイトの形成が挙げられ，[106)111)] その割れ面が{111}面となる[110)]ことは前節でも述べた。したがって，冷間加工材のSCC伝播過程においても割れ部で発生した水素によってε板（ε相とγ，α′相との界面）は水素脆性割れの有効な伝播経路になりうるものと考えられる。一方，α′－マルテンサイトに起因する階段状模様の破面は著しい溶解の痕跡を呈し，水素チャージ条件にかかわらずα′－マルテンサイトが支配的な高加工材の場合に観察された。ところでα′－マルテンサイトは，水素チャージによって活性化してその選択的腐食が増大したが，この種の傾向は高温高圧下で水素添加処理した場合でも指摘されている。[119)] したがって，冷間加工材のSCC伝播過程においても水素によってα′－マルテンサイトが脆化する[112)]よりむしろ活性経路としてのその溶解を促進するものと考えられる。

以上のように，冷間加工材のSCC伝播過程における水素は加工誘起マルテンサイトの種類によってその役割が異なり，ε－マルテンサイトに対しては脆化促進作用を，α′－マルテンサイトに対しては溶解促進作用の役割を有するものと推論される。

4.4.6 小　括

沸騰35％$MgCl_2$溶液（pH3）中において，冷間加工後陰極電解法により水素添加処理を施したSUS304鋼のSCC感受性を調べ，SCC過程における加工誘起マルテンサイトと水素との関係について考察した結果，以下の事柄が

明らかになった。

(1) 水素チャージした冷間加工材のSCC過程では割れの発生が抑制され，水素フリーの場合に比べSCC感受性が著しく低下する。

(2) 上記(1)の高加工材ではα'－マルテンサイトの選択的腐食が観察され，これには水素チャージによる格子の拡張や不動態皮膜の不安定が関与している。

(3) 水素チャージした冷間加工材のSCC破面形態は加工誘起マルテンサイトの形態と密接な関係にあり，特に低加工材ではε－マルテンサイトに起因する板状模様の粒内破面が多数観察される。

(4) 以上のことより，冷間加工材のSCC伝播過程における水素は加工誘起マルテンサイトの種類によってその役割が異なり，ε－マルテンサイトに対しては脆化促進作用を，α'－マルテンサイトに対しては溶解促進作用の役割を有するものと推論される。

第4.5節　結　　論

本章では，第3章で得られたオーステナイト系ステンレス鋼のSCC感受性を支配する要因としての加工誘起マルテンサイトに注目し，割れ経路に対する加工誘起マルテンサイトの役割を明らかにするため，加熱処理，深冷処理および水素添加処理を施した各種冷間加工材のSCC感受性を検討した結果，以下のような結論が得られた。

(1) 冷間加工を与えたSUS304鋼を直接SCC試験すると，そのSCC感受性はα'－マルテンサイト量に大きく依存する。すなわち，低温での加工により多量のα'－マルテンサイトを生成させると感受性が著しく増大し，粒内割れが支配的になる。この場合の粒内割れは特徴的な階段状模様および板状模様の破面を呈し，両者の割れ経路にはそれぞれα'－マルテンサイト，ε－マルテンサイトが関与している。次に，上述の冷間加工材を引き続き各種条件で加熱処理を施すと，加熱温度が高いほどα'－マルテンサイトからオーステナイトへの

逆変態が促進され，この加熱処理材の SCC 感受性は上述のα'－マルテンサイト量と同様，残留α'－マルテンサイト量に大きく依存する。一方，鋭敏化挙動は冷間加工および加熱処理条件によって大きく異なり，特に多量のα'－マルテンサイトが生成した加工材では鋭敏化温度領域で粒界腐食感受性が低下し，粒界割れ感受性とは必ずしも対応しない。

(2) 冷間加工後深冷処理を施した SUS 301鋼において，深冷処理によって生成するα'－マルテンサイト量は加工条件に大きく依存する。すなわち，高温で低加工度を与えた場合にはその生成量が極大を示すが，それ以上の加工度を与えると生成量が漸次減少して残留オーステナイトの加工安定化現象が認められる。一方，深冷処理によってα'－マルテンサイトが生成すると全面腐食が増大し，割れの発生が抑制されるため SCC 感受性が低下する。また，深冷処理材の SCC 破面には{111}面の割れ面を有する板状模様の粒内破面が多数観察され，この場合の割れ経路にはε－マルテンサイトが関与している。

(3) 冷間加工後陰極電解法により水素添加処理を施した SUS 304鋼について，その SCC 感受性は水素チャージによって割れの発生が抑制されるため，水素フリーの場合に比べ著しく低下する。なかでも高加工材ではα'－マルテンサイトの選択的腐食が観察され，これには水素チャージによる格子の拡張や不動態皮膜の不安定化が関与している。一方，水素チャージした冷間加工材の SCC 破面形態は加工誘起マルテンサイトの形態と密接な関係にあり，特に低加工材ではε－マルテンサイトに起因する板状模様の粒内破面が多数観察される。以上のことより，冷間加工材の SCC 伝播過程における水素は加工誘起マルテンサイトの種類によってその役割が異なり，ε－マルテンサイトに対しては脆化促進作用を，α'－マルテンサイトに対しては溶解促進作用の役割を有するものと推論される。

第５章　冷間加工材の微視的内部構造と応力腐食割れ過程

第5.1節　緒　　言

一般に活性経路腐食としてのＳＣＣ過程において，転位や空孔などの格子欠陥，欠陥部への偏析，相変態などの微視的内部構造が重要な役割を果たし，これまでにも焼鈍材のＳＣＣ感受性を対象としていくつかの研究がなされてきた。

ところで，ＳＣＣ過程における上述の微視的内部構造の役割を解明する方法の１つとして，アノード溶解が優先的に生じる活性経路の結晶学的選択性を調べる破面解析的検討（fractographic study）がある。従来の研究によると活性経路が特定の結晶方位に関係しないというものから，{100}面[55)123)〜125)]，{110}面[55)126)127)]，{111}面[14)50)123)128)]や{210}面[129)]などの比較的低指数面に関係するというものまであって定説がないのが現状である。しかも，これらの研究の多くは多結晶による検討であり，解析が容易な粗大結晶や単結晶による検討は極めて少ない[125)]。また他の方法の１つとして，薄膜試料によるＳＣＣ初期段階の電子顕微鏡的検討（electron microscopic study）がある。通常，バルク材のＳＣＣ初期段階はすべりステップの現出による表面皮膜の破壊を必要とし，これには各種添加元素や積層欠陥エネルギーの大小に基づく転位構造の相違が大きく関与している[11)〜13)]。例えば，積層欠陥エネルギーの低いfcc合金では転位が単一すべり面に制限されるためプラナー構造をとり，すべり系が多いためセル構造をとり易いbcc合金よりもＳＣＣ感受性が大きいとされている。しかし，ＳＣＣ感受性を必ずしも転位構造だけでは評価できず，また欠陥部への添加元素の偏析を重視した考えもあるが[130)]，異論もある[13)]。いずれにせよ，活性経路腐食としてのＳＣＣ過程では微視的内部構造が重要な役割を果しており，特に薄膜試料中の格子欠陥などがＳＣＣ試験溶液中でどのような腐食挙動をとるかを知ることは，その役割を解明する上でも有効である。これまでに薄膜試料を用いたＳＣＣ初期段階の電子顕微鏡的検討は，焼鈍材のＳＣＣ感受性を対象としていくつかなされている

が[13)〜17)]，冷間加工材を対象とした検討は少なく，特に加工誘起マルテンサイトに注目した上述の検討は冷間加工材の SCC 機構を考察する上でも重要であると考えられる。

本章においては，前章までに得られた結果に基づき，SCC 破面の結晶学的検討および SCC 初期段階の電子顕微鏡的検討により SCC 過程における微視的内部構造の役割を明らかにし，さらに冷間加工材の SCC 機構について2，3考察する。

第 5.2 節　応力腐食割れ破面の結晶学的検討

5.2.1　実験方法

供試材として用いたSUS310S 鋼の成分組成，熱処理条件・機械的性質，試験片の形状，冷間加工および表面処理条件など，特に断わらない限り第 2.4 節の場合と全く同じである。さらに，同節で用いたC形状の引張試験片に結晶粒粗大化処理（表 2.2.2（d2－2））を施し，図 5.2.1 に示すような結晶粒径 0.5 ～ 1.5 mmの粗大粒試験片を作製した。以下，結晶粒粗大化処理前のものを微細粒試験片と称し，上述の粗大粒試験片ともに冷間加工ののち SCC 試験に供した。

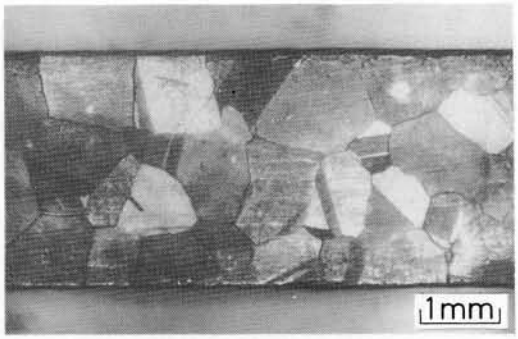


図5.2.1　粗大粒試験片の概観（SUS310S 鋼）

SCC 試験には沸騰 30 ～ 47 % $MgCl_2$溶液を用い，種々の定値初応力下における破断時間を調べた。なお粗大粒試験片の一部については，次節で述べる 4 点支持の応力負荷装置を用いて定ひずみ法により SCC 試験を行ない，この場合の割れの伝播状況を 10min 間隔で連続撮影し，割れの伝播形態の結晶方位依存性を調べた。

試験後，走査電子顕微鏡により SCC 破面形態を観察し，またこの破面上に

次の方法でエッチピットを形成させ，SCC の結晶方位依存性を調べた。すなわち，SCC 破面を室温，1N－H_2SO_4＋100mg／l－NH_4SCN 溶液中においてポテンショスタットにより－200mV vs SCE，5min 定電位浸漬すると，その破面上に{111}面で構成されるエッチピットが生じる。図 5.2.2 は研磨した試験片表面の代表的方位面上に生じさせたエッチピットの写真と模式図を示しており，同図中の{111}面だけで構成される正８面体をその中心を通る平面で切断した場合の下半分に相当する。

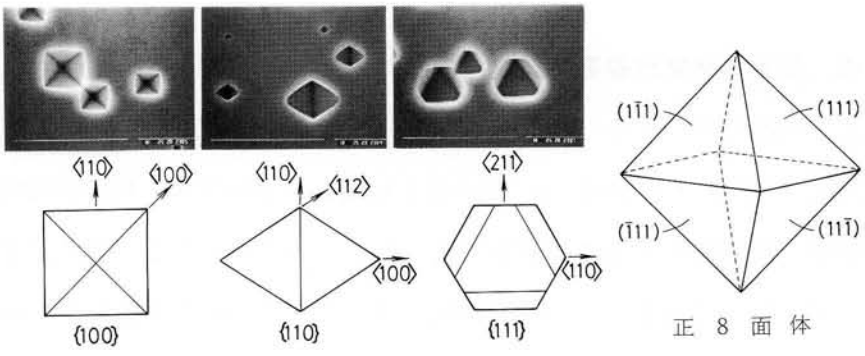


図 5.2.2　代表的方位面上のエッチピットの写真と模式図.

5.2.2　予備実験

はじめに，SUS310S 鋼の微細粒試験片を用いてその SCC 破面形態に及ぼす沸騰 $MgCl_2$ 溶液濃度，負荷応力および加工度の影響を調べた結果，いずれの場合も全て粒内型 SCC 破面を呈することが明らかになった。一例として，図 5.2.3 は溶体化処理材の破断時間と沸騰溶液濃度（あるいは沸点）との関係を，図 5.2.4 はこの場合の代表的な粒

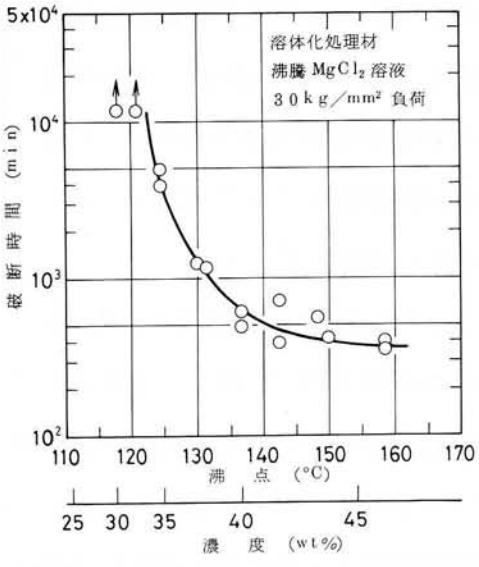


図 5.2.3　溶体化処理材の沸騰 $MgCl_2$ 溶液における破断時間と溶液濃度（あるいは沸点）との関係.

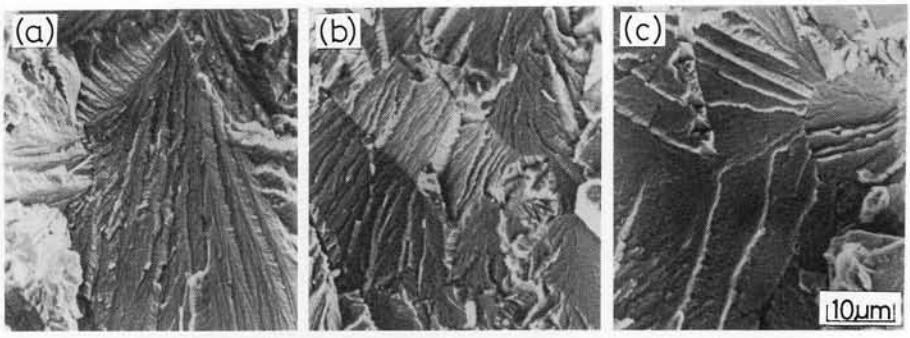


図 5.2.4　溶体化処理材の沸騰$MgCl_2$溶液中における SCC 破面形態
（30 kg／mm^2 負荷）.
(a) 35％，　(b) 42％，　(c) 47％$MgCl_2$.

内破面を示している。いずれの粒内破面も結晶粒程度の大きさのファセットで構成され，この模様は扇状模様を呈しており，また結晶粒界や双晶境界を隔てて結晶学的方位をもつ破面の様相を呈していることがわかる。

次に，これらの SCC 破面上にエッチピットを形成させると，沸騰溶液濃度，負荷応力および加工度にかかわらず大半が図 5.2.5 に示すような{100}面の方位をもつエッチピットであることが明らかになった。同図(c)は双晶境界を隔てた場合についてである。なお，高応力域では部分的に{111}面が混在していたが，SCC 破面全域にわたって{100}面が支配的であることを確認した。ところで，1つの結晶粒内でも異なる起点，例えば結晶粒界から発生した扇状模

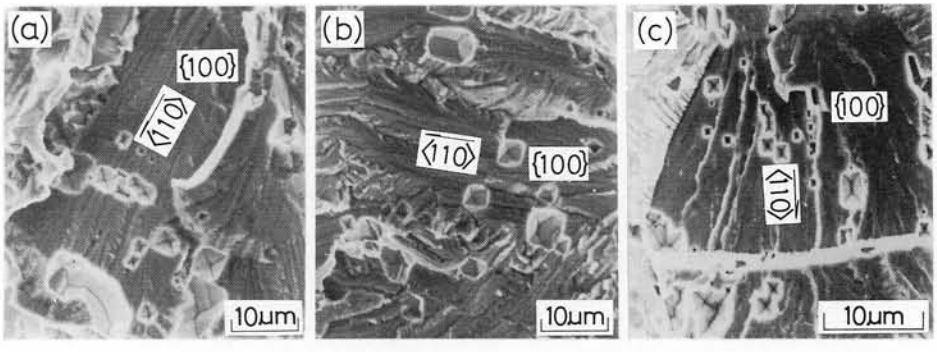


図 5.2.5　溶体化処理材の粒内破面上に形成させたエッチピット（沸騰$MgCl_2$溶液，30 kg／mm^2 負荷）.
(a) 35％，　(b) 42％，　(c) 47％$MgCl_2$.

様の連結によって，すなわち図5.2.6に示すような粒内破面の交差が観察される。SCC破面の面方位を知る上で，1つの結晶粒に形成された2つの粒内破面間の角度，すなわち2面間角度（interfacial angle，同図(a)のA，B面間の角度）[120]を測定することは，上述のエッチピットの観察とともに重要事項である。表5.2.1は測定した2面間角度を各試験条件ごとにまとめて示している。測定誤差と思われる若干のバラツキはあるが，この2面間角度が{100}面間角度の90°に近い値を示すことから，この測定結果はエッチピットの観察結果とほぼ一致していることがわかる。

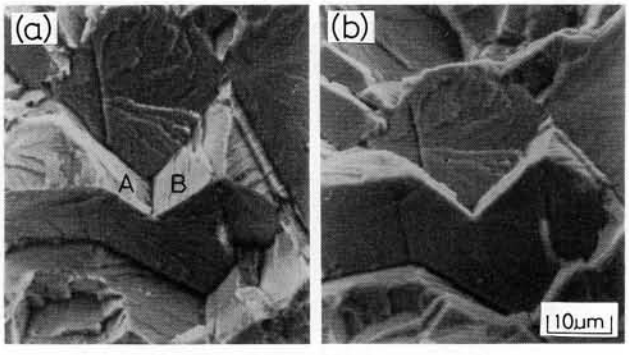


図5.2.6　2面間角度の測定法．
(a) 0°，　(b) 48° tilt.

表5.2.1　2面間角度の測定結果．

加工度 (%)	負荷応力 (kg/mm^2)	沸騰溶液濃度 (wt%)	2面間角度 (degree)
0	30	35	102
0	30	42	107
0	30	47	92
0	10	42	95
0	30	42	92
0	50	42	82
10	10	42	98
20	10	42	110
30	10	42	102
10	30	42	100
20	30	42	102
30	30	42	92
10	50	42	102
20	50	42	
30	50	42	102

以上の予備実験より，SUS310S鋼の微細粒試験片におけるSCC破面形態は試験条件にかかわらず全て粒内破面であり，{100}面が支配的であることを確認し，以下，粗大粒試験片についての検討を行なった。

5.2.3　応力腐食割れ伝播形態の巨視的様相

SCC試験中における割れの伝播形態の結晶方位依存性は，粗大粒試験片を

用いることによって明瞭に観察することができる。図 5.2.7 は 4 点支持の定ひずみ法で得られた SCC 伝播状況の経時変化およびその破面のマッチング写真を示している。SCC 試験開始後，120 min で結晶粒G_1の o 部から割れが発生し，割れは結晶粒界(g_1, g_2, g_3)，双晶境界(t_1, t_2, t_3)および割れの分岐点(b)で数 10 min 停滞し，ほぼ 2 ～ 3 ×10^{-3} mm/min の一定速度で伝播していることがわかる。さらに 1060 min 経過後，結晶粒G_4の o′部から新たに割れが発生し，やがて両者の割れは j 部で連結して破断に至る。また試験後，SCC 破面を観察すると粒内ファセットに形成された扇状模様の fan の向きが，割れの伝播方向にほぼ対応していることが確認された。

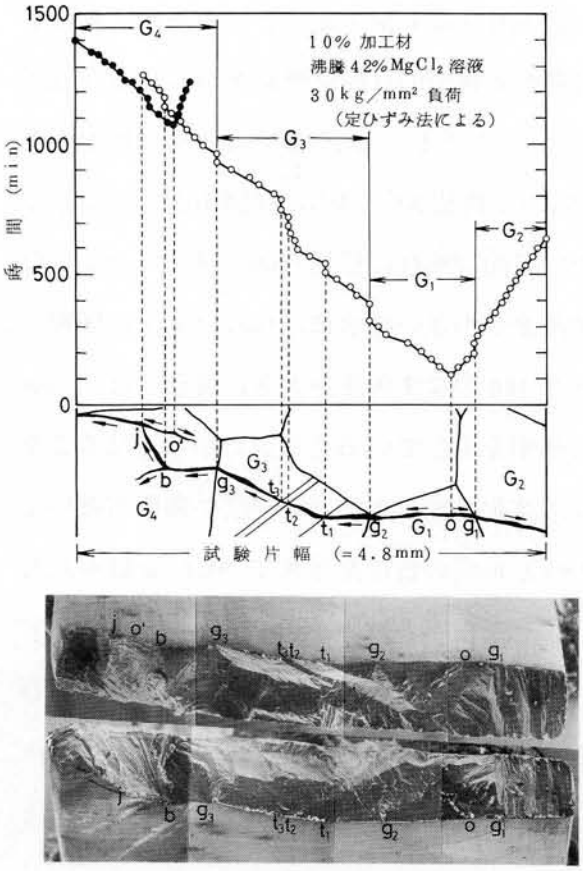


図 5.2.7　SCC 伝播状況の経時変化およびその破面のマッチング写真.

5.2.4　エッチピットを有する破面の走査電子顕微鏡観察

割れ面方位を結晶学的に検討する際に，微細粒および粗大粒試験片における SCC 破面形態の対応づけが重要である。そこで先の微細粒試験片と同様，粗大粒試験片についても破面形態に及ぼす沸騰溶液濃度，負荷応力および加工度の影響を調べた結果，いずれの場合も全て粒内型 SCC 破面を呈し，両者が良

く対応していることが確認された。特に粗大粒試験片を用いると，微細粒試験片に比べ結晶粒界や双晶境界を隔てた破面の性状が明瞭になり，さらに詳細な結晶学的な検討が期待される。

図 5.2.8 は o 部を起点として割れが発生した場合の典型的な扇状模様を呈した粒内破面を示している。扇状模様は tear ridge と step とで構成されており，[124] 同図中の矢印で示した巨視的な割れの伝播方向に対して fan のなす角度が小さい場合には tear ridge の様相を，一方 fan のなす角度が大きい場合には step の様相を呈していることがわかる。図 5.2.9 は溶体化処理材を種々の濃度の沸騰溶液中で 10 kg/mm^2 の負荷を与えて SCC 試験を行ない，その破面の粒内ファセット上にエッチピットを形成させたものである。いずれの場合も {100} 面を示すエッチピットが得られ，fan の向きから割れの伝播方向は <110> 方向と

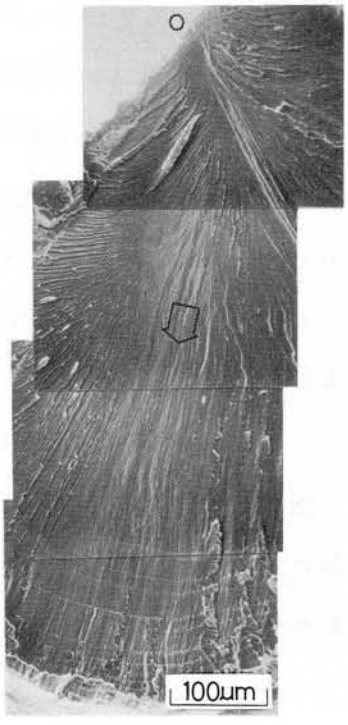


図 5.2.8　典型的な扇状模様を呈した粒内破面.

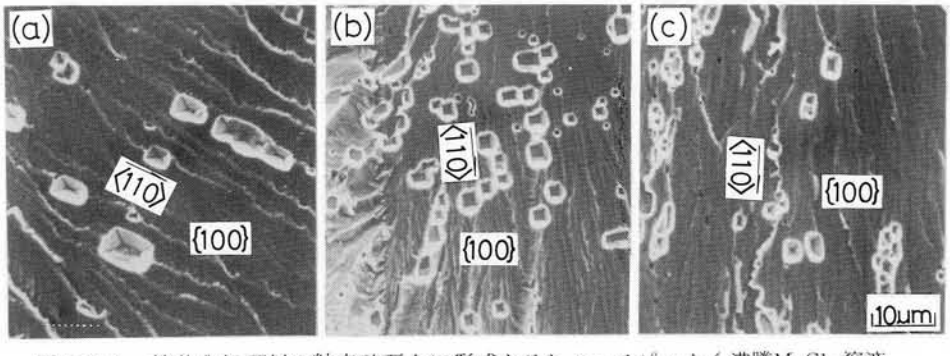


図 5.2.9　溶体化処理材の粒内破面上に形成させたエッチピット（沸騰 $MgCl_2$ 溶液，10 kg/mm^2 負荷）.
(a)　35 %，　(b)　42 %，　(c)　47 % $MgCl_2$.

なる。また，この傾向は負荷応力や加工度を変化させた場合にも認められ，前述の微細粒試験片の性状と良く対応していることが確認された。

図5.2.10は方位差の大きい結晶粒界を隔てた場合のSCC破面形態の一例を溶体化処理材について示している。割れが結晶粒界に達すると図5.2.7に示したように一時停滞し，粒界の新しい起点から再び別の結晶粒へと伝播する。この場合，元の結晶粒の破面と異なった平行平面群により構成される破面でstepの合体を伴いながら伝播していることからも，破面は特定な結晶面で構成されていることがわかる。また，同図中の結晶粒界上部の破面には矢印で示した割れの伝播方向に対してほぼ直角にストライエーション状模様(striation-like pattern)が観察される。そこで，このストライエーション状模様を有する同一粒内ファセット上にエッチピットを形成させた場合の破面を図5.2.11に示す。ストライエーション状模様の場所に{100}面を示すエッチピットが連続的に形成され，割れが＜110＞方向に伝播していることがわかる。また，この模様は粒内ファセットの大きさとほぼ同じかそれ以下であり，割れ先端の開口時に誘起されたすべりによって生成したものである。[124] しかし，このストライエーション状模様は全ての粒内ファセットで明瞭に観察されるのではなく，むしろ各結晶粒の方位と負荷応力方向とが上述のすべり系に対して最もすべり易い関係をも

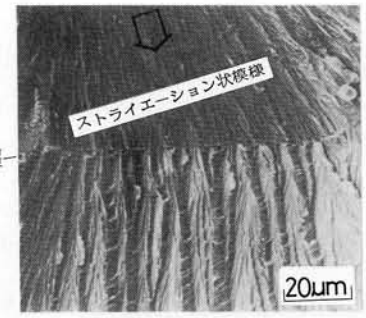


図5.2.10　溶体化処理材の結晶粒界を隔てた場合のSCC破面形態(沸騰42% $MgCl_2$溶液，20kg/mm^{2}負荷).

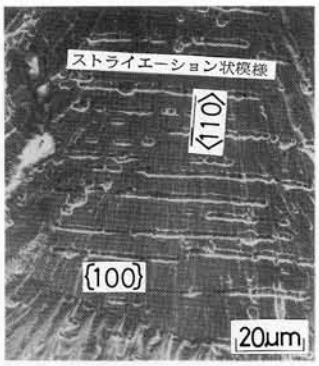


図5.2.11　ストライエーション状模様を有する粒内破面上のエッチピット(図5.2.10と同一結晶粒).

つときに生じるものと考えられる。

5.2.5　破面形成過程の結晶学的検討

従来から，オーステナイト系ステンレス鋼における粒内型 SCC の結晶方位依存性については特定の結晶方位に関係しないというものから，{100}面[55)123)〜125)]，{110}面[55)126)127)]，{111}面[14)50)123)128)]や{210}面[129)]などの比較的低指数面に関係するというものまであって定説がないのが現状である。

SUS310S 鋼の粗大粒試験片を用いて粒内型 SCC の結晶方位依存性を調べた結果，沸騰溶液濃度，負荷応力および加工度にかかわらず全て割れが{100}面を＜110＞方向に伝播することが明らかになった。さらに，すべりに基づくストライエーション状模様が割れの伝播方向に対してほぼ直角に観察されることから，図5.2.12に示すような割れ面方位と誘起されるすべり面との関係が得られる。すなわち，割れが(001)面を〔110〕方向に伝播するときの割れ先端で，(111)および$(11\bar{1})$面上のすべりが誘起される場合の結晶学的なモデルである。今，$[1\bar{1}0]$線で交差する2つのすべり面，(111)および$(11\bar{1})$面上にある可動転位はそれぞれ $a/2[01\bar{1}] \rightarrow a/6[\bar{1}2\bar{1}] + a/6[11\bar{2}]$，$a/2[101] \rightarrow a/6[2\bar{1}1] + a/6[112]$ のように反応して部分転位に分かれる。これらの中の2個の部分転位は両すべり面の交線で $a/6[\bar{1}2\bar{1}] + a/6[2\bar{1}1] \rightarrow a/6[110]$ のように反応して不動転位を形成する。この不動転位と残った2個の部分転位とは(111)および$(11\bar{1})$面上の可動転位の運動に対する障害，いわゆるLomer-Cottrell 障壁を形成することで知られている。ここでは転位密度も高く，また鈴木効果(Suzuki effect)などによって溶質元素

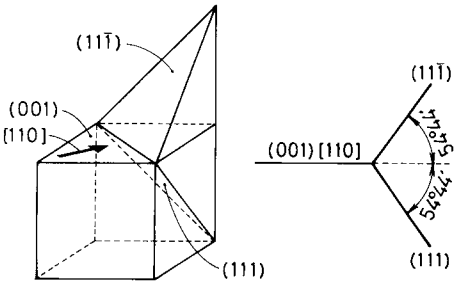


図5.2.12　割れ面方位と誘起されるすべり面の結晶学的なモデル．

の偏析が起こり易いので特に化学的活性が高く腐食反応が集中する。したがって，割れは(001)面上の不動転位に沿って〔110〕方向に優先的に溶解しながら伝播していくものと考えられ，渡辺ら[124]もこのような{100}－<110>型破面を沸騰42％ $MgCl_2$ 溶液中におけるSUS304鋼について認めている。{110}－<110>型破面の場合でも上述と同様なことが言え[55]，またトンネル腐食と称せられる機構も提案されており[128]，腐食環境や応力など SCC 試験条件と関連づけて検討することが重要であろう。

ところで，上述の{100}－<110>型破面が結晶学的に coherent であることは双晶境界を隔てた場合の SCC 破面形態からでも明らかである。双晶境界を隔てた場合の SCC 破面形態は2種類のタイプがあり，図5.2.13は微細粒および粗大粒試験片にかかわらず多数観察されたタイプAの破面形態とその結晶学的なモデルを示している。同図(a)と(b)とのマッチング写真で示した階段状の破面は，矢印で示した割れの伝播方向に対して平行に tear ridge の様相を呈しており，また先の図5.2.5(c)で示した破面もこのタイプに属する。タイプAの破面は，図5.2.13中の正8面体において，ハッチングで示した abcd 面および矢印で示した $\vec{dc}$ 方向にそれぞれ対応する{100}－<110>型の割れが，双晶境界(TB)を隔てて bcfe

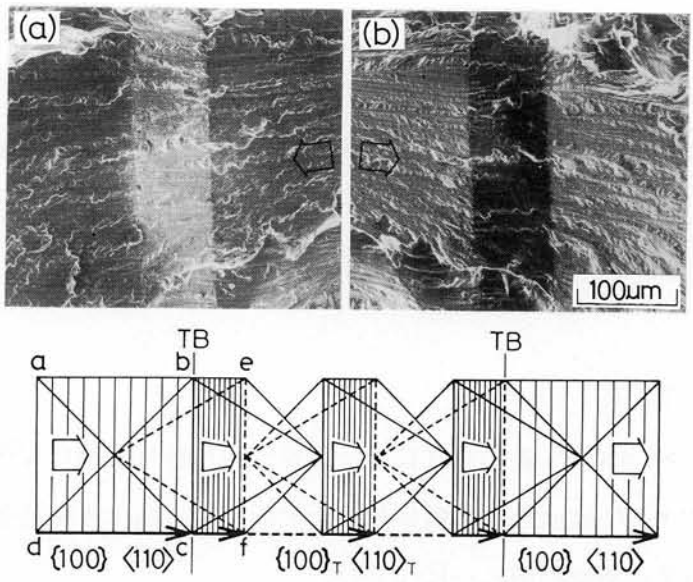


図5.2.13　双晶境界(TB)を隔てた場合のSCC破面形態とその結晶学的なモデル―― タイプA. (a)と(b)とはマッチング写真である.

の $\{100\}_T$ 面を $\overrightarrow{cf}$ の $<110>_T$ 方向に連続的に伝播することによって形成されたものと考えられる。一方，タイプBのSCC破面形態は部分的にしか観察されず，図5.2 14(a)および(b)に示すように双晶内の破面上にstepや2次き裂が形成されている。この場合の{100}－<110>型の割れは，同図中の双晶境界(TB)を隔ててbofo′の$\{100\}_T$ 面を$\overrightarrow{bo'}$ の$<110>_T$ 方向にstep や2次き裂を伴いながら不連続的に伝播し，タイプBの破面が形成されたものと考えられる。特にタイプBの場合には，双晶境界で割れ面が互いに不連続となり，このことからも上述のタイプAに比べタイプBのSCC破面形態が部分的にしか観察されないことがうなずける。

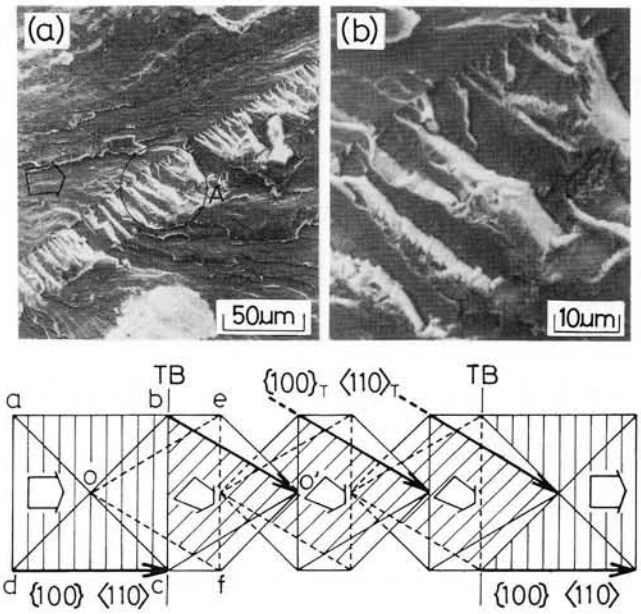


図5.2.14　双晶境界(TB)を隔てた場合のSCC破面形態とその結晶学的なモデル―― タイプB．(b)はA部の拡大である．

5.2.6　小　　括

SUS310S鋼の微細粒および粗大粒試験片を用いて沸騰$MgCl_2$溶液中におけるSCC破面形態を観察し，その割れ面に関する結晶学的検討を行なった結果，以下の事柄が明らかになった。

(1)　粗大粒試験片を用いるとSCC試験中における割れの伝播形態は結晶方位に大きく依存し，結晶粒界，双晶境界や割れの分岐点で割れが一時停滞する

ことが観察される。

(2)　SCC 破面形態は沸騰溶液濃度，負荷応力および加工度の変化にかかわらず全て粒内破面であり，典型的な扇状模様を呈する。

(3)　上記(2)で得られた SCC 破面上にエッチピットを形成させてその割れ面方位を調べると，割れは{100}面を＜110＞方向に伝播し，微細粒試験片の場合と良く対応している。

(4)　粒内ファセット上で観察されるストライエーション状模様は，割れ先端の開口時に誘起されたすべりの痕跡であり，割れの伝播方向に対してほぼ直角に形成される。

(5)　以上の結果に基づき，割れ先端における不動転位と腐食反応との相互作用を考慮することによって，結晶学的にcoherent な{100}－＜110＞型 SCC 破面の形成過程を説明することができる。

第 5.3 節　応力腐食割れ初期段階の電子顕微鏡的検討

5.3.1　実験方法

供試材として用いたSUS304鋼は第 4.2 節の場合と同じものであり，その成分組成および熱処理条件・機械的性質はそれぞれ表 2.2.1（b2），表 2.2.2（b2－2）に示した通りである。

冷間加工にはA形状の引張試験片を用い，－78℃および－78～80℃の各温度で所定の単軸引張加工（引張速度 5mm/min）を与え，一部はバルク材の予備実験用として機械加工によりB形状の SCC 試験片を成形し，エメリー研磨，電解研磨，脱脂，被覆，混酸洗の表面処理ののち SCC 試験に供した。他は次のような手順で定電位浸漬用および応力負荷浸漬用薄膜試料を作製した。まず，1容$HClO_4$と 4 容C_2H_5OHとの混合溶液を用いてジェット研磨法で，図 5.3.1(a)に示す引張試験片平行部中央を約 0.2mmの厚さまで両面から凹型形状に研磨する。その後，同図(b)および(c)に示す 2 種類の形状にそれぞれ放電加工機により無ひ

ずみ的に切り抜き，凹部以外を絶縁塗料（フロンテックス）で被覆する。再び同溶液を用い，窓枠法によりそれぞれの試料の凹部に微小穴が貫通するまで研磨を行ない，定電位浸漬用および応力負荷浸漬用薄膜試料を作製した。

バルク材のSCC試験には沸騰35％ $MgCl_2$ 溶液（pH3）を用い，各加工材の降伏強さを基準とした定率初応力下における破断時間を調べた。また定電位SCC試験をも実施し，その詳細については第2.4節の場合と全く同じである。一方，薄膜試料の定電位浸漬には上述の定電位SCC試験装置を用い，沸騰による試料損傷を防止する立場から，沸点以下の115℃に保持した35％ $MgCl_2$ 溶液中で定電位浸漬を実施した。薄膜試料の応力負荷には図5.3.2に示す4点支持の応力負荷装置を用い，定電位浸漬の場合と同条件の溶液中に浸漬ののち薄膜試料に極めてわずかの引張応力を与えた。この場合の薄膜試料は，テフロン製両面テープにより同種のステンレス鋼板に固定しており，接触腐食による影響を除去している。それぞれ所定の時間浸漬した薄膜試料は，温水および C_2H_5OH 溶液中で洗浄ののち，加速電圧200kVで透過電顕観察した。

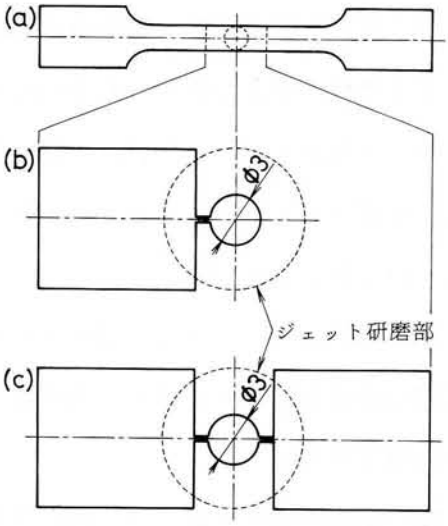


図5.3.1　薄膜試料の作製法とその形状.
(a) A形状の引張試験片，
(b)定電位浸漬用薄膜試料，
(c)応力負荷浸漬用薄膜試料.

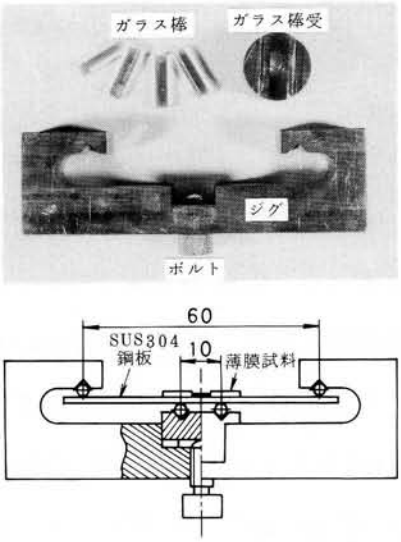


図5.3.2　薄膜試料の応力負荷装置.

5.3.2　予備実験

図5.3.3は−78℃で加工を与えたSUS304鋼の加工度に対する機械的性質の変化を示している。同図中の破線は降伏強さの50％の値を示しており，以下，これを定率初応力としてSCC試験を実施した。図5.3.4はこの場合の破断時間と加工度との関係を示しており，同図中の破線は第4.2節で得られた30kg/mm² の定値初応力下における結果である。負荷応力条件によって加工度−破断時間曲線は幾分異なるが，各加工材の強度レベルを考慮した定率初応力下の場合でも，多量のα'−マルテンサイトが生成している高加工度においてSCC感受性が著しく増大することが確認できる。

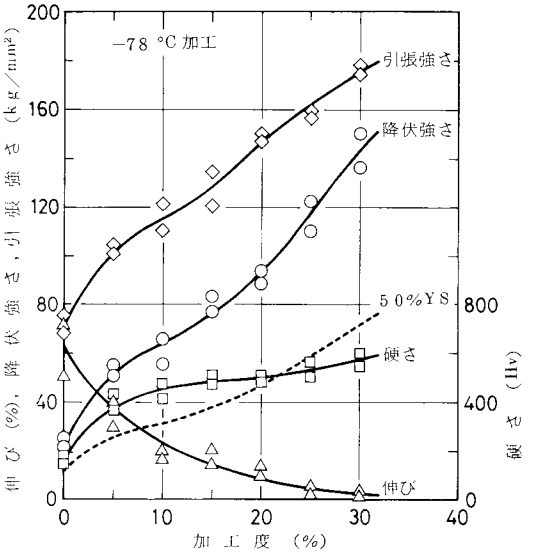


図5.3.3　−78℃で加工を与えた場合の加工度に対する機械的性質の変化（SUS304鋼）.

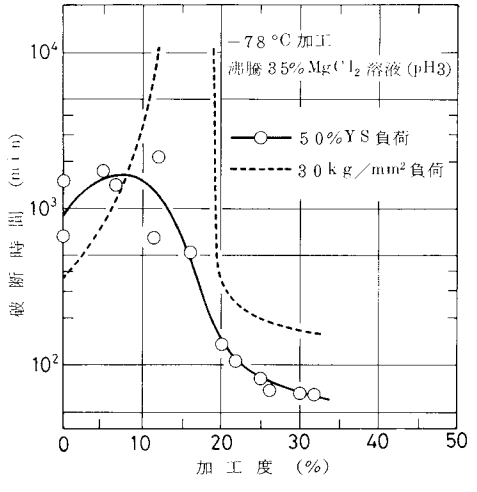


図5.3.4　−78℃で加工を与えた場合の定値および定率初応力下における破断時間と加工度との関係.

さて薄膜試料を定電位浸漬する場合，バルク材との電位的関係を調べておく必要があり，定率初応力下における定電位SCC試験を実施した。図5.3.5は溶体化処理材および−78℃で加工を与えた2％，15％，30％加

工材の電位と破断時間との関係を示しており，臨界電位はそれぞれ−380，−370，−380，−400mV vs SCE である。また，この臨界電位の貴卑は図 5.3.4 に示した浸漬電位下での破断時間の長短，換言すれば限界応力の大小と良く対応していることがわかる。そこで，薄膜試料の定電位浸漬はそれぞれの臨界電位より 20mV 貴な電位で実施することとした。なお，この電位はバルク材が孔食経由型 SCC を発生する電位域内に存在し，定電位 SCC 試験中に同時に測定した電流密度の経時変化より確認された（第 2.4 節参照）。

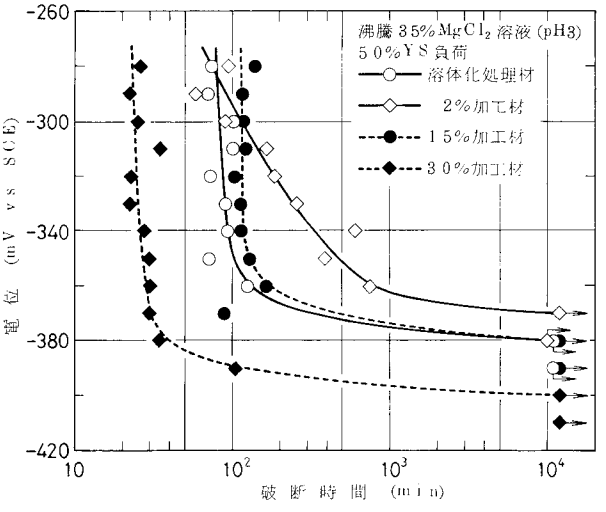


図 5.3.5　溶体化処理材および−78℃で加工を与えた各加工材の電位と破断時間との関係.

5.3.3　定電位浸漬した薄膜試料の透過電子顕微鏡観察

透過電顕観察において，薄膜試料の SCC 試験溶液中における溶解箇所を同定することは内部組織との対応においても重要である。図 5.3.6 は定電位浸漬した薄膜試料の同一箇所における透過および走査電顕写真を対比して示している。同図(a)の透過電顕写真において，薄膜試料が溶解によって薄くなっている部分では電子線の透過が容易であるため白く見え，これは同図(b)の走査電顕写真で黒く見える部分との対応からでも明らかである。以下，透過電顕写真において白く見える部分が溶解箇所であるという判断に基づいて薄膜試料の腐食状況を観察した。

図 5.3.7 は−78℃で加工を与えた 2%加工材の薄膜試料を 90sec 定電位浸漬した場合の腐食状況を示している。この場合にはオーステナイト地にε−マルテ

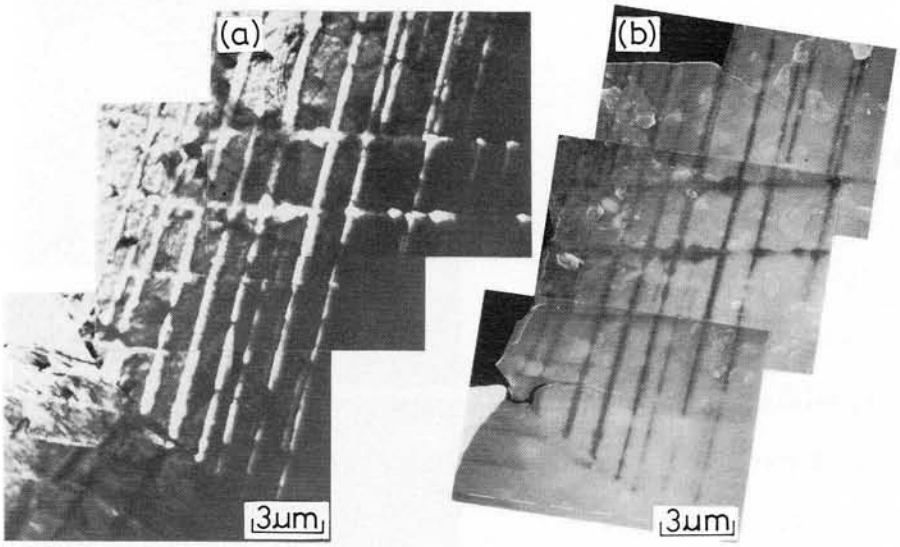


図 5.3.6　薄膜試料における溶解箇所の同定.
(a)透過電顕像，　(b)走査電顕像.

ンサイトが板状組織で形成されており，この板状組織に沿って孔食状の溶解跡が所々に観察される。このように，オーステナイト地にε－マルテンサイトが存在するとその選択的腐食が観察されるのに対し，オーステナイト単相組織である溶体化処理材ではこの種の腐食は全く観察されなかった。一方，図 5.3.8 は－78℃で加工を与えた30％加工材の薄膜試料を 50 sec 定電位浸漬した場合の腐食状況を示している。この場合には，同図(a)のように α'－マルテンサイトがラス状組織で試料全域を占めており，孔

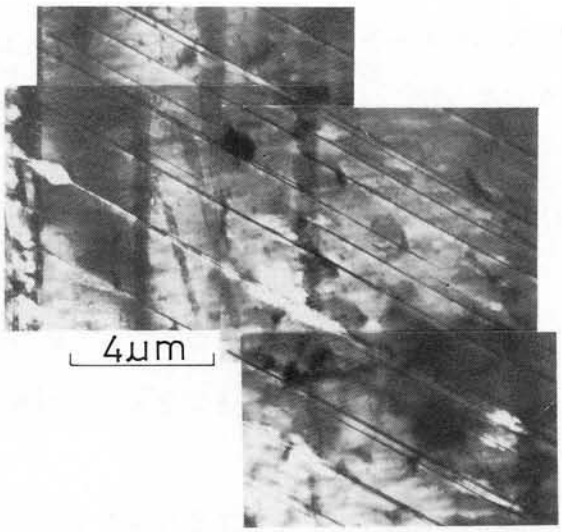


図 5.3.7　－78℃で加工を与えた 2％加工材の薄膜試料を90 sec定電位浸漬した場合の腐食状況.

食状の溶解跡が至る所で多数観察される。同図(b)はA部を拡大したものであり，転位密度の高いラス状組織では溶解が著しく，選択的腐食の様相を呈していることがわかる。

以上の定電位浸漬した薄膜試料の透過電顕観察の結果，薄膜試料の腐食状況は加工条件によって異なり，低加工材ではε－マルテンサイトが，高加工材ではα'－マルテンサイトが溶解し易く，選択的腐食の様相を呈することが明らかになった。

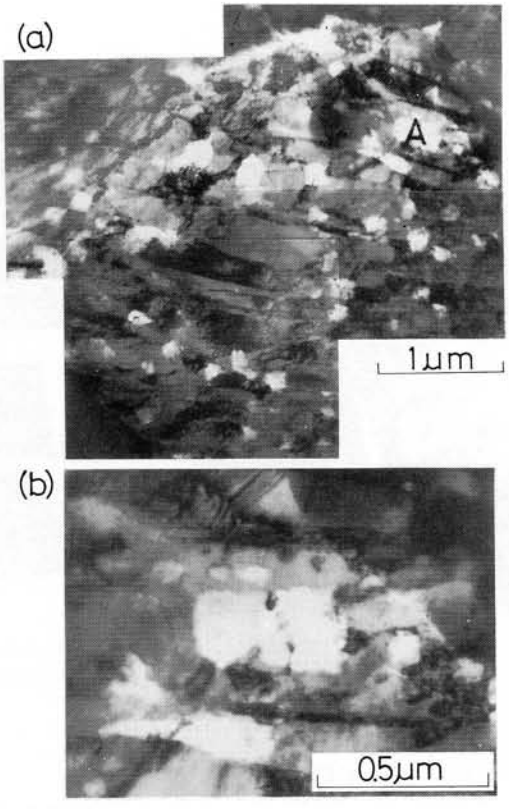


図 5.3.8　−78℃で加工を与えた30%加工材の薄膜試料を50sec 定電位浸漬した場合の腐食状況.(b)はA部の拡大である.

5.3.4　応力負荷浸漬した薄膜試料の透過電子顕微鏡観察

一般に薄膜試料に引張応力を加えると，面外剪断によって機械的な割れが入ることで知られている。したがって，応力負荷時には特に注意を払うと同時に，薄膜試料の透過電顕観察もできるだけ機械的な割れ部から離れている場所を対象とした。

図 5.3.9 は 40 ℃ で加工を与えた 2.5 % 加工材の薄膜試料を 10 min 応力負荷浸漬した場合の腐食状況を示している。同図(a)は薄膜試料にSCCが生じたと思われる箇所において，その割れ先端部を観察したものである。すべり面，$\{111\}_\gamma$ 面上に形成された集積転位が〔$\bar{2}20$〕方向に配列しており，集積転位を残してその片側が孔食状に溶解しているのが観察される。また，同図(b)は

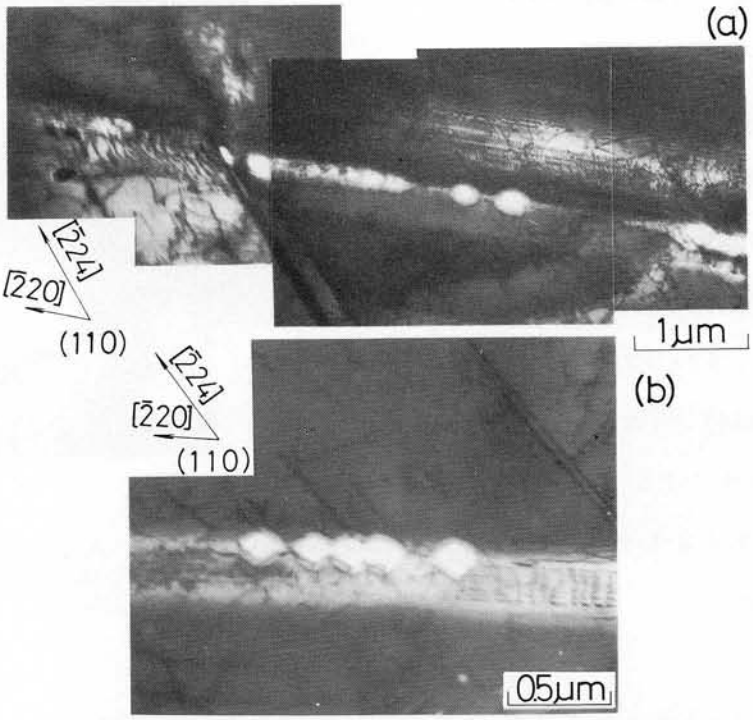


図 5.3.9　40 ℃で加工を与えた2.5％加工材の薄膜試料を
10min応力負荷浸漬した場合の腐食状況.

$\{111\}_\gamma$ 面上に形成された積層欠陥のフリンジが〔$\bar{2}$20〕方向に配列しており，この場合も上述と同様にその片側が孔食状に溶解しているのがわかる。ところで，この加工材のX線回折パターンにはε相のピークが認められず，また透過電顕観察においてもその板状組織が比較的少ないことが確認された。そこで，X線回折パターンにε相のピークが明瞭に認められる加工温度，すなわち−40℃で同一加工度を与えた場合についても調べた。図 5.3.10 は−40℃で加工を与えた2.5％加工材の薄膜試料を15 min 応力負荷浸漬した場合の腐食状況を示している。〔$\bar{2}$2$\bar{4}$〕,〔$\bar{2}$20〕方向にそれぞれε−マルテンサイトが板状組織で形成されており，この板状組織に沿ってその片側が孔食状の溶解跡で連なっているのが観察される。なお，３０％加工材の薄膜試料についても応力負荷浸漬して透過電顕観察したが，前述の定電位浸漬の場合ほど溶解箇所を明瞭に判別すること

とができず，内部組織との十分な対応が得られなかった。

以上の応力負荷浸漬した薄膜試料の透過電顕観察の結果，低加工材の薄膜試料においてその腐食状況の変化が明瞭に認められ，すべり面に形成された集積転位，積層欠陥やε－マルテンサイトが選択的腐食の様相を呈することが明らかになった。

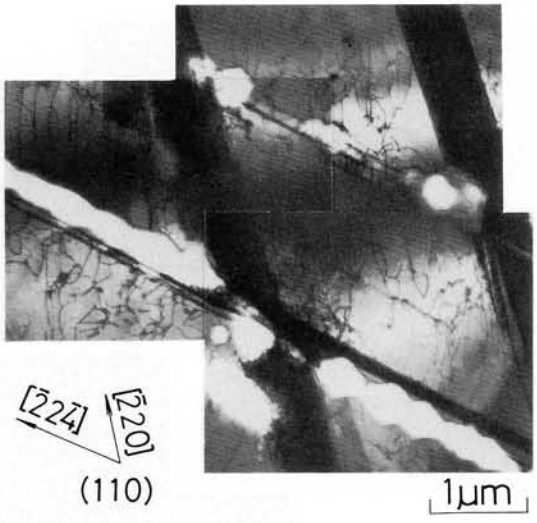


図5.3.10　－40℃で加工を与えた2.5％加工材の薄膜試料を15min応力負荷浸漬した場合の腐食状況.

5.3.5　応力腐食割れ過程における微視的内部構造の役割

SCC 過程における微視的内部構造の役割を解明するため，薄膜試料中の格子欠陥が SCC 試験溶液中でどのような腐食挙動を示すかは SCC 機構を考察する上で重要である。これまでに薄膜試料による SCC 初期段階の電子顕微鏡的検討は，焼鈍材の SCC 感受性を対象としていくつかなされているが，[13)〜17)] 冷間加工材を対象とした検討は少ないようである。

本節ではSUS304鋼の冷間加工材を対象とし，定電位浸漬および応力負荷浸漬した薄膜試料による SCC 初期段階の電子顕微鏡的検討を行なっている。その結果，溶解の起点となりうる箇所はε－，α′－マルテンサイトのほか，すべり面，$\{111\}_\gamma$ 面と試料表面との交差点であると考えられる。特に応力負荷浸漬した薄膜試料の場合，すべり面に関与した集積転位や積層欠陥の溶解が著しく，これには負荷時に現出した化学反応性の高いすべりステップが関係しているものと考えられる。したがって，すべりステップの形成は SCC 初期段階における重要な条件の1つであると考えられ，高野ら[13)] も本実験と同様な方法ですべ

りステップの重要性を認めている。一方，冷間加工時に生成したε－，α′－マルテンサイトについても溶解の起点となり，特に定電位浸漬した薄膜試料ではその溶解が著しく，選択的腐食の様相が観察された。したがって，加工誘起マルテンサイトは冷間加工材のSCC過程において上述のすべり面に関与した格子欠陥と同様，活性経路の形成に対して重要な役割を果たすものと考えられる。

5.3.6 小　括

冷間加工を与えたSUS304鋼の薄膜試料を，115℃，35％$MgCl_2$溶液(pH3)中に定電位浸漬および応力負荷浸漬し，その薄膜試料を透過電顕観察して内部部組織と腐食状況との対応を調べた結果，以下の事柄が明らかになった。

(1) 定電位浸漬した薄膜試料は加工条件によってその腐食状況が異なり，低加工材ではε－マルテンサイトが，高加工材ではα′－マルテンサイトの選択的腐食が観察される。

(2) 応力負荷浸漬した薄膜試料の腐食状況は，低加工材においてその変化が明瞭に認められ，すべり面に形成された集積転位，積層欠陥やε－マルテンサイトの選択的腐食が観察される。

(3) 冷間加工材のSCC過程において，上述の格子欠陥は活性経路の形成に対して重要な役割を果たすものと考えられる。

第5.4節　冷間加工材の応力腐食割れ機構に関する2，3の考察

5.4.1 表面欠陥と割れ発生

これまでに得られたオーステナイト系ステンレス鋼のSCC過程における微視的内部構造の役割を基に，ここでは冷間加工材のSCC機構を推測しようとするものである。

さて，SCCが割れ発生過程と伝播過程とを経て生じることから，SCC機構を考察する際にまず割れ発生が金属表面のどのような場所で起こるかを知る

ことが重要である。金属表面には結晶内部よりあらかじめ多くの欠陥が存在するが，なかでも塑性変形（応力負荷や冷間加工を含む）によって生じた新生なすべりステップは clean surface を有するため化学反応性が高く，割れの発生点になりうるものと考えられる。この発生点が化学反応に対して活性を保つためには，第2章で述べたように溶液濃度，温度，pH，溶存酸素などの環境因子の役割が重要であり，本研究で常用した沸騰 35% $MgCl_2$ 溶液（pH3）中での割れ発生の多くがすべり線部などに形成された孔食からであることを確認した。また前節で示したように，SCC 試験溶液中で応力負荷浸漬した薄膜試料ではすべり面に関与した格子欠陥の片側が溶解していることから，溶解の起点となりうる箇所は試料表面のすべりステップ部であると考えた。すなわち，塑性変形によりすべりステップを形成して表面皮膜が破壊し，それに続く活性溶解が割れ発生の初期段階であると考えられる。この条件として，図 5.4.1 に示すような微細すべりよりむしろ粗大すべりによる clean surface の露出が必要であり，これには積層欠陥エネルギーすなわち転位の拘束性に対して重要な役割を演ずる各種添加元素の寄与が大きい。[11)～13)] すべりステップ部の腐食に関して Swann ら[130)] は，溶質原子が転位の移動に伴ってステップに偏析し，そのために試料表面の平均組成が変化することによってステップの腐食が電気化学的に促進されると述べている。一方，Staehle[38)] はすべりステップの再不動態化速度に注目し，その速度が速すぎても遅すぎても割れ発生は起こらず，むしろ中間的な速さが割れ発生の条件としている。いずれにせよ，オーステナイト系ステンレス鋼のような低積層欠陥エネルギーの材料では，塑性変形によるすべりステップの形成およびそれに続く活

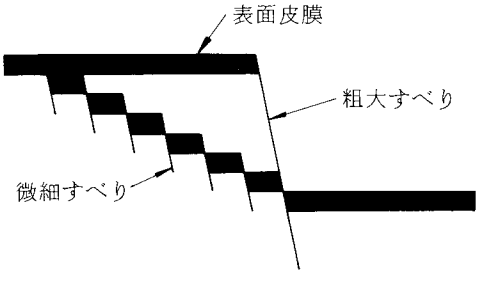


図 5.4.1　すべりの形態．

性溶解が割れ発生の初期段階であり，すべり面上の格子欠陥が割れ発生・伝播に発展する活性経路の形成に対して重要な役割を果たすものと考えられる。

5.4.2　加工誘起マルテンサイトと割れ伝播

第4章では，第3章で得られたオーステナイト系ステンレス鋼のSCC感受性を支配する要因としての加工誘起マルテンサイトに注目し，その形態によって冷間加工材の割れ経路が大きく異なることを電顕観察により明らかにした。すなわち，ε－マルテンサイトは$\{111\}_\gamma$面に平行に板状組織として形成され，γ結晶内を貫通し易い性質があるのに対し，α'－マルテンサイトはε板の隙間をラス状に埋めるように生成する。したがって，SCC破面形態にもマルテンサイトの形態の相違による影響が認められ，溶解の著しい階段状模様はα'－マルテンサイトに，溶解の痕跡が少なく極めて平坦な板状模様はε－マルテンサイトにそれぞれ起因する粒内破面であることを示した。特に図5.4.2に示すような板状模様の粒内破面は，単にオーステナイト地にε－マルテンサイトが生成している低加工材では認められず，むしろ多量のα'－マルテンサイトが生成している高加工材や深冷処理材で観察されることから，冷間加工材の割れ伝播は加工誘起マルテンサイトの分布・形態によってその機構が大きく異なるものと考えられる。

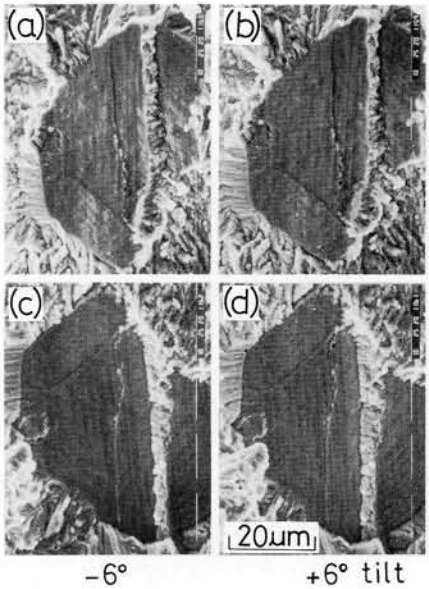
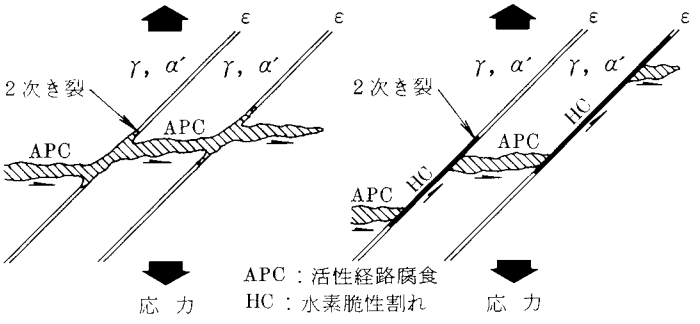


図5.4.2　板状模様を呈した粒内破面（SUS304鋼）．
(a)と(b)，(c)と(d)：ステレオ写真．
(a)と(c)，(b)と(d)：マッチング写真．

図5.4.3は冷間加工材の割れ経路と加工誘起マルテンサイトとの関係を模式

的に示したものであり，次の2種類のタイプに大別することができる。すなわち，同図(a)のようにα'－マルテンサイト量が比較的少ないオーステナイト支配型（$\gamma > \alpha'$）の場合，ε－およびα'－マルテンサイトではともに活性経路腐食としてのSCCが生じており，低加工材などのSCCが主にこのタイプに属するものと考えられる。一方，同図(b)のようにα'－マルテンサイト量が多いマルテンサイト支配型（$\gamma \lesssim \alpha'$）の場合，ε－マルテンサイトでは水素脆性割れが，α'－マルテンサイトでは活性経路腐食としてのSCCが生じているものと考えられる。特に後者のマルテンサイト支配型の場合，第4.4節で述べたように割れ伝播過程で発生した水素は加工誘起マルテンサイトの種類によってその役割が異なり，ε－マルテンサイトに対しては脆化促進作用を，α'－マルテンサイトに対しては溶解促進作用としての役割を有することからもこのタイプのSCCが起こることが十分予想され，高加工材や深冷処理材などの場合が主にこれに属するものと考えられる。



(a)オーステナイト支配型（$\gamma > \alpha'$）　(b)マルテンサイト支配型（$\gamma \lesssim \alpha'$）

図5.4.3　冷間加工材の割れ経路と加工誘起マルテンサイトとの関係（模式図）.

5.4.3　小　　括

これまでに得られたオーステナイト系ステンレス鋼のSCC過程における微視的内部構造の役割を基に，冷間加工材のSCC機構について2，3考察した結果，以下の事柄が明らかになった。

(1)　SCCにおける割れ発生の初期段階は，塑性変形によるすべりステップの形成およびそれに続く活性溶解であり，これにはすべり面上の格子欠陥が割

れ発生・伝播に発展する活性経路の形成に対して重要な役割を果たすものと考えられる。

(2) 冷間加工材のSCCにおける割れ伝播は加工誘起マルテンサイトの分布・形態によってその機構が異なるものと考えられ，次の2種類のタイプに大別することができる。

(3) 低加工材のようなオーステナイト支配型（$\gamma > \alpha'$）の場合，ε－およびα'－マルテンサイトではともに活性経路腐食としてSCCが生じているものと考えられる。

(4) 高加工材のようなマルテンサイト支配型（$\gamma \lesssim \alpha'$）の場合，ε－マルテンサイトでは水素脆性割れが，α'－マルテンサイトでは活性経路腐食としてのSCCが生じているものと考えられる。

第5.5節　結　　論

本章では，前章までに得られた結果に基づき，SCC過程における微視的内部構造の役割を明らかにするため，SCC破面の結晶学的検討およびSCC初期段階の電子顕微鏡的検討を行ない，さらに冷間加工材のSCC機構について2，3考察した結果，以下のような結論が得られた。

(1) SUS310S鋼の粗大粒試験片を用いると，SCC試験中における割れの伝播形態は結晶方位に大きく依存し，またSCC破面形態は試験条件にかかわらず全て粒内割れであり，典型的な扇状模様を呈しているのが観察される。そこで，このSCC破面上にエッチピットを形成させて割れ面方位を調べると，割れは{100}面を＜110＞方向に伝播し，また粒内ファセット上にはすべりの痕跡であるストライエーション状模様が割れの伝播方向に対してほぼ直角に形成される。以上の結果に基づき，割れ先端の不動転位と腐食反応との相互作用を考慮することによって，結晶学的にcoherentな{100}－＜110＞型破面の形成過程を説明することができる。

(2) 冷間加工を与えたSUS304鋼の薄膜試料をSCC試験溶液中に定電位浸漬すると，その腐食状況は加工条件によって異なり，低加工材ではε－マルテンサイトが，高加工材ではα′－マルテンサイトの選択的腐食が観察される。一方応力負荷浸漬した場合の腐食状況は，低加工材においてその変化が明瞭に認められ，すべり面に形成された集積転位，積層欠陥やε－マルテンサイトの選択的腐食が観察される。したがって，冷間加工材のSCC過程において上述の格子欠陥は，活性経路の形成に対して重要な役割を果たすものと考えられる。

(3) 冷間加工を与えたオーステナイト系ステンレス鋼のSCCにおいて，その割れ伝播は加工誘起マルテンサイトの分布・形態によってその機構が異なるものと考えられ，次の2種類のタイプに大別することができる。すなわち，低加工材のようなオーステナイト支配型（$\gamma > \alpha'$）の場合，ε－およびα′－マルテンサイトではともに活性経路腐食としてのSCCが生じているのに対し，高加工材のようなマルテンサイト支配型（$\gamma \lesssim \alpha'$）の場合，ε－マルテンサイトでは水素脆性割れが，α′－マルテンサイトでは活性経路腐食としてのSCCが生じているものと考えられる。

第6章　総　　括

SCCに関する数多くの研究のなかで，SCC感受性を微視的内部構造に関連づけた研究は主に焼鈍材を対象としたものであり，冷間加工材を対象としたこの種の系統的な研究はほとんど見当らない。そこで本研究では，冷間加工を与えたステンレス鋼（主としてオーステナイト系ステンレス鋼）の塩化物環境下におけるSCC挙動に注目し，SCC過程における微視的内部構造の役割を明らかにしようとしたものである。

本研究の結果，明らかになった事項を通観し，その概要を述べると次のようになる。

(1)　第1章では，SCCに関する従来の研究成果を略述するとともに，本研究の目的および意義について述べた。

(2)　第2章では，まず定荷重式SCC試験法について述べ，加速試験溶液である$MgCl_2$溶液の各種条件とSCC発生および伝播形態との関係，さらに実用上問題となる孔食経由型SCCの電位依存性について検討した結果，以下のような結論が得られた。

i）　$MgCl_2$溶液中におけるSUS301鋼のSCCにおいて，その沸騰溶液濃度を増加させると結晶粒界の3重点やすべり線に沿った腐食溝からの割れの発生が容易になり，大きな粒界割れ感受性を示す。逆に，溶液濃度を低下させると割れ発生および伝播過程に対する温度依存性が大きくなり，また温度の低下とともに孔食を起点とした粒内割れ感受性が大きくなる。一方，pHおよび溶存酸素は主に割れ発生過程に対して影響を及ぼすが，その伝播過程にはほとんど影響を及ぼさない。すなわち，pHが低下すると割れの起点となりうる孔食の発生が容易になり，溶存酸素は低濃度，低温度溶液中ほど割れの発生を容易にして限界応力を低下させる役割がある。以上で認められた割れ発生および伝播過程は，負荷応力条件にも大きく依存する。

ii) 沸騰35％$MgCl_2$溶液中におけるSUS310S鋼のSCC発生形態は電位域によって異なり，電位を貴に移行すると孔食および全面腐食の様相を順次呈しながら割れが発生し，それぞれ特有な電流密度の経時変化を示す。なかでも孔食電位域におけるSCC過程は，電流密度の経時変化に極大値と極小値とを示すことから3つの領域：Ⅰ（孔食の成長期間），Ⅱ（孔食底からのミクロき裂成長期間）およびⅢ（マクロき裂伝播期間）に分けることができる。したがって，定電位下における孔食経由型SCCの割れ発生期間は，電流密度が極大値を示す時点で評価するのが妥当であり，このことは実用上問題となる孔食経由型SCCにおける割れ発生挙動の解明に有効な一手法になりうる。

(3) 第3章では，$MgCl_2$溶液中でSCCが生じる代表的鋼種としてオーステナイト系，二相および析出硬化型ステンレス鋼に注目し，各冷間加工材のSCC感受性を支配する要因を明らかにするため，その冷間加工条件とSCC感受性との関係について検討した結果，以下のような結論が得られた。

i) 各種条件で冷間加工を与えたオーステナイト系ステンレス鋼（SUS301鋼，SUS304鋼，SUS310S鋼）のSCC感受性は，オーステナイトの安定度（Ni当量）に大きく依存する。すなわち，オーステナイトの安定なSUS310S鋼の場合にはSCC感受性に対する加工条件の影響が比較的少ないのに対し，不安定なSUS301鋼およびSUS304鋼の場合にはその影響が著しい。特に後者の場合，α'－マルテンサイトが多量に生成する加工条件で加工を与えると約20％加工度で最大のSCC抵抗を示し，それ以上の高加工度では逆にSCC感受性が増大する。

ii) 各温度で同一加工度を与えたSUS301鋼について，そのSCC感受性とα'－マルテンサイト量との相関をX線回折で調べると，SCC感受性が極端に低下するα'－マルテンサイト量の領域が存在し，この領域はα'－マルテンサイト量が急変する加工温度領域に対応する。したがって，上述のSCC感受性が極端に低下するα'－マルテンサイト量の領域を境にしてSCC感受性に対す

るα'－マルテンサイトの役割が異なり，低α'－マルテンサイト量側でのその増加は感受性を低下させ，一方高α'－マルテンサイト量側でのそれは逆に感受性を増大させる役割を有する。以上のことより，上記i)で述べた高加工度でSCC感受性が増大する現象は多量に生成したα'－マルテンサイトに起因すると言える。

iii) 各種条件で冷間加工を与えた二相ステンレス鋼（SUS 329 J_1鋼）のSCC感受性をそれぞれの強度レベルで評価すると，その感受性は加工条件にかかわらず約5％および20％加工度で増大する傾向を示す。一方，限界応力付近における割れの伝播形態は加工度の影響を大きく受け，低加工度での割れはオーステナイト，フェライト両相を伝播するが，高加工度でのそれはフェライト相あるいはオーステナイト相とフェライト相との界面を優先的に伝播する。したがって，上述の約5％および20％加工度でのSCC感受性の増大は，それぞれオーステナイト相，フェライト相の割れ感受性の増大に起因するものと推論される。

iv) 各種条件で冷間加工後TH 1050処理した析出硬化型ステンレス鋼（SUS 631鋼）のSCC感受性に対して，加工条件の影響を無視することができない。すなわち，上述のTH 1050処理材は加工条件に基づくα'－マルテンサイトの生成量が少ないほど，その後のTH 1050処理時におけるオーステナイトへの逆変態が抑制されるため強度が上昇し，それに対応してSCC感受性が増大する。したがって，TH 1050処理材のSCC感受性は材料自体の強度レベルの高低のみから評価することは危険であり，水素脆性と関連させて検討すべきである。

(4) 第4章では，第3章で得られたオーステナイト系ステンレス鋼のSCC感受性を支配する要因としての加工誘起マルテンサイトに注目し，割れ経路に対する加工誘起マルテンサイトの役割を明らかにするため，加熱処理，深冷処理および水素添加処理を施した各種冷間加工材のSCC感受性を検討した結果，

以下のような結論が得られた。

i）冷間加工を与えたSUS304鋼を直接SCC試験すると，そのSCC感受性はα'－マルテンサイト量に大きく依存する。すなわち，低温での加工により多量のα'－マルテンサイトを生成させると感受性が著しく増大し，粒内割れが支配的になる。この場合の粒内割れは特徴的な階段状模様および板状模様の破面を呈し，電顕観察の結果，両者の割れ経路にはそれぞれα'－マルテンサイト，ε－マルテンサイトが関与している。次に，上述の冷間加工材を引き続き各種条件で加熱処理を施すと，加熱温度が高いほどα'－マルテンサイトからオーステナイトへの逆変態が促進され，この加熱処理材のSCC感受性は上述のα'－マルテンサイト量と同様，残留α'－マルテンサイト量に大きく依存する。一方，鋭敏化挙動は冷間加工および加熱処理条件によって大きく異なり，特に多量のα'－マルテンサイトが生成した加工材では鋭敏化温度領域で粒界腐食感受性が低下し，粒界割れ感受性とは必ずしも対応しない。

ii）冷間加工後深冷処理を施したSUS301鋼において，深冷処理によって生成するα'－マルテンサイト量は加工条件に大きく依存する。すなわち，X線回折および電顕観察の結果，高温で低加工度を与えた場合にはその生成量が極大を示すが，それ以上の加工度を与えると生成量が漸次減少して残留オーステナイトの加工安定化現象が認められる。一方，深冷処理によってα'－マルテンサイトが生成すると全面腐食が増大し，割れの発生が抑制されるためSCC感受性が低下する。また，深冷処理材のSCC破面には{111}面の割れ面を有する板状模様の粒内破面が多数観察され，この場合の割れ経路にはε－マルテンサイトが関与している。

iii）冷間加工後陰極電解法により水素添加処理を施したSUS304鋼について，そのSCC感受性は水素チャージによって割れの発生が抑制されるため，水素フリーの場合に比べ著しく低下する。なかでも高加工材ではα'－マルテンサイトの選択的腐食が観察され，これには水素チャージによる格子の拡張や不

動態皮膜の不安定化が関与している。一方，水素チャージした冷間加工材のSCC破面形態は加工誘起マルテンサイトの形態と密接な関係にあり，特に低加工材ではε－マルテンサイトに起因する板状模様の粒内破面が多数観察される。以上のことより，冷間加工材のSCC伝播過程における水素は加工誘起マルテンサイトの種類によってその役割が異なり，ε－マルテンサイトに対しては脆化促進作用を，α′－マルテンサイトに対しては溶解促進作用の役割を有するものと推論される。

(5) 第5章では，前章までに得られた結果に基づき，SCC過程における微視的内部構造の役割を明らかにするため，SCC破面の結晶学的検討およびSCC初期段階の電子顕微鏡的検討を行ない，さらに冷間加工材のSCC機構について2，3考察した結果，以下のような結論が得られた。

i) SUS310S鋼の粗大粒試験片を用いると，SCC試験中における割れの伝播形態は結晶方位に大きく依存し，またSCC破面形態は試験条件にかかわらず全て粒内割れであり，典型的な扇状模様を呈しているのが観察される。そこで，このSCC破面上にエッチピットを形成させて割れ面方位を調べると，割れは{100}面を＜110＞方向に伝播し，また粒内ファセット上にはすべりの痕跡であるストライエーション状模様が割れの伝播方向に対してほぼ直角に形成される。以上の結果に基づき，割れ先端の不動転位と腐食反応との相互作用を考慮することによって，結晶学的にcoherentな{100}－＜110＞型破面の形成過程を説明することができる。

ii) 冷間加工を与えたSUS304鋼の薄膜試料をSCC試験溶液中に定電位浸漬すると，その腐食状況は加工条件によって異なり，低加工材ではε－マルテンサイトが，高加工材ではα′－マルテンサイトの選択的腐食が観察される。一方応力負荷浸漬した場合の腐食状況は，低加工材においてその変化が明瞭に認められ，すべり面に形成された集積転位，積層欠陥やε－マルテンサイトの選択的腐食が観察される。以上の電顕観察の結果，冷間加工材のSCC過程にお

いて上述の格子欠陥は，活性経路の形成に対して重要な役割を果たすものと考えられる。

iii）冷間加工を与えたオーステナイト系ステンレス鋼のSCCにおいて，その割れ伝播は加工誘起マルテンサイトの分布・形態によってその機構が異なるものと考えられ，電顕観察結果に基づき，次の2種類のタイプに大別することができる。すなわち，低加工材のようなオーステナイト支配型（$\gamma > \alpha'$）の場合，ε－およびα'－マルテンサイトではともに活性経路腐食としてのSCCが生じているのに対し，高加工材のようなマルテンサイト支配型（$\gamma \lesssim \alpha'$）の場合，ε－マルテンサイトでは水素脆性割れが，α'－マルテンサイトでは活性経路腐食としてのSCCが生じているものと考えられる。

参　考　文　献

1) 原田憲二：防食技術，**18**（1969），297.

2) J.A.Collins and M.L.Monack : Mat.Perform., **12**（1973），No. 6, p.11.

3) 遅沢浩一郎：鉄鋼材料の環境脆化（第20・21回西山記念技術講座），（1973），p.121, 日本鉄鋼協会.

4) 日本材料学会　腐食防食部門委員会　TG「腐食事例」：応力腐食割れ事例の収集と解析，（1978），日本材料学会.

5) 武川哲也，三木正義，石丸　裕：化学工学，**44**（1980），128.

6) 日本金属学会：特集・応力腐食割れ，日本金属学会会報，**8**（1969），651.

7) 大谷南海男：金属の塑性と腐食反応，（1972），p.113, p.157, 産業図書.

8) 日本鉄鋼協会　鉄鋼の応力腐食割れ部会：鉄鋼の応力腐食割れ，（1980），日本鉄鋼協会.

9) 日本金属学会　第Ⅱ総合分科：応力腐食割れ ― 割れ先端で何が起こっているか ― ，（1974），日本金属学会.

10) 例えば，下平三郎：日本金属学会会報，**14**（1975），811.

11) P.R.Swann : Corrosion, **19**（1963），102.

12) D. L. Douglass, G. Thomas and W.R.Roser : Corrosion, **20**（1964），15.

13) 高野道典，下平三郎：防食技術，**14**（1965），206.

14) D.Tromans and J.Nutting : Corrosion, **21**（1965），143.

15) M.R.Louthan, Jr. : Corrosion, **21**（1965），288.

16) G.M.Scamans and P.R.Swann : Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Based Alloys, (1977), p.166, NACE Publication.

17) G.M.Scamans and P.R.Swann : Corrosion Sci., **18**（1978），983.

18) T.Nakayama and M.Takano : Corrosion, **37**（1981），226.

19) 内田　仁，小寺沢啓司，山田　巌：材料，**29**（1980），605.

20) 内田　仁，北本　学，小寺沢啓司，山田　巌：材料，**30**（1981），283.

21) 内田　仁，小寺沢啓司，山田　巌：防食技術，**25**（1976），543.

22) 内田　仁，小寺沢啓司，山田　巌：防食技術，**27**（1978），63.

23) H.Uchida, K.Koterazawa and I.Yamada: Proc. 24th Japan Cong. Mat. Res., (1981), p.168.

24) 内田　仁，小寺沢啓司，山田　巌：防食技術，**28**（1979），386, H.Uchida, K.Koterazawa and I.Yamada: Trans. J. Iron and Steel Inst., Japan, **21**（1981），391.

25) 内田　仁，山本一巳，小寺沢啓司，山田　巌，川辺秀昭：材料，**30**（1981），988.

26) 内田　仁，隅田守員，小寺沢啓司，山田　巌，川辺秀昭：日本材料学会第31期学術講演会前刷，（1982），p.113.

27) 内田　仁，油谷憲治，小寺沢啓司，山田　巌，川辺秀昭：日本金属学会秋期大会講演概要，（1981），p.432, 材料　掲載決定.

28) 内田　仁，北本　学，小寺沢啓司，山田　巌：日本材料学会第29期学術講演会前刷，（1980），p.61.

29) 小若正倫：防食技術，**26**（1977），257.

30) T.P.Hoar and J.G.Hines: J. Iron and Steel Inst., **182**（1956），124.

31) H.Kohl: Corrosion, **23**（1967），39.

32) 渡辺正紀，向井喜彦，松田　明，常藤和寛：溶接学会誌，**36**（1967），840.

33) E.Brauns und H.Ternes: Werkst. und Korr., **19**（1968），1.

34) I.Bleckmann und H.Zitter: Werkst. und Korr., **25**（1974），93.

35) 石原只雄，松島志延，大橋重雄，清水義彦：日本金属学会誌，**41**（1977），596.

36) K.Sugimoto, K.Takahashi and Y.Sawada: Trans. Japan Inst. Metals,

19 (1978), 422.

37) H.H.Uhlig and E.W.Cook, Jr. : J. Electrochem. Soc., **116** (1969), 173.

38) R.W.Staehle : The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, J.C. Scully ed., (1971), p.223, NATO, Brussels.

39) 小若正倫，工藤赳夫：鉄と鋼，**62** (1976), 390.

40) 内田　仁，小寺沢啓司，山田　巌：防食技術，**28** (1979), 219.

41) 辻川茂男，久松敬弘：日本金属学会誌，**42** (1978), 863.

42) 安藤　修，辻川茂男，久松敬弘：防食技術，**27** (1978), 580.

43) Z.Szklarska-Smialowska and J.Gust : Corrosion Sci., **19** (1979), 753.

44) 平山俊成，小切間正彦：日本金属学会誌，**34** (1970), 507.

45) 小若正倫：局部腐食試験，(1980), p.50, 日本材料学会　腐食防食部門委員会.

46) 木島　茂：防食技術，**17** (1968), 193.

47) E.E.Denhard, Jr. : Corrosion, **16** (1960), 359.

48) 村田雅人，向井喜彦：日本金属学会誌，**44** (1980), 230.

49) T.Suzuki, M.Yamabe and Y.Kitamura : Corrosion, **29** (1973), 18.

50) N.A.Nielsen : Corrosion, **20** (1964), 104.

51) M.Marek and R.F.Hochman : Corrosion, **26** (1970), 5.

52) H.R.Baker, M.C.Bloom, R.N.Bolster and C.R.Singleterry : Corrosion, **26** (1970), 420.

53) 岡田秀彌，細井祐三，阿部征三郎，山本州一：日本金属学会誌，**37** (1973), 197.

54) M.Takano : Trans. Japan Inst. Metals, **18** (1977), 787.

55) 小寺沢良一，志茂大治郎：材料，**27** (1978), 1158.

56) H.H.Lee and H.H.Uhlig : J.Electrochem. Soc., **117** (1970), 18.

57) J.G.Hines : Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture,

T. N. Rhodin ed., (1959), p. 115, Interscience Publishers.

58) H. P. Hawkes, F. H. Beck and M. G. Fontana : Corrosion, **19** (1963), 247.

59) E. R. Burkart, J. R. Myers and R. K. Saxer : Corrosion, **22** (1966), 21.

60) R. W. Cochran and R. W. Staehle : Corrosion, **24** (1968), 369.

61) C. Edeleanu : J. Iron and Steel Inst., **173** (1953), 140.

62) 森田　茂：日本金属学会誌，**25** (1961), 610.

63) 前川立夫，香川　優，中島宣雄：日本金属学会誌，**27** (1963), 548.

64) P. J. Greeley, V. J. Russo, R. K. Saxer and J. R. Myers : Corrosion, **21** (1965), 327.

65) M. Watanabe and Y. Mukai : Proc. Fouth International Cong. on Metallic Corrosion, (1972), p. 83, NACE Publication.

66) 村田雅人，向井喜彦：材料，**29** (1980), 611.

67) 川端義則，西沢春雄，西村　強，生駒和彦，松原光治：鉄と鋼，**61** (1975), 1054.

68) 上出英彦，菅原英夫：日本金属学会誌，**40** (1976), 1243.

69) 上出英彦，菅原英夫：日本金属学会誌，**41** (1977), 528.

70) 上出英彦，菅原英夫：日本金属学会誌，**42** (1978), 850.

71) 滝沢貴久男，志水康彦，米田英作，庄司戈止，田村今男：鉄と鋼，**66** (1980), 514.

72) 原田憲二：防食技術，**26** (1977), 721.

73) 小若正倫：日本金属学会会報，**17** (1978), 657.

74) J. W. Flowers, F. H. Beck and M. G. Fontana : Corrosion, **19** (1963), 189.

75) 鈴木隆志，長谷川博一，渡辺三雄：日本金属学会誌，**32** (1968), 1171.

76) S. Nordin : Werkst. und Korr., **25** (1974), 81.

77) S. Shimodaira, M. Takano, Y. Takizawa and H. Kamide : Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Based

Alloys, (1977), p.1003, NACE Publication.

78) 滝沢貴久男；志水康彦，米田英作，庄司戈止，田村今男：鉄と鋼，**65** (1979), 617.

79) 江波戸和男：ステンレス鋼便覧，長谷川正義監修，(1976), p.483, 日刊工業新聞社.

80) R.A.Davis, G.A.Dreyer and W.C.Gallaugher: Corrosion, **20** (1964), 93.

81) 水野　誠，下平三郎，伊藤伍郎，厚母栄夫，横田孝三，小野寺真作：特集・PHステンレス鋼，日本金属学会会報，**3** (1964), 622.

82) D.C.Vreeland: Mat. Perfom., **9** (1970), No. 1, p.32.

83) C.S.Carter, D.G.Farwick, A.M.Ross and J.M.Uchida: Corrosion, **27** (1971), 190.

84) C.T.Fujii: Stress Corrosion — New Approaches, H.L.Craig, Jr. ed., (1976), p.213, ASTM Publications.

85) 山田　巌，杉田忠彰，小寺沢啓司：材料，**14** (1965), 192.

86) K.Koterazawa and I.Yamada: Proc. 17th Japan Cong. Mat. Res., (1974), p.246.

87) 田村今男：鉄鋼材料強度学，(1970), p.54, 日刊工業新聞社.

88) 下平三郎：鉄と鋼，**55** (1969), 604.

89) B.Cina: J. Iron and Steel Inst., **177** (1954), 406.

90) 西山善次：マルテンサイト変態（基礎編），(1971), p.36, p.142, 丸善.

91) 内田　仁，小寺沢啓司，山田　巌：日本材料学会第28期学術講会前刷，(1979), p.157.

92) 泉　久司，深浦健三，松田　均：日本材料強度学会誌，**12** (1977), 106.

93) T.Nakamura and K.Wakasa: Trans. J. Iron and Steel Inst., Japan, **16** (1976), 134.

94) 横田孝三，江波戸和男：日本金属学会会報，**10** (1971), 226.

95) G.Krauss, Jr. and B.L.Averbach: Trans. ASM, **52** (1960), 434.

96) 湯川夏夫，水谷正義，坂　公恭：日本金属学会誌，**31** (1967), 855.

97) 古川　徹：日本金属学会誌，**32** (1968), 105.

98) 森田　茂：日本金属学会誌，**25** (1961), 675.

99) W.L.Clarke and G.M.Gordon: Corrosion, **29** (1973), 1.

100) 小若正倫，工藤赳夫：鉄と鋼，**63** (1977), 328.

101) 小若正倫，長野博夫，工藤赳夫：防食技術，**28** (1979), 631.

102) C.S.Tedmon, Jr., D.A.Vermilyea and D.E.Broecker: Corrosion, **27** (1971), 104.

103) 近崎充夫，添野　浩：鉄と鋼，**64** (1978), 1363.

104) S.Pednekar and S.Smialowska: Corrosion, **36** (1980), 565.

105) R.Lagneborg: Acta Met., **12** (1964), 823.

106) M.L.Holzworth and M.R.Louthan, Jr.: Corrosion, **24** (1968), 110.

107) 蒲地一義，峠　睦，中乗敬之：材料，**26** (1977), 322.

108) A.Szummer and A.Janko: Corrosion, **35** (1979), 461.

109) M.L.Holzworth: Corrosion, **25** (1969), 107.

110) H.Okada, Y.Hosoi and S.Abe: Corrosion, **26** (1970), 183.

111) 細谷佳弘，井上明久，増本　健：鉄と鋼，**64** (1978), 769.

112) H.Hänninen and T.Hakarainen: Corrosion, **36** (1980), 47.

113) S.Barnartt and D. van Rooyen: J.Electrochem. Soc., **108** (1961), 222.

114) D.A.Vaughan, D.I.Phalen, C.L.Peterson and W.K.Boyd: Corrosion, **19** (1963), 315.

115) P.R.Rhodes: Corrosion, **25** (1969), 462.

116) 許　廷珪，田中良平，長崎久弥：鉄と鋼，**56** (1970), 784.

117) R.J.Asaro, A.J.West and W.A.Tiller: Stress Corrosion Cracking

and Hydrogen Embrittlement of Iron Based Alloys, (1977), p.1115, NACE Publication.

118) R.Liu, N.Narita, C. Altstetter, H.Birnbaum and E.N. Pugh: Met. Trans. A, **11A** (1980), 1563.

119) 大沢基明：日本金属学会誌，**45** (1981), 1056.

120) J.D.Harston and J.C.Scully: Corrosion, **26** (1970), 387.

121) 内田　仁，高島田孝之，小寺沢啓司，山田　巌，川辺秀昭：日本材料学会第30期学術講演会前刷，(1981), p.214.

122) G.H.Eichelman, Jr. and F.C.Hull: Trans. ASM, **45** (1953), 77.

123) 大谷南海男，伊庭暉邦：日本金属学会誌，**33** (1969), 781.

124) 渡辺正紀，向井喜彦，村田雅人，辻井　元：材料，**27** (1978), 87.

125) M.Ahlers and E.Riecke: Corrosion Sci, **18** (1978), 21.

126) 桑野三郎，沖　猛雄：材料，**28** (1979), 731.

127) R.Bakish and W.R.Robertson: Acta Met. **4** (1956), 342.

128) H.W.Pickering and P.R.Swann: Corrosion, **19** (1963), p.373.

129) M.Marek and R.F.Hochman: Corrosion, **27** (1971), 361.

130) P.R.Swann and H.W.Pickering: Corrosion, **19** (1963), 369.

謝　　辞

本論文の執筆に当り，終始懇切な御指導と周密な御校閲を賜わった大阪大学　川辺秀昭教授に謹んで心より深謝の意を表するとともに，種々の有益な御教示を賜わった大阪大学　山田朝治教授ならびに向井喜彦教授に厚く謝意を表します。また，適切な御助言と御討論を頂いた大阪大学　津和秀夫教授，井川直哉教授，牧之内三郎教授，梅野正隆助教授，芳井熊安先生ならびに豊橋技術科学大学　上村政雄助教授に深く感謝の意を表します。

また本研究の遂行に当り，この研究の端緒を御示唆頂き，その後の終始変わらぬ御指導と御鞭撻を賜わった姫路工業大学　山田　巌教授に深甚の謝意を表するとともに，懇情あふれる御助力と御配慮を頂いた姫路工業大学　小寺沢啓司助教授ならびに産業機械工学教室の諸先生方に深く感謝の意を表します。

さらに実験に際しては，川崎製鉄（株）阪神製造所西宮工場ならびに日本化薬（株）姫路工場の関係各位から多大の御援助を頂き，また卒業生諸君の熱心な御協力を得たことを書き添えて謝意にかえる。